

CRECIMIENTO DE NANOCRISTALES EN VIDRIOS  
OXIFLUORUROS DOPADOS CON  $Dy^{3+}$  Y ANÁLISIS  
DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS

JORGE LUIS PABÓN GONZÁLEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

MAESTRÍA EN FÍSICA

BUCARAMANGA

2014

CRECIMIENTO DE NANOCRISTALES EN VIDRIOS  
OXIFLUORUROS DOPADOS CON  $Dy^{3+}$  Y ANÁLISIS  
DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS

TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN FÍSICA

JORGE LUIS PABÓN GONZÁLEZ

DIRECTOR:  
ANCÍZAR FLÓREZ LONDOÑO, PH.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

MAESTRÍA EN FÍSICA

BUCARAMANGA

2014

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 esposa:

Erika Rocío, por su todo su amor.

A mi familia, por su colaboración sincera.

A mi segunda familia:

Rueda Galvis, por hacerme uno de los suyos.

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.

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

Al doctor Anderson Dusan y su equipo de la Universidad Nacional, por su colaboración en la toma de espectros de absorción y difractogramas.

Al doctor José Antonio Henao y su equipo, por su colaboración en la toma de difractogramas

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 mi segunda familia; Rueda Galvis, por hacerme uno de los suyos.

A la escuela de Física de la UIS.

A la Universidad Industrial de Santander.

---

---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XV
INTRODUCCIÓN	16
1. EL ESTADO DEL ARTE	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1. El Estado Vítreo . . . . .	21
2.1.1. Vidrios Haluros . . . . .	22
2.1.2. Vidrios Fluoruros . . . . .	23
2.1.3. Sistemas Multicomponentes . . . . .	24
2.2. Frecuencia Fonónica . . . . .	25
2.3. las Tierras Raras . . . . .	30
2.3.1. Espectroscopía de las Tierras Raras . . . . .	30
2.3.2. Ion Tierra Rara: Dy <sup>3+</sup> . . . . .	33
2.4. Teoría Estándar de Judd-Ofelt . . . . .	35

---

2.5. Termodinámica de Vitrificación y Cristalización . . . . .	37
2.5.1. Teorías de la Transición Vítreas . . . . .	37
2.5.1.1. Teoría del Volumen Libre . . . . .	37
2.5.1.2. Teoría de las Relajaciones Cooperativas . . . . .	38
2.5.2. Medidas de la Capacidad Calorífica, la Entalpía y la Entropía . . . . .	40
2.5.3. Termodinámica de los Vidrios . . . . .	41
2.5.3.1. Vidrio ideal . . . . .	41
2.5.3.2. Tratamiento cinético del Vidrio . . . . .	42
2.5.3.3. Relajación . . . . .	43
2.5.4. Interpretación del Análisis Calorimétrico de la Cristalización . . . . .	46
2.5.4.1. Mecanismos de la Cristalización: . . . . .	46
2.5.4.1.1. Germinación (nucleación). . . . .	46
2.5.4.1.2. Crecimiento Cristalino. . . . .	47
2.5.4.2. Condiciones Cinéticas Generales de Vitrificación . . . . .	47
2.5.4.3. Transformaciones Reconstructivas . . . . .	48
2.5.4.4. Cinética del Crecimiento Cristalino . . . . .	49
<b>3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>50</b>
3.1. Método de Preparación de las Muestras . . . . .	50
3.1.1. Pesaje de Reactivos . . . . .	50
3.1.2. Fundido . . . . .	51

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>9</b>
3.1.3. Vertido . . . . .	51
3.1.4. Recocido . . . . .	52
3.1.5. Pulido . . . . .	52
3.2. Parámetros Físicos . . . . .	52
3.3. Especificaciones Técnicas de los Equipos Utilizados . . . . .	53
3.3.1. Espectrómetro de Absorción UV-Vis/NIR . . . . .	53
3.3.2. Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC . . . . .	53
3.3.3. Difractómetro de Rayos X, DRX . . . . .	53
<b>4. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>54</b>
4.1. Análisis de Espectros de Absorción: 2.5Dy <sup>3+</sup> (M-20) y 3.5Dy <sup>3+</sup> (M-18) . . . . .	54
4.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido. DSC. 3.5Dy <sup>3+</sup> (M-18) . . . . .	61
4.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido. DSC. 2.5Dy <sup>3+</sup> (M-20) . . . . .	62
4.1.3. Difractogramas. DRX. 3.5Dy <sup>3+</sup> (M-18) . . . . .	64
4.1.4. Difractogramas. DRX. 2.5Dy <sup>3+</sup> (M-20) . . . . .	65
4.1.5. Identificación de las Fases y Tamaño de Nanocristal . . . . .	66
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>69</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>71</b>
A.1. Detalles técnicos del Matcheo para las fases estudiadas. . . . .	71

**ÍNDICE GENERAL** **10**

---

**BIBLIOGRAFÍA** **75**

---

---

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

2.1. Representación esquemática de: (a) Un cristal ordenado y (b) Un arreglo vítreo formado de la misma composición. . . . .	21
2.2. Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato de sodio.	22
2.3. Borde de absorción multifonón para diversos vidrios haluros, incluyendo vidrios fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros. . . . .	25
2.4. 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. . . . .	28
2.5. Esquema de niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes. . . . .	32
2.6. Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido a las diferentes interacciones. . . . .	33
2.7. Esquema de niveles de energía del ion $Dy^{3+}$ . . . . .	34
2.8. Histéresis de las curvas cíclicas de la capacidad calorífica aparente, $C_{p.app}$ , alrededor de la transición vítrea. Valores de $C_{p.app}$ obtenidos por calentamiento de una muestra recién preparada (1), enfriada (2), y calentada por segunda vez (3). . . . .	44
2.9. Variación de la entalpía en función de la temperatura durante el proceso de enfriamiento de un material a presión constante [56] . . . . .	45

2.10. Variación de la frecuencia de nucleación I, y de la velocidad de crecimiento cristalino U, en función de la temperatura [56]. . . . .	47
4.1. Superposición de los espectros de absorción de la muestra con $2.5\text{Dy}^{3+}$ y $3.5\text{Dy}^{3+}$ dopados en vidrios oxifluoruros en el rango de: a) 250 a 1000 nm, b) 1000 a 2000 nm, y c) 2000 a 3000 nm. . . . .	56
4.2. Perfil de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con $3.5\text{Dy}^{3+}$ . Se observa un intervalo de estabilidad térmica entre 100 y $350^{\circ}\text{C}$ . . . . .	61
4.3. Perfil de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con $2.5\text{Dy}^{3+}$ . Se observa un intervalo de estabilidad térmica entre 100 y $350^{\circ}\text{C}$ . . . . .	63
4.4. Superposición de los perfiles de difracción de rayos X para la muestra con $3.5\text{Dy}^{3+}$ : sin tratamiento térmico (color negro), con tratamiento a $230^{\circ}\text{C}$ por 10h (color violeta) y con tratamiento térmico a $245^{\circ}\text{C}$ por 14h (color verde). . . . .	65
4.5. Superposición de los perfiles de difracción de rayos X para la muestra con $2.5\text{Dy}^{3+}$ : sin tratamiento térmico (color negro), con tratamiento a $230^{\circ}\text{C}$ por 10h (color violeta) y con tratamiento térmico a $245^{\circ}\text{C}$ por 14h (color verde). . . . .	66
4.6. Superposición de los perfiles de difracción de rayos X para la muestra con $2.5\text{Dy}^{3+}$ , con un tratamiento térmico de $245^{\circ}\text{C}$ durante 14h. Se observan coincidencias entre los picos propios de la formación de fases cristalinas en el material y las reportadas en las bases de datos de la literatura. . . . .	67

---

---

# ÍNDICE DE TABLAS

---

---

2.1. Energías fonónicas de diferentes familias de vidrios . . . . .	29
2.2. Configuración electrónica de las tierras raras. . . . .	31
3.1. Reactivos utilizados, porcentaje de pureza y laboratorio fabricante. . . . .	51
3.2. Temperaturas de fusión y recocido de algunas matrices vítreas. . . . .	51
3.3. Densidad, camino óptico, e índice de refracción de todas las muestras con diferentes concentraciones de $Dy^{3+}$ . . . . .	52
4.1. Transiciones desde ${}^6H_{15/2}$ , baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad $\Omega\lambda$ con $\lambda = 2, 4, 6$ para la muestra con $Dy^{3+}$ a 3,5 mol %, también está incluido el <i>rms</i> . . . . .	57
4.2. Transiciones, valores de energía $\Delta E$ , probabilidades de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$ , canales de relajación $\beta_{JJ'}$ , y tiempos de vida radiativos, $\tau_R$ ; para la muestra con $Dy^{3+}$ a 3,5 % molar. . . . .	58
4.3. Transiciones desde ${}^6H_{15/2}$ , baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad $\Omega\lambda$ con $\lambda = 2, 4, 6$ para la muestra con $Dy^{3+}$ a 2,5 mol %, también está incluido el <i>rms</i> . . . . .	59
4.4. Transiciones, valores de energía $\Delta E$ , probabilidades de decaimiento radiativo $A_{JJ'}$ , canales de relajación $\beta_{JJ'}$ , y tiempos de vida radiativos, $\tau_R$ ; para la muestra con $Dy^{3+}$ a 2,5 % molar. . . . .	60

---

---

# RESUMEN

---

---

**TÍTULO:** CRECIMIENTO DE NANOCRISTALES EN VIDRIOS OXIFLUORUROS DOPADOS CON  $Dy^{3+}$  Y ANÁLISIS DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS.\*

**Autor:** Jorge Luis Pabón González.†

**Palabras Claves:** Vidrios oxifluoruros, nanocristales, Judd-Ofelt, termogramas, rayos X.

## DESCRIPCIÓN:

Vidrios oxifluoruros con composiciones:  $32SiO_2-9Al_2O_3-18.5PbF_2-5.5ZnF_2-xDy_2O_3-(35-x) CdO$ , donde  $x=2.5; 3.5$ , fueron preparados por el método de reacción de estado sólido. Se obtuvieron los espectros de absorción a temperatura ambiente, y analizadas las propiedades ópticas del ion disprosio  $Dy^{3+}$  en estas muestras, usando el modelo de intensidades de Judd-Ofelt [1]. Para determinar la temperatura de transición vítrea de las muestras, se obtuvieron los termogramas respectivos, mediante medidas de DSC hasta  $450^\circ C$ . A partir de un tratamiento térmico sistemático a varias temperaturas por encima del  $T_g$  pero más próximo al  $T_x$  de las muestras se analizó el proceso de crecimiento de nanocristales alrededor del ion  $Dy^{3+}$ , monitoreado mediante la Difracción de Rayos X (DRX). Con éste proceso se busca reducir la frecuencia fonónica, característica de los vidrios, a fin de aprovechar mejor las propiedades ópticas del ion en un amplio rango del espectro electromagnético, para ser usados en eventuales aplicaciones en fotónica. De las medidas del espectro de absorción, se calcularon las fuerzas de oscilador, y con ellos, los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$ , con  $\lambda = 2, 4, 6$ , usando el modelo de intensidades. Con los  $\Omega_\lambda$  se calcularon los parámetros espectroscópicos característicos para este ion: probabilidades de transición, canales de relajación, y tiempos de vida radiativos para cada banda; a partir de los cuales, se puede evaluar sus potenciales aplicaciones. Cada espectro obtenido mostró idénticas características evidenciando un leve cambio en la intensidad de las diferentes bandas debido a la variación en la concentración del ion dopante  $Dy^{3+}$ . Los resultados fueron comparados con los de otros vidrios descritos en la literatura.

---

\* Proyecto de Investigación

† Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Maestría en Física Director: Dr. Ancízar Flórez Londoño.

---

---

# ABSTRACT

---

---

**TITLE:** GROWTH OF NANOCRYSTALS IN GLASSES OXIFLUORURO DOPADO WITH  $Dy^{3+}$  AND ANALYSIS OF THEIR OPTICAL PROPERTIES.\*

**Autor:** Jorge Luis Pabón González.†

**KEY WORDS:** Oxifluoride glasses, nanocrystals, Judd-Ofelt, termografics, Xrays.

**DESCRIPTION:**

Oxifluoride glasses with the following compositions:  $32SiO_2-9Al_2O_3-18.5PbF_2-5.5ZnF_2-xDy_2O_3-(35-x)CdO$ , where  $x = 2.5; 3.5$ , they were prepared by the method of reaction of solid state. The absorption spectra were obtained to room temperature, and analyzed their optic properties of the ion dysprosium  $Dy^{3+}$  in these samples, using the pattern of intensities of Judd-Ofelt [1]. To determine the temperature of vitreous transition of the samples, the respective termografics was obtained, by means of measures of DSC until  $450^\circ C$ . Starting from a systematic thermal treatment to several temperatures above the  $T_g$  but next to the  $T_x$  of the samples, the process of nanocrystals' growth was analyzed around the ion  $Dy^{3+}$ , monitoring the process by means of the X-Rays diffraction (XRD). With this process is looked for to reduce the fononic frequency, characteristic of the glasses, in order to take advantage of the optic estates of the ion better in a wide range of the electromagnetic spectrum, to be used in eventual applications in fotonic. Of the measures of the absorption spectrum, the oscillator forces were calculated, and with them, the parameters of intensity  $\Omega_\lambda$ , with  $\lambda=2, 4, 6$ , using the pattern of intensities. With were calculated them the parameters characteristic espectroscopics for this ion: transition probabilities of transition, relaxation channels, and times of life radiatives for each band; starting from those which, it can evaluate their potential applications. Each obtained spectrum showed identical characteristics evidencing a light change in the intensity of the different bands, due to the variation in the concentration of the dopant ion  $Dy^{3+}$ . The results were compared with those of other glasses described in the literature.

---

\* Proyecto de Investigación.

† Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Maestría en Física Director: Dr. Ancízar Flórez Londoño.

---

---

# INTRODUCCIÓN

---

---

El desarrollo de la tecnología moderna ha estado predeterminado fundamentalmente por los avances en las ciencias básicas. Estos, incentivan a explorar día a día nuevas alternativas que permitan mejorar lo hasta ahora alcanzado.

En los últimos años uno de los campos de investigación se ha concentrado en la producción de aparatos opto-electrónicos basados en materiales dopados con iones tierras raras, para ser utilizados principalmente en sistemas de telecomunicaciones como fibra óptica, láser de estado sólido, amplificadores ópticos, entre otros [1] [5].

Estos materiales, han sido objeto de múltiples aplicaciones y, desde luego, de investigaciones tendientes a mejorar su rango de acción reduciendo costos en la implementación tecnológica. Esta optimización permite una mayor versatilidad en diversos usos industriales y médicos, como es el caso de láser y fibra óptica, solo por mencionar algunos de ellos [6–8].

Bajo esta perspectiva, el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos de la Universidad Industrial de Santander, por medio del presente proyecto ha querido realizar una investigación en este campo, tomando como base para ello la fabricación y el estudio posterior de algunos vidrios Aluminio-silicatos dopados con concentraciones de iones tierras raras, para posteriormente someterlos a un tratamiento térmico.

El objeto de la presente investigación, es principalmente el crecimiento de estructuras nano-cristalinas oxi-fluoruras en la matriz vítrea aluminio-silicata en las que el ion tierra rara tiende a ubicarse en sitios de simetría que facilitan la formación de los microcristales cambiando el ambiente local a partir del cual se puede reducir la frecuencia fonónica del material [8,9].

La utilización de matrices alumino-silicatas ha producido buenos resultados en este campo de la investigación, gracias a su fácil fabricación y manipulación en el aire atmosférico, su gran transparencia, durabilidad química y la capacidad de incorporar iones tierras raras [10, 11].

# CAPÍTULO 1

---

---

## EL ESTADO DEL ARTE

---

---

Los vidrios dopados con tierras raras han llamado la atención por sus potenciales aplicaciones debido a sus propiedades ópticas y de fluorescencia. Sin embargo las transiciones no-radiativas que introducen pérdidas por decaimiento multifonón son el mayor obstáculo en la implementación tecnológica de dichos materiales [1–12].

La eficiencia cuántica de estos materiales se ve considerablemente reducida, debido a que es un factor sensible al ambiente del ion tierra rara; y cualquier modificación que se presente en ese ambiente repercute de manera directa en la forma en la que la energía puede aprovecharse. Así, se espera que los procesos de decaimiento radiativos mejoren al inhibir los canales no-radiativos, y ese cambio se vea reflejado precisamente en la eficiencia cuántica.

Múltiples investigaciones han sido realizadas en este campo con el objetivo de mejorar la eficiencia cuántica; principalmente a través de caminos que permitan alterar el ambiente local del ion tierra rara.

En tal sentido, los trabajos de Wang y Ohwaki [5], y Tick [8] y sus colaboradores; se convirtieron en pioneros en esta línea de investigación; el primero con los vidrios nano-estructurados conteniendo cristales oxifluoruros, y el segundo, con una solución híbrida, adicionando fluoruros y otros elementos como Itrio, Gadolinio, y Lutecio, para inducir en vidrios aluminosilicatos la formación de nano-cristales fluoruros en los cuales las tierras raras tienden a localizarse.

Posteriormente (1997), W. Glass, J. Toulouse y P.A. Tick [3] estudiaron la emisión de iones  $Pr^{3+}$  en vidrios fluoruros identificando tres grupos de líneas importantes provenientes de las transiciones entre los niveles P y H; resaltando el papel indispensable de los fonones tanto en procesos de conversión ascendente de energía, como en decaimiento no radiativo entre niveles en esos grupos. Este efecto se ilustra por la dependencia de la temperatura de los espectros de fluorescencia medidos de 295 K a 4 K para longitudes de onda de 514, 488 y 476 nm. En vidrios que contienen cristalitos obtenidos a partir de tratamientos térmicos.

V. K. Tikhomirov y colaboradores (2002) fabricaron y caracterizaron a nano-escala vitro-cerámicos oxifluoruros dopados con  $Er^{3+}$ ; en cuyo estudio crecieron nanocristales en la fase  $\beta$ - $PbF_2$ , mediante tratamientos térmicos a 440°C por 5 h y 390°C por 3 h. La evolución del comportamiento espectral fue explicada por cambios el sitio de geometría promedio ocupado por el ion  $Er^{3+}$ , relacionados con la transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  de  $PbF_2$ , la cual fue estimulada por el tratamiento térmico [4].

C. Liu, J. W. Hong y J. Heo (2005) prepararon vidrios nanoestructurados de un vidrio precursor oxifluoruro dopado con iones tierras raras. El análisis del ambiente local de los iones tierras raras fue realizado mediante el uso de espectroscopia de sitios selectivos indicando que los iones tierras raras fueron preferencialmente incorporados en cristales nano-estructurados  $\beta$ - $PbF_2$  formados bajo tratamiento térmico. Los tiempos de vida de varios niveles de energía e intensidades de emisión en iones de  $Tm^{3+}$  y  $Ho^{3+}$  se incrementaron considerablemente con la formación de cristales nanoestructurados dentro de la matriz vítrea [5].

Por su parte, F. Lahoz y colaboradores (2005) realizaron una investigación de algunos iones tierras raras en vitro-cerámicos nano-cristalinos; en su estudio analizaron la espectroscopía óptica de los iones tierras raras vitrocerámicos oxifluoruros obtenidos de un vidrio precursor con base en  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $PbF_2$ - $CdF_2$ . Los resultados fueron analizados a través de la estructura teórica de Judd-Ofelt, encontrando valores de los parámetros de intensidad  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . Como resultado del estudio, se observó una alta eficiencia en proceso de conversión ascendente de energía infrarojo-azul entre  $Tm^{3+}$  -  $Yb^{3+}$  en vidrios y vitrocerámicos comparado con muestras de dopaje único [7].

K. Driesen, V. K. Tikhomirov y colaboradores (2006) encontraron una eficiente emisión infraroja en nano-vitro-cerámicos dopados con  $Ho^{3+}$ . El ion dopante se encuentra inmerso en nanocristales de 6 nm de diámetro en una estructura de fase cristalina  $\beta$ - $PbF_2$ . El sitio cúbico de  $Ho^{3+}$  y una baja energía vibracional de su ambiente  $PbF_2$ , como re-

sultado, se presenta una intensa banda de emisión de 50 nm de ancho en la transición  ${}^5I_6-{}^5I_8$  de  $Ho^{3+}$  a  $1.2\mu m$  con un tiempo de vida independiente de la temperatura de 1.6 ms. Otra banda de 40 nm en la transición  ${}^5F_5-{}^5I_6$  a  $1.47\mu m$  con un tiempo de vida de  $24\mu s$ , también fue excitada, el tiempo de vida de esta banda se incrementó a  $60\mu s$  con una temperatura de 77 K. Esas bandas en especial, mostraron potenciales aplicaciones para amplificación óptica en telecomunicaciones [9].

Siguiendo con la misma línea investigativa, un año más tarde (2007), V. K. Tikomirov y colaboradores, proveen una base teórica general para emisión infraroja eficiente de las tierras raras dopando nano-vitro-cerámicos; en los cuales fueron utilizados  $Ho^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  disueltos en nano-cristales de fase cúbica  $\beta-PbF_2$  con un diámetro de 10 nm y estos a su vez inmersos en una estructura vítrea de aluminosilicato. El resultado muestra una importante reducción en la energía fonónica asociada al dopante tierra rara en  $\beta-PbF_2$  de cerca de  $250\text{ cm}^{-1}$ . El sitio del dopante tierra rara es cúbico con 8 fluoruros ligantes alrededor del dopante, como resultado, se presenta en un prolongado tiempo de vida de los niveles láser [10]. El mismo año ampliaron su estudio, esta vez con la terna  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , enfocado en el rango de longitudes de onda de 1.5 a  $1.7\mu m$  en emisión para telecomunicaciones, mediante procesos de transferencia de energía [11].

F. H. Margha y colaboradores (2009), enfocaron su investigación hacia las propiedades mecánicas, particularmente en el comportamiento de cristalización y dureza de vitro-cerámicos ricos en nanocristales de  $ZrO_2$  aplicando tratamientos térmicos, obteniendo fases monoclinica y tetragonal con base en Zr. Como resultado se incrementó la dureza debido a un aumento en el tiempo y temperatura del tratamiento térmico que indujo a la formación de fases monoclinicas y cuyo resultado es una tendencia a la oposición de apertura de grietas en el material [14].

Por consiguiente, la exploración de combinaciones entre nuevas estructuras o matrices vítreas con iones de las tierras raras en diferentes concentraciones se hace indispensable con el objetivo primordial de mejorar las intensidades de posibles bandas de emisión; logrado mediante variaciones en el proceso de fabricación y a través de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, según lo indique el intervalo de estabilidad térmica (obtenido de perfiles de calorimetría diferencial de barrido DSC) y a diferentes tiempos de exposición con el ánimo de encontrar nuevos caminos para la modificación estructural, buscando las condiciones más propicias para lograr una mayor eficiencia en aprovechamiento de la energía a favor de los procesos de decaimiento radiativos, consecuencia de esto mejorar la intensidad de transiciones de esa clase.

## CAPÍTULO 2

---

---

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

---

### 2.1 El Estado Vítreo

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 2.1).

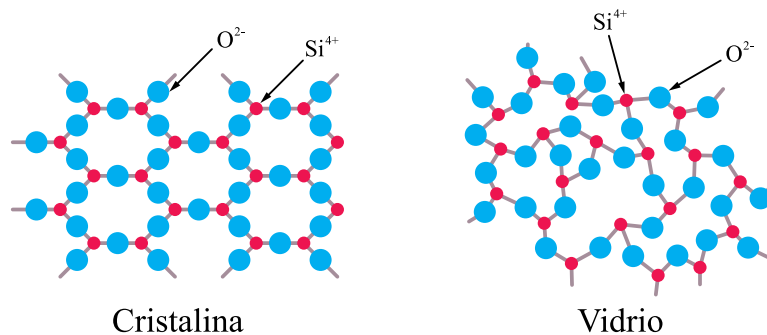


Figura 2.1: Representación esquemática de: (a) Un cristal ordenado y (b) Un arreglo vítreo formado de la misma composición.

El vidrio también puede ser definido como un líquido superenfriado, 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”.

### 2.1.1. Vidrios Haluros

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 2.2). 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*. [27–35].

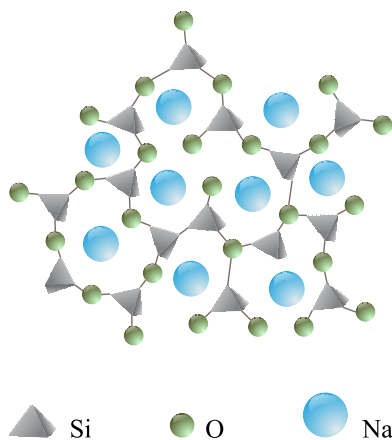


Figura 2.2: Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato de sodio.

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.

Aunque algunas de las razones expuestas anteriormente, limitan de alguna forma el uso de materiales basados en haluros, dependerá de la aplicación que se desee obtener y para el caso de la presente investigación, los vidrios con base en silicio aparecen como candidatos ideales, dada su tendencia a cristalizar.

### 2.1.2. Vidrios Fluoruros

Dentro de los sistemas vítreos de pocas componentes, especialmente con base 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 [36].

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 [37–39].

Una de los componentes importantes utilizados en el presente trabajo es Aluminio y las razones anteriormente mencionadas hacen que los compuestos con base en este elemento tengan un lugar preferencial por sus propiedades; que van en la misma dirección del objetivo que se pretende alcanzar, y es la formación de nanocristales. 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.

### 2.1.3. 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 [40]. 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  $LaF_3$ , y  $NaF_3$ , para conformar los sistemas ZBL, ZBLA y ZBLAN respectivamente [32]. 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  $7\mu\text{m}$  de los fluorozirconados. En este grupo se consideran sistemas de tres, cuatro y cinco componentes [32–36]. 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 multifonón de  $8\mu\text{m}$ .

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  $10\mu\text{m}$ , y mejora la estabilidad vítrea considerablemente. 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 [32–36].

En la figura 2.3 [36] se aprecian 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  $30\mu\text{m}$ ; pero sus propiedades mecánicas son muy pobres y la higroscopía es alta [41, 42].

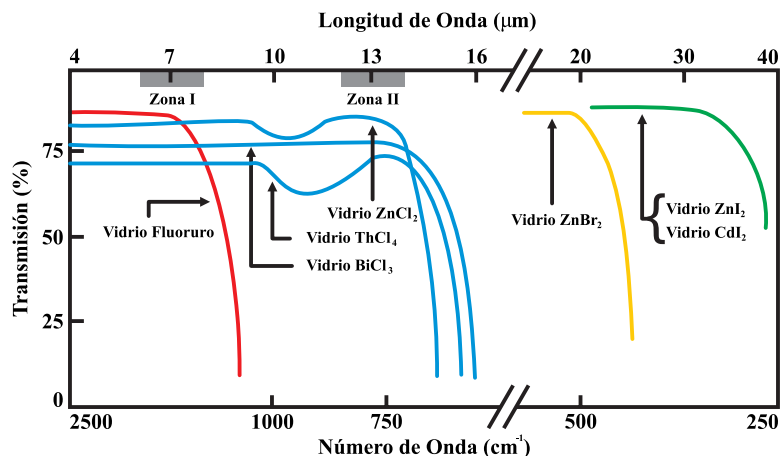


Figura 2.3: Borde de absorción multifonón para diversos vidrios haluros, incluyendo vidrios fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros.

## 2.2 Frecuencia Fonónica

Un fonón es considerado como una cuasi partícula o desde el punto de vista cuántico como un modo de oscilación cuantizado. Las fonones desempeñan un rol importante dentro de la física del estado sólido para explicar propiedades como la conductividad eléctrica y térmica.

El nombre de Fonón proviene del griego *foné* que significa sonido; atribuido a los fonones de longitud de onda larga que generan sonido. El proceso primario de conducción de calor también se atribuye a los fonones.

En mecánica clásica aparecen los llamados modos normales de oscilación, mediante el cual cada sección de una red oscila con la misma frecuencia. Se les considera a los fonones como la versión mecano-cuántica de este tipo de modos.

Desde el punto de vista clásico, un resultado muy importante concluye que: cualquier vibración arbitraria de movimiento de una red puede considerarse como “UNA SUPERPOSICIÓN DE MODOS NORMALES CON DISTINTAS FRECUENCIAS”.

En tal sentido, los modos normales son vibraciones elementales de una red. Aunque se le atribuyen características ondulatorias desde el la visión clásica; el modelo mecano-cuántico puede atribuirle características corpusculares dada la dualidad onda-partícula.

La teoría cuántica permite comparar las oscilaciones que se propagan en un sólido a la velocidad del sonido con las partículas “ficticias” denominadas fonones. Cada una de esas partículas se encuentra caracterizada por una energía que es igual al producto de la constante de Planck por la frecuencia, o modo normal de oscilación.

En el cuerpo sólido, los movimientos térmicos se encuentran condicionados por los fonones de tal forma que a cero Kelvin no existen fonones (aunque si existe la llamada energía de punto cero), y como consecuencia del aumento térmico su número crece de manera no lineal y su representación o comportamiento puede obedecer, bajo ciertas condiciones a las del modelo de Debye, el cual establece un valor límite conocido como la temperatura de Debye, por encima de la cual se considera el comportamiento clásico asociado a los modos normales de oscilación y por debajo impera el comportamiento cuántico de los llamados fonones.

Aunque a través de la estadística de Bose-Einstein se le puede atribuir características de gas ideal considerando a un sólido como un recipiente formado por (o lleno de) un gas de fonones [14–16].

Por estas razones puede afirmarse que, así como se habla de fonones desde el punto de vista cuántico como una superposición de modos normales de oscilación formado por vibraciones arbitrarias en la red cristalina; en un sólido amorfo estas vibraciones podrían, desde luego, ser consideradas de la misma manera por proceder de la misma naturaleza, es decir, vibraciones arbitrarias provenientes de diferentes sitios estructurales; de esta manera poder definir la llamada frecuencia fonónica asociada a un material amorfo, particularmente a un vidrio.

El ancho IR, o ancho multifonónico 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 [43] gobierna las frecuencias fundamentales:

$$v_0 = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \left( \frac{f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

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

Lo anterior, trae como consecuencia que el valor de  $v_0$  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 [18]. Entre ellos, los basados en  $BeF_2$  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 [44].

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:

$$a_t = Ae^{-\frac{a}{\lambda}} + B\lambda^{-4} + Ce^{\frac{c}{\lambda}} \quad (2.2)$$

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 [32], 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.

Pueden existir factores intrínsecos y extrínsecos para las pérdidas ópticas en fibras vítreas fluoruradas. Estas pérdidas son debidas a absorción multifonón y dispersión de Rayleigh respectivamente. La combinación de estos mecanismos es mostrada en la figura 2.4 [36]; la cual ilustra claramente un mejor comportamiento en los vidrios fluorurados, observando un menor valor de atenuación en el rango de  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  dB/Km en la ventana óptica entre 2 y  $4\mu\text{m}$ . Esto mejora considerablemente la comunicación sin necesidad de utilizar repetidores o amplificadores de señal a grandes distancias.

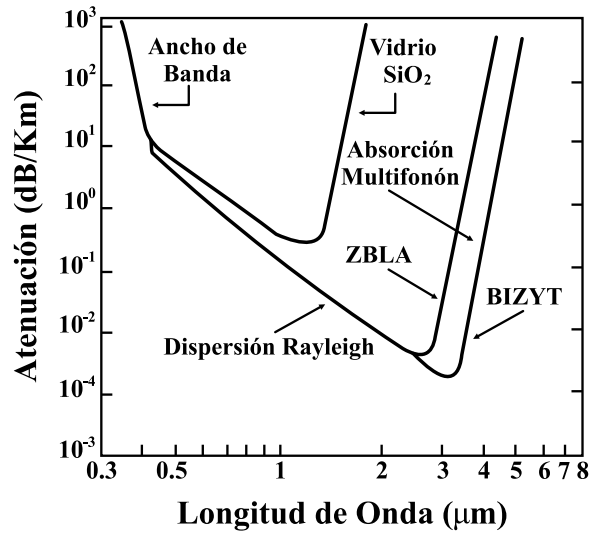


Figura 2.4: Región de bajas pérdidas para vidrios de  $SiO_2$  y dos vidrios fluoruros típicos, uno basado en  $ZrF_4$ , ZBLA, y uno basado en  $InF_3$ , BIZYT. Los mecanismos de absorción intrínsecos, ancho de banda, absorción multifonón y dispersión Rayleigh, han sido considerados.

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. Los picos de emisión de los iones tierras raras en vidrios fluoruros no difieren de los que aparecen en un cristal [44–47].

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 presentan un comportamiento no exponencial [48].

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

$$\eta = \frac{W_R}{(W_R + W_{MP} + W_{ET})} \quad (2.3)$$

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 (caso ideal de máxima eficiencia).

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

$$W_{MP} = C e^{-a\Delta E} \quad (2.4)$$

Donde  $C$  y  $a$  son constantes para una matriz dada, y  $\Delta E$  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 multifonón 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. Esta característica se debe al modo de vibración fundamental de la matriz [49].

Como se aprecia en la tabla 2.1, en vidrios fluorozirconados, las energías fonónicas son menores de  $550 \text{ cm}^{-1}$ , comparadas con  $1100 \text{ cm}^{-1}$  en silicatos. Los vidrios fluorindatos, presentan una frecuencia fonónica relativamente baja, alrededor de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , Es evidente la necesidad de buscar mecanismos que permitan reducir la frecuencia fonónica de estos materiales .

Tabla 2.1: Energías fonónicas de diferentes familias de vidrios

Familia de Vidrios	Frecuencia Fonónica [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$R_e(\text{cm})$
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

Por estas razones se hace indispensable cambiar el ambiente local del ion tierra rara, de tal manera que pueda reducirse la frecuencia fonónica del arreglo mediante un tratamiento térmico, que permita el crecimiento de nanocristales alrededor del ion tierra rara; pero sin sacrificar del todo las propiedades de las estructuras vítreas con base en silicio (solución híbrida ya mencionada).

## 2.3 las Tierras Raras

Los elementos que pertenecen a las series de los lantánidos: desde el Lantano (57) hasta el Lutecio (71), además del Escandio y el Itrio, son denominados, Tierras Raras. En esta clasificación no se consideran la serie de los actínidos: desde el Actinio (87) hasta el Lawrencio (103). 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.

### 2.3.1. Espectroscopía 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 [50], 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.

La dificultad para estimar las intensidades de las transiciones de dipolo eléctrico restringió los trabajos teóricos sobre las intensidades de las líneas de absorción en los iones lantánidos; debido a que ellas aparecen de la mezcla de la configuración  $4f^N$  y otra de paridad opuesta. Para realizar el cálculo en ese sentido, es necesario conocer, además de las energías, las funciones propias de la configuración  $4f^{N-1}5d$  y el potencial cristalino al cual se le atribuye dicha mezcla (perturbaciones).

Los iones lantánidos se caracterizan por la estructura electrónica del Xenon:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ , con la capa  $4f$  parcialmente llena, es decir  $[Xe]4f^N 5d^0 6s^2$ , ver tabla 2.2.

Tabla 2.2: Configuración electrónica de las tierras raras.

Z	Elemento	Símbolo	Configuración Fundamental Lantánido Neutro	Configuración Fundamental Lantánido Triplemente Ionizado	Estado de Oxidación
57	Lantano	<i>La</i>	$4f^0 5d 6s^2$	$4f^0$	
58	Cerio	<i>Ce</i>	$4f^2 6s^2$	$4f^1$	3.4
59	Praseodimio	<i>Pr</i>	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	3.4
60	Neodimio	<i>Nd</i>	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	3
61	Prometio	<i>Pm</i>	$4f^5 6s^2$	$4f^4$	3
62	Samario	<i>Sm</i>	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	2.3
63	Europio	<i>Eu</i>	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	2.3
64	Gadolinio	<i>Gd</i>	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^7$	3
65	Terbio	<i>Tb</i>	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	3.4
66	Disproseo	<i>Dy</i>	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	3
67	Holmio	<i>Ho</i>	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	3
68	Erbio	<i>Er</i>	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	3
69	Tulio	<i>Tm</i>	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	2.3
70	Yterbio	<i>Yb</i>	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	2.3
71	Lutecio	<i>Lu</i>	$4f^{14} 5d 6s^2$	$4f^{14}$	3

La tabla 2.2 muestra la forma en la cual se realiza el llenado de los electrones de la configuración  $4f^N$ , cuyo orden es ascendente comenzando por el lantano hasta llegar al lutecio.

El estado de oxidación tripositivo característico de las tierras raras hace posible explicar las propiedades químicas presentes en este ion.

Los electrones de las configuraciones más externas son los que participan de los enlaces. Además las configuraciones  $5s$  y  $5p$  actúan como blindaje de la capa  $4f$ , favoreciendo que la interacción de los electrones internos ubicados en ella con el medio sea muy débil. Esta es la propiedad más importante de estos elementos, trayendo como consecuencia una serie de líneas (figura 2.5).

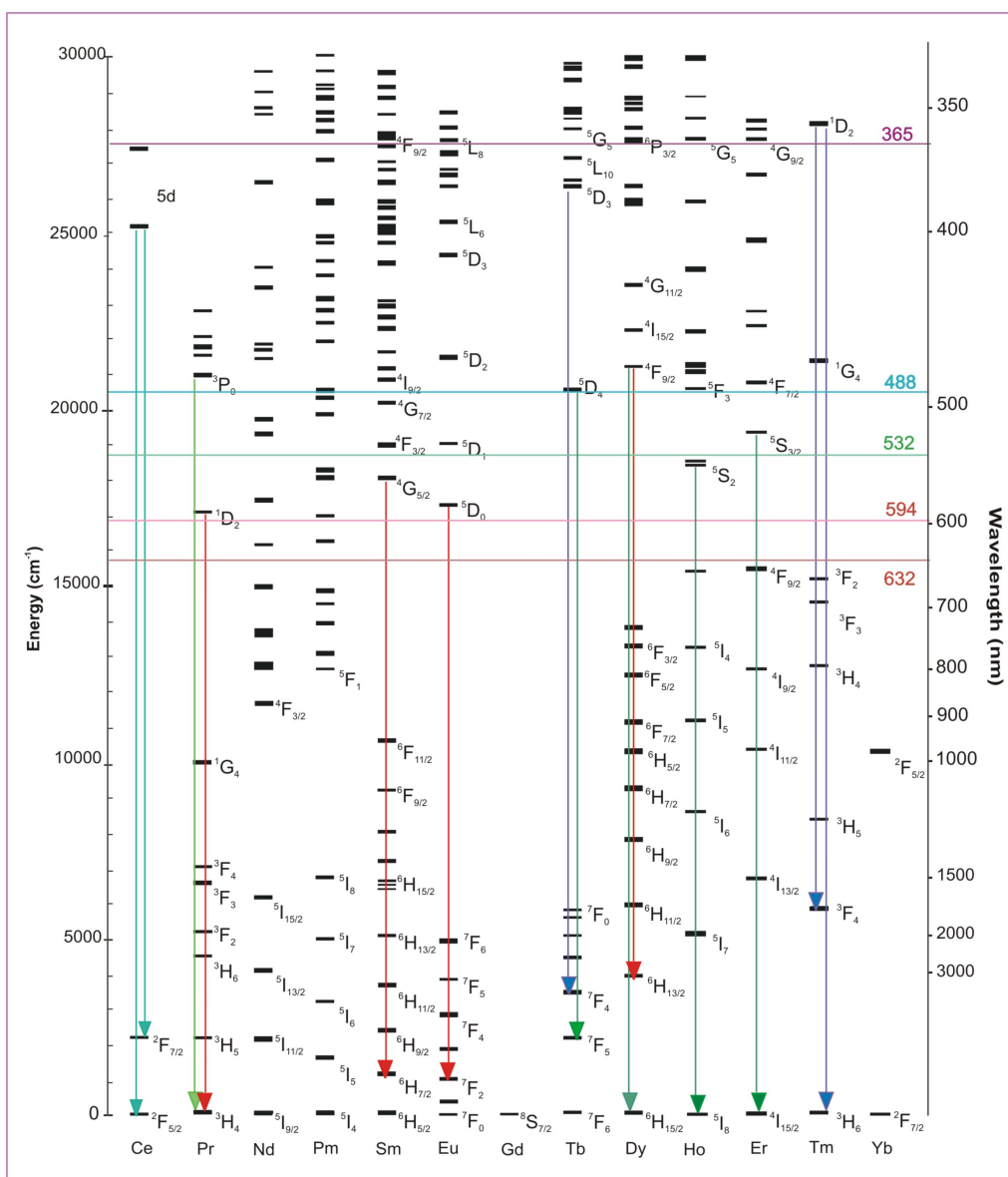


Figura 2.5: Esquema de niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes.

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.

Como se observa en la figura 2.6. Las líneas espectrales de las tierras raras surgen de las transiciones entre los niveles de la configuración  $4f^n$  y las posiciones de los niveles están determinadas por [51]

1. La interacción Coulombiana entre los electrones.
2. El acoplamiento spin-orbita.
3. El campo eléctrico cristalino.

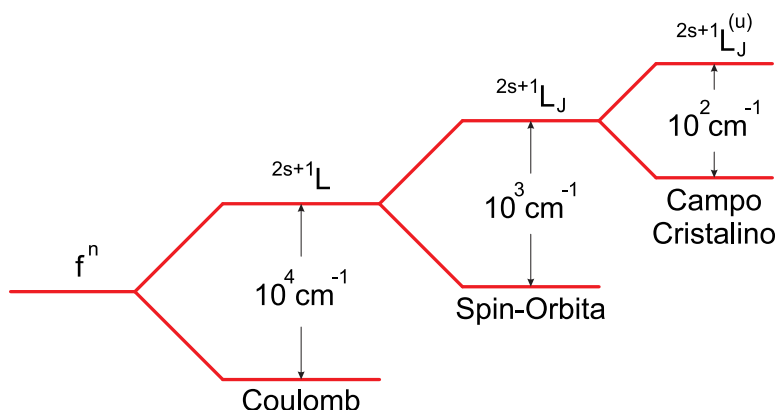


Figura 2.6: Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido a las diferentes interacciones.

### 2.3.2. Ion Tierra Rara: $Dy^{3+}$

En la figura 2.7 se aprecia el esquema de niveles de energía para el ion  $Dy^{3+}$ . Es importante notar la riqueza en cuanto a las posibles transiciones que pueden tener lugar desde cualquiera de los niveles en la región comprendida entre el estado base y niveles situados alrededor de  $23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . En esta región se ha reportado transiciones con emisiones en el infrarrojo cerca de  $1.3 \mu\text{m}$  [13–18].

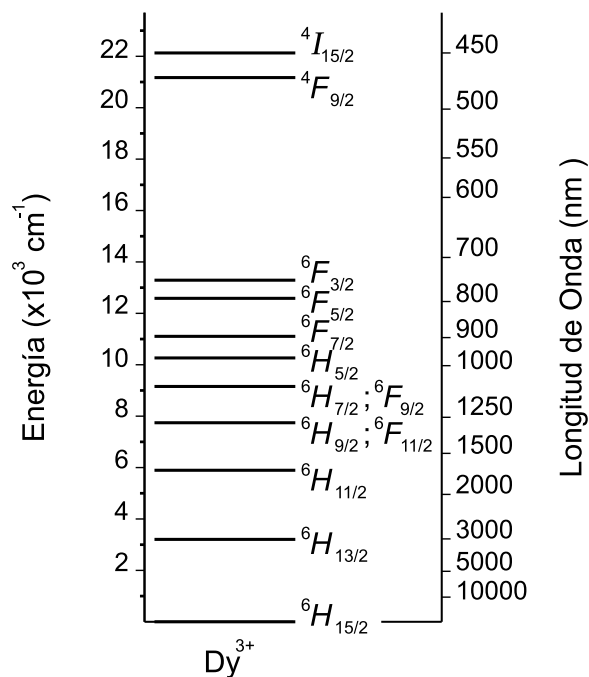


Figura 2.7: Esquema de niveles de energía del ion  $Dy^{3+}$ .

Es necesario destacar la importancia que tiene utilizar iones tierras raras como dopantes en matrices vítreas de baja energía fonónica debido a sus múltiples aplicaciones [1–9]. Es por esta razón que se hace indispensable elegir de manera apropiada los iones tierras raras y las matrices vítreas que serán utilizadas para lograr un buen resultado en los procesos que permitan mejorar la eficiencia.

Entre las tierras raras, en el caso particular de los lantánidos, el  $Dy^{3+}$  aparece como un ion importante en el universo de aplicaciones tecnológicas, dadas sus excelentes propiedades ópticas, principalmente en la región del infrarrojo medio, su amplia sección transversal de absorción, aunque sus niveles de energía pueden ser afectados por relaciones multifonón [13–16, 52]. Este “inconveniente”, puede ser superado modificando el ambiente local de dicho ion, mediante el tratamiento térmico; induciendo la formación de micro o nanocristales alrededor del ion, permitiendo de esta manera reducir la frecuencia fonónica del material [53].

Es indispensable estudiar la influencia del tratamiento térmico en el ambiente local de los iones tierras raras, para obtener los valores óptimos de la intensidad emitida.

Dentro del gran conjunto de matrices vítreas a utilizar, las matrices alumino-silicatas presentan las características adecuadas para el alojamiento de los iones tierras raras de manera que, en el proceso de bombeo, su interacción con la radiación sea mínima [8–10]. Estos vidrios presentan un gran potencial de aplicaciones ópticas, es el caso de la región infrarroja, para fibra óptica en telecomunicaciones, sensores de fibra óptica, instrumentación infrarroja, y en la medicina (láser quirúrgico) [1–13].

La composición más estable para estos vidrios se basa en los siguientes compuestos:  $SiO_2-Al_2O_3-CdF_2-PbF_2-ZnF_2-xMF_3$ , donde  $M$  es la tierra rara usada como dopante y  $x$  su concentración en mol %.

## 2.4 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 [1, 2].

La teoría de Judd-Ofelt es utilizada para evaluar las características radiativas de los iones trivalentes tierras raras en diversas matrices [4–10]. En esta investigación, solamente se incluyen las principales fórmulas obtenidas a partir de esta teoría.

En las ecuaciones (2.5) y (2.6), se presentan las expresiones correspondientes a la fuerza de oscilador experimental ( $f_{exp}$ ) y calculada ( $f_{cal}$ ), respectivamente.

La fuerza de oscilador es la razón entre la intensidad real o emitida por un electrón en una línea espectral y la radiada por un electrón oscilando armónicamente en tres dimensiones. Su definición implica que es un parámetro adimensional, positivo y menor o igual a uno, sirviendo de factor de comparación para analizar las intensidades de las diferentes líneas del espectro óptico de algún elemento en particular.

Una de las características más importantes de la fuerza de oscilador es que cumple con la regla de Bethe  $\sum_n f_n = 1$  [54]. De lo anterior, se puede decir que el significado físico de la fuerza de oscilador es la probabilidad de transición de los electrones entre dos estados.

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.5)$$

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \frac{\nu}{(2J+1)} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + n S_{DM} \right] \quad (2.6)$$

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; el significado físico de  $\alpha(\nu)$  en la integral hace referencia a la energía absorbida en cada una de las transiciones (también llamado densidad óptica: absorción de un elemento óptico por unidad de distancia, para una frecuencia dada),  $n$  es el índice de refracción,  $\nu$  es la frecuencia de la transición,  $J$  es el número cuántico del estado base de la transición.

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

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

$$\delta_{rms} = \left( \sum_{i=1}^n \frac{(f_{exp} - f_{cal})^2}{n - p} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Donde  $n$  es el número de transiciones tenidas en cuenta en los cálculos, y  $p$  es el número de parámetros ajustables [56].

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

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(\Delta E)^3}{(2J+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (2.8)$$

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

$$\tau_R = \left( \sum_{J'} A_{JJ'} \right)^{-1} \quad (2.9)$$

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

$$\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta \lambda_{eff}} A(aJ \rightarrow bJ') \quad (2.10)$$

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

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (2.11)$$

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.

## 2.5 Termodinámica de Vitricación y Cristalización

### 2.5.1. Teorías de la Transición Vítreas

Una revisión de las teorías acerca de la transición vítreas realizada por M. El Souaidi [57], permite explorar algunos de los principales caminos que puede experimentar el material durante su formación.

Dos de las teorías propuestas para explicar la transición vítreas que tienen en cuenta el comportamiento de la viscosidad son:

- a) Teoría del volumen libre de Turnbull y Cohen.
- b) Teoría de las relajaciones cooperativas de Adam y Gibbs.

#### 2.5.1.1. Teoría del Volumen Libre

Al hablar de la transición vítreas se supone segura la existencia de un sólido no-cristalino en estado desordenado, definido de una manera única y caracterizado por las relaciones volumen específico-temperatura o energía-temperatura y que es metaestable, siendo el cristal la estructura de equilibrio estable.

Este sólido no-cristalino se obtiene, según Fox y Flory (1954) [58], debido al decremento de volumen libre que experimenta el líquido al reducirse la temperatura hasta la transición vítreas. Si se admite que el volumen libre rige la viscosidad, Williams, Landely y Ferry (Quintas et al., 2006) [59] han podido mostrar que la fluidez  $\phi$  (inversa de

la viscosidad,  $\eta = 1/\phi$ ) obedece, en la región de la transición vítrea, a la ecuación de Doolittle establecida empíricamente  $\phi = A \exp[-(q v_0/v_f)]$ .

Donde  $q$  es una constante cercana a uno;  $v_0$  es el volumen molecular y  $v_f$  es el volumen libre definido por  $v_f = \bar{v} - v_0$ , con  $\bar{v}$  el volumen específico.

Cohen y Turnbull (1961) [60] han establecido una relación para el coeficiente de difusión que es del mismo tipo que la ecuación de Doolittle. Consideran específicamente un sistema de moléculas desplazándose con una velocidad  $\mu'$  dada por la teoría cinética de los gases, pero con el movimiento restringido de cada molécula a la celda definida por las moléculas más próximas vecinas.

Aleatoriamente, gracias a fluctuaciones, una celda puede disponer de un espacio suficientemente grande para permitir a la molécula que ocupa dicha celda saltar a una celda contigua. Tal desplazamiento da lugar a un movimiento de difusión solamente si otra molécula salta dentro de la celda antes que la primera vuelva a su posición original. Se considera que el movimiento de difusión proviene del espacio libre excedentario (o volumen libre) presente en el líquido.

### 2.5.1.2. Teoría de las Relaciones Cooperativas

Para dar una interpretación al concepto de volumen libre, debe observarse en términos de la estructura interna de las moléculas así como de las interacciones intramoleculares e intermoleculares. Las investigaciones de Gibbs (1958) y Adam (1965) [61, 62] con base en la mecánica estadística, lograron relacionar las propiedades de relajación de los líquidos formadores de vidrio, tomando en consideración la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y el calor específico del líquido y del vidrio. Partiendo del hecho que  $T_g$  es la temperatura por encima de la cual los tiempos de relajación molecular son muy cortos comparados con las medidas experimentales. Por el contrario, por debajo de  $T_g$ , los tiempos son muy largos. Por consiguiente, el aumento en el tiempo de relajación está relacionado con la disminución del número de configuraciones accesibles al sistema en el espacio físico. Como resultado, aparece una entropía excedentaria alrededor del valor  $T_g$ . Gibbs y colaboradores han intentado resolver la paradoja de Kauzmann [63] mostrando la existencia de una transición de segundo orden a una temperatura  $T_2$  para la cual la entropía de configuración se anula. Para temperaturas superiores a  $T_2$  dicha entropía tiene valores positivos, mientras que para temperaturas inferiores a  $T_2$  se anula en vez de tomar valores negativos. Según Gibbs, las propiedades de transporte

en líquidos, difusión y viscosidad, son manifestaciones de los movimientos cooperativos de los átomos o moléculas. Para cierta temperatura  $T$  existe un tamaño mínimo de cierta región del espacio de fases accesible a movimientos cooperativos que conduzcan a una configuración diferente del sistema bajo el efecto de una fluctuación de energía o entalpía. La probabilidad de transición hacia una nueva configuración para un sistema que contenga  $z$  moléculas, bajo consideraciones de la mecánica estadística, está dada por  $W(T) = Ae^{(-z\Delta\mu/KT)}$ .

Donde  $A$  es un factor de frecuencia, y  $\Delta\mu$  es el cambio en la energía potencial por molécula. Para que exista un cambio en la configuración debe existir un tamaño mínimo  $z^*$ . Únicamente los embriones que contienen al menos  $z^*$  moléculas tienen probabilidades de transición no nulas. La probabilidad de transición media tiene la forma:

$$\overline{W(T)} = \bar{A}e^{(-z^*\Delta\mu/KT)}.$$

Donde  $\bar{A}$  es el nuevo factor de frecuencia, aproximadamente independiente de la temperatura. Esto significa que la mayoría de las transiciones se producen cuando el tamaño es ligeramente superior a  $z^*$ . Este tamaño crítico se relaciona con la entropía molar de configuración  $S_c$  del sistema mediante la expresión  $z^* = N\frac{S_c^*}{S_c}$ .

Donde  $N$  es el número de Avogadro y  $S_c^*$  es la entropía crítica de configuración, la cual no puede ser menor que  $k\ln(2)$ , porque deben existir al menos dos configuraciones para  $z^*$ . Por consiguiente, la probabilidad de transición toma la forma  $\overline{W(T)} = \bar{A}e^{(C/TS_c)}$ , donde  $C$  es constante.

Esta expresión muestra en forma explícita la dependencia de  $W(T)$  con la entropía configuracional del líquido formador de vidrio. Puede observarse que si  $C$  es diferente de cero, el sistema no puede alcanzar una situación en la que  $S_c(T) = 0$ , partiendo del estado líquido a una temperatura superior a  $T$  mediante enfriamiento. Del mismo modo, la temperatura  $T_g$  experimental siempre es mayor al valor teórico  $T_2$  de la transición de segundo orden. La diferencia  $T_g - T_2$  crece proporcional al valor de  $C$ , dicho de otra forma, conforme  $\Delta\mu$  lo hace. Se puede concluir que los vidrios reales tienen una entropía configuracional residual a una temperatura  $T_g$ , la cual depende de la oposición que muestra la estructura al cambio de configuración del material [57].

### 2.5.2. Medidas de la Capacidad Calorífica, la Entalpía y la Entropía

En los sistemas típicos de calcogenuros formadores de vidrio, la diferencia de capacidad calorífica entre el líquido y el vidrio,  $\Delta C_P$ , está siempre entre  $R$  y  $3R$  mientras que la capacidad calorífica del vidrio a temperaturas inferiores a  $T_g$  es casi igual a la del cristal. Puesto que el vidrio puede considerarse una fase metastable, si se conocen los valores de la capacidad calorífica del líquido sub-enfriado y de la entalpía y la entropía, se pueden evaluar los valores de dichas magnitudes para el vidrio. Pero hay contribuciones cinéticas y termodinámicas a los valores de la capacidad calorífica en el rango de la transformación vítrea porque si  $T > T_g$  (rango del líquido sub-enfriado) se pueden explorar todas las configuraciones posibles en el espacio de las fases mientras que para  $T < T_g$  el líquido se congela cinéticamente y solo tiene posibilidad de adquirir las configuraciones accesibles a una región restringida del espacio de fase (puede relajar solo hacia un mínimo local de la energía del sistema). Así la noción de congelación de las configuraciones, es intrínseca a la ocurrencia del estado vítreo. Como consecuencia, la capacidad calorífica, la entropía o cualquier otra cantidad termodinámica está mal definida a través de la transición vítrea: depende del tratamiento térmico que recibe el sistema en el momento de pasar por la región de transformación. Esta es la razón por la que se ha introducido el concepto del vidrio ideal. [19].

Se puede decir que en el arreglo vítreo oxifluoruro (matriz) las cantidades termodinámicas anteriormente descritas dependerán, en forma directa de la manera como el vidrio se formó, así, las llamadas configuraciones de formación vítrea dependerán de las condiciones de calentamiento, para el fundido; asociadas con los intervalos de temperatura y el tiempo de duración o permanencia de la muestra en cada uno de ellos.

Por otra parte, la llamada congelación de las configuraciones, dependerá en este caso de las condiciones de enfriamiento del líquido, particularmente en el proceso de vertido, teniendo como base el entorno atmosférico, humedad, temperatura ambiente, precalentamiento del molde; esto último para evitar efectos catastróficos en el material debido al choque térmico.

Otro aspecto importante, es el referente al proceso de recocido fundamental en el proceso de conformación de la estructura final, en el sentido de aliviar tensiones en el material. Este aspecto clave se asocia a la tasa de enfriamiento, relativamente lenta para el caso de las matrices vítreas oxifluoruradas utilizadas en este trabajo, dado que ellas tienen

una fuerte tendencia a la cristalización. Por esta razón la tasa de enfriamiento en el recocido se llevó a cabo en intervalos de 1°C cada 3 min. De esta manera el acabado final estructural será lo más estable posible.

Las condiciones anteriores permiten prevenir efectos contraproducentes desde el punto de vista mecánico como una posible fragilidad y tendencia a la fatiga.

### 2.5.3. Termodinámica de los Vidrios

Un líquido que se ha ido sub-enfriando a una temperatura entre el punto de fusión y la transición vítrea está en un estado de equilibrio metastable. En la mayoría de las experiencias, este estado es independiente de la historia térmica previa, por la que está definido en cuanto a las variables termodinámicas usuales de estado. El problema se encuentra en que la transición vítrea es un proceso irreversible. Por debajo de la transición vítrea, el sistema puede ser considerado aún, un estado metastable, pero en la transición hay una variación de entropía. En general el cambio de la entropía puede separarse en dos términos:

$$dS = d_m S + d_i S \quad (2.12)$$

donde  $d_m S = C_{p,app} dT/T$ , es el cambio de entropía debido al intercambio de calor con el ambiente; y  $d_i S (\geq 0)$  es la producción de entropía en el proceso diferencial. [19]

#### 2.5.3.1. Vidrio ideal

La capacidad calorífica aparente está definida por la relación

$$dQ = C_{p,app} dT \quad (2.13)$$

Donde  $dQ$  es el intercambio de calor con el ambiente cuando la temperatura del sistema pasa de  $T$  a  $T + dT$  a presión constante. Se define un vidrio ideal como aquel que tiene una producción de entropía nula al atravesar la transición vítrea (con  $T_g = T_s$ ) y, además, tiene una capacidad calorífica igual a la de la mezcla de las fases cristalinas estables:

$$Si \quad T > T_s \quad C_{p,app} = C_{p, liquido} (T) \quad (2.14)$$

$$Si \quad T < T_s \quad C_{p,app} = C_{p, cristal} (T) \quad (2.15)$$

La temperatura isentrópica  $T_s$  está definida como:

$$S^{liquido}(T_s) = S^{cristal}(T_s) \quad (2.16)$$

Si  $\Delta C_p$  es constante en el rango de temperaturas  $T_s < T < T_m$  entonces el valor de  $T_s$  es:

$$T_s = T_m \exp(-\Delta S_m / \Delta C_p) \quad (2.17)$$

donde  $\Delta S_m$  es la entropía de fusión.

A pesar de que la transición vítrea es un proceso irreversible. Un tratamiento térmico posterior a la formación vítrea puede realizarse. No con el objetivo de retornar a algún estado de configuración amorfa diferente y más apropiado desde el punto de vista de ganancia en producción de entropía nula que acerque el sistema al llamado vidrio ideal; sino permitir, dadas las cualidades de agente nucleador de las tierras raras, el crecimiento de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico alrededor del ion  $Dy^{3+}$  utilizado como dopante en la matriz vítrea oxifluorura.

Por lo tanto, es necesario darle una visión desde una perspectiva cinética asociada con el vidrio.

### 2.5.3.2. Tratamiento cinético del Vidrio

El tratamiento termodinámico de los materiales vítreos es muy complicado, porque el estado vítreo no es siempre metastable sino también, a veces, es un estado inestable. Según Angell (1988) [64], los vidrios pueden ser clasificados por la viscosidad del líquido sub-enfriado en dos categorías: *vidrios fuertes* o bien *vidrios frágiles*. Estos nombres se refieren al orden de estabilidad a cierto alcance en el líquido que se traduce en una variación de la viscosidad con la temperatura, desde la transición vítrea hasta la fusión. Los vidrios fuertes son aquellos que tienen un comportamiento del tipo Arrhenius del líquido sub-enfriado, mientras que, los frágiles lo tienen del tipo V-F-T (relación de Vogel-Flucher-Tammann).

Se pueden considerar dos tipos de inestabilidad estructural de las aleaciones vítreas:

1. inestabilidad frente a la relajación dentro del estado amorfo, con un tiempo típico de la relajación  $\tau_{in}$ .

2. inestabilidad frente a la relajación desde el estado amorfo hasta el estado cristalino, con un tiempo típico de relajación  $\tau_{out}$ .

En la mayoría de los vidrios,  $\tau_{out} \gg \tau_{im}$ . De cualquier modo, hay clases importantes de vidrios, por ejemplo, la mayoría de los vidrios metálicos, donde  $\tau_{out} \ll \tau_{im}$ . Esta es una de las razones, de la incapacidad de observar la transición vítrea en esta clase de vidrios [19].

Es importante tener presente que las condiciones de inestabilidad anteriormente descritas se encuentran íntimamente asociadas a la interacción entre los componentes utilizados en la formación de la estructura vítrea principalmente el Oxígeno, el cual interactúa de manera directa con el Silicio y el Aluminio; y el Fluor con el Cadmio, Plomo, Zinc y fundamentalmente con el ion tierra rara  $Dy^{3+}$  utilizado como dopante.

### 2.5.3.3. Relajación

El proceso de relajación dentro de la fase amorfa tiene varios rasgos característicos:

- I) No son de tipo Arrhenius en su dependencia con la temperatura.
- II) No son de tipo exponencial en su dependencia temporal.
- III) No son de tipo lineal en su dependencia estructural (Hodge 1994) [65].

Una manifestación de los procesos de relajación se obtiene en los experimentos donde la temperatura cambia continuamente a través de la transición vítrea. Por ejemplo, a una velocidad constante, realizando medidas de la capacidad calorífica aparente usando medidas de DSC.

En el calentamiento y en el enfriamiento continuo de los vidrios en la región de la transición vítrea, se observa una histéresis, tal como muestra la figura 2.8.

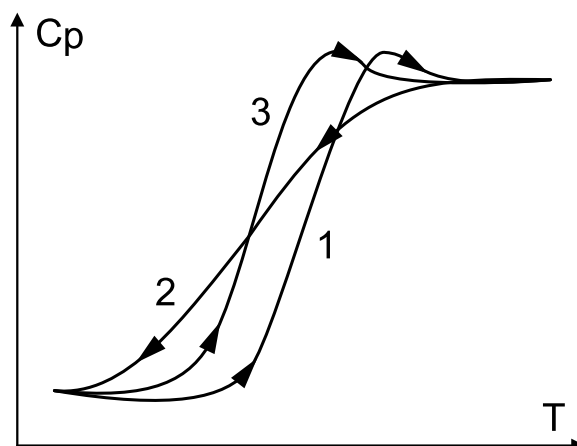


Figura 2.8: Histéresis de las curvas cíclicas de la capacidad calorífica aparente,  $C_{p,app}$ , alrededor de la transición vítrea. Valores de  $C_{p,app}$  obtenidos por calentamiento de una muestra recién preparada (1), enfriada (2), y calentada por segunda vez (3).

A veces cuando se calienta la muestra se observa un pico en los valores de  $C_{p,app}$  para temperaturas del orden de  $T_g$ . Este mismo pico está ausente en el caso del enfriamiento. Así, el DSC es una técnica muy importante para el estudio de la relajación estructural de las muestras, ya que se pueden analizar los intercambios de calor durante un proceso de calentamiento, tanto para muestras recién preparadas, como para aquellas que han sufrido un tratamiento térmico que propicie la relajación del vidrio (Bergman et al. 1984, Clavaguera-Mora 1989) [66,67].

La representación de la figura 2.9 muestra la variación de la entalpía,  $H$ , de un material durante su enfriamiento a presión constante. Cambios similares se observan en otras propiedades termodinámicas extensivas como el volumen,  $V$ , o la entropía,  $S$ . Si las condiciones experimentales del enfriamiento permiten al material cristalizar a la temperatura de fusión  $T_m$ , entonces se observa un cambio brusco del valor de la entalpía a  $T_m$ . Por el contrario, si la velocidad del enfriamiento es suficientemente alta como para evitar la cristalización del material, entonces el valor en el punto de fusión,  $A$ , la entalpía sigue de manera continua su descenso, y el material se transforma en un líquido sub-enfriado (en estado metastable) hasta alcanzar la transición vítrea en el punto  $B$  [17].

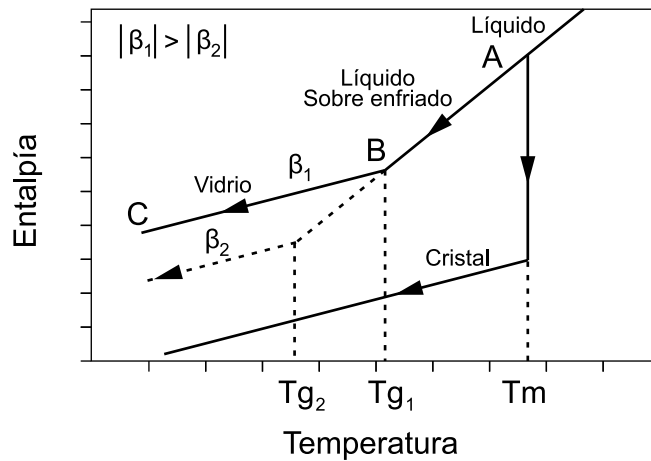


Figura 2.9: Variación de la entalpía en función de la temperatura durante el proceso de enfriamiento de un material a presión constante [56]

El efecto de la velocidad de enfriamiento en la entalpía, se traduce en un cambio en la posición de la zona correspondiente a la transición vítrea. A medida que la velocidad de enfriamiento  $\beta$  es menor, la temperatura de la transición vítrea,  $T_g$ , es inferior. Así la línea discontinua de la figura 2.9 implica un proceso de enfriamiento más lento que aquel que corresponde a la línea continua. De esta forma, se pueden obtener vidrios diferentes para las mismas condiciones de presión y de temperatura, lo que muestra el carácter no ergódico del estado vítreo (Clavaguera-Mora 1996) [68].

Por lo anterior, el uso de la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC es fundamental dada la dependencia de la entalpía con el posicionamiento de la zona correspondiente a la transición vítrea y a la zona de cristalización. Con el objetivo de que la temperatura de transición vítrea sea mayor la velocidad de enfriamiento debe ser lo suficientemente lenta con el ánimo de ganar estabilidad en el material ante cambios bruscos atmosféricos y del entorno en el cual se pretenda utilizar.

Así el intervalo de estabilidad térmica permitió elegir una temperatura de  $230^\circ\text{C}$  para el tratamiento térmico post-vitrificación, ya que esta temperatura se encuentra relativamente alejada de la temperatura de transición vítrea y un poco más cercana a la de cristalización, pensando en el objetivo fundamental del crecimiento de estructuras nano cristalinas dentro del material vítreo, solución propuesta en los trabajos de Wang y Ohwaki [6], y Tick [8] y sus colaboradores; quienes se convirtieron en pioneros en esta línea de investigación; el primero con los vidrios nano-estructurados conteniendo cristales oxifluoruros, y el segundo, con una solución híbrida, adicionando fluoruros

y otros elementos como Itrio, Gadolinio, y Lutecio, para inducir en vidrios aluminosilicatos la formación de nano-cristales fluoruros en los cuales las tierras raras tienden a localizarse [1,6].

#### 2.5.4. Interpretación del Análisis Calorimétrico de la Cristalización

##### 2.5.4.1. Mecanismos de la Cristalización:

La cristalización de una fase homogénea desordenada, líquida o vítrea, no es una transformación que se produce instantáneamente en el seno de todo el volumen de la muestra, sino que empieza en ciertas zonas distribuidas aleatoriamente y va progresando hasta alcanzar, bajo condiciones adecuadas, toda la masa de la muestra. Se distinguen dos etapas para la cristalización: germinación y crecimiento cristalino. [19].

**2.5.4.1.1. Germinación (nucleación).** En esta etapa se forman embriones que pueden servir como centros de nucleación y desarrollo de las regiones ordenadas. Estos embriones, que van creciendo y/o decreciendo debido a la agitación térmica tienen en un instante de tiempo determinados tamaños diversos. Se encuentra, a continuación, que para que un embrión pueda servir como germen de una nueva fase cristalina tiene que alcanzar un cierto tamaño crítico.

La germinación que se produce de una manera absolutamente aleatoria y homogénea a través de todo el sistema se llama una nucleación homogénea. Para que una nucleación así pueda tener lugar, todos los elementos del volumen de la fase amorfa tanto a nivel estructural, químico como energético deben ser idénticos a otros elementos del mismo volumen de la muestra. Esto solo es posible, si el volumen entero de la fase es químicamente homogéneo y no tiene imperfecciones estructurales.

En la práctica, esto es muy difícil de realizar, la superficie ya constituye una imperfección inevitable y también se puede añadir la presencia de partículas que representan impurezas. En este caso, la energía necesaria para la formación de un germen decrece en algunos sitios que constituyen centros de germinación preferencial. La germinación lleva en este caso el nombre de germinación heterogénea. Prácticamente es muy raro evitar que ocurra una nucleación heterogénea [19].

**2.5.4.1.2. Crecimiento Cristalino.** El embrión transformado en un germen crece por adición sucesiva de átomos procedentes de la fase líquida, lo que conduce a la formación de una partícula o grano cristalino que crece con una cierta velocidad dependiendo de la fase del entorno.

### 2.5.4.2. Condiciones Cinéticas Generales de Vitrificación

El número de los gérmenes producidos en la unidad de volumen y por unidad de tiempo,  $I$ , recibe el nombre de la frecuencia de germinación. En cambio la velocidad con la cual estas partículas crecen continuamente,  $U$ , se define también como la velocidad de crecimiento cristalino. Estos dos factores dependen de forma continua de la temperatura.

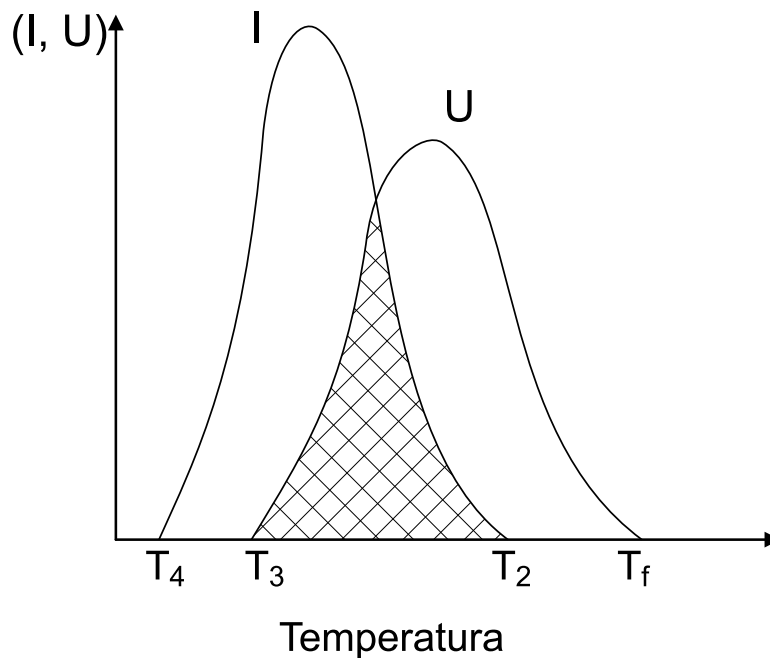


Figura 2.10: Variación de la frecuencia de nucleación  $I$ , y de la velocidad de crecimiento cristalino  $U$ , en función de la temperatura [56].

Para que un líquido pueda dar lugar a la formación a un vidrio por temple, se debe enfriar rápidamente para evitar la cristalización. En la figura 2.10 se han representado la frecuencia de nucleación  $I$  y la velocidad de crecimiento cristalino  $U$  en función de la temperatura. Se indican mediante una cuadrícula las zonas donde hay mayor probabilidad de ocurrencia simultánea de los dos fenómenos físicos.

Por encima de la temperatura de fusión  $T_f$ , el líquido constituye una fase estable. Cuando se enfría el líquido, éste entra en sub-fusión. El crecimiento puede producirse teóricamente entre  $T_f$  y  $T_3$ . Sin embargo, la formación de los gérmenes previos al crecimiento sólo se produce entre  $T_2$  y  $T_4$ . Así, la región crítica en la que la cristalización es más probable está comprendida entre  $T_2$  y  $T_3$ . Las posibilidades de cristalización dependen de la manera como las curvas se solapan la una con la otra.

Si el intervalo común  $T_2$ - $T_3$  es muy reducido en temperatura, entonces el sistema constituye un buen formador de vidrio: no se necesitan valores elevados de la velocidad de enfriamiento para que el sistema pase al estado vítreo. Si los valores de  $I$  y  $U$  son importantes los dos a la vez (recubrimiento total de las dos curvas) entonces la cristalización del sistema es inevitable.

Si en el intervalo  $T_2$ - $T_3$ ,  $I$  tiene valores bajos, pero  $U$  es importante, la cristalización podrá conducir a un número pequeño de cristales distribuidos en una fase vítreo. Pero si, al revés,  $I$  es importante mientras que  $U$  es reducido entonces obtendremos un material parcialmente cristalino cuyo tamaño de grano es pequeño.

#### 2.5.4.3. Transformaciones Reconstructivas

La transformación reconstructiva está relacionada con los sistemas que tienen muchos compuestos donde la cristalización implica a menudo la ruptura de enlaces y de los procesos de difusión a larga distancia. En este caso, una transformación reconstructiva es necesaria. En el caso de sílice por ejemplo, los enlaces  $Si-O$  deben ser rotos antes de una reagrupación estructural. Como esto debe sobrevenir igualmente en los procesos viscosos o de auto-difusión, la energía de activación de estos procesos podrá ser substituida por  $\Delta G'$  (barrera cinética de difusión a través de la intercara entre el germen y la matriz.) y así la fórmula de Stokes-Einstein será aplicable. Sin embargo en el caso de los cambios importantes de la composición, los procesos de difusión a larga distancia son necesarios para aportar hacia la intercara los elementos en la proporción requerida. En este caso, es la difusión de la especie menos móvil limita la velocidad y  $\Delta G'$  debe ser asimilada a la energía de activación del proceso de difusión de esta especie [19].

**2.5.4.4. Cinética del Crecimiento Cristalino**

Los gérmenes estables formados sea por una nucleación homogénea o heterogénea van creciendo a una velocidad que dependerá de una parte de la velocidad con la cual los átomos requeridos pueden difundir hacia la superficie del cristal y de otra parte también de la manera como ellos atraviesan la intercara. El crecimiento puede ser, o bien controlado por la intercara o por difusión. El primer caso se produce normalmente para los sistemas a un componente donde sólo es necesaria una reagrupación a corta distancia. El segundo se aplica sólo cuando la cristalización se acompaña de un cambio importante en composición, por ejemplo en el caso de los sistemas de muchos componentes.

## CAPÍTULO 3

---

---

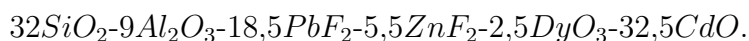
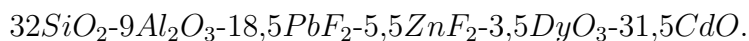
### DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

---

---

#### 3.1 Método de Preparación de las Muestras

Se fabricaron dos muestras vítreas oxifluoruras con las siguientes composiciones:



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, fusión, vertido, recocido y pulido; las cuales son descritas a continuación:

##### 3.1.1. 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.

Lo reactivos químicos utilizados son descritos en la tabla 3.1, donde se especifica el laboratorio proveedor y el grado de pureza de cada uno de ellos.

Tabla 3.1: Reactivos utilizados, porcentaje de pureza y laboratorio fabricante.

REACTIVO	PORCENTAJE DE PUREZA	LAB. PROOVEDOR
$SiO_2$	99.9 %	Aldrich Chem. Co
$Al_2O_3$	99.9 %	Aldrich Chem. Co
$PbF_2$	99 %	Aldrich Chem. Co
$ZnF_2$	99.9 %	Sigma-Aldrich
$DyO_3$	99.98 %	Sigma-Aldrich
$CdO$	99.9 %	Sigma-Aldrich

### 3.1.2. 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 3.2.

Tabla 3.2: Temperaturas de fusión y recocido de algunas matrices vítreas.

MATRIZ	ACRÓNIMO	$T_f(^{\circ}C)$	$T_r(^{\circ}C)$
Fluoroindata	IZSrBGaGdN	810	270
Fluoroplomada	PbGaCdIZnNGd	790	241
Fluoroaluminata	ACaYMgSrB	850	240
Fluorozirconada	ZBLAN	850	240
Fluorofosfada	PYBASCaMgN	950	280

### 3.1.3. 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  $T_g$  (250 °C para los oxifluoruros) con el ánimo de prevenir, tanto los choques térmicos, como la cristalización, esta última manifestada experimentalmente en la adherencia del material al molde.

### 3.1.4. 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  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 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.

### 3.1.5. 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.

## 3.2 Parámetros Físicos

Los parámetros físicos: densidad, índice de refracción, y camino óptico necesarios para los cálculos de los parámetros espectroscópicos a través de la teoría de Judd-Ofelt, son descritos a continuación, y sus valores respectivos, para las muestras fabricadas, son mostrados en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Densidad, camino óptico, e índice de refracción de todas las muestras con diferentes concentraciones de  $Dy^{3+}$ .

Muestra (mol %)	Densidad (gr/ml)	Camino óptico (mm)	Índice de refracción
$3.5Dy^{3+}$	6.080	1.963	1.655
$2.5Dy^{3+}$	6.085	1.536	1.652

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 ( $I$ ) 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.

### **3.3 Especificaciones Técnicas de los Equipos Utilizados**

#### **3.3.1. Espectrómetro de Absorción UV-Vis/NIR**

Los espectros de absorción UV-Vis/NIR, en el rango de 350-3200 nm, fueron tomados con un espectrofotómetro Cary 5000.

#### **3.3.2. Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC**

Los perfiles de calorimetría diferencial de barrido fueron tomados, en un rango de temperatura de 0°C a 450°C, con un instrumento DSC Q10 V9.9 Build 303, Module DSC Standard Cell FC a través del método de rampa, a una tasa de 10°C/min, en atmósfera de gas  $N_2$ .

#### **3.3.3. Difractómetro de Rayos X, DRX**

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci, con un filtro de  $Ni$ , radiación de  $CuK\alpha_1$ , con un voltaje aplicado de 40kV, 30mA de corriente en el ánodo, rendija de divergencia de 0.6mm, Rendijas Soller Primario 2.5°, Muestreo 0.01526 2theta, Rango de Medición 5°-70° 2theta, Detector Lineal LynxEye, tiempo de barrido a pasos, tiempo de muestreo 1s.

## CAPÍTULO 4

---

---

# ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

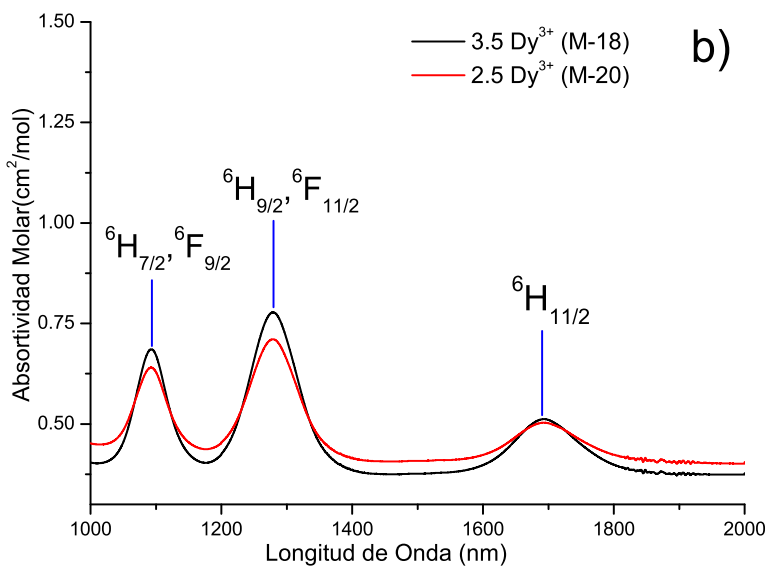
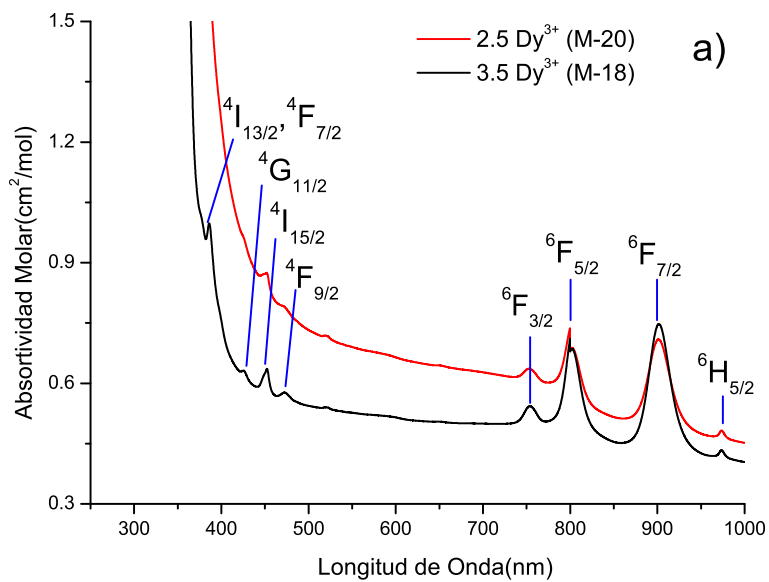
---

---

### 4.1 Análisis de Espectros de Absorción: $2,5Dy^{3+}(M-20)$ y $3,5Dy^{3+}(M-18)$

La figura 4.1 muestra la superposición de los espectros de absorción de las muestras cuyos contenidos del ion tierra rara dopante son  $2,5Dy^{3+}(M-20)$  y  $3,5Dy^{3+}(M-18)$ , respectivamente. Las posiciones de las bandas no varían respecto del mismo ion en otras matrices vítreas; esto se debe principalmente al blindaje que presentan las tierras raras en su configuración electrónica gracias a las capas 5s y 5p sobre la capa 4f [16–19].

Como se aprecia en la figura 4.1, la intensidad de las bandas de absorción aumenta de la muestra con  $2,5Dy^{3+}$  a la muestra con  $3,5Dy^{3+}$ . Este cambio se debe, principalmente, al efecto que tiene la concentración del ion tierra rara disprosio utilizado como dopante; este comportamiento se presenta en otras matrices dopadas con  $Dy^{3+}$  y con otros iones de las tierras raras [20–27]. De los espectros de absorción y empleando la teoría de Judd-Ofelt, se pueden calcular los parámetros espectroscópicos como la fuerza de oscilador, la probabilidad de decaimiento radiativo, los canales de relajación, el tiempo de vida media de los niveles de energía del ion tierra rara  $Dy^{3+}$ .



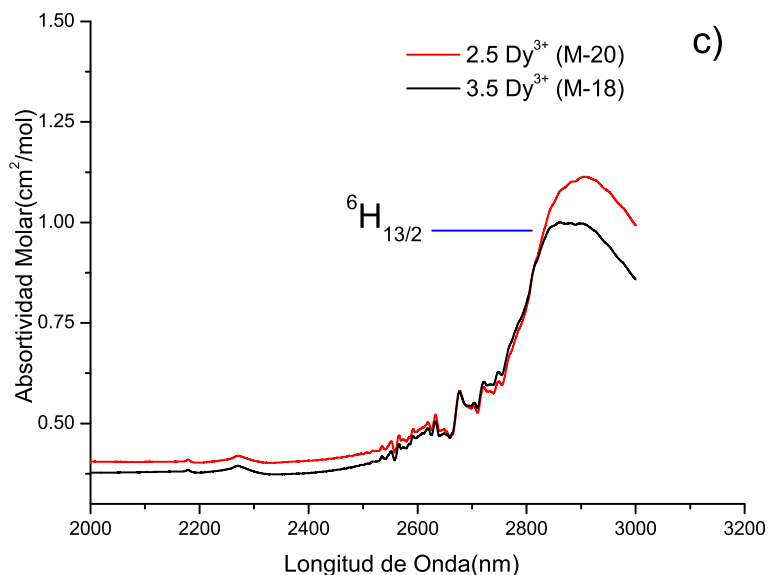


Figura 4.1: Superposición de los espectros de absorción de la muestra con  $2.5\text{Dy}^{3+}$  y  $3.5\text{Dy}^{3+}$  dopados en vidrios oxifluoruros en el rango de: a) 250 a 1000 nm, b) 1000 a 2000 nm, y c) 2000 a 3000 nm.

Estos parámetros permiten explorar las cualidades ópticas presentes en este material. Así, si una transición presenta una probabilidad de decaimiento radiativo alta y si el tiempo de vida asociado con el nivel de energía superior de tal transición también es alto, entonces son fuertes indicios en favor de catalogar a esta transición como candidata para la acción láser, como se evidencia en muchos otros trabajos con iones de las tierras raras en diferentes matrices [10–20].

A continuación se presenta la fuerza de oscilador experimental, obtenido del área bajo la curva de las bandas en los espectros de absorción; la fuerza de oscilador teórica, obtenida a partir de la teoría de Judd-Ofelt, en el cálculo de esta última se utilizaron los elementos de matriz al cuadrado referenciados, para una revisión más detallada de los mismos consultar el trabajo de Carnall [58]. En la tabla 4.1 se presentan los valores para las transiciones de mayor relevancia.

Tabla 4.1: Transiciones desde <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad  $\Omega\lambda$  con  $\lambda = 2, 4, 6$  para la muestra con Dy<sup>3+</sup> a 3,5mol %, también está incluido el *rms*.

Transición desde <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	Baricentro ( <i>cm</i> <sup>-1</sup> )	Parámetros de Intensidad	$F_{exp}(x10^{-6})$	$F_{cal}(x10^{-6})$
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> →	3517.41119		0.074879	0.079672
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> →	5908.07049		0.077528	0.0843143
<sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> ; <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> →	7817.38617		0.28604	0.284921
<sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> ; <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> →	9149.13083		0.18888	0.193654
<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> →	10269.0492		0.0020606	0.00057655
<sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> →	11086.4752		0.16153	0.166555
<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> →	12503.125		0.10319	0.0807274
<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub> →	13267.8772		0.016896	0.0151466
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> →	21146.1175		0.011536	0.013149
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> →	22104.33		0.029492	0.0299636
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> →	23468.6671		0.0067867	0.0042508
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> →	25853.1507		0.053589	0.0366175
$\delta_{rms}$		0.01014x10 <sup>-6</sup>		
$\Omega_2(cm^2)$		1.94x10 <sup>-21</sup>		
$\Omega_4(cm^2)$		1.18x10 <sup>-21</sup>		
$\Omega_6(cm^2)$		1.83x10 <sup>-21</sup>		

La tabla 4.1, contiene los valores de las fuerzas de oscilador experimental y teórica, incluyendo su respectivo valor r.m.s., y los parámetros de intensidad  $\Omega_\lambda$  con  $\lambda = 2, 4$  y 6 para las principales transiciones del ion tierra rara Dy<sup>3+</sup>, a una concentración de 3.5 % molar.

Los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$ , 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 [58] fueron nuevamente utilizados para los cálculos.

Tabla 4.2: Transiciones, valores de energía  $\Delta E$ , probabilidades de decaimiento radiativo  $A_{JJ'}$ , canales de relajación  $\beta_{JJ'}$ , y tiempos de vida radiativos,  $\tau_R$ ; para la muestra con Dy<sup>3+</sup> a 3,5% molar.

Transición		$\Delta E(cm^{-1})$	$A_{JJ'}(s^{-1})$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R(s)$
${}^6H_{13/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	3517	0.6564	1	1.52
${}^6H_{11/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	2391	0.1485	0.0704	0.47
	${}^6H_{15/2}$	5908	1.9604	0.9296	
${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	4300	2.2062	0.1573	0.07
	${}^6H_{15/2}$	7817	11.5974	0.8267	
${}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	5632	2.8787	0.2003	0.07
	${}^6H_{15/2}$	9149	10.7980	0.7514	
${}^6H_{5/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	6752	0.0132	0.2238	17.01
	${}^6H_{15/2}$	10269	0.0405	0.6890	
${}^6F_{7/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	7569	4.9596	0.2343	0.05
	${}^6H_{15/2}$	11086	13.6353	0.6442	
${}^6F_{5/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	8986	3.5667	0.2409	0.07
	${}^6H_{15/2}$	12503	8.4066	0.5679	
${}^6F_{3/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	13267	1.7759	0.5285	0.30
${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{11/2}$	15238	1.9542	0.1281	0.07
	${}^6H_{13/2}$	17629	2.5937	0.1700	
	${}^6H_{15/2}$	21146	3.9167	0.2568	
${}^4G_{11/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	19951	1.0951	0.1540	0.14
	${}^6H_{15/2}$	23468	1.5595	0.2193	
${}^4F_{7/2} \rightarrow$	${}^6F_{3/2}$	12586	7.5244	0.0882	0.01
	${}^6F_{5/2}$	13350	5.9864	0.0702	
	${}^6F_{7/2}$	14767	6.0766	0.0712	
	${}^6F_{5/2}$	15584	9.5226	0.1117	
	${}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2}$	16704	8.7951	0.1031	
	${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$	18036	8.8571	0.1039	
	${}^6H_{11/2}$	19945	9.9814	0.1170	
	${}^6H_{13/2}$	22336	12.0160	0.1409	
	${}^6H_{15/2}$	25853	16.3036	0.1912	

En la tabla 4.2, pueden apreciarse los parámetros espectroscópicos: probabilidad de decaimiento radiativo,  $A_{JJ'}$ , canales de relajación,  $\beta_{JJ'}$ , tiempos de vida radiativo,  $\tau_R$ , para cada una de las transiciones del ion Dy<sup>3+</sup> de la muestra 3.5% molar. Se debe hacer notar que las transiciones  ${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$  al estado base  ${}^6H_{15/2}$  presenta el valor más grande de  $A_{JJ'}$ , debido a que es una transición hipersensitiva. Adicionalmente, es importante destacar el tiempo de vida radiativo de la banda  ${}^6H_{5/2}$ , el cual hace de ella

candidata importante como transición laser.

La figura 4.1, muestra el espectro de absorción a temperatura ambiente de la muestra dopada con Dy<sup>3+</sup> con 3.5% molar, en vidrios oxifluoruros. Las transiciones al siguiente estado excitado <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> puede relacionarse con la termalización del gap de energía entre <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> y <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>, el cual se encuentra alrededor de los 3000cm<sup>-1</sup>. De ese espectro, las bandas asociadas a los niveles <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> (387 nm), <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> (427 nm), <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(452 nm), <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>(473 nm), <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub> (757 nm), <sup>6</sup>F<sub>5/2</sub> (806 nm), <sup>6</sup>F<sub>7/2</sub> (909 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> (980 nm), (<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>; <sup>6</sup>F<sub>9/2</sub>)(1098 nm), (<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>; <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub>)(1298 nm), <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (1709 nm), <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (2857 nm) están bien resueltas [45]. Se ha encontrado que la intensidad y posición de ciertas transiciones de los iones tierras raras son sensibles al ambiente alrededor del ion. Estas transiciones son llamadas Hipersensitivas [46]. Todas las transiciones hipersensitivas conocidas obedecen a las reglas de selección  $|\Delta S| = 0$ ,  $|\Delta L| \leq 2$ ,  $|\Delta J| \leq 2$  [46]. En el caso del ion Dy<sup>3+</sup>, la transición (<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>; <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub>) es hipersensitiva siendo esta más intensa que las otras transiciones [47]. De las bandas de absorción los parámetros espectroscópicos de Judd-Ofelt han sido calculados utilizando la densidad, el índice de refracción, el camino óptico y el baricentro, estos se observan en las tablas 4.2 y 4.3.

Tabla 4.3: Transiciones desde <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, baricentro de las bandas, fuerzas de oscilador experimental y calculada, parámetros de intensidad  $\Omega\lambda$  con  $\lambda = 2, 4, 6$  para la muestra con Dy<sup>3+</sup> a 2,5mol%, también está incluido el *rms*.

Transición desde <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	Baricentro (cm <sup>-1</sup> )		$F_{exp}(x10^{-6})$	$F_{cal}(x10^{-6})$
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> →	3494.30422		0.10963	0.33470064
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> →	5909.81627		0.088917	0.14500529
<sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> ; <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> →	7815.55295		0.36775	1.68005155
<sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> ; <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> →	9147.45743		0.22843	0.92643004
<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> →	10267.9951		0.0029869	0.00053843
<sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> →	11091.3933		0.17898	0.36945414
<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> →	12503.125		0.098249	0.07539843
<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub> →	13266.1175		0.018114	0.01414485
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> →	21141.6477		0.0076006	0.02726293
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> →	22104.33		0.032637	0.03801366
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> →	23468.6671		0.0037639	0.05387164
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> →	25866.526		0.050541	0.3165514
$\delta_{rms}$		0.51356x10 <sup>-6</sup>		
$\Omega_2(cm^2)$		8.17x10 <sup>-21</sup>		
$\Omega_4(cm^2)$		1.50x10 <sup>-20</sup>		
$\Omega_6(cm^2)$		1.71x10 <sup>-21</sup>		

La tabla 4.3, contiene los valores de las fuerzas de oscilador experimental y teórica, incluyendo su respectivo valor *r.m.s.*, y los parámetros de intensidad  $\Omega\lambda$  con  $\lambda = 2, 4,$  y 6 para las principales transiciones del ion tierra rara Dy<sup>3+</sup>, a una concentración de 2.5 % molar. Los parámetros de intensidad de Judd-Offelt  $\Omega\lambda$ , 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 4.4: Transiciones, valores de energía  $\Delta E$ , probabilidades de decaimiento radiativo  $A_{JJ'}$ , canales de relajación  $\beta_{JJ'}$ , y tiempos de vida radiativos,  $\tau_R$ ; para la muestra con Dy<sup>3+</sup> a 2,5 % molar.

Transición		$\Delta E(cm^{-1})$	$A_{JJ'}(s^{-1})$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R(s)$
${}^6H_{13/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	3517	0.6564	1	1.52
${}^6H_{11/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	2391	0.1485	0.0704	0.47
	${}^6H_{15/2}$	5908	1.9604	0.9296	
${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	4300	2.2062	0.1573	0.07
	${}^6H_{15/2}$	7817	11.5974	0.8267	
${}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	5632	2.8787	0.2003	0.07
	${}^6H_{15/2}$	9149	10.7980	0.7514	
${}^6H_{5/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	6752	0.0132	0.2238	17.01
${}^6F_{7/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	10269	0.0405	0.6890	
	${}^6H_{15/2}$	7569	4.9596	0.2343	0.05
${}^6F_{5/2} \rightarrow$	${}^6H_{13/2}$	11086	13.6353	0.6442	
	${}^6H_{15/2}$	8986	3.5667	0.2409	0.07
${}^6F_{3/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	12503	8.4066	0.5679	
${}^4F_{9/2} \rightarrow$	${}^6H_{11/2}$	13267	1.7759	0.5285	0.30
	${}^6H_{13/2}$	15238	1.9542	0.1281	0.07
	${}^6H_{15/2}$	17629	2.5937	0.1700	
${}^4I_{15/2} \rightarrow$	${}^6H_{11/2}$	21146	3.9167	0.2568	
	${}^6H_{13/2}$	19951	1.0951	0.1540	0.14
	${}^6H_{15/2}$	23468	1.5595	0.2193	
${}^4G_{11/2} \rightarrow$	${}^6F_{3/2}$	12586	7.5244	0.0882	0.01
	${}^6F_{5/2}$	13350	5.9864	0.0702	
	${}^6F_{7/2}$	14767	6.0766	0.0712	
	${}^6H_{5/2}$	15584	9.5226	0.1117	
	${}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2}$	16704	8.7951	0.1031	
	${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$	18036	8.8571	0.1039	
	${}^6H_{11/2}$	19945	9.9814	0.1170	
	${}^6H_{13/2}$	22336	12.0160	0.1409	
	${}^6H_{15/2}$	25853	16.3036	0.1912	

En la tabla 4.4, pueden apreciarse los parámetros espectroscópicos: probabilidad de decaimiento radiativo,  $A_{JJ'}$ , canales de relajación,  $\beta_{JJ'}$ , tiempos de vida radiativo,  $\tau_R$ ; para cada una de las transiciones del ion  $Dy^{3+}$  de la muestra 2.5 % molar. Se debe hacer notar que al igual que en la muestra con 3.5 % molar; las transiciones  ${}^6H_{9/2}$ ;  ${}^6F_{11/2}$  al estado base  ${}^6H_{15/2}$  presenta el valor más grande de  $A_{JJ'}$ , debido a que es una transición hipersensitiva. Adicionalmente, es importante destacar el tiempo de vida radiativo de la banda  ${}^6H_{5/2}$ , el cual hace de ella candidata importante como transición láser.

#### 4.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido. DSC. 3.5Dy<sup>3+</sup> (M-18)

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido, DSC, para la muestra 3.5Dy<sup>3+</sup>. El análisis de los resultados de esta prueba brinda información acerca del intervalo de estabilidad térmica de la muestra, entre la temperatura de transición vítrea y la de cristalización. De esta manera se puede sugerir un rango de temperatura adecuado para el tratamiento térmico, en el cual se espera el crecimiento de estructuras nanocristalinas alrededor del ion tierra rara.

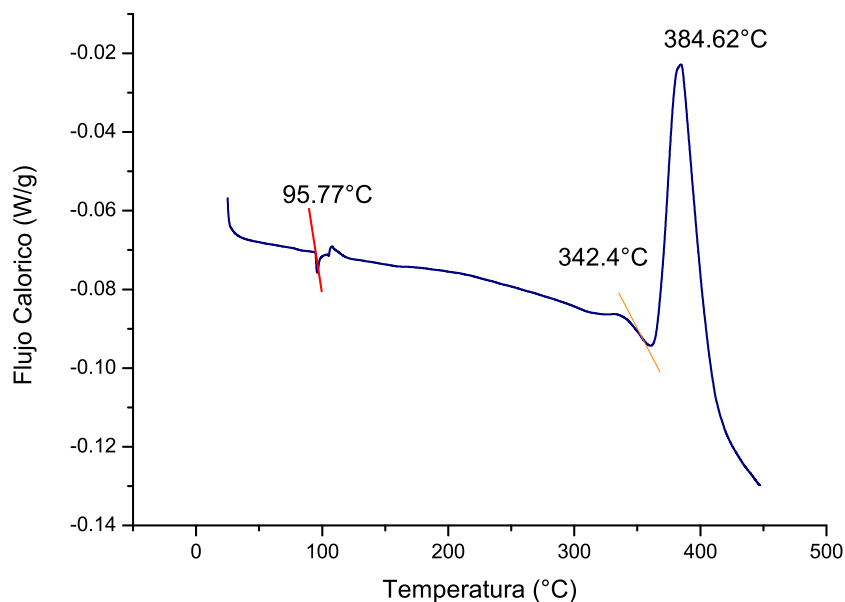


Figura 4.2: Perfil de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con 3.5Dy<sup>3+</sup>. Se observa un intervalo de estabilidad térmica entre 100 y 350°C.

En la figura 4.2 se observa el perfil de calorimetría diferencial de barrido, DSC, para la muestra con  $3.5Dy^{3+}$ . La temperatura de transición vítrea aparece como una inflexión con pendiente negativa alrededor de los  $95^{\circ}C$ . Esto es característico de una endoterma, la cual representa la energía que debe suministrarse para mantener el equilibrio térmico con la muestra utilizada como referencia. Por el contrario, la temperatura de formación de una nueva fase aparece como un pico alrededor de los  $385^{\circ}C$ . Esto es característico de una exoterma, la cual representa la energía que la muestra analizada libera para mantener el equilibrio térmico con una muestra utilizada como referencia. La brecha entre la temperatura de transición vítrea y la de cristalización es conocida como intervalo de estabilidad térmico. Este valor es fundamental para la elección del rango de temperatura, dentro del cual se realiza el tratamiento térmico que permitirá el crecimiento de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico.

Por consiguiente, se elige realizar un tratamiento térmico, sometiendo la muestra a una temperatura de  $230^{\circ}C$ , alcanzada desde la temperatura ambiente a una tasa de  $1^{\circ}C/min$ , y mantenida allí por un intervalo de 10 h, para posteriormente llevarla de nuevo a la temperatura ambiente con una tasa de descenso de  $0.5^{\circ}C/min$ .

#### **4.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido. DSC. $2.5Dy^{3+}$ (M-20)**

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido, DSC, para la muestra  $2.5Dy^{3+}$ . El análisis de los resultados de esta prueba brinda información acerca del intervalo de estabilidad térmica de la muestra, entre la temperatura de transición vítrea y la de cristalización. De esta manera se puede sugerir un rango de temperatura adecuado para el tratamiento térmico, en el cual se espera el crecimiento de estructuras nanocristalinas alrededor del ion tierra rara.

En la figura 4.3 se observa el perfil de calorimetría diferencial de barrido, DSC, para la muestra con  $2.5Dy^{3+}$ . La temperatura de transición vítrea aparece como una inflexión con pendiente negativa alrededor de los  $100^{\circ}C$ . Esto es característico de una endoterma, la cual representa la energía que debe suministrarse para mantener el equilibrio térmico con la muestra utilizada como referencia. Por el contrario, la temperatura de formación de una nueva fase aparece como un pico alrededor de los  $400^{\circ}C$ . Esto es característico de una exoterma, la cual representa la energía que la muestra analizada libera para mantener el equilibrio térmico con una muestra utilizada como referencia.

La brecha entre la temperatura de transición vítrea y la de cristalización es conocida como intervalo de estabilidad térmica. Este valor es fundamental para la elección del rango de temperatura, dentro del cual se realiza el tratamiento térmico que permitirá el crecimiento de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico.

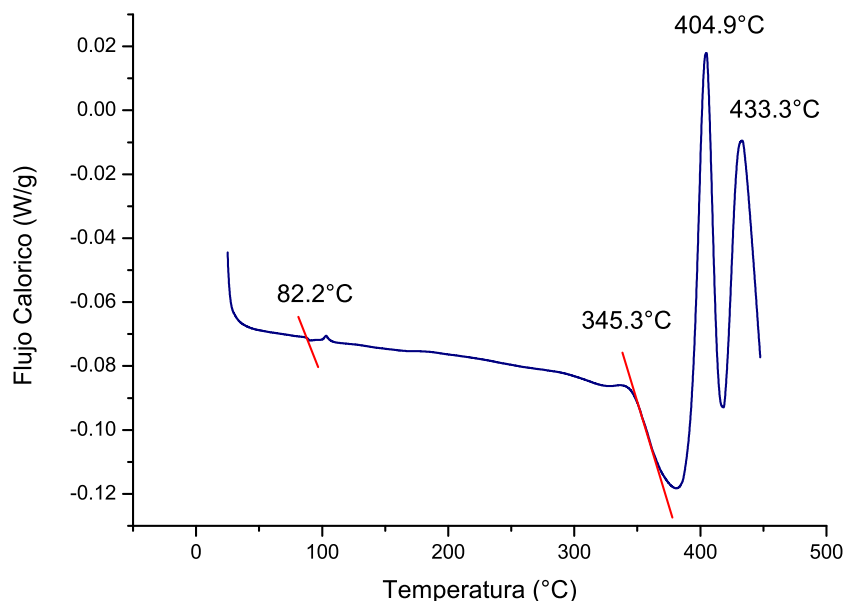


Figura 4.3: Perfil de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con 2.5Dy<sup>3+</sup>. Se observa un intervalo de estabilidad térmica entre 100 y 350°C.

Por consiguiente, se elige realizar un tratamiento térmico, sometiendo la muestra a una temperatura de 230°C, eligiéndose este valor debido a que se encuentra dentro del intervalo de estabilidad térmica, sustentado mediante las medidas de DSC. Esta temperatura se logra desde la temperatura ambiente a una tasa de 1°C/min, y mantenida allí por un intervalo de 10 h, para posteriormente llevarla de nuevo a la temperatura ambiente con una tasa de descenso de 0.5°C/min.

El valor de la temperatura de cristalización está relacionado con la densidad de enlaces covalentes transversales, el número y fuerza de los enlaces coordinados formados entre los átomos de oxígeno y el catión, y la densidad de oxígenos de la estructura. A mayores valores de este factor corresponderán mayores valores de temperatura de cristalización. Sin embargo, para una explicación que clarifique el cambio de esta temperatura con la composición, los efectos combinados de diferentes cationes deben ser tenidos en cuenta.

Principalmente, la coordinación de cada catión estará fuertemente influenciada por el número de enlaces coordinados formados por los otros iones en la estructura vítrea [47].

### **4.1.3. Difractogramas. DRX. $3.5Dy^{3+}$ (M-18)**

A continuación se presentan los perfiles de difracción de rayos  $X$  en la figura 4.4 para la muestra  $3.5Dy^{3+}$ , correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico referenciada en color negro. Este perfil muestra la aparición de algunos picos que indicarían el inicio de la formación de fases cristalinas en el material; sin embargo, el carácter amorfo aún se hace presente por lo que no es posible en esta instancia identificar alguna fase conocida o reportada en la bases de datos. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico por 10 horas a una temperatura de  $230^{\circ}C$ , con una tasa de calentamiento de  $1^{\circ}C/min$ . El perfil correspondiente se muestra en color violeta. En este caso, los picos empiezan a estrecharse y algunos otros no se aprecian; pero no es lo suficientemente claro como para dar una correcta identificación de alguna fase cristalina reportada en la literatura. Lo cual podría ser un indicio para la formación de un nuevo compuesto. Por esta razón se hace necesario un segundo tratamiento; en esta ocasión la muestra es llevada lentamente hasta una temperatura de  $245^{\circ}C$ , permaneciendo allí por un periodo de tiempo más largo de 14 h con el objetivo de darle más tiempo al material para que se reestructure y así los picos asociados a fases cristalinas sean más definidos, y además aparezcan algunos otros picos que puedan dilucidar o aclarar el carácter de la fase o fases presentes en el arreglo. Es así, como el perfil asociado con este nuevo tratamiento es mostrado en la figura con el color verde. Es evidente la aparición de al menos dos nuevos picos en las regiones de  $2\theta$  comprendidas entre 15.255 y 16.964, y entre 23.800 y 25.509. Para identificar la fase que allí se forma es necesario estudiar a fondo las posiciones de los picos que se relacionan. Suministrando información de la fase posiblemente formada.

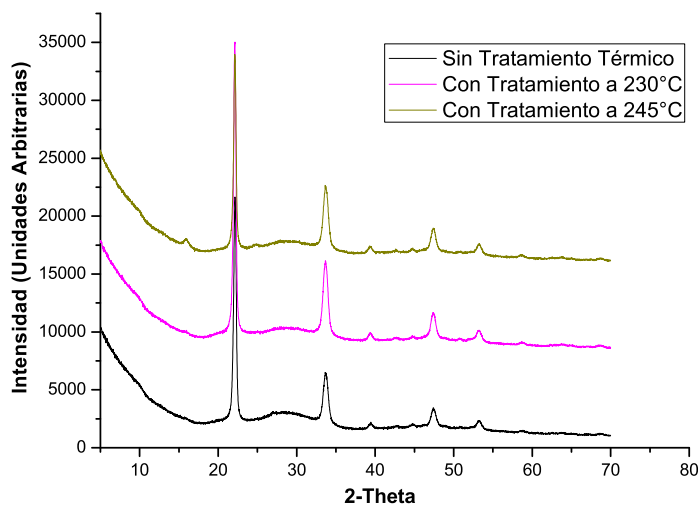


Figura 4.4: Superposición de los perfiles de difracción de rayos X para la muestra con  $3.5Dy^{3+}$ : sin tratamiento térmico (color negro), con tratamiento a  $230^{\circ}C$  por 10h (color violeta) y con tratamiento térmico a  $245^{\circ}C$  por 14h (color verde).

#### 4.1.4. Difractogramas. DRX. $2.5Dy^{3+}$ (M-20)

Ahora se presentan los perfiles de difracción de rayos X para la muestra  $2.5Dy^{3+}$  en la figura 4.5. Las condiciones de calentamiento dentro de los tratamientos térmicos realizados fueron exactamente las mismas que para la muestra con un contenido de  $3.5\%Dy^{3+}$ . En este caso, los picos aparecen mucho más definidos que en la muestra con  $3.5\%Dy^{3+}$ , incluso puede apreciarse, además de los picos ya evidenciados en esta muestra, en las regiones de  $2\theta$  comprendidas entre  $15.255$  y  $16.964$ , y entre  $23.800$  y  $25.509$ , un nuevo pico adicional en la región de  $2\theta$  comprendida entre  $11.836$  y  $15.255$ . Esto es un indicativo del efecto que tiene en la estructura la concentración del dopante tierra rara. Puede inferirse que para una concentración mayor que  $2.5\%$  de  $Dy^{3+}$ , la formación de fases cristalinas es más difícil, producto posiblemente de una concentración de saturación con menos espacios libres que permitan un reacomodamiento del material hacia estructuras ordenadas.

De esta manera puede afirmarse que la concentración óptima que permita la formación de nanocristales de una manera más eficiente es precisamente aquella matriz oxifluorura con un contenido de  $2.5\%$  del ion tierra rara  $Dy^{3+}$ .

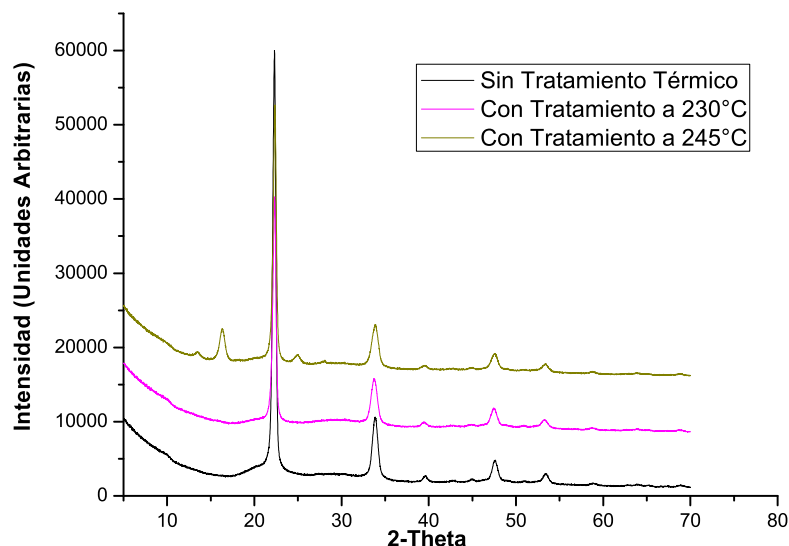


Figura 4.5: Superposición de los perfiles de difracción de rayos X para la muestra con  $2.5\text{Dy}^{3+}$ : sin tratamiento térmico (color negro), con tratamiento a  $230^\circ\text{C}$  por 10h (color violeta) y con tratamiento térmico a  $245^\circ\text{C}$  por 14h (color verde).

#### 4.1.5. Identificación de las Fases y Tamaño de Nanocristal

Con el tratamiento térmico a  $230^\circ\text{C}$ , se definen algunos picos asociados con la aparición de fases cristalinas. Sin embargo, la identificación de estas fases se hace muy difícil debido a que la concordancia entre las posiciones de los picos, resultado del difractograma de las muestras con los de las bases de datos, es apreciable únicamente para algunos de los picos principales, no siendo así para los demás. Por esta razón se realizó un nuevo tratamiento térmico a las muestras; esta vez a una temperatura de  $245^\circ\text{C}$  durante un periodo de tiempo de 14 horas, con el objetivo de buscar una mayor definición en los picos asociados a las fases presentes en el material.

Como resultado de este tratamiento, aparecen tres nuevos picos, mucho más pronunciados en la muestra cuyo contenido del dopante tierra rara  $\text{Dy}^{3+}$  es 2.5%, que con la muestra de contenido 3.5% del mismo ion, esto puede apreciarse en la figura 4.5.

Posteriormente se realizó una nueva identificación de las fases, contrastando los resultados obtenidos con los de las bases de datos; para ello, se emplea el programa TOPAS,

mostrando los siguientes resultados para este proceso de identificación de las fases presentes en el material después de un tratamiento térmico a  $245^\circ\text{C}$  durante 14 horas.

El material muestra una tendencia hacia la aparición de cuatro fases asociadas con Silicio: Denotadas como A Silicon, B Quartz, C Silicon, D Alpha Quartz. Los resultados y los detalles técnicos se aprecian en las tablas presentes en el apéndice A.1.

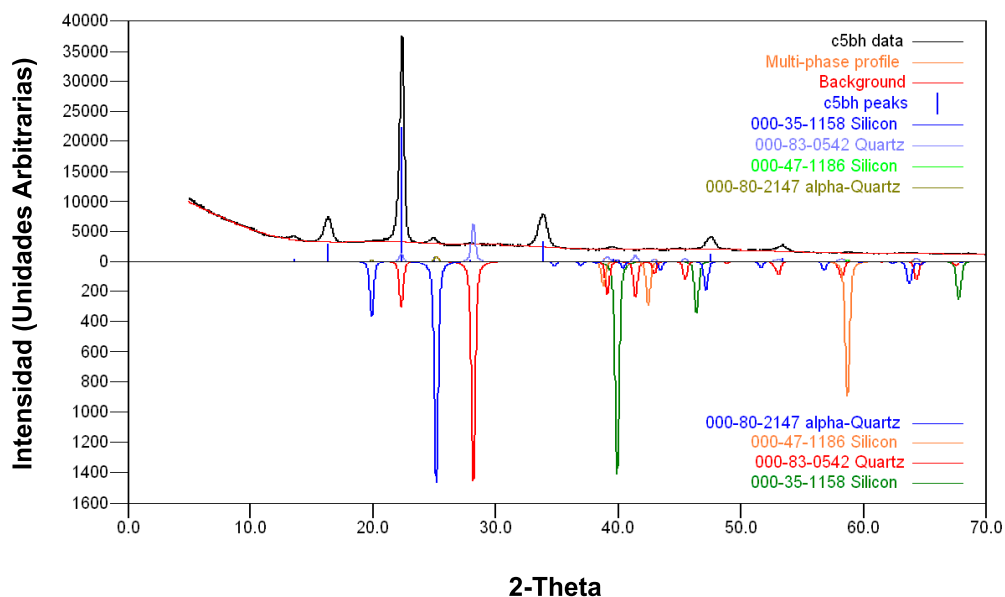


Figura 4.6: Superposición de los perfiles de difracción de rayos X para la muestra con  $2.5\text{Dy}^{3+}$ , con un tratamiento térmico de  $245^\circ\text{C}$  durante 14h. Se observan coincidencias entre los picos propios de la formación de fases cristalinas en el material y las reportadas en las bases de datos de la literatura.

La tendencia a la aparición de fases asociadas al Silicio es de esperarse, dada la alta concentración de este elemento en las muestras, ratificando, como se indicó con anterioridad su fuerte tendencia a la formación de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico. Sin embargo, como se aprecia en la figura 4.6, la coincidencia entre todos y cada uno de los picos de la muestra y las fases reportadas en la literatura no es del cien por ciento. Esto podría dar un indicio acerca de la presencia de una nueva fase cristalina en el material. Para la confirmación de esta hipótesis es necesario un estudio adicional, el cual no hace parte de los objetivos propuestos en la presente investigación, que permita confirmar o desmentir la aparición de aquellas nuevas fases.

Para la identificación de tamaño del cristalito, se utilizó nuevamente el programa

TOPAS que permite un refinamiento en los resultados obtenidos.

Para la muestra cuyo contenido de Dy<sup>3+</sup> es 2.5 %, el programa utiliza un factor de refinamiento de 5.63, resultando en un tamaño del cristalito de 21,6 nm, similar a lo reportado en la literatura para el mismo ion en otras matrices [36–44].

Por su parte, la muestra cuyo contenido de Dy<sup>3+</sup> es 3.5 %, el programa utiliza un factor de refinamiento de 3.59, resultando en un tamaño del cristalito de 24,7 nm, similar a lo reportado en la literatura para el mismo ion en otras matrices [45–49].

De esta manera se confirma la aparición de nanocristales en el material como resultado del tratamiento térmico a 230°C y 245°C, durante un periodo de tiempo de 10 h y 14 h, respectivamente. En el mismo sentido, se espera un mejoramiento en la intensidad de emisión para las transiciones del ion tierra rara Dy<sup>3+</sup> en matrices vítreas oxifluoruras con el tratamiento térmico ya descrito, respecto del mismo ion en matrices vítreas del mismo tipo sin tratamiento. Esto como resultado de la modificación del ambiente local del ion Dy<sup>3+</sup>, logrado mediante el crecimiento de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico y confirmado a través de perfiles de Difracción de Rayos X.

---

---

## 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 factor de calidad  $\Omega_4/\Omega_6$  encontrado para las muestras indica una menor rigidez de estos vidrios, respecto de otras matrices [25–30]. El pequeño valor del parámetro  $\Omega_2$ , indica un alto grado de homogeneidad del vidrio y es indicativo de un efecto sobre el carácter covalente.
3. El tiempo de vida radiativo de nivel  ${}^6H_{5/2}$  respecto de los demás niveles sugiere una metaestabilidad de las transiciones desde este nivel, haciéndolo un candidato promisorio en futuras aplicaciones como transición láser.
4. Los perfiles DSC indican un intervalo de estabilidad térmica, el cual sirve de base para la elección de las temperaturas de 230°C y 245°C utilizadas en el tratamiento térmico.
5. El tamaño de algunas bandas, principalmente en el espectro de absorción de la muestra dopada con 2.5% molar de  $Dy^{3+}$ , mostraron cambios significativos; respecto a las muestras con 3.5% molar de  $Dy^{3+}$  debido, posiblemente, a la disminución del porcentaje del ion tierra rara dopante en el arreglo vítreo.
6. Se esperaría un mejoramiento en la intensidad de emisión para las transiciones  ${}^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{13/2}$  en los vidrios con tratamiento térmico; debido principalmente al crecimiento de estructuras cristalinas de tamaño nanométrico alrededor del ion tierra rara  $Dy^{3+}$ , lo cual repercute en la disminución de la energía fonónica de la estructura. Esto soportado en el hecho que la energía asociada con la transición sería aprovechada a favor del decaimiento radiativo.

7. La confirmación del mejoramiento en la intensidad de emisión y reducción de la frecuencia fonónica del material, debe hacerse con base en espectroscopía de emisión, específicamente bombeando a las longitudes de onda correspondientes a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . Con base en investigaciones realizadas en el mismo sentido para otras matrices vítreas y con otros iones tierra rara usados como dopante han mostrado los resultados esperados [9–12].
8. Las propiedades espectroscópicas encontradas en el espectro de absorción de  $Dy^{3+}$  son similares a las de otros vidrios dopados con el mismo ion.
9. Los tratamientos térmicos realizados al material modificaron su estructura mediante la formación de nanocristales, con tamaños promedio para el cristalito de 21.6 nm para la muestra con 2.5 % de  $Dy^{3+}$  y 24.7 nm para la muestra con 3.5 % de  $Dy^{3+}$ .
10. Se puede inferir una concentración de saturación, alrededor de 3.5 % de  $Dy^{3+}$ , la cual dificulta la formación de nanocristales en la estructura.
11. La concentración de 2.5 % de  $Dy^{3+}$  mostró características para una mayor eficiencia en la formación de nanocristales, evidenciado en los perfiles de difracción de rayos  $X$  con la aparición de un pico adicional que permite una mejor identificación de las posibles fases cristalinas presentes en el material.
12. Se sugieren cuatro fases cristalinas con base en Silicio las cuales tienden a formarse en el material. Sin embargo la coincidencia entre los picos de las fases reportadas en la literatura y las que aparecen en los perfiles de DRX de las muestras no es del cien por ciento.
13. Como resultado de los tratamientos térmicos pueden aparecer nuevas fases cristalinas en el material. Para la confirmación o el descarte de las mismas es necesario un estudio adicional que permita una plena identificación de ellas; para lo cual se sugiere un calentamiento por encima de la temperatura de cristalización del material.
14. La reducción de la frecuencia fonónica del material, debido al crecimiento de estructuras nanocristalinas alrededor del ion  $Dy^{3+}$ , junto con las propiedades espectroscópicas anteriormente descritas hacen de estos vidrios materiales promisorios para ser usados en fibra óptica, láser o amplificadores ópticos en telecomunicaciones.

---

---

# APÉNDICES

---

---

## A.1 Detalles técnicos del Matcheo para las fases estudiadas.

Cuali M20-Calentada 245°C

Search-Match

Settings

Search Range	5 to 69.9971
Data Source	Raw data
Trust Intensities	Yes
Allow Zero Errors	No
Figure of Merit	Multi-phase
Apply Restrictions	Yes

Matched Materials

A Silicon

Formula	<i>Si</i>
Pdf Number	000-35-1158
Figure of Merit	9%
Total Peaks	3
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.00673959
Concentration	Not available

**B Quartz**

Formula	$SiO_2$
Pdf Number	000-83-0542
Figure of Merit	11 %
Total Peaks	14
Peaks Matched	5
New Matches	5
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.187302
Concentration	0.871789
$I/I_{corundum}$	2.78

**C Silicon**

Formula	$Si$
Pdf Number	000-47-1186
Figure of Merit	13 %
Total Peaks	3
Peaks Matched	1
New Matches	1
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0100074
Concentration	Not available

**D alpha-Quartz**

Formula	$SiO_2$
Pdf Number	000-80-2147
Figure of Merit	12 %
Total Peaks	18
Peaks Matched	4
New Matches	4
Strong Unmatched	0
Peak Shift	0
Scale Factor	0.0265893
Concentration	0.128211
$I/I_{corundum}$	2.88

**Peak List****Peak Search Settings**

Confidence Threshold	90 %
Matched / Total	1/16

**List of Peaks**

<i>2-Theta</i>	<i>D-Spacing</i>	<i>Intensity</i>	<i>Width</i>	<i>Confidence</i>	<i>Matches</i>
13.512	6.5477	470	0.338	100 %	
16.337	5.4213	2851	0.348	100 %	
20.059	4.4230	85	0.265	93.7 %	
22.348	3.9748	22460	0.270	100 %	B
24.966	3.5637	698	0.382	100 %	
27.983	3.1859	261	0.285	100 %	
33.885	2.6433	3398	0.410	100 %	
39.582	2.2749	337	0.374	100 %	
44.959	2.0146	145	0.392	100 %	
47.586	1.9093	1316	0.401	100 %	
49.032	1.8563	84	0.329	99.3 %	
50.840	1.7945	65	0.552	98.1 %	
53.389	1.7147	600	0.390	100 %	
58.811	1.5688	142	0.377	100 %	
63.921	1.4552	77	0.322	99.9 %	
68.892	1.3618	117	0.396	100 %	

**Card Retrieval****Restrictions****Sub-Files**

The sub-file must be one of:

- Inorganic

**Chemistry**

At least one of the following elements and no others must be present:

- O
- F
- Al

- Si
- Zn
- Cd
- Dy
- Pb

### Search Results

The search found 1260 matching cards.

---

---

# BIBLIOGRAFÍA

---

---

- [1] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [2] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [3] W. Glass, J. Toulouse, P. A. Tick. “Visible emission from rare earth ions in nanocrystals-containing glasses”. *J. Non-Crys. Solids*, **222**, 258-265 (1997).
- [4] V. K. Tikhomirov, D. Furniss, A. B. Seddon, I. M. Reaney, M. Beggiora, M. Ferrari, M. Montagna, R. Rolli. “Fabrication and characterization of nanoscale, Er<sup>3+</sup>-doped, ultratransparent oxy-fluoride glass ceramics”. *J. Applied Physics Letter* **81**, 11. (2002).
- [5] C. Liu, J. W. Hong, J. Heo. “Crystallization and local environment of rare earth ions in oxy-fluoride nanostructured glasses”. *J. Non-Crys. Solids* **351**, 2317-2323 (2005).
- [6] Y. Wang, J. Ohwaki, *J. Applied Physics Letter* **63**. 3268 (1993).
- [7] F. Lahoz, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, I. Ipaguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernández, V. Lavín. “Rare earths in nanocrystalline glass-ceramics”. *Opt. Mat.* **27**, 1762-1770 (2005).
- [8] P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, M. A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* **78**, 6367 (1995).
- [9] K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Görller-Walrand, V. D. Rodríguez, A. B. Seddon. “Transparent Ho<sup>3+</sup>-doped nano-glass-ceramics for efficient infrared emission”. *J. Applied Physics Letter* **88**. 073111 (2006).
- [10] V. K. Tikhomirov, C. Görller-Walrand, M. Mortier. “Broadband telecommunication wavelength emission in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> co-doped nano-glass-ceramics”. *J. Optics Express* **953** Vol. 15, No.15 (2007).

- [11] V. K. Tikhomirov, C. Görller-Walrand, K. Driesen. “Transparent nano-glass-ceramics for efficient infrared emission”. *J. Alloys and Compounds* **418**, 238-242 (2007) .
- [12] L. Landa, K. Landa. “Thermodynamic nature of the glass transition interval”. *J. Non-Crys. Solids* **348**, 59-62 (2004).
- [13] N. Rakov, G. S. Maciel, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq. “Energy Transfer. Assisted Frequency Upconversion in Ho<sup>3+</sup> Doped Fluoroindate Glass”. *J. Appl. Phys.* **91**, 1272 (2001), and References Therein.
- [14] F. H. Margha. e.t.al. “Crystallization behavior and hardness of glass ceramics rich in nanocrystals of ZrO<sub>2</sub>”. *J. Ceramics International* **35**, 1133-1137 (2009).
- [15] C. Kittel Hoboken. “Introduction to solid state physics”. *NJ: John Wiley & Sons, cop.* (2005).
- [16] M. Alonso, E. J. Finn. “Física, Fundamentos cuánticos y estadísticos Vol.III”. *Addison-Wesley, cop.* (1986).
- [17] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. “Solid State Physics ”. Saunders (1976).
- [18] R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh. “Infrared to Visible Upconversion in Pr<sup>3+</sup>-doped KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> Crystal”. *Opt. Mat.* **24**, 91-95 (2003).
- [19] W. Lozano B., Cid B. de Araújo, C. Egalon, A. S. L. Gomes, B. J. Costa, Y. Messaddeq. “Upconversion of Infrared-to-Visible Light in Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Codoped Fluoroindate Glass”. *Optics Communications* **153**, 271-274 (1998).
- [20] S. Stara-Janakova, J. Spirkov, M. Mika, J. Oswald. “Dysprosium (III)-doped novel silicate glasses”. *Opt. Mat.* **32**, 79-84 (2009).
- [21] R. Blaszczyszyn, T. Biernat. “Thermal desorption of dysprosium from tungsten microcrystal”. *Applied Surface Science* **252**, 1206-1210 (2005).
- [22] V. Nazabal, P. Némec, J. Jedelsky, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam, M. Frumar. “Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition”. *Opt. Mat.* **29**, 273-278 (2006).
- [23] Landolt-Börnstein. New Series. First subvolume A of volume III/37.
- [24] C. Sifuentes, Y. O. Barmenkov. “Aplicación de vidrios fosfatos dopados con nanocristales semiconductores em sensores de temperatura y voltaje de fibra óptica”. *ENINVIE. Zacatecas*, 04-05 03/2004.

- [25] W. Lozano B, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq. "Enhanced frequency upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  doped fluorindate glass due to energy transfer from  $\text{Tm}^{3+}$ ". *J. Non-Crystalline Solids* **311**, 318-322 (2002).
- [26] X. Shen, Q. Nie, T. T. Xu, T. Peng, Y. Gao. "Green and red upconversion emission and energy transfer between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions in tellurite glasses". *Physics Letters A* **332**, 101-106 (2004).
- [27] J. Zarzycki. "Materials science and technology. A comprehensive treatment vol 9. Glasses and Materials". *V. C. H.* (1991).
- [28] C. M. Baldwin, R. M. Almeida, J. D. Mackenzie. *J. Non-Crystalline Solids* **43**, 309 (1981).
- [29] Van Uitert, L. G. Wemple, *J. of Applied Physics Letther* **33**, 57 (1978).
- [30] M. G. Drexhage. "Treatise on material sciences and technology". Vol 26: Temazawa and Doremus (Eds). *Academic Press: p. p.* 151 (1985).
- [31] J. Lucas. "1st Int. Workshop on N. C. S. In Current Topics on Non-Crystalline Solids". *World Scientific Publishing*, 141. (1986).
- [32] M. J. Weber. "Critical materials problems in energy production". *New York : Academic Press, p. p.* 261-279 (1986).
- [33] P. W. France, S. F. Carter, M. W. Moore, C. R. Day. *Br. Telecom. Technol. NÂ°* 2. (1987).
- [34] K. H. Sun. *J. Amer. Ceram. Soc.* **30**, 277 (1947).
- [35] C. Jacoboni, A. Le Bail, R. De Pape. *Glass Technol.* 24, 164 (1983).
- [36] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, "Laser and Excited States of Rare Earth" *Springer Verlag, Berlin*, (1977).
- [37] C. C. Phifer, C. A. Angell, J. P. Laval, J. Lucas. *J. Non-Crystalline Solids* **94**, 315 (1987).
- [38] A. Bouaggad, G. Fonteneau, J. Lucas. *Mat. Res. Bull.* **22**, 685 (1987).
- [39] A. Akella, E. A. Downing, L. Hesselink. "New Fluoroindate Glass Compositions". *J. Non-Crystalline Solids* **213 214** 1-5 (1997).
- [40] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun. *Mat. Res. Bull.* **10**, 242 (1975).

- [41] M. Poulain, G. Mazé, *Chemtronics* **3**, 77 (1998).
- [42] A. Boutarfaia, M. Poulain. “New Stable Fluoroindate Glasses”. *Solis State Ionics* **144**, 117-121 (2001).
- [43] B. Szigeti. *Proc. Roy. Soc. A* **204**, 51 (1950).
- [44] M. J. Weber, C. F. Cline, W. L. Smith, D. Milan, D. Heiman, R. W. Hellwarth. *J. Applied Physics Lett* **32**, 403 (1981).
- [45] L. Jeunehomme, H. Poignant, M. Monnerie. *Electron. Lett.* **17**, 809 (1981).
- [46] D. C. Tran, G. H. Sigel, K. H. Levin, R. J. Ginther. *Electron. Lett.* **18**, 1046 (1982).
- [47] Luis E. E. de Araújo, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq, A. Flórez, y M. A. Aegerter. “Frequency Upconversion of Orange Light Into Blue Light in Pr<sup>3+</sup>-doped Fluoroindate Glasses”. *Phys. Rev.B.* Vol **50**, Num **22**, 16219 (1994).
- [48] A W. Seeber, E. A. Downing, L. Hesselink, M. M. Fejer, D. Ehrt. “Pr<sup>3+</sup>-doped Fluoride Gasses”. *J. Non-Crystalline Solids* **189**, 218-226 (1995).
- [49] L. A. Riseberg, M. J. Weber. “Relaxation Phenomena in Rare-Earth Luminiscence III. E. Wolf. *Progress in Optics XIV*”. North-Holland 1976.
- [50] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **41**, 67 (1937).
- [51] C. K. Jorgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.* **8** (1964)281.
- [52] A. Flórez, V.A. Jerez, M. Flórez. “Optical transitions probabilities of Dy<sup>3+</sup> ions in fluorindate glass”. *J. Alloys and Compounds* **303-304**, 335-359 (2000).
- [53] A. Flórez, S. L. Oliveira, M. Flórez, L. A. Gómez, L. A. O. Nunes. “Spectroscopic characterization of Ho<sup>3+</sup> ion-doped fluoride glass”. *J. Alloys and Compounds* **418** 238-242 (2006).
- [54] A.S. Davydov, quantum mechanics, pag 317.
- [55] R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh. “Infrared to Visible Upconversion in Pr<sup>3+</sup>-doped KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> Crystal”. *Opt. Mat.* **24**, 91-95 (2003).
- [56] 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.

- [57] M. El Souaidi. “Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutética de aleaciones del sistema  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ ”. Universidad Autónoma de Barcelona. Ballaterra, 29/10/1998.
- [58] T.G. Fox; P.J. Flory. “Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene”, *Journal of Applied Physics* **21**: 581-591, doi:10.1063/1.1699711. (1950).
- [59] M. Quintas; T. Brandao; C. Silva and R. Cunha. “Rheology of supersaturated sucrose solutions”. *Journal of Food Engineering* 2006.77, 844-852.
- [60] D. Turnbull et M.H. Cohen. *J:Chem Phys.*, **34.**, 34, 120. 1961
- [61] J.H. Gibbs et E.A. Di Marzio. *J. Chem Phys.*, **28**, 373. (1958)
- [62] G. Adam et J.H. Gibbs. *J.Chem. Phys.*, **43**, 193. (1965)
- [63] W. Kauzmann. *Chem, Rev.*, **43**, 219. (1948)
- [64] C.A. Angell. *J. Non Cryst. Solids*, **102**, 205. (1988)
- [65] I.M. Hodge. *J. Non Cryst. Solids*, **169**, 211. (1994)
- [66] C. Bergman et al. *J. Non Cryst. Solids*, **70**, 367. (1984)
- [67] M. T. Clavaguera-Mora. *Thermochimica Acta*, **148**, 261. (1989)
- [68] M. T. Clavaguera-Mora. “Amorphous Insulators and Semiconductors”, *Nato Asi*, Vol.**23**, P.45-69. (1996)
- [69] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite. “Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ ”. *Argonne National Laboratory Report* (1977).