

**ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA DE VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS  
CON Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>**

**JUAN PABLO ARENAS DIAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA, COLOMBIA  
2012**

**ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA DE VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS  
CON Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>**

**JUAN PABLO ARENAS DIAZ**

**Proyecto de grado presentado para optar por el título de Químico**

**Director**

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO**

**Químico, Ph. D. Escuela de Química**

**Codirector**

**ANCIZAR FLÓREZ LONDOÑO**

**Físico, Ph. D. Escuela de Física**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA, COLOMBIA**

**2012**

## CONTENIDO

	<b>pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	21
<b>1. MARCO REFERENCIAL</b>	23
<b>1.1 MARCO CONCEPTUAL</b>	23
<b>1.1.1 El estado vítreo</b>	23
<b>1.1.1.1 La energía fonónica del vidrio</b>	23
<b>1.1.1.2 Los vidrios fluoroindatos</b>	24
<b>1.1.2 Los iones lantánidos</b>	24
<b>1.1.3 Teoría de Judd-Ofelt</b>	26
<b>1.1.4 Espectroscopia de luminiscencia</b>	28
<b>1.1.4.1 Fenómeno de luminiscencia</b>	28
<b>1.1.4.2 Instrumentación</b>	29
<b>1.1.5 Aplicaciones fotónicas de los iones lantánidos</b>	30
<b>1.2 MARCO DE ANTECEDENTES</b>	31

<b>2. DISEÑO METODOLÓGICO</b>	<b>33</b>
<b>2.1 MUESTRAS</b>	<b>34</b>
<b>2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
<b>2.2.1 Espectrofotómetro</b>	<b>35</b>
<b>2.2.1.1 Adaptación del portacelda</b>	<b>36</b>
<b>2.2.2 Espectrofluorímetro</b>	<b>38</b>
<b>2.2.2.1 Adaptación del portacelda</b>	<b>40</b>
<b>2.3 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS</b>	<b>41</b>
<b>2.3.1 Espectros de absorción UV/Vis</b>	<b>41</b>
<b>2.3.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	<b>41</b>
<b>2.4 ANÁLISIS DE ESPECTROS</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1 Espectros de absorción UV/Vis</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt</b>	<b>44</b>
<b>2.4.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	<b>44</b>
<b>2.4.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>44</b>

<b>2.4.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt</b>	44
<b>2.4.4 Aplicaciones en la fotónica</b>	45
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	46
<b>3.1 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Pr<sup>3+</sup></b>	46
<b>3.1.1 Espectro de absorción UV/Vis</b>	46
<b>3.1.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	47
<b>3.1.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt</b>	48
<b>3.1.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	51
<b>3.1.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	52
<b>3.1.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt</b>	54
<b>3.1.4 Aplicaciones en la fotónica</b>	56
<b>3.2 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Nd<sup>3+</sup></b>	57
<b>3.2.1 Espectro de absorción UV/Vis</b>	57
<b>3.2.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	58
<b>3.2.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt</b>	60
<b>3.2.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	62

<b>3.2.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>63</b>
<b>3.2.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt</b>	<b>65</b>
<b>3.2.4 Aplicaciones fotónicas</b>	<b>67</b>
<b>3.3 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Sm<sup>3+</sup></b>	<b>68</b>
<b>3.3.1 Espectro de absorción UV/Vis</b>	<b>68</b>
<b>3.3.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>68</b>
<b>3.3.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt</b>	<b>69</b>
<b>3.3.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	<b>72</b>
<b>3.3.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>73</b>
<b>3.3.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt</b>	<b>75</b>
<b>3.3.4 Aplicaciones fotónicas</b>	<b>76</b>
<b>3.4 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Dy<sup>3+</sup></b>	<b>78</b>
<b>3.4.1 Espectro de absorción UV/Vis</b>	<b>78</b>
<b>3.4.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>78</b>
<b>3.4.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt</b>	<b>79</b>
<b>3.4.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	<b>83</b>

<b>3.4.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>84</b>
<b>3.4.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt</b>	<b>86</b>
<b>3.4.4 Aplicaciones fotónicas</b>	<b>87</b>
<b>3.5 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Er<sup>3+</sup></b>	<b>88</b>
<b>3.5.1 Espectro de absorción UV/Vis</b>	<b>88</b>
<b>3.5.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>89</b>
<b>3.5.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt</b>	<b>90</b>
<b>3.5.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis</b>	<b>92</b>
<b>3.5.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas</b>	<b>93</b>
<b>3.5.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt</b>	<b>95</b>
<b>3.5.4 Aplicaciones fotónicas</b>	<b>96</b>
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>98</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>100</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>101</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>109</b>

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Configuración electrónica de los lantánidos y su ion trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ).	25
<b>Tabla 2.</b> Propiedades de las muestras de vidrio.	34
<b>Tabla 3.</b> Rangos de escaneo para los espectros de absorción UV/Vis.	41
<b>Tabla 4.</b> Longitudes de onda de excitación y rangos de observación para los espectros de luminiscencia UV/Vis.	42
<b>Tabla 5.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	47
<b>Tabla 6.</b> $F_{\text{exp}}$ y $F_{\text{cal}}$ para las transiciones de absorción, RMS, y $\Omega_2$ , $\Omega_4$ , y $\Omega_6$ correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	49
<b>Tabla 7.</b> Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con $\text{Pr}^{3+}$ .	50
<b>Tabla 8.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	52
<b>Tabla 9.</b> Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	55

<b>Tabla 10.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	59
<b>Tabla 11.</b> $F_{\text{exp}}$ y $F_{\text{cal}}$ para las transiciones de absorción, RMS, y $\Omega_2$ , $\Omega_4$ , y $\Omega_6$ correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	60
<b>Tabla 12.</b> Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con $\text{Nd}^{3+}$ .	61
<b>Tabla 13.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	63
<b>Tabla 14.</b> Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia ( $\lambda_{\text{excitación}}=380$ nm) del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	66
<b>Tabla 15.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	69
<b>Tabla 16.</b> $F_{\text{exp}}$ y $F_{\text{cal}}$ para las transiciones de absorción, RMS, y $\Omega_2$ , $\Omega_4$ , y $\Omega_6$ correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	70
<b>Tabla 17.</b> Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con $\text{Sm}^{3+}$ .	71
<b>Tabla 18.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	73
<b>Tabla 19.</b> Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	75

<b>Tabla 20.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluoroindato dopado con Dy <sup>3+</sup> .	79
<b>Tabla 21.</b> $F_{\text{exp}}$ y $F_{\text{cal}}$ para las transiciones de absorción, RMS, y $\Omega_2$ , $\Omega_4$ , y $\Omega_6$ correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con Dy <sup>3+</sup> .	81
<b>Tabla 22.</b> Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con Dy <sup>3+</sup> .	82
<b>Tabla 23.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con Dy <sup>3+</sup> .	84
<b>Tabla 24.</b> Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con Dy <sup>3+</sup> .	86
<b>Tabla 25.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluoroindato dopado con Er <sup>3+</sup> .	89
<b>Tabla 26.</b> $F_{\text{exp}}$ y $F_{\text{cal}}$ para las transiciones de absorción, RMS, y $\Omega_2$ , $\Omega_4$ , y $\Omega_6$ correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con Er <sup>3+</sup> .	90
<b>Tabla 27.</b> Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con Er <sup>3+</sup> .	91
<b>Tabla 28.</b> Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con Er <sup>3+</sup> .	93
<b>Tabla 29.</b> Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con Er <sup>3+</sup> .	95

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos.	26
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Jablonski simplificado.	29
<b>Figura 3.</b> Esquema del diseño metodológico.	33
<b>Figura 4.</b> Muestras de vidrios fluoroindatos dopados con $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ y $\text{Er}^{3+}$ .	34
<b>Figura 5.</b> Espectrofotómetro Shimadzu/UV-2400PC.	35
<b>Figura 6.</b> Portacelda del espectrofotómetro.	36
<b>Figura 7.</b> Dispositivo para adaptar el portacelda.	37
<b>Figura 8.</b> Muestra de vidrio en el dispositivo. Vista lateral (izquierda) y vista frontal (derecha).	37
<b>Figura 9.</b> Conjunto dispositivo-muestra en el portacelda del espectrofotómetro. Vista superior (izquierda) y vista frontal (derecha).	38
<b>Figura 10.</b> Espectrofluorímetro Photon Technology International/QuantaMaster 40. Fotografía (arriba) y diagrama esquemático (abajo).	39

<b>Figura 11.</b> Compartimiento de la muestra en el espectrofluorímetro.	40
<b>Figura 12.</b> Conjunto dispositivo-muestra en el espectrofluorímetro. Vista superior (izquierda) y vista lateral (derecha).	40
<b>Figura 13.</b> Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	46
<b>Figura 14.</b> Deconvolución de las bandas obtenidas en 442, 467 y 479 nm.	48
<b>Figura 15.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	51
<b>Figura 16.</b> Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion $\text{Pr}^{3+}$ en el vidrio fluoroindato.	53
<b>Figura 17.</b> Esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con $\text{Pr}^{3+}$ .	56
<b>Figura 18.</b> Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	58
<b>Figura 19.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	62
<b>Figura 20.</b> Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion $\text{Nd}^{3+}$ en el vidrio fluoroindato.	64
<b>Figura 21.</b> Esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con $\text{Nd}^{3+}$ .	67

<b>Figura 22.</b> Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	68
<b>Figura 23.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	72
<b>Figura 24.</b> Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion $\text{Sm}^{3+}$ en el vidrio fluoroindato.	74
<b>Figura 25.</b> Esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con $\text{Sm}^{3+}$ .	77
<b>Figura 26.</b> Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Dy}^{3+}$ .	78
<b>Figura 27.</b> Deconvolución de las bandas obtenidas en 752 y 800 nm.	80
<b>Figura 28.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Dy}^{3+}$ .	83
<b>Figura 29.</b> Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion $\text{Dy}^{3+}$ en el vidrio fluoroindato.	85
<b>Figura 30.</b> Esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con $\text{Dy}^{3+}$ .	87
<b>Figura 31.</b> Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Er}^{3+}$ .	88
<b>Figura 32.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $\text{Er}^{3+}$ .	92

- Figura 33.** Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en el vidrio fluoroborato. 94
- Figura 34.** Esquemas láser para el vidrio fluoroborato dopado con  $\text{Er}^{3+}$ . 97

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
<b>Anexo A.</b> Valores de $[U^2]^2$ , $[U^4]^2$ , $[U^6]^2$ Y $S_{dm}$ para las transiciones electrónicas de absorción.	109
<b>Anexo B.</b> Valores de $[U^2]^2$ , $[U^4]^2$ , $[U^6]^2$ Y $S_{DM}$ para las transiciones electrónicas de luminiscencia.	114
<b>Anexo C.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $Pr^{3+}$ .	117
<b>Anexo D.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $Nd^{3+}$ .	119
<b>Anexo E.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $Sm^{3+}$ .	122
<b>Anexo F.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $Dy^{3+}$ .	129
<b>Anexo G.</b> Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con $Er^{3+}$ .	133

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>Vis</b>	Visible
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>cm</b>	Centímetro
<b>°C</b>	Grado Celsius
<b>K</b>	Kelvin
<b>Z</b>	Número atómico
<b>L</b>	Número cuántico de momento angular orbital total
<b>S</b>	Número cuántico de momento angular de spin total
<b>J</b>	Número cuántico de momento angular total
<b>L</b>	Litro
<b>s</b>	Segundo
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda
<b>C</b>	Coulomb

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LA LUMINISCENCIA DE VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS CON  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . \*

**AUTOR:** JUAN PABLO ARENAS DIAZ \*\*

**PALABRAS CLAVE:** LUMINISCENCIA, VIDRIO FLUOROINDATO,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ .

En este trabajo se estudiaron las propiedades de luminiscencia en la región UV/Vis de los iones lantánidos  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  como dopantes en vidrios fluoroindatos de composición molar  $38\text{InF}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}16\text{BaF}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}2\text{GdF}_3\text{-}2\text{NaF-}2\text{LnF}_3$  (donde Ln= ion lantánido).

Se inició esta investigación con la adquisición de los espectros de absorción UV/Vis para los diferentes vidrios, identificándose las transiciones electrónicas responsables de las bandas obtenidas en esta región espectral. A partir de estas transiciones de absorción se aplicó la teoría de Judd-Ofelt para determinar los parámetros de intensidad ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ ), con los cuales se busca predecir las probabilidades de emisión espontánea para las transiciones electrónicas de luminiscencia.

La obtención de los espectros de luminiscencia UV/Vis para cada vidrio, se realizó empleando como longitudes de onda de excitación los máximos hallados en los espectros de absorción. Con esta información espectral se identificaron las transiciones electrónicas correspondientes a las bandas de emisión. Las intensidades de estas bandas se compararon con las probabilidades de emisión espontánea calculadas por la teoría de Judd-Ofelt, encontrándose que las predicciones realizadas por esta teoría discrepan con lo obtenido experimentalmente.

Finalmente se establecieron para los diferentes vidrios algunos posibles esquemas láser que pueden ser promisorios en la fabricación de dispositivos fotónicos como láseres y amplificadores ópticos.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Ancizar Flórez Londoño.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF THE LUMINESCENCE OF FLUOROINDATE GLASSES DOPED WITH  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . \*

**AUTHOR:** JUAN PABLO ARENAS DIAZ \*\*

**KEY WORDS:** LUMINESCENCE, FLUOROINDATE GLASS,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ .

In this investigation the UV/Vis luminescence properties of lanthanide ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  were studied when the ions are used as dopants in fluoroindate glasses with molar composition  $38\text{LnF}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}16\text{BaF}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}2\text{GdF}_3\text{-}2\text{NaF-}2\text{LnF}_3$  (where Ln= lanthanide ion).

The investigation began with the acquisition of the UV/Vis absorption spectra for each of the glasses, identifying the electronic transitions responsible for the bands obtained in this spectral region. From these absorption transitions the Judd-Ofelt theory was applied in order to determine the intensity parameters ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ ), which are used in the prediction of the properties of spontaneous emission for the electronic transitions of luminescence.

Obtaining the UV/Vis luminescence spectra for each glass was carried out using as the excitation wavelength the maximum peaks found in the absorption spectra. With this spectral information the electronic transitions related to the emission bands were identified. The intensities of these bands were compared with the spontaneous emission probabilities calculated by the Judd-Ofelt theory, finding that the predictions made by this theory disagree with the experimental results obtained in this investigation.

Finally, some possible laser schemes for each glass were established, which may be promising in the manufacture of photonic devices such as lasers and optical amplifiers.

---

\* Undergraduate Project

\*\* Science Faculty. Chemistry School. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Ancizar Flórez Londoño.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad el estudio de iones de tierras raras, específicamente de iones lantánidos, es un campo de investigación muy activo debido a las interesantes propiedades luminiscentes que presentan, asociadas a las transiciones electrónicas que ocurren dentro de su configuración 4f, siendo estas características espectroscópicas las que han estimulado a científicos a usar iones lantánidos como sustancias dopantes en matrices vítreas para la fabricación de diferentes dispositivos fotónicos de gran impacto tecnológico, como por ejemplo láseres y amplificadores de señal óptica.

En la investigación por encontrar matrices vítreas que cumplan con las cualidades necesarias para ser usadas en dichas aplicaciones fotónicas, se ha desarrollado una nueva familia de vidrios sintéticos conocidos como vidrios fluoroindatos, los cuales han demostrado tener amplias ventanas de transmisión, bajas frecuencias fonónicas, gran estabilidad térmica y alta durabilidad química.

El interés por el desarrollo de nuevos materiales con potencial uso tecnológico, ha llevado al Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos de la Universidad Industrial de Santander a la síntesis y caracterización de vidrios fluoroindatos dopados con iones lantánidos; pero en esta caracterización, la determinación de las propiedades radiativas se lleva a cabo a través del análisis de los espectros de absorción por medio de la teoría de Judd-Ofelt, por lo que las propiedades luminiscentes de estos vidrios sólo llegan a ser predichas mediante un modelo matemático y no son determinadas directamente, como sí sería posible a través del análisis de los espectros de luminiscencia.

En este proyecto de investigación se hace uso de la espectroscopia de luminiscencia, en complemento a la espectroscopia de absorción, para el estudio de vidrios fluoroindatos dopados con  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  sintetizados por el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos de la Universidad Industrial de Santander, con el fin de conocer el comportamiento óptico de estos materiales fotónicos.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 MARCO CONCEPTUAL

**1.1.1 El estado vítreo.** El vidrio es una sustancia líquida sobrefundida y solidificada, cuyos arreglos atómicos permiten clasificarlos dentro de los amorfos con una simetría sólo de corto alcance. No obstante, sus cualidades ofrecen una gama amplia de aplicaciones, entre las que se destaca la aplicación en dispositivos fotónicos. [1]

En relación con los cristales, una de las grandes ventajas de los materiales vítreos es la relativa facilidad con la que pueden ser preparados, obteniéndose piezas de vidrio con buena calidad óptica para usos en láser. Como los cristales necesitan de técnicas de crecimiento delicadas y de larga duración con condiciones especiales de presión y temperatura, esto disminuye la posibilidad de su uso en fibras ópticas, debido a la poca versatilidad del material, además, eleva los costos de fabricación y restringe los tamaños y formas de las piezas. [2]

**1.1.1.1 La energía fonónica del vidrio.** Es la energía de vibración de red la cual se encuentra cuantizada, donde al cuanto de esta energía se le llama fonón en analogía con el fotón en las ondas electromagnéticas. Esta energía desempeña un papel importante en las propiedades radiativas de los vidrios dopados con iones lantánidos, ya que a mayor energía fonónica se favorece las transiciones no radiativas sobre las radiativas, disminuyendo con esto su utilidad en dispositivos ópticos. [1]

**1.1.1.2 Los vidrios fluoroindatos.** Son matrices vítreas sintéticas que se caracterizan por contener fluoruro de indio como mayor componente. Estos vidrios presentan una estabilidad térmica del orden de los  $110^{\circ}\text{C}$ , una energía fonónica de  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  y una ventana de transmisión que se extiende desde 250 hasta 10000 nm, lo cual facilita su uso en aplicaciones hasta en el infrarrojo medio; en contraste, los vidrios basados en óxido de silicio tienen una ventana de transmisión desde el ultravioleta pero sólo hasta 2000 nm en el infrarrojo cercano y tienen una energía fonónica del orden de los  $1300\text{ cm}^{-1}$ . [2]

**1.1.2 Los iones lantánidos.** Dentro del grupo de las tierras raras, se encuentra la serie de los lantánidos que inicia con el lantano ( $Z=57$ ) continuando con los siguientes catorce elementos ( $Z= 58$  a  $71$ ) siendo el lutecio ( $Z=71$ ) el último de la serie. Estos elementos poseen una configuración electrónica igual a la del Xenón con dos o tres electrones externos ( $6s^2$  ó  $5d^16s^2$ ) llenando gradualmente el orbital 4f según el número de electrones, comenzando desde el Cerio ( $Z=58$ ) con  $4f^15d^16s^2$  hasta el lutecio ( $Z=71$ ) con  $4f^{14}5d^16s^2$ . De esta serie el lantano ( $Z=57$ ) es el único que no posee electrones en el orbital 4f siendo su configuración,  $[\text{Xe}] 5d^16s^2$ . [3]

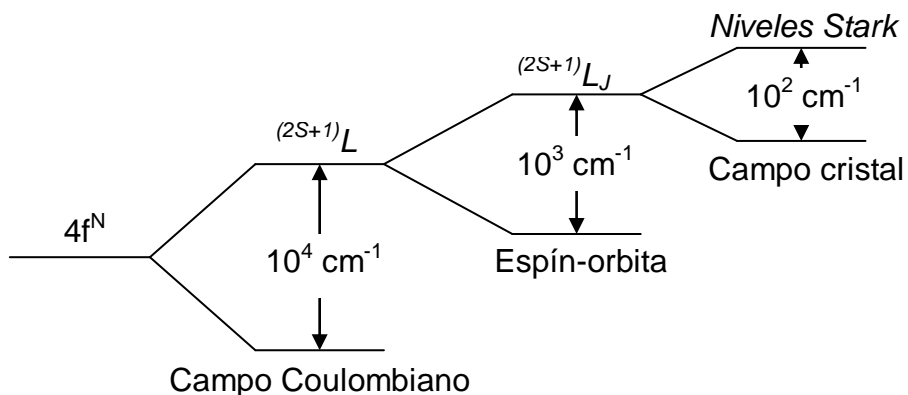
En la tabla 1 se muestran las configuraciones electrónicas para los lantánidos y su correspondiente ion trivalente.

**Tabla 1.** Configuración electrónica de los lantánidos y su ion trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ).

Símbolo	Configuración electrónica	Configuración electrónica del $\text{Ln}^{3+}$
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

El estudio de los iones lantánidos como medios activos en materiales transparentes corresponde básicamente a lo que sucede dentro de la configuración  $4f^N$ . Es decir, en esta capa se encuentran los electrones de valencia. No obstante, ellos no son los responsables de la formación del enlace químico con otros átomos, lo cual corresponde a las configuraciones externas que a su vez apantallan los electrones de la capa  $4f^N$ . Este apantallamiento que experimenta dicha configuración, hace que las transiciones electrónicas que se originan en su interior, sean poco sensibles al ambiente químico que rodea al ion, por lo que los fenómenos de luminiscencia presentan tiempos de vida radiativa largos. [2]

Las bandas espectrales en los iones lantánidos surgen de las transiciones presentadas entre los niveles de la configuración  $4f^N$ . Las energías de estos niveles están determinadas por las siguientes interacciones: la interacción coulombiana entre los electrones, el acoplamiento espín-orbita y el campo eléctrico cristalino local. En la Figura 1 se muestra un esquema de los desdoblamientos causados por las interacciones nombradas anteriormente. [1]



**Figura 1.** Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones lantánidos.

Los niveles Stark originados por la perturbación del campo cristal son difíciles de resolver espectralmente debido a que la brecha de energía entre ellos es sólo del orden de algunos cientos de  $\text{cm}^{-1}$ . [2]

**1.1.3 Teoría de Judd-Ofelt.** La teoría desarrollada a partir de las investigaciones realizadas por B.R. Judd y G.S. Ofelt es usada para calcular las probabilidades de emisión espontánea correspondientes a las transiciones de emisión presentadas por los iones lantánidos. Esta teoría se basa en el análisis de las mediciones de absorción obtenidas para estos iones. [4]

La formulación que se usa para la aplicación de la teoría de Judd-Ofelt se describe a continuación: [5]

Del espectro de absorción se obtiene la fuerza de oscilador experimental ( $F_{\text{exp}}$ ) para las diferentes transiciones de absorción usando la ecuación:

$$F_{\text{exp}} = 4.318 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (1)$$

donde  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  es la absorptividad molar a un número de onda  $\tilde{\nu}$ , siendo la integral el área bajo la curva de la banda absorción.

La fuerza de oscilador calculada ( $F_{\text{cal}}$ ) para una determinada transición está dada por:

$$F_{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 mc\tilde{\nu}}{3h(2J+1)e^2} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{\text{de}} + n S_{\text{dm}} \right], \quad (2)$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío,  $\tilde{\nu}$  es la energía de la transición en  $\text{cm}^{-1}$  (baricentro de la correspondiente banda de absorción),  $h$  es la constante de Planck,  $J$  es el momento angular total del estado inicial de la transición,  $e$  la carga del electrón,  $n$  el índice de refracción del vidrio y,  $S_{\text{de}}$  y  $S_{\text{dm}}$  son las fuerzas de línea de dipolo eléctrico y dipolo magnético de la transición, respectivamente.

Los valores de  $S_{\text{dm}}$  son tomados de los valores calculados por Carnall et al. [6] ya que estos son independientes al ambiente que rodea al ion. Los valores de  $S_{\text{de}}$  son calculados a partir de la ecuación:

$$S_{\text{de}} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle (S,L)J \| U^{\lambda} \| (S'L')J' \rangle|^2, \quad (3)$$

donde  $|\langle (S,L)J \| U^{\lambda} \| (S'L')J' \rangle|^2$  son los elementos de matriz los cuales son tomados de los valores calculados por Carnall et al. [5,7] y  $\Omega_{\lambda}$  son los llamados parámetros de intensidad de Judd-Ofelt que sí dependen del ambiente que rodea al ion.

Los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  son obtenidos a partir de un ajuste por el método de mínimos cuadrados entre las fuerzas de oscilador calculadas y las fuerzas de oscilador experimentales para las transiciones observadas en el espectro de absorción. La calidad de este ajuste se obtiene al calcular la raíz cuadrática media o RMS (Root Mean Square) a partir de la expresión:

$$\text{RMS} = \left[ \frac{\sum (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}})^2}{N - 3} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

donde  $N$  es el número de transiciones o bandas usadas en el ajuste y 3 es el número de parámetros obtenidos en el ajuste ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ).

Después de obtener los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt es posible calcular para cualquier transición la probabilidad de emisión espontánea  $A$ :

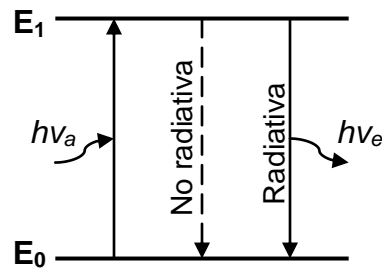
$$A = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h(2J + 1)} \left[ \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{\text{de}} + n^3 S_{\text{dm}} \right] \quad (5)$$

#### 1.1.4 Espectroscopia de luminiscencia.

**1.1.4.1 Fenómeno de luminiscencia.** La luminiscencia es un proceso de emisión en el cual una especie química es excitada por la absorción de radiación electromagnética. Posteriormente la especie excitada se relaja al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. [8]

Los procesos de absorción y emisión de luz que ocurren entre los diferentes niveles electrónicos de una especie química en los fenómenos de luminiscencia son generalmente ilustrados por un diagrama Jablonski. En estos diagramas los

procesos de excitación (o absorción de energía) se representan con flechas hacia arriba y los procesos de emisión de energía con flechas hacia abajo. Un diagrama de Jablonski simplificado se muestra en la Figura 2, donde la absorción de un fotón de luz ( $h\nu_a$ ) promueve la excitación de un electrón del estado fundamental,  $E_0$ , a un estado superior,  $E_1$ . Luego ocurre una relajación desde el estado  $E_1$  al estado  $E_0$ , la cual puede ser no radiativa (flecha punteada) o radiativa (flecha sólida), y esto dependerá de la estructura mecano-cuántica de la especie; en caso de ser radiativa tendrá lugar la emisión de un fotón de luz ( $h\nu_e$ ), que es lo que se conoce como luminiscencia. [8]



**Figura 2.** Diagrama de Jablonski simplificado.

**1.1.4.2 Instrumentación.** Las medidas de luminiscencia se realizan comúnmente en equipos llamados espectrofluorímetros. Éstos están compuestos esencialmente por una lámpara como fuente de excitación, generalmente una lámpara de xenón debido a su alta intensidad en la región del ultravioleta cercano y visible; dos monocromadores (comúnmente de rejilla de difracción), uno para seleccionar la longitud de onda de excitación proveniente de la fuente y el otro para la longitud de onda de emisión (luminiscencia) procedente de la muestra; tubos fotomultiplicadores y dispositivos electrónicos para detectar y cuantificar la radiación de luminiscencia. [8]

Un espectro de emisión luminiscente se toma a partir de la excitación de la muestra a una longitud de onda fija (seleccionada con el monocromador de excitación), mientras se registra la intensidad de la emisión como función de la longitud de onda (seleccionada con el monocromador de emisión). [8]

Debido a la intensidad de la radiación de excitación y a las posibles reflexiones de esta por parte de la muestra hacia el monocromador de emisión, es recomendable no registrar el espectro de luminiscencia en la longitud de onda de excitación para evitar daños al detector. No obstante, la transmisión de segundo orden de difracción puede dar lugar al paso de la radiación de excitación por el monocromador de emisión; por ejemplo, supongamos que la radiación de excitación es de 300 nm y el monocromador de emisión se selecciona en 600 nm, a continuación, las posibles reflexiones de radiación a 300 nm podrían aparecer como difracciones de segundo orden del monocromador de emisión en 600 nm, es decir, se obtendría un pico en el espectro a dos veces la longitud de onda de excitación; por lo que se debe evitar obtener el espectro de luminiscencia a longitudes de onda correspondientes al segundo orden de difracción de la longitud de onda de excitación. [8]

**1.1.5 Aplicaciones fotónicas de los iones lantánidos.** Las más importantes aplicaciones de los iones lantánidos como dopantes en matrices vítreas se dan en la fabricación de dispositivos láser y amplificadores de fibra óptica, los cuales se basan en un mismo fenómeno mecánico-cuántico: la emisión estimulada, introducido por Albert Einstein en 1917. [9]

En una emisión estimulada la relajación radiativa se logra mediante la interacción de las especies excitadas con un fotón de la misma energía que la energía de relajación. Así, el estado cuántico de las especies excitadas y el fotón incidente están íntimamente acoplados. Como resultado, los fotones incidentes y emitidos

tendrán la misma fase y dirección de propagación. En consecuencia, la luz emitida por emisión estimulada es coherente en contraste a la distribución aleatoria en la dirección de propagación y fase presentada en la emisión espontánea. [10]

En los láseres y amplificadores ópticos, los iones dopantes proporcionan los dos niveles (nivel inferior y nivel superior de la transición láser) entre los cuales ocurre el fenómeno de emisión estimulada, siendo necesario además que en el nivel superior de la transición láser la población sea mayor a la que existe en el nivel inferior, a lo que se le conoce como inversión de población. Para conseguir esta inversión es preciso que intervenga en el proceso otro nivel del ion dopante, el nivel de bombeo, situado por encima del nivel superior de la transición láser, hasta el cual debe existir una transición radiativa intensa desde el nivel fundamental, haciendo posible de esta manera la excitación de varias especies hasta este nivel de bombeo. Adicionalmente, debe haber una rápida transición no radiativa desde este nivel hasta el nivel superior de la transición láser, para así lograr en él una acumulación de especies excitadas, que permita una inversión de población con el nivel inferior de la transición láser. [9]

## **1.2 MARCO DE ANTECEDENTES**

El estudio de las propiedades espectroscópicas de los iones de tierras raras en matrices sólidas inició en 1937 con las publicaciones de J. H. Van Vleck acerca de la interpretación de las líneas espectrales de absorción, concluyendo que corresponden a transiciones electrónicas presentadas dentro de la configuración  $4f^N$  mediante mecanismos de dipolo eléctrico, ya que no se podían asociar a transiciones  $4f^N - 4f^{N-1}5d$  debido a que éstas son observadas en la región ultravioleta. Luego, Giulio Racah en la década de 1940 publicó una serie de trabajos relacionados con el cálculo de las transiciones forzadas del dipolo eléctrico presentadas en la configuración  $4f^N$ . [4]

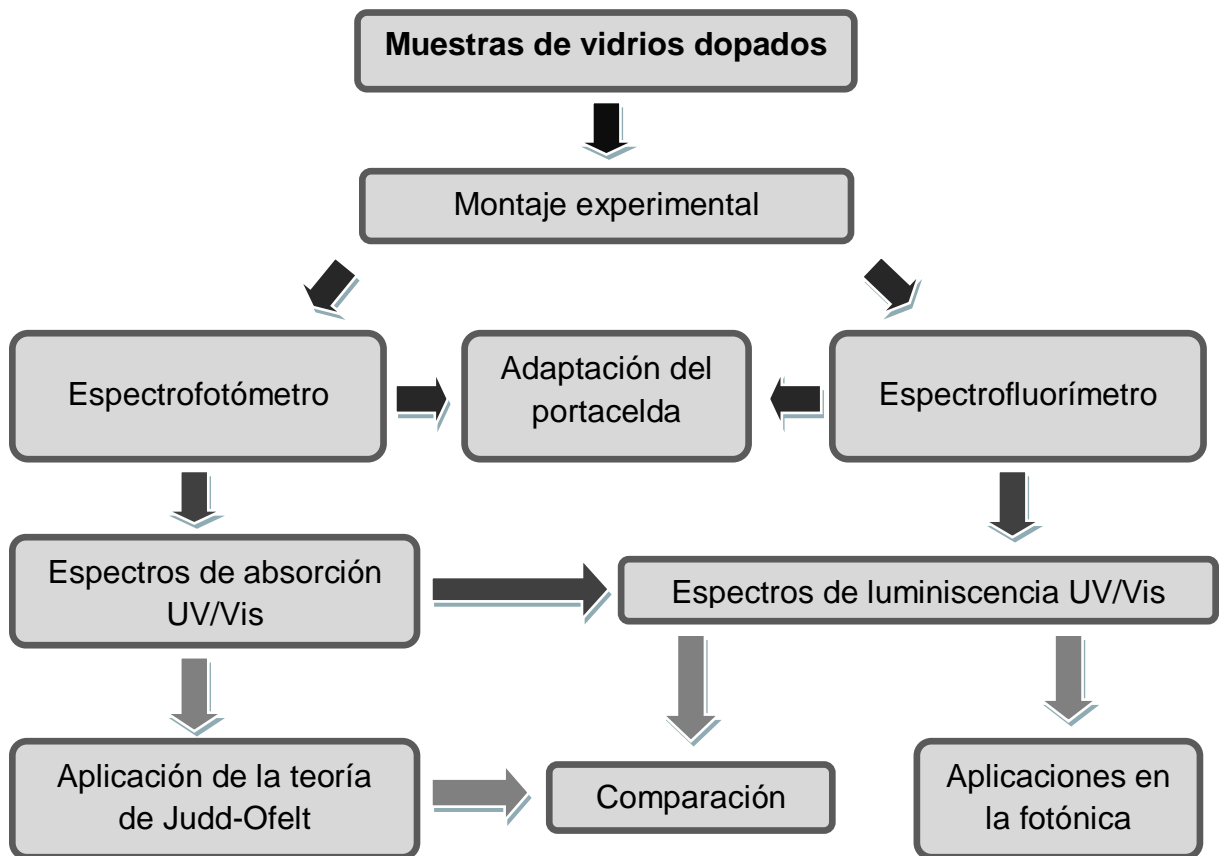
Debido a que las ideas de Van Vleck tomaron unos años en ser incorporadas y aceptadas en el mundo científico, sólo hasta el año de 1962, Brian R. Judd e independientemente George S. Ofelt publicaron sus investigaciones realizadas acerca de las intensidades de absorción de los iones lantánidos, dando origen a lo que se conoce como la teoría de Judd-Ofelt, la cual permite el cálculo de las probabilidades de transición radiativas entre diferentes estados electrónicos, siendo posible predecir propiedades radiativas de gran interés en el campo tecnológico. A partir de la formulación de la teoría de Judd-Ofelt en 1962 y con la llegada de la invención del láser en esa misma década, han sido variadas las publicaciones acerca del uso de los iones lantánidos como dopantes en matrices tanto cristalinas como vítreas y sus aplicaciones en la fabricación de dispositivos ópticos. [4]

A comienzos de la década de 1990, el dopaje de una familia de vidrios sintéticos no óxidos había sido objeto de investigación debido su potencial uso en dispositivos ópticos de alta eficiencia; estos vidrios están compuestos a base de fluoruro de indio y son llamados vidrios fluoroindatos. Las propiedades espectroscópicas de estos vidrios han sido estudiadas inicialmente por Y. Messaddeq et al. al ser dopados con  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . [11,12]

En la Universidad Industrial de Santander se han realizado estudios relacionados con la caracterización óptica de vidrios fluoroindatos dopados con  $\text{Pr}^{3+}$  [13],  $\text{Nd}^{3+}$  [2,14],  $\text{Sm}^{3+}$  [13,15],  $\text{Eu}^{3+}$  [16],  $\text{Tb}^{3+}$  [17],  $\text{Dy}^{3+}$  [18],  $\text{Ho}^{3+}$  [19] y  $\text{Er}^{3+}$  [1,2]. En estas investigaciones, los análisis de las propiedades radiativas se han llevado a cabo mediante la interpretación de los correspondientes espectros de absorción con base en la teoría de Judd-Ofelt. También se han logrado obtener espectros de luminiscencia de vidrios fluoroindatos dopados con  $\text{Er}^{3+}$  [2] a través del uso de un sistema óptico para obtener espectros de emisión que fue ensamblado por el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la misma universidad [20], pero este sistema óptico actualmente no se encuentra en funcionamiento.

## 2. DISEÑO METODOLÓGICO

La Figura 3 muestra el esquema del diseño metodológico llevado a cabo para la realización del proyecto.



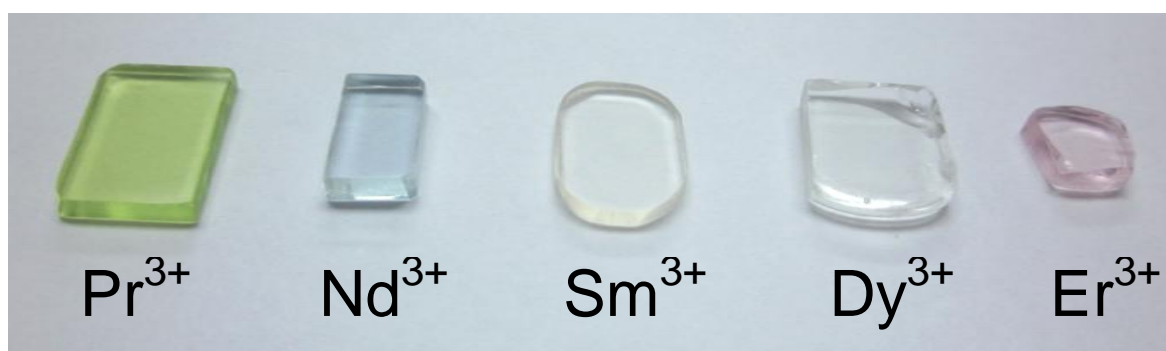
**Figura 3.** Esquema del diseño metodológico.

## 2.1 MUESTRAS

Se obtuvieron cinco muestras de vidrios fluoroindatos (Figura 4) con la siguiente composición molar (en %mol):



donde Ln=  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$



**Figura 4.** Muestras de vidrios fluoroindatos dopados con  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ .

Las muestras de vidrio fueron suministradas por el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos (GIMF) de la Universidad Industrial de Santander. En la Tabla 2 se registran los valores de la concentración del ion lantánido, el índice de refracción y el camino óptico correspondientes a cada vidrio; estos valores fueron proporcionados por el GIMF.

**Tabla 2.** Propiedades de las muestras de vidrio.

Vidrio	Concentración de Ln [mol/L]	Camino óptico [cm]	Índice de refracción
$\text{Pr}^{3+}$	0.647	0.210	1.49
$\text{Nd}^{3+}$	0.668	0.270	1.49
$\text{Sm}^{3+}$	0.686	0.185	1.49
$\text{Dy}^{3+}$	0.659	0.290	1.49
$\text{Er}^{3+}$	0.710	0.230	1.49

## 2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

**2.2.1 Espectrofotómetro.** Para el análisis de absorción UV/Vis de las muestras de vidrio se utilizó el espectrofotómetro Shimadzu/UV-2400PC (Figura 5) ubicado en el Laboratorio de Instrumentación Química de la Universidad Industrial de Santander. Sin embargo, el portacelda que posee este equipo para muestras líquidas (Figura 6) no es adecuado para el análisis de las muestras de vidrio, por lo que se debió diseñar un dispositivo que permitiera adaptar el portacelda para el análisis de este tipo de muestras.

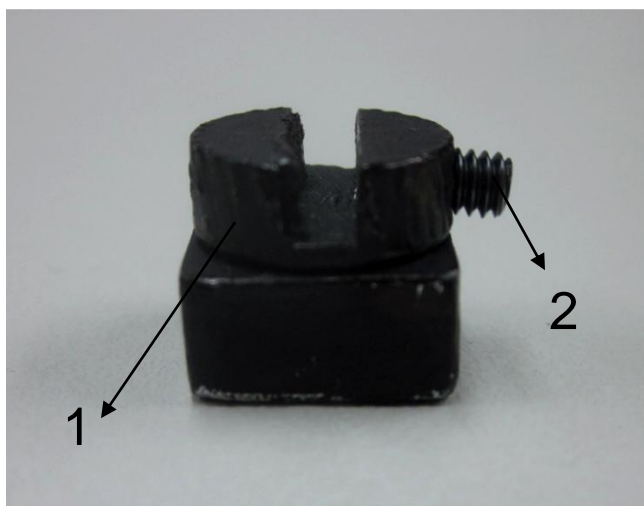


**Figura 5.** Espectrofotómetro Shimadzu/UV-2400PC.

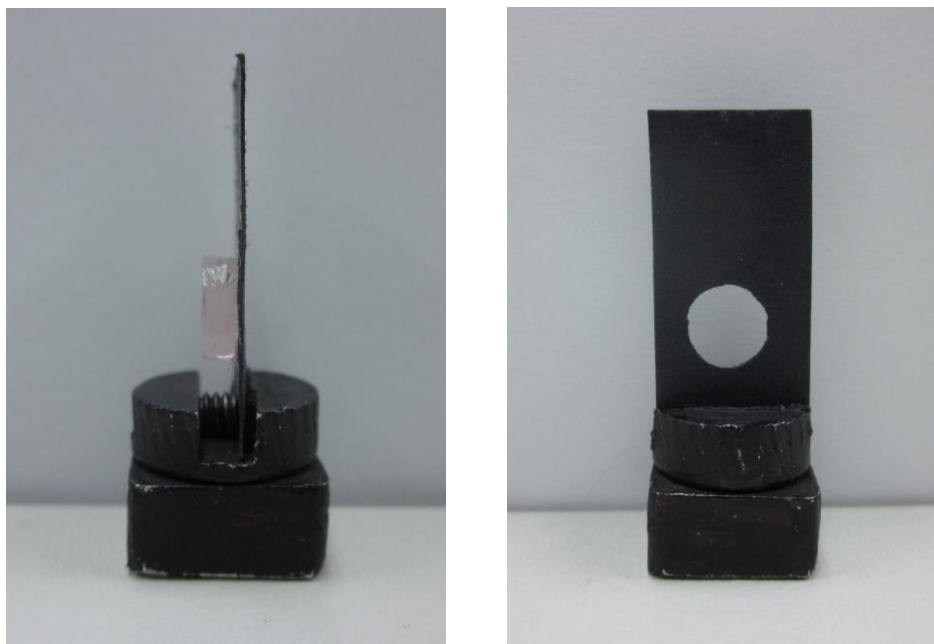


**Figura 6.** Portacelda del espectrofotómetro.

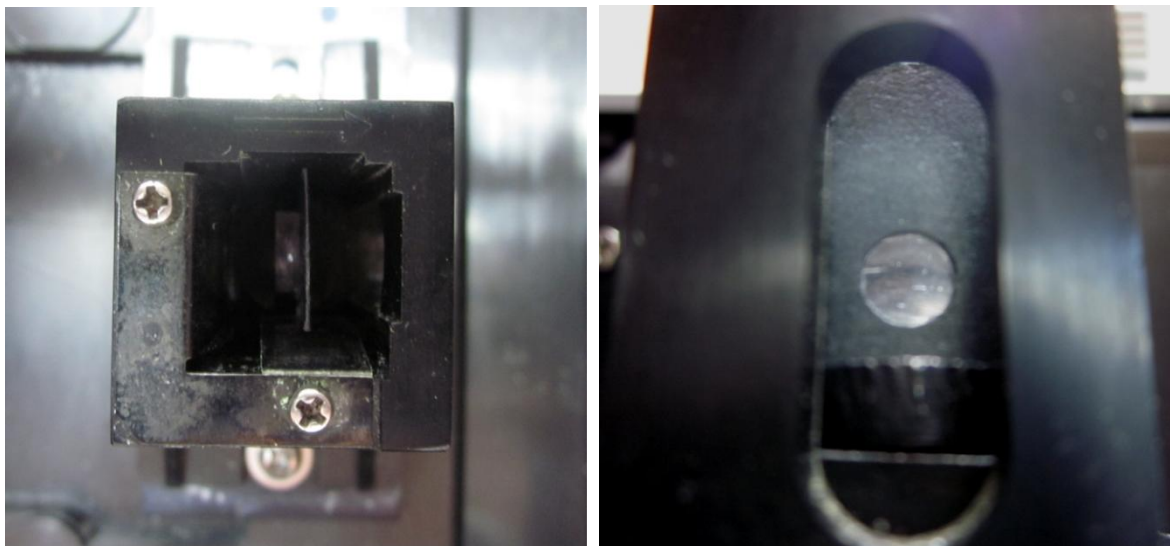
**2.2.1.1 Adaptación del portacelda.** La Figura 7 muestra el dispositivo diseñado para adaptar el portacelda del espectrofotómetro, donde 1 corresponde al lugar en el cual se sitúa la muestra y 2 es un tornillo usado para ajustar la muestra en 1. Debido a que las muestras de vidrio presentan geometrías irregulares y tamaños diferentes, se optó por soportarlas sobre una pieza de cartulina con un orificio circular para de esta manera generalizar para todas las muestras la superficie sobre la cual incide el haz de radiación. En la Figura 8 se puede observar una de las muestras de vidrio en el dispositivo diseñado y en la Figura 9 el conjunto dispositivo-muestra en el portacelda del espectrofotómetro.



**Figura 7.** Dispositivo para adaptar el portacelda.

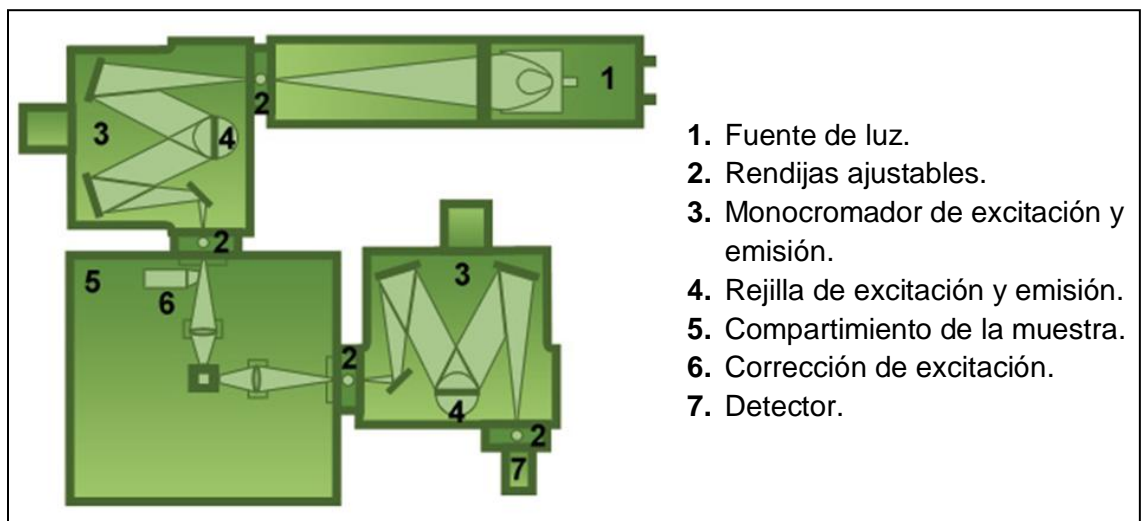
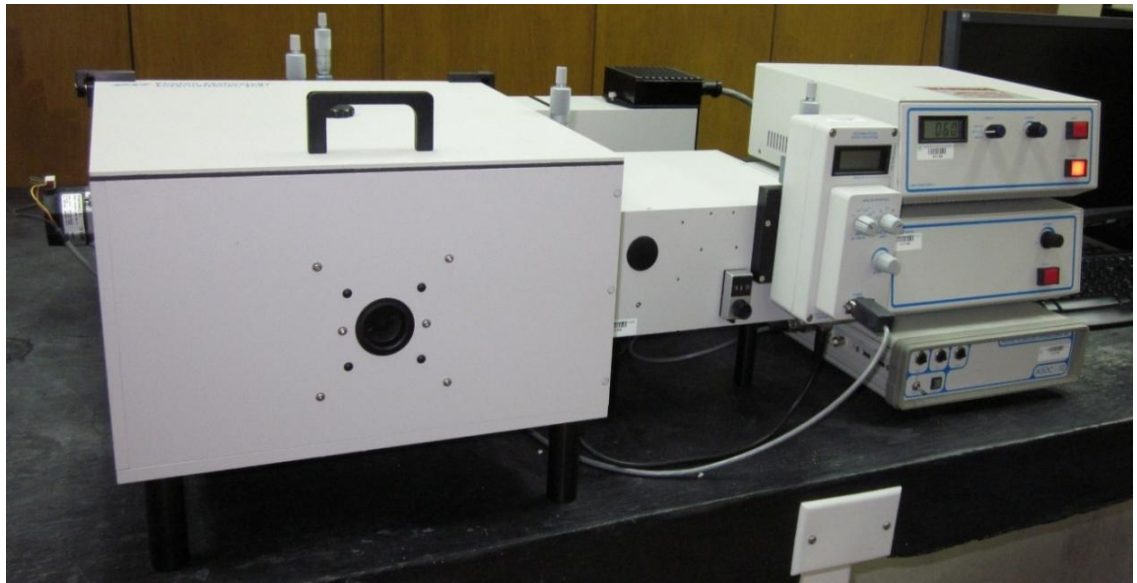


**Figura 8.** Muestra de vidrio en el dispositivo. Vista lateral (izquierda) y vista frontal (derecha).

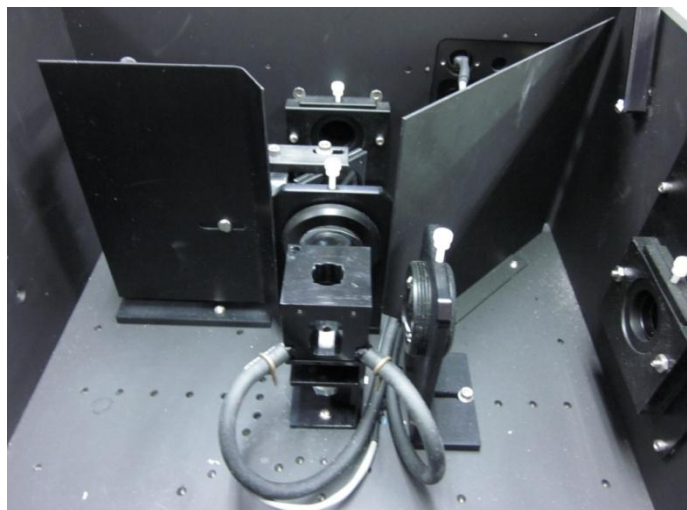


**Figura 9.** Conjunto dispositivo-muestra en el portacelda del espectrofotómetro.  
Vista superior (izquierda) y vista frontal (derecha).

**2.2.2 Espectrofluorímetro.** Para el análisis de luminiscencia UV/Vis de las muestras de vidrio se empleó el espectrofluorímetro Photon Technology International/QuantaMaster 40 (Figura 10) ubicado en el Laboratorio de Instrumentación Química de la Universidad Industrial de Santander. Como se observa en la Figura 11, el compartimiento de la muestra en el espectrofluorímetro posee un portacelda para muestras líquidas que, al igual que sucede para el espectrofotómetro, no es apropiado para el análisis de las muestras de vidrio y por tal motivo también se hizo necesaria su adaptación.

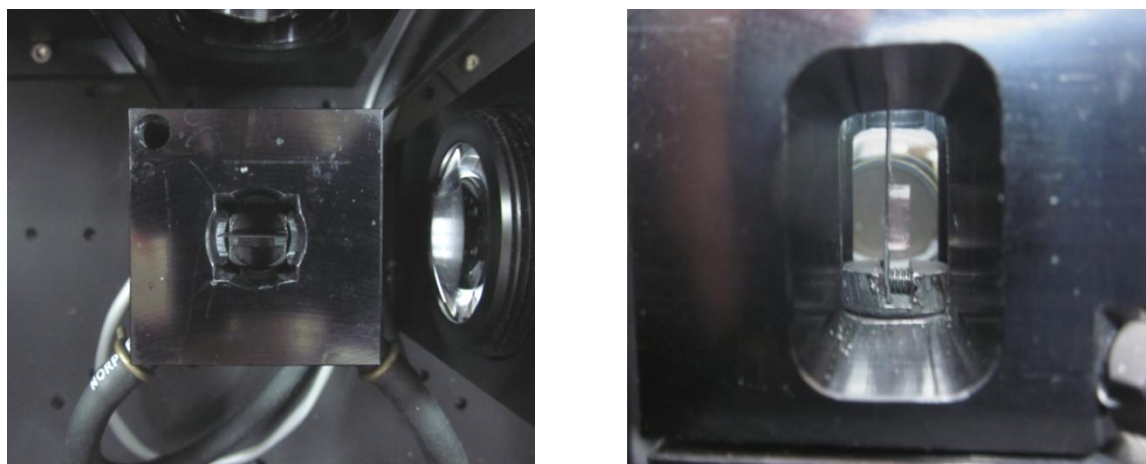


**Figura 10.** Espectrofluorímetro Photon Technology International/QuantaMaster 40. Fotografía (arriba) y diagrama esquemático (abajo).



**Figura 11.** Compartimiento de la muestra en el espectrofluorímetro.

**2.2.2.1 Adaptación del portacelda.** Debido a que el espacio para la celda de muestras líquidas en el portacelda del espectrofluorímetro es similar al del espectrofotómetro, la adaptación realizada se llevó a cabo usando el mismo dispositivo mostrado en la Sección 2.2.1.1. La Figura 12 muestra el conjunto dispositivo-muestra en el portacelda del espectrofluorímetro.



**Figura 12.** Conjunto dispositivo-muestra en el espectrofluorímetro. Vista superior (izquierda) y vista lateral (derecha).

## 2.3 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

**2.3.1 Espectros de absorción UV/Vis.** Los espectros de absorción UV/Vis para las cinco muestras de vidrio fueron tomados con una velocidad de escaneo de 0.14 nm/s, un ancho de rendija de 1 nm, un tamaño de paso de 0.05 nm y una temperatura ambiente de 291 K. El rango de escaneo establecido para cada muestra vítrea se registra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Rangos de escaneo para los espectros de absorción UV/Vis.

Vidrio	Rango de escaneo (nm)
Pi <sup>3+</sup>	418-620
Nd <sup>3+</sup>	319-837
Sm <sup>3+</sup>	337-573
Dy <sup>3+</sup>	330-850
Er <sup>3+</sup>	350-860

**2.3.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.** Para los cinco vidrios se obtuvieron los espectros de luminiscencia UV/Vis en modo emisión con una velocidad de escaneo de 0.05 nm/s, un tamaño de paso de 0.05 nm, un ancho de rendijas de excitación y emisión de 1 nm, y una temperatura ambiente de 291 K. Las longitudes de onda de excitación para cada vidrio fueron establecidas a partir de los máximos encontrados en los espectros de absorción UV/Vis. En la Tabla 4 se registran las longitudes de onda de excitación para las cuales se obtuvo señal de luminiscencia y sus respectivos rangos de observación; estos rangos fueron establecidos a partir de ensayos preliminares donde se determinó en que regiones se observaba señal de luminiscencia.

**Tabla 4.** Longitudes de onda de excitación y rangos de observación para los espectros de luminiscencia UV/Vis.

<b>Vidrio</b>	<b>Longitud de onda de excitación (nm)</b>	<b>Rango de observación (nm)</b>
Pr <sup>3+</sup>	442	452-730
	467	510-730
	479	
Nd <sup>3+</sup>	327	345-368
	346	369-368
	349	
	354	
	380	404-457
Sm <sup>3+</sup>	343	520-675
	360	
	373	520-725
	390	
	400	
	414	
	418	
	439	
	463	
	477	
	499	535-675
	525	
	560	577-675
Dy <sup>3+</sup>	337	435-620
	348	435-685
	363	
	386	
	425	
	452	460-685
	472	527-685

**Tabla 4** (Continuación)

<b>Vidrio</b>	<b>Longitud de onda de excitación (nm)</b>	<b>Rango de observación (nm)</b>
<b>Er<sup>3+</sup></b>	355	376-685
	359	
	363	
	376	396-685
	406	487-685
	441	
	449	
	486	505-685
	521	535-685
	540	635-685

## **2.4 ANÁLISIS DE ESPECTROS**

### **2.4.1 Espectros de absorción UV/Vis.**

**2.4.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** La asignación de las transiciones electrónicas correspondientes a las bandas observadas en los espectros de absorción UV/Vis, se realizó a partir de la comparación de la posición de las bandas obtenidas para cada vidrio con los niveles de energía reportados para los iones Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup> por Carnall et al. [7].

#### **2.4.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.**

Inicialmente se obtuvo para cada vidrio la fuerza de oscilador experimental de cada transición electrónica a partir del área de su respectiva banda de absorción y el uso de la Ecuación (1) descrita en la Sección 1.1.3. Para las transiciones que presentan solapamiento en una misma banda y además no fue posible realizar un proceso de deconvolución adecuado, la fuerza de oscilador corresponde al conjunto de las transiciones involucradas.

Luego, estos valores de la fuerza de oscilador experimental se relacionaron con la fuerza de oscilador calculada (Ecuación (2), Sección 1.1.3), utilizando los elementos de matriz ( $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$ ) y las fuerzas de línea de dipolo magnético ( $S_{dm}$ ) registrados para cada ion en el Anexo A. A partir de esta relación se estableció para cada vidrio un sistema de ecuaciones con tres incógnitas ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) que se resolvió haciendo uso del método de ajuste de mínimos cuadrados.

#### **2.4.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.**

**2.4.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** La asignación de las transiciones electrónicas correspondientes a las bandas observadas en los espectros de luminiscencia UV/Vis, se realizó a partir de la comparación de la posición de las bandas obtenidas para cada vidrio con los niveles de energía reportados para los iones  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  por Carnall et al. [7].

**2.4.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt.** Para las transiciones electrónicas identificadas en los espectros de luminiscencia UV/Vis de cada vidrio, se calculó la probabilidad de emisión espontánea utilizando la Ecuación (5) (Sección 1.1.3) con los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt obtenidos de la

Sección 2.4.1.2, y los valores de los elementos de matriz ( $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$ ) y las fuerzas de línea de dipolo magnético ( $S_{dm}$ ) registrados para cada ion en el Anexo B. Para las bandas asignadas a más de una transición el valor de  $A$  se calculó como la suma de las contribuciones individuales de cada transición.

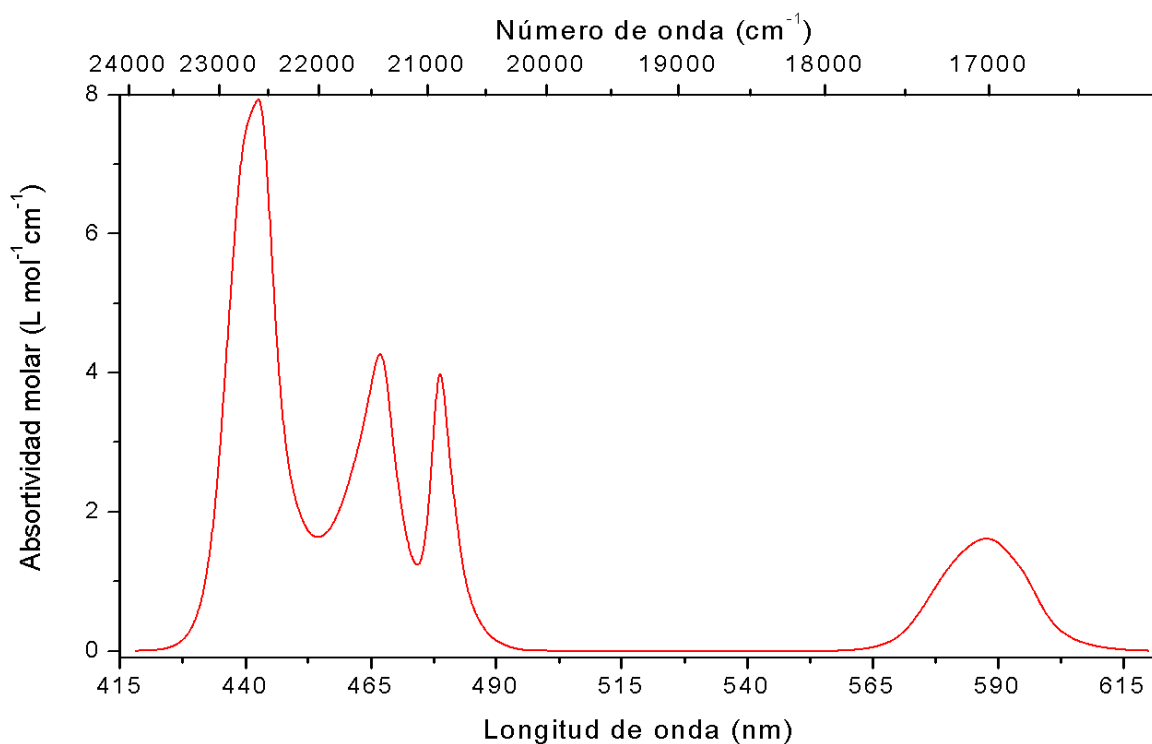
Las probabilidades de emisión espontánea calculadas para las diferentes transiciones electrónicas (o conjunto de transiciones electrónicas) se compararon con las bandas correspondientes a estas transiciones en los espectros de luminiscencia.

**2.4.4 Aplicaciones en la fotónica.** A partir del análisis de la longitud de onda e intensidad de las bandas obtenidas en los espectros de absorción y en los espectros de luminiscencia, y teniendo en cuenta lo descrito en la Sección 1.1.5, se establecieron las posibles aplicaciones de estos vidrios en dispositivos fotónicos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Pr<sup>3+</sup>

**3.1.1 Espectro de absorción UV/Vis.** En la Figura 13 se muestra el espectro de absorción (en unidades de absortividad molar) obtenido para el vidrio fluorindato dopado con Pr<sup>3+</sup>.



**Figura 13.** Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluorindato dopado con Pr<sup>3+</sup>.

**3.1.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las bandas obtenidas en el espectro de absorción UV/Vis se deben a transiciones desde el estado fundamental  $^3H_4$  a varios estados excitados del  $Pr^{3+}$ . Las transiciones electrónicas asignadas, sus longitudes de onda y números de onda se registran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluoroindato dopado con  $Pr^{3+}$ .

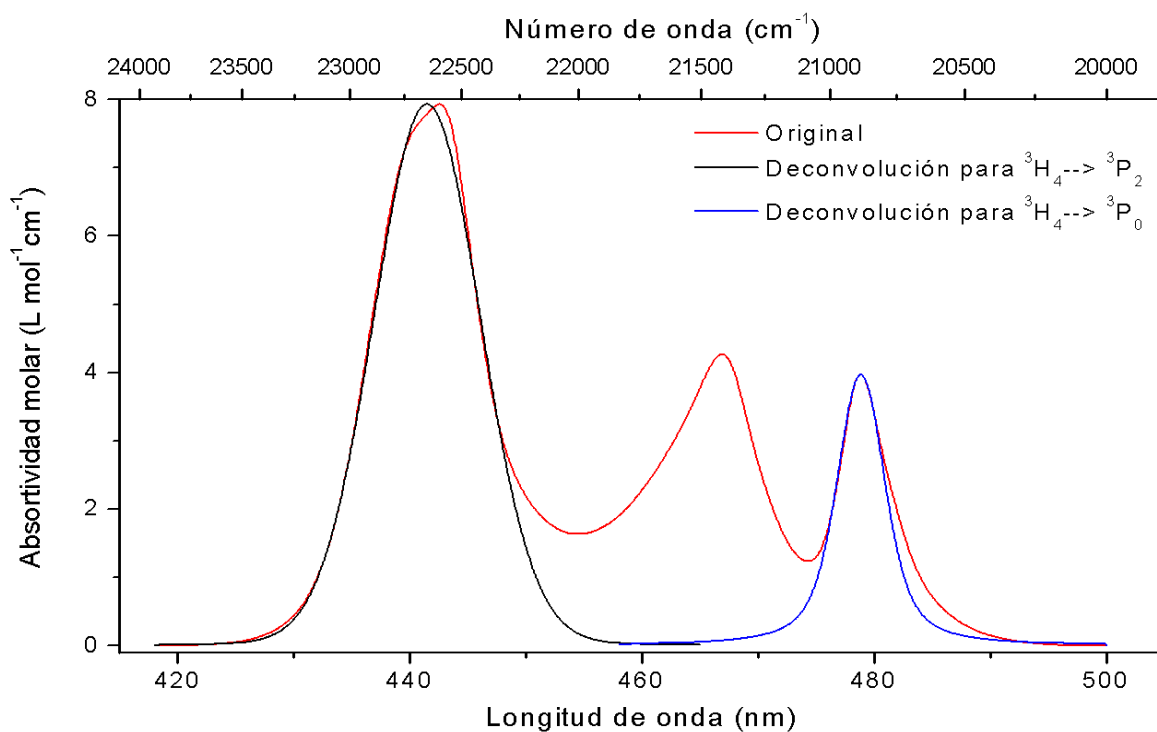
Transición $^3H_4 \rightarrow$	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $cm^{-1}$ )
$^3P_2$	442	22624
$^1I_6, ^3P_1$	467	21413
$^3P_0$	479	20877
$^1D_2$	588	17007

La banda en 467 nm es asignada al solapamiento de las transiciones  $^3H_4 \rightarrow ^1I_6$  y  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ , para las cuales se reporta una diferencia de energía en número de onda de  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  [7].

El color amarillo-verde que presenta el vidrio fluoroindato dopado con  $Pr^{3+}$  (Figura 4, Sección 2.1) se atribuye a la intensidad de la transición  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$  correspondiente a la absorción en 442 nm (violeta-azul).

**3.1.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.** La superposición que se observa entre las bandas asignadas a las transiciones  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow ({}^1\text{I}_6, {}^3\text{P}_1)$  y  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$  no permite obtener un buen cálculo del área de cada banda para la determinación de los parámetros de intensidad, por lo que se optó por hallar las respectivas áreas a partir de un proceso de deconvolución de las bandas superpuestas.

En la Figura 14 se muestra la deconvolución realizada para la región de 418 a 500 nm del espectro de absorción UV/Vis. Las bandas en 442 y 479 nm que corresponden a transiciones únicas, se ajustaron a funciones de Voigt, mientras que la banda en 467 nm compuesta por dos transiciones se halló por sustracción al espectro original de las curvas de Voigt ajustadas. Es posible observar que el ajuste realizado a las bandas de las transiciones  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$  y  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$  ofrece una buena aproximación para el cálculo de las respectivas áreas.



**Figura 14.** Deconvolución de las bandas obtenidas en 442, 467 y 479 nm.

La Tabla 6 muestra la fuerza de oscilador experimental ( $F_{\text{exp}}$ ) y calculada ( $F_{\text{cal}}$ ) para las respectivas transiciones electrónicas, el valor de la raíz cuadrática media (RMS) para el ajuste realizado y los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) obtenidos para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .

**Tabla 6.**  $F_{\text{exp}}$  y  $F_{\text{cal}}$  para las transiciones de absorción, RMS, y  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .

Transición $^3\text{H}_4 \rightarrow$	Baricentro ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_{\text{exp}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{\text{cal}}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$^3\text{P}_2$	22656	20.45	20.04
$^1\text{I}_6, ^3\text{P}_1$	21595	11.19	10.83
$^3\text{P}_0$	20911	4.76	5.19
$^1\text{D}_2$	17037	4.41	6.03
<b>RMS</b>	$1.76 \times 10^{-6}$		
<b><math>\Omega_2</math> (<math>\times 10^{-20} \text{ cm}^2</math>)</b>	$23.75 \pm 85.82$		
<b><math>\Omega_4</math> (<math>\times 10^{-20} \text{ cm}^2</math>)</b>	$8.98 \pm 2.95$		
<b><math>\Omega_6</math> (<math>\times 10^{-20} \text{ cm}^2</math>)</b>	$38.40 \pm 3.52$		

A partir de la Tabla 6 se puede observar que las fuerzas de oscilador calculadas presentan similitud con las fuerzas de oscilador experimental, obteniéndose un RMS con un valor menor comparado con las fuerzas de oscilador para cada transición. Sin embargo, en cuanto a los parámetros de intensidad el error estándar obtenido para  $\Omega_2$  ( $\pm 85.82$ ) ofrece poca fiabilidad en el valor de este parámetro y por ende pueden no llegar a predecir adecuadamente las probabilidades de emisión radiativas.

En la Tabla 7 se registran los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt reportados en la literatura para el  $\text{Pr}^{3+}$  en otras matrices vítreas, incluyendo los valores obtenidos para el vidrio estudiado en el presente trabajo.

**Tabla 7.** Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con  $\text{Pr}^{3+}$ .

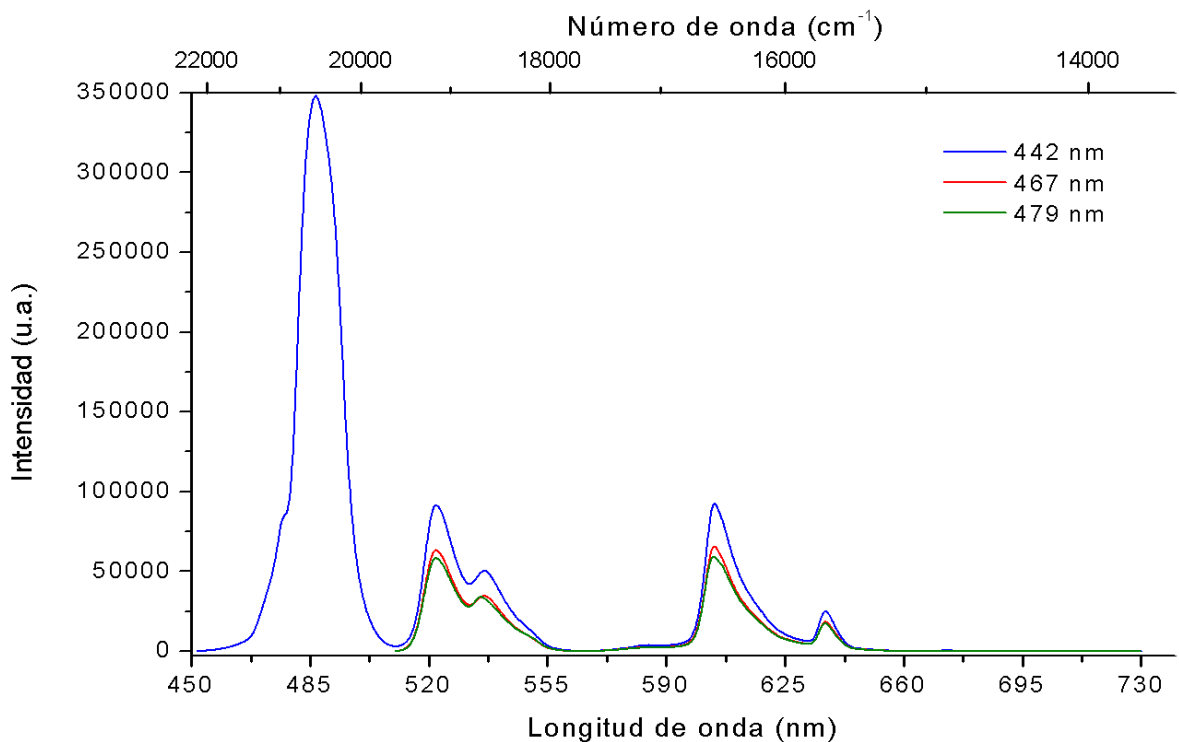
Composición del vidrio (%mol)	$\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$			Referencia
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
75NaPO <sub>3</sub> -24BaF <sub>2</sub> -1PrF	-0.14 $\pm 3.24$	6.13 $\pm 3.57$	5.76 $\pm 1.32$	[21]
35.4InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 12BaF <sub>2</sub> -2GdF <sub>3</sub> -2NaF-0.6PrF <sub>3</sub>	-10.06	12.57	43.89	[13]
38InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> - 2GdF <sub>3</sub> -2NaF-2PrF <sub>3</sub>	23.75 $\pm 85.82$	8.98 $\pm 2.95$	38.40 $\pm 3.52$	[Presente trabajo]

Si se comparan los diferentes parámetros de intensidad, se encuentra que el parámetro  $\Omega_2$  para los tres vidrios no presenta un valor fiable, ya que un valor negativo como el reportado en [21] y [13] no posee un significado físico en estos parámetros; y aunque el valor de  $\Omega_2$  obtenido en el presente trabajo es positivo, no representa fiabilidad a causa de su amplio error estándar.

Estas inconsistencias son atribuidas a la cercanía presentada entre las configuraciones  $4f^N$  y  $4f^{N-1}5d$  en los iones  $\text{Pr}^{3+}$ , lo cual discrepa con la teoría de Judd-Ofelt que asume una brecha de energía entre estas configuraciones lo suficientemente grande para no afectar las intensidades de las transiciones en la configuración  $4f^N$  [4]. En solución a esto se han propuesto varias modificaciones a la teoría de Judd-Ofelt que eliminan el problema del  $\Omega_2$  negativo y disminuyen los

errores estándar [4,22]. Pero aun así se ha encontrado que la aplicación de estas teorías modificadas no predice adecuadamente las probabilidades de emisión radiativas para las transiciones de luminiscencia [23,24].

**3.1.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.** En la Figura 15 se muestran superpuestos los espectros de luminiscencia correspondiente a las longitudes de onda de excitación establecidas para el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  (442, 467 y 479 nm). En el Anexo C se puede observar por separado el espectro de luminiscencia obtenido para cada longitud de onda de excitación.



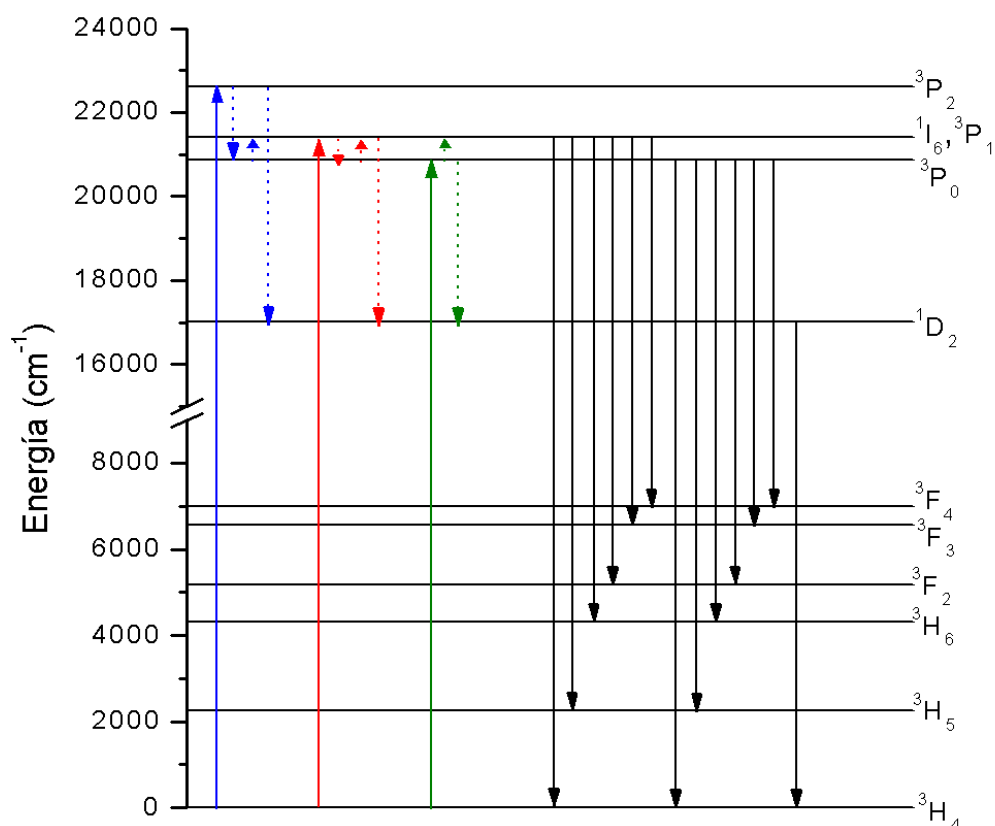
**Figura 15.** Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .

**3.1.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia se registran en la Tabla 8. La longitud de onda máxima y el número de onda máximo para cada banda son valores promedios tomados a partir de las mismas bandas en los diferentes espectros de luminiscencia.

**Tabla 8.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^1I_6, ^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	487	20534
$^1I_6, ^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	522 537	19157 18622
$^1I_6, ^3P_1 \rightarrow ^3H_6$ $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ $^1I_6, ^3P_1 \rightarrow ^3F_2$	585 604	17094 16556
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	637	15699
$^1I_6, ^3P_1 \rightarrow ^3F_3$ $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ $^1I_6, ^3P_1 \rightarrow ^3F_4$	673 694	14859 14409
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	720	13889

La Figura 16 esquematiza los procesos de luminiscencia observados en el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  a través de un diagrama de niveles de energía construido a partir de los niveles energéticos identificados en las transiciones de absorción (Tabla 5) y de luminiscencia (Tabla 8).



**Figura 16.** Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion Pr<sup>3+</sup> en el vidrio fluorindato.

Se puede observar en la Figura 16 que para las transiciones de absorción correspondientes a las diferentes longitudes de onda de excitación, los respectivos procesos no radiativos conducen a la población de los mismos niveles, <sup>1</sup>I<sub>6</sub> + <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> y <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, a partir de los cuales se presentan las transiciones de emisión radiativas.

Debido a que la diferencia de energía entre los niveles <sup>3</sup>P<sub>0</sub> y <sup>1</sup>D<sub>2</sub> es de ~ 4000 cm<sup>-1</sup> y la energía fonónica del vidrio es de ~ 500 cm<sup>-1</sup>, es poco probable una relajación no radiativa hasta el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, lo que indica una poca contribución de la emisión <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> a la banda en 604 nm.

Las transiciones de luminiscencia observadas desde  ${}^1I_6+{}^3P_1$ , se deben a la población de estos niveles desde el nivel  ${}^3P_0$  por efecto de la temperatura (termalización) a causa de la proximidad presentada entre la energía fonónica del vidrio ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) y la diferencia de energía de los niveles  ${}^1I_6+{}^3P_1$  y  ${}^3P_0$  ( $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$ ). Este fenómeno ya ha sido reportado en otras matrices vítreas de similares energías fonónicas, consiguiéndose a bajas temperaturas la desaparición de las bandas correspondientes a las transiciones desde  ${}^1I_6+{}^3P_1$  [24,25].

**3.1.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt.** En la Tabla 9 se muestran las probabilidades de emisión espontánea  $A$  calculadas para las transiciones electrónicas identificadas en los espectros de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .

Al comparar las probabilidades de emisión espontánea con las bandas obtenidas en los espectros de luminiscencia se puede observar que para la banda en 637 nm se obtiene la mayor probabilidad de emisión siendo esta banda una de las que presentan la menor intensidad en los espectros. Para la banda en 487 nm que exhibe la mayor intensidad en el espectro de luminiscencia, se obtiene una probabilidad de emisión cercana a la banda en 604 nm, lo cual está muy alejado a lo obtenido experimentalmente. Es importante notar que para la transición  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$  la probabilidad de emisión calculada es nula, lo cual se puede interpretar como una transición que tiene poca probabilidad de ocurrir, sin embargo, la banda correspondiente a esta transición muestra una intensidad considerable frente a otras transiciones que presentan probabilidades de emisión calculadas mucho mayores.

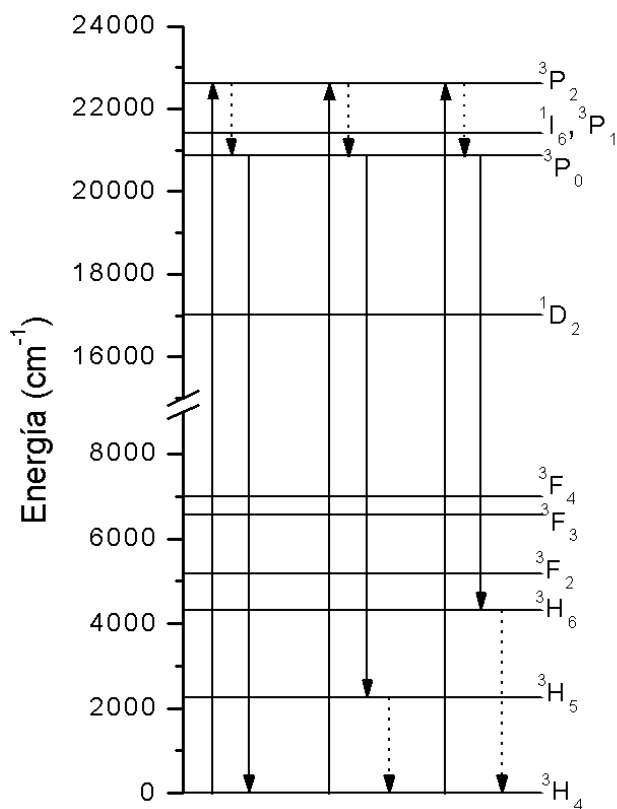
**Tabla 9.** Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con Pr<sup>3+</sup>.

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ (cm <sup>-1</sup> )	A (s <sup>-1</sup> )
<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	487	20534	40370
<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	522	19157	30049
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	537	18622	0
<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	585	17094	17310
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub> <sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	604	16556	52839
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	637	15699	57913
<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	673	14859	35832
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> F <sub>3</sub> <sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	694	14409	16961
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	720	13889	5537

Estas diferencias presentadas entre la teoría de Judd-Ofelt y el experimento se pueden deber al problema mencionado en la determinación de los parámetros de intensidad sobre la cercanía entre las configuraciones 4f<sup>N</sup> y 4f<sup>N-1</sup>5d en el ion Pr<sup>3+</sup> (Sección 3.1.1.2). Sin embargo, una de las dificultades de mayor relevancia es que esta teoría no tiene en cuenta los procesos no radiativos que compiten con los procesos radiativos en la relajación de los diferentes estados excitados.

Incompatibilidades con las predicciones realizadas por la teoría de Judd-Ofelt para el Pr<sup>3+</sup> también han sido reportadas en otras matrices vítreas [23,26,27]

**3.1.4 Aplicaciones en la fotónica.** La Figura 17 muestra algunos posibles esquemas láser establecidos para el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figura 17.** Esquemas láser para el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ .

El primer esquema corresponde a la excitación de los electrones desde el nivel  $^3\text{H}_4$  hasta  $^3\text{P}_2$ , seguida de una relajación no radiativa hasta el nivel  $^3\text{P}_0$  y posteriormente una transición radiativa hasta el nivel  $^3\text{H}_4$  (487 nm). La inversión de población entre los niveles  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{P}_0$ , se ve favorecida debido a la alta probabilidad de la transición  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  con respecto a la transición  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$  como se observa en el espectro de absorción (Figura 13), lo que indica que la velocidad de la transición  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  es mayor a la de la transición de emisión  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,

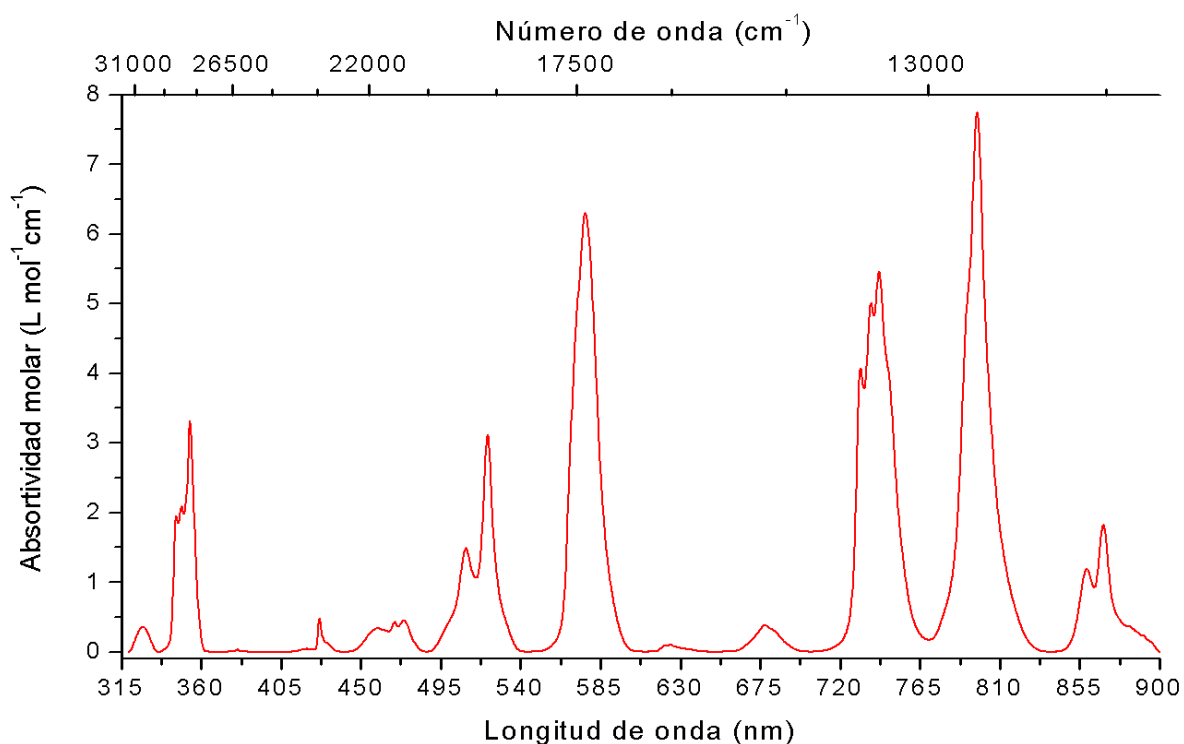
aumentándose de esta manera la población en el nivel  $^3P_0$  con respecto al nivel  $^3H_4$ .

El segundo y tercer esquema láser se establecen a partir de la excitación desde el nivel  $^3H_4$  hasta el nivel  $^3P_2$ , seguido de una relajación no radiativa hasta el nivel  $^3P_0$  a partir del cual ocurre una transición radiativa hasta  $^3H_5$  (537 nm) para el segundo esquema y una transición radiativa hasta  $^3H_6$  (604 nm) para el tercer esquema, y finalmente una relajación no radiativa hasta el nivel  $^3H_4$ . La inversión de población en estos dos esquemas se facilita debido a que los niveles  $^3H_5$  y  $^3H_6$  no corresponden al estado fundamental de  $Pr^{3+}$ , y al momento del bombeo (excitación) estos niveles se encuentran despoblados.

Para aumentar la población del nivel  $^3P_0$  y por ende las intensidades de las emisiones desde este nivel, se deberá trabajar a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente y así evitar la población de los niveles  $^1I_6+^3P_1$ .

## **3.2 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON $Nd^{3+}$**

**3.2.1 Espectro de absorción UV/Vis.** En la Figura 18 se muestra el espectro de absorción (en unidades de absortividad molar) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Nd^{3+}$ .



**Figura 18.** Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con Nd<sup>3+</sup>.

**3.2.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las bandas obtenidas en el espectro de absorción UV/Vis (Figura 18) se deben a transiciones desde el estado fundamental  $^4I_{9/2}$  a varios estados excitados del Nd<sup>3+</sup>. Las transiciones electrónicas asignadas, sus longitudes de onda y números de onda se registran en la Tabla 10.

La tonalidad azul que presenta el vidrio fluoroindato dopado con Nd<sup>3+</sup> (Figura 4, Sección 2.1) se atribuye a la intensidad de la banda de absorción en 576 nm (amarillo) correspondiente a las transiciones  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ .

**Tabla 10.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluorindato dopado con Nd<sup>3+</sup>.

Transición $^4I_{9/2} \rightarrow$	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ (cm <sup>-1</sup> )
$^2L_{17/2}, ^4D_{7/2}, ^2I_{13/2}$	327	30581
$^2L_{15/2}, ^4D_{1/2}$	346	28902
$^2I_{11/2}, ^4D_{5/2}$	349	28653
$^4D_{3/2}$	354	28249
$^2P_{3/2}$	380	26316
$^2D_{5/2}$	420	23809
$^2P_{1/2}$	427	23419
$^4G_{11/2}$	460	21739
$^2D_{3/2}, ^2G_{9/2}$	469	21322
$^2K_{15/2}$	474	21097
$^4G_{9/2}$	509	19646
$^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}$	522	19157
$^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$	576	17361
$^2H_{11/2}$	624	16026
$^4F_{9/2}$	678	14749
$^4S_{3/2}, ^4F_{7/2}$	742	13477
$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$	797	12547
$^4F_{3/2}$	868	11521

Debido a la gran proximidad presentada entre algunos de los niveles de energía del Nd<sup>3+</sup> se puede observar que hay máximos de absorción a los cuales se atribuyen más de una transición. En el caso de la banda correspondiente a las transiciones  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  y  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ , y también para la banda de la transición  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ , se presenta un número de máximos mayor al número de transiciones

asignadas, lo cual se presume que es debido al fenómeno de desdoblamiento Stark, ya que no se reportan niveles de energía cercanos que presenten transiciones en el rango de las longitudes de onda de estas bandas.

**3.2.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.** La Tabla 11 muestra la fuerza de oscilador experimental ( $F_{exp}$ ) y calculada ( $F_{cal}$ ) para las respectivas transiciones electrónicas, el valor de la raíz cuadrática media (RMS) para el ajuste realizado y los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) obtenidos para el vidrio fluoroindato dopado con  $Nd^{3+}$ .

**Tabla 11.**  $F_{exp}$  y  $F_{cal}$  para las transiciones de absorción, RMS, y  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con  $Nd^{3+}$ .

Transición $^4I_{9/2} \rightarrow$	Baricentro ( $cm^{-1}$ )	$F_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$^2L_{17/2}, ^4D_{7/2}, ^2I_{13/2}$	30563	0.87	0.31
$^2L_{15/2}, ^4D_{1/2}, ^2I_{11/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{3/2}$	28471	7.56	7.85
$^2P_{3/2}$	26300	0.02	0.03
$^2D_{5/2}, ^2P_{1/2}$	23420	0.38	0.40
$^4G_{11/2}, ^2D_{3/2}, ^2G_{9/2}, ^2K_{15/2}$	21466	1.38	0.95
$^4G_{9/2}, ^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}$	19369	5.16	3.85
$^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$	17331	9.48	9.58
$^2H_{11/2}$	15958	0.11	0.13
$^4F_{9/2}$	14731	0.43	0.49
$^4S_{3/2}, ^4F_{7/2}$	13496	6.04	6.50
$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$	12531	6.02	5.85
$^4F_{3/2}$	11520	1.29	1.57

**Tabla 11** (Continuación)

<b>RMS</b>	$0.54 \times 10^{-6}$
$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$1.80 \pm 0.26$
$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$2.95 \pm 0.24$
$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$4.86 \pm 0.35$

Se observa que la mayoría de los valores calculados de las fuerzas de oscilador son cercanos a los experimentales, lo cual se refleja en el valor del RMS al presentar un orden de magnitud similar a las fuerzas de oscilador. En cuanto a los parámetros de intensidad, estos exhiben un buen grado de fiabilidad debido a sus bajos errores estándar.

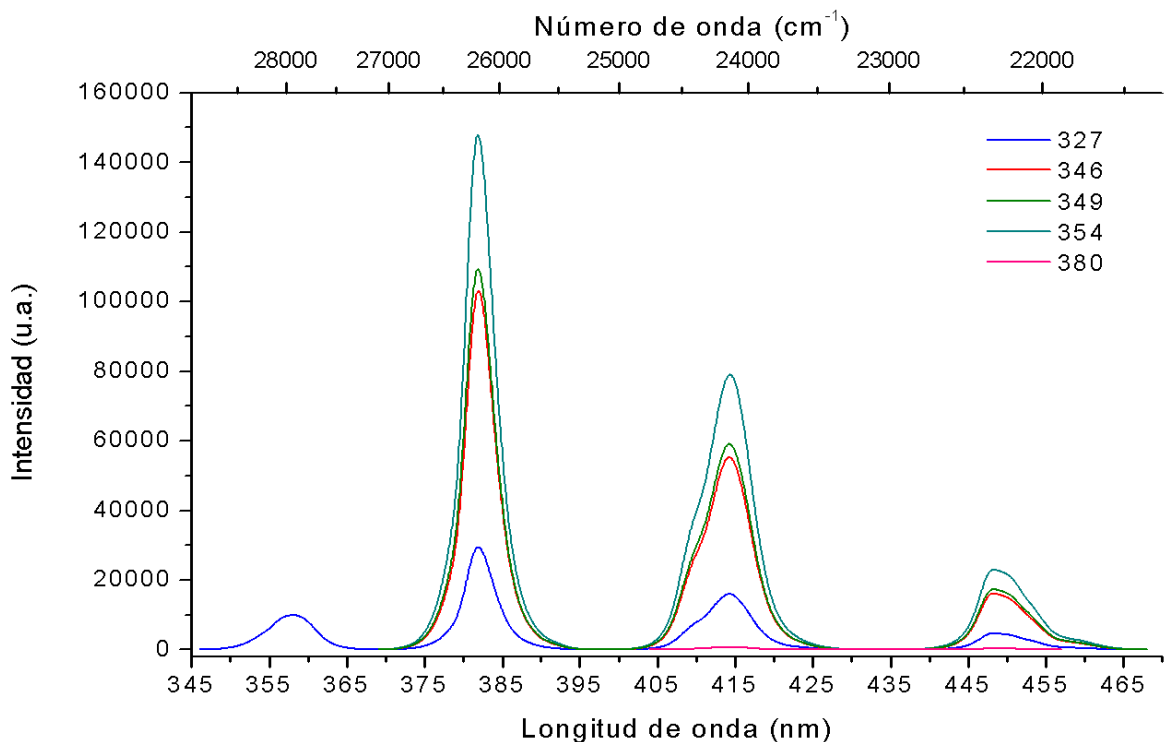
En la Tabla 12 se registran los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt obtenidos en el presente trabajo para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$  y los reportados para otras matrices vítreas dopadas con el mismo ion.

**Tabla 12.** Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con  $\text{Nd}^{3+}$ .

Composición del vidrio (%mol)	$\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$			Referencia
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
$68\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}2\text{Nd}_2\text{O}_3$	5.59	6.15	8.05	[28]
$79.25\text{TeO}_2\text{-}20\text{BaCl}\text{-}0.75\text{Nd}_2\text{O}_3$	4.46	5.40	4.13	[29]
$38\text{InF}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}16\text{BaF}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}2\text{GdF}_3\text{-}2\text{NaF}\text{-}2\text{NdF}_3$	1.21	2.54	4.19	[30]
$38\text{InF}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}16\text{BaF}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}2\text{GdF}_3\text{-}2\text{NaF}\text{-}2\text{NdF}_3$	1.80 $\pm 0.26$	2.95 $\pm 0.24$	4.86 $\pm 0.35$	[Presente trabajo]

Se observa que los valores de los parámetros de intensidad varían para las diferentes matrices, observándose valores similares para los vidrios de igual composición ([30] y [Presente trabajo]).

**3.2.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.** Los espectros de luminiscencia correspondiente a las longitudes de onda de excitación a las cuales se observó señal de luminiscencia para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$  (327, 346, 349, 354 y 380 nm) son mostrados en la Figura 19. En el Anexo D se puede observar por separado el espectro de luminiscencia obtenido para cada longitud de onda de excitación.



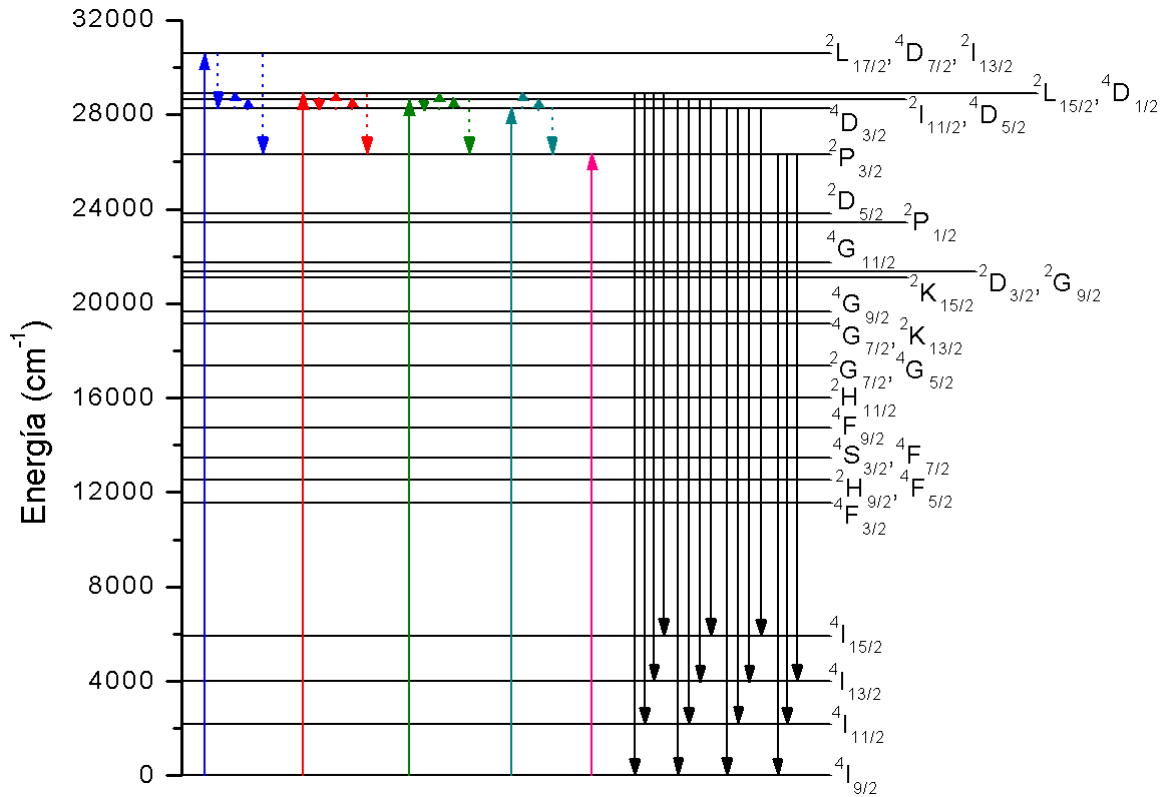
**Figura 19.** Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$ .

**3.2.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia se registran en la Tabla 13. La longitud de onda máxima y el número de onda máximo para cada banda, son valores promedios tomados a partir de las mismas bandas en los diferentes espectros de luminiscencia.

**Tabla 13.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con Nd<sup>3+</sup>.

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ (cm <sup>-1</sup> )
${}^2L_{15/2}, {}^4D_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ${}^2I_{11/2}, {}^4D_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	358	27933
${}^2L_{15/2}, {}^4D_{1/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^2I_{11/2}, {}^4D_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	382	26178
${}^2L_{15/2}, {}^4D_{1/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ${}^2I_{11/2}, {}^4D_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	414	24154
${}^2L_{15/2}, {}^4D_{1/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ${}^2I_{11/2}, {}^4D_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	448	22321

La Figura 20 esquematiza los procesos de luminiscencia observados en el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$  a través de un diagrama de niveles de energía construido a partir de los niveles energéticos identificados en las transiciones de absorción (Tabla 10) y de luminiscencia (Tabla 13).



**Figura 20.** Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion  $\text{Nd}^{3+}$  en el vidrio fluorindato.

Para cada longitud de onda de excitación se observan las respectivas transiciones no radiativas que tienen lugar antes de que ocurran las transiciones de luminiscencia. Para la longitud de onda de excitación en 380 nm se presentan únicamente dos transiciones,  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  y  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , las cuales corresponden en el espectro de luminiscencia a las bandas ubicadas en 414 y 448 nm respectivamente.

A partir de un análisis de las energías de cada nivel, las bandas de luminiscencia obtenidas (a excepción del espectro para la longitud de onda de excitación en 380 nm) se pueden atribuir principalmente a transiciones desde los niveles  $^4D_{3/2}$  y  $^2P_{3/2}$ , sin embargo no se descarta una contribución, posiblemente de baja intensidad, de ciertas transiciones desde  $^2L_{15/2}+^4D_{1/2}$  y  $^2I_{11/2}+^4D_{5/2}$  debido a una eventual población de estos niveles por termalización desde el nivel  $^4D_{3/2}$  a causa de la similitud entre la energía fonónica del vidrio ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) y la brecha energética existente entre los niveles  $^4D_{3/2}$  y  $^2I_{11/2}+^4D_{5/2}$  ( $\sim 400$ ), y,  $^4D_{3/2}$  y  $^2L_{15/2}+^4D_{1/2}$  ( $650 \text{ cm}^{-1}$ ).

Si se observa el espectro de absorción y las fuerzas de oscilador para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$  (Sección 3.2.1), la transición  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  presenta una muy baja probabilidad de transición, por lo que es posible que la transición de emisión  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  también sea poco probable y por ende su contribución en la intensidad de la banda de luminiscencia obtenida en 382 nm sea poca. La baja intensidad de luminiscencia de esta transición ha sido comprobada en vidrios fluorozirconados (energías fonónicas similares a los vidrios fluoroindatos) [31].

La ausencia de transiciones radiativas a partir de niveles inferiores al nivel  $^2P_{3/2}$  se atribuye a la pequeña brecha energética existente entre los diferentes niveles vecinos comprendidos en la región de 11000 a 24000  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual favorece una relajación no radiativa desde  $^2D_{5/2}$  hasta  $^4F_{3/2}$ .

**3.2.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt.** Debido a que no se reportan los elementos de matriz para las transiciones desde los niveles  $^2L_{15/2}$ ,  $^4D_{1/2}$ ,  $^2I_{11/2}$ ,  $^4D_{5/2}$  y  $^4D_{3/2}$  [5], sólo se calculan las probabilidades de emisión espontánea  $A$  para las transiciones electrónicas  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  y  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  correspondientes a las bandas de luminiscencia obtenidas para la longitud de onda de excitación en

380 nm. En la Tabla 14 se registran las probabilidades de emisión espontánea calculadas para dichas transiciones.

**Tabla 14.** Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia ( $\lambda_{\text{excitación}}=380$  nm) del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$ .

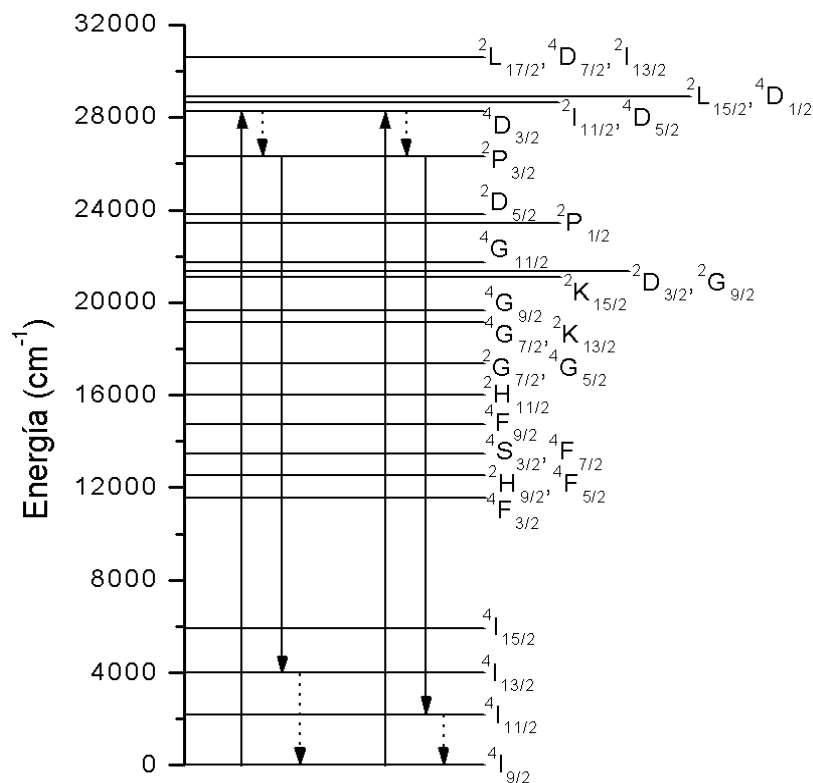
Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	A ( $\text{s}^{-1}$ )
${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	414	24154	371
${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	448	22321	282

Al comparar los valores obtenidos de  $A$  con el espectro de luminiscencia para la longitud de onda de excitación en 380 nm se observa que la banda más intensa corresponde a la transición de mayor probabilidad de emisión calculada. Sin embargo, al realizar una relación de áreas entre las dos bandas ( ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} / {}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ) se obtiene un valor de  $\sim 2.4$ , a diferencia de lo obtenido aplicando la teoría de Judd-Ofelt,  $\sim 1.3$  ( $371/282$ ). Esto se debe a que experimentalmente también se presentan transiciones no radiativas las cuales afectan las intensidades de luminiscencia; por ejemplo, si ciertas transiciones no radiativas son más probables que la transición  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , la intensidad de luminiscencia para esta transición se verá disminuida y por ende se aumentará la relación  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} / {}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , como es posible que ocurra en este caso.

Por lo anterior, para las transiciones de luminiscencia  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  y  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  a partir de la excitación hasta el nivel  ${}^2\text{P}_{3/2}$ , las predicciones de la teoría de Judd-Ofelt ofrecen una buena aproximación en las probabilidades de emisión espontánea.

**3.2.4 Aplicaciones fotónicas.** La Figura 21 muestra dos posibles esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$ . Estos corresponden a una excitación desde el nivel  $^4I_{9/2}$  hasta el nivel  $^4D_{3/2}$  a partir del cual se genera una transición no radiativa hasta el nivel  $^2P_{3/2}$ , posteriormente ocurre una relajación radiativa hasta el nivel  $^4I_{13/2}$  (448 nm) para uno de los esquemas y hasta el nivel  $^4I_{11/2}$  (414 nm) para el otro esquema, teniendo lugar finalmente una relajación no radiativa hasta el nivel  $^4I_{9/2}$  en los dos casos. En estos esquemas se facilita el proceso de inversión de población ya que los niveles inferiores de la transición láser ( $^4I_{13/2}$  y  $^4I_{11/2}$ ) no corresponden al estado fundamental (mayormente poblado).

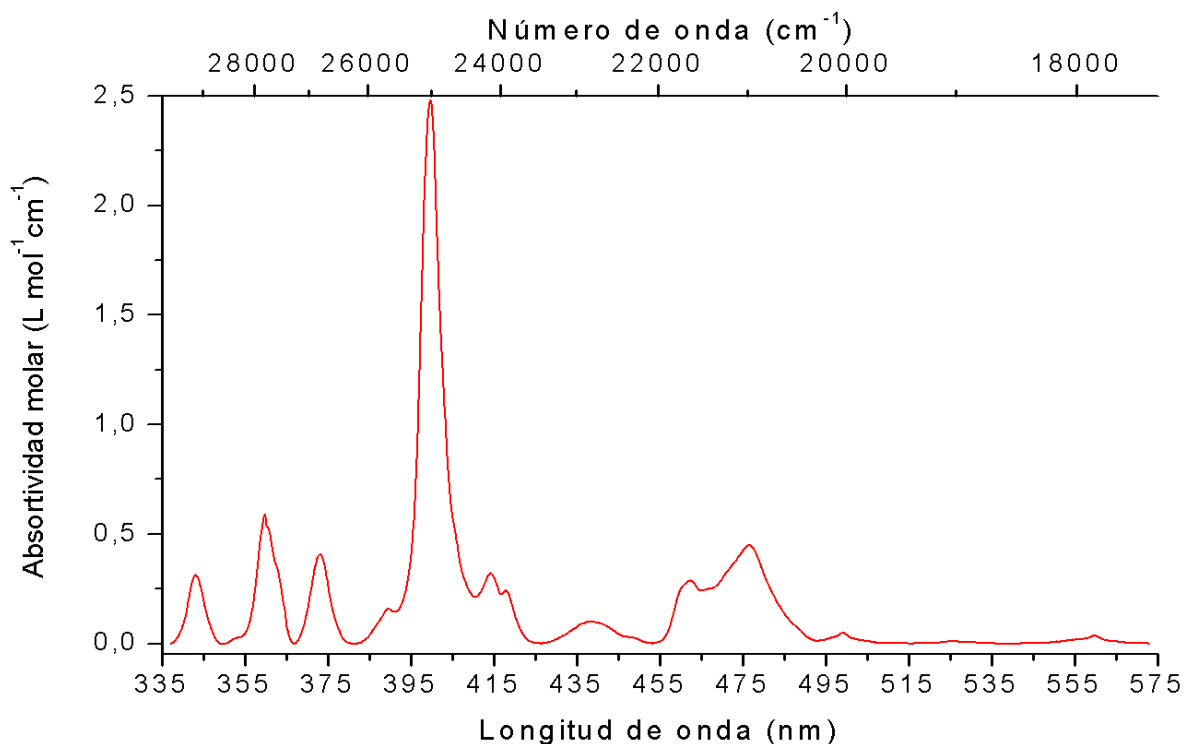
Debido al posible efecto de termalización que ocurre con ciertos niveles superiores al nivel  $^4D_{3/2}$  se conviene trabajar a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente para así aumentar la población de este nivel.



**Figura 21.** Esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$ .

### 3.3 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON $\text{Sm}^{3+}$

**3.3.1 Espectro de absorción UV/Vis.** En la Figura 22 se muestra el espectro de absorción (en unidades de absorptividad molar) para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .



**Figura 22.** Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

**3.3.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las bandas obtenidas en el espectro de absorción UV/Vis se deben a transiciones desde el estado fundamental  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a varios estados excitados del  $\text{Sm}^{3+}$ . Las transiciones electrónicas asignadas, sus longitudes de onda y números de onda se registran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

Transición ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4\text{H}_{11/2}, {}^4\text{D}_{7/2}, {}^4\text{H}_{9/2}$	343	29154
${}^4\text{H}_{7/2}, {}^4\text{D}_{5/2}, {}^4\text{D}_{3/2}$	360	27778
${}^4\text{F}_{9/2}, {}^4\text{K}_{13/2}, {}^4\text{L}_{17/2}, {}^2\text{P}_{7/2}, {}^4\text{D}_{1/2}$	373	26810
${}^4\text{G}_{11/2}, {}^4\text{L}_{15/2}$	390	25641
${}^4\text{K}_{11/2}, {}^6\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{L}_{13/2}$	400	25000
${}^6\text{P}_{5/2}$	414	24154
${}^4\text{M}_{19/2}$	418	23923
${}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{G}_{9/2}, {}^4\text{M}_{17/2}, {}^4\text{F}_{5/2}$	439	22779
${}^4\text{I}_{13/2}$	463	21598
${}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{M}_{15/2}, {}^4\text{I}_{9/2}$	477	20964
${}^4\text{G}_{7/2}$	499	20040
${}^4\text{F}_{3/2}$	525	19048
${}^4\text{G}_{5/2}$	560	17857

**3.3.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.** En la Tabla 16 se muestra la fuerza de oscilador experimental ( $F_{\text{exp}}$ ) y calculada ( $F_{\text{cal}}$ ) para las respectivas transiciones electrónicas, el valor de la raíz cuadrática media (RMS) para el ajuste realizado y los parámetros de intensidad ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) obtenidos para el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Tabla 16.**  $F_{\text{exp}}$  y  $F_{\text{cal}}$  para las transiciones de absorción, RMS, y  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  correspondientes al vidrio fluorindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

Transición $^4\text{H}_{5/2} \rightarrow$	Baricentro ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_{\text{exp}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{\text{cal}}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$^4\text{H}_{11/2}, ^4\text{D}_{7/2}, ^4\text{H}_{9/2}$	29133	0.45	0.46
$^4\text{H}_{7/2}, ^4\text{D}_{5/2}, ^4\text{D}_{3/2}$	27759	0.89	1.32
$^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{K}_{13/2}, ^4\text{L}_{17/2}, ^2\text{P}_{7/2}, ^4\text{D}_{1/2}$	26795	0.55	0.83
$^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{L}_{15/2}, ^4\text{K}_{11/2}, ^6\text{P}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2},$ $^4\text{L}_{13/2}, ^6\text{P}_{5/2}, ^4\text{M}_{19/2}$	24899	4.35	4.24
$^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{G}_{9/2}, ^4\text{M}_{17/2}, ^4\text{F}_{5/2}$	22769	0.22	0.18
$^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{M}_{15/2}, ^4\text{I}_{9/2}$	21179	1.28	0.90
$^4\text{G}_{7/2}$	20014	0.03	0.10
$^4\text{F}_{3/2}$	18986	0.01	0.04
$^4\text{G}_{5/2}$	17916	0.03	0.06
<b>RMS</b>	0.27 $\times 10^{-6}$		
<b><math>\Omega_2</math> (<math>\times 10^{-20} \text{ cm}^2</math>)</b>	29.04 $\pm$ 20.61		
<b><math>\Omega_4</math> (<math>\times 10^{-20} \text{ cm}^2</math>)</b>	3.29 $\pm$ 0.22		
<b><math>\Omega_6</math> (<math>\times 10^{-20} \text{ cm}^2</math>)</b>	1.55 $\pm$ 0.46		

Se observa que para las transiciones  $^4\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$ ,  $^4\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$  y  $^4\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$  los valores de las fuerzas de oscilador calculados presentan las mayores discrepancias con los valores experimentales, mostrando que el ajuste realizado no es representativo para estas transiciones. En relación con esto, también es posible observar el significativo error estándar correspondiente al parámetro  $\Omega_2$ , lo cual indica poca fiabilidad en las determinaciones realizadas a partir del uso de este parámetro de intensidad.

En la Tabla 17 son mostrados los parámetros de intensidad reportados por diferentes autores para el  $\text{Sm}^{3+}$  como dopante en matrices vítreas.

**Tabla 17.** Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con  $\text{Sm}^{3+}$ .

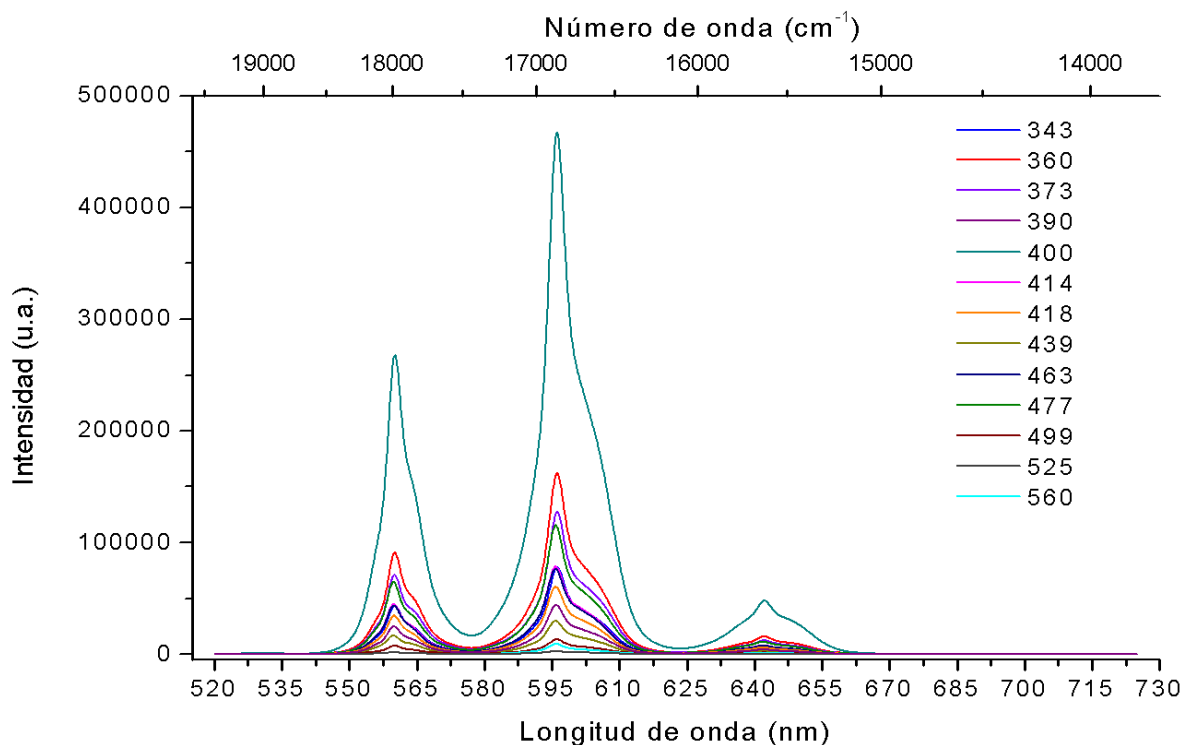
Composición del vidrio (%mol)	$\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$			Referencia
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
38InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> - 20ZnF <sub>2</sub> -2GdF <sub>3</sub> -2NaF-2SmF <sub>3</sub>	3.18	11.6	9.60	[15]
55.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -14K <sub>2</sub> O-6KF- 14.5BaO-9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50 ±0.12	3.75 ±0.23	1.89 ±0.18	[32]
58.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -17K <sub>2</sub> O-14.5BaO- 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	7.76	4.30	[33]
34InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> - 20ZnF <sub>2</sub> -6GdF <sub>3</sub> -2NaF-2SmF <sub>3</sub>	29.04 ±20.61	3.29 ±0.22	1.55 ±0.46	[Presente trabajo]

Es importante tener en cuenta que para el vidrio estudiado en el presente trabajo y el reportado en [33] el conjunto de transiciones usadas para el cálculo de los parámetros de intensidad corresponden a la región UV/Vis del espectro de absorción; y que para los vidrios en [15] y [32] las transiciones usadas fueron las observadas en la región UV/Vis/IR.

Las diferencias observadas en los parámetros de intensidad entre los vidrios de composición similar son atribuidas a la naturaleza de las transiciones electrónicas que son consideradas en el análisis por la teoría de Judd-Ofelt; pues se ha reportado para el ion  $\text{Sm}^{3+}$  en otras matrices vítreas, parámetros de intensidad negativos y con altos errores estándar a partir del análisis de las transiciones presentadas en la región UV/Vis, en contraste con los valores obtenidos si se tiene en cuenta también, o únicamente, las transiciones en la región IR [34,35]. Este

problema puede ser debido al hecho de que exista una cercanía entre los niveles más energéticos de la configuración  $4f^N$  y los niveles de la configuración  $4f^{N-1}5d$ , lo cual hace que la teoría de Judd-Ofelt no sea aplicable para las transiciones que involucren estos niveles de alta energía [15].

**3.3.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.** En la Figura 23 se muestran superpuestos los espectros de luminiscencia correspondiente a las longitudes de onda de excitación establecidas para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  (343, 360, 373, 390, 400, 414, 418, 439, 463, 477, 499, 525 y 560 nm). En el Anexo E se muestra por separado el espectro de luminiscencia obtenido para cada longitud de onda de excitación.



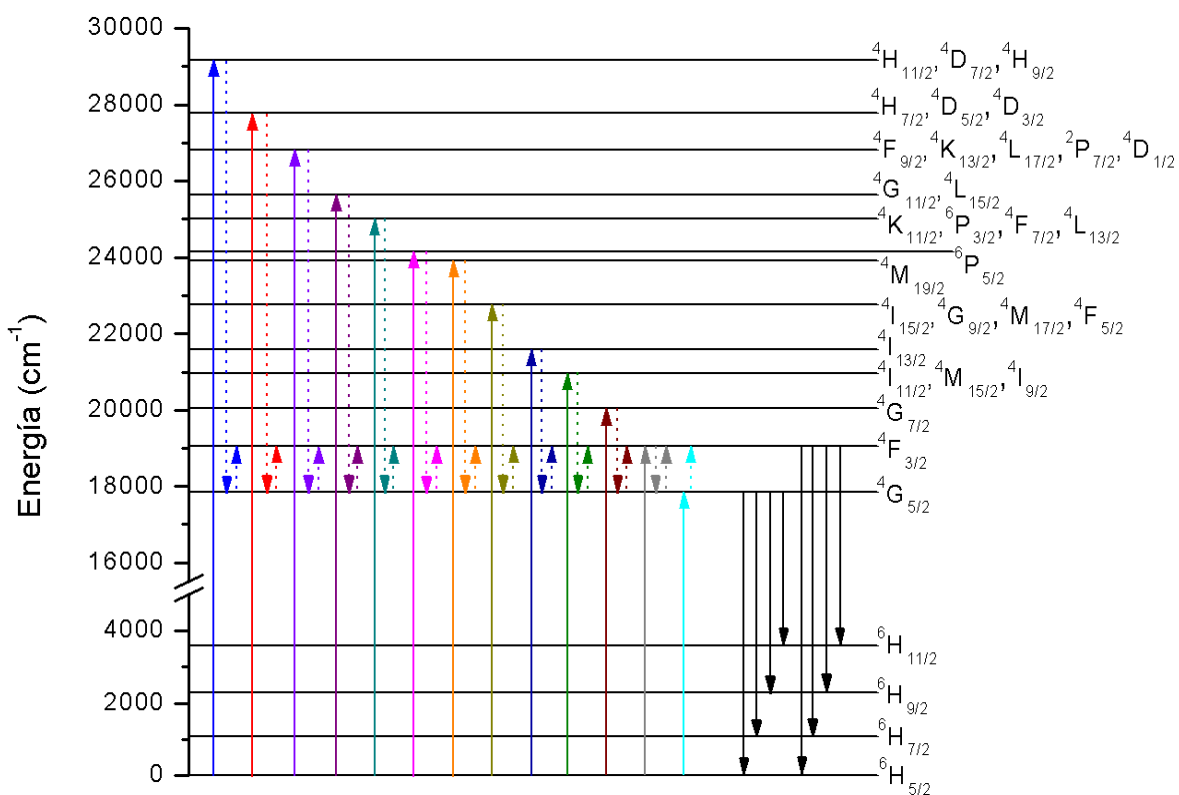
**Figura 23.** Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

**3.3.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia se registran en la Tabla 18. La longitud de onda máxima y el número de onda máximo para cada banda, son valores promedios tomados a partir de las mismas bandas en los diferentes espectros de luminiscencia.

**Tabla 18.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	531	18832
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	560	17857
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	596	16778
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	642	15576
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	701	14265

La Figura 24 esquematiza los procesos de luminiscencia observados en el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  a través de un diagrama de niveles de energía construido a partir de los niveles energéticos identificados en las transiciones de absorción (Tabla 15) y de luminiscencia (Tabla 18).



**Figura 24.** Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion  $\text{Sm}^{3+}$  en el vidrio fluorindato.

Se observa que para las diferentes longitudes de onda de excitación las transiciones no radiativas llevan a la población de los mismo niveles ( ${}^4\text{G}_{5/2}$  y  ${}^4\text{F}_{3/2}$ ) a partir de los cuales se presentan las emisiones de luminiscencia. Estas transiciones no radiativas se ven favorecidas por la proximidad presentada entre los diferentes niveles de energía en la región de  $\sim 18000$  a  $\sim 29000 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual permite una relajación multifonónica hasta el nivel  ${}^4\text{G}_{5/2}$  desde cualquiera de los niveles superiores.

Las transiciones de luminiscencia desde el nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$  pueden ser debidas a un efecto de termalización con el nivel  ${}^4\text{G}_{5/2}$ , ya que teniendo en cuenta la diferencia de energía entre estos dos niveles ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) y la energía fonónica de las

matrices fluorindatas ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) es probable a la temperatura ambiente la población del nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$  a partir del nivel  ${}^4\text{G}_{5/2}$  por absorción de dos fonones. Sin embargo, debido a que la toma de espectros a temperaturas diferentes a la temperatura ambiente está fuera del alcance del presente estudio, no fue posible comprobar el origen de estas transiciones. Este fenómeno ha sido observado en otras matrices vítreas a temperaturas mayores o iguales a 363 K [36].

**3.3.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt.** En la Tabla 19 se muestran las probabilidades de emisión espontánea  $A$  calculadas para las transiciones electrónicas identificadas en los espectros de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Tabla 19.** Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

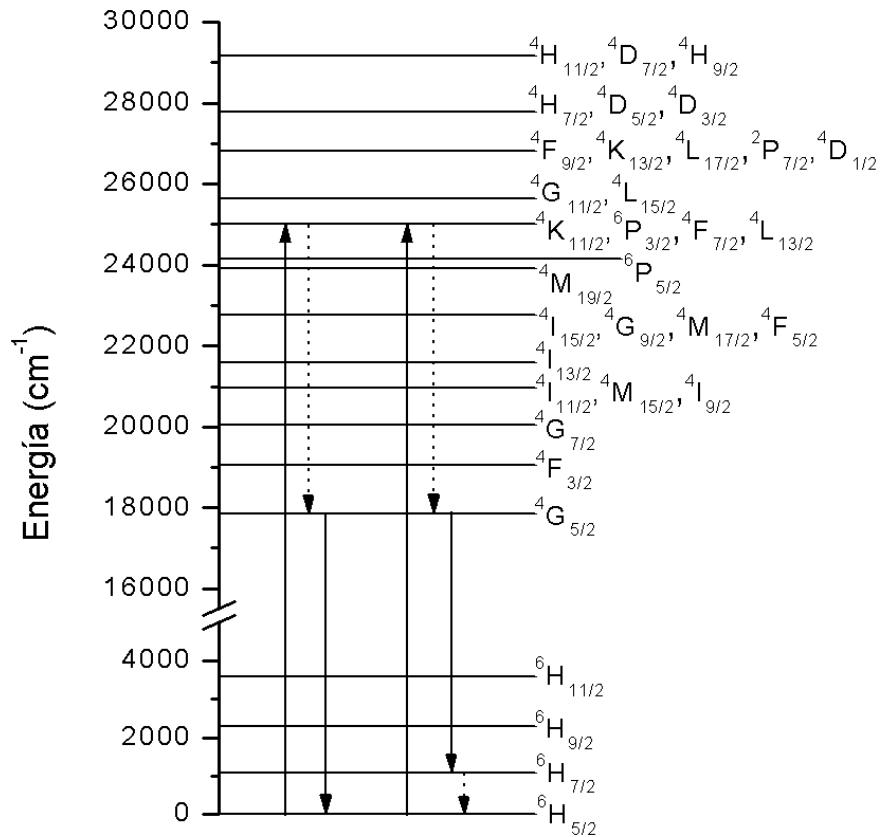
Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	531	18832	31
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	560	17857	761
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	596	16778	106
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	642	15576	405
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	701	14265	18

Debido a la poca fiabilidad de los parámetros de intensidad (principalmente  $\Omega_2$ ) obtenidos para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ , por lo ya discutido en la Sección 3.3.1.2, es de esperarse que las predicciones de las probabilidades de emisión discrepen con lo obtenido experimentalmente; por ejemplo, se puede observar que para la banda en 596 nm se obtiene un valor de  $A$  menor que para las bandas en 560 y 642 nm, lo cual sin duda es opuesto a lo observado en los espectros de luminiscencia, donde la banda en 596 nm es la más intensa de todas las bandas.

Sin embargo, para otras matrices vítreas donde los parámetros de intensidad fueron obtenidos a partir del análisis de las transiciones de absorción presentadas en la región UV/Vis/IR, también se han encontrado ciertas diferencias entre las probabilidades de emisión calculadas por la teoría de Judd-Ofelt y las intensidades de las bandas de luminiscencia [32,37,38]. Esto indica que aunque se dispusiera en el presente estudio de las bandas de absorción en la región IR para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  probablemente la teoría de Judd-Ofelt tampoco lograría predecir acertadamente las emisiones de luminiscencia observadas.

**3.3.4 Aplicaciones fotónicas.** Dos posibles esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  son mostrados en la Figura 25.

Los dos esquemas corresponden inicialmente a una excitación a una longitud de onda de 400 nm ( $25000 \text{ cm}^{-1}$ ), seguido de una relajación no radiativa hasta el nivel  $^4\text{G}_{5/2}$ , desde donde ocurre la transición radiativa hasta  $^6\text{H}_{5/2}$  (560 nm) para uno de los esquemas, y hasta  $^6\text{H}_{7/2}$  (596) para el otro esquema incluyendo posteriormente una transición no radiativa hasta el nivel  $^6\text{H}_{5/2}$ .



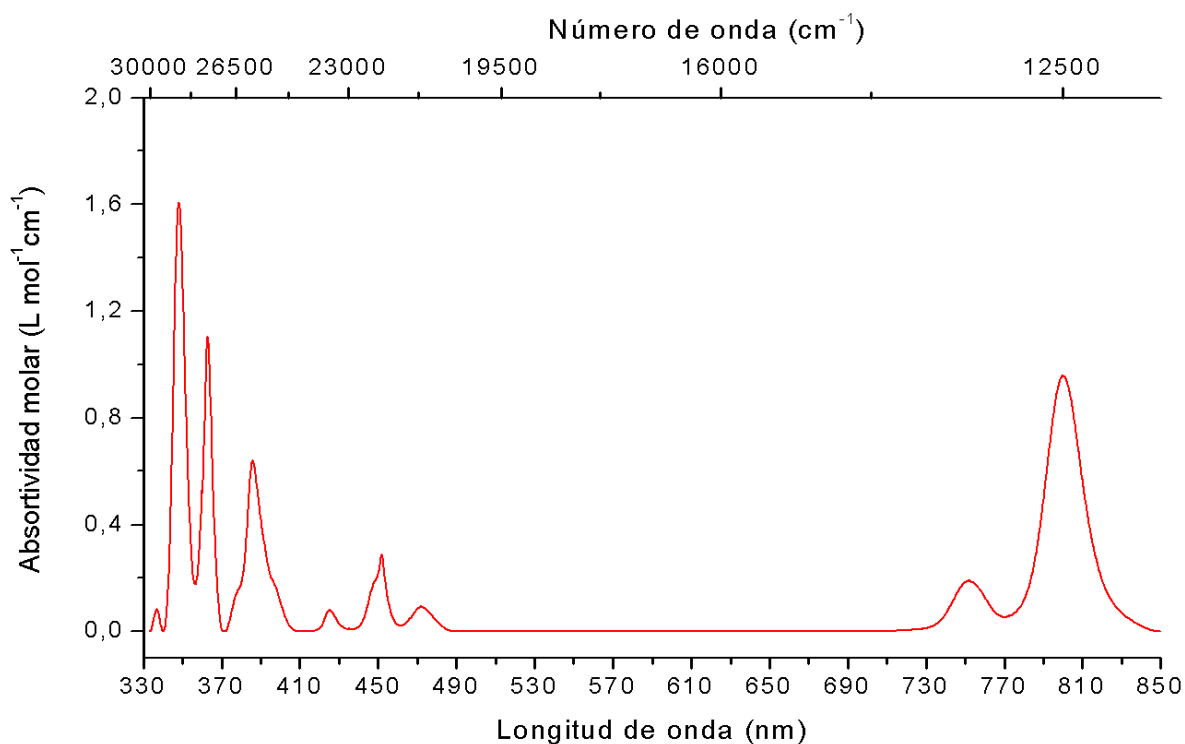
**Figura 25.** Esquemas láser para el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$ .

Para el esquema de la transición láser  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  la inversión de población se ve favorecida por la alta probabilidad de absorción observada a 400 nm (Figura 22) lo cual disminuye la población del estado fundamental ( ${}^6\text{H}_{5/2}$ ). Sin embargo, para el esquema de la transición láser  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  esta inversión de población se logra más fácilmente ya que el nivel inferior de la emisión láser ( ${}^6\text{H}_{7/2}$ ) no corresponde al estado fundamental.

Aunque por el efecto de termalización existe cierta población del nivel  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , las emisiones desde este nivel son de muy baja intensidad y no afectan en gran medida las emisiones desde el nivel  ${}^4\text{G}_{5/2}$ , por lo que sería posible trabajar estos esquemas láser a temperatura ambiente.

### 3.4 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON Dy<sup>3+</sup>

**3.4.1 Espectro de absorción UV/Vis.** La Figura 26 muestra el espectro de absorción (en unidades de absorptividad molar) obtenido para el vidrio fluoroindato dopado con Dy<sup>3+</sup>.



**Figura 26.** Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con Dy<sup>3+</sup>.

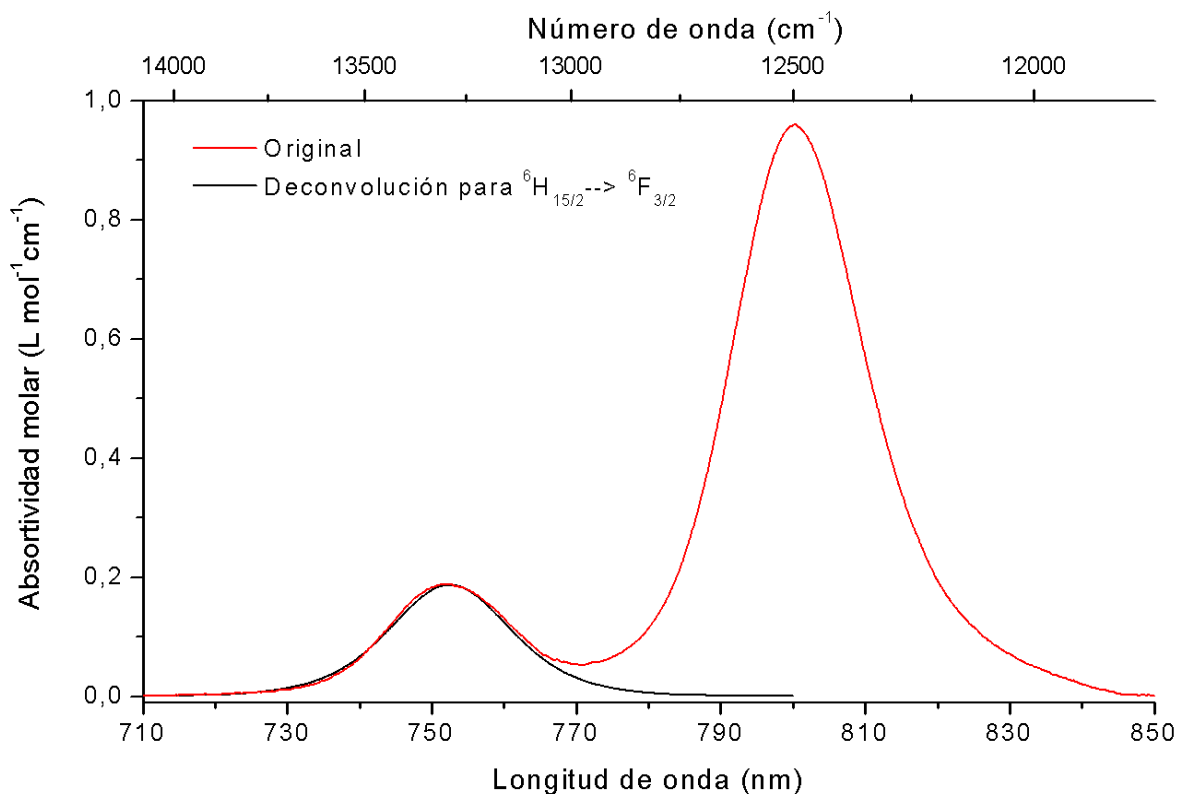
**3.4.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las bandas obtenidas en el espectro de absorción UV/Vis se deben a transiciones desde el estado fundamental <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> a varios estados excitados del Dy<sup>3+</sup>. Las transiciones electrónicas asignadas, sus longitudes de onda y números de onda se registran en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluorindato dopado con Dy<sup>3+</sup>.

Transición <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> →	λ <sub>máxima</sub> (nm)	ν̃ <sub>máximo</sub> (cm <sup>-1</sup> )
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> , <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	337	29673
<sup>4</sup> M <sub>15/2</sub> , <sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	348	28735
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> , <sup>6</sup> P <sub>5/2</sub> , <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> , <sup>4</sup> M <sub>19/2</sub>	363	27548
<sup>4</sup> K <sub>17/2</sub> , <sup>4</sup> M <sub>21/2</sub> , <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> , <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	386	25907
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	425	23529
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	452	22124
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	472	21186
<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	752	13298
<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	800	12500

**3.4.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.** El solapamiento presentado entre las bandas con máximos en 348 y 363 nm se trabajó como una única banda, ya que no fue posible realizar un proceso de deconvolución adecuado debido a que el número de transiciones asignadas es mayor al número de máximos observados.

Para la superposición entre las transiciones <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub> (752 nm) y <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>5/2</sub> (800 nm) se consiguió aislar cada banda por medio del ajuste a una función de Pearson VII de la banda en 752 nm, obteniéndose por sustracción la banda de la transición <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>F<sub>5/2</sub>. La deconvolución realizada para este par de transiciones se muestra en la Figura 27.



**Figura 27.** Deconvolución de las bandas obtenidas en 752 y 800 nm.

En la Tabla 21 se muestra la fuerza de oscilador experimental ( $F_{\text{exp}}$ ) y calculada ( $F_{\text{cal}}$ ) para las respectivas transiciones electrónicas, el valor de la raíz cuadrática media (RMS) para el ajuste realizado y los parámetros de intensidad ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) obtenidos para el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Dy}^{3+}$ .

**Tabla 21.**  $F_{\text{exp}}$  y  $F_{\text{cal}}$  para las transiciones de absorción, RMS, y  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  correspondientes al vidrio fluorindato dopado con  $\text{Dy}^{3+}$ .

Transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$	Baricentro ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_{\text{exp}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{\text{cal}}$ ( $\times 10^{-6}$ )
${}^4\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{9/2}$	29689	0.08	0.22
${}^6\text{P}_{7/2}, {}^4\text{M}_{15/2}, {}^4\text{M}_{19/2},$ ${}^4\text{P}_{3/2}, {}^6\text{P}_{5/2}, {}^4\text{I}_{11/2}$	28301	5.11	5.10
${}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{M}_{21/2}, {}^4\text{K}_{17/2}$	25792	1.84	1.85
${}^4\text{G}_{11/2}$	23491	0.10	0.06
${}^4\text{I}_{15/2}$	22202	0.42	0.36
${}^4\text{F}_{9/2}$	21186	0.19	0.20
${}^6\text{F}_{3/2}$	13296	0.26	0.24
${}^6\text{F}_{5/2}$	12477	1.30	1.27
<b>RMS</b>	0.07 $\times 10^{-6}$		
$\Omega_2$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	-10.76 $\pm$ 2.96		
$\Omega_4$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	2.32 $\pm$ 0.09		
$\Omega_6$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	3.28 $\pm$ 0.18		

El valor de RMS obtenido muestra una buena calidad en el ajuste realizado, lo cual se puede evidenciar en la similitud entre las fuerzas de oscilador experimental y calculada; sin embargo, se puede ver que el valor obtenido para el parámetro de intensidad  $\Omega_2$  es negativo. Esto indica que en este caso la teoría de Judd-Ofelt presenta dificultades en el cálculo de los parámetros de intensidad, ya que un valor negativo no tiene ningún significado físico en estos parámetros.

En la Tabla 22 se registran los parámetros de intensidad reportados en la literatura para el ion  $Dy^{3+}$  en otras matrices vítreas, incluyendo los valores obtenidos para el vidrio estudiado en el presente trabajo.

**Tabla 22.** Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con  $Dy^{3+}$ .

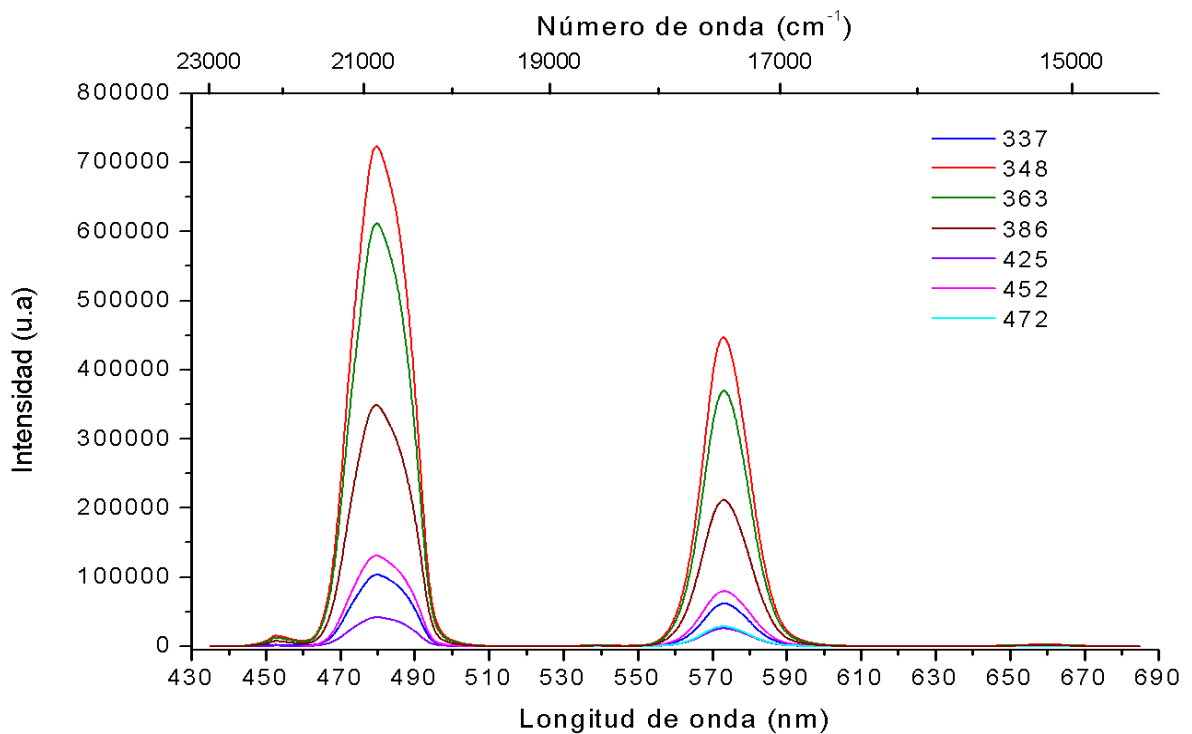
Composición del vidrio(%mol)	$\Omega_{\lambda}(x10^{-20} \text{ cm}^2)$			Referencia
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
55.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -17K <sub>2</sub> O-14.5BaO-8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.34	2.67	2.30	[39]
55.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -17K <sub>2</sub> O-11.5BaO-9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6BaF <sub>3</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.41	2.29	2.07	[40]
38InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -2GdF <sub>3</sub> -2NaF-2DyF <sub>3</sub>	1.59	1.41	2.01	[41]
38InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -2GdF <sub>3</sub> -2NaF-2DyF <sub>3</sub>	-10.76 ±2.96	2.32 ±0.09	3.28 ±0.18	[Presente trabajo]

Al comparar los diferentes parámetros de intensidad, se puede observar que los valores de estos parámetros son similares para los vidrios reportados en [39] y [40], lo cual es razonable teniendo en cuenta la similitud en las composiciones; pero si se compara los parámetros obtenidos para el vidrio estudiado en el presente trabajo con los reportados por [41] para un vidrio de igual composición, se observan divergencias considerables, principalmente en el parámetro  $\Omega_2$ .

De forma similar a lo que ocurre para el ion  $Sm^{3+}$  (Sección 3.3.1.2), estas similitudes y diferencias en los parámetros de intensidad para el ion  $Dy^{3+}$  se pueden atribuir a la dependencia que estos parámetros presentan con la naturaleza de las transiciones de absorción empleadas en el análisis por la teoría

de Judd-Ofelt, ya que para los vidrios reportados en [39] y [40] las bandas de absorción usadas fueron las observadas en la región UV/Vis/IR; mientras que para el vidrio estudiado en el presente trabajo y el vidrio reportado en [41], las transiciones empleadas corresponden a regiones diferentes, UV/Vis y Vis/IR, respectivamente. Esta dependencia en los parámetros de intensidad para el ion  $Dy^{3+}$  también ha sido reportada en otros vidrios [42].

**3.4.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.** Los espectros de luminiscencia correspondientes a las longitudes de onda de excitación establecidas para el vidrio fluorindato dopado con  $Dy^{3+}$  (337, 348, 363, 386, 425, 452 y 472 nm) son mostrados en la Figura 28. En el Anexo F se muestra por separado el espectro de luminiscencia obtenido para cada longitud de onda de excitación.



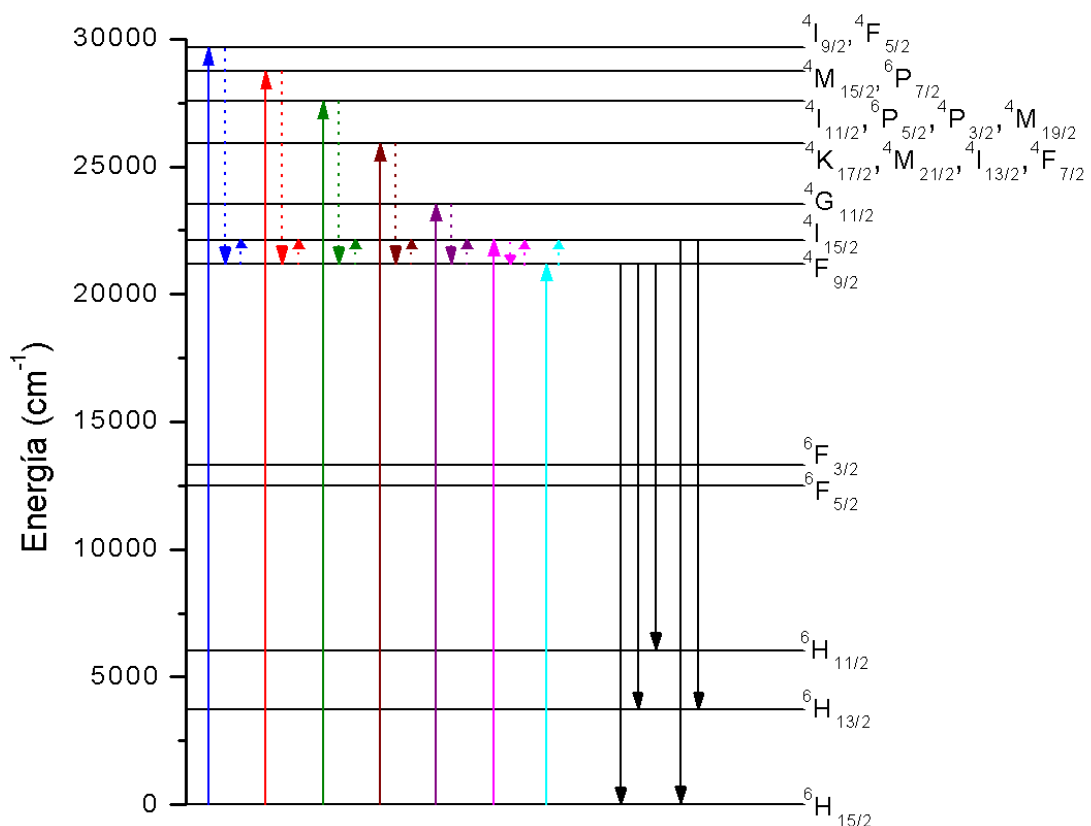
**Figura 28.** Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluorindato dopado con  $Dy^{3+}$ .

**3.4.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia se registran en la Tabla 23. La longitud de onda máxima y el número de onda máximo para cada banda, son valores promedios tomados a partir de las mismas bandas en los diferentes espectros de luminiscencia.

**Tabla 23.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con Dy<sup>3+</sup>.

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ (cm <sup>-1</sup> )
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	453	22075
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	480	20833
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	539	18553
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	573	17452
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	660	15151

La Figura 29 esquematiza los procesos de luminiscencia observados en el vidrio fluorindato dopado con Dy<sup>3+</sup> a través de un diagrama de niveles de energía construido a partir de los niveles energéticos identificados en las transiciones de absorción (Tabla 20) y de luminiscencia (Tabla 23).



**Figura 29.** Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion  $Dy^{3+}$  en el vidrio fluorindato.

Se observa que para las diferentes transiciones de absorción los procesos de relajación no radiativos a partir de cada estado excitado llevan a la población de los niveles,  $4I_{15/2}$  y  $4F_{9/2}$ , desde los cuales se originan las transiciones de emisión radiativas.

Las transiciones de luminiscencia originadas desde  $4I_{15/2}$  son debidas a una posible población térmica de este nivel a partir del nivel  $4F_{9/2}$ . Esto se fundamenta en la cercanía presentada entre la diferencia de energía de estos niveles, de  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , y la energía fonónica de la matriz vítrea ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ), que por la excitación térmica que ocurre a temperatura ambiente es probable la absorción de

dos fonones desde el nivel  ${}^4F_{9/2}$ . Para el  $Dy^{3+}$  como dopante en otras matrices vítreas también se han reportado emisiones de luminiscencia atribuidas a la población por termalización del nivel  ${}^4I_{15/2}$  [43,44].

**3.4.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt.** La Tabla 24 muestra las probabilidades de emisión espontánea  $A$  calculadas para las transiciones de luminiscencia identificadas en el vidrio fluoroindato dopado con  $Dy^{3+}$ .

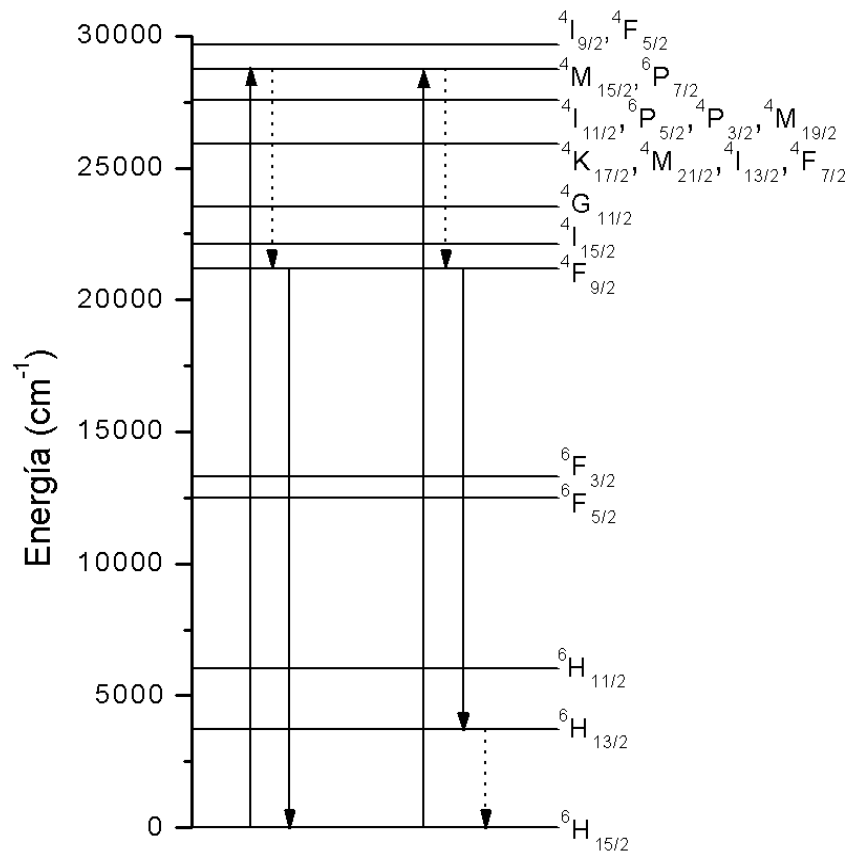
**Tabla 24.** Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con  $Dy^{3+}$ .

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	453	22075	259
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	480	20833	208
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	539	18553	-7
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	573	17452	-352
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	660	15151	-63

Con sólo observar los valores negativos de  $A$  obtenidos para ciertas transiciones es posible establecer que la teoría de Judd-Ofelt no consigue predecir las emisiones radiativas presentadas por el vidrio fluoroindato dopado con  $Dy^{3+}$ .

Diferencias entre las emisiones radiativas calculadas por la teoría de Judd-Ofelt y las emisiones obtenidas experimentalmente también han sido encontradas en otros vidrios dopados con  $Dy^{3+}$  [39,45,46].

**3.4.4 Aplicaciones fotónicas.** En la Figura 30 se muestra un diagrama de niveles de energía para el  $Dy^{3+}$  donde se esquematizan dos posibles transiciones láser para el vidrio fluoroindato dopado con este ion.



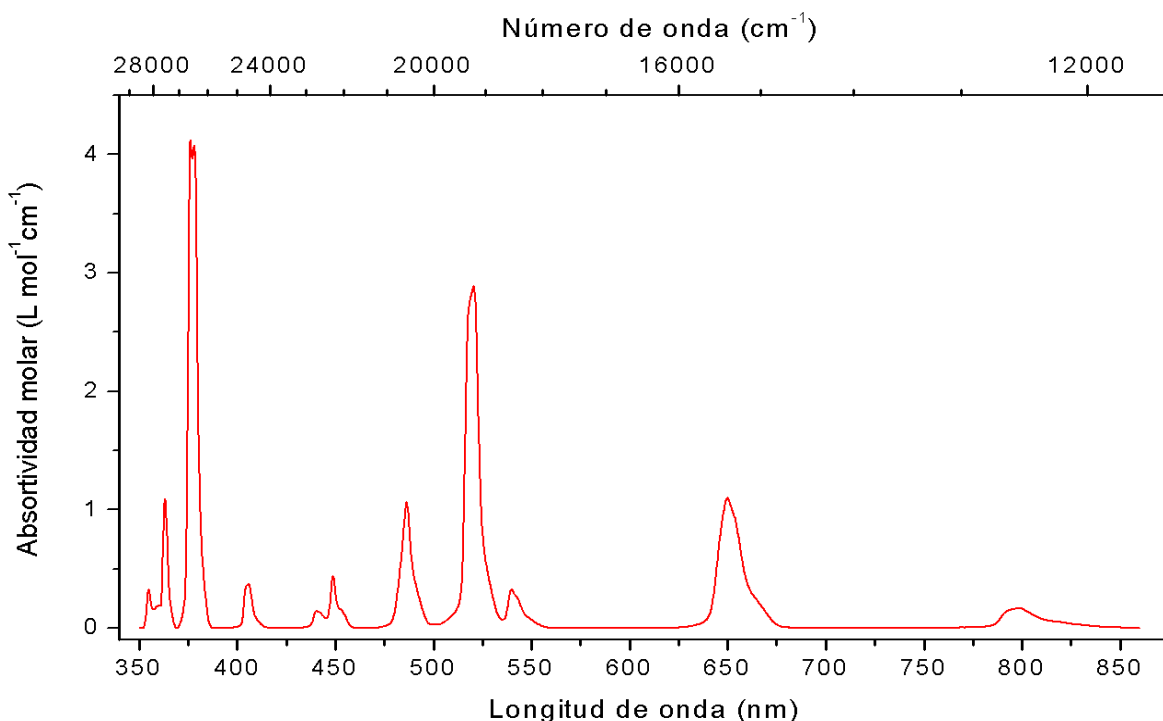
**Figura 30.** Esquemas láser para el vidrio fluoroindato dopado con  $Dy^{3+}$ .

Los dos esquemas láser inician con una excitación a una longitud de onda de 348 nm ( $28735\text{ cm}^{-1}$ ), seguido de una relajación no radiativa hasta el nivel  ${}^4F_{9/2}$  desde el cual ocurre la transición radiativa hasta el nivel  ${}^6H_{15/2}$  (480 nm) para uno de los esquemas, y hasta el nivel  ${}^6H_{13/2}$  (573 nm) para el otro esquema con una posterior transición no radiativa hasta  ${}^6H_{15/2}$ .

Para el esquema de la transición láser  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  la inversión de población se ve favorecida por la alta probabilidad de la absorción observada a 348 nm (Figura 26) lo cual contribuye a la disminución de la población del estado fundamental ( ${}^6H_{15/2}$ ). No obstante, para el esquema de la transición láser  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  esta inversión de población se logra más rápidamente ya que el nivel inferior de la emisión láser ( ${}^6H_{13/2}$ ) no corresponde al estado fundamental. Debido a la baja intensidad que presentan las emisiones radiativas desde el nivel  ${}^4I_{15/2}$  se hace posible la aplicación de estos esquemas láser a temperatura ambiente.

### 3.5 VIDRIO FLUOROINDATO DOPADO CON $Er^{3+}$

**3.5.1 Espectro de absorción UV/Vis.** En la Figura 31 se muestra el espectro de absorción (en unidades de absortividad molar) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .



**Figura 31.** Espectro de absorción UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .

**3.5.1.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las bandas obtenidas en el espectro de absorción UV/Vis se deben a transiciones desde el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  a varios estados excitados del  $Er^{3+}$ . Las transiciones electrónicas asignadas, sus longitudes de onda y números de onda se registran en la Tabla 25.

**Tabla 25.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de absorción del vidrio fluorindato dopado con  $Er^{3+}$ .

Transición $^4I_{15/2} \rightarrow$	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $cm^{-1}$ )
$^2G_{7/2}$	355	28169
$^2K_{15/2}$	359	27855
$^4G_{9/2}$	363	27548
$^4G_{11/2}$	376	26596
$^2H_{9/2}$	406	24631
$^4F_{3/2}$	441	22676
$^4F_{5/2}$	449	22272
$^4F_{7/2}$	486	20576
$^2H_{11/2}$	521	19194
$^4S_{3/2}$	540	18518
$^4F_{9/2}$	650	15385
$^4I_{9/2}$	799	12516

La tonalidad rosa que exhibe el vidrio dopado con  $Er^{3+}$  (Figura 4, Sección 2.1) se atribuye a la intensidad de la transición  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  correspondiente a la absorción en 521 nm (color verde).

**3.5.1.2 Determinación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.** En la Tabla 26 se muestra la fuerza de oscilador experimental ( $F_{exp}$ ) y calculada ( $F_{cal}$ ) para las respectivas transiciones electrónicas, el valor de la raíz cuadrática media (RMS) para el ajuste realizado y los parámetros de intensidad ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) obtenidos para el vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .

**Tabla 26.**  $F_{exp}$  y  $F_{cal}$  para las transiciones de absorción, RMS, y  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  correspondientes al vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .

Transición $^4I_{15/2} \rightarrow$	Baricentro ( $cm^{-1}$ )	$F_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$F_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ )
$^2G_{7/2}, ^2K_{15/2}, ^4G_{9/2}$	27661	1.65	1.79
$^4G_{11/2}$	26467	7.18	7.09
$^2H_{9/2}$	24614	0.53	0.51
$^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$	22332	0.68	0.63
$^4F_{7/2}$	20539	1.42	1.42
$^2H_{11/2}$	19217	3.87	4.01
$^4S_{3/2}$	18422	0.31	0.33
$^4F_{9/2}$	15318	1.72	1.60
$^4I_{9/2}$	12444	0.29	0.28
<b>RMS</b>	0.11 $\times 10^{-6}$		
<b><math>\Omega_2</math> (<math>\times 10^{-20} cm^2</math>)</b>	2.32 $\pm$ 0.09		
<b><math>\Omega_4</math> (<math>\times 10^{-20} cm^2</math>)</b>	1.39 $\pm$ 0.14		
<b><math>\Omega_6</math> (<math>\times 10^{-20} cm^2</math>)</b>	0.90 $\pm$ 0.08		

Se puede observar que los valores de la fuerza de oscilador experimental son cercanos a los valores de la fuerza de oscilador calculada para cada una de las

transiciones. Esta calidad del ajuste se refleja en el RMS, cuyo valor es menor comparado con la fuerza de oscilador para cada transición. Además se observa que los parámetros de intensidad ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$ ) presentan errores estándar bajos, lo cual da fiabilidad a los valores obtenidos.

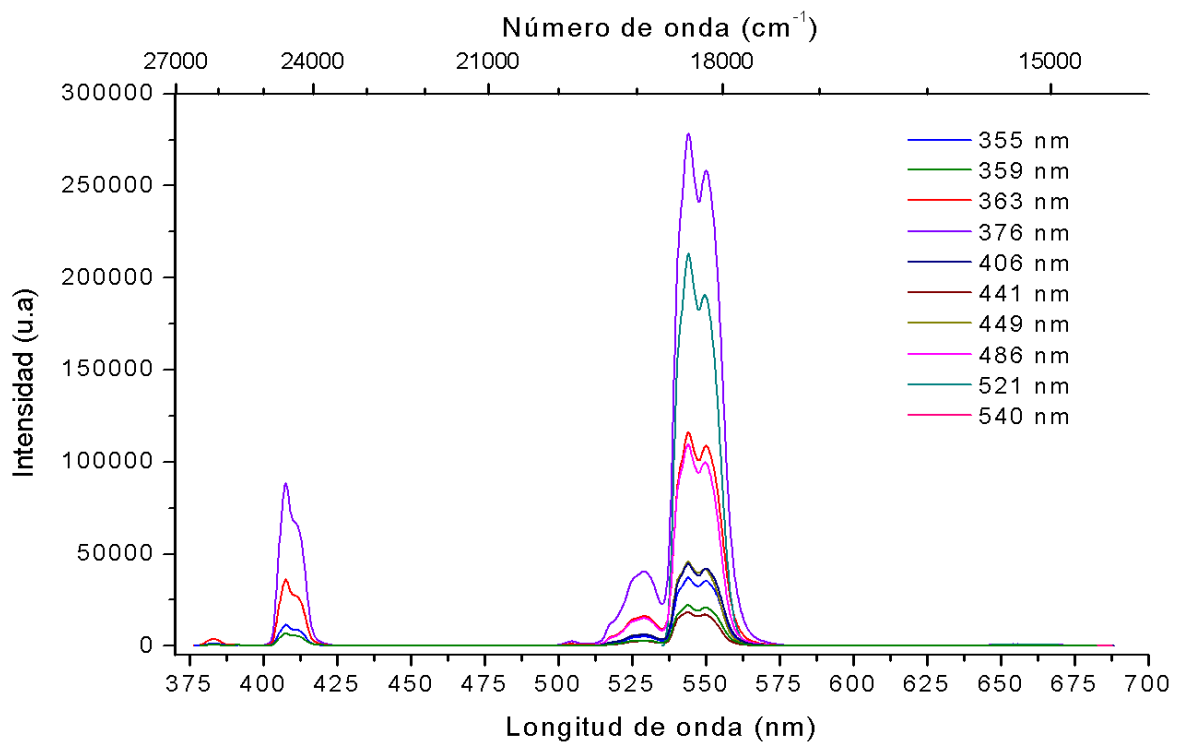
En la Tabla 27 se registran los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt obtenidos en el presente trabajo para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Er}^{3+}$  y los reportados para otras matrices vítreas dopadas con el mismo ion.

**Tabla 27.** Comparación de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt de diferentes vidrios dopados con  $\text{Er}^{3+}$ .

Composición del vidrio (%mol)	$\Omega_\lambda (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$			Referencia
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	
19ZnO-80TeO <sub>2</sub> -Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.30 $\pm 0.19$	1.55 $\pm 0.26$	1.29 $\pm 0.10$	[47]
39YF <sub>3</sub> -22Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -38BaF <sub>2</sub> -ErF <sub>3</sub>	4.65	1.56	1.78	[48]
34InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> - 6GdF <sub>3</sub> -2NaF-2ErF <sub>3</sub>	2.46	1.63	1.23	[49]
38InF <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -16BaF <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> - 2GdF <sub>3</sub> -2NaF-2ErF <sub>3</sub>	2.32 $\pm 0.09$	1.39 $\pm 0.14$	0.90 $\pm 0.08$	[Presente trabajo]

Se puede observar la variación en los valores de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , y  $\Omega_6$  para las diferentes matrices vítreas, aunque es posible notar, como es de esperarse, cierta cercanía en los parámetros de intensidad para los vidrios de composición similar ([49] y [Presente trabajo]).

**3.5.2 Espectros de luminiscencia UV/Vis.** En la figura se muestran superpuestos los espectros de luminiscencia correspondiente a las longitudes de onda de excitación establecidas para el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Er}^{3+}$  (355, 359, 363, 376, 406, 441, 449, 486, 521 y 540 nm). En el Anexo G se muestra por separado el espectro de luminiscencia obtenido para cada longitud de onda de excitación.



**Figura 32.** Espectros de luminiscencia UV/Vis del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Er}^{3+}$ .

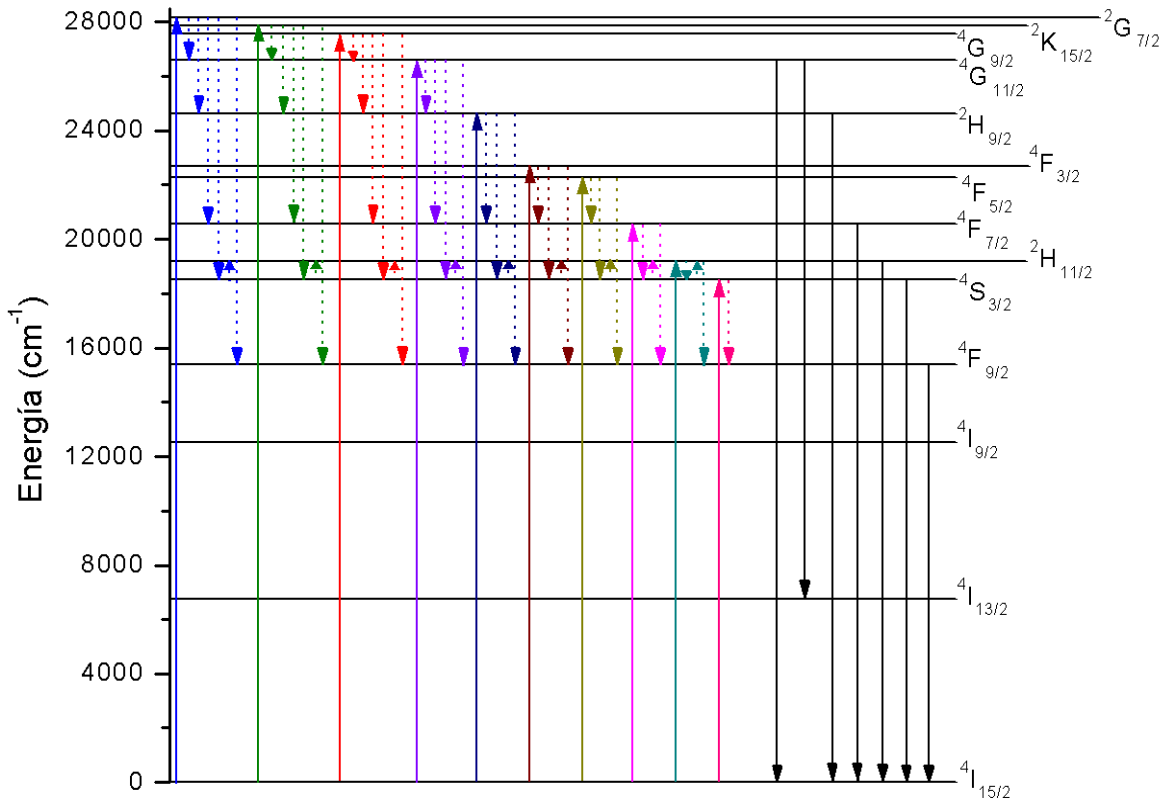
**3.5.2.1 Asignación de las transiciones electrónicas.** Las transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia se registran en la Tabla 28. La longitud de onda máxima y el número de onda máximo para cada banda son valores promedios tomados a partir de las mismas bandas en los diferentes espectros de luminiscencia.

**Tabla 28.** Transiciones electrónicas asignadas a las bandas de luminiscencia del vidrio fluorindato dopado con  $\text{Er}^{3+}$ .

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	383	26110
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	408	24510
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	493	20284
${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	504	19841
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	529	18904
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	544	18382
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	655	15267

Es importante señalar que los desdoblamientos presentados en las bandas correspondientes a las transiciones  ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  son atribuidos al efecto Stark ya que no se encuentran más transiciones que se presenten a esas longitudes de onda.

En la Figura 33 se esquematizan los procesos de luminiscencia observados en el vidrio fluorindato dopado con  $\text{Er}^{3+}$  a través de un diagrama de niveles de energía construido a partir de los niveles energéticos identificados en las transiciones de absorción (Tabla 25) y de luminiscencia (Tabla 28).



**Figura 33.** Diagrama de niveles de energía y procesos de luminiscencia para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en el vidrio fluorindato.

En el diagrama de niveles de energía se puede observar para cada transición de absorción, las respectivas transiciones de relajación no radiativas que tienen lugar antes de que ocurran las transiciones de luminiscencia.

La intensidad de la transición de luminiscencia  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  se atribuye a la transición no radiativa que se presenta desde el nivel  ${}^4\text{S}_{3/2}$  hasta el nivel  ${}^2\text{H}_{11/2}$  ( $\Delta E \approx 675 \text{ cm}^{-1}$ ), ya que teniendo en cuenta la energía fonónica de estos vidrios, del orden de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , es muy probable la absorción de un fonón por excitación térmica. Este fenómeno ya ha sido reportado en otros vidrios de similares energías fonónicas [50-52]. Además se ha reportado la desaparición de la banda

correspondiente a la transición  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  al tomar el espectro de luminiscencia a una temperatura de 25 K (52).

**3.5.3 Comparación con la teoría de Judd-Ofelt.** La Tabla 29 muestra las probabilidades de emisión espontánea  $A$  calculadas para las transiciones de luminiscencia identificadas en el vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .

**Tabla 29.** Probabilidades de emisión espontánea para las transiciones de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .

Transición	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{máximo}}$ ( $cm^{-1}$ )	$A$ ( $s^{-1}$ )
${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	383	26110	9557
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	408	24510	728
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	493	20284	1721
${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	504	19841	1164
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	529	18904	2823
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	544	18382	668
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	655	15267	878

Si se comparan las probabilidades de emisión espontánea obtenidas para las diferentes transiciones con las bandas observadas en los espectros de luminiscencia, se pueden encontrar las siguientes situaciones: las transiciones  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  presentan la mayor y menor probabilidad de emisión respectivamente, lo cual es lo opuesto a lo que se observa en los espectros de luminiscencia, siendo la banda correspondiente a la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  la más intensa de todas las bandas y la transición  ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  una de las bandas de

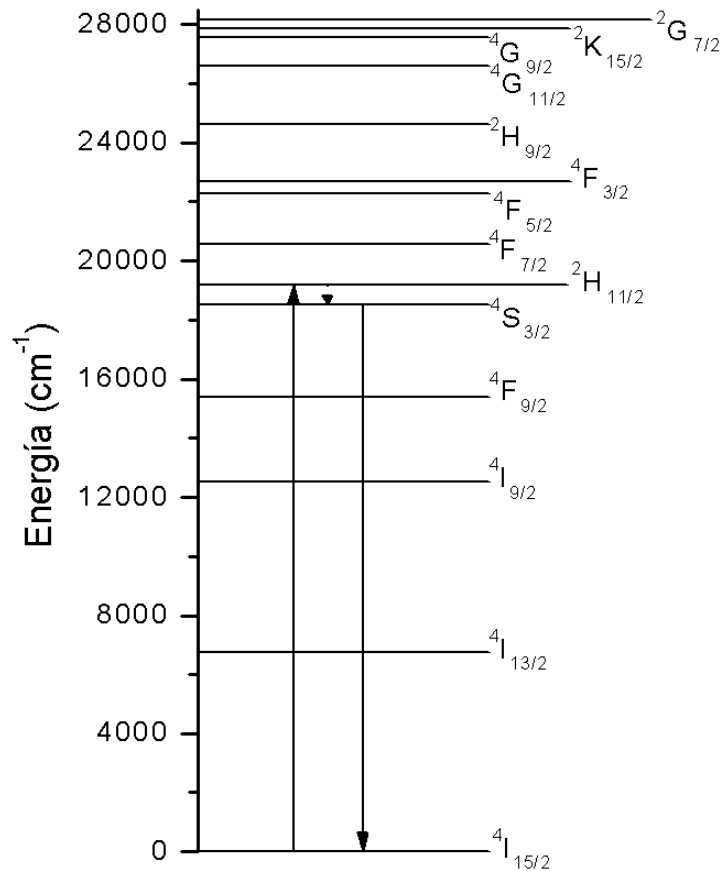
menor intensidad; la transición  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  presenta una probabilidad de emisión mayor que las transiciones  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , pero la banda obtenida para la transición  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  es la de menor intensidad en los espectros de luminiscencia.

A partir de la comparación anterior se pone en manifiesto que las predicciones para las transiciones de luminiscencia realizadas a partir de la teoría de Judd-Ofelt para el vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$  no concuerdan con lo obtenido experimentalmente; lo cual también ha sido encontrado para el  $Er^{3+}$  en otras matrices vítreas [53,54]. Estas discrepancias se atribuyen principalmente a que en la aplicación de la teoría de Judd-Ofelt no se tienen en cuenta las transiciones no radiativas que compiten con las transiciones radiativas en los procesos de relajación de los estados excitados del  $Er^{3+}$ .

**3.5.4 Aplicaciones fotónicas.** Una posible emisión láser para el vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$  es esquematizada en la Figura 34.

Este esquema láser consiste inicialmente en una excitación desde el nivel  ${}^4I_{15/2}$  hasta el nivel  ${}^2H_{11/2}$ , seguido de una relajación no radiativa hasta el nivel  ${}^4S_{3/2}$  desde donde ocurre finalmente la transición radiativa hasta  ${}^4I_{15/2}$ . Para esta emisión láser la inversión de población se ve favorecida por la alta probabilidad de la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  con respecto a la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  como se observa en el espectro de absorción (Figura 31), lo que indica que la despoblación del nivel  ${}^4I_{15/2}$  a causa de la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  es más rápida que su población por la transición de emisión  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , contribuyéndose de esta manera al aumento de la población del nivel  ${}^4S_{3/2}$  con respecto al nivel  ${}^4I_{15/2}$ .

Para evitar la población por termalización del nivel  $^2H_{11/2}$  y por consiguiente aumentar la población del nivel  $^4S_{3/2}$ , es recomendable trabajar este esquema láser a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente.



**Figura 34.** Esquemas láser para el vidrio fluorindato dopado con  $Er^{3+}$ .

#### 4. CONCLUSIONES

La adaptación realizada al portacelda del espectrofotómetro y del espectrofluorímetro pertenecientes al Laboratorio de Instrumentación Química de la Universidad Industrial de Santander, permite obtener espectros de absorción UV/Vis y de luminiscencia UV/Vis, respectivamente, para matrices vítreas dopadas con iones lantánidos.

Las señales de luminiscencia observadas en el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Pr}^{3+}$  se deben principalmente a emisiones radiativas desde los niveles  $^3\text{P}_0$  y  $^1\text{I}_6+^3\text{P}_1$ , donde la población de  $^1\text{I}_6+^3\text{P}_1$  es causada por el efecto de termalización con el nivel  $^3\text{P}_0$ .

En el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Nd}^{3+}$  las emisiones de luminiscencia son atribuidas esencialmente a transiciones electrónicas originadas desde los niveles  $^4\text{D}_{3/2}$  y  $^2\text{P}_{3/2}$ .

Las señales observadas en los espectros de luminiscencia del vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  se deben a transiciones electrónicas desde los niveles  $^4\text{G}_{5/2}$  y  $^4\text{F}_{3/2}$ , siendo las transiciones desde  $^4\text{F}_{3/2}$  ocasionadas por efecto de termalización con el nivel  $^4\text{G}_{5/2}$ .

Las señales de luminiscencia presentadas por el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Dy}^{3+}$  corresponden a emisiones radiativas desde los niveles  $^4\text{F}_{9/2}$  y  $^4\text{I}_{15/2}$ , donde la población de  $^4\text{I}_{15/2}$  es debida al efecto de termalización con el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$ .

En el vidrio fluoroindato dopado con  $\text{Er}^{3+}$  las señales de luminiscencia son atribuidas a transiciones electrónicas desde los niveles  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,

$^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$ , siendo la emisión desde  $^2H_{11/2}$  originada por el efecto de termalización con el nivel  $^4S_{3/2}$ .

Las transiciones electrónicas consideradas como promisorias para una eventual emisión láser son:  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  (487 nm),  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  (537 nm) y  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  (604 nm) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Pr^{3+}$ ;  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (414 nm) y  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (448 nm) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Nd^{3+}$ ;  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  (560 nm) y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (596 nm) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Sm^{3+}$ ;  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (480 nm) y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (573 nm) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Dy^{3+}$ ;  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (544 nm) para el vidrio fluoroindato dopado con  $Er^{3+}$ .

La poca fiabilidad de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt determinados para los vidrios fluoroindatos dopados con  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ , indica que la teoría de Judd-Ofelt no logra explicar apropiadamente las transiciones electrónicas observadas en los espectros de absorción de estos vidrios.

La teoría de Judd-Ofelt no predice adecuadamente las probabilidades de emisión espontánea de las transiciones de luminiscencia observadas en los vidrios fluoroindatos dopados con  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . En el caso del vidrio fluoroindato dopado con  $Nd^{3+}$  esta teoría logra predecir cualitativamente las emisiones observadas para una longitud de onda de excitación de 380 nm.

## 5. RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar para los cinco vidrios fluoroindatos el efecto de la temperatura sobre las emisiones de luminiscencia y de esta manera comprobar el origen de las bandas asignadas a emisiones desde niveles de energía poblados por efecto de termalización.

Se recomienda estudiar los tiempos de vida de luminiscencia de las transiciones electrónicas señaladas como posibles emisiones láser, comprobando así la idoneidad de estas transiciones para crear la inversión de población necesaria en la obtención de una emisión láser eficiente.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] INSTAN, A. Caracterización Óptica de Vidrios No Óxidos Dopados con  $\text{Er}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2006.

[2] ULLOA, E. M. Fabricación y Caracterización de Dos Prototipos de Bastón para Láser Dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ . Trabajo de Maestría en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2009.

[3] SINGH, G. Chemistry of Lanthanides and Actinides. Nueva Delhi: Discovery Publishing House, 2007, p. 1-4.

[4] DI BARTOLO, B.; FORTE, O. Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. Netherlands: Springer, 2006, p. 403-433.

[5] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy Level Structure and Transition Probabilities of Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ . Argonne: Argonne National Laboratories, 1978, p. 1-34.

[6] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 49, p. 4412-4423.

[7] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 49, p. 4424-4442.

- [8] LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Tercera Edición. Singapur: Springer, 2006, p. 1-60.
- [9] REBOLLEDO, M. A. Amplificadores de Fibra Óptica. Zaragoza: Universidad de Zaragoza, 2000, p. 1-25.
- [10] GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Germany: Springer, 2005, p. 35, 36.
- [11] MENESES-PACHECO, E.; DE ARAÚJO, C. B.; MESSADDEQ, Y. Energy Transfer between  $\text{Pr}^{3+}$  Ions in a Fluoroindate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 226, p. 265-272.
- [12] SEEBER, W.; DOWNING, E. A.; HESSELINK, L.; FEJER, M.M.; EHRT, D.  $\text{Pr}^{3+}$ -Doped Fluoride Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 189, p. 218-226.
- [13] PABÓN, J. L. Estudio de Transferencia de Energía en Vidrios Fluoroindatos Codopados con  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [14] MARTÍNEZ, J. Preparación y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados con  $\text{Nd}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2000.
- [15] HERRERA, A. Fabricación y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados con el Ion  $\text{Sm}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2005.

- [16] RUEDA, F. Fabricación y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados con el Ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2000.
- [17] PLATA, O. Fabricación y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados con  $\text{Tb}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2006.
- [18] JEREZ, V. Propiedades Ópticas del  $\text{Dy}^{3+}$  en Vidrios Fluoroindatos. Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 1999.
- [19] GÓMEZ, L. Producción y Caracterización Óptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados con  $\text{Ho}^{3+}$ . Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2003.
- [20] VALDIVIESO, J.; RODRÍGUEZ, J. Montaje de un Sistema Óptico para Obtener Espectros de Luminiscencia y Tiempos de Vida Radiativa en Vidrios Dopados con Tierras Raras. Trabajo de grado en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2010.
- [21] VAN DEUN, R.; BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C.; ADAM J. L. Judd-Ofelt Intensity Parameters of Trivalent Lanthanide Ions in a  $\text{NaPO}_3\text{-BaF}_2$  Based Fluorophosphate Glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 283, p. 59-65.
- [22] FLÓREZ, A.; MALTA, O. L.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M. A. Judd-Ofelt Analysis of  $\text{Pr}^{3+}$  Ions in Fluoroindate Glasses: Influence of Odd Third Order Intensity Parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 213-214, p. 315-320.

- [23] GÉNOVA, R. T.; MARTÍN, I. R.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. R.; LAHOZ, F.; LOZANO-GORRÍN, A. D.; NÚÑEZ, P.; GONZÁLEZ-PLATAS, J.; LAVÍN, V. Optical Intensities of Pr<sup>3+</sup> Ions in Transparent Oxyfluoride Glass and Glass-Ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 380, p. 167-172.
- [24] BABU, P.; JAYASANKAR, C. K. Spectroscopy of Pr<sup>3+</sup> Ions in Lithium Borate and Lithium Fluoroborate Glasses. *Physica B*, 2001, 301, p. 326-340.
- [25] NAFTALY, M.; BATCHELOR, C.; JHA, A. Pr<sup>3+</sup>-Doped Fluoride Glass for a 589 nm Fiber Laser. *Journal of Luminescence*, 2000, 91, p. 133-138.
- [26] BINNEMANS, K.; VAN DEUN, R.; GÖRLLER-WALRAND, C.; ADAM, J. L. Spectroscopic Properties of Trivalent Lanthanide Ions in Fluorophosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 238, p. 11-29.
- [27] RAI, V. K.; KUMAR, K.; RAI, S. B.; Upconversion in Pr<sup>3+</sup> Doped Tellurite Glass. *Optical Materials*, 2007, 29, p. 873-878.
- [28] HEMANTHA KUMAR, G. N.; RAO, J. L.; RAVINDRA PRASAD, K.; RATNAKARAM, Y. C. Fluorescence and Judd-Ofelt Analysis of Nd<sup>3+</sup> Doped P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O Glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480, p. 208-215.
- [29] VERMA, R. K.; KUMAR, K.; RAI; S. B. UV/blue Upconversion in Nd<sup>3+</sup>:TeO<sub>2</sub> Glass, Effect of Modifiers and Heat Treatment on the Fluorescence Bands. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 74, p. 776-780.
- [30] FLÓREZ, A.; MARTÍNEZ, J. F.; FLÓREZ, M.; PORCHER, P. Optical Transition Probabilities and Compositional Dependence of Judd-Ofelt Parameters of Nd<sup>3+</sup> Ions in Fluoroindate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 284, p. 261-267.

- [31] PIRAMIDOWICZ, R.; WITONSKI, P.; KLIMCZAK, M.; MALINOWSKI, M. Analysis of Up-Converted UV Fluorescence Dynamics in Nd<sup>3+</sup> Doped ZBLAN Glasses. *Optical Materials*, 2006, 28, p. 152-156.
- [32] SUHASINI, T.; KUMAR, T.; SASIKALA, T.; JANG, K.; LEE, H. S.; JAYASIMHADRI, M.; JEONG, J. H.; YI, S. S.; MOORTY, L. Absorption and Fluorescence Properties of Sm<sup>3+</sup> Ions in Fluoride Containing Phosphate Glasses. *Optical Materials*, 2009, 31, p. 1167-1172.
- [33] VENKATRAMU, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C. K.; TRÖSTER, TH.; SIEVERS, W.; WORTMANN, G. Optical Spectroscopy of Sm<sup>3+</sup> Ions in Phosphate and Fluorophosphate Glasses. *Optical Materials*, 2007, 29, p. 1429-1439.
- [34] JAYASANKAR, C. K.; RUKMINI, E. Optical Properties of Sm<sup>3+</sup> Ions in Zinc and Alkali Zinc Borosulphate Glasses. *Optical Materials*, 1997, 8, p. 193-205.
- [35] JAYASANKAR, C. K.; BABU, P. Optical Properties of Sm<sup>3+</sup> Ions in Lithium Borate and Lithium Fluoroborate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 307, p. 82-95.
- [36] RAI, V. K.; DE ARAUJO, C. B. Fluorescence Intensity Ratio Technique for Sm<sup>3+</sup> Doped Calibo Glass. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 69, p. 509-512.
- [37] LIN, H.; WANG, X. Y.; LIN, L.; YANG, D. L.; XU, T. K.; YU, J. Y.; PUN, E. Y. Spectral Parameters and Visible Fluorescence of Sm<sup>3+</sup> in Alkali-Barium-Bismuth-Tellurite Glass with High Refractive Index. *Journal of Luminescence*, 2006, 116, p. 139-144.

- [38] SHARMA, Y. K.; SURANA, S.S.; DUBEDI, R. P.; JOSHI, V. Spectroscopic and Radiative Properties of  $\text{Sm}^{3+}$  Doped Zinc Fluoride Borophosphate Glasses. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 119, p. 131-135.
- [39] PRAVEENA, R.; VIJAYA, R.; JAYASANKAR, C. K. Photoluminescence and Energy Transfer Studies of  $\text{Dy}^{3+}$ -Doped Fluorophosphate Glasses. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 70, p. 577-586.
- [40] BABU, S. S.; BABU, P.; JAYASANKAR, C. K.; TRÖSTER, TH.; SIEVERS, W.; WORTMANN, G. Optical Properties of  $\text{Dy}^{3+}$ -Doped Phosphate and Fluorophosphate Glasses. *Optical Materials*, 2009, 31, p. 624-631.
- [41] FLÓREZ, A.; JEREZ, V. A.; FLÓREZ, M. Optical Transitions Probabilities of  $\text{Dy}^{3+}$  Ions in Fluoroindate Glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303-304, p. 355-359.
- [42] BABU, P.; JAYASANKAR, C. K. Spectroscopic Properties of  $\text{Dy}^{3+}$  in Lithium Borate and Lithium Fluoroborate Glasses. *Optical Materials*, 2000, 15, p. 65-79.
- [43] MOORTY, L. R.; RADHAPATHY, A.; JAYASIMHADRI, M.; MOORTHY, D. V.; KUMAR, R. V. Radiative Emission Probabilities of  $\text{Dy}^{3+}$ -Doped Alkali Borate and Fluoroborate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408-412, p. 724-727.
- [44] MURTHY, D. V.; JAMALIAH, B. C.; BABU, A. M.; SASIKALA, T.; MOORTHY, L. R. The Luminescence Properties of  $\text{Dy}^{3+}$ -Doped Alkaline Earth Titanium Phosphate Glasses. *Optical Materials*, 2010, 32, p. 1112-1116.

- [45] PISARSKA, J.; PISARSKI, W.; RYBA-ROMANOWSKI, W. Laser Spectroscopy of Nd<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> Ions in Lead Borate Glasses. *Optics and Laser Technology*, 2010, 42, p. 805-809.
- [46] KESAVULU, C. R.; JAYASANKAR, C. K. White Light Emission in Dy<sup>3+</sup>-Doped Lead Fluorophosphate Glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130, p. 1078-1085.
- [47] ROLLI, R.; GATTERER, K.; WACHTLER, M.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A.; AJÒ, D. Optical Spectroscopy of Lanthanide Ions in ZnO-TeO<sub>2</sub> Glasses. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, 57, p. 2009-2017.
- [48] LAI, B.; FENG, L.; WANG, J.; SU, Q. Optical Transition and Upconversion Luminescence in Er<sup>3+</sup> Doped and Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Fluorophosphate Glasses. *Optical Materials*, 2010, 32, p. 1154-1160.
- [49] FLOREZ, A.; MESSADDEQ, Y.; MALTA, O. L.; AEGERTER, M. A. Optical Transition Probabilities and Compositional Dependence of Judd-Ofelt Parameters of Er<sup>3+</sup> Ions in Fluoroindate Glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 227, p. 135-140.
- [50] MOORTHY, L. R.; RAO, T. S.; JANARDHNAME, K.; RADHAPATHY, A. Absorption and Emission Characteristics of Er<sup>3+</sup> Ions in Alkali Chloroborophosphate Glasses. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000, 56, p. 1759-1771.
- [51] ZHU, J.; HE, Y.; LI, Z.; QIU, L.; SHEN, W. Upconversion Properties of the Er<sup>3+</sup> Doped 20GaF<sub>3</sub>-15InF<sub>3</sub>-20CdF<sub>2</sub>-15ZnF<sub>2</sub>-20PbF<sub>2</sub>-10SnF<sub>2</sub> Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351, p. 1619-1622.

[52] ZHANG, X.; PITA, K.; BUDDHUDU, S.; DARAN, E.; LAM, Y. L.; LIU, X. R. Optical Properties and Upconversion Fluorescence in Er<sup>3+</sup>-Doped ZZA Glass. *Optical Materials*, 2002, 20, p. 21-25.

[53] RATNAKARAM, Y. C.; KUMAR, A. V.; CHAKRADHAR, R. P. Optical Absorption and Emission Properties of Pr<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in Lithium Cesium Mixed Alkali Borate Glasses. *Journal of Luminescence*, 2006, 118, p. 227-237.

[54] SOUNDARARAJAN, G.; KOUGHIA, C.; EDGAR, A.; VAROY, C.; KASAP, S. Optical Properties of Erbium-Doped Fluorochlorozirconate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357, p. 2475-2479.

**ANEXO A. VALORES DE  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  Y  $S_{dm}$  PARA LAS TRANSICIONES ELECTRÓNICAS DE ABSORCIÓN**

**Tabla A.1.  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Pr^{3+}$ .**

<b>Transición <math>^3H_4 \rightarrow</math></b>	<b><math>[U^2]^2</math></b>	<b><math>[U^4]^2</math></b>	<b><math>[U^6]^2</math></b>	<b><math>S_{dm}</math> (<math>C^2 cm^2 \times 10^{-60}</math>)</b>
$^3P_2$	0	0.0362	0.1355	0
$^1I_6$	0.0093	0.0517	0.0239	0
$^3P_1$	0	0.1707	0	0
$^3P_0$	0	0.1728	0	0
$^1D_2$	0.0026	0.0170	0.0520	0

**Tabla A.2.  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Nd^{3+}$ .**

<b>Transición <math>^4I_{9/2} \rightarrow</math></b>	<b><math>[U^2]^2</math></b>	<b><math>[U^4]^2</math></b>	<b><math>[U^6]^2</math></b>	<b><math>S_{dm}</math> (<math>C^2 cm^2 \times 10^{-60}</math>)</b>
$^2L_{17/2}$	0	0.0010	0.0012	0
$^4D_{7/2}$	0	0.0037	0.0080	0
$^2I_{13/2}$	0.0001	0.0013	0.0017	0
$^2L_{15/2}$	0	0.0248	0.0097	0
$^4D_{1/2}$	0	0.2584	0	0
$^2I_{11/2}$	0.0049	0.0146	0.0034	0.04
$^4D_{5/2}$	0.0001	0.0567	0.0275	0
$^4D_{3/2}$	0	0.1960	0.0170	0
$^2P_{3/2}$	0	0.0014	0.0008	0
$^2D_{5/2}$	0	0.0002	0.0021	0
$^2P_{1/2}$	0	0.0367	0	0
$^4G_{11/2}$	0	0.0053	0.0080	0
$^2D_{3/2}$	0	0.0188	0.0002	0

**Tabla A.2** (Continuación)

Transición $^4I_{9/2} \rightarrow$	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm}$ ( $C^2 cm^2 \times 10^{-60}$ )
$^2G_{9/2}$	0.0010	0.0148	0.0139	0
$^2K_{15/2}$	0	0.0052	0.0143	0
$^4G_{9/2}$	0.0046	0.0608	0.0406	0
$^4G_{7/2}$	0.0550	0.1570	0.0553	0.03
$^2K_{13/2}$	0.0068	0.0002	0.0312	0
$^2G_{7/2}$	0.0757	0.1848	0.0314	0
$^4G_{5/2}$	0.8979	0.4093	0.0359	0
$^2H_{11/2}$	0.0001	0.0027	0.0104	0
$^4F_{9/2}$	0.0009	0.0092	0.0417	0.32
$^4S_{3/2}$	0.0010	0.0422	0.4245	0
$^4F_{7/2}$	0	0.0027	0.2352	0
$^2H_{9/2}$	0.0092	0.0080	0.1154	2.08
$^4F_{5/2}$	0.0010	0.2371	0.3970	0
$^4F_{3/2}$	0	0.2293	0.0549	0

**Tabla A.3.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Sm^{3+}$ .

Transición $^6H_{5/2} \rightarrow$	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm}$ ( $C^2 cm^2 \times 10^{-60}$ )
$^4H_{11/2}$	0	0.0001	0.0005	0
$^4D_{7/2}$	0	0.0005	0.0375	0
$^4H_{9/2}$	0.0001	0.0002	0.0006	0
$^4H_{7/2}$	0.0013	0.0006	0	0.34
$^4D_{5/2}$	0	0.0170	0	0
$^4D_{3/2}$	0.0001	0.0251	0	0
$^4F_{9/2}$	0	0.0004	0	0

**Tabla A.3** (Continuación)

Transición ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	$[\mathcal{U}^2]^2$	$[\mathcal{U}^4]^2$	$[\mathcal{U}^6]^2$	$S_{\text{dm}}$ ( $\text{C}^2 \text{cm}^2 \times 10^{-60}$ )
${}^4\text{K}_{13/2}$	0	0.0005	0.0011	0
${}^4\text{L}_{17/2}$	0	0	0.0002	0
${}^6\text{P}_{7/2}$	0	0.0016	0.0751	0
${}^4\text{D}_{1/2}$	0.0001	0	0	0
${}^4\text{G}_{11/2}$	0	0.0001	0.0010	0
${}^4\text{L}_{15/2}$	0	0	0.0060	0
${}^4\text{K}_{11/2}$	0	0.0004	0.0027	0
${}^6\text{P}_{3/2}$	0	0.1684	0	0
${}^4\text{F}_{7/2}$	0.0002	0.0012	0.0003	0
${}^4\text{L}_{13/2}$	0	0.0081	0.0096	0
${}^6\text{P}_{5/2}$	0	0.0263	0	0
${}^4\text{M}_{17/2}$	0	0	0	0
${}^4\text{I}_{15/2}$	0	0	0.0002	0
${}^4\text{G}_{9/2}$	0.0001	0.0010	0.0028	0
${}^4\text{M}_{17/2}$	0	0	0.0053	0
${}^4\text{F}_{5/2}$	0.0004	0.0002	0	0.29
${}^4\text{I}_{13/2}$	0	0.0030	0.0228	0
${}^4\text{I}_{11/2}$	0	0	0.0108	0
${}^4\text{M}_{15/2}$	0	0	0.0307	0
${}^4\text{I}_{9/2}$	0.0022	0.0005	0.0014	0
${}^4\text{G}_{7/2}$	0.0004	0.0018	0.0025	0.04
${}^4\text{F}_{3/2}$	0.0003	0	0	0.02
${}^4\text{G}_{5/2}$	0.0002	0.0007	0	1.39

**Tabla A.4.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Dy^{3+}$ .

Transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow$	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm}$ ( $C^2 cm^2 \times 10^{-60}$ )
${}^4I_{9/2}$	0	0.0003	0.0003	0
${}^4F_{5/2}$	0	0	0.0249	0
${}^4M_{15/2}$	0.0023	0.0005	0.0009	0.89
${}^6P_{7/2}$	0	0.5222	0.0125	0
${}^4I_{11/2}$	0.0001	0	0.0074	0
${}^6P_{5/2}$	0	0	0.0697	0
${}^4P_{3/2}$	0	0	0.0448	0
${}^4M_{19/2}$	0.0004	0.0166	0.1020	0
${}^4K_{17/2}$	0.0109	0.0048	0.0935	0.13
${}^4M_{21/2}$	0	0.0102	0.0822	0
${}^4I_{13/2}$	0.0041	0.0013	0.0248	0.60
${}^4F_{7/2}$	0	0.0768	0.0263	0
${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0145	0.0003	0
${}^4I_{15/2}$	0.0073	0.0003	0.0654	10.11
${}^4F_{9/2}$	0	0.0047	0.0295	0
${}^6F_{3/2}$	0	0	0.0610	0
${}^6F_{5/2}$	0	0	0.3452	0

**Tabla A.5.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Er^{3+}$ .

Transición $^4I_{15/2} \rightarrow$	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm}$ ( $C^2 cm^2 \times 10^{-60}$ )
$^2G_{7/2}$	0	0.0174	0.1163	0
$^2K_{15/2}$	0.0219	0.0041	0.0758	5.03
$^4G_{9/2}$	0	0.2416	0.1235	0
$^4G_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172	0
$^2H_{9/2}$	0	0.0189	0.2256	0
$^4F_{3/2}$	0	0	0.1272	0
$^4F_{5/2}$	0	0	0.2232	0
$^4F_{7/2}$	0	0.1469	0.6266	0
$^2H_{11/2}$	0.7125	0.4125	0.0925	0
$^4S_{3/2}$	0	0	0.2211	0
$^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4618	0
$^4I_{9/2}$	0	0.1733	0.0099	0

**ANEXO B. VALORES DE  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  Y  $S_{DM}$  PARA LAS TRANSICIONES  
ELECTRÓNICAS DE LUMINISCENCIA**

**Tabla B.1.  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Pr^{3+}$ .**

<b>Transición</b>	<b><math>[U^2]^2</math></b>	<b><math>[U^4]^2</math></b>	<b><math>[U^6]^2</math></b>	<b><math>S_{dm}</math> (<math>C^2 cm^2 \times 10^{-60}</math>)</b>
$^1I_6 \rightarrow ^3H_4$	0.0093	0.0517	0.0239	0
$^1I_6 \rightarrow ^3H_5$	0.0003	0.0007	0.0019	0
$^1I_6 \rightarrow ^3H_6$	0.0037	0.0134	0.0046	0
$^1I_6 \rightarrow ^3F_2$	0	0.0055	0.0333	0
$^1I_6 \rightarrow ^3F_3$	0	0.0010	0.0025	0
$^1I_6 \rightarrow ^3F_4$	0.0886	0.6345	0.4295	0
$^3P_1 \rightarrow ^3H_4$	0	0.1707	0	0
$^3P_1 \rightarrow ^3H_5$	0	0.2857	0.0892	0
$^3P_1 \rightarrow ^3H_6$	0	0	0.1246	0
$^3P_1 \rightarrow ^3F_2$	0.2685	0	0	0
$^3P_1 \rightarrow ^3F_3$	0.5714	0.1964	0	0
$^3P_1 \rightarrow ^3F_4$	0	0.2636	0	0
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	0	0.1728	0	0
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	0	0	0	0
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	0	0	0.0726	0
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	0.2954	0	0	0
$^3P_0 \rightarrow ^3F_3$	0	0	0	0
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	0	0.1079	0	0
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	0.0026	0.0170	0.0520	0

**Tabla B.2.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Nd^{3+}$ .

Transición	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm} (C^2 cm^2 \times 10^{-60})$
${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0	0.0159	0.0005	0
${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	0	0	0.0098	0

**Tabla B.3.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Sm^{3+}$ .

Transición	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm} (C^2 cm^2 \times 10^{-60})$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	0.0003	0	0	0.02
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	0.0083	0	0	0
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	0	0.0029	0.0049	0
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0	0	0	0
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	0.0002	0.0007	0	1.39
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	0	0.0078	0.0075	0
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	0.0096	0.0061	0.0019	0
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0	0.0045	0.0018	0

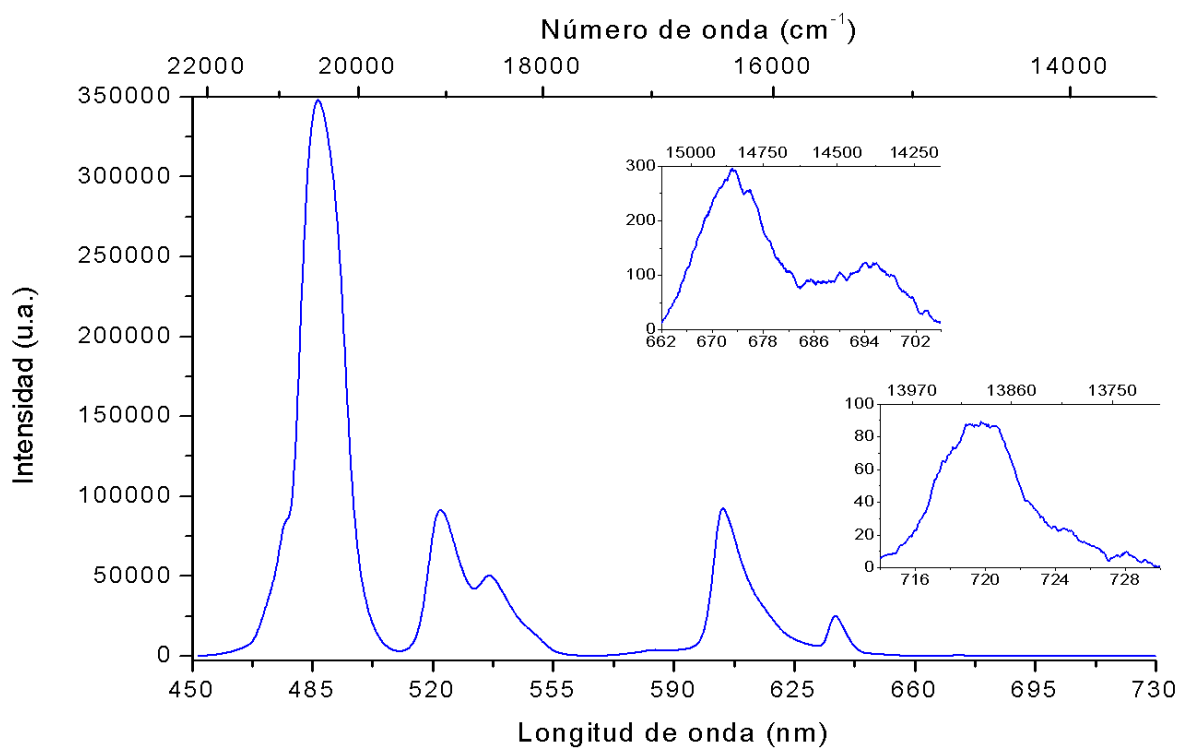
**Tabla B.4.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Dy^{3+}$ .

Transición	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm} (C^2 cm^2 \times 10^{-60})$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	0.0073	0.0003	0.0654	10.11
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	0.0049	0.0041	0.0107	0
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	0	0.0047	0.0295	0
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	0.0490	0.0164	0.0545	0
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0.0093	0.0018	0.0033	0

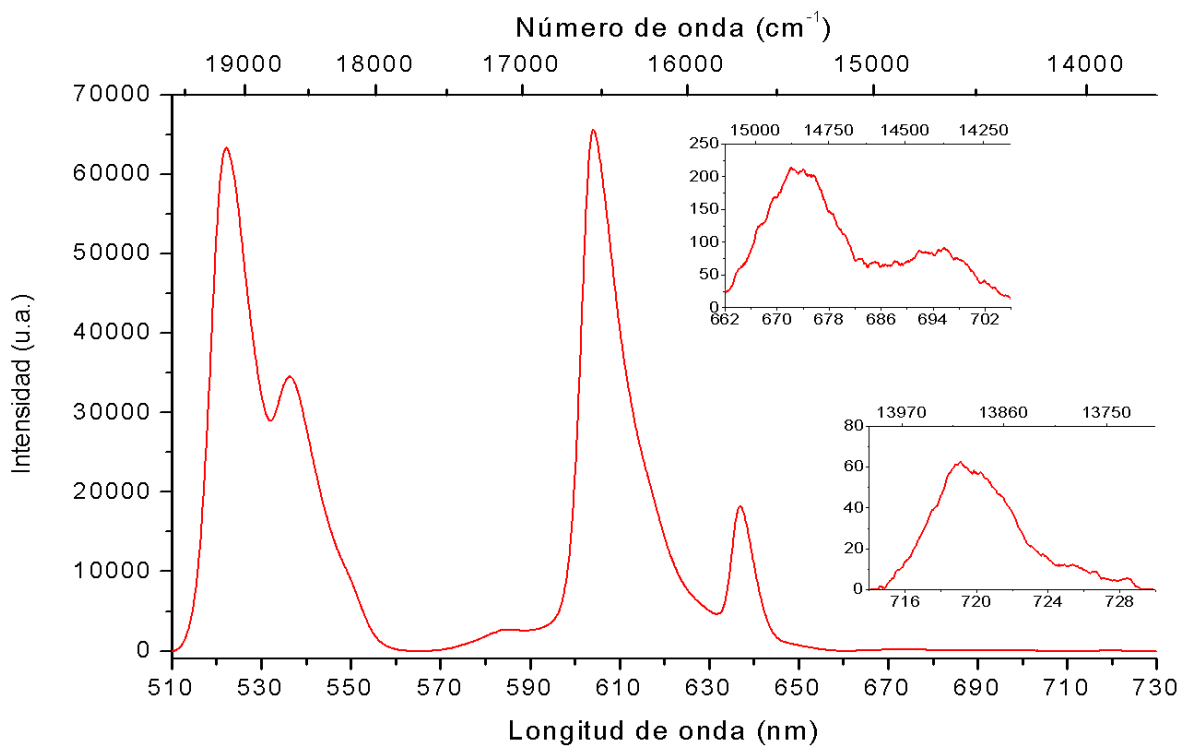
**Tabla B.5.**  $[U^2]^2$ ,  $[U^4]^2$ ,  $[U^6]^2$  y  $S_{dm}$  para el  $Er^{3+}$ .

Transición	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	$S_{dm} (C^2 cm^2 \times 10^{-60})$
${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.9183	0.5262	0.1172	0
${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	0.1005	0.2648	0.2570	0
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0.0189	0.2256	0
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0.1469	0.6266	0
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.7125	0.4125	0.0925	0
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0	0.2211	0
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0	0.5354	0.4618	0

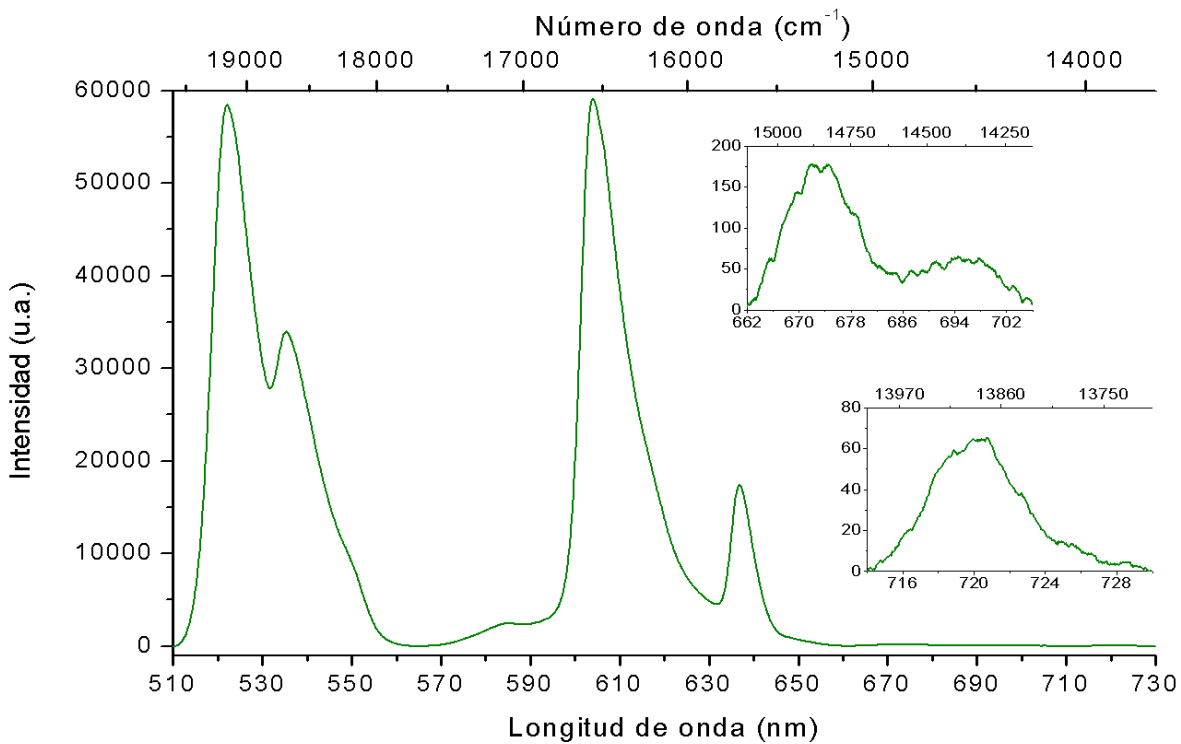
**ANEXO C. ESPECTROS DE LUMINISCENCIA UV/VIS DEL VIDRIO  
FLUOROINDATO DOPADO CON  $\text{Pr}^{3+}$**



**Figura C.1.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 442 \text{ nm}$ .

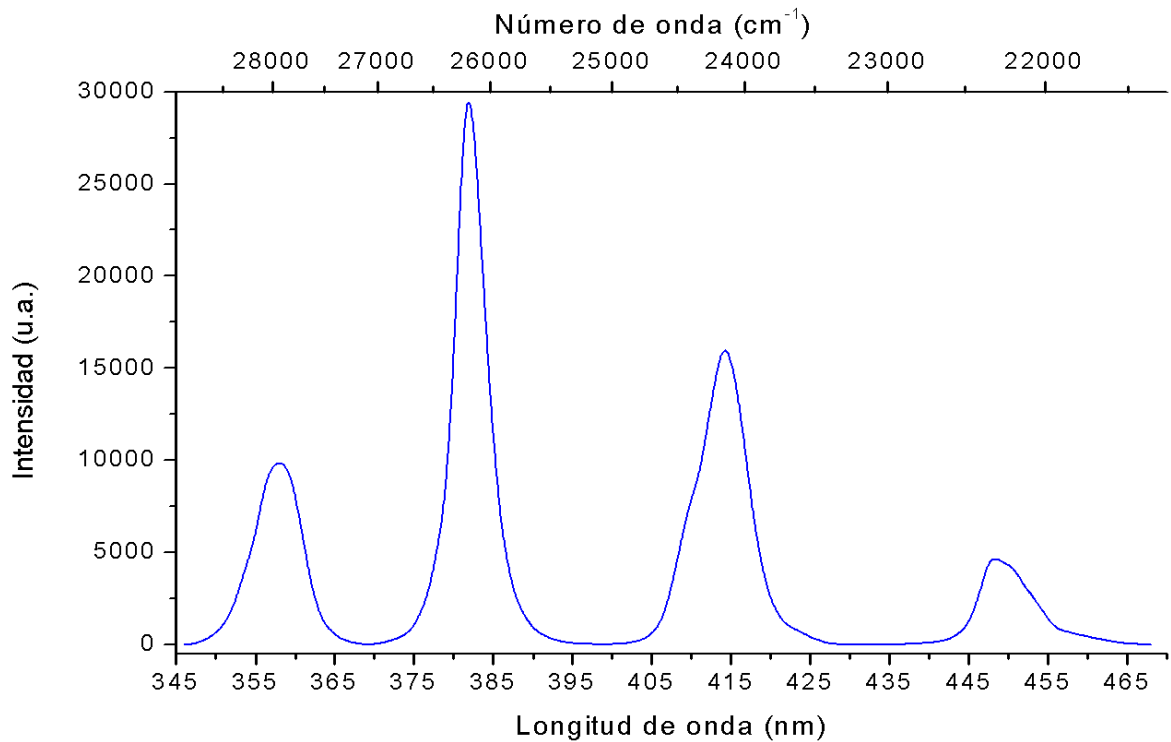


**Figura C.2.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 467 \text{ nm}$ .

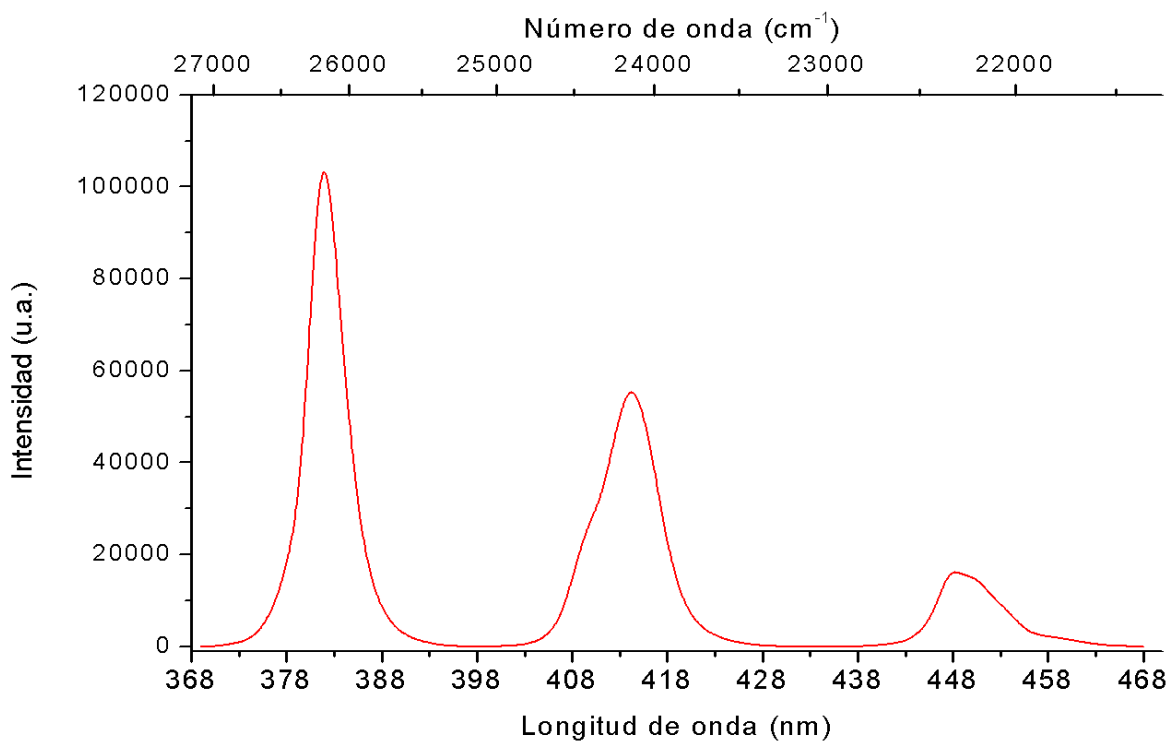


**Figura C.3.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 479 \text{ nm}$ .

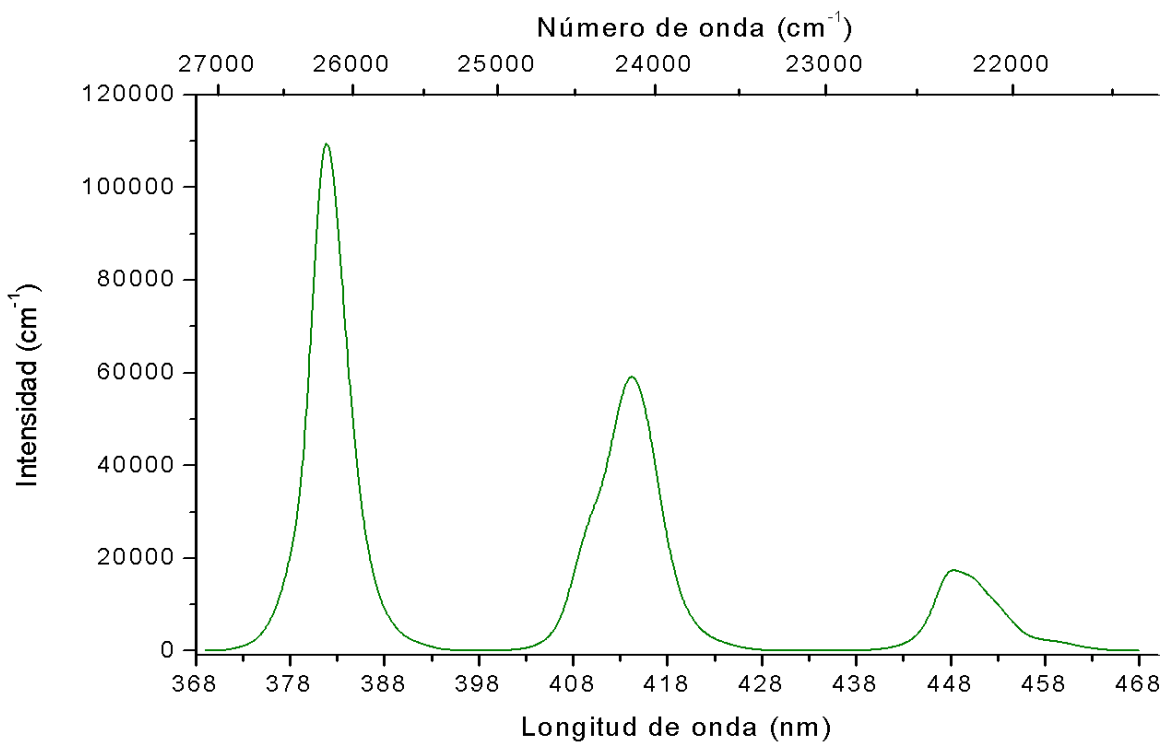
**ANEXO D. ESPECTROS DE LUMINISCENCIA UV/VIS DEL VIDRIO  
FLUOROINDATO DOPADO CON Nd<sup>3+</sup>**



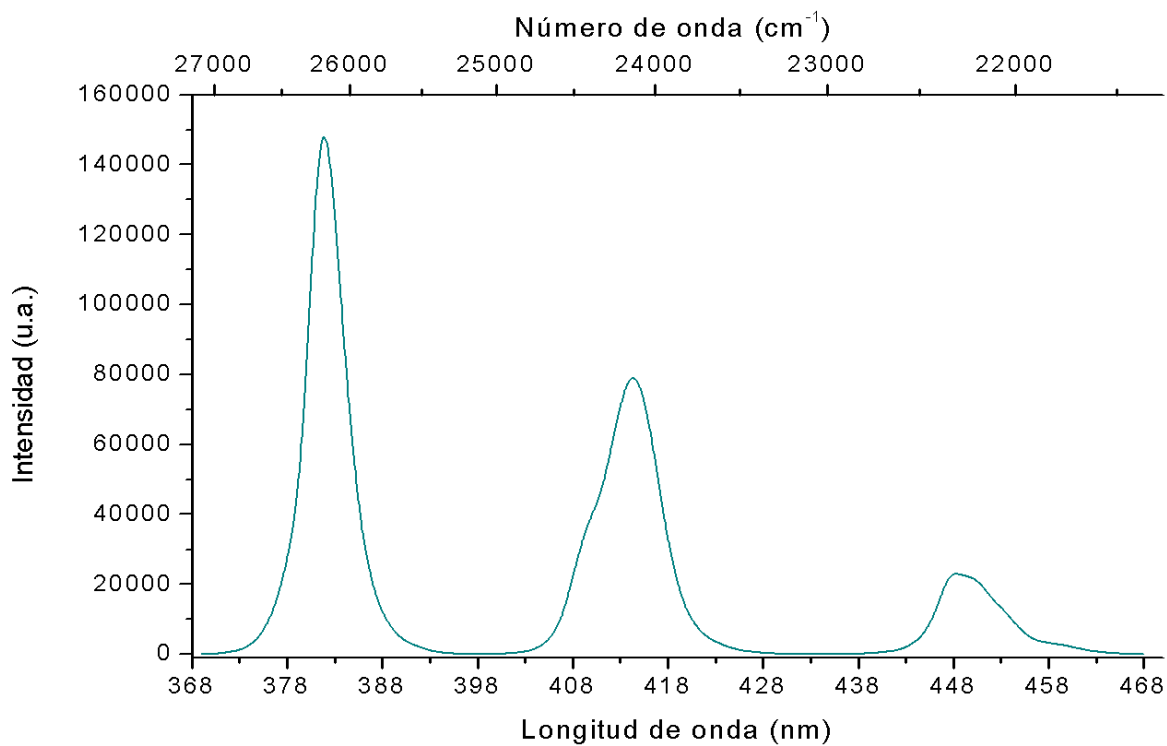
**Figura D.1.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 327 \text{ nm}$ .



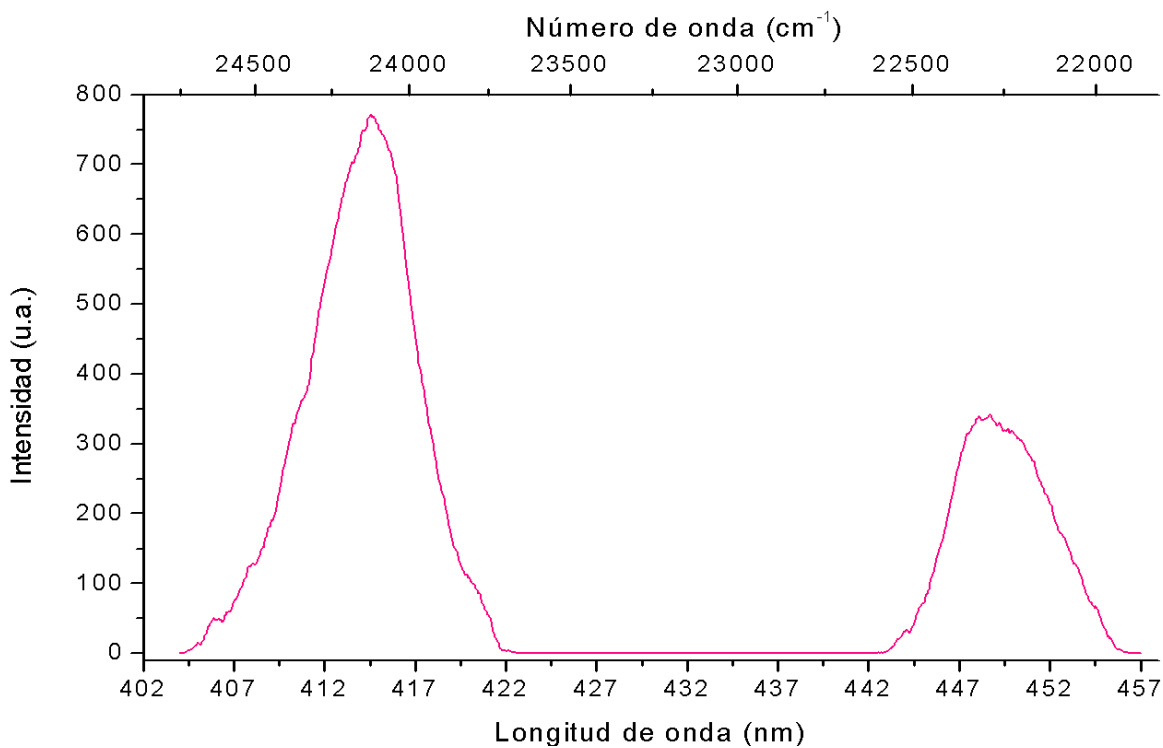
**Figura D.2.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 346 \text{ nm}$ .



**Figura D.3.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 349 \text{ nm}$

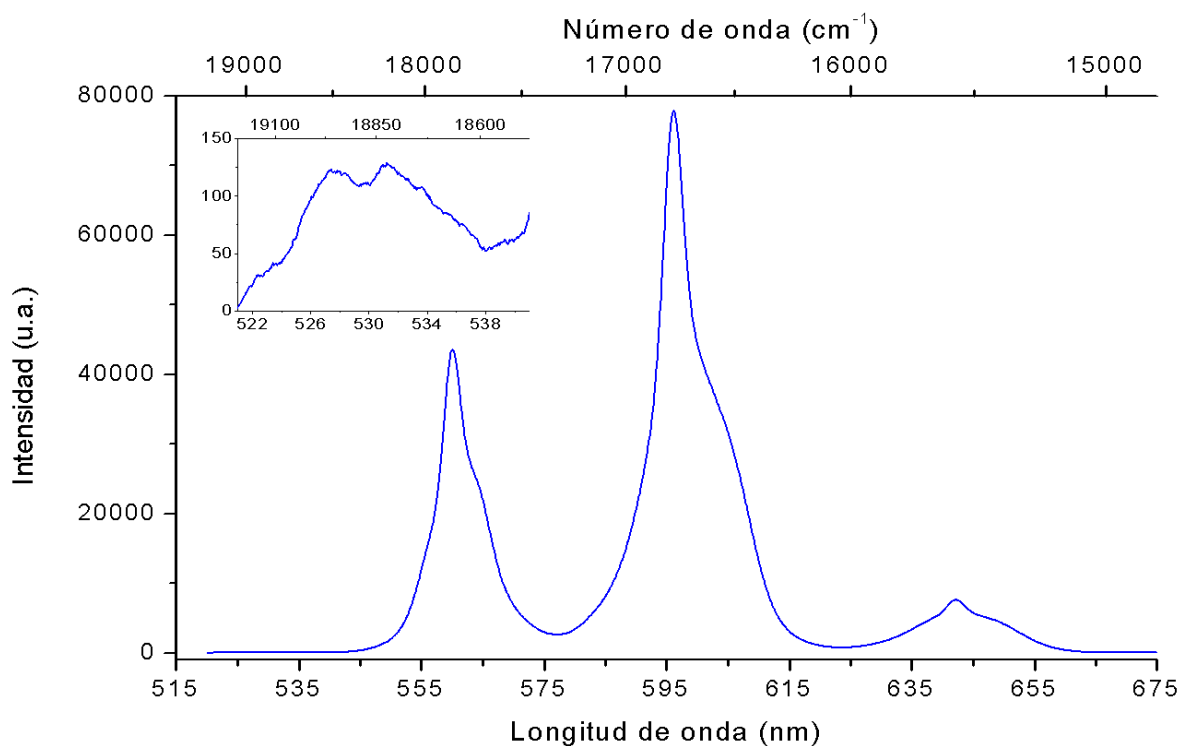


**Figura D.4.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 354$  nm.

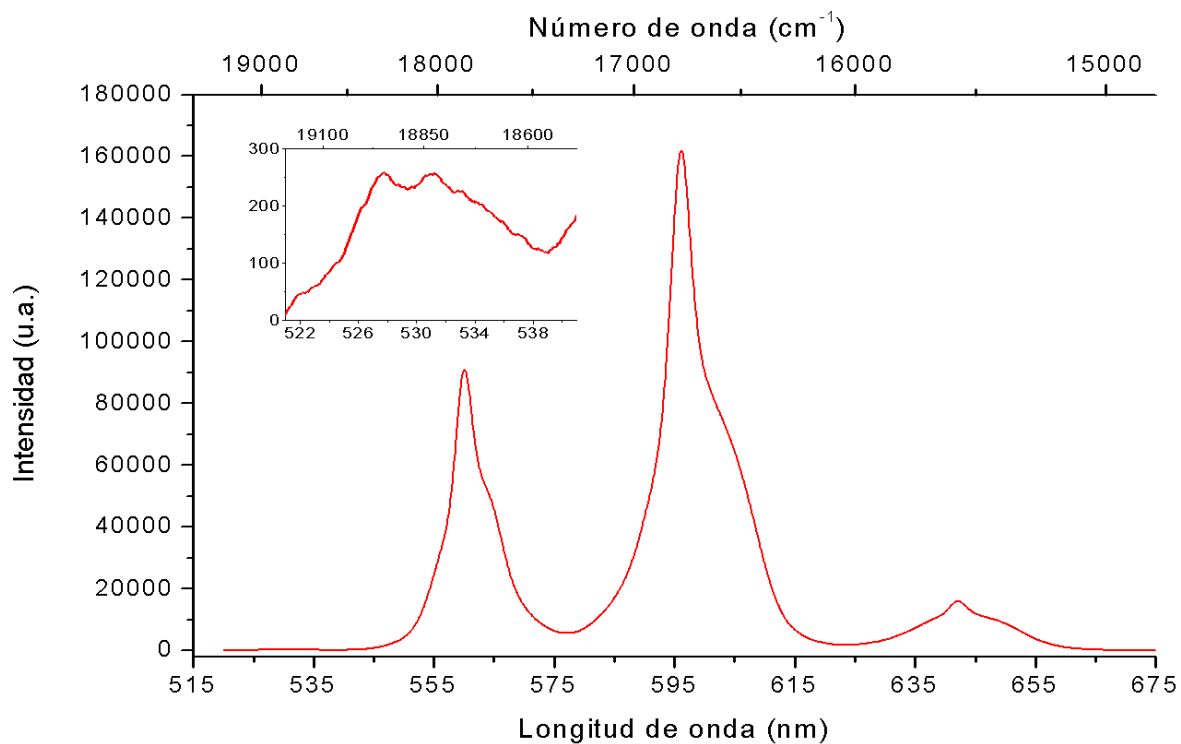


**Figura D.5.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 380$  nm.

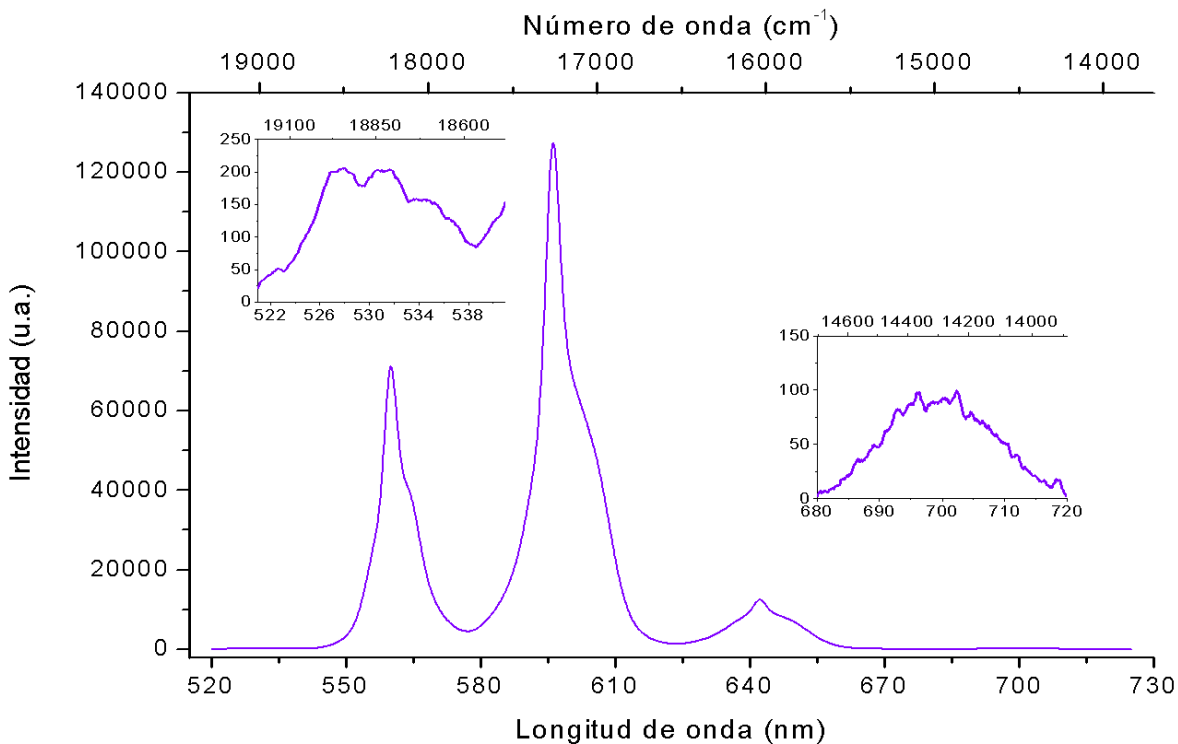
**ANEXO E. ESPECTROS DE LUMINISCENCIA UV/VIS DEL VIDRIO  
FLUOROINDATO DOPADO CON  $\text{Sm}^{3+}$**



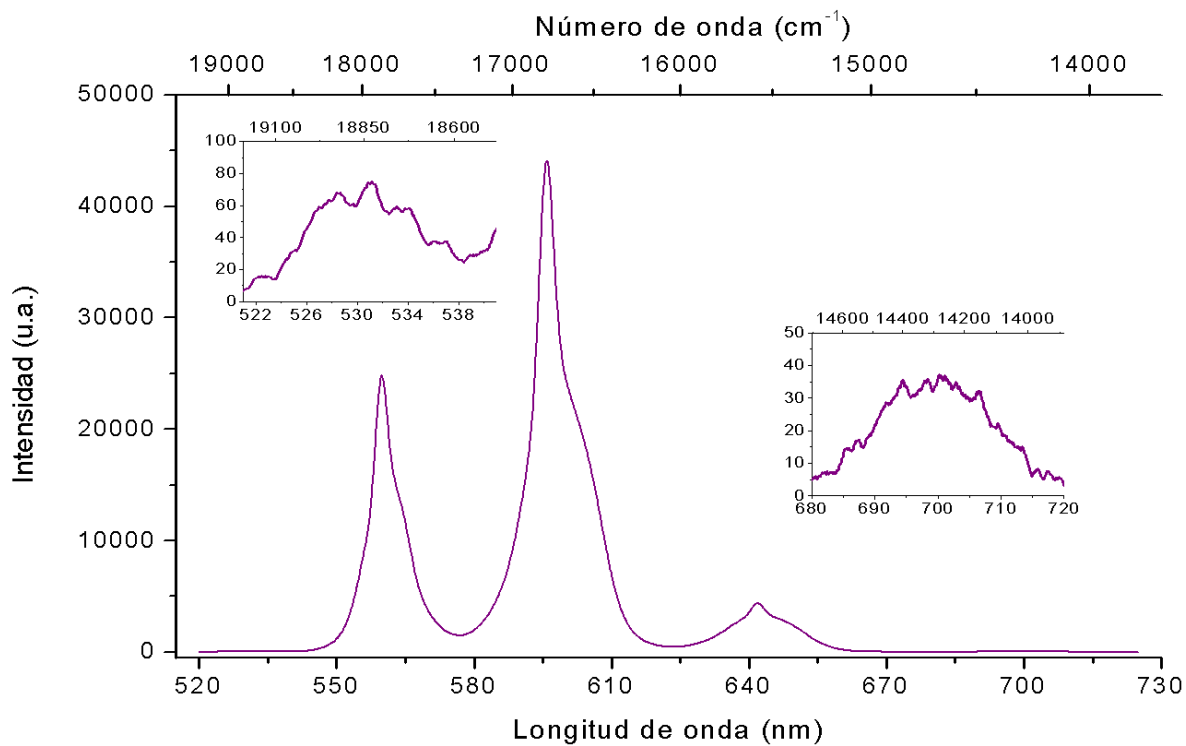
**Figura E.1.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 343 \text{ nm}$ .



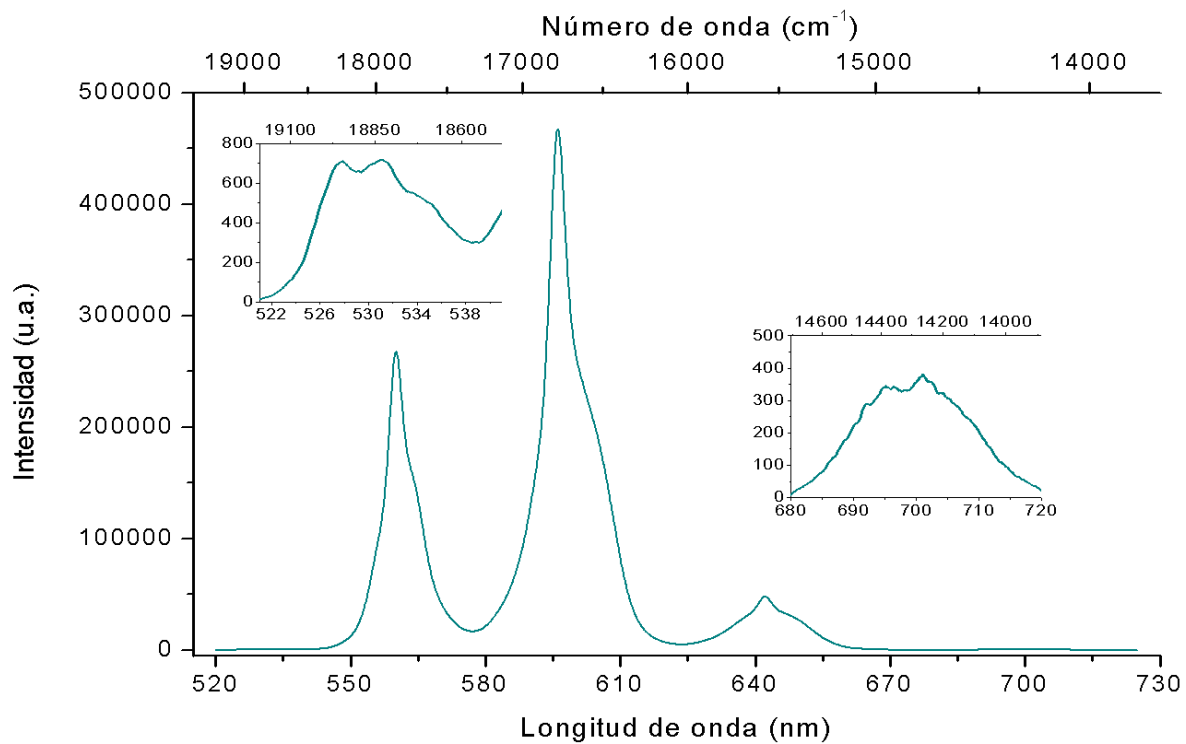
**Figura E.2.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 360 \text{ nm}$ .



**Figura E.3.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 373 \text{ nm}$ .



**Figura E.4.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 390 \text{ nm}$ .



**Figura E.5.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 400 \text{ nm}$ .

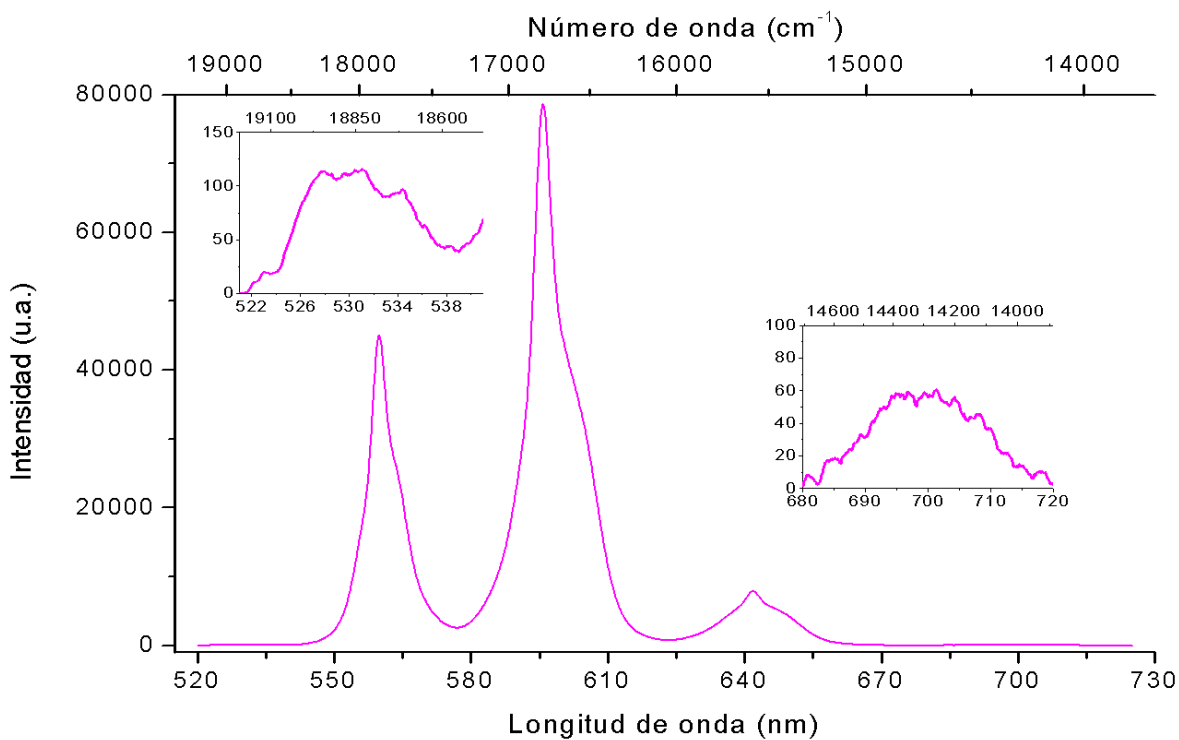


Figura E.6. Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 414$  nm.

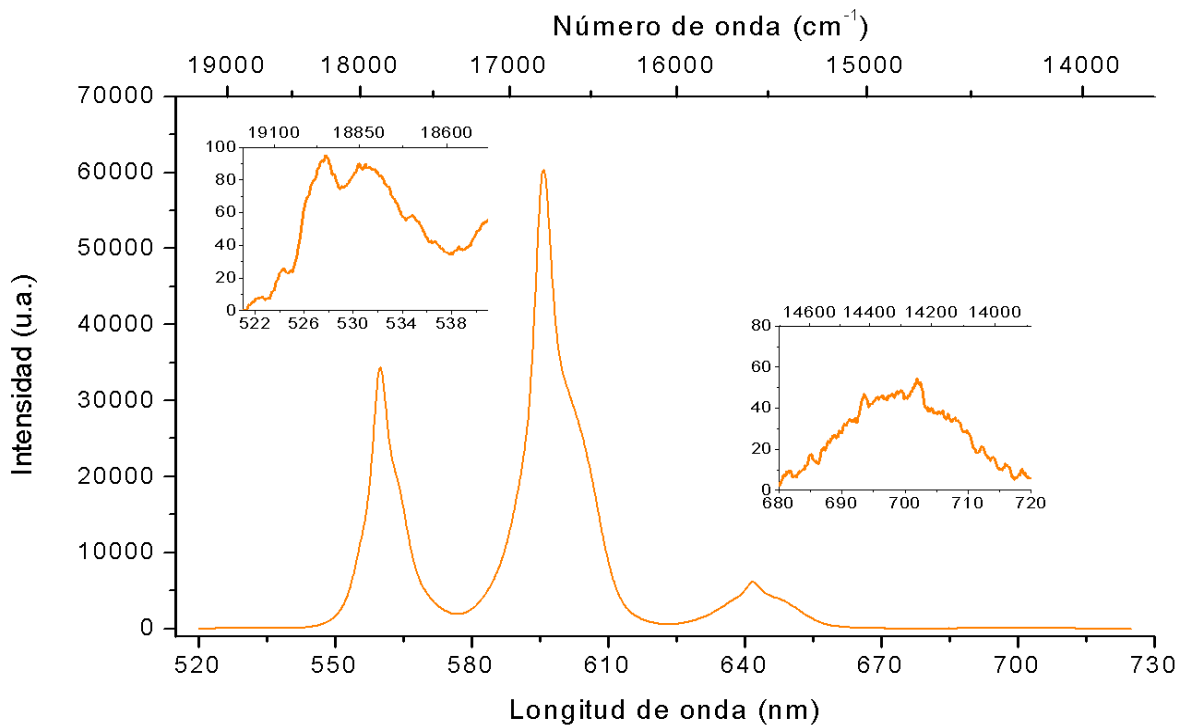
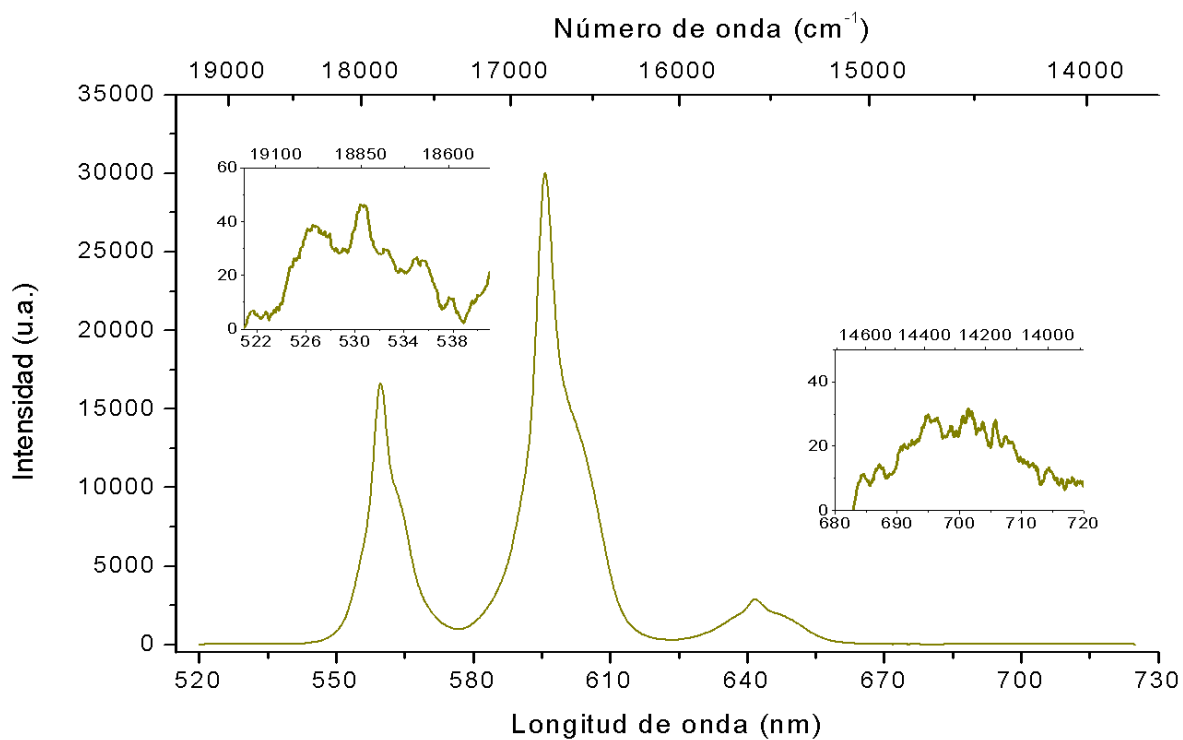
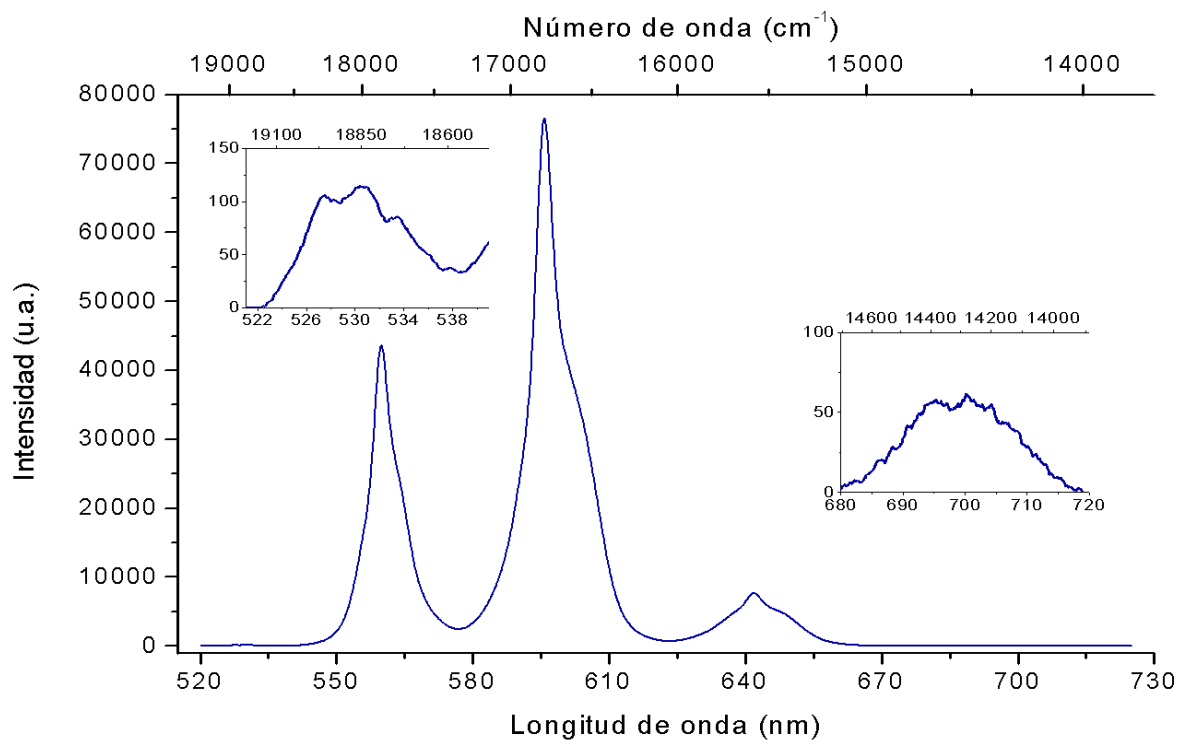


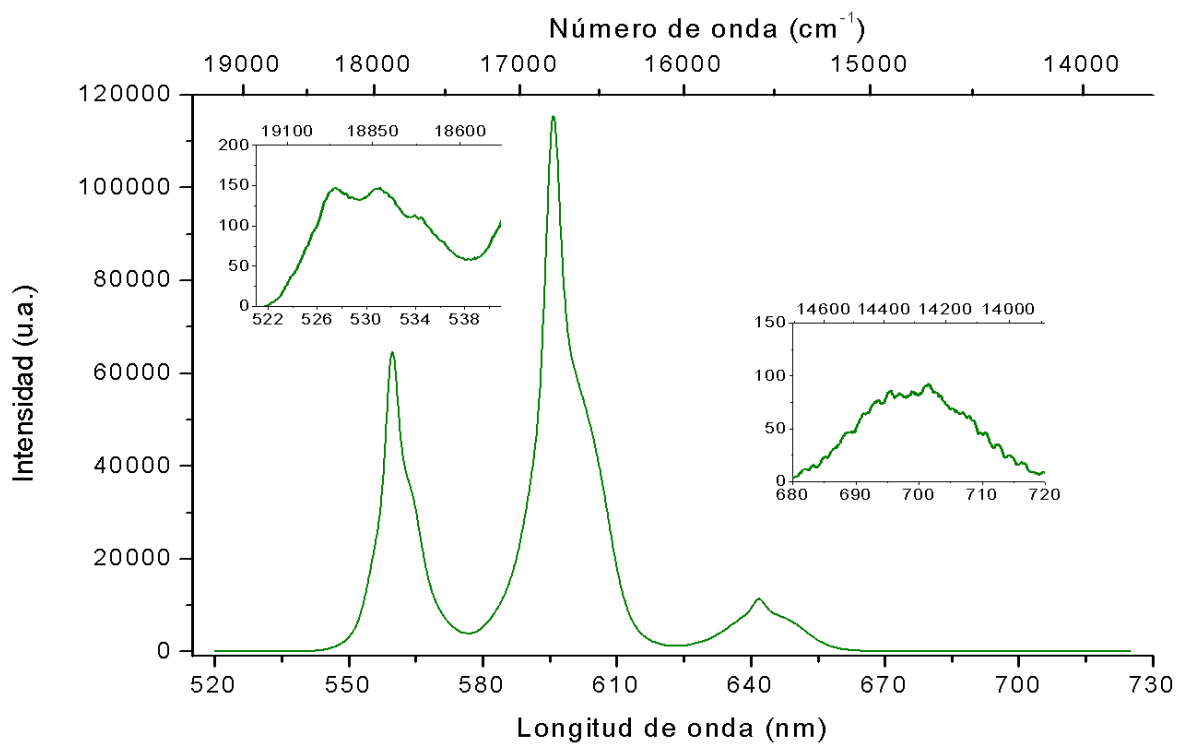
Figura E.7. Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 418$  nm.



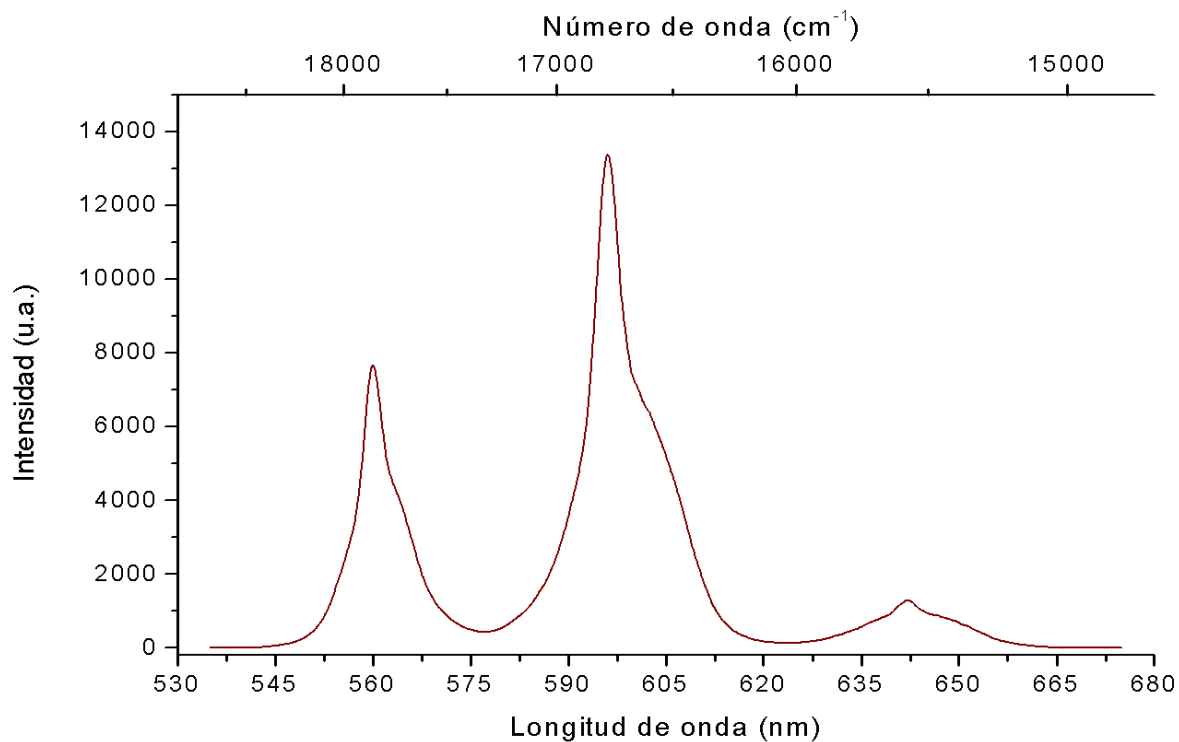
**Figura E.8.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 439 \text{ nm}$ .



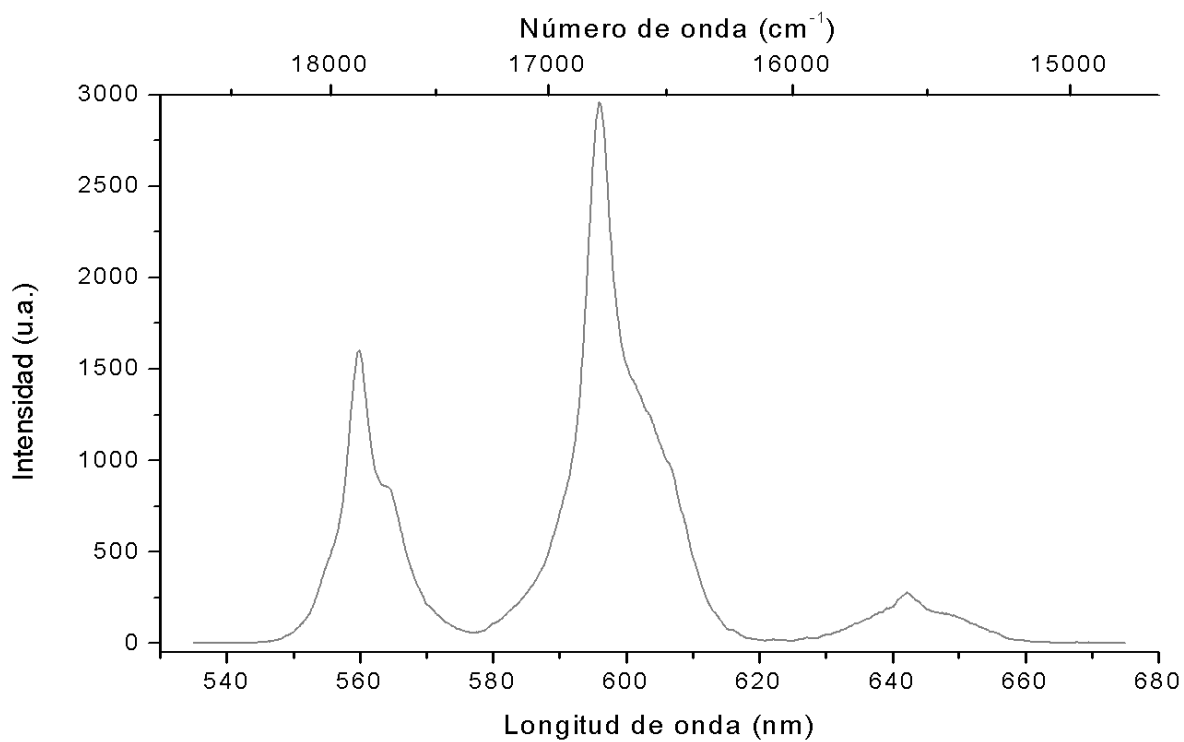
**Figura E.9.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 463 \text{ nm}$ .



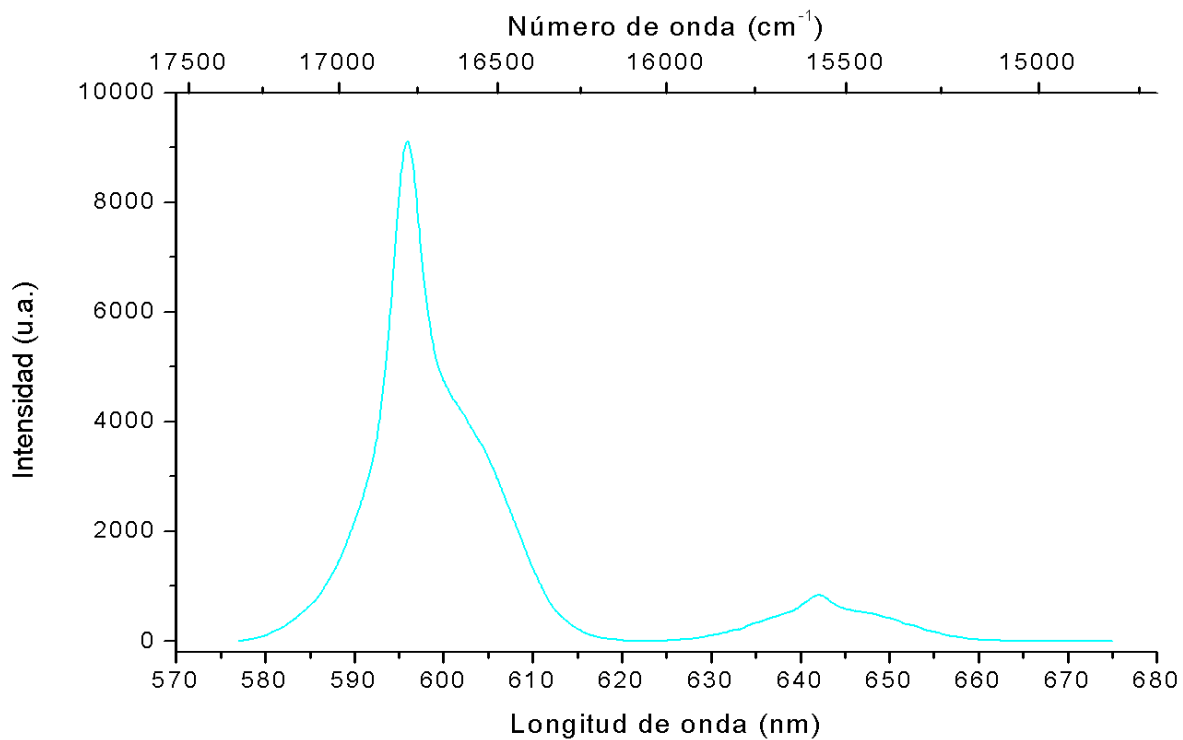
**Figura E.10.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 477 \text{ nm}$ .



**Figura E.11.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 499 \text{ nm}$ .

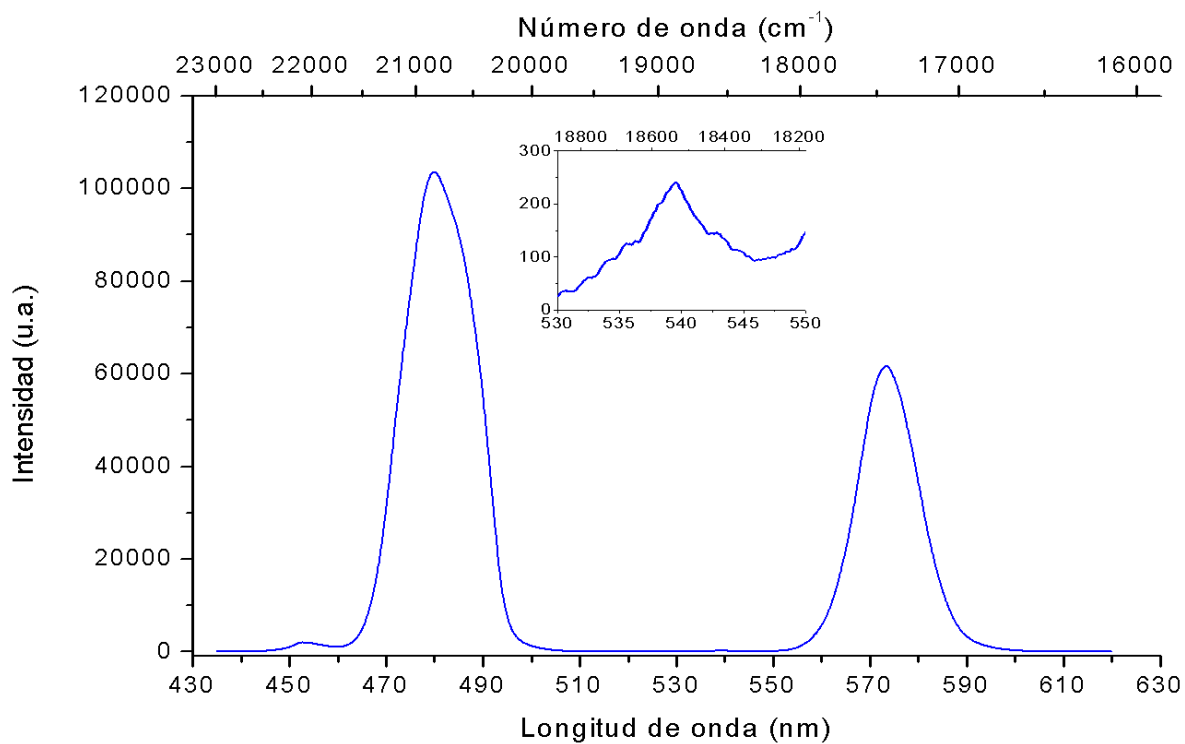


**Figura E.12.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 525 \text{ nm}$ .

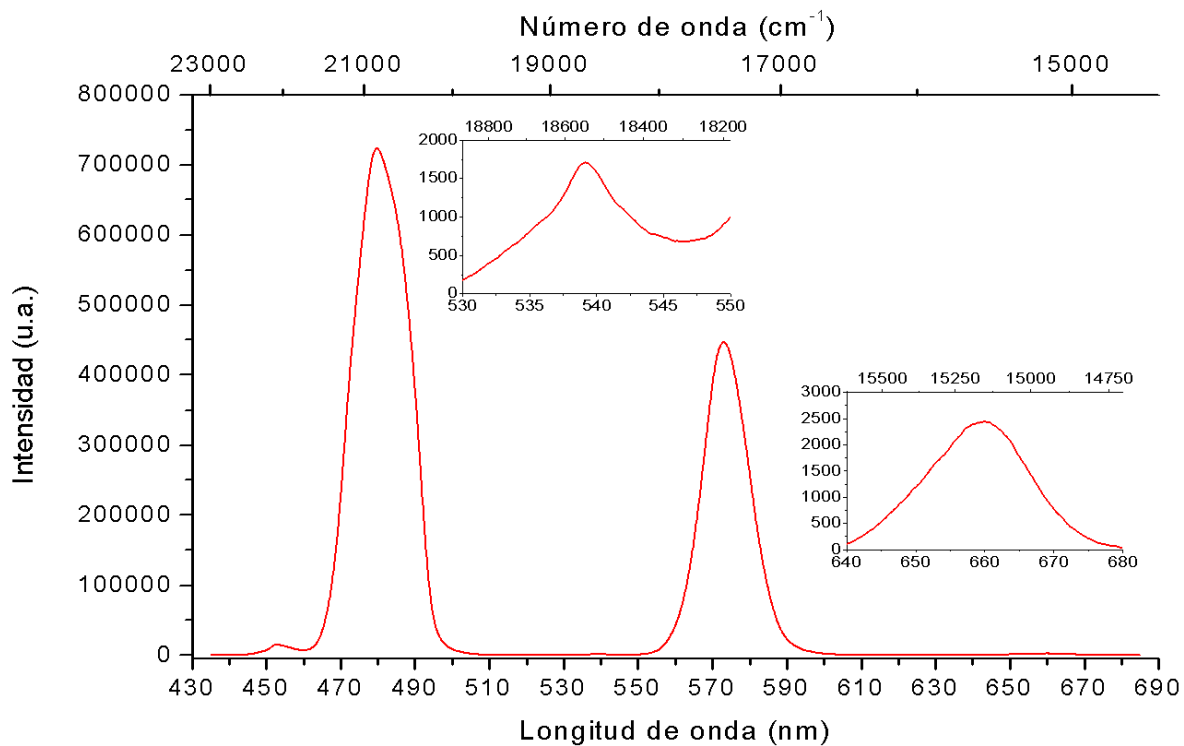


**Figura E.13.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 560 \text{ nm}$ .

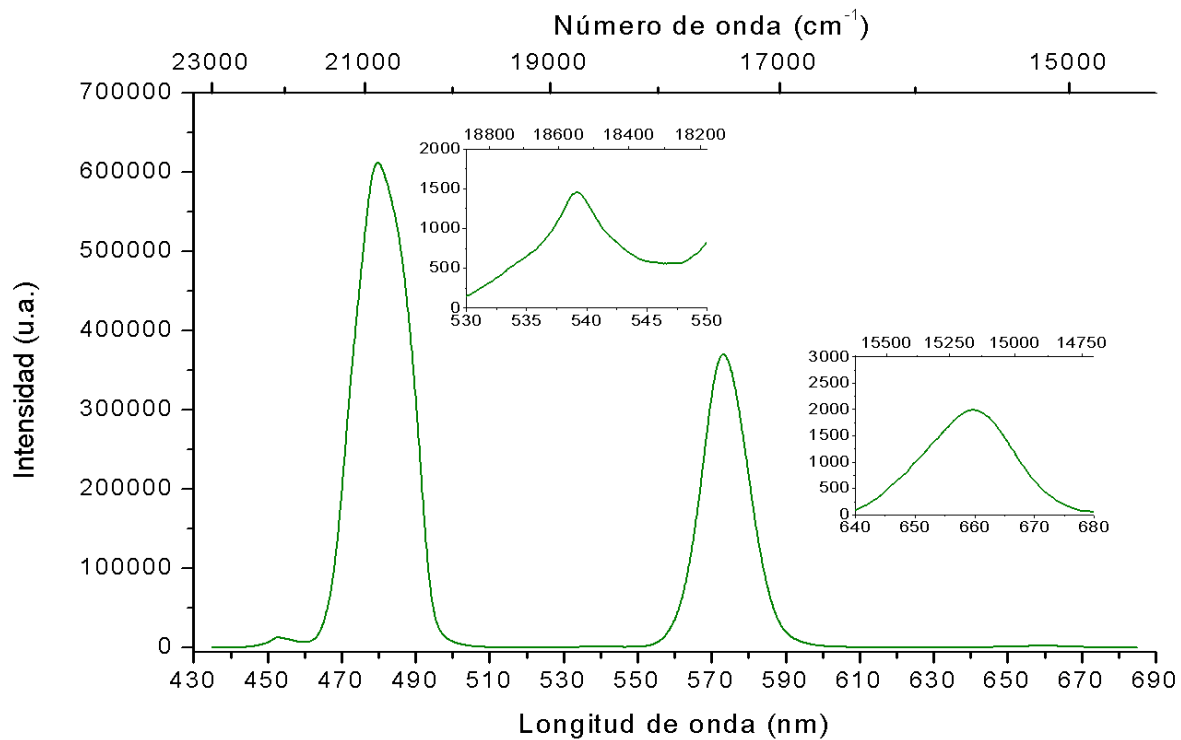
**ANEXO F. ESPECTROS DE LUMINISCENCIA UV/VIS DEL VIDRIO  
FLUOROINDATO DOPADO CON Dy<sup>3+</sup>**



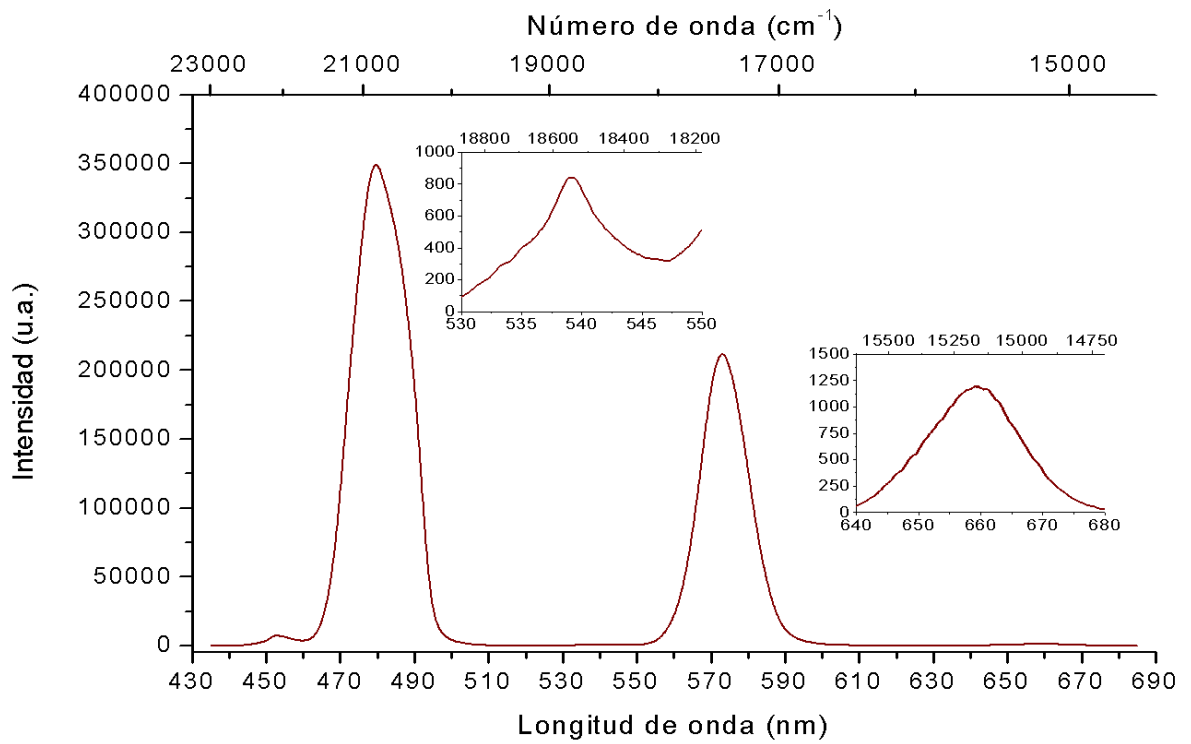
**Figura F.1.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 337$  nm.



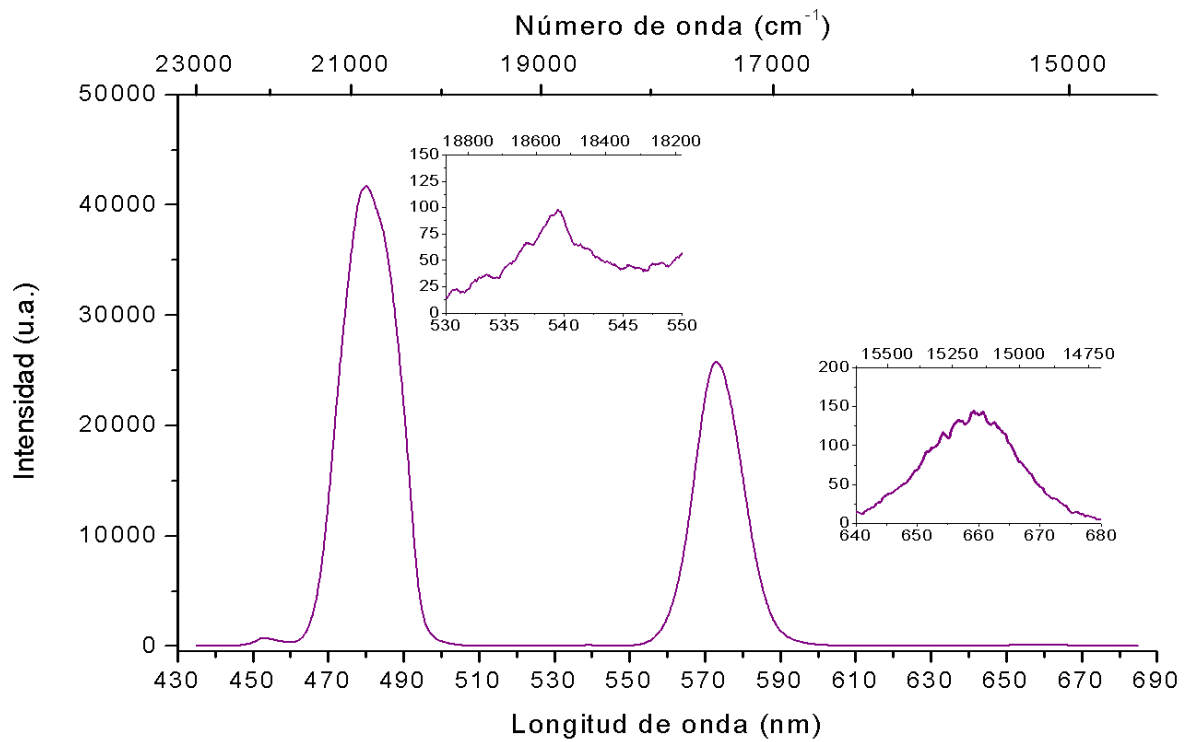
**Figura F.2.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 348 \text{ nm}$ .



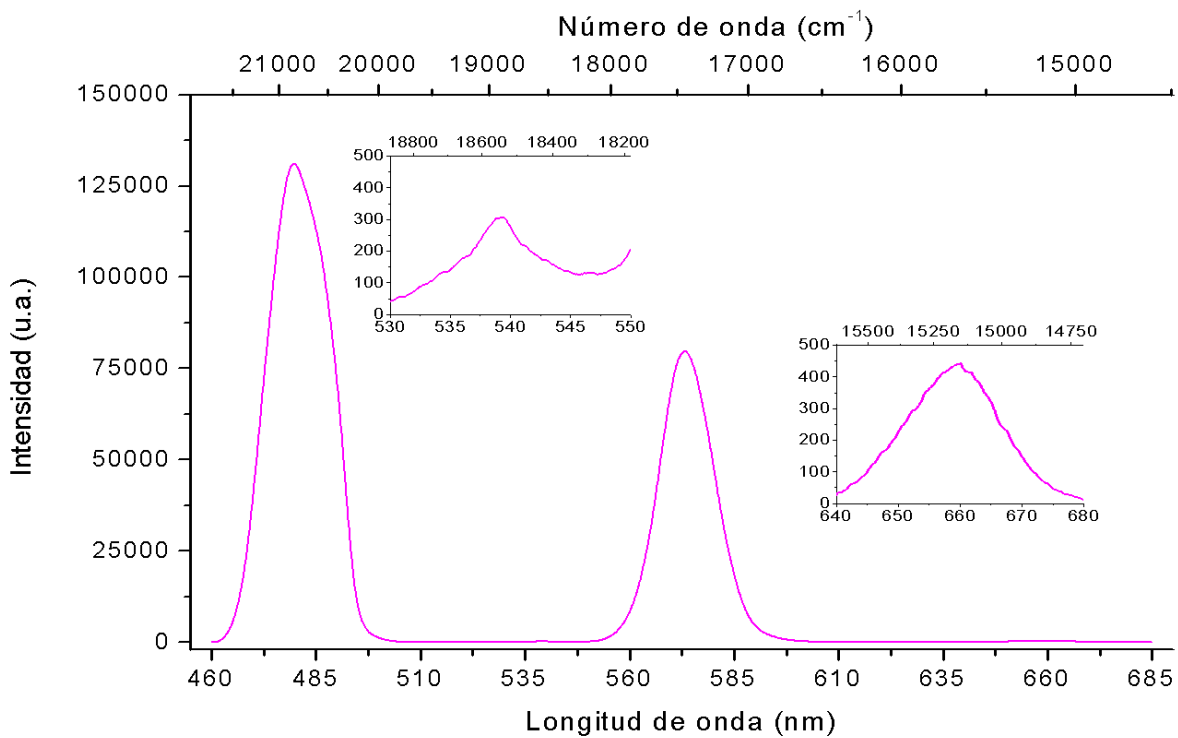
**Figura F.3.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 363 \text{ nm}$ .



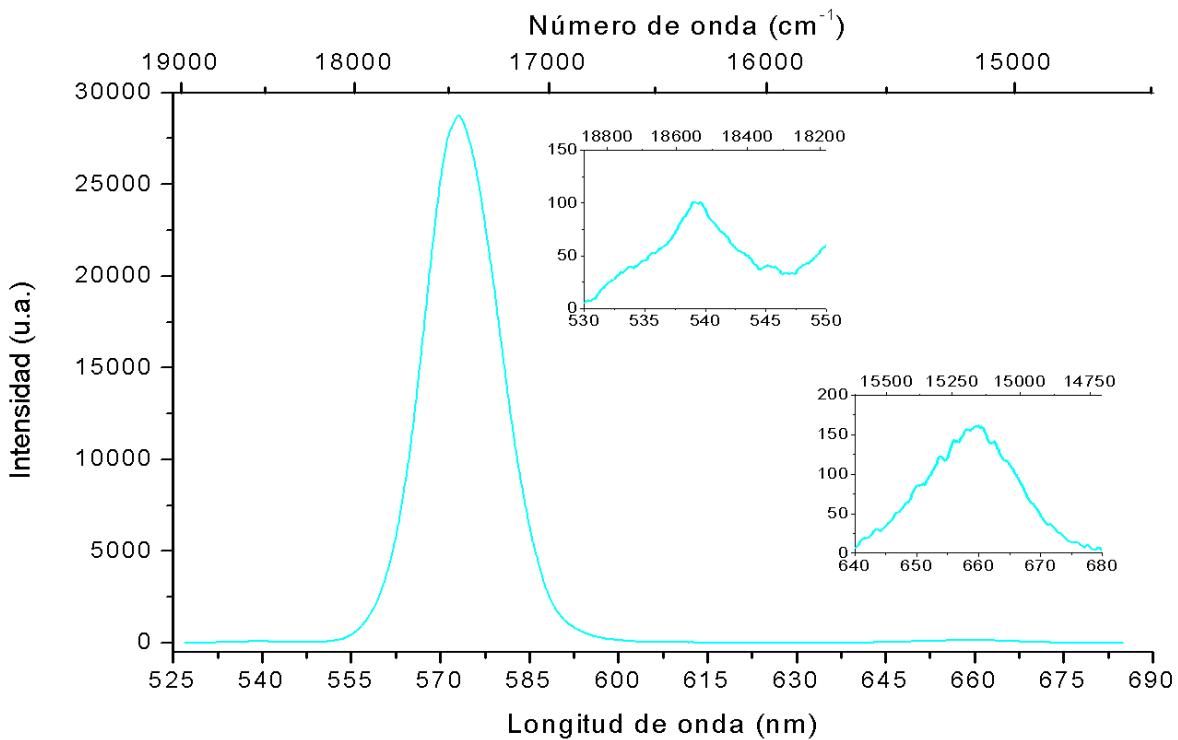
**Figura F.3.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 386 \text{ nm}$ .



**Figura F.4.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 425 \text{ nm}$ .

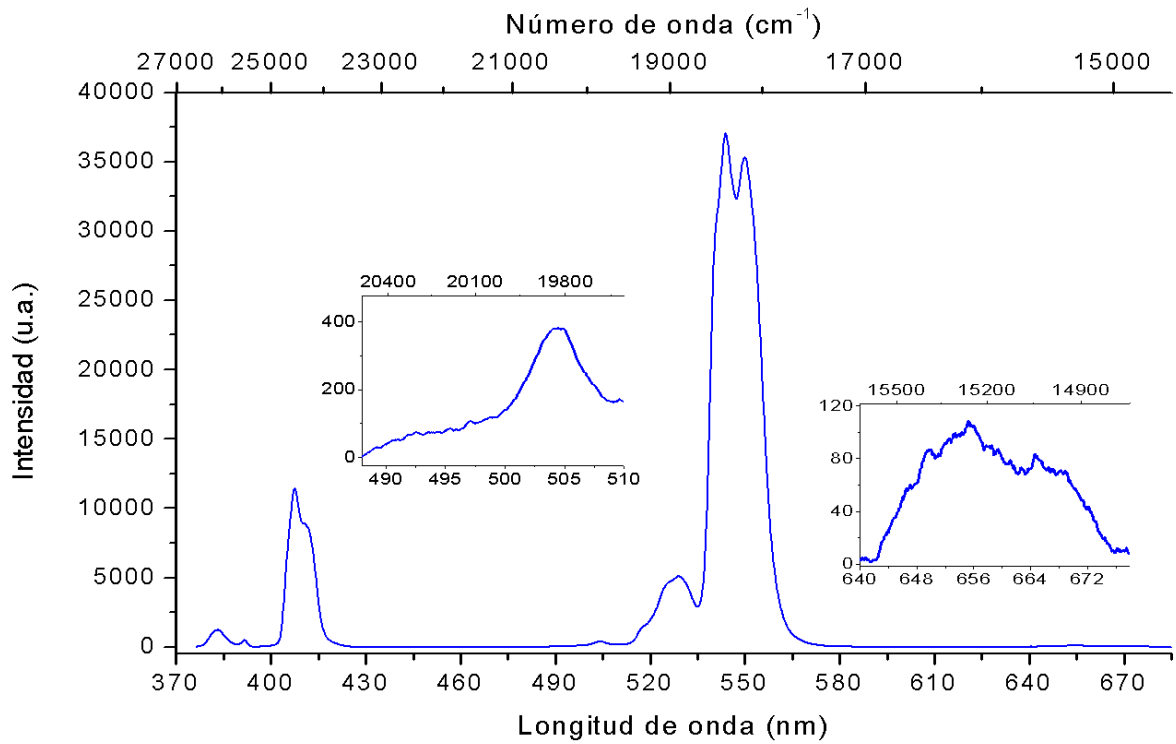


**Figura F.5.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 452 \text{ nm}$ .

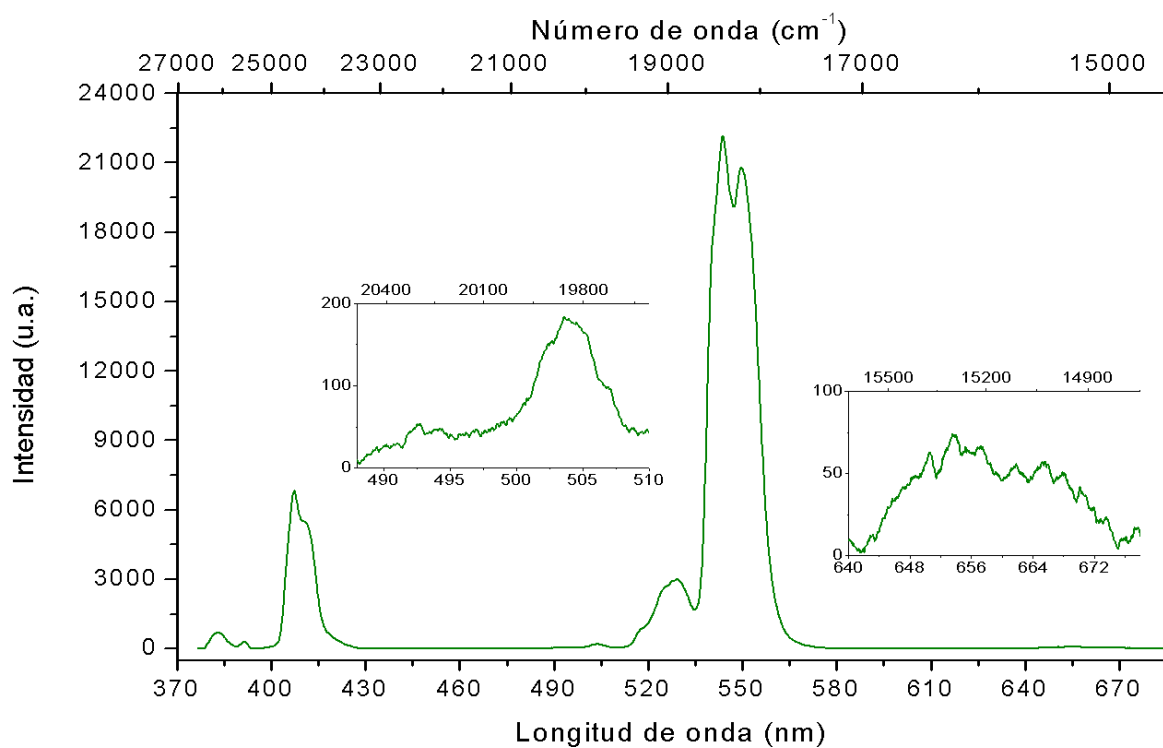


**Figura F.6.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 472 \text{ nm}$ .

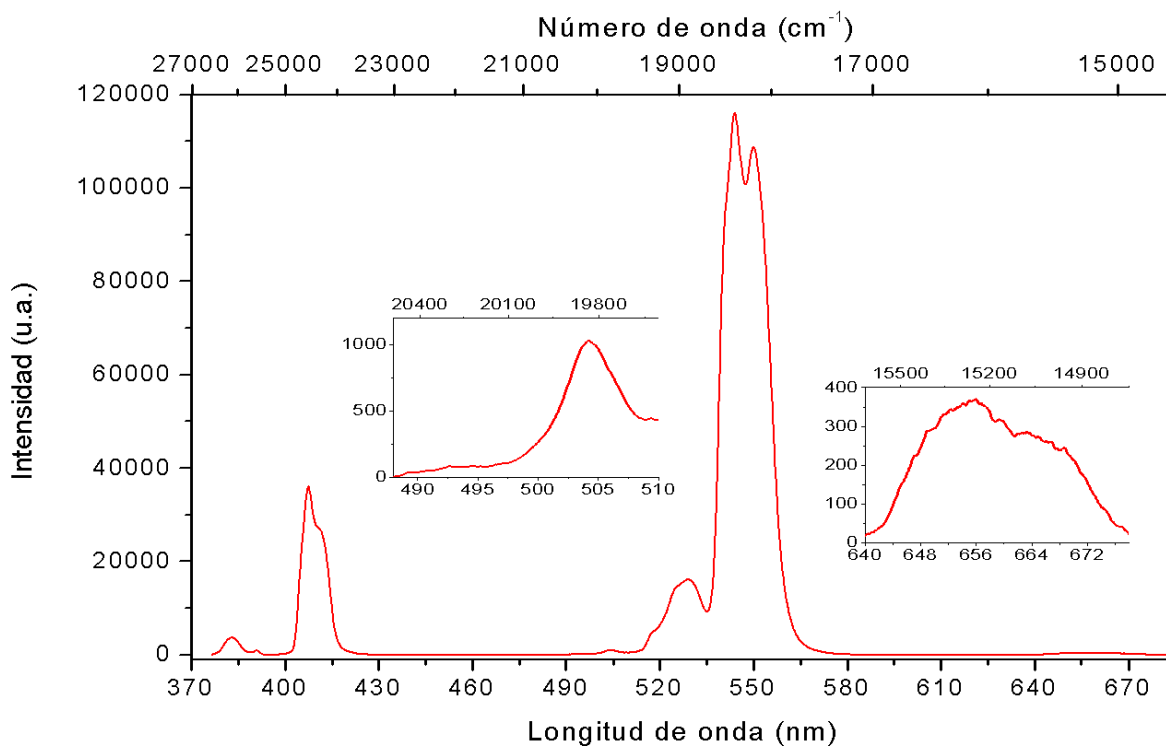
**ANEXO G. ESPECTROS DE LUMINISCENCIA UV/VIS DEL VIDRIO  
FLUOROINDATO DOPADO CON Er<sup>3+</sup>**



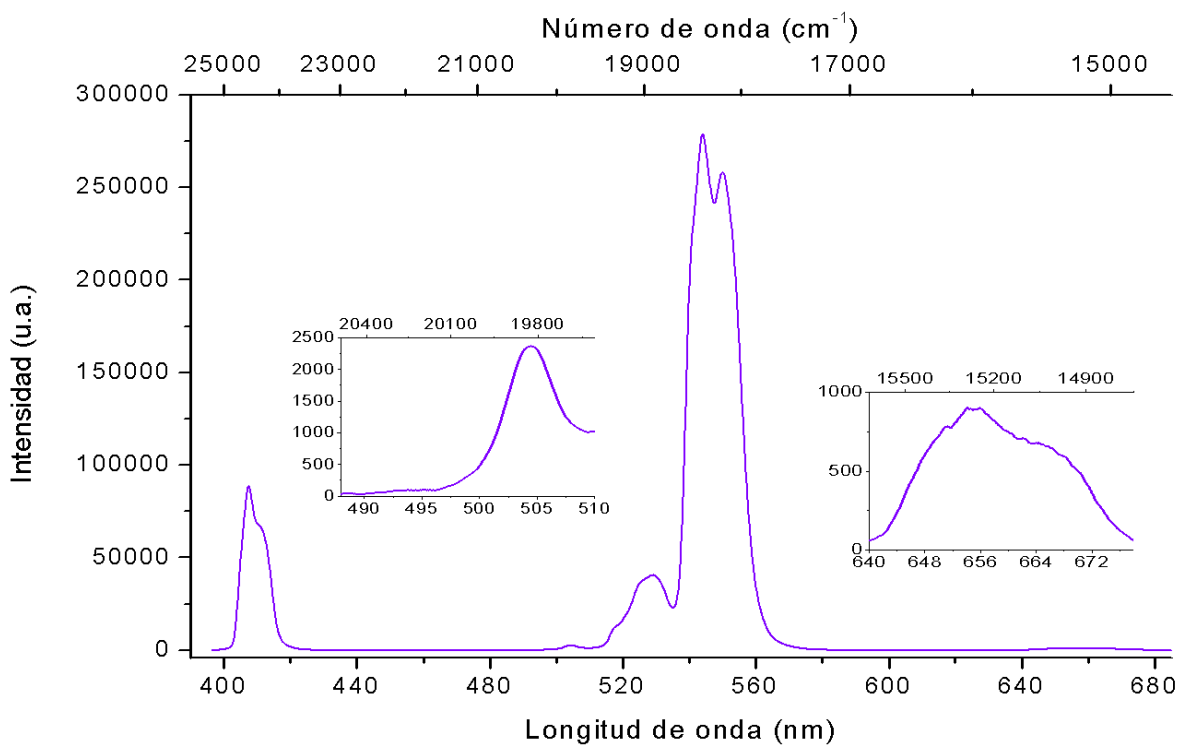
**Figura G.1.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 355 \text{ nm}$ .



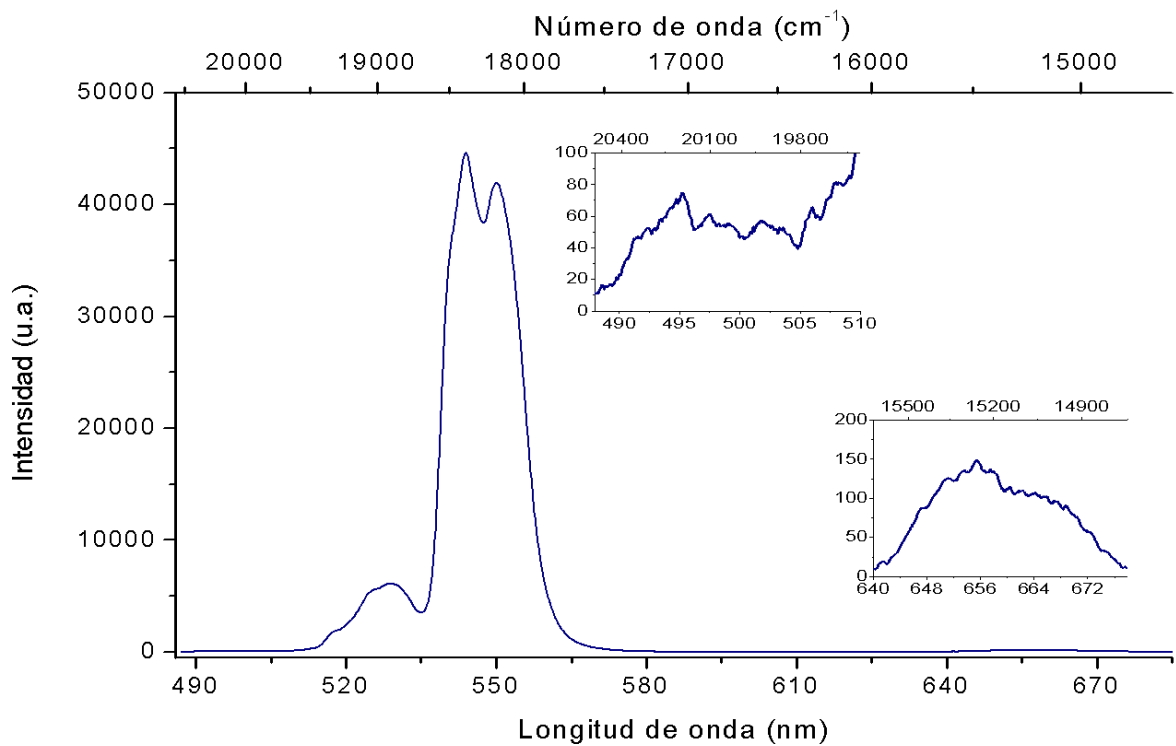
**Figura G.2.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 359 \text{ nm}$ .



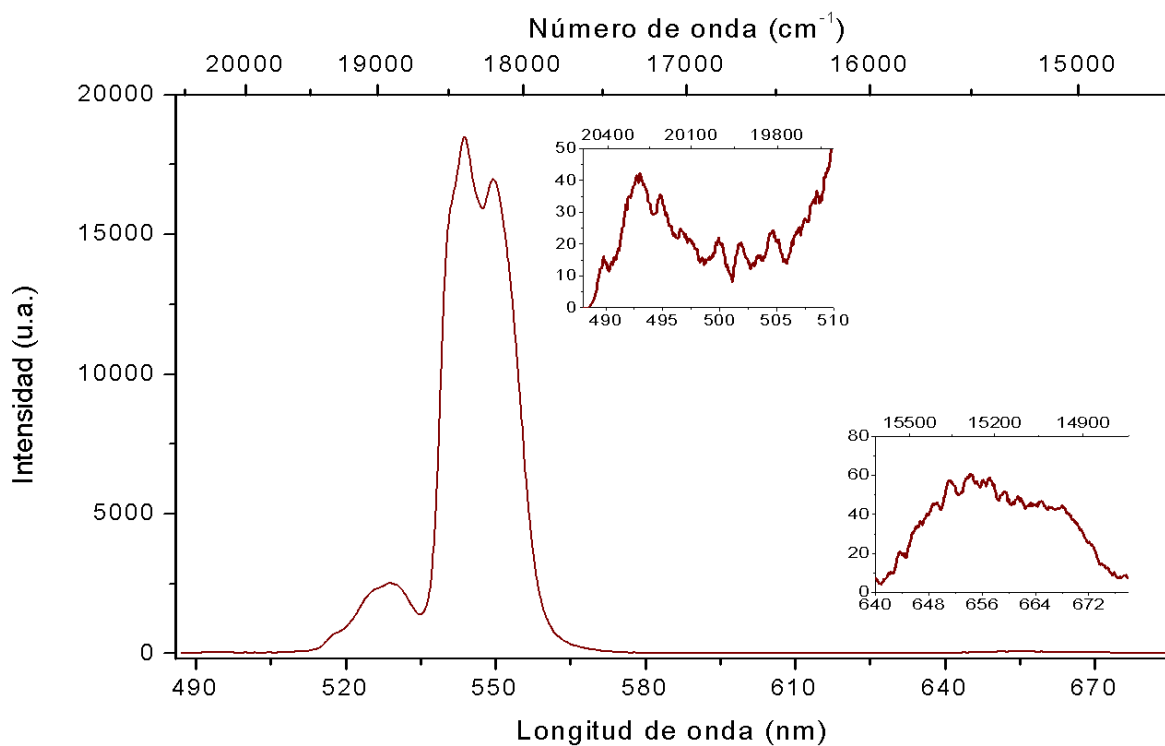
**Figura G.3.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 363 \text{ nm}$ .



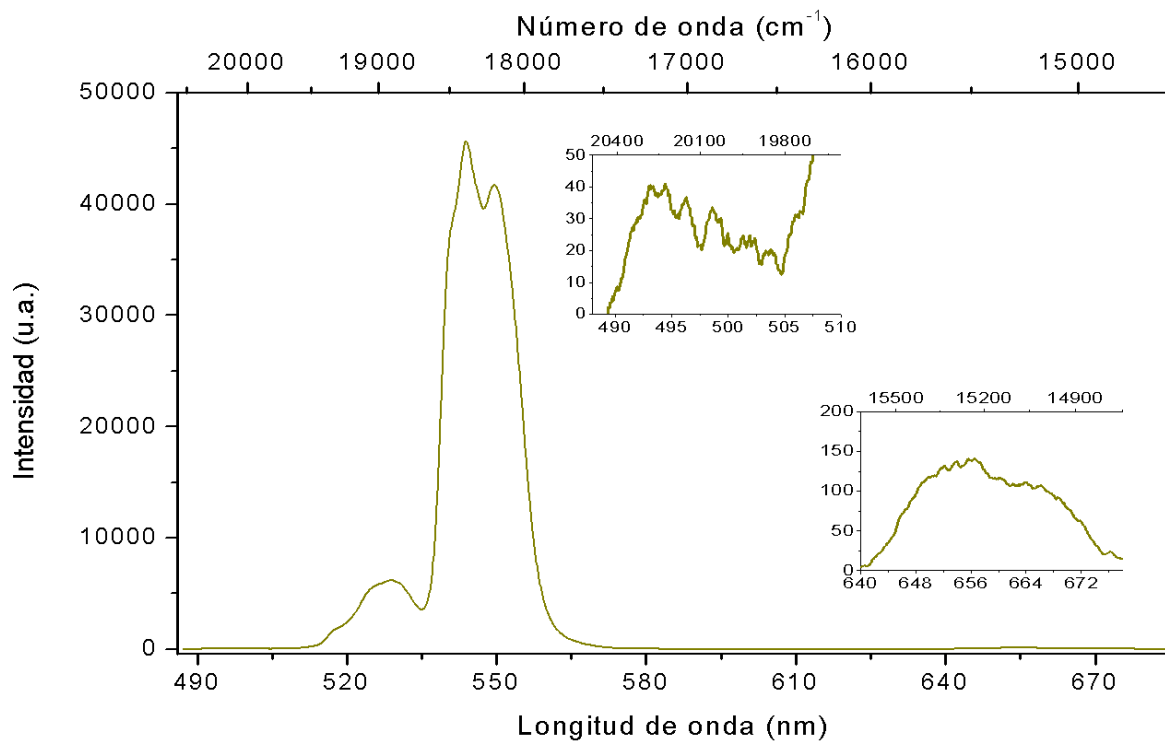
**Figura G.4.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 376 \text{ nm}$ .



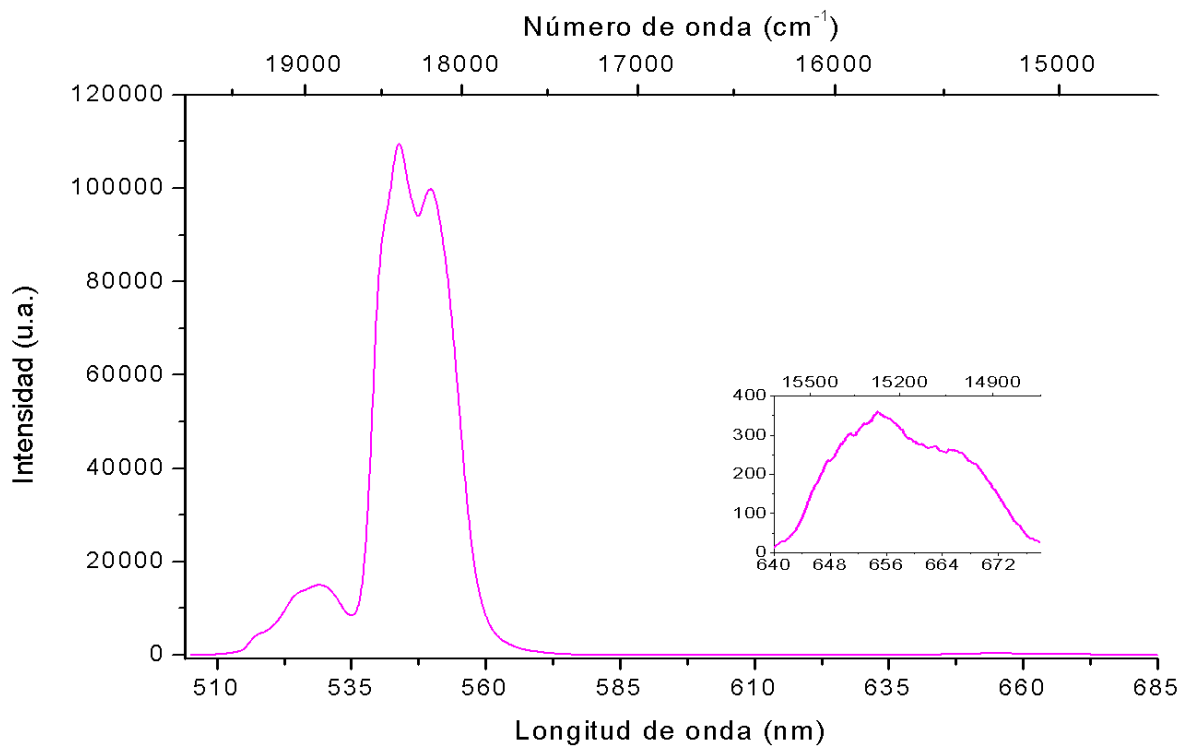
**Figura G.5.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 406 \text{ nm}$ .



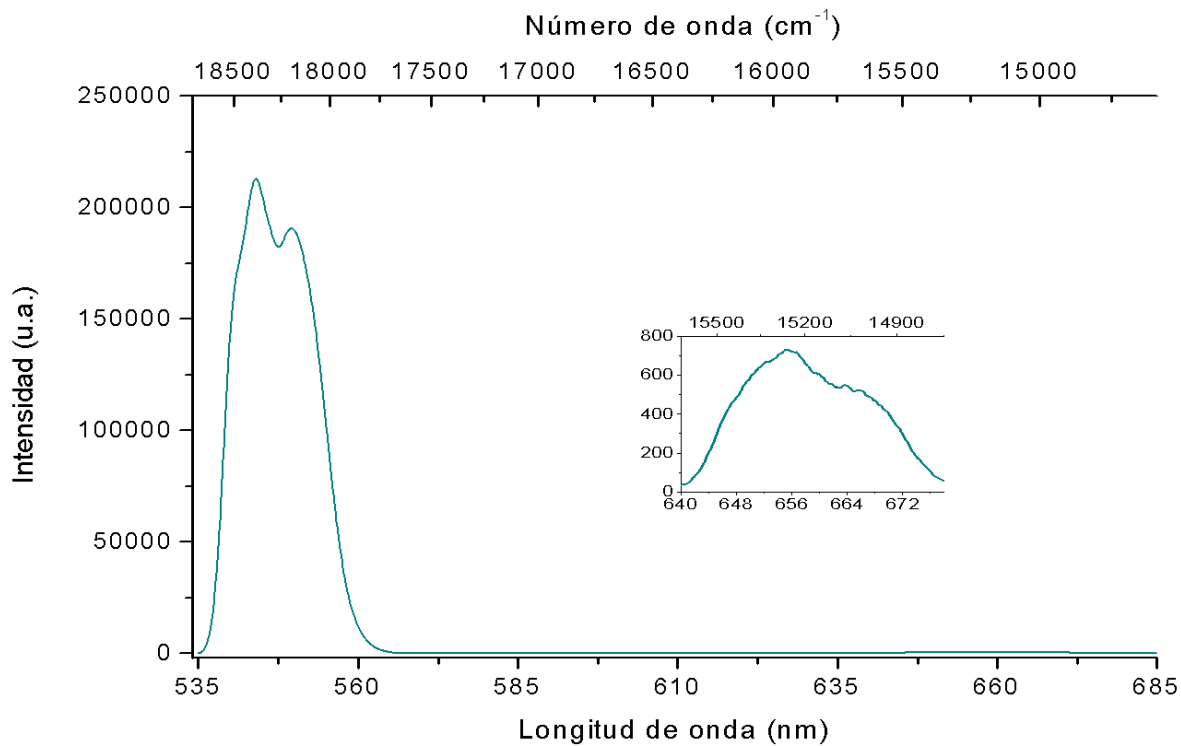
**Figura G.6.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 441$  nm.



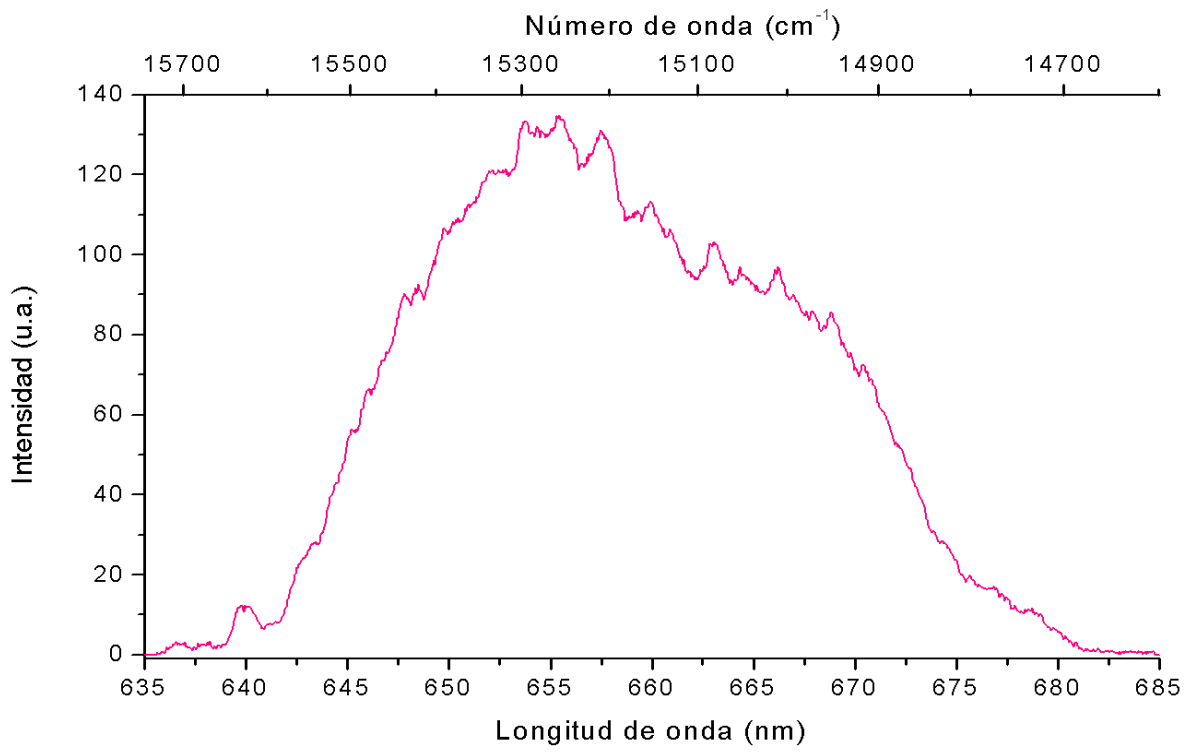
**Figura G.7.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 449$  nm.



**Figura G.8.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 486 \text{ nm}$ .



**Figura G.9.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}}= 521 \text{ nm}$ .



**Figura G.10.** Espectro de luminiscencia para  $\lambda_{\text{excitación}} = 540 \text{ nm}$ .