

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS  
FLUOROINDATOS DOPADOS CON EL ION Tb<sup>+3</sup>.**

**OLGA PATRICIA PLATA A.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA  
2006**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS  
FLUOROINDATOS DOPADOS CON EL ION Tb<sup>+3</sup>.**

**OLGA PATRICIA PLATA A.**  
Tesis para optar el título de  
**FÍSICO**

**Director**  
**Dr. ANCIZAR FLÓREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
**ESCUELA DE FÍSICA**  
**BUCARAMANGA**  
**2006**

**A mi madre,  
A Tachai, Diana y Laura  
Porque un mundo mejor es posible.**

*Olga Patricia Plata A.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia por haberme brindado su apoyo en todo lo que ha estado a su alcance.

Al Dr. Ancizar Flórez, por transmitirnos con su ejemplo el espíritu de sacrificio por alcanzar la meta de construir un grupo de investigación en nuevos materiales en condiciones tan difíciles.

Al Dr. Adán López, profesor de la Universidad de los Andes Mérida (Venezuela) por enseñarnos con su ejemplo la Disciplina y espíritu científico que todo profesional debe adquirir.

A todos mis compañeros y maestros con los cuales compartí una etapa de mi vida.

## ABSTRACT

**TITLE:** FABRICATION AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF FLUOROINDATES GLASSES DOPED WITH  $Tb^{+3}$ .

**AUTHOR:** OLGA PATRICIA PLATA A. \*\*

## KEYWORDS

JUDD OFELT  
RARE EARTH  
TERBIUM  
OPTICAL PROPERTIES  
FLUOROINDATE GLASS

## DESCRIPTION:

In this work was prepared fluorindates glasses with the follow composition:  $(40-x)In-20Sr-16Ba-20Zn-2Gd-2Na-xM$ , with  $X= 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$ , mol% of  $Tb^{+3}$  in one dry box. The absorption spectra at room temperature in the range 300-6000 nm were obtained. The experimental oscillator strengths were determined from the areas under the absorption bands. For all the samples was measure the follow physical parameters: density, refractive index and optical way. The standard Judd-Ofelt theory and least- squares fit was using to obtain the intensity parameters,  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda =2,4,6$ ), as well as the spectroscopical parameters; transition probabilities  $A_{jj}$ , branching ratios  $\beta_{jj}$ , radiative lifetimes  $\tau_R$ , cross- section  $\rho_P$ , and multiphonon rate  $W_{NR}$ , through which the potential applications were evaluated.

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física, Director Doctor Ancizar Floréz.

## RESUMEN

**TITULO:** FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS CON EL ION  $Tb^{+3}$ \*

**AUTOR:** OLGA PATRICIA PLATA A.\*\*

## PALABRAS CLAVES

MODELO DE JUDD OFELT  
TIERRAS RARAS  
TERBIO  
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA  
VIDRIOS FLUOROINDATOS

## DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se prepararon vidrios fluoroindatos con la siguiente composición:  $(40-x)In-20Sr-16Ba-20Zn-2Gd-2Na-xM$ , con  $x = 1, 1.5, 2, 3$ , mol % de  $Tb^{+3}$  en una cámara seca. A partir de las muestras preparadas se obtuvieron los espectros de absorción a temperatura ambiente en el rango espectral de 300 a 6000 nm. Las fuerzas de oscilador experimental  $F_{exp}$  fueron determinadas a partir del área bajo la curva de todas las bandas de absorción. A todas las muestras se le midieron los siguientes parámetros físicos: densidad, índice de refracción y camino óptico. A partir de la fuerza del oscilador experimental  $F_{exp}$ , y utilizando la teoría de Judd Ofelt y el método de mínimos cuadrados (RMS) se obtuvieron los parámetros de intensidad fenomenológicos  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda = 2,4,6$ ), fuerzas del oscilador teóricos  $f_{cal}$ , se calcularon los parámetros espectroscópicos característicos: tiempo de vida media radiativa  $\tau_R$ , probabilidad de transición entre multipletes  $A_{ij}$ , sección transversal  $\rho_P$  para la emisión estimulada y canales de relajación  $\beta_{ij}$  y probabilidad de decaimiento no radiativo  $W_{NR}$ , a través de las cuales se evaluaron las potenciales aplicaciones.

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física, Director Doctor Ancizar Floréz.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. EL ESTADO VÍTREO	14
1.1. ELEMENTOS VÍTREOS	14
1.2. CONDICIÓN PARA LA FORMACIÓN DE VIDRIOS ÓXIDOS:	15
1.3. EL VIDRIO COMO ESTRUCTURA IONICA	17
1.4. LA TEMPERATURA Y EL ESTADO VÍTREO	20
1.5. MATERIALES VITREOS	21
1.6. CLASIFICACIÓN DE LOS VIDRIOS INORGÁNICOS	21
1.7. VIDRIOS DE HALOGENUROS	22
1.8. VIDRIOS FLUORUROS	22
1.8.1. La evolución de los Nuevos Vidrios Fluoruros:	23
2. LAS TIERRAS RARAS	26
2.1. Configuración Electrónica:	26
2.2. NIVELES DE ENERGIA DE LAS TIERRAS RARAS TRIPLEMENTE IONIZADAS	27
2.3. ESTRUCTURA DE LOS NIVELES DE ENERGÍA DE LOS IONES TIERRAS RARAS[8]	29
2.4. PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS [10,11]	31
2.5. EI TERBIO	32
3. LAS INTENSIDADES DE LOS IONES TIERRAS RARAS.	34
3.1. TRANSICIONES DE DIPOLO MAGNÉTICO	38
3.2. Espectroscopia de Absorción:	39
3.3. PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS:	41
3.4. RELAJACIÓN NO RADIATIVA	42
4. II PARTE PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
4.1. PREPARACIÓN DE LOS VIDRIOS	44
4.2 ETAPAS DE LA FABRICACIÓN DE LOS VIDRIOS FLUORUROS.	45
4.3. PROPIEDADES FÍSICAS	46
4.3.1. Densidad ( $\rho$ )	46
4.3.2. Índice de refracción ( $n$ )	46
PROPIEDADES ÓPTICAS	47
4.4.1 Espectroscopia de absorción	47
5.1. PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega\lambda$	51
5.2. PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS DEL ION $Tb^{+3}$ EN VIDRIOS FLUOROINDATOS.	55
6. CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFIA	61

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Estructura electrónica de los elementos formadores de vidrio[1].	14
Tabla 2. Condición para la formación de Vidrios óxidos	15
Tabla 3. Condición para la formación de Vidrios Halogenuros	16
Tabla 4. Condición para la formación de Vidrios Halogenuros	16
Tabla 5 Relación de Los cationes formadores de vidrios.	18
Tabla 6. Elementos importantes para la clasificación de los vidrios	19
Tabla 7. Variación de la Temperatura para varios sistemas vitreos	20
Tabla 8. Composición Estándar De Vidrios Fluoroindatos Con Máxima Eficiencia	24
Tabla 9. Configuración electrónica de átomos e iones trivalentes de las tierras raras[7]	27
Tabla 11. Parámetros Físicos Medidos A Los Vidrios Fluoroindatos Dopados Con Terbio Para Varias Concentraciones	47
Tabla 12. Fuerzas de oscilador experimental en vidrios fluoroindatos dopados con $Tb^{+3}$ para varias concentraciones. Estado base $^7f_6$	50
Tabla 13. $F_{OSC}$ . EXPERIMENTAL DEL TERBIO EN VARIOS MEDIOS.	51
Tabla 14. VALORES DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ	52
Tabla 15. PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega_\lambda$	53
Tabla 16. PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega_\lambda$	54
Tabla 17. Fuerza de oscilador experimental $F_{exp}$ del terbio trivalente	55
Tabla 18. Valores de los parámetros espectroscópicos: probabilidad de transición radiativa $A_{JJ'}$ , canales de relajación, tiempo de vida radiativo, sección trasversal de emisión estimulada $\sigma_p$ , decaimiento no radiactivo de la muestra de 1.5%.	56

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Transmisión óptica de algunos cristales, vidrios fluoruros y vidrios de sílice.	25
Figura 2. Niveles de energía de los lantánidos trivalentes en $\text{LaF}_3$	29
Figura 3. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido a las diferentes interacciones.[9]	30
Figura 4. Diagrama de Niveles de Energía del Terbio	32
Figura 4. Espectro de absorción Visible para diversas concentraciones.	48
Figura 5. Espectro de absorción Infrarrojo para diversas concentraciones.	49

## INTRODUCCIÓN

Se puede decir que la ciencia de los nuevos materiales esta aún en su etapa inicial, sin embargo los aportes que ha hecho al desarrollo de nuevas tecnologías son significativos, solo para mencionar algunas ramas que se han visto beneficiadas tenemos la robótica y las telecomunicaciones.

En la línea de la física aplicada el Grupo de materiales Fotónicos de la UIS esta inicialmente interesado en caracterizar ópticamente sistemas vítreos dopados con iones de tierras raras.

En este trabajo, en el primer capítulo, se analiza la definición y evolución de los sistemas vítreos, y se describe las cualidades físicas de los vidrios fluorindatos, desde el punto de vista de aplicaciones en telecomunicaciones, como el material potencialmente apropiado para la producción de fibra óptica y láseres de estado sólido, cumpliendo en estos últimos el papel de matriz del ion activo.

En el capítulo dos, se describe las características espectroscópicas de los elementos de la familia de los lantánidos, que los hace especiales para ser utilizados como posibles medios activos láser, y se particulariza al Terbio que es el ion lantánido usado para dopar los vidrios fluorindatos en este trabajo.

En el capítulo tres se presenta el formalismo matemático que se utiliza para describir las transiciones electrónicas que ocurren en la primera configuración excitada de los iones lantánidos; calcular los parámetros espectroscópicos a partir de los cuales es posible evaluar sus posibles aplicaciones.

En el capítulo cuatro se describe el proceso experimental, para la fabricación del vidrio fluoroborato dopado con terbio y las medidas de sus propiedades físicas y ópticas.

En el capítulo quinto se realizan los cálculos y se discuten los resultados obtenidos.

En el capítulo sexto se presentan las conclusiones y recomendaciones.

## 1. EL ESTADO VÍTREO

Se denomina vidrio a todo líquido que ha perdido su capacidad para fluir, en otras palabras, es un material sólido amorfo; es decir que no tiene un arreglo periódico de sus átomos y que presenta una transición vítrea.

### 1.1. ELEMENTOS VÍTREOS

Los elementos formadores de vidrios tienen la siguiente estructura electrónica:

**Tabla1. Estructura electrónica de los elementos formadores de vidrio[1].**

#### ELEMENTOS FORMADORES DE VIDRIO

Grupo VI	O ; S , Se, Te,	$s^2 p^4$
Grupo V	N, P, As, Sb, Br	$s^2 p^3$
Grupo IV	C, Si , Ge, Sn, Pb	$s^2 p^2$
Grupo III	B, Al , Ga, In, Tl	$s^2 p$

De la tabla anterior podemos inferir que los electrones p son los que determinan la formación de vidrios. Producto de la experiencia, Winter reporta que cuando el número medio de electrones p es menor que dos, no se logra conseguir el estado vítreo, los elementos del grupo VI son los únicos que por si solos solidifican en vidrio. (tiene 4 electrones p)

Los elementos del grupo V al III a pesar de su número menor de electrones  $p$  pueden formar vidrios combinándose entre si.

A partir de compuestos con los Halógenos (grupo VII ) pueden también obtenerse vidrios siempre y cuando el número medio de electrones  $p$  sea mayor que 2.

## 1.2. CONDICIÓN PARA LA FORMACIÓN DE VIDRIOS ÓXIDOS:

El sistema debe cumplir la siguiente relación

$$R = \frac{n \cdot p}{n \cdot \text{atomos}} > 2 \quad (1)$$

Donde:

$R$  = la razón entre el numero de electrones  $p$  y el numero total de átomos

$np$  = numero de electrones  $p$ .

El merito de esta teoría consiste en haber puesto de manifiesto que el origen del estado vítreo no es atribuible a la presencia de determinada clase de átomos sino que la causa verdadera es la estructura electrónica de la capa externa y la importancia del anión como formador principal del vidrio. Así Winter obtuvo una gran cantidad de nuevos vidrios.

**Tabla 2. Condición para la formación de Vidrios óxidos**

	<b>Estructura Química de los Vidrios</b>	<b>R</b>
V1	<b>Si O<sub>2</sub></b>	3.3
V2	<b>NaO-CaO<sub>3</sub> Si O<sub>2</sub></b>	2.63
V3	<b>NaO- Si O<sub>2</sub></b>	2.66
V4	<b>3NaO-SiO<sub>2</sub></b>	2.33

Por analogía se analizaron a la luz de este criterio los vidrios halogenuros; Encontrándose que igualmente cumplen con la relación que encontró Winter para los vidrios óxidos.

**Tabla 3. Condición para la formación de Vidrios Halogenuros**

**Estructura Química de los Vidrios Zirconados  $ZrF_4$ - $MF_2$**

	<b>Composición</b>	<b>R</b>
<b>V1</b>	<b>55ZrF<sub>4</sub>- 35BaF<sub>2</sub>-6LaF<sub>3</sub>-4AlF<sub>3</sub></b>	<b>3.81</b>
<b>V2</b>	<b>60 ZrF<sub>4</sub>- 33BaF<sub>2</sub>-7LaF<sub>3</sub></b>	<b>3.82</b>
<b>V3</b>	<b>62 ZrF<sub>4</sub>- 30BaF<sub>2</sub>-8LaF<sub>3</sub></b>	<b>3.84</b>
<b>V4</b>	<b>62 ZrF<sub>4</sub>- 33BaF<sub>2</sub>-5LaF<sub>3</sub></b>	<b>3.83</b>
<b>V5</b>	<b>57 ZrF<sub>4</sub>- 18BaF<sub>2</sub>-3LaF<sub>3</sub>-5AlF<sub>3</sub>-17NaF</b>	<b>3.77</b>

**Tabla 4. Condición para la formación de Vidrios Halogenuros**

**Estructura Química de los vidrios Fluoroindatos**

	<b>Sistema vítreo</b>	<b>R</b>
<b>V1</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-20BaF-20SrF<sub>2</sub></b>	<b>3.75</b>
<b>V2</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-20BaF-20SrF<sub>2</sub></b>	<b>3.79</b>
<b>V3</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-15BaF-20SrF-5CdF<sub>2</sub></b>	<b>3.64</b>
<b>V4</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-15BaF-20Sr-5CaF<sub>2</sub></b>	<b>3.64</b>
<b>V5</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-25BaF-20SrF-10PbF<sub>2</sub></b>	<b>3.70</b>
<b>V6</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-20BaF-5SrF-10GdF<sub>3</sub></b>	<b>3.68</b>
<b>V7</b>	<b>40InF<sub>3</sub>-20ZnF-25BaF-10SrF-5AlF<sub>3</sub></b>	<b>3.71</b>
<b>V8</b>	<b>36InF<sub>3</sub>-20ZnF-15BaF-20SrF-2GaF<sub>3</sub>-5CaF-2PbF<sub>2</sub></b>	<b>3.63</b>

### 1.3. EL VIDRIO COMO ESTRUCTURA IONICA

Los vidrios están constituidos por Iones, siguiendo las mismas leyes que los cristales, es decir se deben imaginar los elementos componentes del vidrio como esferas que están en contacto entre si y formando un empaquetamiento compacto, para el empaquetamiento son decisivos **el radio, la carga libre, el grado de polarización del Ion.**

Son formadores de vidrios, aquellos cationes que tienen radio pequeño, así como una elevada carga electrostática. Cuanto más grande es el radio de los cationes, tanto más aniones se necesitan para apantallar sus cargas positivas y formar un grupo estable.

Los cationes formadores de vidrios deben cumplir:

- Radio inferior a 0.8 Å
- valencia de 3, 4 o 5 y poseer 8 electrones en su capa externa.
- La presencia de determinados aniones con 4 electrones p en la capa externa.

En la siguiente tabla se pueden apreciar algunos cationes formadores de vidr

**Tabla 5 Relación de Los cationes formadores de vidrios.**

<b>Cation</b>	<b>Radio Angstrom</b>	<b>Carga</b>
<b>Zr<sup>+4</sup></b>	<b>0.80</b>	<b>4</b>
<b>In<sup>+3</sup></b>	<b>0.81</b>	<b>3</b>
<b>La<sup>+3</sup></b>	<b>1.15</b>	<b>3</b>
<b>Al<sup>+3</sup></b>	<b>0.57</b>	<b>3</b>
<b>Ga<sup>+3</sup></b>	<b>0.62</b>	<b>3</b>
<b>Gd<sup>+3</sup></b>	<b>0.98</b>	<b>3</b>
<b>Ba<sup>+2</sup></b>	<b>1.35</b>	<b>2</b>
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	<b>0.83</b>	<b>2</b>
<b>Sr<sup>+2</sup></b>	<b>1.27</b>	<b>2</b>
<b>Cd<sup>+2</sup></b>	<b>1.03</b>	<b>2</b>
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	<b>1.06</b>	<b>2</b>
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	<b>0.84</b>	<b>2</b>

**Tabla 6. Elementos importantes para la clasificación de los vidrios**

Parámetros importantes para el análisis de los vidrios							
Fluoruros	Radio Cation [Å]	valencia	Radio anión [Å]	distancia anión-cation [Å]	Distribución empaquetamiento	Electro/negatividad	Intensidad Campo [Z/a <sup>2</sup> ]
<b>BaF<sub>2</sub></b>	1.35	2	1.36	2.71	1.01	0.9	0.27
<b>SrF<sub>2</sub></b>	1.13	2	1.36	2.49	0.95	1.0	0.32
<b>Ca F<sub>2</sub></b>	0.99	2	1.36	2.35	0.79	1.0	0.36
<b>Cd F<sub>2</sub></b>	1.03	2	1.36	2.35	0.77	1.7	0.36
<b>Gd F<sub>3</sub></b>	1.02	3	1.36	2.35..	0.72	1.2	0.54
<b>In F<sub>3</sub></b>	0.92	3	1.36	2.17	0.69	1.7	0.63
<b>Pb F<sub>2</sub></b>	0.84	2	1.36	2.2	0.63	1.9	0.41
<b>Zn F<sub>2</sub></b>	0.83	2	1.36	2.1	0.62	1.6	0.45
<b>Ga F<sub>3</sub></b>	0.62	3	1.36	1.98	0.46	1.6	0.76
<b>Al F<sub>3</sub></b>	0.57	3	1.36	1.86	0.42	1.5	0.86

De las tablas 5 y 6 podemos observar que de acuerdo al criterio de la

electronegatividad el Pb, In, Cd son formadores, el Zn, Ga, Al, intermedios, Gd, Sr, Ca, son modificadores (J.E. Stanworth)

La capacidad de formación de vidrios basándonos en la intensidad de campo: el In, Ga, AL, formadores, intermedios el Pb, Zn, Gd. Y modificadores el Sr, Ba, Ca, (A. Dietzer).

Si la diferencia entre las intensidades del campo de los diferentes cationes es grande, existe una gran facilidad para formar vidrios, si la diferencia es pequeña se forman vidrios a lo sumo mediante enfriamiento.

#### 1.4. LA TEMPERATURA Y EL ESTADO VÍTREO

Otro aspecto que se tienen en cuenta además de la composición química, es la estabilidad del vidrio con relación a la temperatura, desde el enfoque de aplicaciones tecnológicas, se necesita que el vidrio sea estable en un rango alto de temperatura.

$$\Delta T = T_g - T_x \quad (2)$$

Donde :

$\Delta T$  = Es el rango de temperatura en que el vidrio es estable

$T_g$  = Temperatura de vitrificación       $T_x$  = temperatura mínima de cristalización.

**Tabla 7. Variación de la Temperatura para varios sistemas vitreos**

GaF <sub>3</sub>	CdF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	$\Delta T$
40	40		20	288	350	62
40	40	20		287	360	73
35	20	45		248	306	58
35		45	20	254	286	32
35	20	30	15	259	339	80

En la formación del vidrio, se somete la muestra fundida a un enfriamiento a una velocidad definida, y a una presión establecida. Los elementos pasan por un estado de aparente cristalización, pero debido a que el sistema iónico no ha alcanzado su estado de menor energía, se ignora la cristalización y se llega al estado de vitrificación debida al aumento de la viscosidad de la sustancia.

Una propiedad que puede ser utilizada para definir la transición vítrea de un material es la viscosidad. Como es sabido, al enfriar un líquido su viscosidad incrementa progresivamente. En la proximidad de la transición vítrea el líquido pasa de ser un líquido extremadamente viscoso a ser un sólido rígido que retiene las características estructurales de un líquido.

### 1.5. MATERIALES VITREOS

K.H . Sun[2] ha dado la siguiente clasificación de las sustancias vítreas:

- Vidrios exclusivamente inorgánicos.
- Plásticos exclusivamente orgánicos
- Sustancias intermedias como siliconas, órgano-metálicas etc.

### 1.6. CLASIFICACIÓN DE LOS VIDRIOS INORGÁNICOS

Dentro de los vidrios inorgánicos encontramos: Vidrios metálicos, óxidos, calcógenos, halogenuros, y otros. No se mencionará detalles de los vidrios a base de óxidos, ni sobre los calcógenos pues este estudio esta centrado en la familia de los fluorindatos, que son un caso particular de los vidrios **halogenuros**. En la formación de estos vidrios, es fundamental la configuración electrónica, pues solo los elementos cuyos electrones de valencia son  $s^2p^3$ ,  $s^2p^4$   $s^2p^5$  constituyen vidrios, otro parámetro que se tiene en cuenta son los radios iónicos de los elementos que van a conformar el vidrio.

## 1.7. VIDRIOS DE HALOGENUROS

El término haluro se refiere a los materiales, en los cuales los aniones pertenecen a los elementos del grupo VIIA de la tabla periódica, los cuales son F, Cl, Br y I. Los materiales vítreos basados enteramente en halogenuros son exclusivamente sintéticos.

En particular se estudia los vidrios fluoruros, a causa de su tamaño y electronegatividad, el flúor es considerado un caso especial de los vidrios halógenos (vidrios fluoruros), el resto de los halógenos son llamados vidrios haluros pesados (cloruros, bromuros, yoduros.) [8,9].

## 1.8. VIDRIOS FLUORUROS

Se han obtenido vidrios fluoruros de un solo componente, y sistemas multicomponentes; en 1975 se encontró que el fluoruro de Berilio ( $\text{BeF}_2$ ) y el cloruro de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) eran capaces de formar vidrios en una fusión de un único componente; la estructura de estos resulto ser similar a la de los vidrios de sílice ( $\text{SiO}_2$ )

El aprovechamiento de los vidrios de  $\text{BeF}_2$  es bastante limitado, por su alta toxicidad e higroscopía. La composición ( $\text{ZnCl}_2$ ) posee una alta higroscopía lo cual es una limitante para el desarrollo de estos, aunque presentan una ventana de transparencia que va desde el ultravioleta (UV.) hasta el infrarrojo (IR) .

Los vidrios con base bivalente tales como el  $\text{BeF}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$  no necesitan más compuestos para formar vidrios, aquellos cuya base es trivalente tales como:  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$  etc, por si solos no pueden formar vidrio y es necesario mezclarlos con otros compuestos bivalentes y tetravalentes.

### 1.8.1. La evolución de los Nuevos Vidrios Fluoruros:

En la investigación de nuevos materiales, M. Poulain[3] descubrió accidentalmente las propiedades vitrificantes del  $ZrF_4$  cuando es mezclado con otros fluoruros. Estos nuevos vidrios, llamados FLUOROZIRCONADOS, fueron el punto de partida de numerosos grupos de investigación, normalmente ligados a las telecomunicaciones, cuya principal justificación era la posibilidad de obtener una ultra transparencia en el infrarrojo medio, baja frecuencia fonónica, buena estabilidad química, y la facilidad de ser preparados en forma de varillas para obtener fibras ópticas.

Dentro de esta categoría encontramos el ZBLAN, compuesto por  $ZrF_4$  -  $BaF_2$  -  $LaF_3$  -  $NaF$ , que presentan un orden de atenuación menor que el de sílice (0.2.dB/Km en 1.55  $\mu m$ .).

Una investigación sistemática del sistema cuaternario YbThZrBa permitió ver la gran influencia que tiene el  $BaF_2$  como estabilizante, disminuyendo ampliamente la tendencia a la desvitrificación.

Dentro del grupo de los vidrios de fluoruros, Poulain[4] y sus colaboradores encontraron que el  $LnF_3$  mezclado con fluoruros divalentes generaba un nuevo sistema vítreo, los Fluoroindatos. Estos nuevos vidrios están emergiendo como un grupo importante, por sus potenciales aplicaciones en dispositivos opto electrónicos.

En los años 80 Messadeq[5,6] y Poulain presentan un nuevo sistema multicomponente con mayor componente de fluoruro de indio:

**(InF<sub>3</sub> - BaF<sub>2</sub> - ZnF<sub>2</sub> - SrF<sub>2</sub> - GaF<sub>3</sub> - NaF)** El cual presentó alta resistencia a la desvitrificación, se estudió como la inclusión de GaF<sub>3</sub> a la matriz aumentaba la estabilidad del vidrio.

La tabla 8 muestra algunas composiciones estándar de vidrios fluorindatos.

**Tabla 8. COMPOSICIÓN ESTÁNDAR DE VIDRIOS FLUOROINDATOS CON MÁXIMA EFICIENCIA**

<b>COMPOSICIÓN ESTÁNDAR DE VIDRIOS FLUOROINDATOS</b>						
<b>Sigla</b>	<b>InF<sub>3</sub></b>	<b>ZnF<sub>2</sub></b>	<b>BaF<sub>2</sub></b>	<b>SrF<sub>2</sub></b>	<b>GdF<sub>2</sub></b>	<b>MF<sub>n</sub></b>
IBZS	40	20	20	20	-	-
IBZGd	40	20	30	-	10	-
IBZSCd	40	20	15	20	-	5CdF <sub>2</sub>
Bizca	40	20	15	20	-	5CaF <sub>2</sub>
IBZSPb	40	20	25	5	-	10PbF <sub>2</sub>
IBZSGd	40	20	20	10	10	-
IBZSGdA	40	20	25	-	10	5AlF <sub>3</sub>
IBZSGa	40	20	15	20	-	2GaF <sub>2</sub>
Bizca	36	20	15	20	-	2CaF <sub>2</sub>
IBZSPb	36	20	15	20	-	2Pb <sub>2</sub>

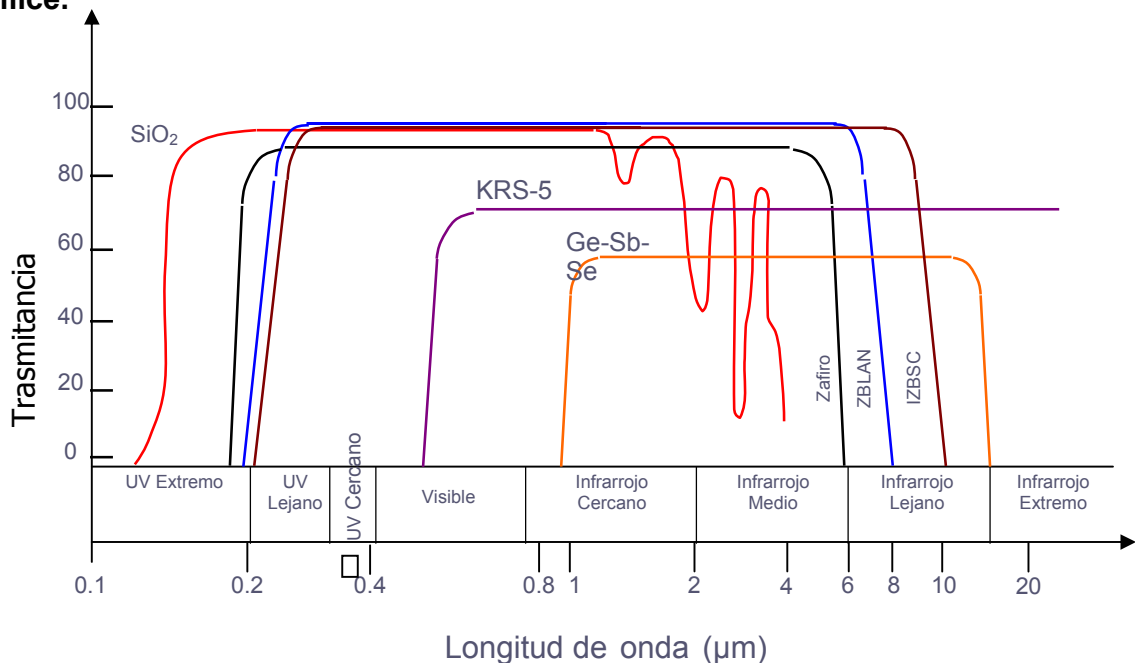
El método de preparación de los vidrios es un factor limitante en la reducción de pérdidas, actualmente los vidrios fluoruros son obtenidos por fusión de materias primas cristalinas, con alto grado de pureza, y vertido en moldes. En éste proceso puede presentarse problemas, como contaminación y formación de burbujas, que provocan dispersiones indeseables en el infrarrojo.

## 1.9. LA ATENUACIÓN EN LOS VIDRIOS

La transmisión de luz en un vidrio no es 100% eficiente. La pérdida de luz en la transmisión se llama atenuación. Varios factores deben ser tenidos en cuenta, entre ellos la absorción por parte de los elementos que lo conforman. La atenuación es medida al comparar la potencia de salida con la potencia de entrada. La atenuación es medida en decibeles por unidad de longitud, esta expresada en decibeles por Kilómetro(dB/km).

El surgimiento de una nueva técnica de deposición química a partir de vapor C.V.D. (Chemical Vapor Deposition), permite obtener vidrios extremadamente puros. Este hecho asociado con nuevas técnicas para la fabricación de fibras ópticas, produjo una dramática reducción en las pérdidas para los vidrios de óxido de silicio en un límite intrínseco de 0.3 dB/Km en  $\sim 1.55\mu\text{m}$ . En los vidrios fluoruros, se han logrado reducir las pérdidas por debajo de 0.01 dB/Km en la región próxima a  $2.5\mu\text{m}$ .

**Figura 1. Transmisión óptica de algunos cristales, vidrios fluoruros y vidrios de sílice.**



## 2. LAS TIERRAS RARAS

**Elementos de tierras raras** Los elementos de las familias de los lantánidos y actínidos son llamados tierras raras, Al grupo de 14 elementos químicos, con números atómicos 57-71, se le conoce con el nombre de lantánidos.

### 2.1. Configuración Electrónica:

La estructura electrónica característica de los lantánidos neutros es la del Xenón  
 $[\text{Xe}] 4f^N$

En los lantánidos, los electrones necesarios para mantener la estabilidad atómica son los de la capa 4f, en lugar de los de la capa 5d. Y la capa 4f se llena completamente antes que el nivel 5d, ya que hay 7 orbitales 4f, cada uno con capacidad de dos electrones.

Una característica importante de las tierras raras es el estado trivalente, el que nos permite explicar las propiedades químicas de esta serie en términos de este estado de oxidación. En ciertos medios, varias de las tierras raras pueden existir con valencias (+2 y +4), lo que conlleva a que sus propiedades cambien drásticamente.

**Tabla 9. Configuración electrónica de átomos e iones trivalentes de las tierras raras[7]**

ELEMENTO	NÚMERO ATÓMICO	CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA	
		Átomo neutro	catión Ln <sup>3+</sup>
Ce	58	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>
Pr	59	4f <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>
Nd	60	4f <sup>3</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>
Pm	61	4f <sup>4</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>
Sm	62	4f <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>
Eu	63	4f <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>
Gd	64	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>
<b>Tb</b>	<b>65</b>	<b>4f<sup>8</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>4f<sup>8</sup></b>
Dy	66	4f <sup>9</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>
Ho	67	4f <sup>10</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>
Er	68	4f <sup>11</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>
Tm	69	4f <sup>12</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>
Yb	70	4f <sup>13</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>
Lu	71	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>

## **2.2. NIVELES DE ENERGIA DE LAS TIERRAS RARAS TRIPLEMENTE IONIZADAS**

La figura 2 muestra los niveles energéticos inferiores de las tierras raras Trivalentes que se obtienen mediante los espectros de absorción y fluorescencia,

la cual indica las numerosas posibilidades que ofrece estos iones para diversar aplicaciones entre ellas el diseño de lasers.

Los electrones externos de estos iones adoptan la estructura de una capa completa de gas noble (la capa del Xenón los dos electrones 5s y seis 5p ). Esta estructura es ópticamente inactiva, el nivel anterior en la estructura del Xenon es la capa 4f , que se llena sucesivamente al pasar de un elemento al siguiente, el Cerio trivalente tiene un electrón 4f y el Yterbio tiene 13.

En la medida que la capa 4f no este completamente llena con 14 electrones, quedaran vacíos un cierto numero de niveles 4f, y los electrones que ya ocupan parte de esta capa 4f pueden subir por absorción de luz a los niveles vacíos. A estas transiciones se atribuye las agudas líneas observadas en los espectros de absorción y emisión de las tierras raras, explicándose la agudeza de las líneas por el hecho que los electrones realizan estas transiciones en el interior de la capa de Xenón interaccionando sólo muy débilmente con los iones exteriores.

Las transiciones entre estos niveles, producen muchas líneas espectrales sin ninguna regularidad aparente.

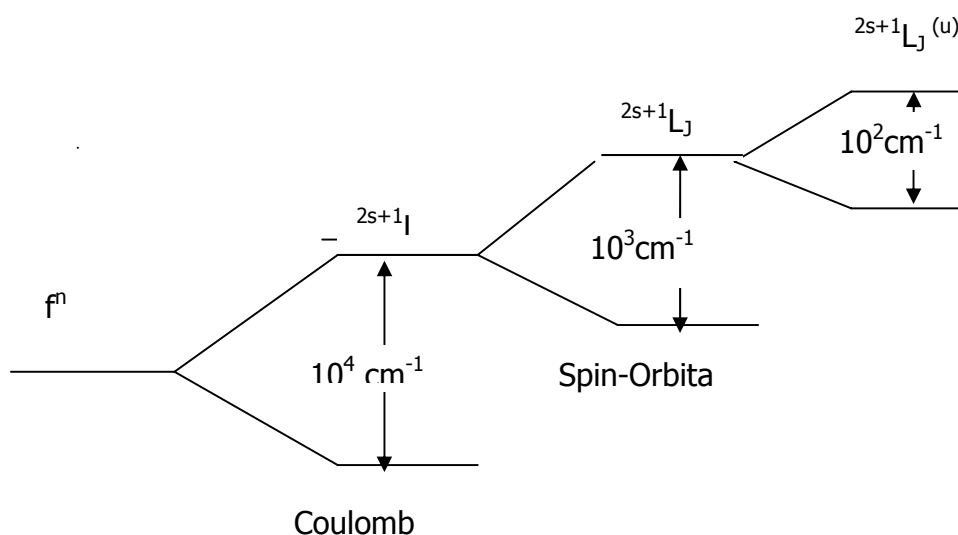


solaparse y crear un conjunto extremadamente complicado de niveles de baja energía, el cual es difícil de interpretar.

La ventaja que se tiene es que para iones bivalentes y aún más para iones trivalentes debido a la mayor carga nuclear y la consolidación de las capas internas el apantallamiento es más perfecto y los niveles aparecen más próximos en el orden de sus números cuánticos principales. Las líneas espectrales de las tierras raras surgen de las transiciones entre los niveles de la configuración  $4f^n$  y la energía es determinada por:

1. La interacción coulombiana entre los electrones.
2. El acoplamiento spín – orbita.
3. El campo cristalino.

**Figura 3. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido a las diferentes interacciones.[9]**



## 2.4. PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS [10,11]

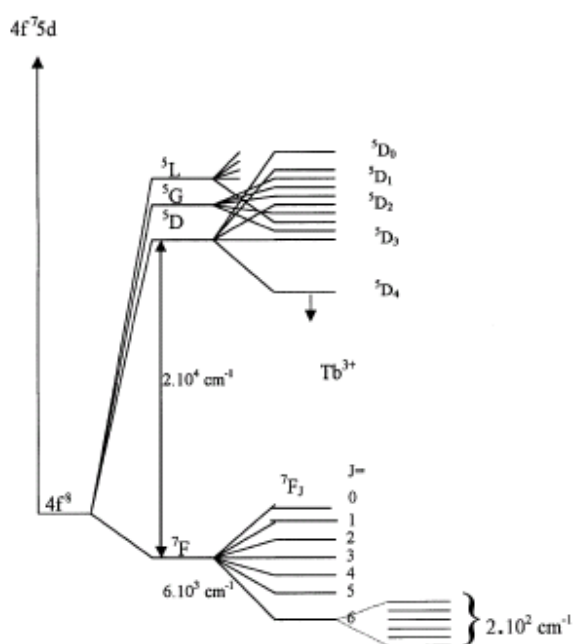
- La capa 4f esta apantallada por la capa 5s y la 5p
- Los iones lantánidos no sólo interactúan con el campo de radiación de la luz incidente sino que también hay un campo debido a los dipolos del medio que interactúa con el ion.
- Experimentalmente se ha comprobado que la interacción de campo cristalino para los electrones  $f^n$  es mucho menor que el desdoblamiento espín orbita por lo cual esta interacción puede ser tratada como una perturbación.
- En vidrios o solución, las líneas espectrales del ion tienen un pequeño ancho, debido a que los iones se hallan ubicados aleatoriamente y por ende tiene átomos vecinos diferentes que rompen la simetría, también ensanchan la línea espectral las vibraciones fonónicas de la matriz.
- El ancho de banda de absorción de Tierras raras es mucho menor que el ancho de banda de absorción de los iones metálicos.
- La intensidad del espectro de transición refleja también la interacción entre el medio y el Ion Tierra Rara.

## 2.5. EI TERBIO

Elemento químico 65 con símbolo Tb; metal poco común del grupo de las tierras raras, su peso atómico es 158.924, y el isótopo estable  $^{159}\text{Tb}$  constituye el 100% de este elemento en la naturaleza. Su configuración electrónica es  $[\text{Xe}].4f^9.6s^2$ . El terbio raramente se encuentra libre en la naturaleza, El estudio del Terbio es reciente y se han realizado estudios en espectroscopia para evaluar sus parámetros ópticos, también se han estudiado sus características magnéticas.

Una característica de este elemento es, que por poseer más de la mitad de electrones 4f los multipletes se ordenan de forma inversa a la normal es decir, correspondiendo el mayor valor de J al menor de los términos.

**Figura 4. Diagrama de Niveles de Energía del Terbio.**



Se observa las magnitudes relativas de la repulsión entre electrones, el acoplamiento espín orbita, y el efecto del campo ligando.

### ***Efectos ambientales del Terbio***

El terbio es vertido al medio ambiente en muchos lugares diferentes, principalmente por industrias productoras de petróleo. También puede entrar en el medio ambiente cuando se tiran los equipos domésticos. El terbio se acumula gradualmente en los suelos y en el agua esto llevará finalmente a incrementar la concentración en humanos, animales y partículas del suelo.

En los animales acuáticos provoca daños a las membranas celulares, lo que tiene varias influencias negativas en la reproducción y en las funciones del sistema nervioso.

El terbio es más peligroso en el ambiente de trabajo, debido a la humedad y los gases de trabajo pueden ser inhalados . Esto puede causar embolia pulmonar, especialmente durante exposiciones a largo plazo. El terbio puede ser una amenaza para el hígado cuando se acumula en el cuerpo humano.

### 3. LAS INTENSIDADES DE LOS IONES TIERRAS RARAS.

La característica más sobresaliente del espectro de todas las tierras raras es la fineza de sus líneas espectrales. El primer reporte sobre estos materiales fue realizado en 1906 por Becquerel, quien trabajando sobre minerales naturales de Xenotín y Tysonenite descubre algunas líneas de absorción muy estrechas ( $\Delta\lambda < 0.001\text{nm}$ ). Ya en 1908 después de sucesivos trabajos quedo establecido que la absorción no se debía a bandas sino a líneas, equivalentes a las existentes en gases, de algunas impurezas del material denominadas Tierras Raras.

Como hay una gran cantidad de estados cuánticos en la configuración  $f^n$  (ver figura 2) entonces el número de transiciones electrónicas es muy alto, lo que crea una gran complejidad en el análisis, por lo cual los lantánidos más simples se comenzaron a analizar a mediados de los años 30. Pero no fue sino hasta 1962 en trabajos independientes Judd y Ofelt quienes desarrollaron un método para encontrar la intensidad de la transición en función de la fuerza del oscilador para las tierras raras en un medio material cualquiera.

La dificultad que había para describir las transiciones observadas en los lantánidos, era que las transiciones dipolo eléctrico se realizan entre dos estados de paridad opuesta, y las transiciones de los lantánidos se producen dentro de la misma configuración  $4f$  lo que implica que la transición es prohibida (es decir muy poco probable que ocurra) pues tienen la misma paridad y de esta forma no se cumple la regla de selección de Laporte.

Para solucionar esta dificultad Judd-Ofelt hace el siguiente aporte al análisis de este fenómeno.

Para forzar una transición dipolar eléctrica es necesario combinar dentro de la configuración  $4f^n$  otra configuración que tenga paridad opuesta. Tal combinación se puede lograr gracias a la presencia del campo cristalino generado por cargas puntuales situadas en el entorno del ion tierra rara, las componentes impares de este campo induce estas transiciones, las cuales reciben el nombre de transiciones de dipolo eléctrico inducido.

$$V^{C.F.} = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^{(t)}, \text{ con } t \text{ impar.}$$

Si el ion estuviese ubicado en un centro de inversión la parte impar del hamiltoniano del campo cristalino desaparece, y no se podría dar la mezcla de configuraciones, por tanto Judd asume que el ion no se encuentra ubicado en un centro de inversión.

También se asume que todos los niveles del estado base están igualmente poblados.

El cálculo de la fuerza de oscilador de dipolo eléctrico inducido para una transición entre un estado inicial con función de onda  $|A\rangle$  y un estado final con función de onda  $|B\rangle$  esta definido por:

$$f = \left[ \frac{8\pi^2 mc\sigma}{h} \right] \chi \left| \langle A \| D_q^{(1)} \| B \rangle \right|^2 \quad (3)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck,  $\sigma$  es la energía de transición en  $\text{cm}^{-1}$  (inverso de la longitud de onda),  $\chi$  es la corrección del campo de Lorentz para la refractividad del medio y  $D_q^{(1)}$  el operador del dipolo eléctrico.

Los elementos de matriz del operador de dipolo eléctrico se anulan entre estados provenientes de la misma configuración.

En la aproximación del ion libre, los estados de la configuración  $4f^N$  se toman como combinaciones lineales de los estados acoplados de Russell-Saunders  $|f^N \alpha [SL] J\rangle$ :

$$|f^N \alpha [SL] J\rangle = \sum_{S,L} A(S,L) |f^N \alpha SLJ\rangle \quad (4)$$

Donde  $\alpha$  representa todos los números cuánticos, diferentes de  $S, L$ , y  $J$ , necesarios para especificar completamente el estado.

Considerando el campo cristalino como una perturbación de primer orden, y como una combinación en estados de una configuración de paridad opuesta de mayor energía  $|nl\alpha'' [S''L''] J''\rangle$  (el cual será escrito  $|\psi''\rangle$ ) podemos escribir  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  de la siguiente forma:

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi JM | V^{C.F.} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} |f^N \psi JM\rangle$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi' J' M' | V^{C.F.} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} |f^N \psi' J' M'\rangle$$

Donde  $k$  representa todos los números cuánticos de la configuración excitada.  $E(4f^N J)$ ,  $E(4f^N J')$  y  $E(\psi'')$  son las energías de los niveles  $4f^N J, 4f^N J'$  y  $\psi''$  respectivamente.

Por lo tanto, la fuerza del oscilador,  $f$ , de una línea espectral de una transición desde el estado  $|A\rangle$  hasta  $|B\rangle$  es de la siguiente forma:

$$f = \left[ \frac{8\pi mc \sigma}{h} \right] \mathcal{X} \sum_{k,j,p} A_{k,j,p} \left\{ \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(1)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} + \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | D_p^{(1)} | f^N \psi J M \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \right\}^2 \quad (5)$$

De acuerdo con la teoría de Judo-Ofelt o modelo de intensidades 4f-4f, la ec. (5) puede ser escrita en la forma:

$$f = \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle^2 \quad (6)$$

Donde  $U^{(\lambda)}$ <sup>16</sup> es un operador unitario de rango  $\lambda$ .  $\Omega_{\lambda}$  son los parámetros de intensidad, los cuales, involucran las integrales radiales de las funciones de onda  $4f^N$ ,  $4f^{N-1}(nl)$  y la interacción del Ion central y su vecindad inmediata, y representan el cuadrado del desplazamiento de carga debido a la transición de dipolo eléctrico inducido. Estos parámetros pueden ser calculados por medio de las fuerzas de oscilador experimental utilizando el método de ajuste de mínimos cuadrados.

La importancia de los parámetros  $\Omega_{\lambda}$  es, que sólo es necesario un conjunto de estos parámetros para describir tanto los procesos de absorción como los de emisión, ya que la expresión para  $\chi$  es diferente tanto para el espectro de absorción como para el de emisión.

El cuadrado de los elementos de matriz en el operador dipolo eléctrico tiene que ser multiplicado por un factor  $\chi$  el cual es el factor de corrección de Lorenz debido al campo local:

Para Absorción

$$\chi_{DE} = \left[ \frac{E_{ef}}{E} \right]^2 = \left( \frac{n^2 + 2}{9n} \right)^2;$$

$$\chi_{DM} = n \quad (7)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio.

Los factores de corrección para el espectro de emisión son :

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad \chi_{DM} = n^3 \quad (\text{Emisión}) \quad (8)$$

Como medida de la calidad del ajuste se halla el error de desviación r.m.s. (desviación cuadrática media), el número de parámetros son tres ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ ); el r.m.s. para la fuerza de oscilador teórica o calculada ( $f_{cal}$ ) y la fuerza de oscilador experimental ( $f_{exp}$ ) está dada por:

$$r.m.s = \left[ \frac{\sum (f_{exp}^i - f_{cal}^i)^2}{N - 3} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Donde N es el número de transiciones, o bandas usadas en el ajuste.

De la teoría de Judo-Ofelt se derivan las siguientes reglas de selección para las transiciones de dipolo eléctrico inducido :  $\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, |\Delta L| \leq 6, |\Delta J| \leq 6, |\Delta J| = 2, 4, 6$ , si J o J' = 0.

La intensidad de la línea de la transición de dipolo eléctrico forzado entre dos multipletes J y J', Según Hufner, está dado por:

$$S_{JJ'}^{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \Psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \Psi' J' \rangle^2 \quad (10)$$

### 3.1. TRANSICIONES DE DIPOLO MAGNÉTICO

Las transiciones de dipolo magnético dentro de una configuración  $4f^N$  son permitidas. Una fuerza de oscilador para una transición de dipolo magnético,  $f_{dm}$ , Calculada a partir de las funciones  $|4f^N \alpha [SL] JM\rangle$ , esta dada por:

$$f_{DM} = \frac{2\pi^2 \sigma n}{3hmc(2J + 1)} \langle 4f^N \alpha [SL] J | L + 2S | 4f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle^2 \quad (11)$$

La intensidad de la línea de la transición de dipolo magnético esta dada por

$$S_{JJ'}^{dm} \frac{e^2}{4m^2 c^2} \left\langle 4f^N \alpha[S, L]J \left\| \hat{L} + 2\hat{S} \right\| 4f^N \alpha'[S', L']J' \right\rangle^2 \quad (12)$$

Las reglas de selección  $\Delta J = 0, \pm 1$ , se pueden distinguir tres casos para los elementos de matriz de dipolo magnético, que no se describen, pues la contribución de dipolo magnético no se evaluó en este trabajo ya que dentro de los objetivos no estaba el estudiar características magnéticas del ion.

Para los cálculos se utilizaron los valores de los elementos de matriz reportados en las tablas por Carnall[17]. El lector que esté interesado en conocer con más detalle la estructura matemática de la teoría de Judd que permite determinar las funciones de onda, la energía de los niveles que intervienen en la transiciones, debe estudiar el capítulo 167 de hand book of earth rare[18].

### 3.2. Espectroscopia de Absorción:

Cuando la materia, en todas sus formas ( moléculas, átomos, iones, sea sólida líquida o gaseosa) interactúa con la radiación, sus propiedades físicas y químicas dependen de su estructura electrónica.

Cuando la luz pasa a través de un medio como el vidrio, se observan tres fenómenos simultáneos: Transmisión, reflexión y absorción, que están relacionados a través de la expresión:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R. \quad (13)$$

Al dividir por  $I_0$  obtenemos:

$$A + T + R = 1 \quad (14)$$

Donde A, T y R, son la absorbancia, transmitancia y reflectancia respectivamente.

Los espectros de absorción óptica permiten verificar directamente las transiciones electrónicas, y en alguna forma las vibraciones en los sólidos. Para eliminar las contribuciones fonónicas se pueden tomar los espectros de absorción a baja temperatura. A partir de los espectros de absorción obtenemos las energías e intensidades de absorción relativas a los niveles electrónicos y se calcula la fuerza de oscilador experimental

La fuerza de oscilador experimental puede ser obtenida a partir de la expresión:

$$f_{\text{exp}} = \left[ 4.13 \cdot 10^9 / C l^2 \right] \int \varepsilon(\sigma) d\sigma$$

Donde  $\varepsilon(\sigma)$  es el coeficiente de absorción molar, C [mol/l] y  $l$  [cm], son respectivamente la concentración y el camino óptico.

De la ecuación (6) se encuentra que las probabilidades de transiciones de dipolo eléctrico forzado pueden ser expresadas como la suma de un número pequeño de parámetros fenomenológicos,  $\Omega_\lambda$  estos parámetros son calculados a partir de las fuerzas de oscilador experimental. Los parámetros se utilizan para calcular la contribución del dipolo eléctrico en la probabilidad de emisión espontánea, los canales de relajación, el tiempo de vida radiactivo y la sección transversal de emisión.

### 3.3. PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS:

A partir del modelo de intensidades se obtienen los parámetros espectroscópicos que son necesarios para evaluar las potenciales aplicaciones de estos materiales dopados con tierras raras, tales parámetros son:

- **el coeficiente de emisión espontánea:** generalmente llamada probabilidad de emisión espontánea o el coeficiente de Einstein para emisión espontánea entre los multipletes J y J',  $A_{JJ'}$  el cual tiene la siguiente forma:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h(2J+1)} \left[ n^3 S_{dm} + \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de} \right] \quad (16)$$

Donde  $S_{de}$  y  $S_{dm}$  esta definida por:

$$S_{JJ'}^{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \Psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \Psi' J' \rangle^2$$

$$S_{JJ'}^{dm} = \frac{e^2}{4m^2 c^2} \langle 4f^N \alpha [S, L] J \| \hat{L} + 2\hat{S} \| 4f^N \alpha' [S', L'] J' \rangle^2$$

$S_{de}$  y  $S_{dm}$  son las intensidades de línea espectral debida a la contribución bipolar eléctrica y bipolar magnética respectivamente.

Donde  $e$  es la carga del electrón.

Los procesos de relajación de los estados excitados generalmente involucran transiciones a estados de menor energía.

- **La probabilidad de relajación radiativa total** esta dada por:

$$A_{JJ'}^T = \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (15)$$

- **Los Canales de relajación:**

Los canales de relajación de los diferentes niveles, desde el multiplete J a un estado inferior J' son dado por:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{A_{JJ'}^T} \quad (16)$$

- **El Tiempo de vida radiativo:**

El tiempo de vida radiativo de un estado esta dado por:

$$\tau_R = \frac{1}{A_{JJ'}^T} \quad (17)$$

La sección transversal de emisión para un ancho de línea dado  $\Delta\lambda$  esta relacionado con la probabilidad de transición radiativa por:

$$\rho_P = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} A_{JJ'} \quad (18)$$

Donde  $\Delta\lambda$  es el ancho medio de la Banda.

### 3.4. RELAJACIÓN NO RADIATIVA

$$W_{NR} = B e^{\alpha\Delta E} (n(w, T) + 1)^p \quad (19)$$

Los electrones[19] de la capa  $4f^n$  al cambiar de estado en las transiciones no solo absorben y emiten fotones; también estos pueden realizar transiciones no radiativas, llamadas transiciones multifonon, estas transiciones son debidas a la interacción de los electrones  $4f^n$  y los modos de vibración de la red.

Para brechas de energía pequeños, es decir del orden de  $K_B T$  la transición ocurre muy rápido tanto en la absorción (dirección ascendente), como en la emisión (descendente) provocando un proceso de termalización de los niveles electrónicos involucrados.

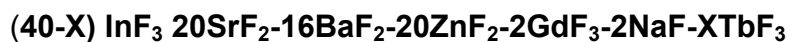
(la brecha se llena con 6 fonones o menos es un proceso no radiativo el material se caliente y es el medio quien absorbe y no el ion.), esto sucede principalmente en los niveles stark al interior de los multipletes  $M_J$ . explicándose de esta forma una parte de las perdidas ópticas en el material.

Los resultados de la relación de relajación no radiativa se muestran en la tabla 18.

## 4. II PARTE PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. PREPARACIÓN DE LOS VIDRIOS

La composición química de las muestras es:



$$X=1.0, 1.5, 2.0, 3.0,$$

Donde X es la concentración del dopante.

La preparación de las muestras consta del pesado de reactivos, fluoración, fusión vertido, recocido y pulido. En cada etapa se requiere el máximo cuidado para obtener muestras de buena calidad.

Los reactivos utilizados son de alta pureza y el manejo de estos requiere gran cuidado debido a su toxicidad e higroscopia.

Para reducir costos, los vidrios fueron preparados a partir de los óxidos de In, Gd y Tb, utilizando un proceso previo de fluoración, antes del fundido; el cual convierte los óxidos en fluoruros. En este proceso se adiciona  $\text{NH}_4\text{FHF}$  en exceso a los óxidos, obteniéndose una mezcla libre de óxidos.

En la tabla 10 se relacionan los reactivos químicos y el grado de pureza de los mismos utilizados en la fabricación de los vidrios de este trabajo.

**TABLA 10. REACTIVOS**

<b>REACTIVOS</b>	<b>GRADO DE PUREZA</b>
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	99.98%
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	99.98%
<b>Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	99.98%
<b>BaF<sub>2</sub></b>	99.98%
<b>SrF<sub>2</sub></b>	99.98%
<b>ZnF<sub>2</sub></b>	99.98%
<b>NH<sub>4</sub>FHF</b>	99.98%

#### **4.2 ETAPAS DE LA FABRICACIÓN DE LOS VIDRIOS FLUORUROS.**

- **Pesaje** se pesa las proporciones de cada reactivo que se va ha usar de acuerdo con el tamaño de la muestra que se desea preparar, en este caso con 5 gramos es suficiente. El crisol debe ser de platino o de carbono pues estos materiales no reaccionan con la muestra.
- **Fluoración:** los componentes óxidos se mezclan con la cantidad apropiada de NH<sub>4</sub>FHF en un crisol de platino; y se lleva al horno por espacio de 1 a 2 horas a una temperatura inicial de 250°C y después hasta 400°C.
- **Fundido:** El producto se lleva a un segundo horno precalentado a 400° C, y después hasta alcanzar una temperatura de 800°C una hora y a 850°C por hora y media más, para garantizar una completa fusión de los componentes. El ambiente en el que se realiza este proceso debe ser de muy baja humedad, lo cual es alcanzado utilizando una cámara seca en presencia de Argon.
- **El vertido:** el producto fundido es vertido en un molde precalentado a 260°C (ligeramente inferior a Tg) para evitar el choque térmico, la cristalización.

- Recocimiento: el vidrio es sometido a recocimiento en un horno, también a 260°C y enfriado lentamente hasta temperatura ambiente para evitar tensiones internas, producto de choque térmico.
- Pulido: los 5 vidrios que se prepararon son pulidos en forma de paralelepípedo. El pulimento fue hecho con una pulidora Metaserv 2000.

### 4.3. PROPIEDADES FÍSICAS

#### 4.3.1. Densidad ( $\rho$ )

Esta propiedad física está relacionada con la fracción de volumen ocupado y con la masa de los iones presentes. La literatura ha reportado para los vidrios fluoroindatos valores comparables con los fluorzirconados (4.0 – 6.5 g/cm<sup>3</sup>), los cuales son más densos que los silicatos (2.5 g/cm<sup>3</sup>). En los vidrios fluoroindatos y fluorzirconados, los elevados pesos atómicos son los responsables de esas densidades, también las elevadas fracciones de empaquetamiento para los iones (0.57) son determinantes.

Las densidades fueron calculadas usando una balanza electrónica Metler Toledo, modelo AB204, utilizando el principio de Arquímedes. Los resultados son incluidos en la tabla 11.

#### 4.3.2. Índice de refracción (n)

Una onda electromagnética al propagarse a través de medios intrínsecamente diferentes cambia su velocidad e intensidad. El índice de refracción (n) mide la razón entre la velocidad de radiación en el vacío, c, y la velocidad de radiación en el medio ( $c_m$ ),  $n = c / c_m$

El índice de refracción, y su variación con la longitud de onda  $\lambda$  (dispersión) es muy importante desde el enfoque de las aplicaciones en fibras ópticas, como desde el punto de vista estructural. En los vidrios fluorindatos el índice de refracción esta en el intervalo de 1.47 – 1.54. En este trabajo el índice de refracción fue medido con un refractómetro Abbe 3L. Los resultados son incluidos en la tabla 11.

**TABLA 11. PARÁMETROS FÍSICOS MEDIDOS A LOS VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS CON TERBIO PARA VARIAS CONCENTRACIONES**

CONCENTRACIÓN % [mol/litro]		Densidad [gr/cm <sup>3</sup> ]	ÍNDICE DE REFRACCIÓN	CAMINO ÓPTICO L (mm)
1	0.1435	5.1014	1.4980	1.65
1.5	0.1881	5.0770	1.4965	1.65
2	0.2761	5.0850	1.4985	1.85
3	0.3600	5.1137	1.4975	1.34
4	0.3361	5.2190	1.4985	1.65

#### 4.4. PROPIEDADES ÓPTICAS

##### 4.4.1 Espectroscopia de absorción

A partir de los espectros de absorción (ver sección 3.2) se obtiene las energías e intensidades de absorción relativas de los niveles electrónicos, estos espectros fueron obtenidos en el laboratorio de física aplicada de la Universidad de Mérida, y en la Universidad de Antioquia. Las siguientes son las especificaciones y los datos técnicos de los equipos utilizados:

Equipo :	Cary 17D	Equipo	Cary 50
Scan (nm/min)	10	Intervalo	300 1000 nm
Intervalo	1000- 2500 nm	Temperatura	aprox. 300 K
Paso	0.01 nm		
Temperatura	aprox. 300 K		
Equipo espectrofotómetro	Bruker (FTIR)		
intervalo	2500 a 6000nm .		
Temperatura	aprox. 300 K..		

Los datos se procesaron en el software Origin versión 6.0 para graficar la absorbancia de cada muestra, ver figura (,5,6 ). luego se determino el área de cada banda con lo cual se calculo la fuerza de oscilador experimental.

**Figura 4. Espectro de absorción Visible para diversas concentraciones.**

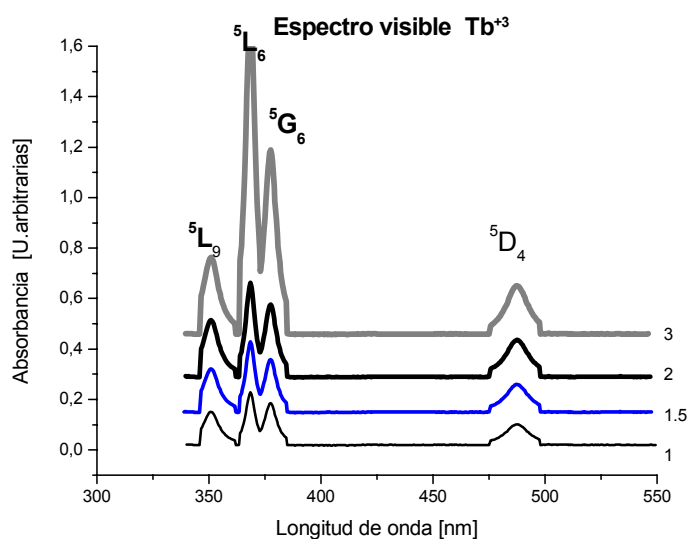
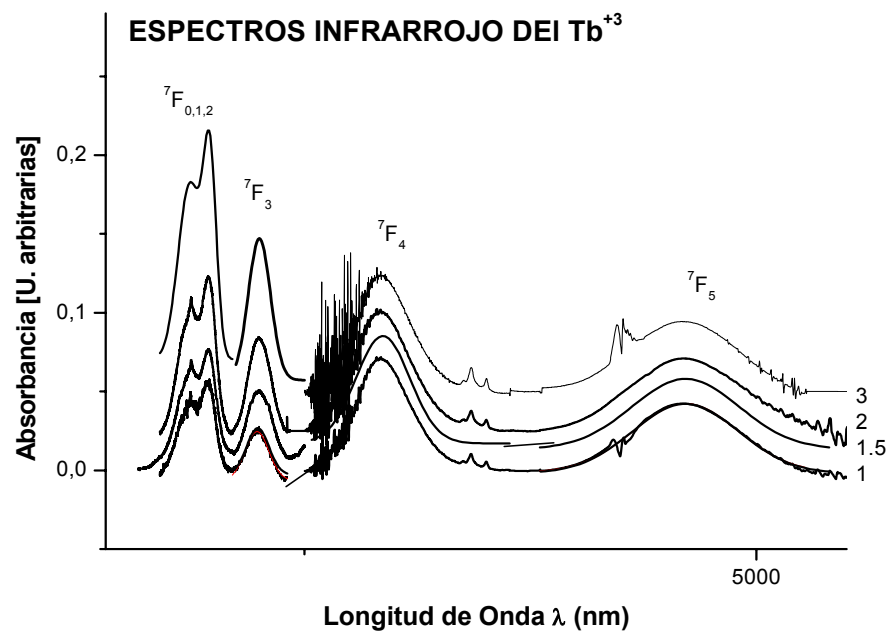


Figura 5. Espectro de absorción Infrarrojo para diversas concentraciones.



## ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

### 5.1. FUERZA DE OSCILADOR EXPERIMENTAL

La fuerza de oscilador experimental esta dada por la relación:

$$f_{\text{exp}} = \left[ 4.13 * 10^{-9} / Cl\lambda^2 \right] \int \varepsilon(\sigma) d\sigma. \quad (12)$$

Donde  $\varepsilon(\nu)$  es el coeficiente de absorción molar. Esta relación es valida si se cumple la ley de Lambert – Beer. es decir:  $A = \varepsilon(\nu)*C*d$

Donde A es la absorbancia, C es la concentración, y d el camino óptico.

El área  $\varepsilon(\nu)$  se calculó utilizando el software Origen 6.0.

Los resultados para la fuerza de oscilador experimental,  $f_{\text{exp}}$  son mostrados en la tabla 12.

**TABLA 12. FUERZAS DE OSCILADOR EXPERIMENTAL  $f_{\text{exp}} * 10^{-6}$  EN VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS CON TB<sup>+3</sup> PARA VARIAS CONCENTRACIONES. ESTADO BASE <sup>7</sup>F<sub>6</sub>**

Fuerza oscilador Experimental(10-6)				
Estados	Tb 1%	Tb1,5%	Tb 2%	Tb 3%
<sup>5</sup> L <sub>9</sub>	0,588	1,307	0,696	1,07
<sup>5</sup> L <sub>10</sub> , <sup>5</sup> G <sub>5</sub>	0,545	0,524	0,301	0,363
<sup>5</sup> D <sub>3</sub> <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	0,675	0,666	0,399	0,388
<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0,157	0,132	0,086	0,129
<sup>7</sup> F <sub>012</sub>	11,289	11,14	9,51	12,1
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	2,272	2,233	1,694	2,13
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	5,324	4,123	2,655	2,61
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	2,689	2,058	1,51	1,72

**TABLA 13.  $F_{osc}$ . EXPERIMENTAL DEL TERBIO EN VARIOS MEDIOS.**

Estados	HClO <sub>7</sub> <sup>6</sup> $F_{exp}$ [ $10^{-6}$ ]	Fosfato <sup>26</sup> $F_{exp}$ [ $10^{-6}$ ]	Fluoroindato $F_{exp}$ [ $10^{-6}$ ]
<sup>5</sup> L <sub>9</sub>	0.74	0.94	1,307
<sup>5</sup> L <sub>10</sub> <sup>5</sup> G <sub>5</sub> *	0.84	0.94	0,524
<sup>5</sup> D <sub>3</sub> <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	0.84	0.85	0,666
<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	0.52	0.06	0,132
<sup>7</sup> F <sub>0,1,2</sub>	-	2.15	11,14
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	-	1.02	2,233
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	-	1.13	4,123
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	-	-	2,058

De la tabla 12 y 13 se observa que la fuerza de oscilador del ion esta en el rango esperado de [ $10^{-6}$ ], los valores de la fuerza de oscilador experimental en los fluoroindatos son más altos que en los fosfatos, lo que indica que hay mayor probabilidad de transición, por lo cual la matriz de fluoroindato es mejor para alojar al Ion de Terbio que la matriz de fosfato.

### 5.1. PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega_\lambda$

Los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2,4,6.$ ) representan el desplazamiento del cuadrado de la carga debido a la transición dipolo eléctrico inducido.

Estos parámetros de intensidad involucran las partes radiales de las funciones de onda  $4f^N$ ,  $4f^{N-1}(nl)$  y la interacción entre el ion central y sus más próximos vecinos.

De la ecuación (12) y la teoría de Judd Ofelt, se obtiene un sistema de ecuaciones con tres incógnitas. Para resolver este sistema y obtener los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2,4,6$ ), se utilizó el método de mínimos cuadrados, tomando como coeficiente el baricentro de cada banda y los elementos de matriz  $[U^\lambda]^2$ , reportados en Carnall [21]. Y como términos independientes las fuerzas de oscilador experimental.

En las tablas 14 y 15 se muestran los elementos de matriz y los parámetros de intensidad respectivos:

**TABLA 14. VALORES DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ**

$$[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^\lambda \| f^N J' \rangle^2, \text{ CON } \lambda = 2, 4, 6.$$

Estados	$[U_2]^2$	$[U_4]^2$	$[U_6]^2$	$\lambda(\text{cm}^{-1})$
$^5L_9$	0	0,0021	0,047	28498
$^5L_{10} \ ^5G_5^*$	0,001	0,0022	0,073	27137
$^5D_3 \ ^5G_6^*$	0,002	0,0047	0,013	26490
$^5D_4$	0,001	0,0008	0,001	20597
$^7F_{0,1,2}^*$	0	0,0482	0,99	5247
$^7F_3$	0	0,2324	0,413	4444
$^7F_4$	0,089	0,5159	0,265	3410
$^7F_5$	0,538	0,6418	0,118	2170

\*En relación con la tabla es necesario advertir que, para los elementos de matriz de las bandas superpuestas, el valor correspondiente es el resultado de sumar los valores respectivos de las componentes de cada banda.

**TABLA 15. PARÁMETROS DE INTENSIDAD  $\Omega_\lambda$**

Concentración	1	1.5	2	3
$\Omega_2$	-2.02	-6.28	-6.73	-2.98
$\Omega_4$	1.22	2.77	2.36	1.18
$\Omega_6$	3.21	2.76	2.24	2.44

En la tabla 15 los valores de  $\Omega_2$  dieron negativos, lo que esta en contradicción con la definición de los  $\Omega_\lambda$ , que establece que las constantes fenomenológicas de ajuste deben ser positivas, sin embargo otras tierras raras como el praseodimio  $\text{Pr}^{+3}$  o el samario  $\text{Sm}^{+3}$  también presentan esta particularidad.

En consecuencia para este trabajo se unieron las dos bandas ubicadas entre 1700 y 2100 nm. en una sola, pues en el espectro de absorción (figura 6) se observa que están casi totalmente superpuestas dichas bandas, entonces los elementos de matriz de cada una de las transiciones contribuyen a la superposición como una banda compleja y podemos sumar los elementos de matriz [22]; por ejemplo si las transiciones A y B se superponen se encuentra:

$$S_{de}(A+B) = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda [U_A^\lambda + U_B^\lambda]$$

Para un mejor ajuste se debe aplicar la teoría de Judd-Ofelt modificada, la cual esta basada en la consideración de adicionar al mecanismo de dipolo eléctrico forzado, el mecanismo de acople dinámico, incluye los parámetros  $\Omega_\lambda$  impares, Sin embargo este procedimiento es más complejo para el nivel de este proyecto y se deja para un trabajo posterior.

**TABLA 16. PARÁMETROS DE INTENSIDAD  $\Omega_\lambda$**

<b>PARÁMETROS DE INTENSIDAD <math>\Omega_{2,4,6}</math></b>				
$\Omega_\lambda$ /concentración	<b>1</b>	<b>1,5</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b><math>\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{cm}^2</math></b>				
$\Omega_2$	5,4	6,0	7,6	1,15
$\Omega_4$	11,5	6,6	1,6	1,23
$\Omega_6$	15,3	15,7	13,4	17,4
$\Omega_4/\Omega_6$	0,8	0,4	0,1	0.1

En la tabla 16 se muestra el valor de  $\Omega_2$  con el ajuste. El parámetro  $\Omega_2$  ha sido asociado con la simetría alrededor de la tierra rara, en general diferentes investigadores reportan que pequeños valores de  $\Omega_2$  indican una alta simetría local. En este trabajo todas las muestras tienen valores pequeños de  $\Omega_2$  en concordancia con lo reportado.

También se calculó la relación  $\Omega_4/\Omega_6$  conocida como factor de calidad espectroscópica Q.

**TABLA 17. Fuerza de oscilador experimental  $F_{exp}$  del terbio trivalente  $Tb^{+3}$  de las muestras estudiadas y su r.m.s.**

Estados	1%			1,5%			2%			3%		
	$F_{exp}$	$F_{cal}$	$\Delta$	$F_{exp}$	$F_{cal}$	$\Delta$	$F_{exp}$	$F_{cal}$	$\Delta$	$F_{exp}$	$F_{cal}$	$\Delta$
$^5L_9$	0,588	2,341	-1,753	1,307	0,276	1,031	0,696	1,998	-1,302	1,07	2,566	-1,496
$^5L_{10} \ ^5G_5$	0,545	3,46	-2,915	0,524	0,411	0,113	0,301	2,991	-2,69	0,363	3,857	-3,494
$^5D_3 \ ^5G_6$	0,675	0,78	-0,105	0,666	0,182	0,484	0,399	0,582	-0,183	0,388	0,716	-0,328
$^5D_4$	0,157	0,079	0,078	0,132	0,03	0,102	0,086	0,06	0,0256	0,129	0,076	0,053
$^7F_{012}$	11,289	9,156	2,133	11,14	1,092	10,048	9,51	7,801	1,709	12,1	10,007	2,093
$^7F_3$	2,272	4,442	-2,17	2,233	1,078	1,155	1,694	2,933	-1,239	2,13	3,409	-1,279
$^7F_4$	5,324	3,971	1,353	4,123	1,652	2,471	2,655	1,933	0,722	2,61	1,901	0,709
$^7F_5$	2,689	2,914	-0,225	2,058	1,852	0,206	1,51	1,621	-0,111	1,72	1,802	-0,082
R.M.S.*(10 <sup>-6</sup> )	2,13			4,7			1,7			2,05		

En la tabla 17 se comparan la Fuerza de oscilador calculada y la experimental, donde se encuentran que los valores del r.m.s. de todas las muestras son < 4.7 lo cual demuestra que el ajuste hecho es bueno, aunque si se aplica el modelo de la teoría de Judd-Ofelt modificada se espera que el r.m.s. sea menor.

Las transiciones  $^5D_4$ ,  $^5D_3$  y  $^7F_5$  son las que presenta una calidad de ajuste optimo comparado con las otras bandas.

## 5.2. PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS DEL ION $Tb^{+3}$ EN VIDRIOS FLUOROINDATOS.

Con los parámetros de intensidad obtenidos de la muestra de concentración 1.5 % de Tb, (tabla 14,  $\Omega_\lambda$  con  $\lambda = 2, 4, 6,$ ) se calculan los parámetros espectroscópicos: probabilidad de transición radiativa  $A_{JJ'}$ , ec. (11), canales de relajación  $\beta_{JJ'}$ , ec. (16), tiempo de vida radiativo  $\tau_R$ , ec. (13), sección trasversal de emisión

estimulada  $\sigma_p$ , ec. (14). En la Tabla 16 se incluyen los resultados de estos parámetros y la probabilidad de decaimiento no radiactivo  $W_{NR}$ , ec. (16).

**Tabla 18. Valores de los parámetros espectroscópicos: probabilidad de transición radiativa  $A_{JJ'}$ , canales de relajación  $\beta_{JJ'}$ , tiempo de vida radiativo  $\tau_R$ , sección transversal de emisión estimulada  $\sigma_p$ , decaimiento no radiactivo  $W_{NR}$  de la muestra de 1.5%.**

Transición	$\Delta E$	$A_{JJ'}$	$B_{JJ'}$	$\tau_R(\mu s)$	$\sigma_p [x10^{-20} cm^2]$	$W_{NR} [s^{-1}]$
$^5L_9 \rightarrow L_{10} ^5G_5$	1361	1,93	0,00003	15,54	0,0003	$1,83 \cdot 10^7$
	$^5D_3 ^5G_6$ 2008	6,20	0,00010		0,0010	$7,36 \cdot 10^5$
	$^5D_4$ 7901	377,67	0,00587		0,0581	$1,40 \cdot 10^{-7}$
$^7F_{0,1,2}$ 23268	9645,98	0,14994	6,80	1,4827	$9,37 \cdot 10^{-41}$	
$^7F_3$ 24054	10656,90	0,16565		1,6381	$1,88 \cdot 10^{-42}$	
$^7F_4$ 25088	12091,14	0,18794		1,8586	$1,10 \cdot 10^{-44}$	
$^7F_5$ 26338	13989,99	0,21746		2,1504	$2,21 \cdot 10^{-47}$	
$^7F_6$ 28413	17563,87	0,27301		2,6998	$7,33 \cdot 10^{-52}$	
$^5L_{10} ^5G_5 \quad ^3 ^5G_6$	647	0,56	0,00000	6,80	0,0002	$6,38 \cdot 10^8$
	$^5D_4$ 6540	577,26	0,00393		0,1564	$1,21 \cdot 10^{-4}$
$^7F_{0,1,2}$ 21907	21696,49	0,14763	40,85	5,8779	$8,12 \cdot 10^{-38}$	
$^7F_3$ 22693	24116,62	0,16410		6,5336	$1,63 \cdot 10^{-39}$	
$^7F_4$ 23727	27565,71	0,18756		7,4680	$9,57 \cdot 10^{-42}$	
$^7F_5$ 24977	32155,97	0,21880		8,7116	$1,92 \cdot 10^{-44}$	
$^7F_6$ 27052	40854,41	0,27798		11,0681	$6,35 \cdot 10^{-49}$	
$^5D_3 ^5G_6 \quad ^5D_4$	5893	76,32		0,00312	40,85	0,0216
	$^7F_{0,1,2}$ 21260	3584,00	0,14640	1,0142		$2,02 \cdot 10^{-36}$
	$^7F_3$ 22046	3996,39	0,16325	1,1309		$4,07 \cdot 10^{-38}$
	$^7F_4$ 23080	4585,49	0,18731	1,2975		$2,38 \cdot 10^{-40}$
	$^7F_5$ 24330	5371,61	0,21943	1,5200		$4,78 \cdot 10^{-43}$
	$^7F_6$ 26405	6866,53	0,28049	1,9430		$1,58 \cdot 10^{-47}$

Continuación Tabla 18

Transición	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]	$A_{JJ'}$ [s <sup>-1</sup> ]	$B_{JJ'}$	$\tau_{r[ms]}$	$\sigma_p$ [x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ]	$W_{NR}$ [s <sup>-1</sup> ]	
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0,1,2</sub>	15367	249,567	0,13045	<b>0,52</b>	0,0910	1,07*10 <sup>-23</sup>	
	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	16153	289,854		0,15151	0,1057	2,14*10 <sup>-25</sup>
	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	17187	349,156		0,18251	0,1273	1,26*10 <sup>-27</sup>
	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	18437	431,013		0,22529	0,1572	2,51*10 <sup>-30</sup>
	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<b>20512</b>	<b>593,531</b>		<b>0,31024</b>	<b>0,2165</b>	<b>8,34*10<sup>-35</sup></b>
<sup>7</sup> F <sub>0,1,2</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	786	30,062	0,00283	0,09	0,1050	3,20*10 <sup>8</sup>	
	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	1820	373,218		0,03512	1,3032	1,87*10 <sup>6</sup>
	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	3070	1791,281		0,16857	6,2546	3,75*10 <sup>3</sup>
	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	5145	8431,500		0,79347	29,4402	1,24*10 <sup>-1</sup>
<sup>7</sup> F <sub>3</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	1034	24,680	0,01153	0,47	0,3036	9,32*10 <sup>7</sup>	
	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	2284	265,994		0,12431	3,2720	1,87*10 <sup>5</sup>
	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	4359	1849,031		0,86415	22,7451	6,19
<sup>7</sup> F <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub>	1250	34,300	0,05045	1,47	0,4176	3,18*10 <sup>7</sup>	
	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	3325	645,566		0,94955	7,8593	1,06*10 <sup>3</sup>
<sup>7</sup> F <sub>5</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub>	2075	147,656	1	6,77	6,1769	5,27*10 <sup>5</sup>	

En la tabla 18 se presenta los valores de los parámetros espectroscópicos calculados para el ion Tb<sup>+3</sup>, de la cual se concluye que las transiciones

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^7F_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^7F_5 \rightarrow {}^7F_6$  tienen tiempos de vida radiativos de 520, 1400 y 6770  $\mu\text{s}$ . respectivamente que los hace interesantes para transición láser, sin embargo, al tener en cuenta otro parámetro como es el delta de energía de cada transición se escoge como posible transición láser la  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ , pues las otras dos transiciones se llenan con la vibraciones fonónicas de la matriz.

la transición  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ , ya fue reportada como transición láser en diferentes artículos sobre luminiscencia[24,25].

## 6. CONCLUSIONES

- La transición que se considera interesante para transición láser es  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  debido a sus valores óptimos de tiempo de vida radiativa, probabilidad de relajación radiativa alta, y delta de energía grande. La longitud de onda es en el visible 485nm.
- Los valores de  $\Omega_2$  pequeños para las diferentes muestras están relacionados con simetría local alrededor del ion.
- Se hizo un estudio comparativo de las fuerzas de oscilador experimental para el terbio en diferentes medios, de donde se deduce que los valores obtenidos para la matriz fluoroindata es mejor que para fosfatos y sus valores están dentro del mismo orden de magnitud que reporta la literatura.
- Las muestras obtenidas fueron de buena calidad, ya que sus espectros de absorción tanto de la matriz como las dopadas exhibieron buenas cualidades ópticas, como la transparencia y homogeneidad.
- El índice de refracción, aunque varía de una muestra a otra, este oscila alrededor de un valor promedio de 1.498 similar a otros vidrios fluoroindatos dopados con otras tierras raras.

## OTRAS APLICACIONES

A estas muestras fluorindatas dopadas con Tb además de la caracterización óptica, se le puede estudiar también sus propiedades magnéticas, ya que el ion terbio al poseer un número par de electrones f.

Otros fenómenos interesantes de observar es el proceso de conversión al codopar la muestra con Tb e Yb que permite la emisión en la longitud de onda del azul. Que es la longitud de onda preferida para utilizar en lectores de CD. Aunque también se puede codopar el Tb con Europio para observar procesos de transferencia de energía resonante.

## BIBLIOGRAFIA

1. H. Salmang, Fundamentos Físico Químicos de la fabricación del vidrio, Madrid. Aguilar 1962.
2. C. K. Kao and G. A. Hockham, proc. IEE, 133, 1158 (1966).
3. N. Poulain, M. Poulain and G. Maze, Fluoride Glasses, Fr. Pat. 2478, 618 (1980).
4. M. Poulain, N. Poulain, J. Lucas, and P. Brun, Mater. Res. Bull. 10, 243 (1975).
6. A. Lecoq, M. Poulain. J. Non-Cryst. Solids, 41, 209 (1980).
7. Messaddeq, A. Soufine and M. Poulain, New Fluoridate Glass Compositions, J. Non - Crystalline Solids, 161, 210-212 (1992).
8. V. A. Jerez, Propiedades ópticas del Dy<sup>+3</sup> en vidrios Fluoroindatos, Escuela de Física, universidad Industrial De Santander (1999).
9. A. Flórez, M. Flórez, S.A. Lopez-Rivera, J. Martin, P. Porcher, O. L. Malta, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, 4f-4f Intensities of the Tm<sup>+3</sup> Ions in Fluoroindate Glasses: the Influence of Tirad - order Effects Through Odd Intensity Parameters, Journal Of Alloys and Compounds 275 - 277, 333 -337 (1998).
10. B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare Earths Ions. Phys. Rev. 127, 3, 750-761 (1962).
11. G. S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare Earths Ions, Chem. Phys, 37, 3, 511-520 (1962).
12. K. Itho, T. Sawada, Structure of amorphous TbNiD observed by X-ray and neutron diffraction
13. T. Carnall, P. R. Fields, G. Wybourne, Spectra Intensities Of the Trivalent Lanthanides Actinides in Solution, I, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>, J. Chem. Phys. 42, 11 3797-3806 (1965).
14. N. Duhamel, J.L. Adam, Photoluminescence of new fluorophosphates glasses containing a high concentration of terbium III Ions. Optical material. 5(1996)197-24.

15. J. H. Van Vleck, Chem. Phys., 67, 41 (1937).
16. T. Carnall, P. R. Fields, G. Wybourne, Spectra Intensities Of the Trivalent Lanthanides Actinides in Solution, I, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>, J. Chem. Phys. 42, 11 3797-3806 (1965).
17. W. T. Carnall, H. Crosswhite, M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>, Argonne National Laboratory, Report (1977).
18. K. A. Gschneidner, L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 25, 167, 102- 263 (1998).
19. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J Weber, Multiphonon Relaxation of Rare Earths Ion in Glasses, Phys. Rev. B, 16 (1977) 10.
21. W. T. Carnall, P. R. Fields, And K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, And Tm<sup>3+</sup>, J. Chem. Phys. 49, 4424-4442 (1987).
22. . A. Gschneidner, L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 168 (1998).
23. A. Renuka, C. K. Jayasankar, M. F. Reid, Phys. Rev. 49, (1994) 12 551.
24. C.H. Kam, S. Buddhudu, Luminescence and decay behaviour of Tb<sup>3+</sup> optical glasses, Physica B.337 (2003)242-243.
25. N. Duhamel, J.L. Adam,Photoluminescence of new fluorophosphates glasses containing a high concentration of terbium III ions. Optical material.5(1996)197-27.