

**ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN VIDRIOS
FLUOROINDATOS CODOPADOS CON Pr³⁺ Y Sm³⁺**

JORGE LUIS PABÓN GONZÁLEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN VIDRIOS
FLUOROINDATOS CODOPADOS CON Pr³⁺ Y Sm³⁺**

JORGE LUIS PABÓN GONZÁLEZ

Tesis para optar al título de:

FÍSICO

Director:

Msc. MILTON FLÓREZ SERRANO

Codirector:

Dr. ANCÍZAR FLÓREZ LONDOÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2008**

A Dios, por llevarme entre sus brazos.

A mis padres:

Luisa Delia y Jorge.
A quienes debo todo en la vida.

A mis hermanos:

Duyerney y Juan Pablo.
Por su apoyo incondicional.

A mi familia:

Por su colaboración sincera

A todos mis amigos:

Por creer en mí.

Jorge Luis Pabón González

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ancízar Flórez, por todas sus sabias enseñanzas, por su paciencia y ejemplo como profesor y como persona, y por darme la oportunidad de terminar mi proyecto de grado.

Al Msc. Milton Flórez, por su comprensión y apoyo, y por sus valiosas enseñanzas.

A todos los profesores de la escuela de Física, quienes pusieron su granito de arena en mi formación personal y académica.

A mis compañeros del Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos: Elkin Mauricio Ulloa, Carlos Eliécer Estupiñán, Alvaro Instan, Alvaro Herrera, Elkin Anaya, etc.

A mis compañeros: Elkin Mauricio Ulloa y Julián Valdivieso, por su colaboración en el trabajo de laboratorio.

A mis compañeros de estudio: Camilo Guerrero y Carlos Jaimes, por su apoyo leal y desinteresado.

A Luz Marina Mateus, Henry Flórez, Hugo Berdugo y Juan Carlos Gómez, por darme el aliento necesario en los momentos difíciles, y por su sincera amistad.

A la escuela de Física de la UIS.

Al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM.

A la Universidad Industrial de Santander.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÒN	15
1. EL ESTADO VITREO	19
1.1 VIDRIOS HALUROS	20
1.2 VIDRIOS FLUORUROS	21
1.2.1 Sistemas Multicomponentes	22
2. LAS TIERRAS RARAS	30
2.1 ESPECTROSCOPIÀ DE LAS TIERRAS RARAS	30
2.2 TEORÌA ESTÀNDAR DE JUDD-OFELT	33
2.3 PRASEODIMIO, Pr ³⁺ , Y SAMARIO, Sm ³⁺	36
3. TRANSFERENCIA DE ENERGÌA	40
3.1. TRANSFERENCIA DE ENERGÌA RESONANTE	42
3.2. INTERACCIÒN DE INTERCAMBIO	44
3.3. INTERACCIÒN ELECTROSTÀTICA	44
3.4. TRANSFERENCIA DE ENERGÌA MACROSCÒPICA	45
3.5. MIGRACIÒN DE EXCITACIÒN	46
3.6. ENSANCHAMIENTO INHOMOGÈNEO	48
3.7. TRANSFERENCIA DE ENERGÌA ASISTIDA POR FONONES	48
3.8 FENÒMENOS DE RELAJACION COOPERATIVOS	49
3.8.1. Relajaciòn Multi-Iòn	50
3.8.2. Excitaciòn Cooperativa	50
3.8.3. Luminiscencia Cooperativa	51
3.8.4. Luminiscencia Raman	52
4. PARTE EXPERIMENTAL	54
4.1 PESAJE DE REACTIVOS	55
4.2 FLUORACIÒN	55
4.3 FUNDIDO	56

4.4 VERTIDO	57
4.5 RECOCIDO	57
4.6 PULIDO	58
4.7 PARÀMETROS FÌSICOS	58
5. RESULTADOS	60
5.1 RESULTADOS: 0.6Pr ³⁺	60
5.2 RESULTADOS: 1.4Sm ³⁺	64
5.3 RESULTADOS: CODPAJE Pr ³⁺ vs. Sm ³⁺	70
6. ANÀLISIS E INTERPRETACIÒN DE LOS RESULTADOS	73
6.1 Pr ³⁺ vs. Pr ³⁺	73
6.2 Sm ³⁺ vs. Sm ³⁺	79
6.3 Pr ³⁺ vs. Sm ³⁺	87
7. CONCLUSIONES	95
REFERENCIAS	97

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática de: (a) Un cristal ordenado y (b) Un arreglo vítreo formado de la misma composición.	19
Figura 2. Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato de sodio.	20
Figura 3. Borde de absorción multifonón para diversos vidrios haluros, incluyendo vidrios fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros.	24
Figura 4. Región de bajas pérdidas para vidrios de SiO ₂ y dos vidrios fluoruros típicos, uno basado en ZrF ₄ , ZBLA, y uno basado en InF ₃ , BIZYT. Los mecanismos de absorción intrínsecos, ancho de banda, absorción multifonón y dispersión Rayleigh, han sido considerados.	26
Figura 5. Esquema de niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes	32
Figura 6. Esquema de niveles de energía para los iones Pr ³⁺ y Sm ³⁺ .	36
Figura 7. Proceso de transferencia de energía resonante	43
Figura 8. Migración de energía entre iones de Nd ³⁺	47
Figura 9. Esquema del proceso de transferencia de energía asistida por fonones.	49
Figura 10. Esquema del proceso de relajación multi-ión.	50
Figura 11. Esquema del proceso de excitación cooperativa	50
Figura 12. Esquema del proceso de luminiscencia cooperativa	51
Figura 13. Esquema del proceso luminiscencia Raman.	52
Figura 14. Espectro de absorción de la muestra con 0.6Pr ³⁺ en el rango de: a) 400 a 1000nm, b) 1000 a 2000nm, y c) 2000 a 3000nm.	61
Figura 15. Espectro de absorción de la muestra con 1.4Sm ³⁺ en el rango de: a) 300 a 1000nm, b) 1000 a 2000nm, y c) 2000 a 3000nm.	65
Figura 16. Espectro de absorción de todas las muestras, con único dopaje: (I) 0.6Pr ³⁺ , (II) 1.4Sm ³⁺ ; y en codopaje : (III) 0.2Pr ³⁺ -1.8Sm ³⁺ , (IV) 0.4Pr ³⁺ -1.6Sm ³⁺ ,	

- (V) 0.6Pr^{3+} - 1.4Sm^{3+} , y (VI) 0.8Pr^{3+} - 1.2Sm^{3+} mol%; para los rangos: a) 300 a 1000nm, b) 1000 a 2000nm, c) 2000 a 3000nm. 71
- Figura 17. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Pr^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^3\text{P}_2$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr^{3+} . 75
- Figura 18. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Pr^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_1$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr^{3+} . 76
- Figura 19. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Pr^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^3\text{P}_0$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr^{3+} . 77
- Figura 20. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Pr^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^1\text{D}_2$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr^{3+} . 78
- Figura 21. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^4\text{D}_{7/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} . 80
- Figura 22. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^4\text{D}_{3/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} . 81
- Figura 23. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^6\text{P}_{7/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} . 82
- Figura 24. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^6\text{P}_{3/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} . 84
- Figura 25. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^4\text{G}_{5/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} . 85

- Figura 26. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^3\text{P}_2$ de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} . 88
- Figura 27. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^1\text{I}_6, ^3\text{P}_1$ de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} . 89
- Figura 28. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} . 90
- Figura 29. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel $^1\text{D}_2$ de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} . 92

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Energías fonónicas de diferentes familias de vidrios	28
Tabla 2. Configuración electrónica de las tierras raras.	35
Tabla 3. Reactivos utilizados, porcentaje de pureza y laboratorio fabricante	55
Tabla 4. Temperaturas de fusión y recocido de algunas matrices vítreas.	57
Tabla 5. Densidad, camino óptico, e índice de refracción de todas las muestras con diferentes concentraciones de Pr ³⁺ y Sm ³⁺	58
Tabla 6. Transiciones desde ³ H ₄ , baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad Ω_λ con $\lambda = 2, 4, 6$ para la muestra con Pr ³⁺ a 0.6 mol%, también está incluido el rms.	62
Tabla 7. Transiciones, valores de energía ΔE , probabilidades de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativos, τ_R , y sección transversal de emisión σ_P ; para la muestra con Pr ³⁺ a 0.6 %molar.	63
Tabla 8. Transiciones desde ⁶ H _{5/2} , baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad Ω_λ con $\lambda = 2, 4, 6$ para la muestra con Sm ³⁺ a 1.4 %molar, también está incluido el r.m.s.	66
Tabla 9. Transiciones, valores de energía ΔE , probabilidades de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativos τ_R , y sección transversal de emisión σ_P ; para la muestra con Sm ³⁺ a 1.4 %molar.	68

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN VIDRIOS FLUOROINDATOS CODOPADOS CON Pr^{3+} Y Sm^{3+} *.

AUTOR: JORGE LUIS PABÓN GONZÁLEZ **

PALABRAS CLAVES: Frecuencia fonónica; vidrios fluoruros; modelo de Judd- Ofelt; líneas láser; modelo de Dexter.

DESCRIPCIÓN

Los vidrios dopados con iones tierras raras han mostrado un excelente desempeño en la tecnología [1-3]; debido a la riqueza y disposición de sus transiciones electrónicas. Estas cualidades pueden mejorar, en muchos casos, con la introducción de dos o más tipos de iones tierras raras. Lo anterior, sustentado en procesos eficientes de transferencia de energía que puedan tener lugar; y dadas las ventajas que para estos fines ofrecen los vidrios fluoruroindatos frente a otras matrices [4]; incentivan la búsqueda de nuevos materiales que permitan aprovechar de manera más eficiente las propiedades ópticas de estos iones, utilizados como medios activos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre el comportamiento óptico de los vidrios fluoruroindatos dopados con los iones Pr^{3+} , Sm^{3+} , y codopados con $\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$. Se prepararon muestras vítreas con la siguiente composición: $34\text{InF}_3-20\text{SrF}_2-20\text{ZnF}_2-12\text{BaF}_2-8\text{P}_2\text{O}_5-2\text{NaF}-2\text{GdF}_3-y\text{SmF}_3-x\text{PrF}_3$ con $y + x = 2.0$; $x = 0.2$; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 mol%; e independientemente la misma matriz con 0.6 mol% de Pr^{3+} y 1.4 mol% de Sm^{3+} . La fabricación de los vidrios, se realizó previo proceso de fluoración de algunos óxidos [5] diferentes al P_2O_5 , usando cámaras secas, con atmósfera de argón. Se obtuvieron espectros de absorción a temperatura ambiente, entre 300-3200 nm. Del área bajo las bandas en los espectros de absorción, se calcularon las fuerzas de oscilador experimental. Con el uso del modelo de intensidades de Judd-Ofelt [6,7], y un método de ajuste de mínimos cuadrados, se calcularon los parámetros intensidad $\Omega_{2,4,6}$; a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros espectroscópicos característicos para Pr^{3+} y Sm^{3+} como: la probabilidad de decaimiento radiativo A_{JJ} , canales de relajación β_{JJ} y los tiempos de vida radiativo, τ_R . Se utilizó el modelo de Dexter [8], para analizar los posibles procesos de transferencia de energía entre los iones usados como doping, y entre estos y la matriz.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Msc Milton Flórez. Dr. Ancizar Flórez.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF ENERGY TRANSFER IN CODOPED FLUOROINDATE GLASSES WITH Pr³⁺ Y Sm³⁺*

AUTHOR: PABÓN GONZÁLEZ, Jorge Luis **

KEY WORDS: Fononic frequency; fluorides glasses; Judd-Ofelt model; laser lines; Dexter model

DESCRIPTION:

The glasses doped with ions rare earth have shown an excellent acting in the technology [1-3]; due to the richness and disposition of their electronic transitions. These qualities can improve, in many cases, with the introduction of two or more types of ions rare earth. The above-mentioned, sustained in efficient processes of energy transfer that can take place; and given the advantages that they offer the fluoroindate glasses in front of other hosts for these ends [4]; they motivate the search of new materials that they allow to take advantage in a more efficient way the optic properties of these ions, used as active means.

In this work is present the results obtained on the optic behavior of the doped fluoroindate glasses with the ions Pr³⁺, Sm³⁺, and codoped with Pr³⁺/Sm³⁺. They showed up vitreous samples with the following composition: 34InF₃-20SrF₂-20ZnF₂-12BaF₂-8P₂O₅-2NaF-2GdF₃-ySmF₃-xPrF₃ with y+x=2.0; x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8 mol%; and independently the same host with 0.6 mol% of Pr³⁺ and 1.4 mol% of Sm³⁺. The production of the glasses, was carried out previous process of fluoridation of some oxides [5] different to P₂O₅, using dry cameras, with atmosphere of argon. Absorption spectrums were obtained to temperature room, among 300-3200 nm. Of the area under the bands in the absorption spectrum, the forces of experimental oscillator were calculated. With the use of the Judd-Ofelt model of intensities [6,7], and a method of square minimum adjustment, the parameters intensity $\Omega_{2,4,6}$ were calculated; starting from which the characteristic spectroscopic parameters were obtained for Pr³⁺ and Sm³⁺ as: the radiative transition rates $A_{JJ'}$, branching ratios $\beta_{JJ'}$ and radiative lifetime, τ_R . The Dexter model was used [8], to analyze the possible processes of energy transfer among the ions used as doping, and between these and the host.

* Grade Project.

** Faculty of Sciences. School of Physics. Director: Msc. Milton Flórez. Dr. Ancízar Flórez.

INTRODUCCIÒN

La ciencia, es el resultado de la naturaleza investigativa del hombre, el cual, en su necesidad de explorar en lo desconocido, buscar el origen de todo cuanto existe, mejorar su entorno y estilo de vida; ha descubierto y transformado el mundo de una manera sin igual, algunas veces para mal y otras para bienestar de los de su especie.

Es así que en la búsqueda de este último objetivo, la ciencia de los materiales está a la vanguardia en innovación tecnológica, encontrando nuevas alternativas que satisfagan las necesidades que día a día trae consigo nuestra manera de vivir, y refinando cada vez más los descubrimientos ya existentes.

Lo anterior puede ser sintetizado en el marco de un concepto, el cual encierra cualquier intento por explorar la naturaleza, y es primordial en la comprensión de la misma. Este concepto es **LA ENERGÍA**.

La energía, como parte esencial del universo, ha sido estudiada y aplicada, en sus diversas manifestaciones, a través de la historia de la humanidad.

En su carácter cuántico, descubierto a comienzos del siglo pasado, ha sido pilar fundamental para el desarrollo tanto en ciencia como en tecnología.

Como principio básico, la energía se transforma continuamente de una forma a otra, y se transfiere de un sistema a otro de acuerdo a un conjunto de leyes que ya han sido establecidas con suficiente claridad.

Dentro del campo de acción de la ciencia de los materiales, el estudio de los materiales amorfos, principalmente los vidrios, ha sido de gran importancia en las últimas décadas, ejemplos más relevantes en este campo, son el desarrollo de fibras ópticas y del láser.

Con base en lo anterior, el primer capítulo consistirá de una revisión de las principales familias vítreas, partiendo de sistemas formadores de una sola componente, pasando por sistemas de dos, tres, y más componentes; los cuales han sido introducidos buscando mejorar las propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y químicas de estos materiales, hasta llegar a composiciones vítreas de ocho y nueve componentes [9], mostrando de paso las ventajas de las familias vítreas fluorindatas respecto de otras matrices; las cuales servirán de hospederos para los iones tierras raras trivalentes empleados como materiales activos en la presente investigación.

El capítulo dos será dedicado a la descripción de las tierras raras. Dadas sus cualidades innegables, han permitido un desarrollo importante en los campos de la industria, medicina, y comunicaciones, principalmente. Se hará una breve descripción de las expresiones de la teoría de Judd-Ofelt, publicada independientemente en 1962 [6,7], la cual explica convenientemente las intensidades espectrales de los iones lantánidos. En el mismo sentido se resaltarán la importancia de los iones tierras raras Pr^{3+} y Sm^{3+} con base en su esquema de niveles de energía, entre otras características, que han motivado su estudio de manera significativa.

En el estudio de Transferencia de Energía entre iones tierras raras codopados en vidrios, la interacción multi-ión ofrece condiciones favorables para los procesos de sensitización, en los iones tierras raras excitados por un bombeo fotónico. Los procesos de transferencia de energía que se presentan a causa de los iones excitados conducen a intercambios de energía entre los iones tierra rara entre sí y entre éstos y la matriz, serán materia de análisis en el capítulo tres.

Cuando un fotón emitido por un ión es absorbido por el otro ión con igual energía de excitación el fotón es absorbido para ser reemitido después de un tiempo corto pero con una frecuencia mayor. Este efecto se repite de igual manera con otros

fotones de iguales características, los cuales al ser emitidos pueden tener energías por encima de la energía de bombeo, Observándose incrementos en la energía emitida de hasta 60 veces la intensidad de fluorescencia en conversión ascendente, comparando la muestra con único dopaje, generalmente cumple la proporcionalidad: $I_{UPC} \propto I^n$, donde $n = 2,3,4,\dots$ es el número de fotones absorbidos por fotón emitido en conversión ascendente [1].

Otro aspecto importante, en los procesos de transferencia de energía, es que pueden ser radiativos y no-radiativos. La no-radiatividad de la transferencia de energía puede involucrar relajaciones transversales eficientes debido a interacciones multipolares entre iones y puede ocurrir también disminución de la radiación debido a transferencia de energía de donadores a aceptores.

El procedimiento experimental, será dado a conocer en el capítulo cuatro. Se describirán las etapas en el proceso de fabricación de las muestras vítreas fluorindatas, dopadas y codopadas con diferentes concentraciones de los iones tierras raras Pr^{3+} y Sm^{3+} , desde el pesaje de los reactivos, pasando por los procesos de fluoración, fundido y vertido, hasta terminar con el recocido y pulido de las muestras; disponiéndolas adecuadamente para la toma de las medidas de índice de refracción, camino óptico, densidad, y por último, la obtención de los espectros de absorción.

Los resultados obtenidos, serán presentados en el capítulo cinco. El análisis e interpretación de los mismos, serán objeto de estudio en el capítulo seis. Partiendo de las fuerzas de oscilador experimental y calculada, con base en los espectros de absorción, utilizando la teoría de Judd-Ofelt [6,7], y un ajuste de mínimos cuadrados se obtendrán algunos parámetros espectroscópicos tales como: la probabilidad de decaimiento radiativo A_{JJ} , canales de relajación β_{JJ} y los tiempos de vida radiativo, τ_R , para los iones Pr^{3+} y Sm^{3+} .

Con base en lo anterior, se explorarán los posibles caminos que llevan a mejorar la población de algunos niveles de energía, los cuales han mostrado luminiscencia en matrices fluoroindatas dopadas con un ión tierra rara, Pr^{3+} o Sm^{3+} ; y de aquellos niveles que no presentaban mayor importancia con un único dopaje, puedan aprovecharse de manera eficiente; ya sea para ayudar en la población de niveles luminiscentes, o para que actúen como estados metaestables en codopaje; debido a los procesos de transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr^{3+} o Sm^{3+} , o entre iones de diferente tipo; aprovechando la transferencia de energía de Sm^{3+} hacia Pr^{3+} actuando como donador y aceptor, respectivamente.

Por último, en el capítulo siete, serán presentadas las conclusiones de la investigación en el marco de posibles mejoras en la población y luminiscencia de algunos niveles, dejando claro la necesaria comprobación de los resultados obtenidos a través de espectroscopía de emisión.

1. EL ESTADO VITREO

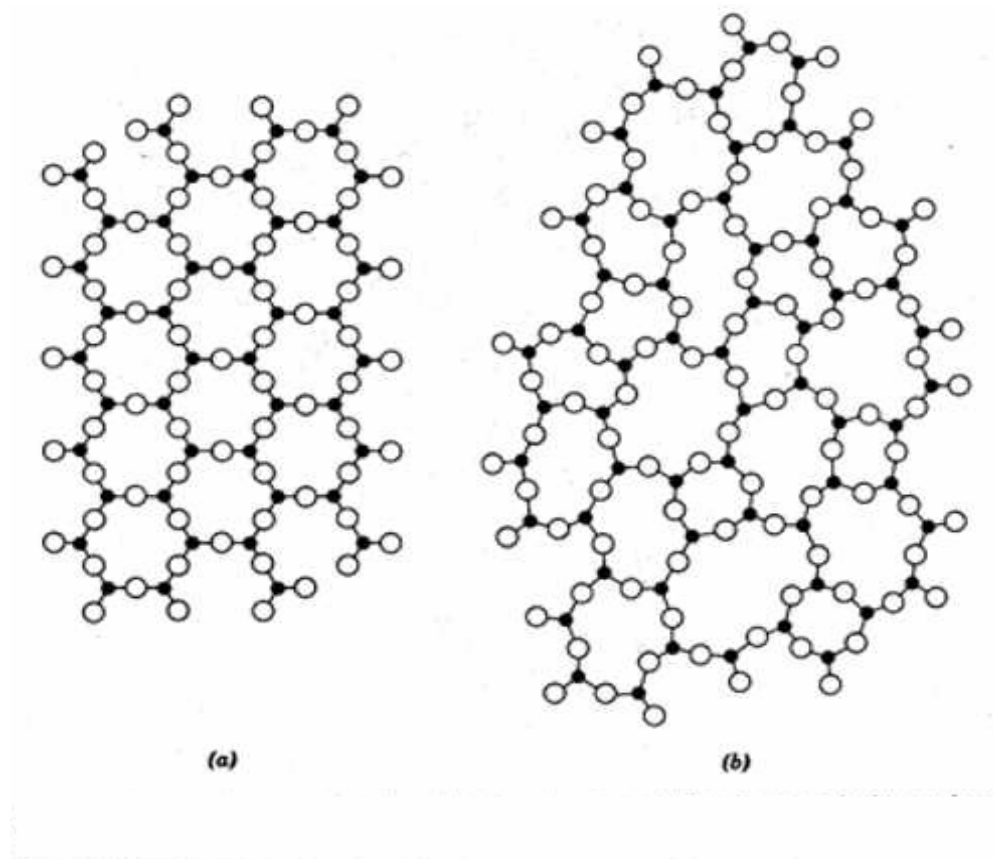


Figura1. Representación esquemática de: (a) Un cristal ordenado y (b) Un arreglo vítreo formado de la misma composición.

Los vidrios comúnmente son definidos como materiales en estado amorfo; que pueden presentar orden de corto alcance, pero no de largo alcance; ni las mismas propiedades de periodicidad o simetría de regiones estructurales a grandes distancias como es el caso de los cristales (figura 1).

El vidrio también puede ser definido como un líquido súper-enfriado, porque no hay transición de fase de primer orden, y ha perdido su habilidad para fluir.

El método más sencillo para la formación de vidrio es realizando un rápido enfriamiento desde su estado líquido. Este enfriamiento debe ser lo suficientemente rápido para evitar la cristalización. A mayor rapidez en el enfriamiento las posibilidades de obtener vidrio se incrementan, y de ésta manera puede sobrepasar la barrera de cristalización, obteniendo un líquido en estado metaestable, con mayor viscosidad a medida que se disminuye la temperatura.

“El vidrio, según definición de la *American Society for Testing Materials*; es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado sin cristalizar”.

1.1 VIDRIOS HALUROS.

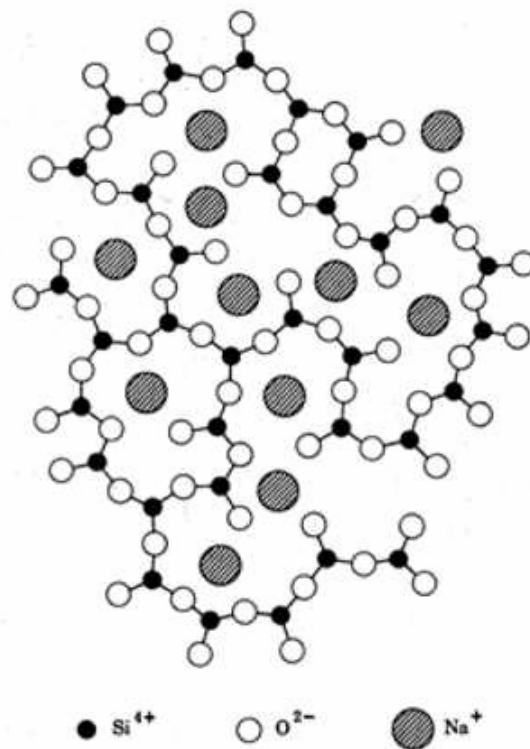


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato de sodio.

Los materiales vítreos basados en halogenuros inorgánicos han venido ocupando una posición importante en cuanto a desarrollo científico y tecnológico se refiere, respecto a los vidrios óxidos, principalmente aquellos vidrios basados en silicio (figura 2). Esto debido al mejoramiento de las propiedades ópticas encontrado en los sistemas vítreos basados en aniones del grupo VII de la tabla periódica, F, Cl, Br, I. [9, 10-15].

Existen algunos factores que han limitado el desarrollo de estos materiales en comparación con los tradicionales vidrios óxidos, basados en silicio:

- La mayoría de los compuestos basados en haluros son susceptibles a ser corroídos por la humedad atmosférica, afectándose sus propiedades ópticas.
- Presentan baja temperatura de transición vítrea (T_g), lo cual origina un coeficiente de expansión térmica alto; adicionalmente muestran susceptibilidad a los choques térmicos.
- La alta electronegatividad de sus elementos constituyentes, causa una fuerte tendencia a la cristalización, favoreciendo la formación de microcristales.

Por estas razones, sólo un reducido número de vidrios con base en haluros son apropiados para aplicaciones prácticas, y han sido objeto de profundas investigaciones.

Aunque las razones expuestas anteriormente, limitan de forma considerable el uso de materiales basados en haluros, los vidrios basados en fluoruros representan una agradable excepción, ocupando un lugar de privilegio, respecto de otros sistemas vítreos.

1.2 VIDRIOS FLUORUROS

Dentro de los sistemas vítreos de pocas componentes, especialmente basados

en MF_2 , los fluoroberilados BeF_2 , aparecen como el único representante de ésta familia. Estos vidrios son de interés en aplicaciones ópticas, para láser de alta potencia debido a su bajo índice de refracción. Sin embargo, debido a su toxicidad, higroscopía y reactividad con el material del crisol que lo contiene, en el trabajo de laboratorio, ha recibido sólo una limitada atención [10-12].

Los vidrios basados en el sistema MF_3 son representados principalmente por, AlF_3 o grupos fluoruros de metales de transición. En estos sistemas, la competición cristal-vidrio, es muy severa, y la aperiodicidad puede verse afectada fácilmente con la formación de materiales cristalinos [16,17].

La necesidad de encontrar sistemas que puedan mejorar las propiedades físicas, y la estabilidad de éstos, ha llevado a la investigación de composiciones vítreas con más de dos componentes.

1.2.1 Sistemas Multicomponentes

Los primeros sistemas multicomponentes con los que se buscaba mejorar la estabilidad del vidrio, y ampliar su ventana de transmisión en el infrarrojo cercano, son los llamados “vidrios fluoruros de metales pesados”. De estos, la familia cuyo principal componente es el ZrF_4 , fue descubierto por Poulain en 1974 [18]. La adición de BaF_2 permite la formación vítrea debido a que el ZrF_4 no forma vidrio por si solo. Con el ánimo de decrecer la tasa de nucleación y reducir las pérdidas por dispersión, son incluidos los fluoruros LaF_3 , AlF_3 y NaF_3 , para conformar los sistemas ZBL, ZBLA y ZBLAN respectivamente [12,19]. Este último es uno de los mejores candidatos para fibra.

En el mismo sentido, en los vidrios fluoruros de metales pesados libres de Zr, se pueden obtener considerables mejoramientos para la transmisión en el IR, superando el límite de $7 \mu m$ de los fluorozirconados. En este grupo se consideran sistemas de tres, cuatro y cinco componentes [20]. Algunos de sus representantes más destacados son: $Ba_{16}Th_{28}Yb_{28}Zn_{28}$ (BTYbZ) y $Ba_{30}In_{30}Zn_{20}Y_{10}Th_{10}$ (BIZYT) siendo ésta última composición la más estable dentro de este grupo, con un ancho multifonòn de $8 \mu m$.

Estudios recientes han arrojado resultados promisorios en cuanto a la ampliación de la ventana de transmisión IR.

Tal es el caso del sistema fluoroindato; cuya ventana de transmisión IR se extiende hasta $10 \mu m$, y mejora la estabilidad vítrea considerablemente [21,22]. Una nueva composición vítrea con rangos de estabilidad térmica del orden de 109 K, confirma que el incremento en el número de componentes puede mejorar la capacidad de formación vítrea [23].

Otros sistemas de los cuales se esperaría mayor transparencia en el IR son los vidrios basados en haluros pesados cuya parte electronegativa es algún halógeno pesado como Cl, Br, I.

Estos materiales presentan bajas temperaturas de transición vítrea (T_g) y los caracteriza una fuerte higroscopía y tendencia a la desvitrificación. Es el caso del sistema basado en CdI_2 , asociado con KI y CsI como modificadores, el cual tiene la más amplia ventana óptica frente a cualquier material vítreo conocido $30 \mu m$; pero sus propiedades mecánicas son muy pobres y la higroscopía es alta, (Figura 3).

Por estas razones, existe una carencia de información acerca de las propiedades ópticas de estos materiales. Aunque una familia de vidrios basados en haluros de Telurio, presentaron mayor estabilidad (Lucas y Zhang, 1986; Lucas et al., 1987).

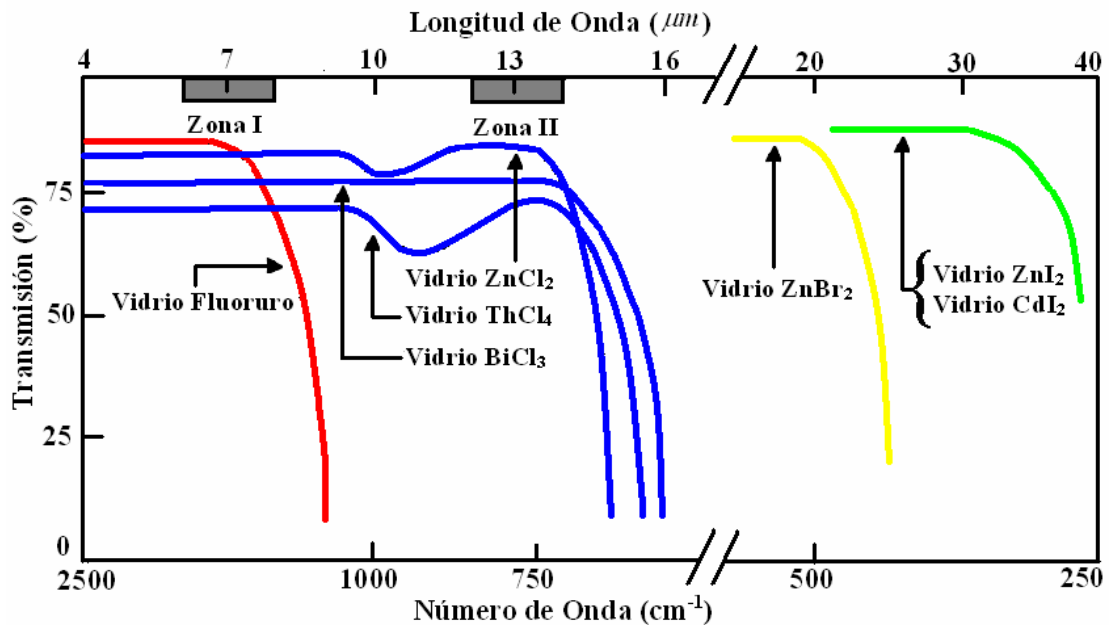


Figura 3. Borde de absorción multifonòn para diversos vidrios haluros, incluyendo vidrios fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros.

El ancho IR, o ancho multifonònico en un sólido transparente, resulta de combinaciones y sobretonos de las frecuencias vibracionales fundamentales en el IR lejano de las bandas entre aniones y cationes.

La ecuación de Szigeti [24] gobierna las frecuencias fundamentales:

$$\nu_0 = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Donde f es la constante de fuerza entre los átomos y μ es la masa reducida. Se puede apreciar que átomos pesados (μ grande) y enlaces débiles (f pequeña) son preferibles para extender la transmisión en el IR.

Lo anterior, trae como consecuencia que el valor de ν_0 se reduzca. Así, el material no absorberá energía en las regiones de menor frecuencia; permitiendo

un mejor aprovechamiento de esta región para usos tecnológicos (por ejemplo, láser de baja potencia).

Los vidrios fluoruros, son considerados como potenciales candidatos para aplicaciones en láser de alta potencia. Para minimizar efectos de autofocalización, son necesarios vidrios con bajo índice de refracción no lineal [25]. Entre ellos, los basados en BeF₂ presentan las mejores características.

Para la fabricación de fibra óptica con pocas pérdidas, los vidrios fluoruros también son candidatos potenciales. Dos parámetros claves asociados con esta tecnología, son la dispersión del índice de refracción, versus la longitud de onda. La posibilidad de controlar la variación del índice de refracción, es el método para la elaboración de guías de onda [26].

El origen de las pérdidas por dispersión en vidrios fluoruros obedece al coeficiente de atenuación óptica en función de la longitud de onda, dado por la relación:

$$a_t = Ae^{\frac{-a}{\lambda}} + B\lambda^{-4} + Ce^{\frac{c}{\lambda}} \quad (2)$$

El primer término depende de la posición del ancho IR; el tercer término se relaciona con transiciones electrónicas, las cuales, sólo son importantes en el UV; y el segundo término representa pérdidas por dispersión de Rayleigh. Se ha encontrado que el valor de B para vidrios fluoruros, es de 0.4, cerca de la mitad del valor medido para los vidrios de sílice. Tran [27], demostró que la luz dispersada en un volumen vítreo fluoruro, es de carácter Rayleigh. Se han predicho pérdidas muy bajas, del orden de 0.01 dB/Km, en la región de IR medio, al menos, diez veces menores que aquellas observadas para sílice fundida.

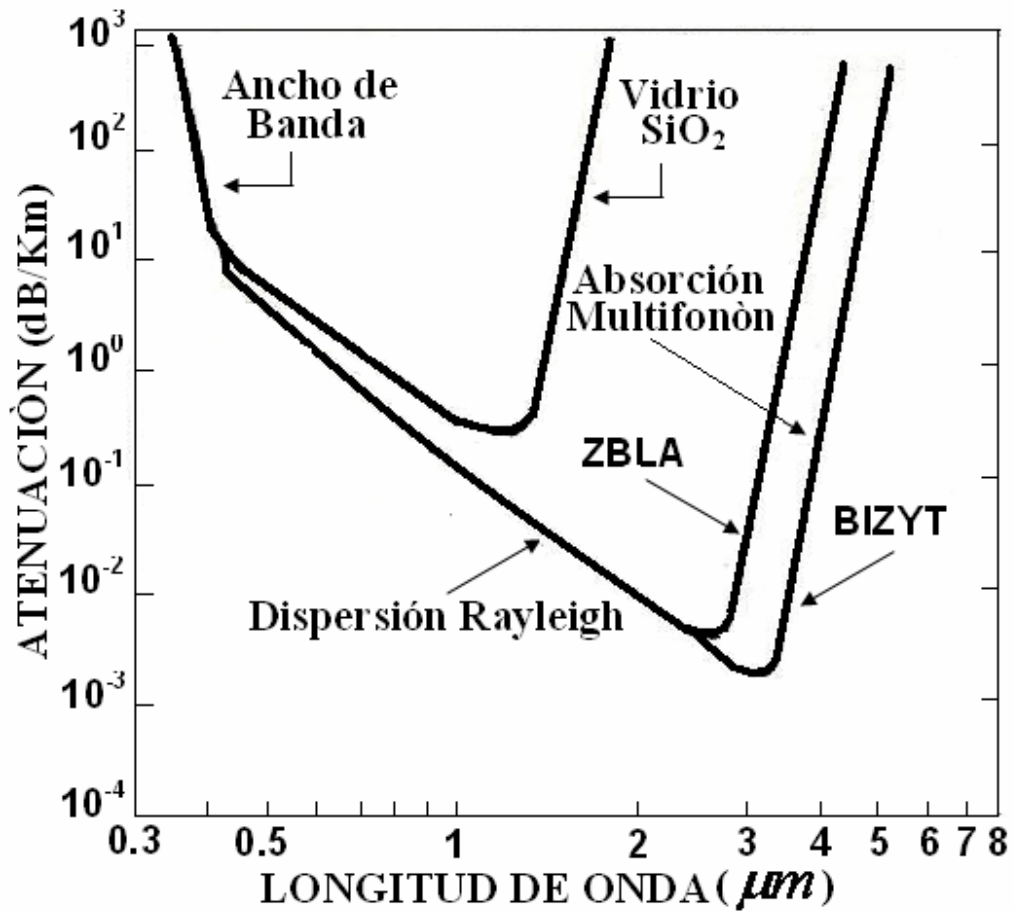


Figura 4. Región de bajas pérdidas para vidrios de SiO₂ y dos vidrios fluoruros típicos, uno basado en ZrF₄, ZBLA, y uno basado en InF₃, BIZYT. Los mecanismos de absorción intrínsecos, ancho de banda, absorción multifonón y dispersión Rayleigh, han sido considerados.

Pueden existir factores intrínsecos y extrínsecos para las pérdidas ópticas en fibras vítreas fluoruras. Estas pérdidas son debidas a absorción multifonón y dispersión de Rayleigh respectivamente. La combinación de estos mecanismos es mostrada en la figura 4; la cual ilustra claramente un mejor comportamiento en los vidrios fluoruroindatos, observando un menor valor de atenuación en el rango de 10⁻² y 10⁻³ dB/Km en la ventana óptica entre 2 y 4 μm. Esto mejora considerablemente la comunicación sin necesidad de utilizar repetidores o amplificadores de señal a grandes distancias.

Por todo lo anterior, los materiales más atractivos por sus propiedades ópticas, son los basados en ZrF_4 , y los vidrios fluoruros multicomponentes de metales pesados, principalmente los fluorindatos. Gracias a su amplia ventana de transmisión IR, su buena estabilidad, y su capacidad para alojar iones tierras raras activos, hacen de estos vidrios los candidatos preferidos para aplicación láser.

Se ha reportado luminiscencia de iones tierras raras dopados en vidrios fluorindatos [28-30]. Los picos de emisión de los iones tierras raras en vidrios fluoruros no difieren de los que aparecen en un cristal [1, 3, 28,29, 31, 32].

El número de sitios no-equivalentes, es pequeño en vidrios fluoruros, comparado con los vidrios óxidos en general. Esto proviene de la estructura específica de los vidrios fluoruros, donde los iones tierras raras hacen parte del arreglo; y como formadores vítreos, están en sitios bien definidos. En cambio, en los vidrios óxidos, los iones tierras raras están en sitios modificados, es decir, no se encuentran en sitios bien definidos en el arreglo vítreo. Esto puede comprobarse con las curvas de decaimiento temporales; porque debido a un gran número de sitios no equivalentes estas curvas de decaimiento son no exponenciales.

Un importante parámetro que permite evaluar las potenciales pérdidas de energía, en el proceso de transferencia, de una transición dada, es la eficiencia cuántica η :

$$\eta = W_R / (W_R + W_{MP} + W_{ET}) \quad (3)$$

Donde: W_R es la tasa radiativa, W_{MP} y W_{ET} son las tasas de emisión multifonón y de transferencia de energía, respectivamente. Las últimas dos cantidades corresponden a procesos no- radiativos y han de ser tan pequeños, tanto como sea posible, para obtener una eficiencia cuántica igual o cercana a la unidad.

La tasa de emisión multifonónica varía exponencialmente de acuerdo a la siguiente ley empírica:

$$W_{MP} = Ce^{-a\Delta E} \quad (4)$$

Donde C y a son constantes para una matriz dada, y ΔE es la brecha de energía entre el nivel de emisión y el siguiente nivel más bajo. En este sentido, los vidrios fluorozirconados, ofrecen una superioridad respecto a los sistemas óxidos, gracias a que presentan tasas de emisión multifonónica de al menos cuatro órdenes de magnitud más bajas que otros vidrios. En consecuencia, la fluorescencia es más intensa, y ocurre desde un gran número de niveles en vidrios fluoruros de metales pesados.

Tabla 1. Energías fonónicas de diferentes familias de vidrios.

Familia de Vidrios	Frecuencia Fonónica [cm-1]	Energía [eV]
Boratos	1400	0.17
Fosfatos	1200	0.14
Silicatos	1100	0.13
Germanatos	900	0.11
Telurites	700	0.09
Fluorozirconados	460-550	0.06
Fluoroindatos	500	0.06
Calcogenuros	350	0.04

Esta característica, se debe; al modo de vibración fundamental de la matriz. En vidrios fluorozirconados, las energías fonónicas son menores de 550 cm^{-1} , comparadas con 1100 cm^{-1} en silicatos. Los vidrios fluoroindatos, presentan una

frecuencia fonónica relativamente baja, alrededor de 500 cm^{-1} , como se aprecia en la tabla 1.

Mientras la transferencia de energía entre iones de la misma naturaleza, es usualmente molesta, debido a que puede causar disminución de la fluorescencia. La transferencia de energía entre iones de diferentes especies puede ser usada para el mejoramiento de la eficiencia de bombeo de un sistema óptico. La transferencia de energía, depende directamente de las capacidades de emisión y absorción de los iones donador y aceptor, respectivamente.

En cuanto al fenómeno de conversión ascendente de energía, los vidrios fluorindatos han presentado importantes resultados, respecto a la eficiencia de este proceso. Mostrando el mismo valor (1×10^{-3}), en orden de magnitud, que algunos materiales cristalinos como CaF_2 (2.1×10^{-3}) y cuatro ordenes de magnitud mayor que para vidrios silicatos (2×10^{-7}) y para fosfatos (6×10^{-8}) [33].

De ésta forma, los vidrios fluoruros de metales pesados, aparecen como excelentes materiales, debido principalmente, a que mantienen una buena calidad óptica de los cristales, y la fácil preparación de los vidrios, permitiendo la elaboración de sistemas de fibra óptica de considerable volumen.

2. LAS TIERRAS RARAS

Los elementos que pertenecen a las series de los lantánidos: desde el Lantano (57) hasta el Lutecio (71), y los actínidos: desde el Actinio (87) hasta el Lawrencio (103), son denominados, Tierras Raras. El calificativo de “raras” aparece debido, no al hecho de que sean escasas; sino, a que estos elementos presentan radios iónicos muy parecidos y comportamientos químicos similares, lo que a comienzos del siglo XX dificultó su separación, y en consecuencia raras veces se utilizaron. La parte “tierra” tiene que ver con un calificativo anteriormente utilizado para los óxidos.

2.1 ESPECTROSCOPIA DE LAS TIERRAS RARAS

Las observaciones espectroscópicas de sales cristalinas de tierras raras a bajas temperaturas realizadas por Beckerel en 1907, dió inicio a la investigación en este campo. Bajo estas condiciones, las amplias bandas de absorción fueron resueltas en una multitud de líneas agudas.

Los trabajos teóricos de Bethe y Kramers en 1930, constituyeron la base científica para la comprensión e interpretación de dichos espectros. La identificación y localización de la gran cantidad de niveles, fue el objetivo principal de estos trabajos.

Van Vleck en 1937 [34], explicó el origen de las transiciones ópticas observadas resolviendo el dilema acerca de, si la procedencia de las líneas agudas eran debidas a transiciones dentro de la configuración $4f^N$ ocurridas por mecanismos de dipolo eléctrico, dipolo magnético o cuádrupolo eléctrico; o, transiciones entre la configuración $4f^N$ y configuraciones de mayor energía, las cuales ocurren por el

mecanismo de dipolo eléctrico. Su explicación fue concluyente acerca de que, era el responsable de dichas transiciones; debido principalmente, a su gran intensidad. Este modelo fue posteriormente confirmado por Broer, Gorter y Hoogschagen en 1946.

Hopkins y Dieke (1961), proporcionaron una completa asignación a los grupos de niveles de energía para todos los iones TR lantánidos trivalentes en tricloruros anhídridos.

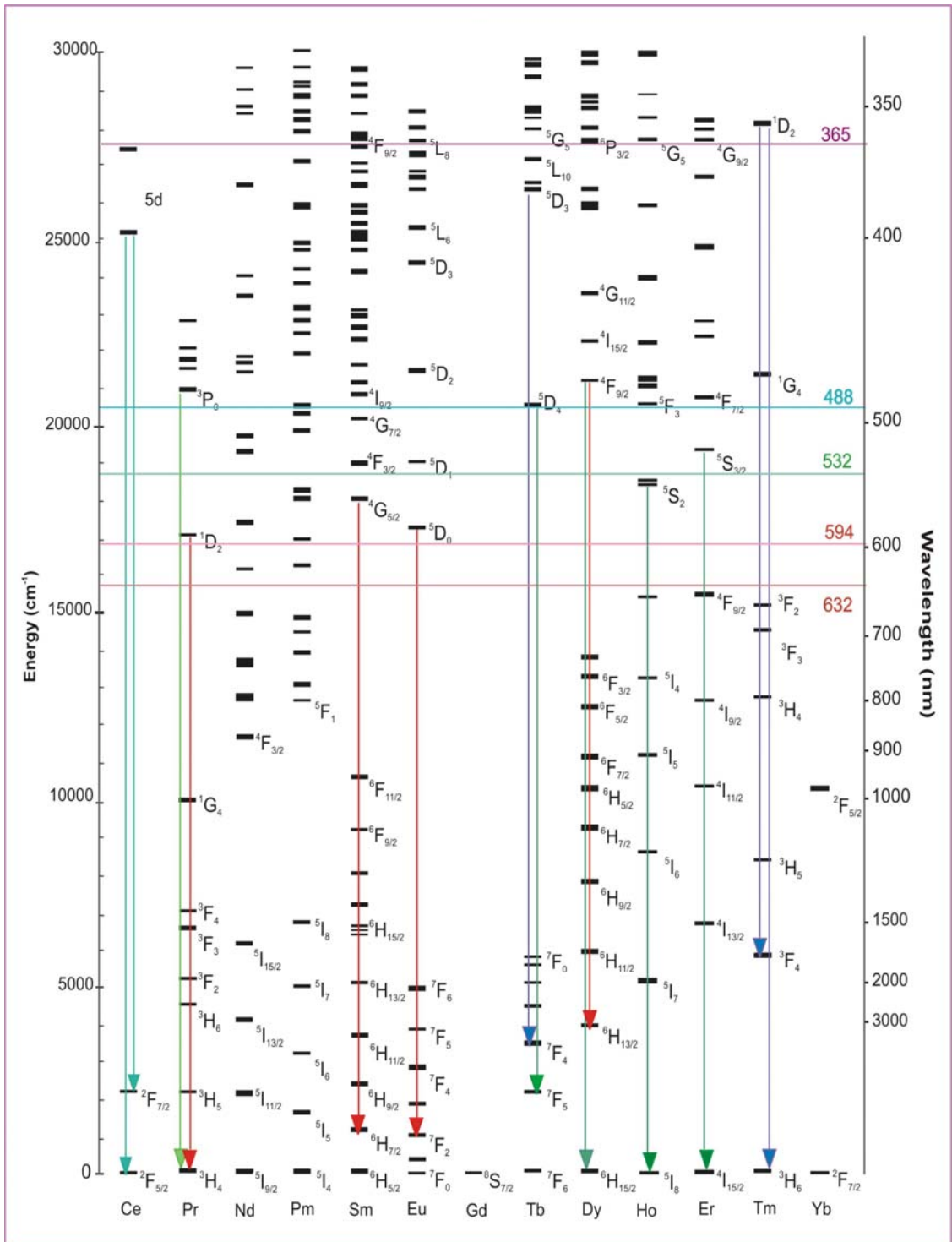


Figura 5. Esquema de niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes.

2.2 TEORÍA ESTÁNDAR DE JUDD-OFELT

La teoría que explica convenientemente las intensidades de absorción y emisión fue publicada independientemente por Judd y Ofelt en 1962 [6, 7].

La teoría de Judd-Ofelt es utilizada para evaluar las características radiativas de los iones trivalentes tierras raras en diversas matrices [4]. En este trabajo, solamente se incluyen las principales fórmulas obtenidas a partir de esta teoría. En las ecuaciones (5) y (6), se presentan las fórmulas correspondientes a la fuerza de oscilador experimental (f_{exp}) y calculada (f_{cal}), respectivamente.

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (5)$$

$$f_{\text{cal}} = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \frac{\nu}{(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + nS_{DM} \right] \quad (6)$$

Donde m , c y e son la masa del electrón, velocidad de la luz y carga del electrón, respectivamente; $\int \alpha(\nu) d\nu$ es el área bajo la banda de absorción, n es el índice de refracción, ν es la frecuencia de la transición, J es el número cuántico del estado base de la transición.

$$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ' \| U^{\lambda} \| bJ \rangle \right|^2$$

S_{DE} es la intensidad de línea de las transiciones de dipolo eléctrico; donde, $\left| \langle aJ' \| U^{\lambda} \| bJ \rangle \right|^2$ son los elementos de matriz reducidos al cuadrado de las transiciones electrónicas de J a J' . La desviación cuadrática media δ_{rms} entre la fuerza de oscilador teórica y experimental está dada por

$$\delta_{rms} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{(f_{\text{exp}} - f_{\text{cal}})^2}{n-p} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Donde n es el número de transiciones tenidas en cuenta en los cálculos, y p es

el número de parámetros ajustables [35].

La probabilidad de decaimiento radiativo total de J a J' está dada por

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(\Delta E)^3}{(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (8)$$

El tiempo de vida radiativo, $\tau_R(J)$, puede ser encontrado a partir de la siguiente relación:

$$\tau_R = \left(\sum_{J'} A_{JJ'} \right)^{-1} \quad (9)$$

La sección transversal de emisión, está relacionada con la probabilidad de decaimiento radiativo por

$$\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(aJ \rightarrow bJ') \quad (10)$$

Debido a que en matrices vítreas, las bandas de absorción y emisión son característicamente asimétricas, se utiliza su ancho de línea efectivo, $\Delta\lambda_{eff}$ [36].

Los canales de relajación, $\beta_{JJ'}$, para la emisión de un nivel excitado, J a J' es

$$\beta_{JJ'} = A_{JJ'} / \sum_J A_{JJ'} \quad (11)$$

La intensidad de línea de dipolo magnético S_{DM} no fue tomada en cuenta, por su baja contribución; debido a que la interacción dominante es la dipolar eléctrica.

Los iones TR de la serie de los lantánidos, cuando son incorporados en materiales, comúnmente actúan en el estado trivalente. Estos iones se caracterizan, por presentar una estructura electrónica del Xenón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ con la capa 4f parcialmente llena, apantallada por las capas $5d^0 6s^2$: $[\text{Xe}] 4f^N 5d^0 6s^2$. La configuración electrónica base es $4f^N$, y la primera configuración excitada es $4f^{N-1} 5d$ (Tabla 2).

Tabla 2. Configuración electrónica de las tierras raras.

Z	ELEMENTO	SÌMBOLO	LANTÀNIDO	LANTÀNIDO ³⁺	ESTADO DE OXIDACIÒN
57	Lantano	La	$4f^05d6s^2$	$4f^0$	
58	Cerio	Ce	$4f^26s^2$	$4f^1$	3, 4
59	Praseodimio	Pr	$4f^36s^2$	$4f^2$	3, 4
60	Neodimio	Nd	$4f^46s^2$	$4f^3$	3
61	Prometio	Pm	$4f^56s^2$	$4f^4$	3
62	Samario	Sm	$4f^66s^2$	$4f^5$	2, 3
63	Europio	Eu	$4f^76s^2$	$4f^6$	2, 3
64	Gadolinio	Gd	$4f^75d6s^2$	$4f^7$	3
65	Terbio	Tb	$4f^96s^2$	$4f^8$	3, 4
66	Disprosio	Dy	$4f^{10}6s^2$	$4f^9$	3
67	Holmio	Ho	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	3
68	Erbio	Er	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	3
69	Tulio	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	2, 3
70	Yterbio	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	2, 3
71	Lutecio	Lu	$4f^{14}5d6s^2$	$4f^{14}$	3

2.3 PRASEODIMIO, Pr³⁺, Y SAMARIO, Sm³⁺.

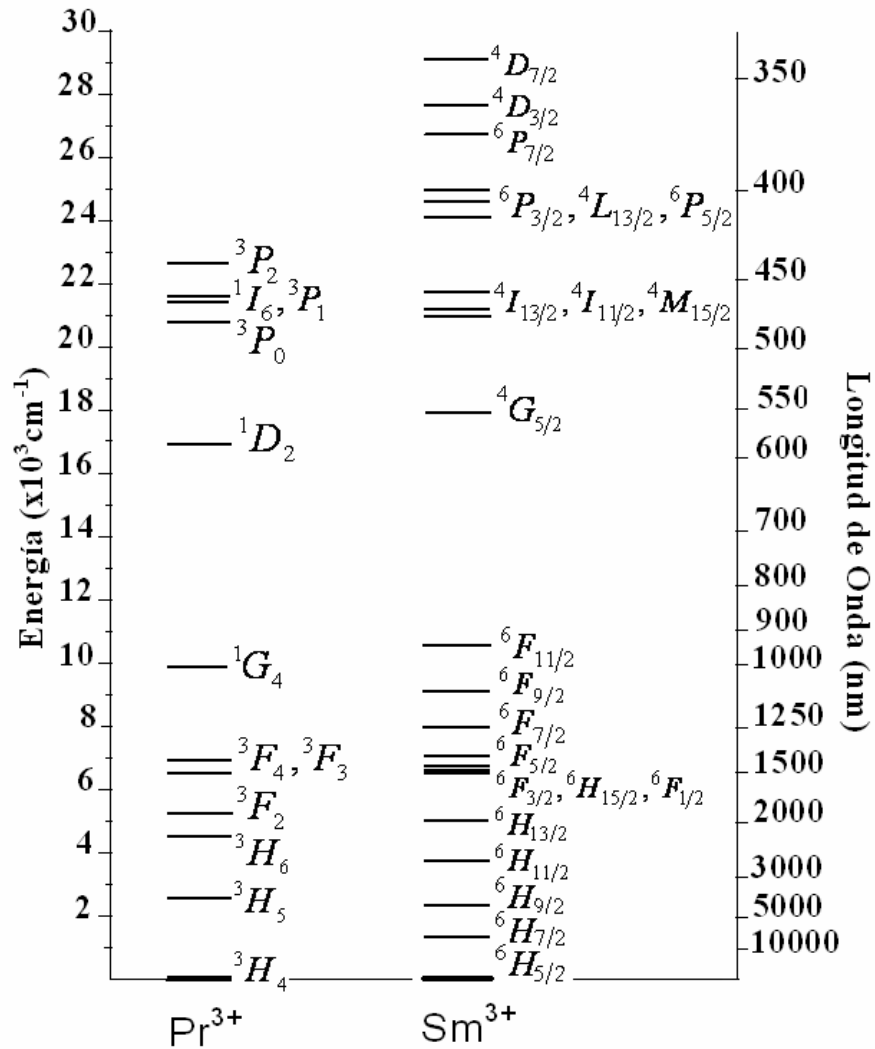


Figura 6. Esquema de niveles de energía para los iones Pr³⁺ y Sm³⁺.

Entre los iones tierras raras, el Pr³⁺ aparece como un activador óptico importante, el cual ofrece la posibilidad de emisiones simultáneas en el azul, verde, y rojo, para acción láser, también como de emisión infrarroja, para amplificación óptica en 1.3 μm . Los sistemas dopados con Pr³⁺ son interesantes como materiales láser, en conversión ascendente de corta longitud de onda. Con este ión, se ha

observado luminiscencia en conversión ascendente en cristales KPb_2Cl_5 , bajo excitación de onda continua en el infrarrojo cercano para el nivel 1G_4 [31].

Del mismo modo, la fluorescencia en conversión ascendente desde el nivel 1D_2 ha mostrado una dependencia cuadrática sobre la potencia de bombeo, indicando un proceso de dos fotones, mientras la fluorescencia azul desde el nivel 3P_0 ha mostrado una dependencia cúbica lo cual indica un mecanismo de tres fotones, para el ión Pr^{3+} en las anteriormente mencionadas matrices cristalinas KPb_2Cl_5 [37].

Adicionalmente, el ión Pr^{3+} , dopando fibras fluoruras, es bombeado con longitudes de onda de 835 a 950nm exhibe fluorescencia en conversión ascendente de energía, azul, verde, naranja y roja, debido principalmente al mecanismo de absorción de dos fotones TPA [38]; y una eficiente conversión ascendente azul cuando el ión Pr^{3+} , dopando vidrios fluorindatos, es excitado con radiación láser naranja, resonante con la transición del estado base al nivel 1D_2 [29].

Con base en lo anterior, el ión Pr^{3+} dopado en diferentes matrices vítreas y cristalinas ha presentado una amplia gama de posibilidades, al ser utilizado como medio activo; resultando en la fluorescencia desde los niveles 3P_0 y 1D_2 , principalmente; y observando el esquema de niveles de energía de la figura 6, este ión, ofrece una configuración atractiva para actuar como activador de energía proveniente del ión Sm^{3+} . Como consecuencia, la población de algunos de los niveles luminiscentes de Pr^{3+} podría incrementarse gracias a la transferencia de energía desde el ión Sm^{3+} .

El Sm^{3+} , por su parte, entre el grupo de iones tierras raras, es de los menos estudiados; debido principalmente, a las dificultades en la interpretación de los

datos experimentales; esto como consecuencia de la gran densidad de estados presentes en Sm^{3+} lo cual causa una violación del esquema de acoplamiento intermedio, y por lo tanto el progreso en este campo ha sido limitado [39].

No obstante, lo anterior, el creciente interés tecnológico, en materia de dispositivos opto-electrónicos operando en el visible; es tenido en cuenta, gracias a su comportamiento en ésta región; en la que se ha observado luminiscencia; naranja y roja: en vidrios boratos, fosfatos, telurites, y en cristales $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, y LiNbO_3 [32,35,37-41].

Específicamente, cuando el ión Sm^{3+} actúa como dopante en vidrios telurites LKBBT, este ha presentado fluorescencia naranja y roja cuando es excitado con radiación ultravioleta y azul, utilizando láser de diodos como fuente de bombeo en esta región [35].

Por su parte, Koppe [42] ha utilizado las propiedades radiativas de este ión en el desarrollo de LEDs ampliamente empleados en comunicaciones ópticas para convertir pulsos eléctricos en pulsos ópticos en la región visible.

En el mismo sentido, los resultados del trabajo de Y. K. Sharma, et. al. [40], indica que para la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ el material preparado con base en vidrios borofosfatos de fluoruro de zinc dopados con Sm^{3+} , puede ser considerado para el desarrollo de LEDs en la región espectral naranja.

Otro importante resultado es el encontrado gracias al trabajo de H. Lin, et. al. [37], en vidrios boratos codopados con Sm^{3+} y Eu^{3+} , los cuales pueden ser eficientemente excitados usando LEDs y diodos láser comerciales UV y azul, para el desarrollo de nuevas fuentes de luz de color, dispositivos de pantalla

fluorescentes, sensores UV y láseres sintonizables operando en el visible; gracias a la luminiscencia de las transiciones ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}; {}^6H_{7/2}; {}^6H_{9/2};$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2; {}^7F_4;$ de Sm^{3+} y Eu^{3+} , respectivamente.

Adicionalmente, el ión Sm^{3+} ha presentado un buen comportamiento actuando como ión donador en codopaje [32,37]. Estas características, y la observación del esquema de niveles de energía de la figura 6, postulan a este ión para ser tenido en cuenta como posible donador de energía, gracias a la resonancia entre muchas de las transiciones de Sm^{3+} y Pr^{3+} [43]; principalmente, desde los niveles ${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2}; {}^4G_{5/2}$ de Sm^{3+} ; y ${}^3P_0; {}^1D_2$ de Pr^{3+} , respectivamente.

Teniendo en cuenta algunos parámetros espectroscópicos característicos como: la probabilidad de decaimiento radiativo, $A_{JJ'}$, los canales de relajación, $\beta_{JJ'}$, los tiempos de vida radiativo, τ_R , y la sección transversal de emisión σ_p , encontrados a partir de la teoría de Judd-Ofelt [6,7]. Sería posible explorar caminos, a través de espectroscopía de absorción, que indiquen la manera como podría mejorarse la intensidad de emisión de determinados niveles que han mostrado gran luminiscencia, en matrices fluoroindatas dopadas con un ión tierra rara, Pr^{3+} o Sm^{3+} ; y de aquellos niveles que no presentaban mayor importancia con un único dopaje, puedan aprovecharse de manera eficiente; ya sea para ayudar en la población de niveles luminiscentes, o para que actúen como estados metaestables en codopaje.

3. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

La primera investigación sistemática de la transferencia de energía se inició en los años cuarenta con Förster [1948]. Incluyendo la observación de: (1) Luminiscencia sensitizada, donde la excitación en las bandas de absorción de los donadores resulta en la emisión de los aceptores, (2) Disminución de fluorescencia por relajación a otro ión que actúa como sumidero de energía no radiativa, y (3) El auto-apagado donde la intensidad relativa de fluorescencia decrece al aumentar la concentración del activador.

Förster [1948] introdujo un formalismo para el tratamiento de la transferencia de energía en moléculas, involucrando la interacción de dipolo- dipolo eléctrica. Dexter [1953] consideró el rol de las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuádrupolo eléctricas e interacciones de intercambio y derivó expresiones para las probabilidades de transición, y la luminiscencia producida en función de la concentración.

La teoría de Förster- Dexter fue el punto de partida para la investigación moderna en procesos ión- ión en tierras raras.

Inokuti e Hirayama [1965], extendieron el trabajo de Förster- Dexter para el tratamiento del acoplamiento de intercambio, e incluyeron la dependencia temporal del decaimiento fluorescente cuando las interacciones de par iónico están presentes. Esta última característica proporciona una medición adicional para identificar la naturaleza del acoplamiento.

Birgeneau [1968], discutió la transferencia de energía desde el punto de vista de las magnitudes de las interacciones ión- ión desde el estado base.

Kushida [1973], analizó las tasas de relajación de par iónico utilizando estimaciones teóricas de las fuerzas de interacción.

La relajación por migración de energía a centros extinguidos fue propuesta por Botden [1952], teniendo en cuenta concentraciones de apagado de fluorescencia, la teoría para este proceso fue desarrollada por Dexter y Schulman [1954]. Los detalles y las tasas de los procesos de migración de energía fueron dilucidados a través de estudios del comportamiento de la transferencia de energía dependiente del tiempo por Weber [1971].

Además de esos desarrollos, se ha elaborado una aproximación fenomenológica, incluyendo sistemas de ecuaciones, pero no la forma explícita de la interacción. Esta aproximación se aplica en materiales cuyas propiedades dependen del acoplamiento ión- ión, tales como fosforescencia upconversion infrarrojo- visible (Auzel [1973]) [44].

La transferencia de energía entre iones en un sólido puede realizarse en la forma radiativa o no radiativa. La transferencia radiativa, la cuál ocurre por la absorción de radiación por el aceptor, de la emitida por el donador, se puede utilizar para medir las características de absorción y emisión de los iones involucrados. La transferencia no radiativa de donadores a aceptores agota la población del estado excitado del donador, decreciendo su tiempo de vida, y haciendo que su propia luminiscencia se debilite o desaparezca.

La transferencia es sólo significativa y medible, si la tasa es del mismo orden de magnitud, (o más grande) que la tasa de transición radiativa del donador [45].

3.1. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RESONANTE.

La transferencia de energía entre un ión donador (sensitizador) **S** y un aceptor (activador) **A** puede ocurrir cuando las diferencias de energía entre los estados base y excitado sean idénticas. Si existe una interacción apropiada entre los sistemas electrónicos, la energía absorbida por **S** puede ser transferida a **A**.

La unión de iones adyacentes puede provenir de una interacción de intercambio u otras interacciones de tipo multipolar eléctricas o magnéticas.

La probabilidad de transferencia de energía resonante por unidad de tiempo transferida entre dos iones, está dada por la fórmula de Dexter:

$$P(R) = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \langle \Psi_S^* \Psi_A | H_{SA} | \Psi_S \Psi_A^* \rangle \right|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (12)$$

Donde Ψ_S^* y Ψ_S , Ψ_A^* y Ψ_A son las funciones de onda de los estados excitado y base, de los iones donador **S** y activador **A** respectivamente, y donde H_{SA} es el Hamiltoniano de interacción.

Las interacciones ion-ion, en su dependencia sobre la distancia donador-aceptor, difieren por varios mecanismos. La dependencia radial de la tasa de transferencia del par-iónico se deriva del cuadrado del elemento de matriz de H_{SA} .

Podemos observar que para que ocurra la transferencia de energía, las brechas entre los estados deben ser idénticas, como se observa en la figura 7.

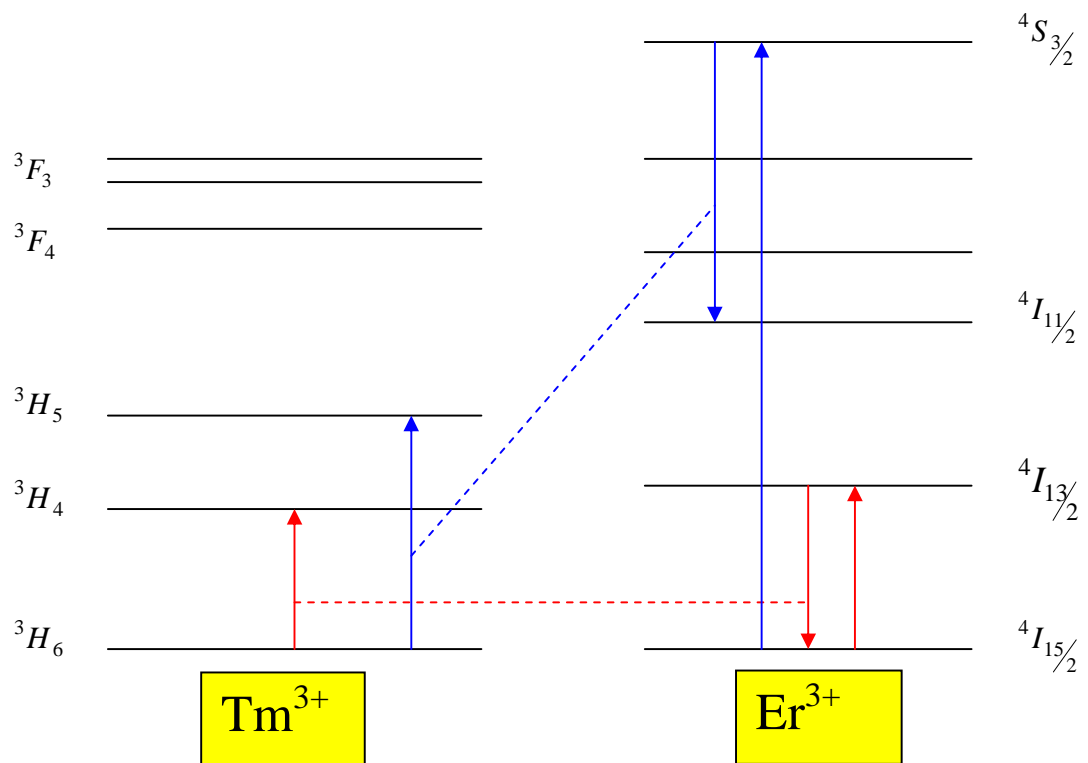


Figura 7. Proceso de transferencia de energía resonante.¹

El electrón es excitado del estado base ${}^4I_{15/2}$ del ión Er^{3+} al nivel ${}^4I_{13/2}$, el cual decae radiativamente emitiendo un fotón; éste a su vez excita un electrón del estado base 3H_6 del ión Tm^{3+} promoviéndolo al nivel 3H_4 . De la misma forma, el electrón que decae radiativamente desde el nivel ${}^4S_{3/2}$ al nivel ${}^4I_{11/2}$ del ión Er^{3+} , emite un fotón, excitando un electrón del estado base 3H_6 de Tm^{3+} promoviéndolo al nivel 3H_5 . De esta manera se observa como la población de los

¹ Los esquemas de niveles de energía, de Tm^{3+} y Er^{3+} , se incluyen a manera de ejemplo.

niveles 3H_4 y 3H_5 se aumenta, gracias a la transferencia de energía desde el ión Er^{3+} .

3.2. INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

Resulta del traslape de las funciones de onda de **S** y **A**, y se realiza para un pequeño rango de interacción, disminuyendo exponencialmente con la distancia entre los iones.

La formula de Dexter para la tasa constante de Transferencia de Energía por interacción de intercambio es:

$$P_{ex} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) Z^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (13)$$

$Z^2 = K^2 e^{-\frac{2R}{L}}$, donde K es una constante que tiene dimensiones de energía, L es el promedio efectivo del radio de Bohr. Las reglas de selección de espín que deben satisfacerse son:

$$S_{SA} = S_S + S_A, \text{ donde } \Delta S_{SA} = 0. \quad (14)$$

Inokuti e Hirayama desarrollaron una teoría cuantitativa de transferencia de energía por el mecanismo de intercambio, prediciendo la dependencia temporal del decaimiento fluorescente en cada dupla; teniendo en cuenta el cambio en el ambiente de los iones con el tiempo.

3.3. INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA

El hamiltoniano para la interacción electrostática tiene la forma:

$$H_{es} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{K \left| \vec{r}_{Si} - \vec{R} - \vec{r}_{Aj} \right|} \quad (15)$$

Aquí \vec{r}_{Si} y \vec{r}_{Aj} son los vectores coordenados de los electrones i y j que pertenecen a los iones **S** y **A**, respectivamente; \vec{R} es la separación nuclear y K es la constante dieléctrica.

La dependencia de la tasa de transferencia sobre la separación **S-A** se puede dar en la forma:

$$P_{SA} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (16)$$

Con $\alpha^{(6)}, \alpha^{(8)}, \alpha^{(10)}$ constantes, para transiciones dipolo-dipolo, dipolo-cuádrupolo, y cuádrupolo-cuádrupolo.

3.4. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA MACROSCÓPICA

Para discutir la Transferencia de Energía en sistemas reales macroscópicos, es necesario hacer un análisis estadístico de las distancias donador-aceptor. El problema de la dependencia temporal de la luminiscencia, fue tratado por Förster y por Inokuti e Hirayama [45]. Ellos consideraron lo siguiente: Cuando una distribución casual de iones tipo **S** es excitada, cada ión tiene la misma probabilidad de decaimiento radiativo, resultando en un decaimiento puro de fluorescencia exponencial para el ensamble de iones. Cuando los iones activadores están también presentes y casualmente distribuidos en el medio, algunos de los iones excitados **S** estarán suficientemente cercanos al ión **A**; así que, la Transferencia de Energía ocurrirá. Puesto que la probabilidad de Transferencia de Energía depende de la distancia íter-iónica, la tasa de decaimiento de los iones **S** variará con las distancias al ión **A**. Sólo los iones con ambientes idénticos tendrán idénticas tasas de decaimiento.

3.5. MIGRACIÓN DE EXCITACIÓN

En los sistemas reales, la transferencia donador-donador debe ser considerada. De la condición de resonancia, esta puede ser incluso más rápida que la transferencia donador-aceptor cuando la concentración de los dos iones es comparable, y especialmente en las tierras raras donde el cambio Stokes es muy pequeño.

La energía puede entonces ser capaz de migrar entre los iones donadores antes de pasar al aceptor. La rápida difusión de energía puede llevar a un equilibrio espacial de excitación dentro de los sistemas donadores. La tasa de transferencia será independiente del tiempo, puesto que la distribución de excitación es siempre la misma. La tasa que limita el paso para la relajación del donador será entonces; ya sea, la tasa de Transferencia de Energía entre el donador y el activador, o la tasa de relajación del activador. En este caso, un modelo simple de ecuaciones puede usarse para el sistema de relajación del donador, el cual predice un decaimiento exponencial. El número de iones donadores excitados como función del tiempo está dado por

$$-\frac{dN_S}{dt} = \frac{N_S}{\tau} - N_S N_A P_{SA} \quad (17)$$

$$N_S(t) = e^{\left(\frac{1}{\tau} - N_A W_M\right)t}$$

Donde:

N_S → Número de iones donadores excitados

N_A → Número de iones aceptores excitados

τ → Tiempo de vida radiativo del donador

P_{SA} → Tasa de transferencia de **S** → **A**

W_{SA} → Tasa de transferencia de energía para aquellos iones donadores que están cercanos a los activadores.

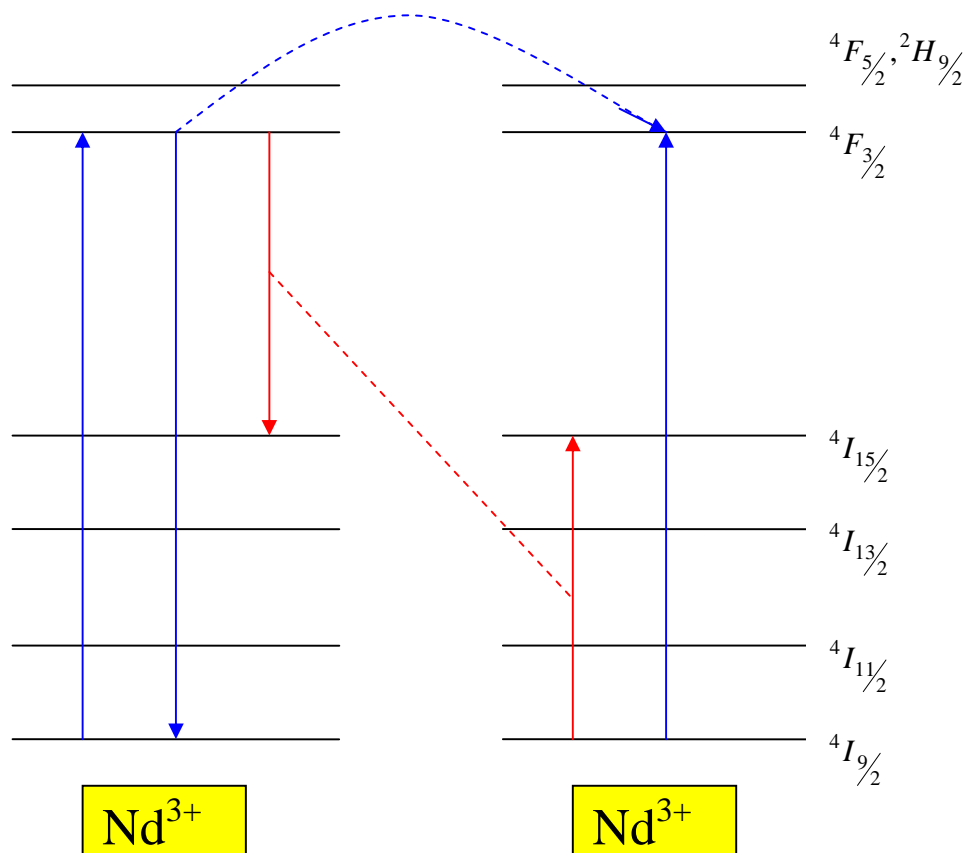


Figura 8. Migración de energía entre iones de Nd³⁺.²

Se puede apreciar en la figura 8, la manera como el electrón que decae del nivel ${}^4F_{3/2}$ emite un fotón, que a su vez excita un electrón del estado base ${}^4I_{9/2}$ el cual se promueve al nivel ${}^4F_{3/2}$ del mismo ión. Del mismo modo, el electrón que decae del nivel ${}^4F_{3/2}$ al nivel ${}^4I_{15/2}$ emite un fotón que promueve un electrón del estado base ${}^4I_{9/2}$ al nivel ${}^4I_{15/2}$. De esta forma, la energía puede migrar dentro del ión donador antes de que sea transferida al activador.

² El esquema de niveles de energía, de Nd³⁺, se incluye a manera de ejemplo.

3.6. ENSANCHAMIENTO INHOMOGÉNEO

Las líneas en los espectros de emisión de los iones tierras raras en vidrios originadas por las transiciones f-f son usualmente extendidas, en comparación con las matrices cristalinas, esto, como resultado del gran ensanchamiento inhomogèneo originado por la variación del campo cristalino actuando sobre el ión tierra rara en el estado vítreo [45]. El ensanchamiento inhomogèneo de los iones tierra rara puede alcanzar un valor de 100 cm^{-1} .

3.7. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ASISTIDA POR FONONES

La probabilidad de que la transferencia de energía resonante ocurra, es muy pequeña, debido al decrecimiento del ensanchamiento inhomogèneo, y las posibilidades de los iones donador y activador de estar en resonancia, será a cortas distancias. Sin embargo, una transferencia no resonante puede fácilmente ocurrir, si la diferencia de energía entre los iones interactuantes está dada, o es tomada de las vibraciones de red. La Transferencia de Energía asistida por fonones fue primero descrita por Orbach [45].

Los sistemas reales que presentan interacción de par iónico, involucran considerables desigualdades de energía requiriendo la participación de varios fonones para conservar la energía.

Se puede observar, en la figura 9, el proceso normal de conversión ascendente de energía que involucra un proceso resonante (1). Cuando la brecha de energía ΔE es un poco mayor que la de excitación (2), en un valor ε_1 , la red puede suministrar uno o varios fonones dependiendo de la magnitud de la brecha de energía entre los estados (niveles) por llenar ε_1 ; en consecuencia, la red disminuirá su energía vibracional; esto puede depender, en gran medida, de la

energía fonónica de la matriz, la cual podría llenar esta brecha. En vidrios fluorindatos, este valor es $\approx 500\text{cm}^{-1}$. De otro modo, cuando la brecha de energía ΔE es un poco menor que la excitación (3), por un valor ε_2 , la red puede absorber uno o varios fonones dependiendo de la magnitud de ε_2 ; en este caso, la red aumentará su energía vibracional. Este último, es un caso típico de relajación no radiativa.

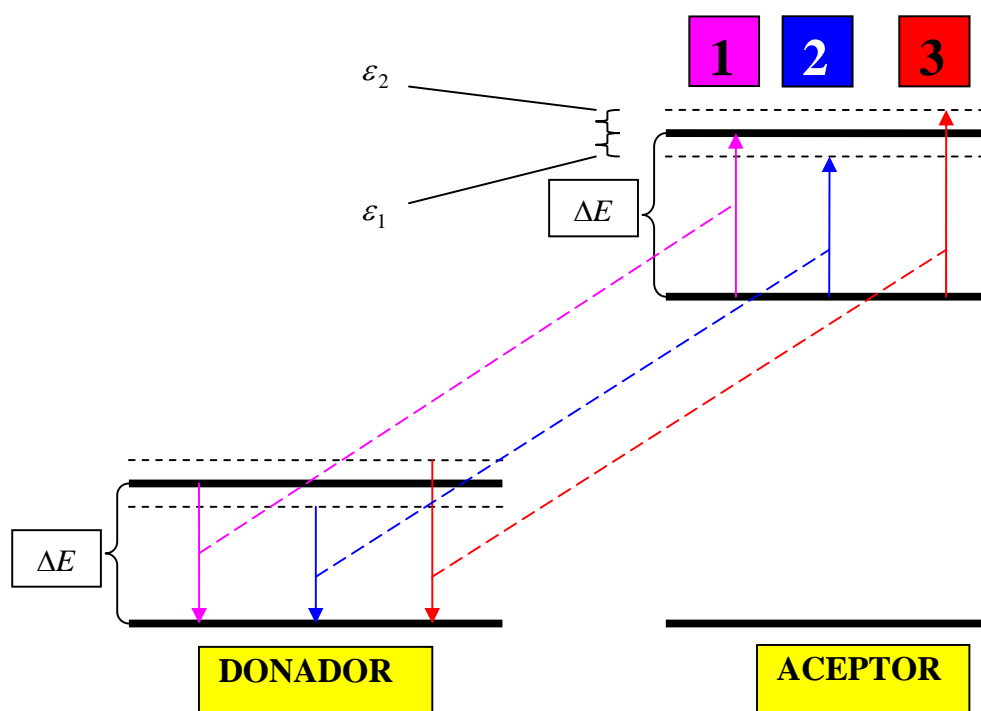


Figura 9. Esquema del proceso de transferencia de energía asistida por fonones.

3.8 FENÓMENOS DE RELAJACION COOPERATIVOS.

La existencia de varios procesos cooperativos adicionales, pueden tener un papel importante al momento de considerar la población de un nivel luminiscente, debido a la transferencia de energía derivada de estos procesos, puede aumentar o disminuir la población de dichos niveles.

3.8.1. Relajación Multi-ión

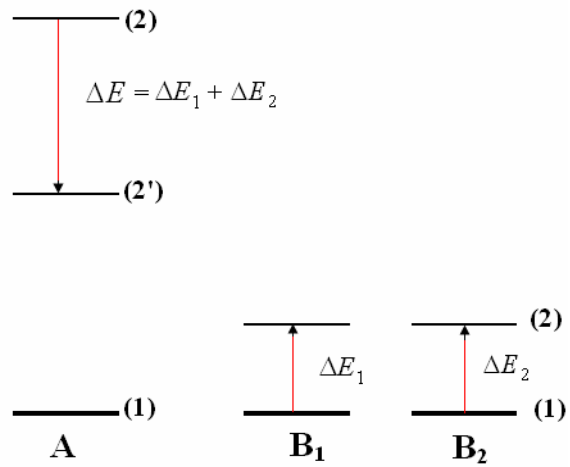


Figura 10. Esquema del proceso de relajación multi-ión.

Un proceso de este tipo es el decaimiento que involucra más de dos iones, como se observa en la figura 10, llamado relajación multi-ión. En este caso, un ión A decae, excitando dos iones vecinos B₁ y B₂ a niveles excitados, la suma de aquellas energías iguala la transición de energía del ión A. Este proceso fue identificado por Porter [1968] en LaCl₃: Ho³⁺.

3.8.2. Excitación Cooperativa

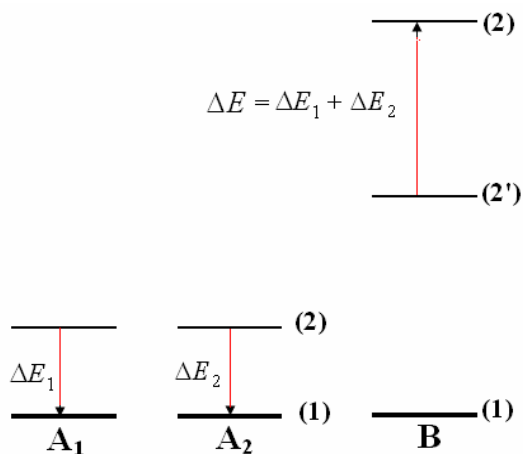


Figura 11. Esquema del proceso de excitación cooperativa.

El proceso inverso al anteriormente descrito, llamado excitación cooperativa, es mostrado en la figura 11. Aquí dos iones A_1 y A_2 , decaen con la energía entrando a la excitación de un tercer ión B. Este proceso ha sido observado por Feofilov y Ovsyankin [1967].

3.8.3. Luminiscencia Cooperativa

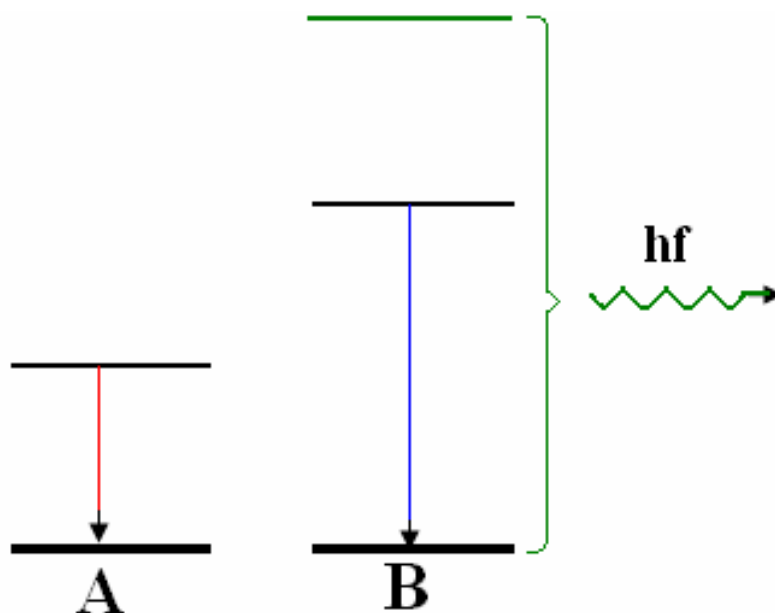


Figura 12. Esquema del proceso de luminiscencia cooperativa.

En el mismo sentido, otro proceso llamado luminiscencia cooperativa, descrito en la figura 12, puede fácilmente ocurrir. En este caso, dos iones excitados decaen simultáneamente emitiendo un único fotón, cuya energía es igual a la suma de las energías correspondientes a las transiciones de energía de los dos iones. Este proceso fue observado en YbPO_4 por Nakazawa y Shionoya [1970].

3.8.4. Luminiscencia Raman

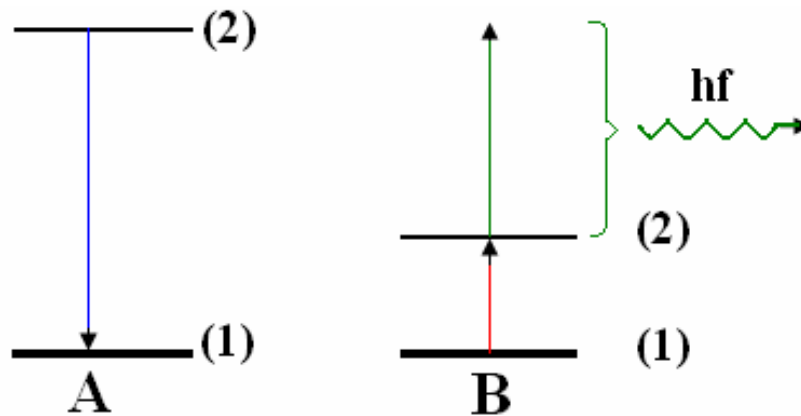


Figura 13. Esquema del proceso luminiscencia Raman.

Por último, El proceso mostrado en la figura 13, conocido como luminiscencia Raman, fue observado en $\text{Yb}_2\text{O}_3: \text{Gd}^{3+}$ por Feofilov y Trotimov [1969]. En este caso, un ión A decae, simultáneamente excitando un ión B y emitiendo un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los iones A y B.

Es importante resaltar el papel del codopaje, desde el punto de vista de los espectros de absorción, en cuanto a los cambios que se pueda generar en este sentido, respecto a la forma como se presenta dicha absorción, cuando los iones donadores (Sm^{3+}) están también presentes en el arreglo vítreo.

En busca de considerar los posibles caminos para la población de los niveles, se ha tenido en cuenta el comportamiento de los iones tierras raras Pr^{3+} y Sm^{3+} en forma independiente. Con base en resultados experimentales obtenidos, y a partir de la teoría de Judd- Ofelt, se pueden evaluar algunos parámetros espectroscópicos: Probabilidad de transición radiativa $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempo de vida radiativo τ_R , sección transversal de emisión σ_p , y

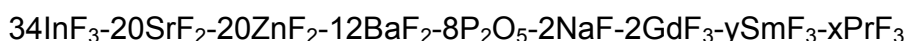
probabilidad de decaimiento no radiativo W_{NR} . Los cuales permiten dilucidar, a través de espectroscopía de absorción la manera como podría mejorarse la intensidad de emisión de determinados niveles que han mostrado luminiscencia, en matrices fluoroindatas dopadas con un ión tierra rara; y de aquellos niveles que no presentaban mayor importancia en único dopaje, puedan aprovecharse de manera eficiente; ya sea para ayudar en la población de niveles luminiscentes, o para que actúen como estados metaestables en codopaje. Lo anterior estaría sujeto de comprobación a través de espectroscopía de emisión.

En cuanto a los parámetros espectroscópicos anteriormente mencionados, es necesario analizar su comportamiento en el codopaje estableciendo, de esta manera, su influencia en la población de los niveles, con base en los procesos de transferencia de energía que puedan ocurrir entre los iones TR y entre estos, y la matriz.

De esta manera pueden considerarse los procesos de transferencia de energía que tienen lugar, y sugerir de manera apropiada aquellos niveles que participan eficientemente en dichos procesos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Se fabricaron cuatro muestras vítreas fluoroindatas con la siguiente composición:



Con: $y + x = 2.0$; $x = 0.2$; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 mol%

E independientemente la misma matriz con 0.6 mol% de Pr^{3+} y 1.4 mol% de Sm^{3+} , para un total de seis muestras.

Las muestras anteriormente mencionadas fueron preparadas con un peso de 4 gramos, cada una, utilizando el método de fusión. Debido a la higroscopía presentada por algunos de los reactivos utilizados, fue necesario el empleo de cámaras secas con atmósfera de Argón (Ar), como gas inerte, para prevenir posibles daños en las muestras por contaminación atmosférica, y corrosión debido a la humedad.

Para la fabricación de las muestras se empleó el siguiente procedimiento experimental, en las etapas de: pesaje de los reactivos, fluoración (excepto para el P_2O_5 , el cual se utilizó como óxido; esto con el ánimo de ganar estabilidad en el arreglo vítreo [46]), fusión, vertido, recocido y pulido; las cuales son descritas a continuación:

4.1 PESAJE DE REACTIVOS

Para cada una de las concentraciones específicas, el pesaje se llevó a cabo empleando una balanza de tipo analítica Mettler Toledo AB204.

Los reactivos químicos utilizados son descritos en la tabla 3, donde se especifica el laboratorio proveedor y el grado de pureza de cada uno de ellos.

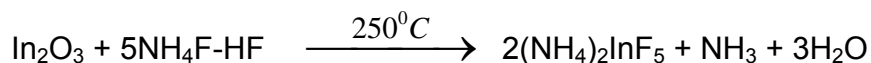
Tabla 3. Reactivos utilizados, porcentaje de pureza y laboratorio fabricante.

REACTIVO	PORCENTAJE DE PUREZA	LAB. PROVEEDOR
In_2O_3	99.9 %	Aldrich Chem. Co
SrF_2	99.9 %	Aldrich Chem. Co
ZnF_2	99 %	Aldrich Chem. Co
BaF_2	99.9 %	Sigma-Aldrich
P_2O_5	99.98 %	Sigma-Aldrich
NaF	99.9 %	Merck
Gd_2O_3	99 %	Aldrich Chem. Co
Pr_2O_3	99.9 %	Aldrich Chem. Co
Sm_2O_3	99.9 %	Aldrich Chem. Co
$\text{NH}_4\text{F-HF}$	97.3%	J. T. Baker

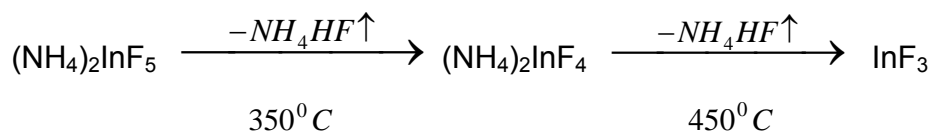
4.2 FLUORACIÓN

De la tabla 3, se puede observar que algunos reactivos utilizados para la fabricación del vidrio se encuentran como óxidos, es necesario someterlos al proceso de fluoración, mediante el cual estos óxidos son sintetizados en fluoruros

(con excepción de P₂O₅, el cual se incluye como óxido en el arreglo vítreo), mediante la adición de un porcentaje de Bifluoruro de Amonio NH₄F-HF en exceso. La reacción química que tiene lugar es la siguiente [47].



(18)



La utilización de NH₄F-HF permite obtener una atmósfera con alto contenido de fluor, debido a la liberación continua de NH₄F, lo que facilita que un gran porcentaje de óxidos sean convertidos en fluoruros.

4.3 FUNDIDO

En este proceso todos los componentes (reactivos) de cada una de las muestras son fundidos, dentro de un crisol de platino, en cámaras secas con atmósfera controlada de Argón (Ar), para prevenir que la muestra sea contaminada y evitar la acción de la humedad. La temperatura de fusión T_f es diferente, dependiendo de la matriz utilizada como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Temperaturas de fusión y recocido de algunas matrices vítreas.

MATRIZ	ACRÓNIMO	T_f (°C)	T_r (°C)
Fluoroindata	IZSrBGaGdN	810	270
Fluoroplomada	PbGaCdIZnNGd	790	241
Fluoroaluminata	ACaYMgSrB	850	240
Fluorozirconada	ZBLAN	850	240
Fluorofosfata	PYBASCaMgN	950	280

4.4 VERTIDO

Al finalizar el proceso de fundido, el líquido es inmediatamente vertido en un molde metálico precalentado a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de transición vítrea T_g (270 °C para los fluoroindatos) con el ánimo de prevenir , tanto los choques térmicos, como la cristalización, esta última manifestada experimentalmente en la adherencia del material al molde.

4.5 RECOCIDO

Al finalizar el vertido, el vidrio es sometido al proceso de recocido en una mufla, la cual se encuentra a la temperatura de recocido T_r . El vidrio, es llevado a la temperatura ambiente a una tasa de 2 °C/min. Este proceso tiene como finalidad aliviar las tensiones propias del material, debidas al riguroso cambio de temperatura que sufre el arreglo vítreo inmediatamente después del fundido.

4.6 PULIDO

Después que el vidrio ha alcanzado la temperatura ambiente, las muestras son pulidas para alcanzar una buena calidad óptica, y una geometría de paralelepípedo. Para tal fin se utiliza una pulidora Metaserv 2000.

4.7 PARÁMETROS FÍSICOS

Tabla 5. Densidad, camino óptico, e índice de refracción de todas las muestras con diferentes concentraciones de Pr³⁺ y Sm³⁺.

Muestra (mol %)	Densidad (gr/ml)	Camino óptico (mm)	Índice de refracción
0.6Pr ³⁺	4.77	1.29	1.52
1.4Sm ³⁺	4.88	2.05	1.51
0.2Pr ³⁺ -1.8Sm ³⁺	5.02	1.74	1.53
0.4Pr ³⁺ -1.6Sm ³⁺	4.92	1.48	1.53
0.6Pr ³⁺ -1.4Sm ³⁺	4.91	1.76	1.52
0.8Pr ³⁺ -1.2Sm ³⁺	4.88	1.86	1.52

Los parámetros físicos: densidad, índice de refracción, y camino óptico necesarios para los cálculos de los parámetros espectroscópicos a través de la teoría de Judo-Ofelt, son descritos a continuación, y sus valores respectivos, para las muestras fabricadas, son mostrados en la tabla 5.

La perturbación que sufre una onda electromagnética al incidir en un medio, se debe a la influencia de este, causando una variación en la velocidad e intensidad. El índice de refracción (n) mide la relación entre, la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío (c) y la velocidad de la radiación en el medio (c_m), en la forma: $n=c/c_m$.

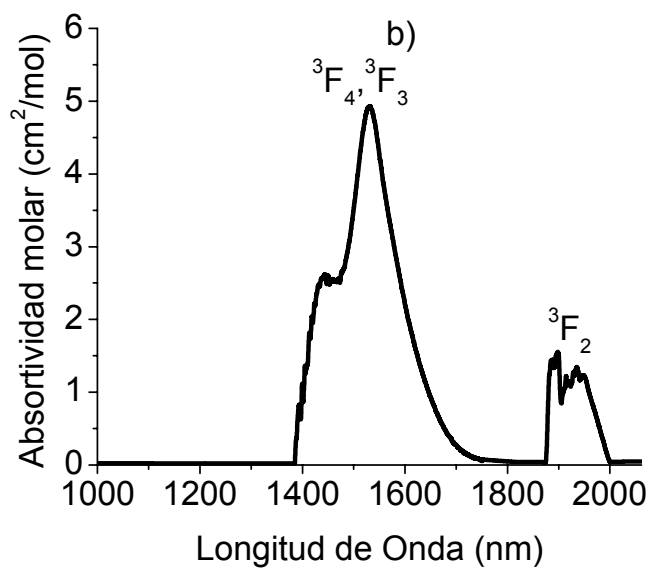
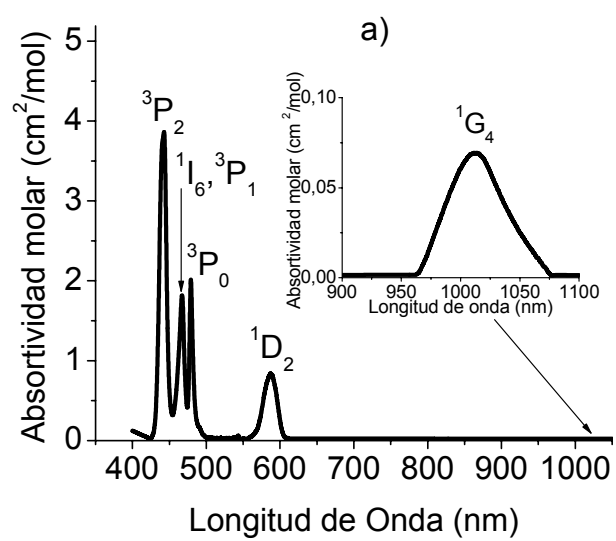
El índice de refracción fue medido utilizando un refractómetro Abbe 3L, y el camino óptico (l) fue tomado con un calibrador digital Mitutuyo.

La cantidad de masa contenida en un determinado volumen, para un cuerpo homogéneo, es llamada densidad.

Las medidas de densidad de cada una de las muestras fueron realizadas utilizando el método de Arquímedes, en una balanza electrónica Mettler Toledo, modelo AB204, con un aditamento ME-33360 para medidas de densidad en sólidos, y utilizando agua destilada como líquido de referencia.

5. RESULTADOS

5.1 RESULTADOS: 0.6Pr^{3+}



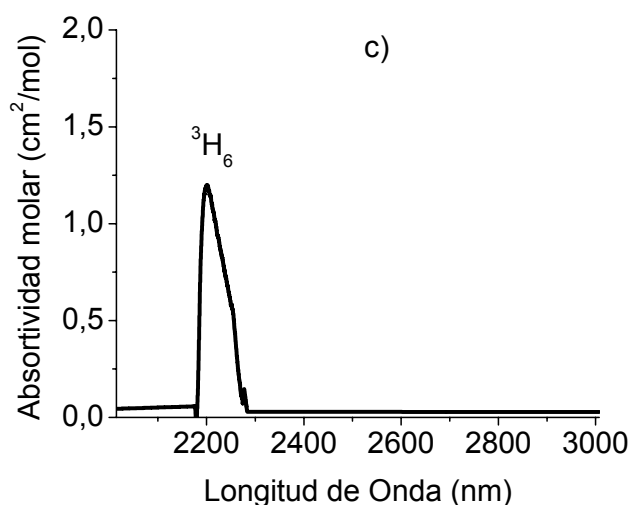


Figura 14. Espectro de absorción de la muestra con 0.6Pr³⁺ en el rango de: a) 400 a 1000nm, b) 1000 a 2000nm, y c) 2000 a 3000nm.

El espectro de absorción para la muestra dopada con 0.6 mol% de Pr³⁺ es mostrado en la figura 14. La posición de las bandas no presenta variación apreciable con respecto al mismo ión dopando otras matrices [28,29,30]. La banda ³H₅ no fue tomada en cuenta, debido a su ubicación, 4347 nm, que está fuera del rango del espectrómetro utilizado. La banda ¹G₄, ubicada en 1010 nm, no se aprecia en este espectro debido a su pequeña intensidad, por su baja concentración, 0.6 % molar; y además está en concordancia con los pequeños valores de sus elementos de matriz: 0.001, 0.007, y 0.027; para (U₂)², (U₄)², y (U₆)², respectivamente [44]. Para que sea apreciable su intensidad, ésta debe ser mayor a 1% [48]. Sin embargo, en la figura 14 a), se ha incluido un recuadro indicando la posición de dicha banda, perteneciente a una muestra fluorindata dopada con 3 mol% de Pr³⁺ [48]. El ancho de banda es resultado de la variación lado a lado en la intensidad del campo cristalino.

Tabla 6. Transiciones desde 3H_4 , baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad Ω_λ con $\lambda = 2, 4, 6$ para la muestra con Pr^{3+} a 0.6 mol%, también está incluido el rms.

Transición desde 3H_4	Baricentro (cm^{-1})		F_{exp} ($\times 10^{-6}$)	F_{Cal} ($\times 10^{-6}$)
3P_2	22665,45		38,10	23,98
$^1I_6, ^3P_1$	21459,22		12,51	13,38
3P_0	20815,98		8,81	7,51
1D_2	17041,58		9,42	6,92
$^3F_4, ^3F_3$	6551,01		54,80	60,53
3F_2	5189,73		5,62	4,41
3H_6	4515,73		2,29	4,88
δ_{rms}		7.88×10^{-6}		
$\Omega_2 (cm^2)$		-10.06×10^{-20}		
$\Omega_4 (cm^2)$		12.67×10^{-20}		
$\Omega_6 (cm^2)$		43.89×10^{-20}		

La tabla 6, contiene los valores de las fuerzas de oscilador experimental y teórica, incluyendo su respectivo valor r.m.s., y los parámetros de intensidad Ω_λ con $\lambda = 2, 4, y 6$ para las principales transiciones del ión tierra rara Pr^{3+} , a una concentración de 0.6 % molar.

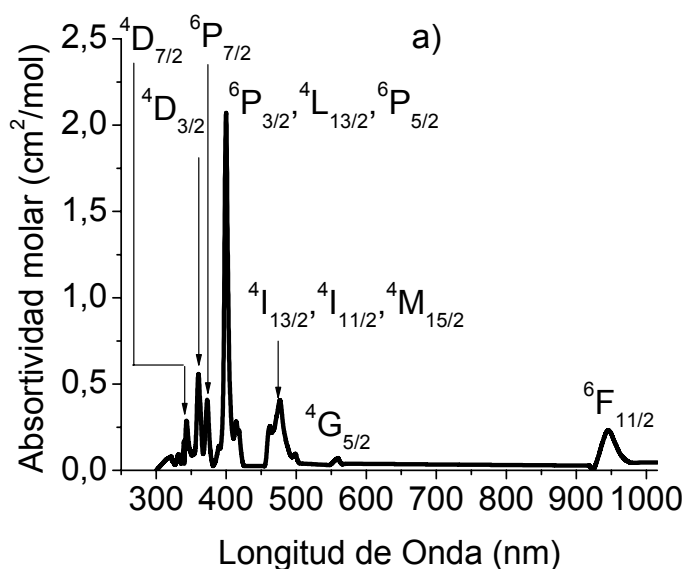
Los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt Ω_λ , fueron obtenidos teniendo en cuenta las contribuciones de dipolo eléctrico, y partiendo de la fuerza de oscilador experimental, usando el método de ajuste de mínimos cuadrados. Los elementos de matriz al cuadrado dados en la referencia [44] fueron utilizados para los cálculos.

Tabla 7. Transiciones, valores de energía ΔE , probabilidades de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativos, τ_R , y sección transversal de emisión σ_p ; para la muestra con Pr^{3+} a 0.6 %molar.

Transición	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$A_{JJ'}(\text{s}^{-1})$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R(\text{ms})$	$\sigma_p(x10^{-20}\text{cm}^2)$
${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_4$	5189	79,14	0,85	10,76	0,29
${}^3F_4, {}^3F_3 \rightarrow {}^3H_5$	4251	472,88	0,21	0,44	1,39
		1.730,60	0,76	0,44	28,65
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$	12526	532,05	0,15	0,28	15,33
		14741	0,24	0,28	47,91
		17041	0,37	0,28	132,19
${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3$	14264	698,06	0,10	0,15	7,61
		15626	0,14	0,15	14,41
		16300	0,16	0,15	19,36
		18515	0,23	0,15	47,24
		20815	0,32	0,15	107,22
${}^1I_6, {}^3P_1 \rightarrow {}^1G_4$	11559	641,97	0,05	0,08	4,93
		14908	0,11	0,08	29,27
		16270	0,14	0,08	53,98
		16944	0,16	0,08	71,72
		19159	0,23	0,08	169,49
		21459	0,32	0,08	374,79
${}^3P_2 \rightarrow {}^1G_4$	12765	1.466,25	0,05	0,04	23,14
		16114	0,11	0,04	118,22
		17476	0,14	0,04	208,61
		18150	0,16	0,04	271,89
		20365	0,22	0,04	608,75
		22665	0,31	0,04	1.287,48

En la tabla 7, pueden apreciarse los parámetros espectroscópicos: probabilidad de decaimiento radiativo, $A_{JJ'}$, canales de relajación, $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativo, τ_R , y sección transversal de emisión, σ_p ; para cada una de las transiciones del ión Pr^{3+} , cuyos valores de $A_{JJ'}$ son mayores que 500 s^{-1} . Se debe hacer notar que las transiciones ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_4$ y ${}^3F_4, {}^3F_3 \rightarrow {}^3H_5; {}^3H_4$, a pesar de no tener grandes valores de $A_{JJ'}$, se incluyen, debido a que presentan tiempos de vida radiativo (τ_R) altos, especialmente la transición ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_4$, cuyo valor es de 10.76 ms, el más alto de todas las transiciones.

5.2 RESULTADOS: 1.4Sm^{3+}



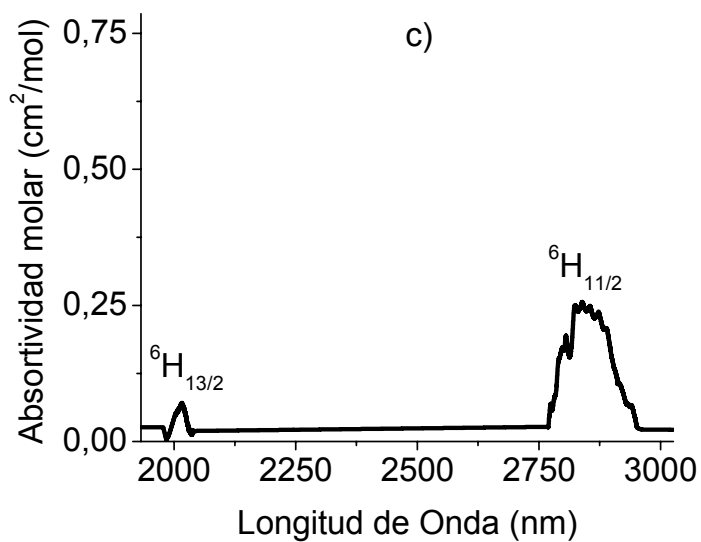
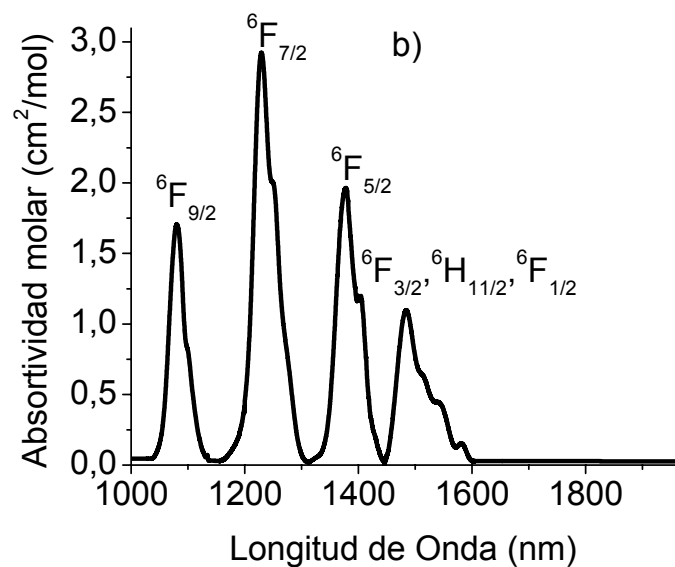


Figura 15. Espectro de absorción de la muestra con 1.4Sm³⁺ en el rango de: a) 300 a 1000nm, b) 1000 a 2000nm, y c) 2000 a 3000nm.

El espectro de absorción para la muestra dopada con 1.4 mol% de Sm³⁺ es mostrado en la figura 15. La posición de las bandas no presenta variación apreciable con respecto al mismo ión dopando otras matrices [28, 29, 31]. Las

bandas ${}^6H_{7/2}$ y ${}^6H_{9/2}$ no fueron tenidas en cuenta en este espectro, debido a su ubicación, 9090 y 4347 nm, respectivamente, se salen del rango de acción del aparato con el cual se tomó el espectro.

Tabla 8. Transiciones desde ${}^6H_{5/2}$, baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad Ω_λ con $\lambda = 2, 4, 6$ para la muestra con Sm^{3+} a 1.4 %molar, también está incluido el r.m.s.

Transición desde ${}^6H_{5/2}$	Baricentro (cm^{-1})		$F_{\text{exp}} (\times 10^{-6})$	$F_{\text{Cal}} (\times 10^{-6})$
${}^4D_{7/2}$	29446,4		2,17	1,42
${}^4D_{3/2}$	27731,55		1,61	1,33
${}^6P_{7/2}$	26759,43		1,19	2,55
${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2}$	24950,09		8,35	9,99
${}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4M_{15/2}$	21043,77		2,69	1,79
${}^4G_{5/2}$	17882,68		0,07	0,03
${}^6F_{11/2}$	10561,89		0,44	0,69
${}^6F_{9/2}$	9237,02		4,04	4,22
${}^6F_{7/2}$	8095,19		7,35	6,49
${}^6F_{5/2}$	7236,41		3,75	4,06
${}^6F_{3/2}, {}^6H_{15/2}, {}^6F_{1/2}$	6666,22		2,44	2,84
${}^6H_{13/2}$	4958,84		0,01	0,41
${}^6H_{11/2}$	3508,27		0,19	1,29
δ_{rms}		9.02×10^{-7}		
$\Omega_2 (\text{cm}^2)$		1.92×10^{-20}		
$\Omega_4 (\text{cm}^2)$		7.84×10^{-20}		
$\Omega_6 (\text{cm}^2)$		4.98×10^{-20}		

La tabla 8, contiene los valores de las fuerzas de oscilador experimental y teórica, incluyendo su respectivo valor r.m.s., y los parámetros de intensidad Ω_λ con $\lambda = 2, 4, \text{ y } 6$ para las principales transiciones del ión tierra rara Sm^{3+} , con una concentración de 1.4 % molar.

La obtención de los parámetros de intensidad Ω_λ , δ_{rms} se realiza siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los cálculos con Pr^{3+} 0.6mol%.

Los valores de fuerza de oscilador y parámetros de intensidad están en concordancia con los valores reportados en la literatura [35,37-40]. El pequeño valor de su respectiva desviación cuadrática media δ_{rms} , indica la buena similitud entre los resultados obtenidos para la fuerza de oscilador experimental y los correspondientes valores teóricos.

Usando los valores de Ω_λ , se pueden calcular algunos importantes parámetros espectroscópicos, tales como: probabilidad de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativo, τ_R , y sección transversal de emisión σ_P .

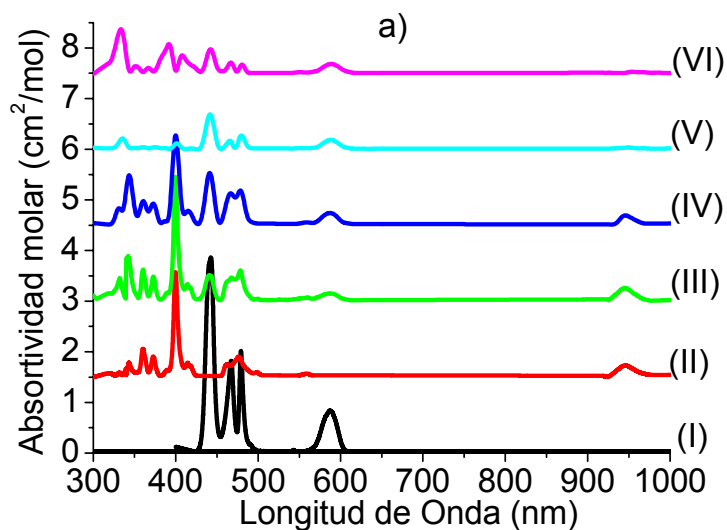
Tabla 9. Transiciones, valores de energía ΔE , probabilidades de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativos τ_R , y sección transversal de emisión σ_p ; para la muestra con Sm^{3+} a 1.4 %molar.

Transición	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$A_{JJ'} (\text{s}^{-1})$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R(\text{ms})$	σ_p ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	1208	0,44	0,03	68,78	0,00
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	2408	3,45	0,24	68,78	0,00
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	3508	10,66	0,73	68,78	0,01
${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	1450	0,17	0,02	90,23	0,00
${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	2658	1,03	0,09	90,23	0,00
${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	3858	3,16	0,29	90,23	0,00
${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	4958	6,72	0,61	90,23	0,00
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	7321	0,50	0,02	32,59	0,00
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	8645	0,83	0,03	32,59	0,00
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	9787	1,20	0,04	32,59	0,00
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	10646	1,55	0,05	32,59	0,00
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}, {}^6H_{15/2}, {}^6F_{1/2}$	11216	1,81	0,06	32,59	0,01
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	12924	2,77	0,09	32,59	0,01
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	14374	3,81	0,12	32,59	0,03
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	15582	4,85	0,16	32,59	0,05
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	16782	6,06	0,20	32,59	0,09
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	17882	7,33	0,24	32,59	0,14
${}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4M_{15/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	21043	529,73	0,21	0,40	139,27
${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	14389	795,39	0,04	0,05	11,29
${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	15713	1.035,78	0,05	0,05	20,92

${}^6F_{7/2}$	16855	1.278,43	0,06	0,05	34,18
${}^6F_{5/2}$	17714	1.484,02	0,07	0,05	48,40
${}^6F_{3/2}, {}^6H_{15/2}, {}^6F_{1/2}$	18284	1.631,94	0,07	0,05	60,42
${}^6H_{13/2}$	19992	2.133,34	0,10	0,05	112,89
${}^6H_{11/2}$	21442	2.632,00	0,12	0,05	184,30
${}^6H_{9/2}$	22650	3.102,38	0,14	0,05	270,49
${}^6H_{7/2}$	23850	3.622,06	0,16	0,05	388,23
${}^6H_{5/2}$	24950	4.146,70	0,19	0,05	532,31
${}^6P_{7/2} \rightarrow$ ${}^6F_{3/2}, {}^6H_{15/2}, {}^6F_{1/2}$	20093	516,94	0,08	0,15	26,09
${}^6H_{13/2}$	21801	660,29	0,10	0,15	46,18
${}^6H_{11/2}$	23251	800,99	0,12	0,15	72,48
${}^6H_{9/2}$	24459	932,44	0,14	0,15	103,33
${}^6H_{7/2}$	25659	1.076,52	0,16	0,15	144,48
${}^6H_{5/2}$	26759	1.220,99	0,18	0,15	193,83
${}^4D_{3/2} \rightarrow$ ${}^6H_{9/2}$	25431	526,86	0,14	0,26	72,03
${}^6H_{7/2}$	26631	605,02	0,16	0,26	99,46
${}^6H_{5/2}$	27731	683,13	0,18	0,26	132,04
${}^4D_{7/2} \rightarrow$ ${}^6H_{11/2}$	25938	563,13	0,12	0,21	68,56
${}^6H_{9/2}$	27146	645,53	0,13	0,21	94,29
${}^6H_{7/2}$	28346	734,97	0,15	0,21	127,63
${}^6H_{5/2}$	29446	823,90	0,17	0,21	166,60

En la tabla 9, pueden apreciarse los parámetros espectroscópicos: probabilidad de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempos de vida radiativo τ_R , y sección transversal de emisión σ_p ; para cada una de las transiciones del ión Sm^{3+} , cuyos valores de $A_{JJ'}$ son mayores que 500 s^{-1} . Aunque las transiciones desde los niveles $^4G_{5/2}$, $^6H_{13/2}$ y $^6H_{11/2}$, a pesar de no presentar grandes valores de $A_{JJ'}$; se incluyeron en el análisis, debido a que sus tiempos de vida radiativo, τ_R , son altos. Característica importante para aplicaciones en dispositivos láser.

5.3 RESULTADOS: CODOPAJE Pr^{3+} vs. Sm^{3+}



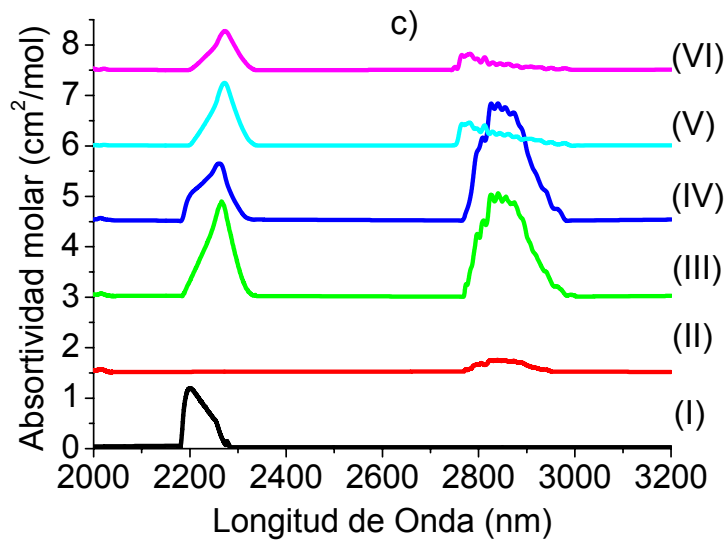
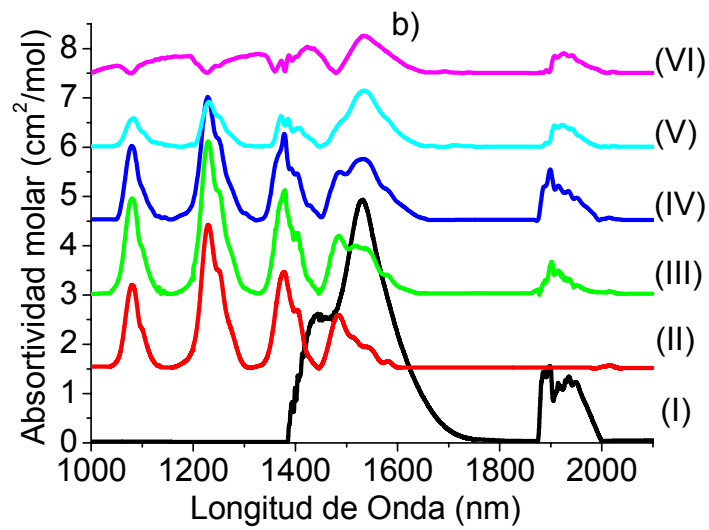


Figura 16. Espectro de absorción de todas las muestras, con único dopaje: (I) 0.6Pr^{3+} , (II) 1.4Sm^{3+} ; y en codopaje : (III) $0.2\text{Pr}^{3+}-1.8\text{Sm}^{3+}$, (IV) $0.4\text{Pr}^{3+}-1.6\text{Sm}^{3+}$, (V) $0.6\text{Pr}^{3+}-1.4\text{Sm}^{3+}$, y (VI) $0.8\text{Pr}^{3+}-1.2\text{Sm}^{3+}$ mol%; para los rangos: a) 300 a 1000nm, b) 1000 a 2000nm, c) 2000 a 3000nm.

La figura 16, muestra el espectro de absorción a temperatura ambiente de las muestras dopadas con Pr^{3+} y Sm^{3+} con 0.6 y 1.4 %molar, respectivamente, para las muestras con único dopaje tierra rara; y las muestras con $0.2\text{Pr}^{3+}-1.8\text{Sm}^{3+}$, $0.4\text{Pr}^{3+}-1.6\text{Sm}^{3+}$, $0.6\text{Pr}^{3+}-1.4\text{Sm}^{3+}$, $0.8\text{Pr}^{3+}-1.2\text{Sm}^{3+}$ %molar para el codopaje. Se puede apreciar, la ubicación de las bandas en las muestras codopadas, coinciden en gran medida con las respectivas bandas de Pr^{3+} y Sm^{3+} en único dopaje. Sin embargo, para las muestras $0.6\text{Pr}^{3+}-1.4\text{Sm}^{3+}$ y $0.8\text{Pr}^{3+}-1.2\text{Sm}^{3+}$ % molar ocurre una situación algo diferente, principalmente con la última muestra.

En la figura 16a) se observa que el espectro de la muestra con dopaje único Pr^{3+} a 0.6 %molar inicia en 400 nm; esto es debido a que el ión tierra rara Pr^{3+} no presenta ninguna banda en la región de 300 a 400 nm, y por tanto, el espectro para esta muestra se tomó a partir de 400nm. Es evidente en esta gráfica, el gran tamaño de la banda ubicada a 1526 nm para la muestra 0.6Pr^{3+} , en comparación con las muestras con codopaje.

6. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

6.1 Pr³⁺ vs. Pr³⁺

En la figura 14, es de resaltar la intensidad de absorción de la transición ${}^3F_4, {}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$ centrada a 1526 nm, cuyo valor es grande en comparación con otras matrices [28, 29, 31]. Esto debido, al alto valor de sus respectivos elementos de matriz, que así lo indican [44]. Sin embargo el aumento en la intensidad de absorción, de esta banda en particular, podría estar influenciado por acción del P₂O₅, incluido en el arreglo vítreo como componente estabilizante; el cual produce fuertes cambios en la estructura vítrea; y aunque las posiciones y el tamaño de las bandas de los iones tierras raras no son influenciados en gran medida por el entorno; la inclusión de P₂O₅ ejerce algún efecto en este campo [46].

Los valores obtenidos en la tabla 6, para la fuerza de oscilador son grandes, en comparación con otras matrices dopadas con Pr³⁺; y con matrices del mismo tipo fluoroindata, pero en ausencia de P₂O₅ [30, 31,48].

Una situación similar ocurre con los parámetros de intensidad; particularmente para Ω_4 y Ω_6 . El factor de calidad Ω_4/Ω_6 correspondiente para la presente muestra es de 0.288, mostrando un mayor valor que en otras matrices [44,48]. Lo anterior, indica menor rigidez de este vidrio, debido a que los parámetros Ω_4 y Ω_6 están relacionados linealmente [49] y con la rigidez de la matriz [50].

Es indispensable mencionar el hecho de la aparición del valor negativo para el parámetro Ω_2 , lo cual carece de sentido físico, por estar en contradicción con la propia definición de estos parámetros. Lo anterior puede atribuirse al problema que presenta el Pr^{3+} ; debido a que en la mayoría de los iones tierras trivalentes, los niveles de la configuración electrónica $4f^{N-1}5d$ solapan los de la configuración $4f^N$. Por lo que la primera hipótesis de la teoría de Judd-Ofelt no funciona adecuadamente en éste caso. Pues en el Pr^{3+} , existe una gran separación de energía entre el nivel más bajo, $5d$, y los niveles $4f$, aproximadamente de 10^4 cm^{-1} . Lo anterior se manifiesta en la fluorescencia $5d-4f$ observada en este ión [44]. Como consecuencia, se hace necesaria la utilización de un nuevo grupo de parámetros; particularmente de orden impar [51, 52, 53]; en el mismo sentido, debe emplearse la teoría de Judd-Ofelt modificada [54], la cual ofrece un ajuste significativo en este sentido [55].

Al observar la tabla 7, es interesante destacar las transiciones cuyos valores de A_{JJ} son grandes; tal es el caso de ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$; ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_5$; ${}^1I_6, {}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$; ${}^1I_6, {}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$; sin embargo, sus tiempos de vida radiativos τ_R son relativamente pequeños, lo que para una acción láser de estas transiciones, es una limitante. En el mismo sentido, las transiciones ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$; ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ y ${}^3F_4, {}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$ aunque no presentan valores altos de A_{JJ} , son considerablemente apreciables; y lo más importante, es que sus tiempos de vida radiativos, τ_R , correspondientes son grandes.

Se pueden identificar posibles caminos, los cuales llevan a incrementar la población de los niveles ${}^3P_2, {}^1I_6, {}^3P_1, {}^3P_0$, y 1D_2 , principalmente, debido a procesos de transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr^{3+} .

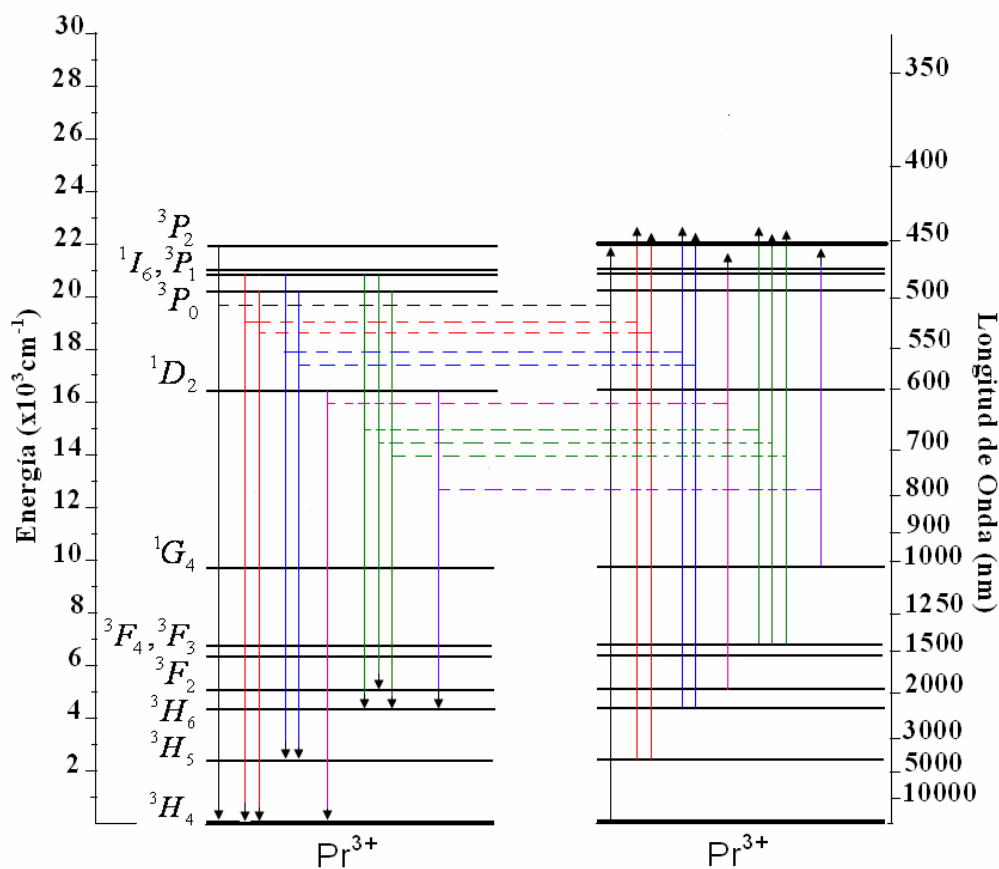


Figura 17. Esquema de niveles de energía de Pr³⁺ vs Pr³⁺ y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ³P₂; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr³⁺.

La población en el nivel ³P₂ puede ser incrementada vía, migración de energía (difusión) por la transición ³P₂ → ³H₄ ⇒ ³H₄ → ³P₂ y relajación cruzada ¹I₆, ³P₁ → ³H₅ ⇒ ³H₅ → ³P₂; ³P₀ → ³H₄ ⇒ ³H₅ → ³P₂. Aunque las transiciones desde el nivel ³P₂ presentan los mayores valores de $A_{JJ'}$, su tiempo de vida radiativo, τ_R , es muy corto, 0.04 ms, lo que le resta posibilidades de incrementar su población; situación que reduce sus opciones de luminiscencia. Sin embargo se ha observado luminiscencia desde este nivel [28].

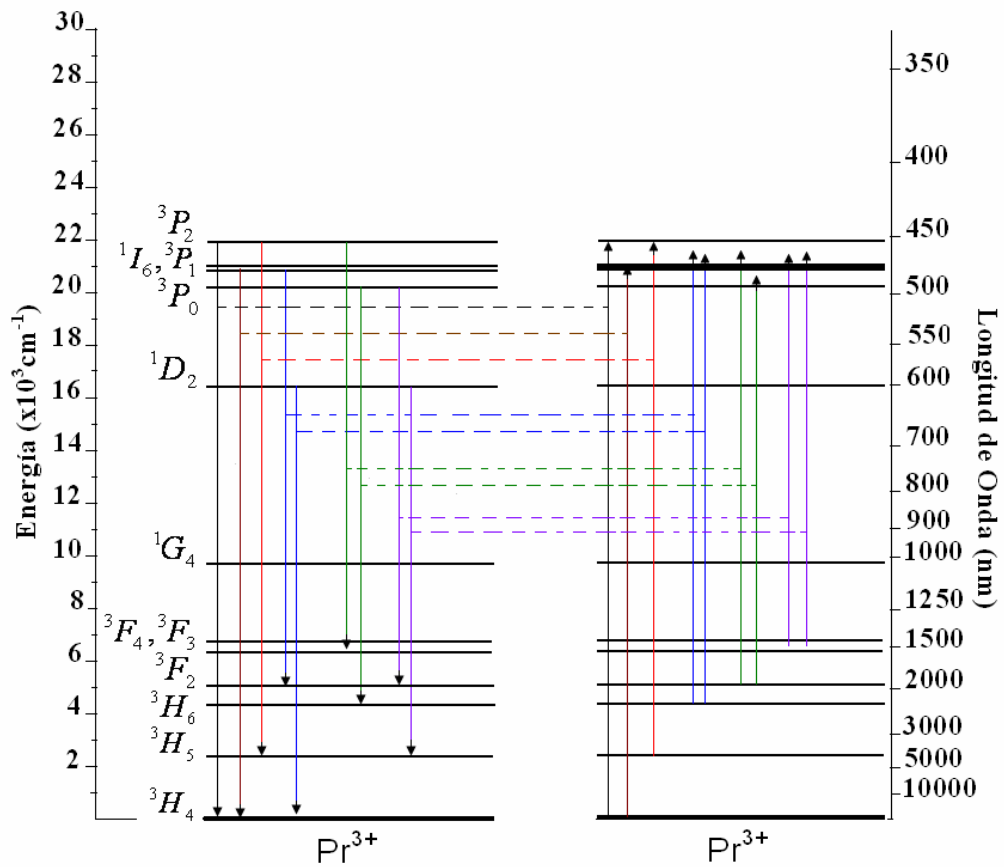


Figura 18. Esquema de niveles de energía de Pr³⁺ vs Pr³⁺ y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ¹I₆, ³P₁; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr³⁺.

En el mismo sentido los niveles ¹I₆, ³P₁ pueden incrementar su población vía procesos de migración correspondientes a la transición ¹I₆, ³P₁ → ³H₅ ⇒ ³H₅ → ¹I₆, ³P₁; y ³P₂ → ³H₄ ⇒ ³H₄ → ³P₂ con el subsiguiente decaimiento no radiativo desde el nivel ³P₂. Al igual que en el nivel ³P₂ las transiciones desde los niveles ¹I₆, ³P₁ presentan altos valores de $A_{JJ'}$, pero su tiempo de vida radiativo, τ_R , es aún muy corto, 0.08 ms, lo cual impide que sea poblado eficientemente.

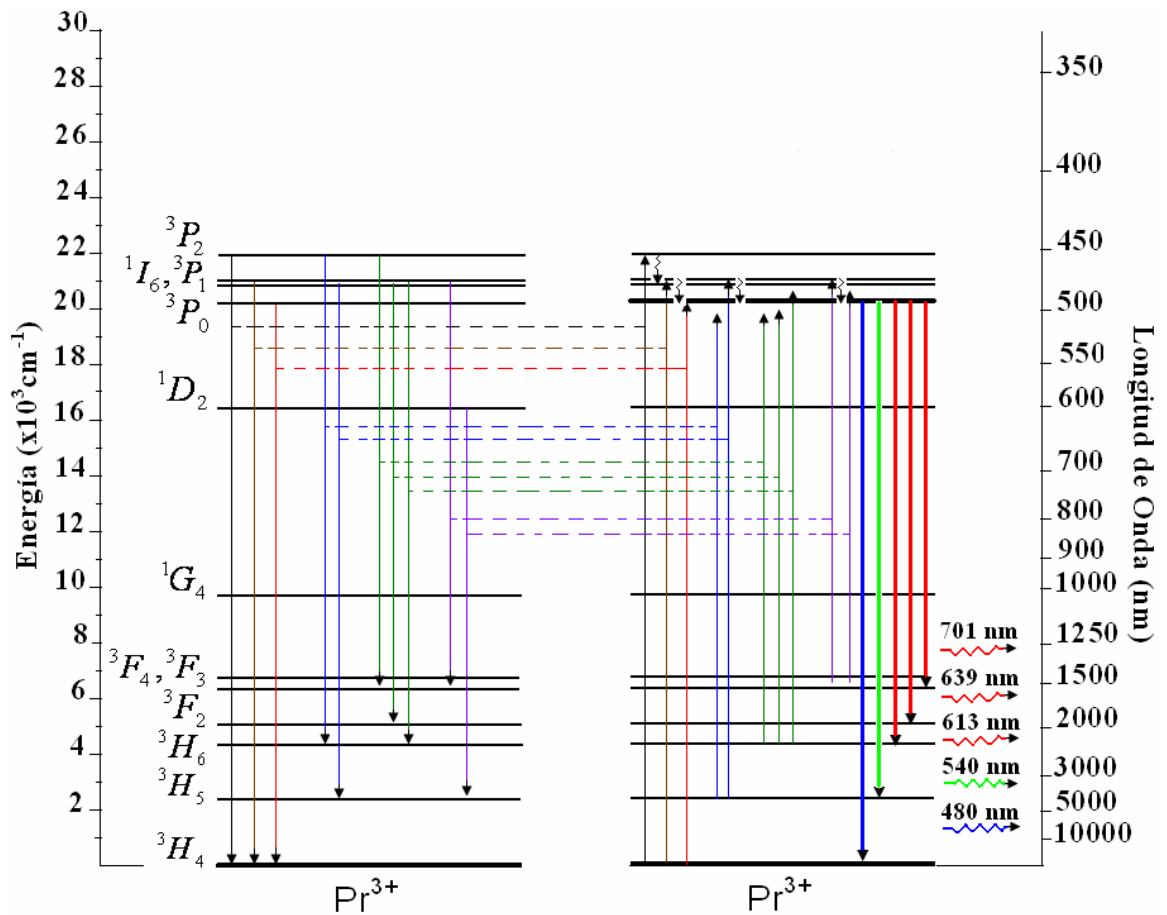


Figura 19. Esquema de niveles de energía de Pr³⁺ vs Pr³⁺ y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ³P₀, debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr³⁺.

Para el caso del nivel ³P₀, la población puede ser incrementada más fácilmente; debido, primero, a la migración ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4 \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$, y segundo, a los subsecuentes decaimientos no radiativos ${}^3P_2 \rightarrow {}^1I_6, {}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$. Es así, como podría ocurrir luminiscencia en las longitudes de onda $\lambda = 480, 540, 613, 639$, y 701 nm; pertenecientes a las transiciones ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4; {}^3H_5; {}^3H_6; {}^3F_2$; y ${}^3F_4, {}^3F_3$; respectivamente, debido a que los valores correspondientes a $A_{JJ'}$ y τ_R , son altos. Estas características hacen que el nivel ³P₀, sea promisorio para una

potencial aplicación.

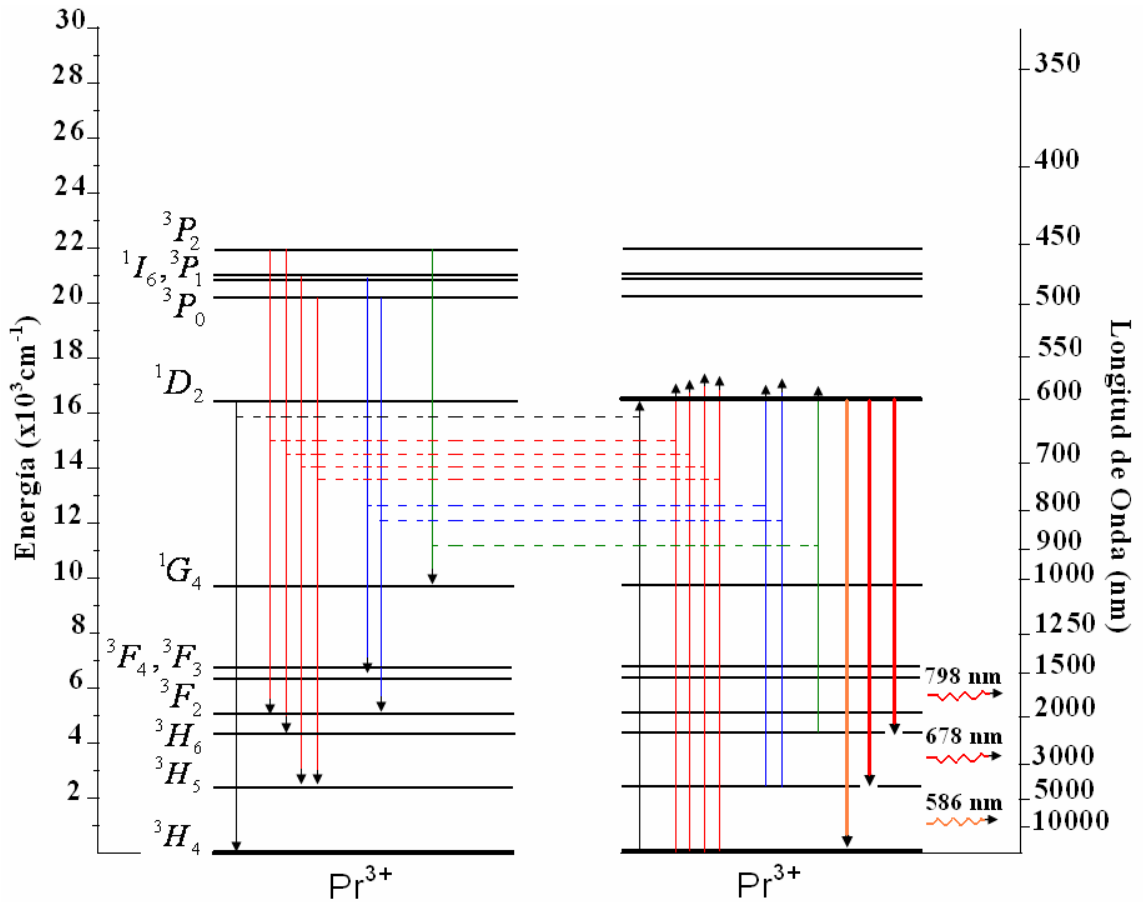


Figura 20. Esquema de niveles de energía de Pr³⁺ vs Pr³⁺ y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ¹D₂; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Pr³⁺.

Por último, el nivel ¹D₂ puede ser poblado vía, migración ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, y relajación cruzada, debido a las transiciones ${}^3P_2 \rightarrow {}^3F_2 \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$; ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_6 \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$; ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5 \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, cuyos intervalos de energía están en resonancia con la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, dado que presentan deltas de energía en exceso pequeños, los cuales pueden ser

absorbidos por el arreglo vítreo, incrementando su energía fonónica .

De esta manera, las transiciones anteriormente mencionadas pueden considerarse como potenciales candidatas para aplicaciones; principalmente, aquellas provenientes de los niveles 3P_0 y 1D_2 .

No obstante, lo anterior, sus tiempos de vida radiativos, τ_R , se ven ampliamente disminuidos en comparación con otras matrices fluoroindatas sin la presencia de P_2O_5 [30,31,48].

6.2 Sm^{3+} vs. Sm^{3+}

En la figura 15, es importante observar la gran cantidad de niveles de energía presentes en este ión. Lo cual se evidencia en el número de niveles que aparecen superpuestos. Esto debido, principalmente, al ensanchamiento in homogéneo de las bandas en los iones tierras raras, actuando como dopantes en matrices vítreas; y también al efecto de termalización, cuya consecuencia es un ensanchamiento en las bandas, del espectro de absorción, a medida que la temperatura se incrementa.

De la tabla 8, podemos referirnos al parámetro Ω_2 , que según Jorgensen y Judd [56] y Jorgensen y Reisfeld [57] es el parámetro dependiente de la covalencia. En este caso $\Omega_2 = 1.92 \times 10^{-20}$ es menor que en vidrios boratos, fosfatos, otros fluorofosfatos, y ZBLAN [40]; éste pequeño valor indica una simetría de campo ligante del sitio ocupado por el ión Sm^{3+} .

El factor de calidad Ω_4/Ω_6 correspondiente para la presente muestra es de 1.57, mostrando un mayor valor que en otras matrices [40]. Lo anterior, indica menor rigidez de este vidrio, debido a que los parámetros Ω_4 y Ω_6 están relacionados linealmente [49] con la rigidez de la matriz [50].

De los resultados obtenidos, presentados en la tabla 9, posibles caminos para la población de los niveles en este ión han sido considerados principalmente para los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$; ${}^6P_{7/2}$; ${}^4D_{3/2}$; ${}^4D_{7/2}$; y ${}^4G_{5/2}$.

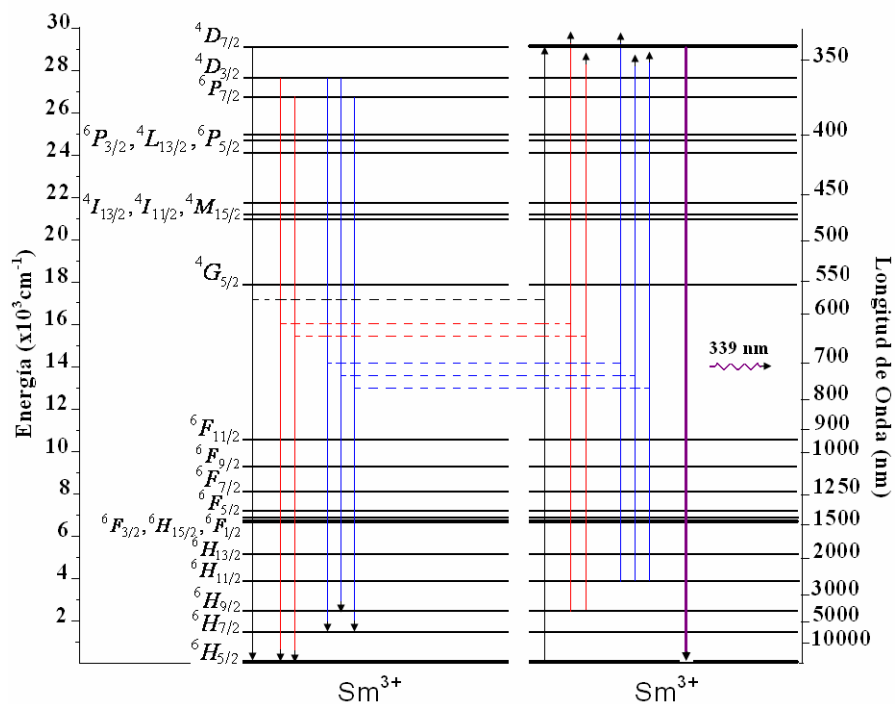


Figura 21. Esquema de niveles de energía de Sm³⁺ vs Sm³⁺ y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ${}^4D_{7/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm³⁺.

En el caso de la población del nivel ${}^4D_{7/2}$, puede apreciarse en la figura 21. Sólo un proceso, en principio, podría ser relevante, y es la migración ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$; debido a que la mayoría de las transiciones resonantes son poco probables. Observando sus valores de A_{JJ} y τ_R respectivos, podría ocurrir luminiscencia en la longitud de onda correspondiente a $\lambda = 339$ nm.

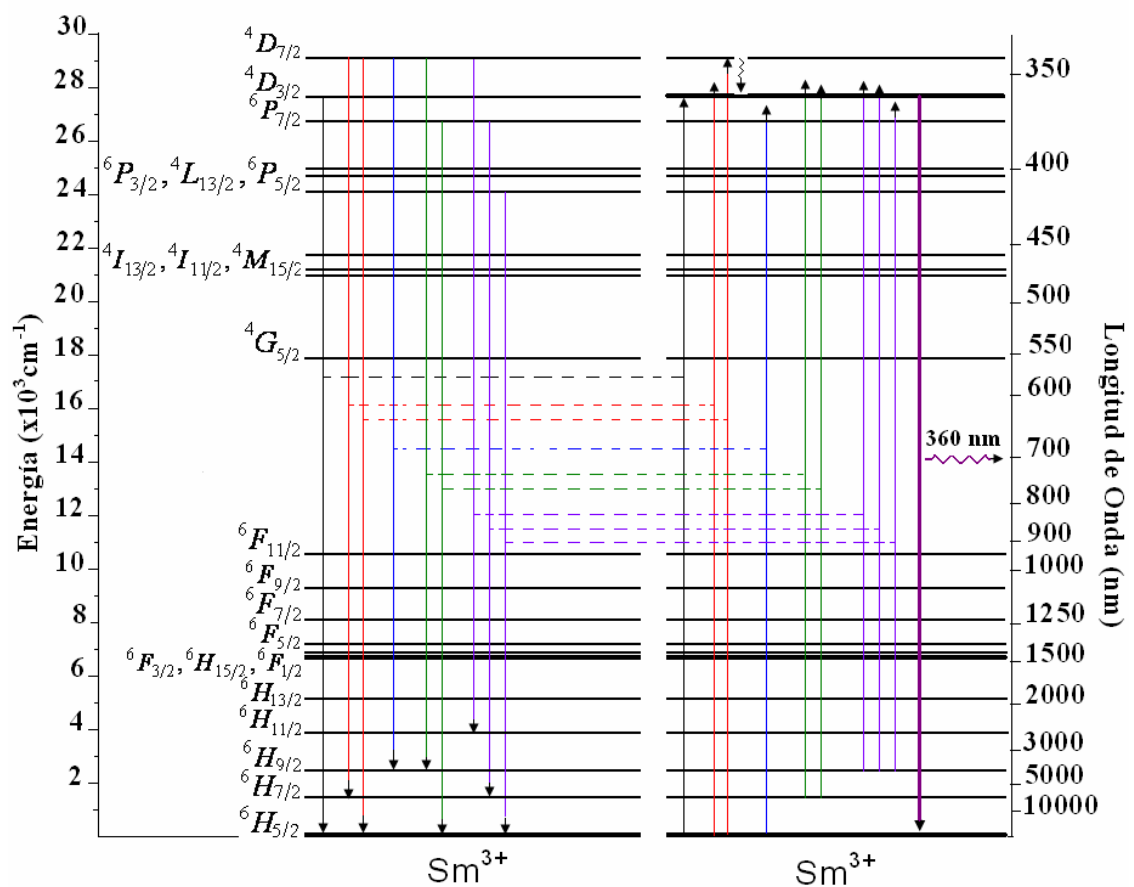


Figura 22. Esquema de niveles de energía de Sm³⁺ vs Sm³⁺ y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ${}^4D_{3/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm³⁺.

Para el caso del nivel ${}^4D_{3/2}$, de la figura 22, su población puede ser incrementada

por difusión ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$, y debido a las transiciones ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$; y un proceso de transferencia de energía asistida por fonones vía la transición ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$; además del decaimiento no radiativo desde el nivel ${}^4D_{7/2}$. En este nivel el tiempo de vida radiativo es altamente cercano al encontrado para el nivel 1D_2 de Pr^{3+} , 0.26 y 0.28 ms, respectivamente, adicionalmente sus valores de A_{JJ} son relativamente altos. Lo anterior indica que, éste nivel podría presentar luminiscencia, principalmente, en la longitud de onda $\lambda = 360$ nm.

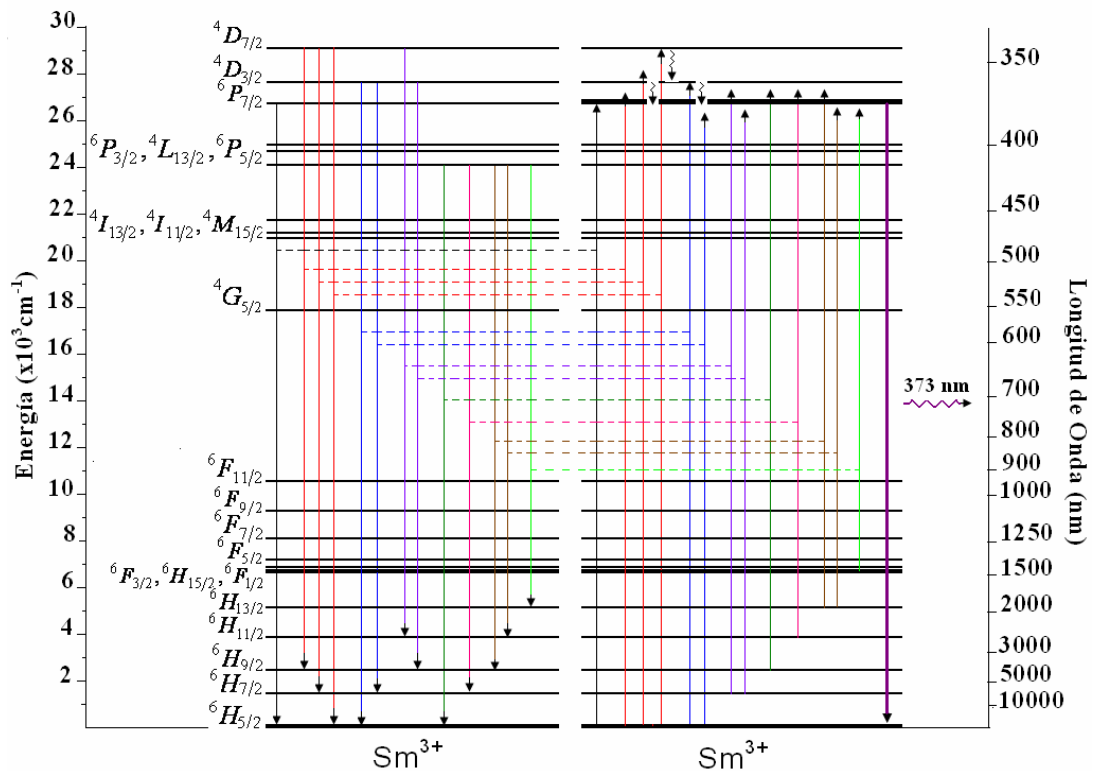
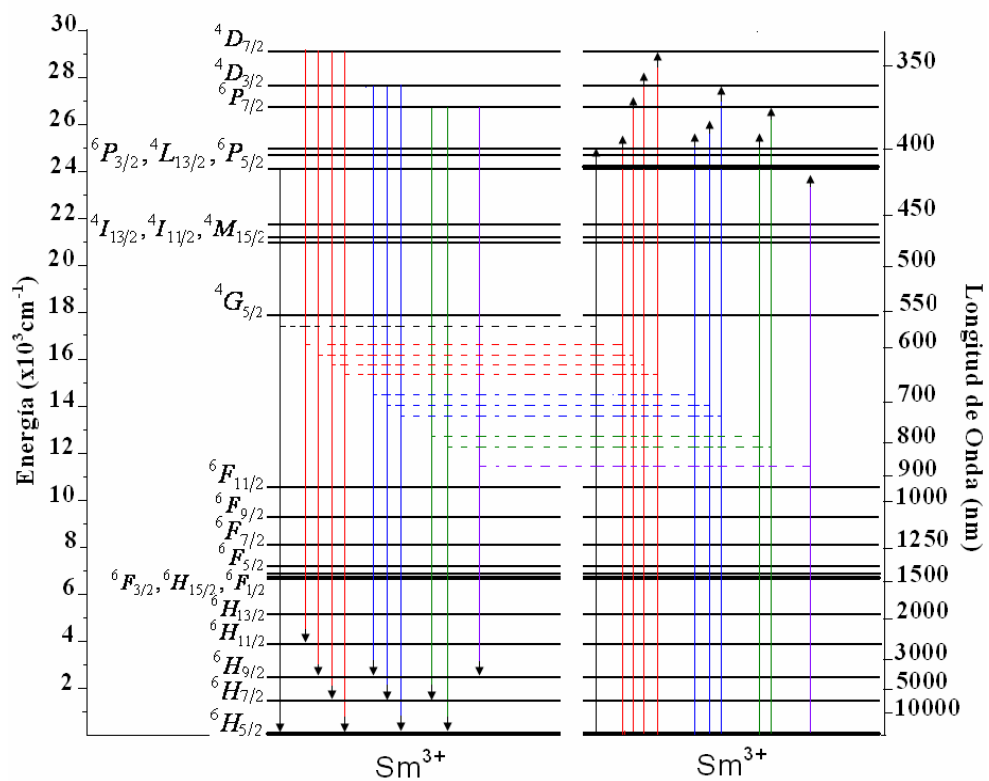


Figura 23. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ${}^6P_{7/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} .

En el mismo sentido, en la figura 23, el nivel ${}^6P_{7/2}$ puede adquirir población por un

proceso de migración ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ y gracias a las transiciones ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$; y un proceso de transferencia de energía asistida por fonones vía la transición ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$; además de los subsecuentes decaimientos no radiativos provenientes de la relajación ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4D_{3/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$. Este nivel presenta un tiempo de vida radiativo τ_R relativamente grande, y valores de A_{JJ} altos; lo que indica que podría ser utilizado como un nivel luminiscente, principalmente en la longitud de onda $\lambda = 373$ nm.



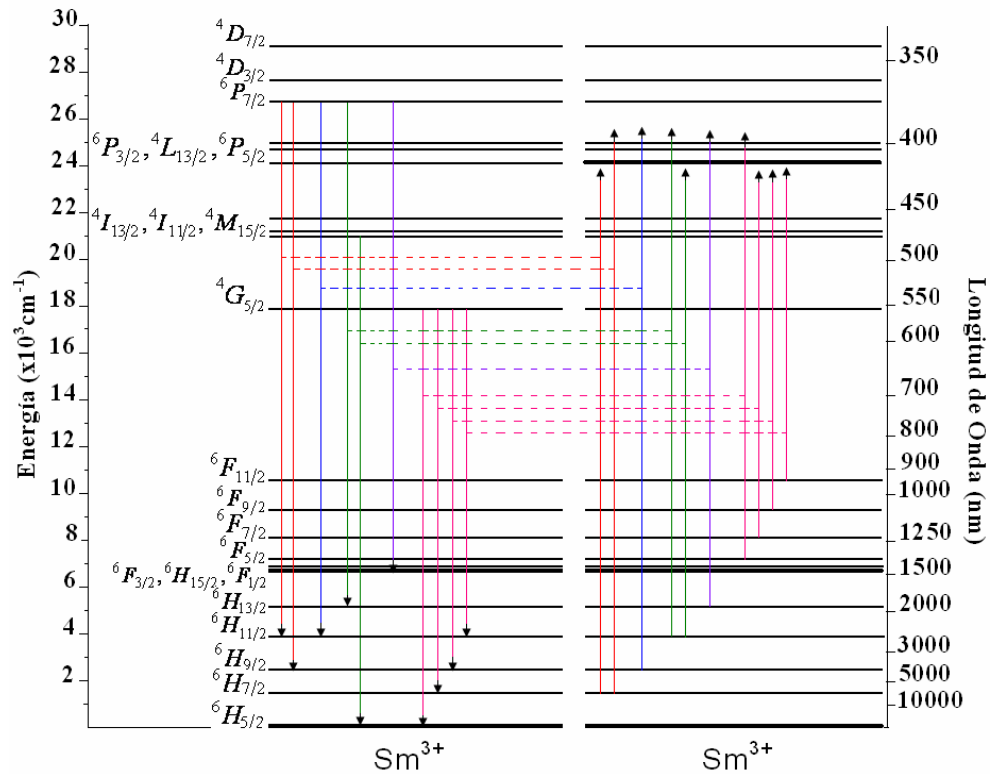


Figura 24. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} .

Puede apreciarse, en la figura 24, la forma como los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$ pueden ser poblados vía migración

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \text{ y relajaciones transversales}$$

$${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2};$$

$${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2};$$

$${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2}; \text{ y subsecuentes decaimientos no radiativos provenientes de la relajación } {}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4D_{3/2} \rightarrow {}^6P_{7/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2}.$$

Aunque las transiciones desde los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$ presentan los mayores

valores de A_{JJ} , su tiempo de vida radiativo, τ_R , es muy corto, 0.05 ms, lo que le resta posibilidades de incrementar su población, situación que reduce sus opciones de una apreciable luminiscencia.

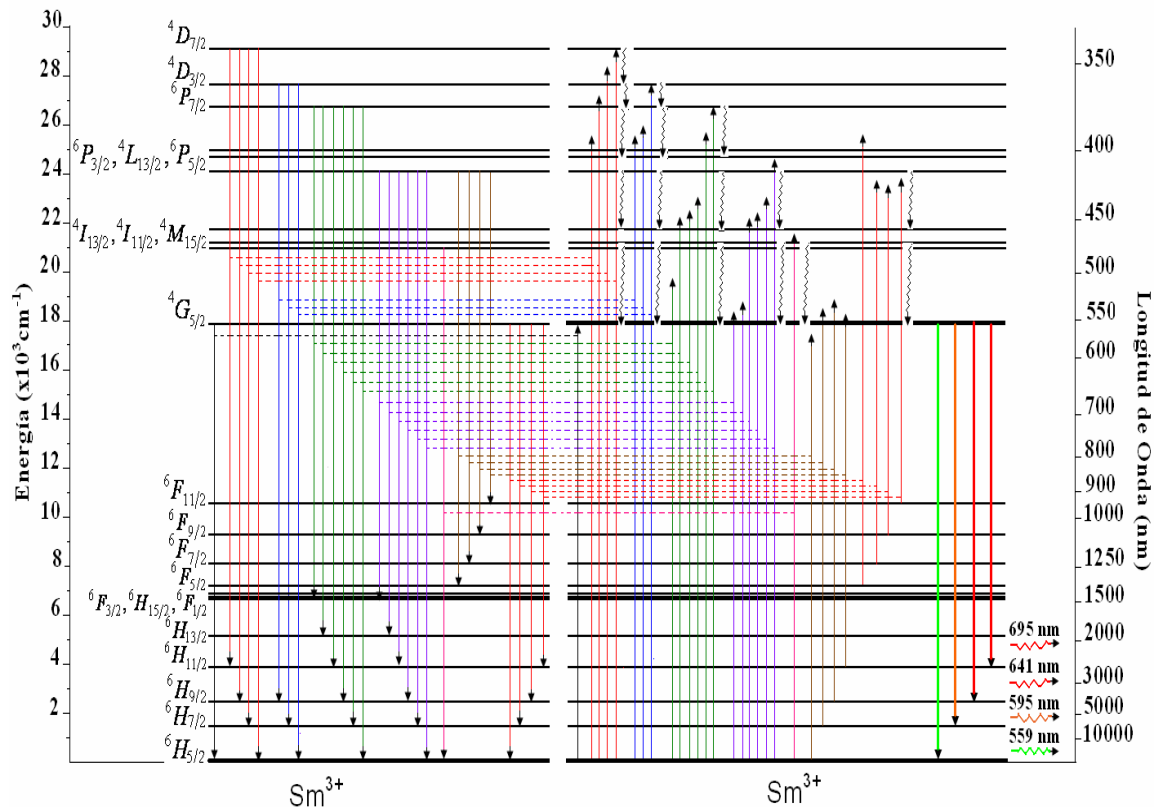


Figura 25. Esquema de niveles de energía de Sm^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel ${}^4G_{5/2}$; debido a la transferencia de energía entre iones del mismo tipo, Sm^{3+} .

Por último, observando la figura 25, como el nivel ${}^4G_{5/2}$ puede ser poblado por migración ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$; y debido al gran número de niveles inmediatamente por encima de él, los procesos de relajación no radiativa, (multifonón), desde aquellos niveles superiores pueden ocurrir:

$${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4D_{3/2} \rightarrow {}^6P_{7/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4M_{15/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}.$$

Adicionalmente, existen otros caminos para ayudar en la población de este nivel, principalmente provenientes de transiciones desde los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$:

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2} \Rightarrow {}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}; \quad {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2} \Rightarrow {}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4G_{5/2};$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2} \Rightarrow {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}; \quad {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} \Rightarrow {}^6H_{11/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}.$$

De esta forma, se han estudiado los posibles caminos que contribuyen en la población del nivel ${}^4G_{5/2}$. Aunque éste nivel no presenta grandes valores de A_{JJ} , su tiempo de vida radiativo, τ_R , si lo es, 32.59 ms, lo cual le atribuye características de estado metaestable, y eventuales emisiones láser en las longitudes de onda $\lambda=559, 595, 641, \text{ y } 695$ nm, correspondientes a las transiciones ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}; {}^6H_{7/2}; {}^6H_{9/2}; {}^6H_{11/2}$; respectivamente, podrían ocurrir.

Es oportuno mencionar, que las transiciones provenientes de los niveles ${}^6H_{11/2}$ y ${}^6H_{13/2}$ presentan valores de τ_R mayores que aquellas desde el nivel ${}^4G_{5/2}$; 68.78 y 90.23 ms, respectivamente. No obstante lo anterior, se debe tener en cuenta que estas transiciones no ofrecen la posibilidad de una amplia brecha de energía a su nivel inmediatamente inferior, en comparación con la considerable brecha, que en este sentido, ofrece el nivel ${}^4G_{5/2}$; lo cual reduce las posibilidades de luminiscencia de estos niveles.

Es importante indicar, que las transiciones desde ${}^4G_{5/2} \rightarrow$ a los estados ${}^6H_{9/2}$ y ${}^6H_{7/2}$ no arrojaron valores considerables de A_{JJ} y τ_R , evidenciando una diferencia apreciable en comparación con el mismo ión en matrices fluoroindatas libres de P_2O_5 [30, 31,48]. Sin embargo, se observa que las transiciones anteriormente mencionadas, disminuyen en alguna proporción sus posibilidades de ser tenidas en cuenta para alguna aplicación; debido, principalmente a que sus

tiempos de vida radiativos, τ_R , y las probabilidades de decaimiento radiativo, $A_{JJ'}$, se ven ampliamente disminuidos en comparación con otras matrices fluoroindatas libres de P_2O_5 [30,31,46,48].

Otra posibilidad inherente a los bajos valores de $A_{JJ'}$, para cualquier matriz en general, es el gran número de niveles cercanos, los cuales inhiben canales de relajación radiativos a favor de los no radiativos [44].

6.3 Pr^{3+} vs. Sm^{3+}

En los espectros de la figura 16, se pueden observar algunos cambios en la intensidad de las bandas, para las muestras con codopaje $0.6Pr^{3+}-1.4Sm^{3+}$, $0.8Pr^{3+}-1.2Sm^{3+}$ % molar; y la muestra dopada con 0.6 % molar de Pr^{3+} . Esto podría ser consecuencia de la inclusión en la composición vítrea del P_2O_5 como componente estabilizante. El cual ha mostrado que puede ejercer cambios en este sentido.; debido principalmente, a que el ambiente de los iones Pr^{3+} y Sm^{3+} se ve afectado por grupos P-O no llenados, los cuales contribuyen significativamente en la formación de enlaces entre Pr^{3+} y iones circundantes (O^{-2} , F^{-1}) [46].

A continuación serán explorados, los posibles caminos a través de los cuales puedan ser poblados los niveles que han presentado luminiscencia en Pr^{3+} , debido a la transferencia de energía desde el ión Sm^{3+} .

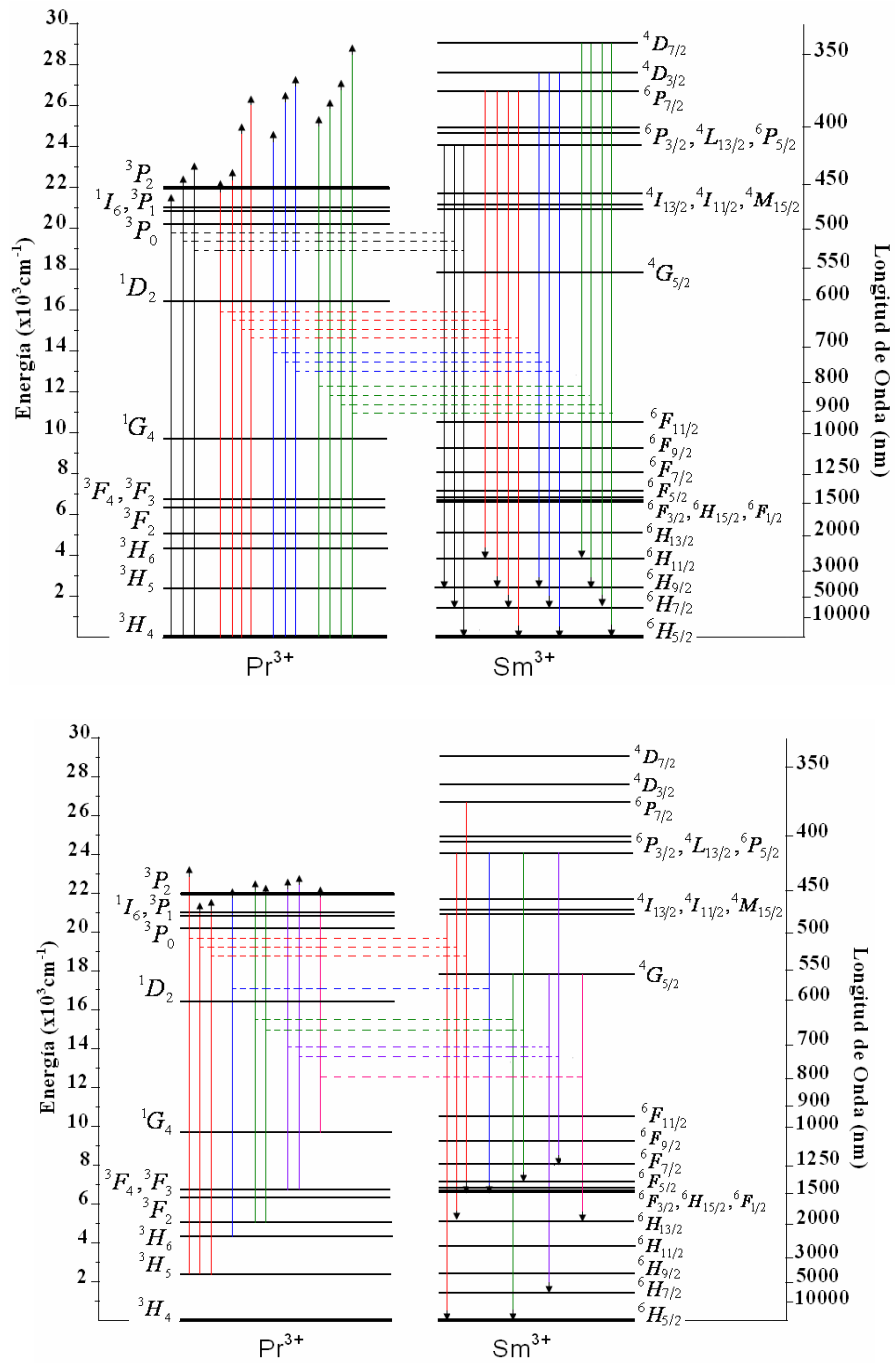


Figura 26. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel 3P_2 de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} .

En la figura 26, pueden observarse algunos posibles caminos que llevan a incrementar la población del nivel 3P_2 de Pr^{3+} , debido a procesos de relajación cruzada, y transferencia de energía asistida por fonones, los cuales provienen de niveles resonantes con Sm^{3+} . La energía, en este caso, puede transferirse desde los niveles $^6P_{3/2}$, $^4L_{13/2}$, $^6P_{5/2}$ y $^6P_{7/2}$, gracias a los altos valores de probabilidad de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$; adicionalmente los valores de sección transversal de emisión σ_p , y canales de relajación $\beta_{JJ'}$, para estas transiciones son también altos, como se aprecia en la tabla 9; lo cual indica una mayor probabilidad de esto ocurra. El nivel $^4G_{5/2}$ puede transferir energía de la misma forma, a costa de su propia luminiscencia. Sin embargo, la posibilidad de que haya luminiscencia desde el nivel 3P_2 es pequeña, no obstante que presenta los mayores valores de probabilidad de decaimiento radiativo como se observa en la tabla 7, debido a que su tiempo de vida radiativo τ_R es muy corto en comparación con los demás niveles de este ión,

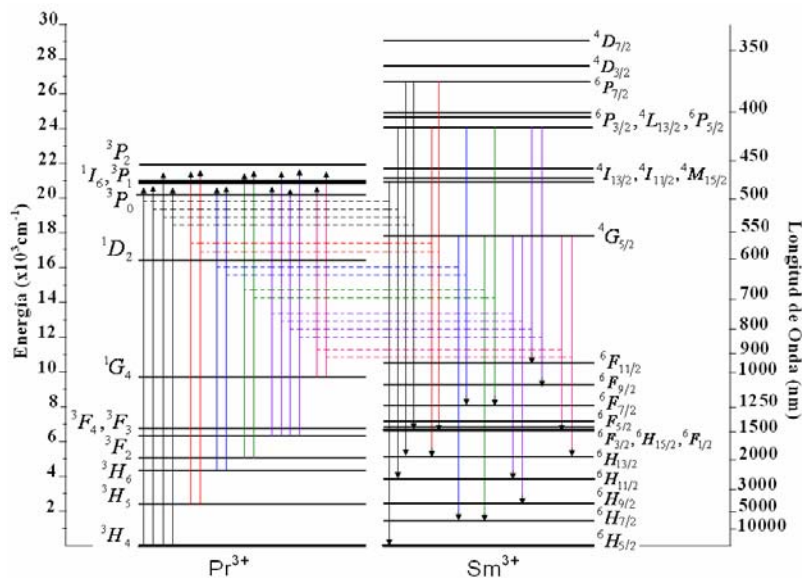


Figura 27. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel 1I_6 , 3P_1 de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} .

Algo similar a lo presentado con el nivel 3P_2 sucede con los niveles $^1I_6, ^3P_1$. En la figura 27, se aprecian posibles caminos incrementan la población de los niveles $^1I_6, ^3P_1$ de Pr^{3+} , debido a procesos de relajación cruzada, y transferencia de energía asistida por fonones, provenientes de algunos niveles que están en resonancia en el iòn Sm^{3+} . La energía, en este caso, puede transferirse desde los niveles $^6P_{3/2}, ^4L_{13/2}, ^6P_{5/2}$ y $^6P_{7/2}$, gracias a los altos valores de probabilidad de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$; adicionalmente los valores de sección transversal de emisión σ_p , y canales de relajación $\beta_{JJ'}$, para estas transiciones son también altos, como se aprecia en la tabla 9; lo cual indica una mayor probabilidad de que esto ocurra. El nivel $^4G_{5/2}$ puede ver disminuida su propia luminiscencia, debido a que puede transferir parte de su energía para ayudar en la población de este nivel. No obstante, la posibilidad de que haya luminiscencia desde los niveles $^1I_6, ^3P_1$ es pequeña, a causa de que su tiempo de vida radiativo τ_R es muy corto en comparación con los demás niveles de este iòn, como se aprecia en la tabla 7.

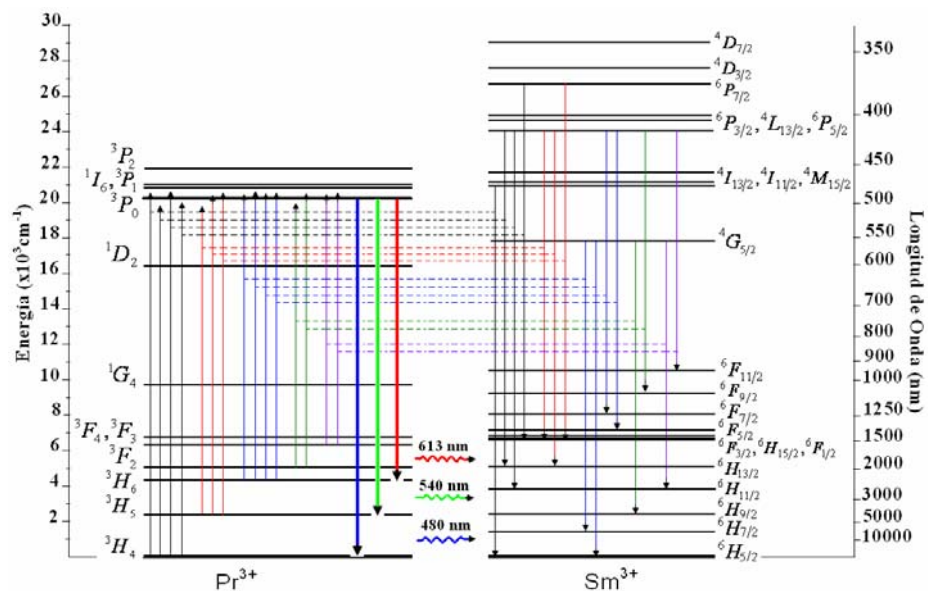


Figura 28. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel 3P_0 de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} .

Para el caso del nivel 3P_0 de Pr^{3+} , éste puede aumentar su población vía procesos de transferencia de energía asistida por fonones, proveniente, principalmente, de los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$ y ${}^4G_{5/2}$ de Sm^{3+} .

Los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$ pueden transferir energía al nivel 3P_0 , de Pr^{3+} a través de las siguientes transiciones:

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2} \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0; \quad {}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}, {}^6H_{15/2}, {}^6F_{1/2} \Rightarrow {}^3H_5 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2} \Rightarrow {}^3H_5 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2} \Rightarrow {}^3H_6 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2} \Rightarrow {}^3H_6 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2} \Rightarrow {}^3F_2 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} \Rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3 \rightarrow {}^3P_0.$$

Esto debido a los altos valores de $A_{JJ'}$ en las transiciones desde los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$, y la resonancia con la respectiva brecha de energía en la transición correspondiente al ión Pr^{3+} ; adicionalmente los valores de sección transversal de emisión σ_p , y canales de relajación $\beta_{JJ'}$, para estas transiciones son también altos, como se observa en la tabla 9.

Ahora, la población del nivel 3P_0 puede ser aumentada gracias a las siguientes

transiciones provenientes del nivel ${}^4G_{5/2}$:

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} \Rightarrow {}^3H_6 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^3H_6 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} \Rightarrow {}^3F_2 \rightarrow {}^3P_0;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} \Rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3 \rightarrow {}^3P_0.$$

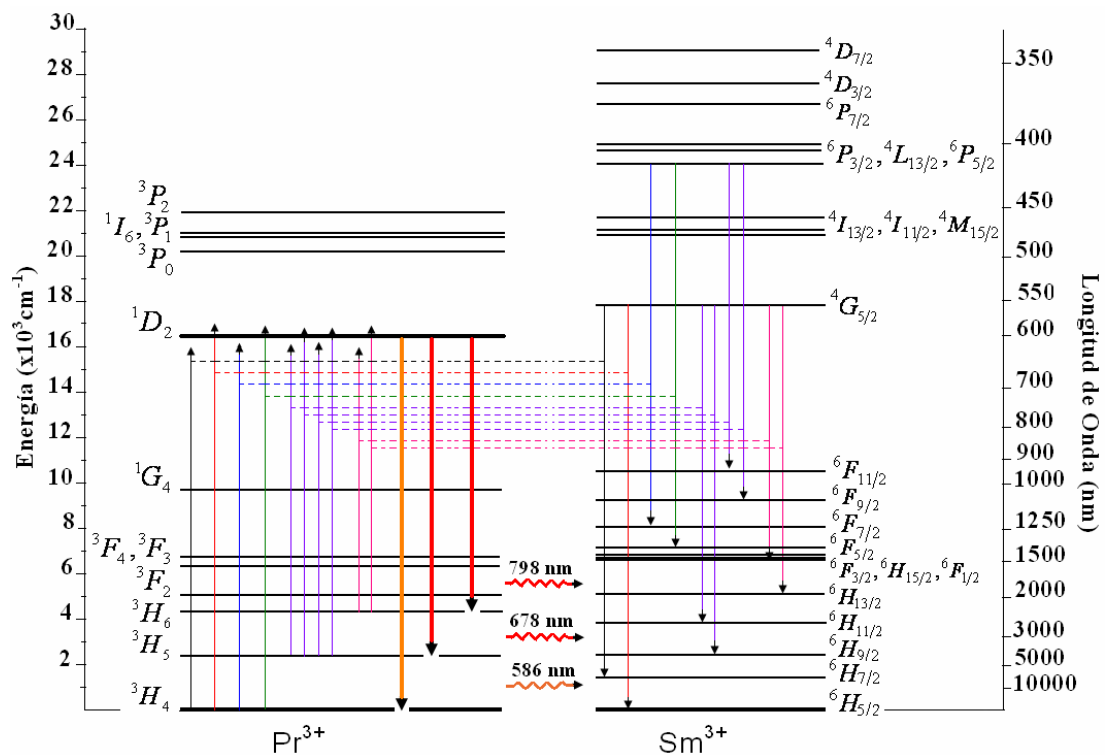


Figura 29. Esquema de niveles de energía de Pr^{3+} vs Sm^{3+} y algunos posibles mecanismos para la población del nivel 1D_2 de Pr^{3+} ; debido a la transferencia de energía desde Sm^{3+} .

En el mismo sentido, el nivel 1D_2 de Pr^{3+} , puede ser poblado mediante procesos de transferencia de energía asistida por fonones, proveniente, principalmente, de

los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$ y ${}^4G_{5/2}$ de Sm^{3+} .

Los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$ pueden transferir energía al nivel 1D_2 de Pr^{3+} a través de las siguientes transiciones:

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2} \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2} \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2} \Rightarrow {}^3H_5 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^6P_{3/2}, {}^4L_{13/2}, {}^6P_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} \Rightarrow {}^3H_5 \rightarrow {}^1D_2.$$

Estas transiciones fueron tenidas en cuenta, debido a sus altos valores de $A_{JJ'}$ desde los niveles ${}^6P_{3/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{5/2}$, adicionalmente los valores de sección transversal de emisión σ_p , y canales de relajación $\beta_{JJ'}$, para estas transiciones son también altos, como lo muestra la tabla 9; y la resonancia con la respectiva brecha de energía en la transición correspondiente al ión Pr^{3+} .

La población del nivel 1D_2 también puede ser aumentada debido a las siguientes transiciones provenientes del nivel ${}^4G_{5/2}$:

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} \Rightarrow {}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} \Rightarrow {}^3H_5 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} \Rightarrow {}^3H_5 \rightarrow {}^1D_2;$$

$${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2} \Rightarrow {}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2.$$

A pesar de que los valores de $A_{JJ'}$, correspondientes a las transiciones desde el nivel ${}^4G_{5/2}$ no son grandes, su tiempo de vida radiativo, τ_R si lo es; además ha

sido reportada luminiscencia para estas transiciones en Sm^{3+} [40]. Lo anterior, podría llevar a una disminución de la emisión correspondiente al nivel $^4G_{5/2}$, debido a la transferencia de energía al ión Pr^{3+} , incrementando la población de los niveles 3P_0 y 1D_2 en este último.

De esta forma, los niveles 3P_0 y 1D_2 de Pr^{3+} podrían aumentar su población debido a la transferencia de energía desde el ión Sm^{3+} , principalmente de los niveles $^6P_{3/2}$, $^4L_{13/2}$, $^6P_{5/2}$ y $^4G_{5/2}$; mejorando su emisión, en las longitudes de onda $\lambda = 480, 540, 613 \text{ nm}$ y $586, 678, 798 \text{ nm}$, respectivamente.

7. CONCLUSIONES

1. A partir de los espectros de absorción a temperatura ambiente, y utilizando la teoría de Judo-Ofelt, se han obtenido los parámetros de intensidad $\Omega_{2,4,6}$.
2. El parámetro Ω_2 , obtenido para la muestra dopada con Pr^{3+} mostró un valor negativo; razón por la cual es necesario utilizar un nuevo grupo de parámetros, para un mejor ajuste.
3. El factor de calidad Ω_4/Ω_6 encontrado para las muestras de dopaje único indica una menor rigidez de estos vidrios, respecto de otras matrices.
4. El parámetro Ω_2 , obtenido para la muestra dopada con Sm^{3+} , 1.92×10^{-20} , es menor que en vidrios boratos, fosfatos, otros fluorofosfatos, y ZBLAN; este pequeño valor indica una simetría de campo ligante del sitio ocupado por el ión Sm^{3+} , y baja covalencia del enlace químico entre los iones tierras raras y fluoruros.
5. El tamaño y posición de algunas bandas, principalmente en el espectro de absorción de la muestra dopada con 0.6 %molar de Pr^{3+} , y las muestras con codopaje, $0.6\text{Pr}^{3+}-1.4\text{Sm}^{3+}$, $0.8\text{Pr}^{3+}-1.2\text{Sm}^{3+}$ %molar, mostraron cambios significativos; debido, posiblemente, a la inclusión de P_2O_5 en el arreglo vítreo.
6. Los posibles caminos que ayudan en la población de los niveles en los iones tierras raras Pr^{3+} y Sm^{3+} , debido a procesos de transferencia de energía dentro de cada uno de los iones individuales, y la transferencia de energía del ión Sm^{3+} a

Pr^{3+} , fueron explorados. Indicando que los niveles 3P_0 y 1D_2 de Pr^{3+} podrían mejorar su población, gracias a procesos de relajación cruzada, migración y transferencia de energía asistida por fonones, a partir de los niveles $^6P_{3/2}$, $^4L_{13/2}$, $^6P_{5/2}$ y $^4G_{5/2}$ de Sm^{3+} , principalmente.

7. Se esperaría luminiscencia desde los niveles 3P_0 y 1D_2 de Pr^{3+} en las longitudes de onda $\lambda = 480, 540, 613 \text{ nm}$ y $586, 678, 798 \text{ nm}$, respectivamente.

8. La confirmación de los anteriores procesos de transferencia de energía, debe hacerse con base en espectroscopía de emisión, específicamente bombeando a las longitudes de onda correspondientes a los niveles de energía $^6P_{3/2}$, $^4L_{13/2}$, $^6P_{5/2}$ y $^4G_{5/2}$ de Sm^{3+} , o niveles superiores en las regiones UV y azul.

9. Debido a que el tratamiento cuantitativo de la eficiencia de transferencia, probabilidades y tasas de transferencia de energía, se realiza teniendo en cuenta los espectros de emisión del donador y absorción del aceptor, respectivamente, en el modelo de Dexter, no fue posible encontrar estos parámetros.

REFERENCIAS

- [1] W. Lozano B, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq. Enhanced frequency upconversion in Er^{3+} doped fluorindate glass due to energy transfer from Tm^{3+} . *J. Non-Crystalline Solids* 311 (2002) 318-322.
- [2] X. Shen, Q. Nie, T. T. Xu, T. Peng, Y. Gao. Green and red upconversion emission and energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in tellurite glasses. *Physics Letters A* 332 (2004) 101-106.
- [3] A D. F. de Sousa, F. Batalioto, M. J. V. Bell, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes. Spectroscopy of Nd^{3+} and Yb^{3+} codoped fluorindogallate glasses. *J. of Applied Physics* Vol. 90, N° 7.(2001).
- [4] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Laser and Excited States of Rare Earth* (Springer Verlag, Berlin, 1977).
- [5]. M. Poulain, G. Mazé, *Chemtronics* 3 (1998) 77.
- [6]. B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750 (1962).
- [7]. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, 511 (1962).
- [8]. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [9] J. Zarzycki. *Materials science and technology. A comprehensive treatment vol 9. Glasses and Materials.* V. C. H. 1991.

- [10] C. M. Baldwin, R. M. Almeida, J. D. Mackenzie. *J. Non-Crystalline Solids* 43. 309. (1981).
- [11] Van Uiter. L. G. Wemple, *J. of Applied Physics Letter* 33. 57. (1978).
- [12] M. G. Drexhage. *Treatise on material sciences and technology*. Vol 26: Temazawa and Doremus (Eds). Academic Press: p. p. 151 (1985).
- [13] J. Lucas. 1st Int. Workshop on N. C. S. In *Current Topics on Non-Crystalline Solids*. World Scientific Publishing, p. 141. (1986).
- [14] M. J. Weber. *Critical materials problems in energy production*. New York: Academic Press, p. p. 261-279 (1986).
- [15] P. W. France, S. F. Carter, M. W. Moore, C. R. Day. *Br. Telecom. Technol.* N° 2. (1987).
- [16] K. H. Sun. *J. Amer. Ceram. Soc.* 30, 277 (1947).
- [17] C. Jacoboni, A. Le Bail, R. De Pape. *Glass Technol.* 24, 164 (1983).
- [18] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun. *Mat. Res. Bull.* 10, 242 (1975).
- [19] C. C. Phifer, C. A. Angell, J. P. Laval, J. Lucas. *J. Non-Crystalline Solids* 94. 315. (1987).
- [20] A. Bouaggad, G. Fonteneau, J. Lucas. *Mat. Res. Bull.* 22, 685 (1987).

- [21] A. Akella, E. A. Downing, L. Hesselink. New Fluoroindate Glass Compositions. J. Non-Crystalline Solids 213 & 214 (1997) 1-5.
- [22] A. Soufiane, F. Gan, H. L'Helgoualch, M. Poulain. Material Dispersion in Optimized Fluoroindate Glasses. J. Non-Crystalline Solids 184 (1995) 36-39.
- [23] A. Boutarfaia, M. Poulain. New Stable Fluoroindate Glasses. Solis State Ionics 144 (2001) 117-121.
- [24] B. Szigeti. Proc. Roy. Soc. A 204, 51 (1950).
- [25] M. J. Weber, C. F. Cline, W. L. Smith, D. Milan, D. Heiman, R. W. Hellwarth. J. Applied Physics Letther 32. 403. (1981).
- [26] L. Jeunehomme, H. Poignant, M. Monnerie. Electron. Lett. 17, 809 (1981).
- [27] D. C. Tran, G. H. Sigel, K. H. Levin, R. J. Ginther. Electron. Lett. 18, 1046 (1982).
- [28] W. Lozano B., Cid B. de Araùjo, C. Egalon, A. S. L. Gomes, B. J. Costa, Y. Messaddeq. Upconversion of Infrared-to-Visible Light in Pr³⁺-Yb³⁺ Codoped Fluoroindate Glass. Optics Comunications 153 (1998) 271-274.
- [29] Luis E. E. de Araùjo, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araùjo, Y. Messaddeq, A. Flòrez, y M. A. Aegerter. Frequency Upconversion of Orange Light Into Blue Light in Pr³⁺-doped Fluoroindate Glasses. Phys. Rev.B. Vol 50, Num 22, 16219 (1994).

- [30] A W. Seeber, E. A. Downing, L. Hesselink, M. M. Fejer, D. Ehrhart. Pr³⁺-doped Fluoride Gases. *J. Non-Crystalline Solids* 189 (1995) 218-226.
- [31] R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh. Infrared to Visible Upconversion in Pr³⁺-doped KPb₂Cl₅ Crystal. *Opt. Mat.* 24 (2003) 91-95.
- [32] O. Chucova, S. Nedilko, S. Zayets, R. Boyko, P. Nagorny, M. Slobodyanik. Luminiscent spectroscopy of sodium titanium orthophosphate crystals doped with samarium and praseodymium ions. *Optical Materials* (2007), doi:10.1016/j.optmat.2007.02.008.
- [33] R. S. Quimby, M. G. Drexhage, M. J. Suscavage. *Electron. Lett.* 23, 32 (1987).
- [34] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 41, 67 (1937).
- [35] H Lin, X. Y. Wang, L. Lin, D. L. Yang, J. Y. Yu, E. Y. B. Pun. Spectral parameters and visible fluorescence of Sm³⁺ in alkali-barium-tellurite glass with high refractive index. *J of Luminiscence* 116(2006) 139-144.
- [36] A. Flòrez, S. L. Oliveira, M. Flòrez, L. A. Gómez, L. A. O. Nunes. Spectroscopic characterization of Ho³⁺ ion-doped fluoride glass. *J. Alloys and Compounds* 418 (2006) 238-242.
- [37] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J Yu, X. Wang, X. Liu, E. Y. B. Pun. Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺ and Eu³⁺-doped rare-earth borate glasses. *J of Luminiscence* (2004).

- [38] K. Hirao, M. Higuchi, N. Soga. Upconversion mechanism of Pr³⁺-doped fluoride fiber glass. *J of Luminiscence* 60 & 61(1994) 115-118.
- [39] G. Dominiak. Sm³⁺-doped LiNbO₃ crystal, optical properties and emission cross-sections. *J. Alloys and Compounds* 391 (2005) 26-32.
- [40] Y. K. Sharma. S. S. L. Surana. Spectroscopic and radiative properties of Sm³⁺ doped zinc fluoride borophosphate glasses. *Materials Science and Engineering B* 119 (2005) 131-135.
- [41] B. Eraiah, Sudha G. Bhat. Optical properties of samarium doped Zinc-phosphate glasses. *J. of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 581-585.
- [42] M. Koppe. Light emitting diodes (LED's) based on rare earth emitters, Ph. D. thesis. Johannes Kepler Universität, Linz, 2002.
- [43] A. Herrera, A. Flòrez. Fabricaciòn y Caracterizaciòn Òptica de Vidrios Fluoroindatos Dopados con el Iòn Sm³⁺. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Bucaramanga. Colombia. 2005.
- [44] L. A. Riseberg, M. J. Weber. Relaxation Phenomena in Rare-Earth Luminiscence III. E. Wolf. *Progress in Optics XIV*. North-Holland 1976.
- [45] R. Reisfeld. Structure and Bonding. Spectra and Energy Transfer of Rare Earths in Inorganic Glasses. Vol 13. 1973.
- [46] A J. Pisarska, B. Kaczmarczyk, Z. Mazurak, M. Zelechower, T. Goryczka, W. A. Pisarski. Influence of P₂O₅ Concentration on Structural, Thermal and

Optical Behavior of Pr-Activated Fluoroindate Glass. *Physica B* 388 (2007) 331-336.

[47] A. Jasbinder S. Sanghera, Ishwar D. Aggarwall. *Infrared Fiber Óptics*. CRC Press.

[48] A. Flòrez, M. A. Aegerter. Judd-Ofelt parameters of Pr^{3+} ions in fluoroindate glasses. A better approximation. Proceedings of XVII International Congress on Glass. Chinese Ceramic Society. Beijing. 1995.

[49] K. Binnemans, C. Görller Walrand. ¿ Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses?. *J. Phys. Condens Matter* (1998) L167-L170.

[50] Y. Nageno, H. Takebe, M. Morinaga, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1993) 3081.

[51] A. Flòrez. O. L. Malta, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter. Judd-Ofelt análisis of Pr^{3+} ions in fluoroindate glasses: influence of odd third order intensity parameters. *J. Non-Crystalline Solids* 213&214 (1997) 315-320.

[52] R. D. Peacock, *Struct. Bonding* (Berlin) 22 (1975) 83.

[53] M. A. Buñuel, R. Cases, M. A. Chamarro y R. Alcalà. *Phys. Chem. Glasses* 33 (1992) 16.

[54] A. A. Kornienko, A. A. Kaminskii and E. B. Dinina, *Phys. Status Solidi* 157 (1990) 267.

- [55] J. A. Medeiros Neto, D. W. Hewak, H. Tate. Application of a modified Judd-Ofelt theory to praseodymium-doped fluoride glasses. *J. Non-Crystalline Solids* 183 (1995) 201-207.
- [56] C. K. Jorgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.* 8 (1964) 281.
- [57] C. K. Jorgensen, R. Reisfeld, *J. Less Common Met.* 93 (1983) 107.