



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y ANÁLISIS DE JUDD-OFELT DE TULIO
TRIVALENTE (Tm^{3+}) EN GERMANATO Y SILICATO DE BISMUTO (BGO Y BSO)”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
FIS. JOSÉ SALVADOR RODRÍGUEZ DÍAZ

TUTOR
DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA
(INSTITUTO DE FÍSICA, U.N.A.M.)

COMITÉ TUTOR
DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCÍA
(INSTITUTO DE FÍSICA, U.N.A.M.)
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO
(IIM, U.N.A.M.)

MEXICO, D. F.

OCTUBRE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

El trabajo de investigación, el análisis de la información y la redacción de la tesis que presenté ha resultado ser de gran satisfacción personal. La aplicación de técnicas experimentales y la consulta de modelos teóricos han enriquecido mi formación profesional. Los conocimientos adquiridos han despertado mi interés sobre la investigación en la ciencia y la fabricación de materiales. Es justo mencionar que, de manera indirecta, la realización de este trabajo ha sido posible en parte gracias a los conocimientos adquiridos durante el posgrado, con la invaluable ayuda de profesores e investigadores, al apoyo de mi comité tutorial, a la administración y coordinación del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Agradezco además la asesoría y la colaboración de Ignacio Camarillo García, quien tuvo la disposición y la paciencia de mostrarme las técnicas necesarias y apoyarme en el crecimiento de cristales. Agradezco el apoyo muy importante de los laboratorios de Estado Sólido del Instituto de Física de la U.N.A.M., por los espacios, los instrumentos y los materiales facilitados para la realización de los cristales y el análisis espectral. Sin embargo, principalmente agradezco el invaluable apoyo de mi asesor de tesis Dr. Hernández Alcántara José Manuel, ya que sin sus consejos, experiencia y conocimientos hubiera sido imposible realizar este trabajo.

Finalmente, debo agradecer a los sinodales del jurado que me fue autorizado por la coordinación de posgrado. Los sinodales revisaron cuidadosamente el trabajo escrito previo y me informaron oportunamente de manera muy cordial las observaciones pertinentes, por medio de las cuales pude mejorar la redacción y presentación del trabajo escrito.

Dedicatoria

A Jocabed mi esposa

y

a Quillán Stephan mi hijo

por su apoyo y cariño

Hoja de la portada de tesis	
Agradecimientos y dedicatoria	
Índice.	4
Introducción.	6
Capítulo I. Espectros electromagnéticos y Transiciones electrónicas.	13
1.1 Espectro de absorción y espectro de emisión.	15
1.1.1 Espectros de absorción y emisión de iones lantánidos trivalentes.	17
1.2 La ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos.	19
1.3 Estructura electrónica del átomo.	20
1.3.1 Transiciones electrónicas intraconfiguracionales.	22
1.3.2 Causas que producen transiciones electrónicas.	23
1.3.3 Ocupación de estados electrónicos.	24
1.3.4 Configuración electrónica de iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}).	25
1.4 Energía de estados electrónicos dentro de la configuración $4f^N$	26
1.4.1 Energía de ondas electromagnéticas.	29
1.5 Espectros de absorción de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$	30
1.6 Referencias.	32
Capítulo II. Estructura y Crecimiento de cristales de $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	33
2.1 Estructura cristalina.	35
2.1.1 Índices de Miller.	37
2.1.2 Simetría en cristales.	39
2.1.3 Cristales de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	44
2.2 Bandas de energía en cristales.	46
2.3 Crecimiento de cristales por la técnica Czochralski.	47
2.3.1 Fabricación de cristales de germanato y de silicato de bismuto.	49
2.3.2 Concentración de iones Tm^{3+} en cristal de BGO y en cristal de BSO.	51
2.4 Referencias.	53
Capítulo III. Modelo de Judd-Ofelt.	54
3.1 Configuración electrónica para ion lantánido trivalente Tm^{3+}	57
3.2 Enfoque mecánico cuántico para un sistema atómico electrónico.	58
3.2.1 Interacciones sobre la configuración electrónica.	58
3.2.2 Mezcla de estados electrónicos.	60

3.2.3 Transición de oscilador de dipolo eléctrico y fuerzas de oscilador.	61
3.2.4 Parámetros de Judd – Ofelt.	62
3.2.5 Probabilidad de transición y reglas de selección.	65
3.3. Cálculo de parámetros de Judd – Ofelt.	66
3.3.1 Coeficiente de absorción integrado.	66
3.3.2 Intensidades de oscilador medidas.	67
3.3.3 Método de mínimos cuadrados.	68
3.3.4 Tiempos de vida radiativos.	70
3.3.5 Canales de relajación de las transiciones electrónicas.	70
3.3.6 Sección transversal de absorción y sección transversal de emisión.	71
3.4 Un enfoque alternativo a la teoría de Judd – Ofelt.	71
3.5 Referencias.	74
Capítulo IV. Cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt en y BGO: Tm ³⁺ y BSO: Tm ³⁺	76
4.1 Espectros de absorción de muestras de BGO:Tm y de BSO:Tm.	78
4.2 Longitudes de onda promedio y energías promedio de transiciones electrónicas.	81
4.2.1 Cálculo de la longitud de onda promedio para las transiciones 4f → 4f de Tm ³⁺ en BGO y en BSO.	84
4.3 Intensidades de oscilador en espectros de absorción en Tm ³⁺	89
4.3.1 Índices de refracción de BGO y de BSO.	90
4.3.2 Cálculo de intensidades de oscilador en espectros de absorción.	90
4.4 Parámetros de Judd-Ofelt de BGO: Tm ³⁺ y de BSO: Tm ³⁺	72
4.4.1 Expresión matricial de los parámetros de Judd-Ofelt para BGO: Tm ³⁺ y para BSO: Tm ³⁺	72
4.4.2 Intensidades de oscilador medidas e intensidades calculadas para BGO: Tm ³⁺ y BSO: Tm ³⁺	94
4.5 Parámetros láser para BGO: Tm ³⁺ y BSO: Tm ³⁺	96
4.5.1 Probabilidades de transición, tiempos de vida radiativos de las transiciones del ion Tm ³⁺ para BGO y para BSO y canales de relajamiento de transición.	94
4.6 Referencias.	96
Conclusiones.	100
Apéndice A. Algoritmo digital para el cálculo de los parámetros J-O.	103
Apéndice B. Términos de Russel-Saunders correspondientes al ion tulio trivalente.	108

Introducción

A finales del siglo XIX y principios de siglo XX comenzó a comprenderse la estructura atómica de la materia y la naturaleza discreta de sus características. Uno de los fenómenos que desconcertaron a los físicos en esa época se refiere a espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética obtenidos para algunas sustancias. Los espectros de absorción de algunos gases tenían formas características que fueron atribuidas a propiedades de absorción de los átomos que los componen. Aunque los espectros que presentan los gases permitieron un desarrollo en la comprensión acerca de la estructura atómica, hubo un mayor interés en los espectros de absorción y de emisión de sustancias en fase sólida o fase líquida que contenían tierras raras.

Niels Bohr en 1913 planteó por primera vez que la naturaleza discontinua de los espectros está relacionada con la naturaleza discontinua de los estados electrónicos de los átomos. Desde el descubrimiento de los espectros en gases se buscó un mecanismo que pudiera explicar la forma de los espectros de absorción y de emisión de otras sustancias, como las asociadas a elementos de tierras raras (lantánidos y actínidos). Por lo tanto, el interés de algunos científicos después de que se establecieron los principios de la mecánica cuántica, se centró en tratar de explicar las líneas fuertemente definidas de espectros de absorción y emisión para sustancias impurificadas con iones de tierras raras, en términos de la configuración electrónica y de las interacciones atómico electrónicas diferentes. Los elementos de tierras raras se dividen en dos grupos: lantánidos y actínidos. Algunas sustancias impurificadas con iones de tierras raras manifiestan espectros de absorción y de emisión con bandas de alta intensidad para longitudes de onda características, que sólo dependen del elemento de tierras raras utilizado como impureza y no de la sustancia, material o cristal huésped en el cual está incorporada.

Estos estudios han resultado de gran utilidad para la construcción de materiales ópticamente activos en dispositivos de amplificación de luz coherente por emisión estimulada de radiación (laser, por sus siglas en inglés), como se puede observar de manera amplia en la literatura consultada sobre el tema. Además de éstas, otras aplicaciones utilizan elementos de tierras raras para fabricar centelladores, detectores de partículas de energía alta (rayos X y rayos γ) [B-5], entre otras.

Desde la primera mitad del siglo XX quedó establecido por el desarrollo en el conocimiento de las energías de los orbitales atómicos, que estas últimas corresponden a valores discretos y definidos para cada elemento, en particular, esto se cumple para las energías de los orbitales electrónicos de iones de tierras raras. Sin embargo, se deben considerar aspectos relacionados con la configuración electrónica y el entorno cercano de cada átomo, debido a que esto puede afectar significativamente la energía de los estados electrónicos. El núcleo atómico, la configuración electrónica, las interacciones entre orbitales, la interacción espín-órbita y el entorno inmediato del átomo influyen fuertemente en las energías de los estados atómico electrónicos y, por lo tanto, afectan a las energías permitidas de las transiciones electrónicas entre estados. Por lo tanto, la forma del espectro de absorción y del espectro de emisión de una sustancia dada es alterada; en particular, cuando el entorno atómico cambia entre una forma cristalina y otra.

Un electrón que ocupa un orbital externo de un átomo en una configuración de estado base, puede recibir la energía necesaria para pasar a un estado excitado, absorbiendo radiación electromagnética de una energía determinada, es decir, de una longitud de onda determinada del espectro electromagnético, fenómeno conocido como transición electrónica intraatómica estimulada. El electrón no permanece por tiempo indefinido en un estado excitado. Existe una probabilidad dada que un número grande de átomos en ese estado decaigan al estado base espontáneamente y tendrán en conjunto un tiempo de vida media en estado excitado.

Por lo tanto, un átomo en estado excitado decaerá al estado base de manera espontánea y emitirá la radiación necesaria. Esto explica los espectros de absorción y emisión con líneas bien definidas que se han observado para elementos como hidrógeno, mercurio, helio y neón [A-1]. Sin embargo, generalmente un átomo no se encuentra sólo, está rodeado por otros átomos, el entorno modifica la energía de los orbitales (efecto de campo cristalino) y, por lo tanto, el espectro de absorción de un átomo en particular dependerá de los átomos cercanos inmediatos.

Es notable que los espectros de absorción obtenidos para iones de tierras raras (T.R.) muestren la misma forma general característica para un elemento determinado, aunque cambie el cristal huésped. Esta propiedad de los espectros de absorción que caracteriza a materiales impurificados con iones de tierras raras, se ha relacionado con el encapsulamiento de los orbitales 4f de un ion lantánido trivalente por electrones de orbitales 5s y 5p (6s y 6p). Es decir, significa que para un ion de tierras raras los electrones de la capa 4f (valencia) están dentro de una región interior a la que ocupan los electrones 5s y 5p (6s y 6p para Actínidos), entonces las energías de transición características observadas sólo dependen de la configuración electrónica dentro de la capa 4f por efecto de “apantallamiento”. Además, para los iones lantánidos trivalentes la capa 4f está parcialmente ocupada, por lo cual existe una probabilidad distinta de cero que ocurran transiciones intraconfiguracionales $f - f$. Es posible comprobar ampliamente en la literatura relacionada con el tema, que a cada ion trivalente de tierras raras le corresponde un espectro de absorción o emisión característico en el rango uv-cercano, visible e infrarrojo-cercano. Por lo tanto, son las transiciones intraconfiguracionales $f - f$ de la capa 4f para iones lantánidos trivalentes, las que están relacionadas de manera inequívoca con los espectros característicos observados. Iones distintos a los trivalentes no podrían producir los espectros observados, sino que producirían patrones de líneas distintos, debido a una configuración electrónica diferente [ver Apéndice B].

Cabe recordar que el átomo ocupa por completo las capas 5s o 5p en el caso de Lantánidos (6s o 6p para Actínicos), antes de ocupar la capa 4f (5f), dado que el átomo tiende a tener la configuración de energía menor y debido a que cumple la regla para llenado de orbitales de Aufbau.

En relación a lo anterior, el apantallamiento que experimentan los electrones 4f por parte de los electrones 5s y 5p (6s y 6p), provoca que el campo cristalino no influya de manera significativa en las energías de los estados atómico-electrónicos. Sin embargo, la intensidad de los picos de absorción puede ser disminuida por propiedades de absorción de la radiación del material huésped. Los átomos que conforman el material huésped de un ion lantánido trivalente tienen sus propias bandas de absorción. Estos átomos forman bordes de absorción que ocultan las bandas de absorción del ion de tierras raras incorporado. Por otra parte, aunque pueden darse transiciones interconfiguracionales $f-d$ en un ion de tierras raras, estas son de energía mayor y generalmente entran en el rango ultravioleta. Sin embargo, cabe mencionar que una de las aproximaciones de la teoría de Judd-Ofelt considera la posibilidad de la mezcla de estados f con estados d por la influencia del campo de ligantes, cuando el ion está en un sitio que no corresponde a un centro de inversión. Esto permite que se puedan dar transiciones dentro de la misma configuración de estados mezclados, que de otra manera resultarían prohibidas, por las reglas de selección de Laporte.

En 1939 cuando aún no se establecía de manera definitiva la teoría acerca de la forma y el efecto sobre los orbitales atómicos electrónicos debido al entorno atómico, Van Bleck propuso un mecanismo para explicar las líneas fuertemente definidas de los espectros de absorción de iones de tierras raras. Su modelo fue con base en un triple mecanismo, el cual considera a la matriz molecular (anión) y al ion de tierras raras (catión) como un mecanismo formado por dipolos eléctricos, dipolos magnéticos y cuadrupolos eléctricos de naturaleza mecánico-cuántica [C-1]. Fue un primer intento para explicar los espectros observados con argumentos mecánico cuánticos.

En 1945 Broer y otros [C-7] retomaron el mecanismo propuesto por Van Bleck y mostraron que la contribución a la intensidad de los espectros observada era demasiado fuerte, como para que pudiera ser atribuida al mecanismo de cuadrupolo eléctrico; sin embargo, su argumento se realizó sobre una base semicuantitativa [C-1]. Posteriormente, en 1962 B. R. Judd y G. S. Ofelt [C-1, C-2] realizaron simultánea e independientemente desarrollos en términos de operadores tensoriales unitarios. La ecuación que resulta de su análisis se puede ajustar por un método de mínimos cuadrados a fuerzas de oscilador medidas, estas últimas obtenidas a partir de las bandas del espectro de absorción. Por lo tanto, los parámetros de Judd-Ofelt se calculan a partir de los resultados del análisis espectroscópico de las muestras, incorporando estos datos en una expresión matricial que resulta del análisis tensorial elaborado por B. R. Judd e independientemente por G. S. Ofelt. El procedimiento encontrado por estos investigadores toma en cuenta los mecanismos de absorción de dipolo eléctrico y de dipolo magnético propuestos por Van Bleck, al considerar los términos y las aproximaciones que corresponden a estos mecanismos en su desarrollo matricial.

A partir del cálculo de parámetros de Judd-Ofelt es posible obtener fuerzas e intensidades de oscilador calculadas, tiempo de vida radiativo y canales de relajamiento de luminiscencia para cada transición, así como rendimiento óptico, entre otras características (Capítulo 3 de esta tesis). El procedimiento para calcular los parámetros de Judd-Ofelt, además de la aplicación del método de cuadrados mínimos mencionado, involucró el cálculo de coeficientes de absorción integrados de bandas o líneas de intensidad alta del espectro de absorción, y de índices de refracción para longitudes de onda promedio. A partir de lo anterior se obtienen principalmente intensidades de oscilador de dipolo eléctrico calculadas. La contribución de fuerzas de oscilador de dipolo magnético sólo es necesario tomarse en cuenta en el caso del ion Eu^{3+} .

Se realizó el cálculo de las intensidades de oscilador medidas (espectroscópicas) para cada una de las transiciones electrónicas en el rango visible-infrarrojo y, además, el cálculo de parámetros de Judd-Ofelt para una muestra de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ y para una de $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ impurificadas con Tulio al 1% molar. Se elaboró un algoritmo en un programa digital que realiza operaciones matemáticas, con el propósito de agilizar el cálculo. Los cristales fueron crecidos por la técnica Czochralski en un taller del departamento de estado sólido del Instituto de Física de la UNAM y, posteriormente, sus características espectroscópicas fueron analizadas con ayuda de un espectrofotómetro Cary 5000.

A partir de los coeficientes de absorción integrados y el cálculo de los índices de refracción para el material huésped, para cada banda de absorción se determinaron las intensidades experimentales de las bandas de absorción considerando sólo mecanismo de dipolo eléctrico. Las fuerzas de oscilador o las intensidades de las bandas de absorción, principalmente las de dipolo eléctrico para el ion tulio trivalente obtenidas para todas las bandas de intensidad alta, son necesarias para el cálculo de los parámetros fenomenológicos o de Judd-Ofelt, no así las fuerzas e intensidades asociadas al mecanismo de dipolo magnético, debido a que contribuyen poco a las transiciones intraconfiguracionales ($f \rightarrow f$) en el ion tulio trivalente (Tm^{3+}).

En el capítulo cuarto se emplea una expresión matricial deducida por Judd y por Ofelt [C-1 y C-2] que sintetiza todo el procedimiento formal desarrollado por ellos, parte del cual se muestra en el capítulo tercero. La expresión a la que se hace referencia (Ec. 3.29 del capítulo 3) se obtuvo a partir del modelo electrónico Hamiltoniano, el cual considera al conjunto de interacciones que experimenta el ion, aunque toma en cuenta algunas aproximaciones con propósitos de simplificación. Este análisis reduce el problema a un cálculo de matrices, que involucra a elementos de matriz doble reducida de operadores tensoriales unitarios, calculados por Carnall [C-15].

Finalmente, se compararon los valores de los parámetros de Judd-Ofelt obtenidos en este trabajo con aquellos que se obtienen en investigaciones de muestras que incorporan como impureza al mismo ion (Tm^{3+}) y que emplean otros materiales huésped, con el propósito de observar el efecto del campo de ligantes en la intensidad de absorción y sobre la eficiencia de las muestras, al comparar el efecto que sobre los valores de esas propiedades tiene el material huésped. El campo de ligantes se refiere a la interacción de átomos de oxígeno que rodean al ion de tierras raras. Por otra parte, se ha determinado por la información consultada en diversas fuentes que el rendimiento, en términos de la energía de absorción de un material óptico impurificado con iones de tierras raras, se obtiene a partir del cociente entre parámetros de Judd-Ofelt (Ω_4/Ω_6), mientras que el valor del parámetro Ω_2 de Judd-Ofelt es indicador de la calidad estructural del cristal.

Capítulo I

Espectros Electromagnéticos

y

Transiciones Electrónicas

A principios del siglo XX comenzó a comprenderse la estructura y el comportamiento de la materia a escala atómica. Este avance fue resultado de descubrimientos que se lograron eventualmente por el desarrollo de la ciencia y de la tecnología, como ocurrió con el desarrollo de la mecánica cuántica. Algunos de los descubrimientos experimentales reforzaron los principios de la mecánica cuántica, en particular la aportación de Niels Bohr para establecer órbitas atómicas discretas. Este aporte por parte de Bohr al modelo atómico planetario establecido por Rutherford fue resultado de descubrimientos experimentales, en relación a que algunos gases absorbían longitudes de ondas determinadas del espectro electromagnético, cuando eran atravesados por radiación electromagnética proveniente de una fuente que emitía un espectro continuo.

En este capítulo se comienza con el estudio de los espectros de emisión y de absorción de algunas sustancias, dado que a partir de esta información se comenzaron a generar modelos atómicos congruentes con las observaciones de Planck y Einstein acerca del comportamiento discreto de la materia y la energía. Este nuevo enfoque sirvió para comprender la estructura interna de los átomos y el ordenamiento de los átomos a una escala mayor, por ejemplo en la formación de cristales. Posteriormente en el capítulo 2, se amplía la información sobre las diferentes estructuras cristalinas y la técnica de crecimiento de cristales de Czochralski, entre otras técnicas que existen, debido a que se cuenta con un sistema con el que se puede realizar crecimiento de cristales por esta técnica, en los laboratorios del departamento de estado sólido del Instituto de Física de la UNAM.

1.1 Espectro de absorción y espectro de emisión

El espectro electromagnético es el conjunto de ondas de todas las frecuencias en las que se presenta la radiación electromagnética. Un cuerpo sólido caliente puede absorber y emitir radiación en todo el espectro electromagnético, por lo cual, tiene espectros de absorción y emisión continuos.

Al estudiar los espectros obtenidos para gases se observa que sus espectros, tanto de absorción como de emisión, son discontinuos en condiciones ordinarias. Básicamente, la intensidad con la que los gases absorben o emiten radiación es mucho mayor para determinadas frecuencias del espectro, y la forma del espectro depende de la composición del gas. En 1752 el físico escocés Thomas Melvill usó la forma de excitación por flama y descubrió que los espectros obtenidos para gases presentaban franjas de colores en las que el gas no emitía o absorbía radiación, a diferencia de sólidos y líquidos que emitían todos los colores de forma continua, en general [A-1].

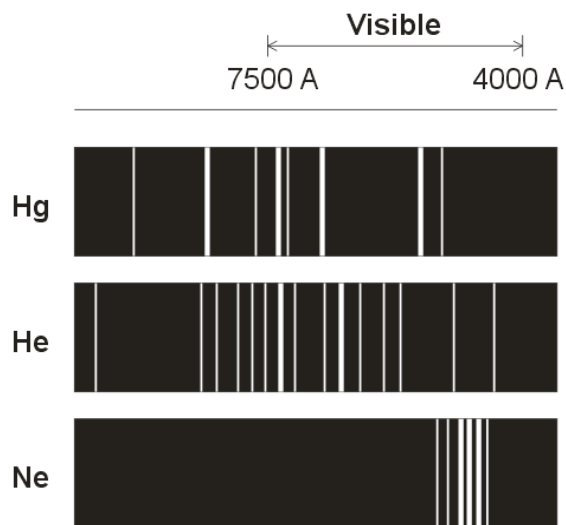


Figura I-1. Espectro de emisión del mercurio, del helio y del neón, respectivamente.

Otro de los aspectos interesantes de los espectros de emisión y de absorción que caracterizan a sustancias como los gases (H, He, O, Na, etc.) es que han ayudado a comprender mejor la estructura atómica de la materia. Niels Bohr propuso en 1913 el modelo de órbitas con valores discretos de energía. Es decir, sólo se aprecian valores discretos de energía para estados electrónicos en los átomos de un elemento dado y, por lo tanto, las transiciones entre un estado electrónico y otro absorben o emiten una cantidad determinada de energía, lo cual se aprecia por el aspecto discreto que presentan los espectros de absorción y los espectros de emisión, respectivamente.

Cabe mencionar que Max Planck introdujo el concepto de paquetes discretos de energía en la física para explicar la forma de la intensidad de la radiación de cuerpo negro. Posteriormente, Niels Bohr [A-1] utilizó este mismo concepto, pero lo aplicó para definir ciertas órbitas electrónicas permitidas dentro del átomo, como una manera congruente de explicar la discontinuidad observada en los espectros de algunas sustancias. Resulta interesante el hecho que los iones de elementos de tierras raras presenten espectros fuertemente definidos y característicos para cada elemento, cuando se agregan como impurezas en algunos materiales transparentes y que, la forma general de estos espectros, no se vea afectada significativamente por el entorno molecular del ion de tierras raras.

Sin embargo, el modelo atómico de Bohr resultó ser insuficiente para describir los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética de los elementos de tierras raras y, en general, para describir átomos multielectrónicos. El modelo del átomo propuesto posteriormente en 1924-1925 por Erwin Schrödinger que consideraba a los electrones como ondas estacionarias de materia ocupando orbitales alrededor del átomo, resultó ser una herramienta más adecuada para tratar a elementos con muchos electrones. En particular, es posible explicar la causa de los espectros discontinuos observados para gases y también resultó congruente con los espectros observados en iones lantánidos trivalentes (LN^{3+}), mediante el modelo ondulatorio.

1.1.1 Espectros de absorción y emisión de iones lantánidos trivalentes

Cuando se habla de iones lantánidos trivalentes (LN^{3+}) se hace referencia a los átomos triplemente ionizados de los elementos de tierras raras con número atómico entre el lantano y el lutecio. Los elementos de tierras raras corresponden a los elementos cuyo número atómico está entre el número atómico del lantano y el número atómico del laurencio (inclusive).

El modelo atómico de Schrödinger permitió entonces explicar y predecir un conjunto de nuevas propiedades de la materia (la superposición de orbitales, las energías de los orbitales, las interacciones de los electrones con otras ondas de materia y con la radiación electromagnética, etc.).

Este modelo atómico nuevo nos permite comprender por qué los espectros electromagnéticos de algunas sustancias forman patrones de líneas definidos y que la forma de los espectros se relaciona con la configuración electrónica de los átomos que conforman la sustancia estudiada. De manera que, los átomos de un elemento emiten o absorben radiación electromagnética para un conjunto de longitudes de onda definido, distinto para cada elemento (Figuras 2 y 3); porque la energía de una onda electromagnética es inversamente proporcional a su longitud de onda. Esto implica que los estados electrónicos en un átomo tienen energías discretas, es decir; de acuerdo a la teoría cuántica las energías que absorben o emiten los átomos de un elemento dado tienen valores discretos, determinados por la configuración electrónica de sus átomos.



Figura 1-2. Espectros de emisión de bario y de neón [A-3].

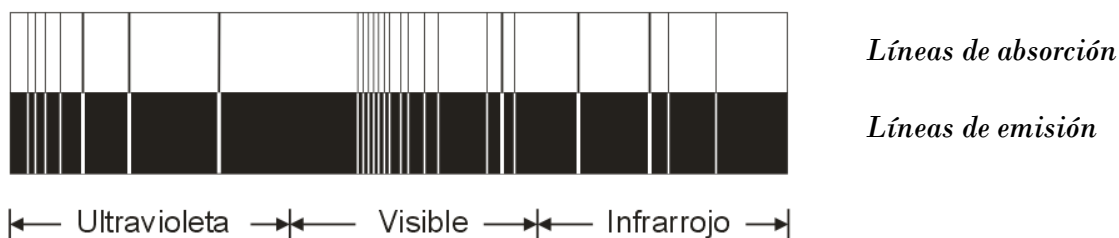


Figura 1-3. Comparación de los espectros de absorción y de emisión de sodio [A-1].

Si partimos del modelo atómico de Bohr los electrones en un átomo ocupan órbitas con niveles discretos de energía. Sin embargo, este modelo es insatisfactorio para explicar otros aspectos atómicos observados, como el comportamiento de electrones acelerados que no emiten radiación dentro del átomo y las interacciones observadas de los electrones con el núcleo y con otros electrones; esto implica que no es posible describir estos aspectos con argumentos de la mecánica clásica, como sugiere el modelo de Bohr.

1.2 La ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos

El estado en el que se encuentra la configuración que forman los electrones en un átomo dado puede ser descrito por la ecuación de Schrödinger (Ec. 1-1), en la cual los electrones en el átomo son representados por la superposición de funciones de onda estacionarias (Ψ).

$$H \psi = E \psi \quad (1-1)$$

Las energías de los estados atómico electrónicos está dada por los eigenvalores E y el término H especifica el operador Hamiltoniano que, aplicado a cada una de las eigenfunciones, determina las energías posibles de una configuración electrónica determinada. El operador H es un término en el que debe considerarse al conjunto de interacciones más fuertes que actúan sobre una configuración electrónica dada, incluyendo la interacción entre los electrones del mismo átomo, entre sus orbitales y entre sus espines.

Posteriormente se hará notar que para especificar el estado o la función de onda de una configuración electrónica determinada es necesario utilizar un conjunto de parámetros denominados número cuánticos, dado que no sólo sus órbitas están cuantizadas sino además su momento magnético y su espín.

Desde el punto de vista de la teoría atómica moderna la función de onda electrónica de Schrödinger depende de las distintas interacciones de los electrones con sus vecinos inmediatos, aunque la interacción más fuerte sobre un electrón dentro de un átomo es la atracción Coulombiana debida al núcleo. Se pueden describir las distintas interacciones del electrón (orbital-núcleo, orbital-orbital, orbital-espín, etc.) por el modelo electrónico Hamiltoniano, el cual considera los términos que involucran a las interacciones más importantes del conjunto de electrones en el átomo, incluyendo la interacción entre ellos mismos, con el núcleo y con los átomos vecinos más cercanos.

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} + H_C \quad (1-2)$$

donde el modelo electrónico Hamiltoniano (H) involucra al término que corresponde a las energías cinéticas del conjunto de electrones que pertenecen a cada átomo de la sustancia, a las interacciones entre los orbitales y a las interacciones espín-orbital ($H_{el} + H_{ion}$). El Hamiltoniano electrónico H también incluye al término que involucra a la interacción de los electrones con el campo de ligantes o campo cristalino H_C .

1.3 Estructura electrónica del átomo

De acuerdo a la teoría cuántica moderna sobre la estructura atómico electrónica existen cuatro tipos de orbitales y varios niveles o capas (correspondientes al periodo en la tabla periódica), con los electrones ocupando esos orbitales. Un átomo de dos o más electrones tiene una estructura electrónica, con los electrones acomodados de tal manera que llenan los orbitales de menor a mayor energía. Los electrones van ocupando los orbitales con orden de energía creciente (regla de Aufbau). Existen orbitales denotados por “s” con forma esférica que pueden contener como máximo dos electrones, orbitales tipo “p” con forma elipsoidal en tres direcciones perpendiculares entre sí y contienen como máximo seis electrones en los tres orbitales p, en total.

Además de los anteriores se muestran las formas en la figura 4 de los orbitales tipo “d” y tipo “f”, los cuales pueden contener diez y catorce electrones, respectivamente.










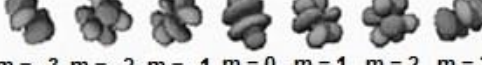

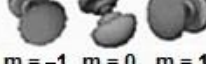
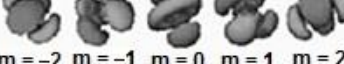

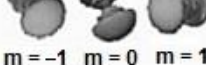

	$s (l=0)$	$p (l=1)$	$d (l=2)$	$f (l=3)$
$n=1$	 $m=0$			
$n=2$	 $m=0$	 $m=-1 \quad m=0 \quad m=1$		
$n=3$	 $m=0$	 $m=-1 \quad m=0 \quad m=1$	 $m=-2 \quad m=-1 \quad m=0 \quad m=1 \quad m=2$	
$n=4$	 $m=0$	 $m=-1 \quad m=0 \quad m=1$	 $m=-2 \quad m=-1 \quad m=0 \quad m=1 \quad m=2$	 $m=-3 \quad m=-2 \quad m=-1 \quad m=0 \quad m=1 \quad m=2 \quad m=3$
$n=5$	 $m=0$	 $m=-1 \quad m=0 \quad m=1$	 $m=-2 \quad m=-1 \quad m=0 \quad m=1 \quad m=2$	
$n=6$	 $m=0$	 $m=-1 \quad m=0 \quad m=1$		
$n=7$	 $m=0$			

Figura 1-4. En esta se muestran las formas de los orbitales, s, p, d y f y su descripción, de acuerdo al nivel de energía y a la orientación espacial del orbital. Cada suborbital o estado electrónico puede contener uno o dos electrones, el orbital s admite dos electrones, el orbital p se divide en tres estados y el orbital d se divide en cinco estados.

La energía de los electrones que forman parte de un átomo tiene valores discretos y característicos para cada elemento. El estado de energía más bajo de un átomo (más estable), ocurre cuando sus electrones ocupan regiones más cercanas al núcleo. A este estado más estable se le conoce como estado base. Un electrón no puede ocupar el mismo estado ocupado por otro electrón por el principio de exclusión de Pauli. Los orbitales con los mismos números cuánticos (n y l) son ocupados por electrones desapareados primero y posteriormente en forma apareada.

Existen cuatro tipos de orbitales, designados como s, p, d, f y cada capa contiene una cantidad determinada de cada tipo de orbital. Por ejemplo: hay un solo orbital s por capa y cada orbital s puede contener dos electrones con espines apareados. A partir de la segunda capa ($n = 2$) cada capa contiene tres orbitales p, los cuales pueden tener dos electrones apareados cada uno, en total seis electrones. A partir de la tercer capa ($n = 3$) aparecen los orbitales d, cinco en total por cada capa, los cuales permiten incorporar como máximo diez electrones. Finalmente, aparecen los orbitales f a partir de la cuarta capa ($n = 4$), con siete orbitales en total por cada capa, los cuales admiten de 1 a 14 electrones.

1.3.1 Transiciones electrónicas intraconfiguracionales

Si se pudiera construir un átomo multielectrónico colocando los electrones uno a uno en los orbitales disponibles comenzando desde la capa más cercana al núcleo, es decir, partiendo desde la configuración con energía menor; una subcapa exterior con energía menor sería ocupada antes de llenar por completo una subcapa interior con energía mayor, debido a la superposición espacial que existe entre las capas. Este es el caso de los iones lantánidos trivalentes, en los cuales los electrones pueden realizar transiciones intraconfiguracionales $f-f$ (entre los orbitales de la misma capa). Esto es posible porque la subcapa f está parcialmente ocupada para estos iones y porque el campo de ligantes (campo cristalino), al interactuar sobre los electrones, modifica ligeramente sus orbitales, propiciando la separación en energía entre niveles con los mismos números cuánticos de la configuración $4f^N$ en estados Stark, para iones lantánidos y la configuración $5f^N$ para iones actínidos. Cabe mencionar que todas las transiciones, en particular las transiciones $f-f$, obedecen la regla de paridad o de Laporte ($\Delta J = \pm 1$), por lo tanto son transiciones prohibidas. Sin embargo, existe la probabilidad de una mezcla entre estados electrónicos $4f$ y $5d$. Los nuevos estados no tienen una paridad bien definida y, por lo tanto, no están prohibidas por las reglas de paridad.

La mezcla entre estados permite que se pueda hacer una aproximación, al considerar posibles a las transiciones electrónicas entre los nuevos estados, como si ocurrieran dentro de una misma configuración, la cual comienza con la configuración de menor energía del nivel 4f y termina en la configuración de mayor energía del nivel 5d. Esta es una aproximación que realizaron B.R. Judd y de manera independiente G. S. Ofelt en 1962: elaboraron un modelo teórico con el propósito de explicar los espectros bien definidos de los iones de tierras raras.

1.3.2 Causas que producen transiciones electrónicas

El átomo puede recibir energía de su entorno por radiación o por colisiones con otros átomos, en cuyo caso, los electrones más externos pueden experimentar transiciones a estados de energía mayores (niveles de energía excitados y por lo tanto menos estables); a estos electrones se les conoce como electrones de valencia. De manera que si la energía que incide sobre el átomo es igual a la energía necesaria para producir una transición de un electrón de valencia a un estado excitado, la transición electrónica a un estado de energía mayor se producirá y el átomo habrá absorbido radiación electromagnética de una longitud de onda característica.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (1-3)$$

donde h es la constante de Planck, c es la rapidez de la luz y λ es la longitud de onda de la radiación electromagnética del haz incidente. Si la energía de la onda electromagnética que absorbe el átomo es mayor a la necesaria, podrá emitir un nuevo fotón y disipar el resto en colisiones con otros átomos, o bien; si la energía no es suficientemente alta, el átomo transferirá la energía sobrante a través de vibraciones (fonones). De esta manera, el átomo emitirá energía de dos maneras posibles, por radiación electromagnética (fotones) o por medio de vibraciones (fonones) con la red.

La materia se encuentra de manera natural a una temperatura por encima del cero absoluto, esto causa que la energía que absorben o emiten los átomos no sea exactamente la una transición electrónica, sino ligeramente mayor o ligeramente menor y la banda se centra en la energía promedio correspondiente a una transición dada. La contribución de un conjunto grande de átomos produce bandas anchas del espectro electromagnético, de absorción o de emisión, según sea el caso.

1.3.3 Ocupación de estados electrónicos

En la teoría atómica moderna se ha establecido que un estado atómico electrónico y la función de onda de un electrón pueden describirse por medio de un conjunto de cuatro números (n , l , m y s), conocidos como números cuánticos. El número cuántico principal (n) describe el tamaño del orbital de un electrón, el número cuántico orbital o secundario (l) describe la forma del orbital, el número cuántico magnético (m) indica su orientación en el espacio y el número cuántico de espín (s) determina las dos posibles orientaciones del electrón girando sobre su propio eje. Los electrones tienen espín $1/2$ o $-1/2$, los cuales son antiparalelos. Si dos electrones ocupan un mismo orbital con espines antiparalelos se dicen que están apareados, por esta razón, dos electrones están desapareados si sus espines son paralelos entre sí en orbitales distintos del mismo tipo (s , p , d o f). Cabe mencionar que los electrones obedecen a la regla de máxima multiplicidad de Hund, la cual establece que “en una capa (n) determinada, dentro del mismo tipo de orbital, los electrones se disponen desapareados al ocupar los orbitales del mismo tipo”, cuando se han llenado los orbitales con los mismos número n y l , los electrones comenzarán a aparearse en orbitales ya ocupados por un electrón. Debido a lo anterior y por aumento de energía en los estados electrónicos los electrones ocupan los orbitales gradualmente de acuerdo al orden que siguen las flechas en la Figura 5:

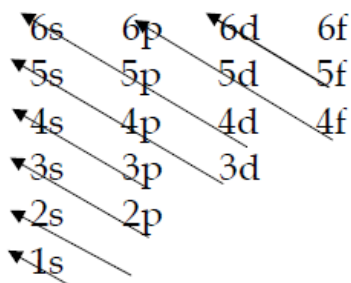
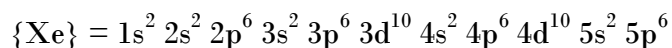


Figura 1-5. Diagrama de Möeller. Las flechas indican el orden de energía de los orbitales y también el orden en el que se van ocupando por los electrones como función del número atómico principal. Por ejemplo, después del orbital 4s se ocupa el 3d y posteriormente el 4p [A-3].

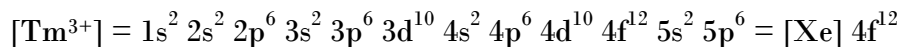
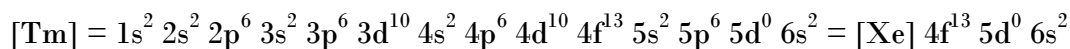
1.3.4 Configuración electrónica de iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+})

Los iones Ln^{3+} en su configuración de estado base contienen una estructura electrónica interna de capa cerrada como la estructura del gas noble xenón:



y tienen dos o tres electrones externos ($5s^2 / 5d 5s^2$) además de sus electrones $4f$, cuyo número en esta capa comprende valores entre 1 y 14 (desde Cerio hasta Lutecio). El radio electrónico de Cerio es 1.83 Å y de Lutecio 1.00 Å, debido a que los electrones $4f$ son ineficientes para repeler a los electrones de capas externas, situación que se conoce como contracción lantánida [A-4].

Las configuraciones electrónicas del tulio (Tm) y del ion Tm^{3+} son, respectivamente:



Obsérvese que en caso del ion tulio trivalente la capa parcialmente llena $4f$ de valencia está en una región más cercana al núcleo que las capas $5s^2$ y $5p^6$ completas, las cuales además tienen un efecto de apantallamiento en las interacciones externas sobre la capa $4f$.

Por otra parte, resulta conveniente describir a los electrones alrededor del núcleo para los iones Ln^{3+} mediante una función de onda, en términos de los cuatro números cuánticos n , L , S y J , si se considera la interacción espín-orbita. Estos números se refieren al número cuántico principal (n), número cuántico de momento angular orbital total (L), número cuántico de momento angular de espín total (S) y número cuántico de acoplamiento espín-orbita (J), respectivamente. La simbología utilizada para describir los niveles de energía electrónicos de los iones lantánidos trivalentes es $^{2S+1}L_J$, donde $n = 1, 2, 3, \dots$; $L = S, P, D, F, G, H, I, \dots$, $S = 0, 1/2$, y el número cuántico $J = L + S$. Además, $2S + 1$ es la multiplicidad para el estado electrónico (singlete o triplete, dependiendo de si los electrones están apareados o desapareados, respectivamente).

1.4 Energía de estados electrónicos dentro de la configuración $4f^N$

La configuración electrónica $4f$ en los iones lantánidos trivalentes manifiesta en espectros de absorción o de emisión un número determinado de niveles de energía diferentes, debido a interacciones distintas que actúan sobre los electrones en esa capa y a la existencia de estados desocupados. La interacción de Coulomb de los electrones con el núcleo produce la distribución en capas o niveles. Una segunda interacción que causa la separación en niveles de energía dentro de la capa $4f$, expresados por los términos $^{2S+1}L_J$, se representan en la figura 6 para cada uno de los iones lantánidos trivalentes y tienen su origen en el acoplamiento espín-orbita. Una interacción más separa los niveles de energía observados en los espectros de absorción y emisión en singletes y tripletes; separación que sólo se observa como estructura fina, la cual es atribuida a la interacción de los electrones $4f$ con el campo de ligantes (átomos de oxígeno ligados al ion): es una separación muy pequeña, aunque significativa (del orden de algunas centenas de cm^{-1} [A-4]).

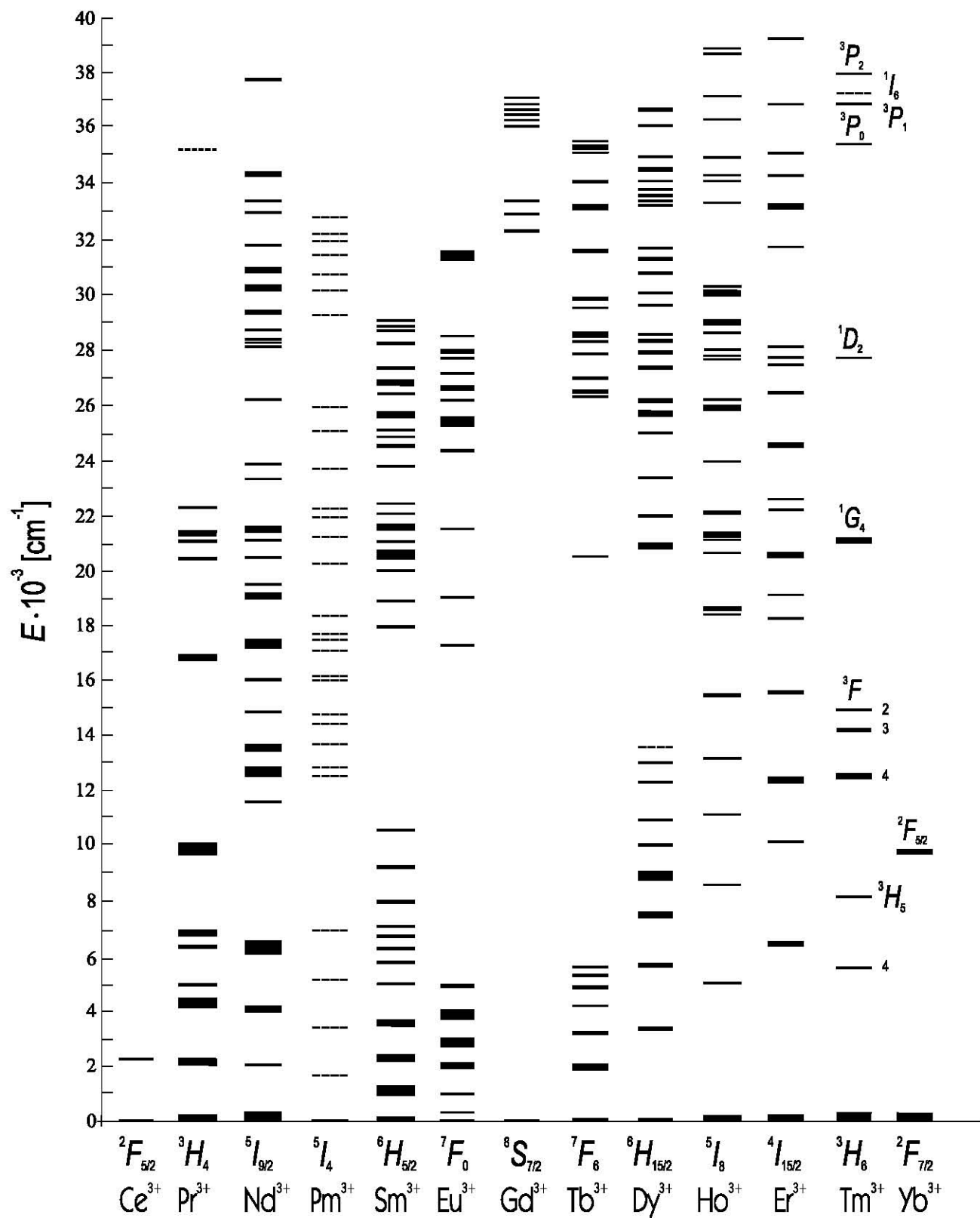


Figura 1-6. Se muestran las energías (en cm^{-1}) y la separación de niveles para distintos iones Ln^{3+} . Se indican los términos $^{2S+1}L_J$ correspondientes al ion Tm^{3+} .

Para el caso de los iones Ln^{3+} los electrones $4f$ son apantallados por las capas externas cerradas de electrones $5s$ y $5p$, de manera que el campo de ligantes no tiene un efecto notable sobre la energía de los electrones en la configuración electrónica $4f^N$, efecto de campo que se manifiesta fuertemente con otros átomos que participan en enlaces moleculares. Por ejemplo, en las transiciones $d - d$ de metales de transición existe un efecto fuerte del entorno molecular sobre las energías de los estados electrónicos [A-4]. A temperatura ambiente los estados Stark de un multiplete se superponen y producen bandas anchas en espectros de absorción o en espectros de emisión.

La energía necesaria para que un electrón realice una transición de un estado base a un estado excitado en un átomo, puede ser obtenida por interacción con una onda electromagnética o por la actividad térmica. La primera es la causa de que un átomo de tierras raras absorba radiación electromagnética de longitudes de onda determinadas. Por este motivo el estudio de espectros electromagnéticos de absorción nos proporciona información acerca de las transiciones que ocurren en los átomos de una sustancia determinada. En particular, los electrones de valencia de los iones de tierras raras realizan transiciones intraconfiguracionales por la mezcla de estados, cuyas energías son alteradas débilmente por el campo cristalino, debido al apantallamiento de capas electrónicas externas cerradas en cada átomo. El efecto de átomos ligantes sobre el ion Ln^{3+} se manifiesta sólo en un desdoblamiento débil en sus niveles de energía, por la estructura fina observada.

En la última parte de este capítulo se llevará a cabo el cálculo del valor del número de onda o energía en cm^{-1} , para una transición electrónica dada de la banda correspondiente del espectro de absorción y a partir de allí se realizará el cálculo de la longitud de onda promedio del baricentro.

En el capítulo cuarto se realizará el cálculo para las transiciones $f-f$ restantes del ion Tm^{3+} . De esta manera se llevará a cabo la identificación de la transición a la que corresponde la banda analizada, para espectros de absorción de BGO y de BSO impurificados con tulio y se comparará el valor calculado con los valores para transiciones desde el estado base, cuyos valores se reportan en la Figura 6. En el capítulo cuarto se indicarán el resto de las transiciones observadas en el espectro visible e infrarrojo cercano, con el propósito de emplear estos resultados en el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt.

1.4.1 Energía de ondas electromagnéticas

La energía de una onda electromagnética se expresa como

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-4)$$

donde c la velocidad de la luz en el vacío, la cual podemos considerar aproximadamente como 3×10^{10} cm, la constante de Planck h equivale a 6.626×10^{-34} J·s y la longitud de onda se simboliza por λ .

El número de ondas o energía (medida en cm^{-1} en unidades gaussianas), para una longitud de onda determinada, es inversamente proporcional a la longitud de onda [A-5].

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (1-5)$$

Generalmente la longitud de onda se expresa en nanómetros, así una longitud de onda de 400 nm equivale a 400×10^{-9} m ó 4×10^{-7} m ó 4×10^{-5} cm. Por lo tanto, la energía o número de ondas para esa longitud de onda es $\nu = 25000 \text{ cm}^{-1}$.

Para calcular los baricentros o valores de energía promedio para cada banda de absorción se utilizó la expresión siguiente:

$$\bar{\nu} = \frac{\int \nu D_0(\nu) d\nu}{\int D_0(\nu) d\nu} \quad (1-6)$$

donde D_0 es la densidad óptica dada por $D_0(\nu) = \text{Log}(I/I_0)$ y donde I e I_0 son la intensidad óptica a través de la muestra y la intensidad óptica primaria (de la fuente de emisión del espectrofotómetro), respectivamente. Se utilizó una hoja de cálculo para agilizar las operaciones. Se obtuvieron las energías de los baricentros a partir de los datos del espectrofotómetro, almacenados digitalmente. Por último, se procedió a calcular la longitud de onda promedio ($\bar{\lambda}$) para cada banda a partir de la energías de los baricentros, utilizando la ecuación (1-5).

1.5 Espectros de absorción de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$

Al estudiar espectros de absorción correspondientes al ion tulio trivalente (Tm^{3+}) que se utilizó como impurificante en cristales de germanato y silicato de bismuto, se pudieron observar las líneas fuertemente definidas que corresponden a la forma general y a longitudes de onda de absorción características del ion Tm^{3+} .

Los espectros de absorción se obtuvieron analizando muestras con un espectrofotómetro Cary 5000, dentro de un rango de longitudes de onda que corresponde al espectro visible e infrarrojo cercano. Se calcularon energías (cm^{-1}) de los baricentros o valores esperados de energías, a partir de valores de intensidad – longitud de onda de espectros de absorción característicos.

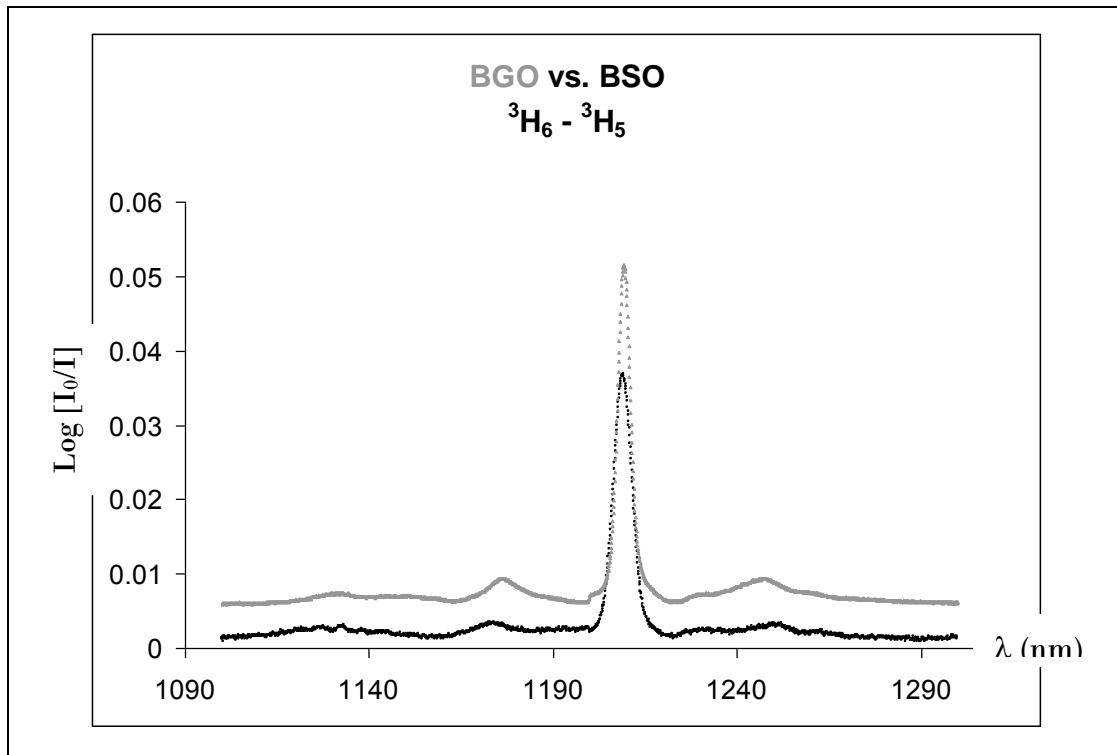


Figura 1-7. Muestra un espectro característico registrado con el espectrofotómetro para una muestra de germanato de bismuto impurificado con tulio.

La información obtenida de espectros de absorción de una muestra de germanato de bismuto y de una muestra de silicato de bismuto impurificadas ambas con óxido de Tulio, como la longitud de onda de sus baricentros; se utilizará posteriormente en el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt, en el capítulo 4, para cada una de las muestras cristalinas.

1.6 Referencias.

[A-1] Hetch, Physics in Perspective, Addison Wesley Publishing Co., p 144-, (1980).

[A-2] J. Amador, Ensayo 41, Temas de ciencia y Tecnología, mayo-agosto 2010.

[A-3] J. A. Montiel Tosso, El Rincón de la Ciencia, No. 49, (2008).

[A-4] L. M. Bushby, Universidad de Durham, Tesis doctoral, Fotoquímica y Fotofísica de Complejos Lantánidos, (2002).

[A-5] P. J. Hirshfeld, Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. (2002)

Capítulo II

Estructura
y
Crecimiento de Cristales

En general el entorno molecular de un átomo influye fuertemente en sus propiedades de absorción y emisión de luz, debido a que el enlace químico y la repulsión electrónica con otros átomos alteran la configuración electrónica y, por lo tanto, las energías de los estados electrónicos. En el caso de un elemento de tierras raras, un átomo que se incorpora químicamente a una matriz cambia su configuración electrónica a la configuración de ion trivalente (Ln^{3+}), generalmente. Sin embargo, para los iones de tierras raras, los electrones de valencia (capa 4f interna) son apantallados por electrones 5s y 5p (capas electrónicas externas), esto se manifiesta en un efecto débil del campo cristalino sobre la forma general en los espectros de emisión y de absorción para estos elementos. Por otra parte, algunas estructuras cristalinas proporcionan una brecha de energía o gap. Las diferentes interacciones sobre el ion dan origen a la estructura fina de los espectros de absorción y emisión, por la introducción de estados permitidos en la brecha de energía del material huésped.

2.1 Estructura cristalina

Un cristal es la repetición monótona de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y a distancias específicas. Los átomos están distribuidos en tres grupos de planos imaginarios, los planos de cada grupo son paralelos entre sí y están separados por distancias determinadas. Los planos forman una trama conocida como red cristalina y una red cristalina está compuesta por una unidad mínima denominada celda unitaria [B-1]. La forma del cristal depende de las propiedades químicas de los átomos que lo componen y también del proceso físico-químico de crecimiento. La forma que tiene una celda unitaria idealmente le permite cubrir todo el espacio sin dejar huecos, colocando réplicas exactas de la celda unitaria, una junto a otra, sin superposición entre ellas. El procedimiento consiste en llenar el espacio trasladando una réplica de una celda inicial sobre una de sus caras, una arista o una esquina y se repite el proceso en direcciones paralelas a los ejes fundamentales de la celda.

Existen catorce tipos de celda unitaria y el mismo número de redes de Bravais. Una red de Bravais es la trama espacial formada por el llenado del espacio con un tipo de celda unitaria. Las redes de Bravais se clasifican en cúbicas (3 tipos distintos), tetragonales (2), hexagonal (1), ortorrómbica (4), romboédrica (1), monoclinica (2), triclínica (1). Existen tres tipos de celda cúbica: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y cúbica centrada en las caras (FCC); dos tipos de red tetragonal: tetragonal simple y tetragonal centrada en el cuerpo; un tipo de red hexagonal, cuatro ortorrómbicas: ortorrómbica simple, centrada en el cuerpo, centrada en la bases y centrada en las caras, un tipo de red romboédrica; dos monoclinicas, una simple y una centrada en el cuerpo y finalmente, un solo tipo de red triclínica como lo muestra la Figura 2-1.

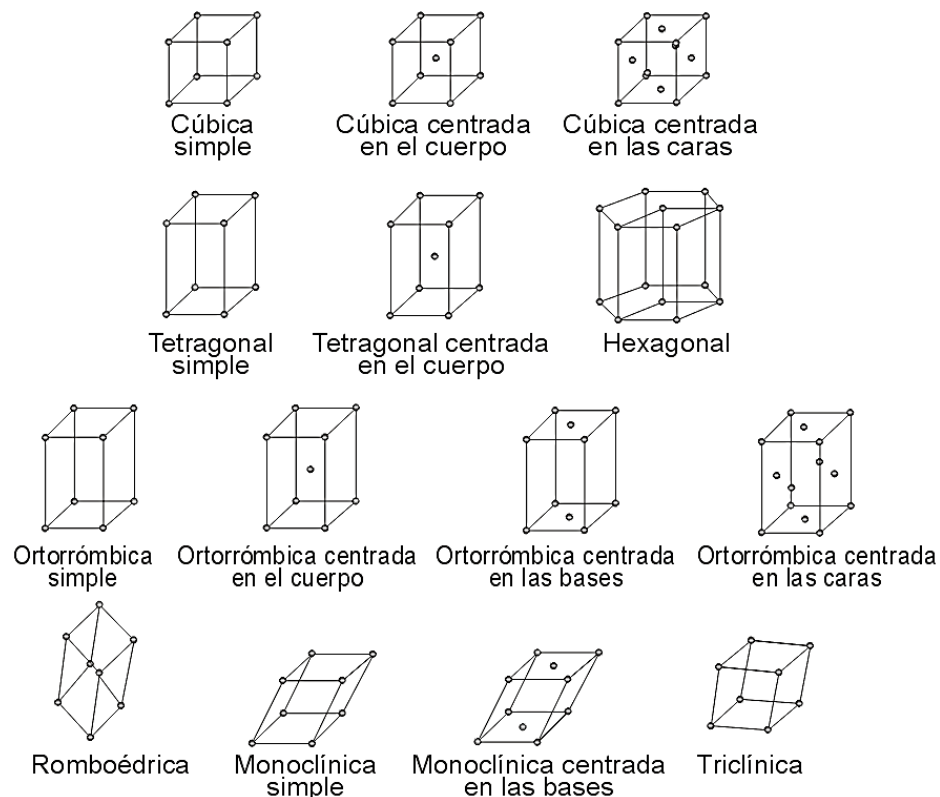


Figura 2-1. Existen 14 tipos de redes de Bravais con alguna de las cuales se puede describir la distribución de los átomos en un cristal. Un tipo de red de Bravais está conformado por algún tipo de celda unitaria.

Una celda unitaria entonces es el espacio mínimo que se obtiene por la intersección de los diferentes grupos de planos que conforman la red cristalina. La celda unitaria, por lo tanto, exhibe los mismos elementos de simetría que el cristal completo, considerando que la red cristalina extendida por todo el espacio es una aproximación idealizada de la geometría del cristal. Por ejemplo, un cristal con forma cúbica (NaCl) posee algún tipo de celda cúbica asociada. La estructura de un cristal no está determinada exclusivamente por la forma de una celda unitaria particular, sino además por sus distancias interplanares, las cuales a su vez, dependen de propiedades físicas y químicas de los átomos que forman el cristal, como por ejemplo de sus fuerzas interatómicas.

En otras palabras, las caras paralelas de una celda unitaria están formadas por la intersección de planos imaginarios consecutivos paralelos de la red cristalina, con los planos consecutivos de otro conjunto de planos, de tal manera que las aristas de una celda corresponden al volumen mínimo encerrado por la intersección entre planos de la red. Por otra parte, cada red cristalina posee tres ejes fundamentales, cuyas direcciones coinciden también con las intersecciones entre planos. Resulta interesante el hecho de que algunas propiedades físicas de un cristal dependen de su orientación espacial, por ejemplo, propiedades como el índice de refracción o la conducción eléctrica dependen de la dirección en la que se analice el cristal. Por lo tanto, es importante utilizar un sistema que nos permita definir una dirección dada con respecto a la orientación del cristal.

2.1.1 Índices de Miller

Se emplea un conjunto de parámetros conocidos como índices de Miller para describir una dirección cristalográfica con respecto a los tres ejes fundamentales del cristal, los cuales se denotan como $\{hkl\}$. Para escribir los índices de Miller, correspondientes a una dirección cristalográfica, se elige un origen, que generalmente coincide con algún punto de la red cristalográfica y, posteriormente, se trazan los tres ejes fundamentales del cristal.

La posición de cada punto de la red cristalina, sobre los ejes fundamentales y con respecto a un origen determinado, se puede describir en términos de múltiplos enteros de vectores unitarios (t_1 , t_2 y t_3), los cuales están sobre los ejes fundamentales del cristal. Por ejemplo, considérese el vector (at_1 , bt_2 , ct_3), donde a , b , y c son números enteros, el vector puede describir la posición de cualquier punto reticular o punto de la red cristalina, mediante combinaciones lineales de los vectores unitarios. Después, se obtiene el recíproco de los múltiplos enteros de los parámetros unitarios, es decir, se considera sólo los factores (a , b , c) de cada término. Las fracciones obtenidas en el paso anterior se expresan en términos del mayor denominador común. Finalmente, los índices de Miller se obtienen tomando sólo los números correspondientes a los numeradores de cada fracción. La dirección indicada por los índices de Miller corresponde a la dirección de un conjunto de planos que cortan a los ejes fundamentales del cristal, en puntos que coinciden con la retícula en la dirección indicada por los índices.

Considérese la red cristalina mostrada en la figura 2-2, a manera de ejemplo. Los índices de Miller de la familia de planos que cortan a los ejes fundamentales del cristal se obtienen de las posiciones ($2t_1$, $2t_2$, $4t_3$) en las que el plano corta a los ejes. Los factores en este caso son (2, 2, 4), sus recíprocos son ($1/2$, $1/2$, $1/4$), expresados en términos del máximo común denominador que es 4 se obtiene ($2/4$, $2/4$, $1/4$) y considerando únicamente los numeradores de cada término se obtienen los índices de Miller {221}. Así, la dirección cristalográfica dada por los índices {221} describe a la familia de planos cristalográficos en esa dirección, porque para otro plano cualquiera paralelo al indicado se obtienen los mismos índices de Miller. La notación entre corchetes se emplea para indicar el conjunto de planos en la dirección dada por los índices de Miller.

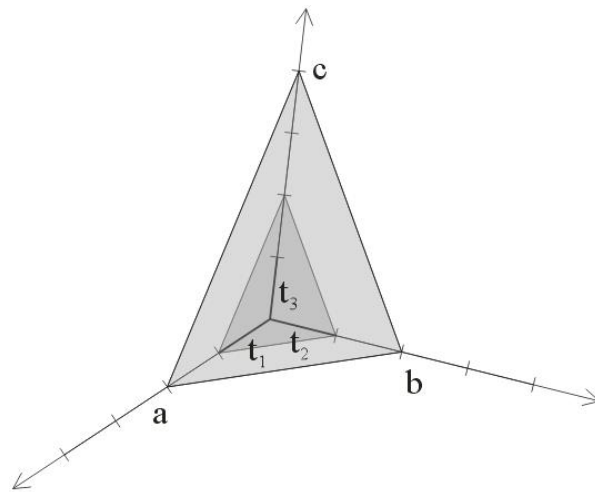


Figura 2-2. Muestra dos planos del conjunto de planos cristalográficos denotados por $\{221\}$.

Un cristal puede orientarse en una dirección específica con respecto a la posición de sus ejes fundamentales. Un material puede estar formado por un solo cristal, al cual se le conoce como monocristal o por muchos cristales de un mismo tipo y composición, pero con orientaciones diferentes entre sí, al cual se le denomina policristal. Los materiales que no tiene estructura cristalina se les cataloga como amorfos. Una sustancia líquida puede ser amorfa o cristalina, un ejemplo de la segunda son los cristales líquidos que componen la sustancia ópticamente activa de algunos despliegues visuales modernos (pantallas de cristal líquido).

2.1.2 Simetría en cristales

Se mencionó anteriormente que una forma de estudiar la estructura de un cristal es, entre otras, por los elementos de simetría que presenta. Dos figuras en el plano o en el espacio son simétricas cuando las partes que componen a una de ellas corresponden espacialmente a las partes o elementos de otra.

Una operación de simetría sobre una figura o cuerpo es una transformación de coordenadas que produce una figura simétrica a la original. La forma geométrica que caracteriza a una operación de simetría se denomina elemento de simetría. Un ejemplo de elemento de simetría es un plano de reflexión. Al mirar la mano derecha en un espejo, su reflejo es similar a la mano izquierda y si la mano izquierda se refleja en un espejo su reflejo es similar a la mano derecha, por lo tanto, la mano derecha es indistinta de sí misma ante una transformación equivalente a dos operaciones de reflexión. Otro ejemplo es el de un cubo que se traslada sin girar en alguna dirección arbitraria, el cubo obtenido de la traslación es simétrico respecto del original por medio de una operación de traslación. Existen operaciones de rotación sobre un cuerpo o sobre alguna figura regular cuyo resultado es una figura que es indistinguible del objeto en su estado inicial, por ejemplo, un cuadrado es indistinguible de sí mismo al aplicarle una rotación de 90° , una rotación de 180° , una de 270° o una de 360° , con respecto al centro geométrico del cuadrado.

Se define al elemento de simetría u operación de simetría, como el conjunto de transformaciones de coordenadas necesarias para dejar a un objeto, motivo, cuerpo o cristal indistinguible de la orientación que tenía originalmente [B-2]. Las transformaciones de coordenadas básicas utilizadas son traslación, rotación, reflexión, inversión e identidad (E). Esta última es equivalente a un conjunto de transformaciones que producen un objeto simétrico al original. Por otra parte, es indispensable definir elementos de simetría como: plano de simetría denotado por m , eje de rotación indicando grado n de rotación (C_n o número de rotaciones bajo las cuales el objeto es simétrico a sí mismo entre 0° y 360°) y centro de simetría o centro de inversión (i), con respecto al cual se invierten las coordenadas de todos los puntos que conforman al objeto, entre otros. Estos elementos de simetría sirven para poder realizar una descripción adecuada de la orientación y la forma del cristal, debido a que tienen propiedades anisotrópicas.

El plano de simetría (m) es un elemento de simetría con respecto al cual se refleja cada uno de los puntos de un objeto; por ejemplo, la mano izquierda es un reflejo de la derecha ante un plano colocado entre ambas, si ambas manos se colocan de manera frontal entre sí y ambas verticales. Existen 5 ejes de rotación fundamentales en cristalografía con orden distinto (1, 2, 3, 4 y 6 o bien C_n , donde $n = 1, 2, 3, 4$ o 6), véase Tabla 2-1. Estos ejes permiten realizar rotaciones dadas por el cociente $360^\circ/n$ alrededor del eje, en donde el orden del eje corresponde a la cantidad n de ángulos distintos entre 0° y 360° , para los cuales el cristal es simétrico de su orientación original alrededor del eje de rotación.

Tabla 2-1. Tipos de eje de rotación y orden del eje de rotación.

Eje de simetría de rotación	Símbolo	Giro del eje
Eje monario	1	$360^\circ/1 = 360^\circ$
Eje binario	2	$360^\circ/2 = 180^\circ$
Eje ternario	3	$360^\circ/3 = 120^\circ$
Eje cuaternario	4	$360^\circ/4 = 90^\circ$
Eje senario	6	$360^\circ/6 = 60^\circ$

La combinación de una rotación y una reflexión originan ejes de rotación impropios. Un eje de rotorreflexión es una rotación seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje y una rotoinversión es una rotación seguida de una inversión a través de un punto en el eje.

Los ejes de rotoinversión se representan con el mismo número del orden del eje pero con el símbolo negativo encima del número ($\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ y $\bar{6}$ o bien se denotan por S_n donde $n = 1, 2, 3, 4$ o 6). El centro de simetría o centro de inversión (i) se refiere a una transformación que invierte al objeto con respecto a una recta identidad que pasa por el punto de inversión.

Los elementos de simetría sin traslación se combinan de treinta y dos maneras posibles y dan lugar a 32 clases cristalinas o grupos puntuales (Tabla 2-2). Las 32 clases comprenden 230 formas o grupos de simetría diferentes. Además, estas 32 clases cristalinas forman parte de alguno de los siete sistemas cristalinos (Tabla 2-3), clasificados de acuerdo a la simetría de la celda unitaria y a la relación entre sus ángulos. Los siete sistemas se relacionan también con alguna red de Bravais.

Tabla 2-2. Muestra los elementos de simetría de acuerdo a 32 combinaciones posibles [B-3].

Símbolo	Combinación de simetría	Elementos de simetría
1	Clases con un solo elemento de simetría	Eje monario (giro 360°)
2		Eje binario (giro 180°)
3		Eje ternario (giro 120°)
4		Eje cuaternario (giro 90°)
6		Eje senario (giro 60°)
$\bar{1}$		Eje monario de inversión (giro de 360° + inversión) = centro de inversión ($\bar{1} = i$)
$\bar{2}$		Eje binario de inversión (giro de 180° + inversión) = plano de simetría ($\bar{2} = m$)
$\bar{3}$		Eje ternario de inversión (giro de 120° + inversión)
$\bar{4}$		Eje cuaternario de inversión (giro de 90° + inversión)
$\bar{6}$		Eje senario de inversión (giro de 60° + inversión) = eje ternario + plano de simetría perpendicular ($\bar{6} = 3/m$)
222		Clases con combinación de ejes
32	Un eje ternario + tres ejes binarios perpendiculares	
422	Un eje cuaternario + dos ejes binarios perpendiculares	
622	Un eje senario + dos series de tres ejes binarios a 120° (plano perpendicular al senario)	
23	Cuatro ejes ternarios + tres ejes binarios	
432	Tres ejes cuaternarios + cuatro ejes ternarios + seis ejes binarios	

2/m	Clases con un eje de orden par + un centro de simetría (Eje de orden par + centro de simetría = plano de simetría perpendicular al eje)	Eje binario + plano de simetría perpendicular a él
4/m		Eje cuaternario + plano de simetría perpendicular a él
6/m		Eje senario + plano de simetría perpendicular a él
2mm	Clases con un eje + un plano de simetría que contenga al eje	Eje binario + dos planos de simetría que se cortan en él
3m		Eje ternario + tres planos de simetría que se cortan en él
4mm		Eje cuaternario + cuatro planos de simetría que se cortan en él
6mm		Eje senario + seis ejes de simetría que se cortan en él
$\underline{4}2m$	Clases con un eje + dos ejes improprios	Eje cuaternario de inversión + dos ejes binarios + dos ejes de simetría
$\underline{4}3m$		Tres ejes cuaternarios de inversión + cuatro ejes ternarios + seis planos de simetría
$\underline{6}2m$		Eje senarios de inversión (=eje ternarios + plano de simetría de perpendicular) + tres ejes binarios + tres planos de simetría
$2/m2/m2/m$ (mmm)	Clases con tres ejes + un centro de simetría	Tres ejes binarios + tres planos de simetría perpendiculares
$\underline{3}2/m$ ($\underline{3}m$)		Un eje ternarios + tres ejes binario + tres planos de simetría perpendiculares + un centro de simetría
$4/m2/m2/m$ (4/mmm)		Un eje cuaternario + un plano de simetría perpendicular + cuatro ejes binarios + cuatro planos de simetría perpendiculares + centro de simetría
$6/m2/m2/m$ (6/mmm)		Un eje senario + un plano de simetría perpendicular + seis ejes binarios + seis planos de simetría perpendiculares + un centro de simetría
$2/m\bar{3}$ ($m\bar{3}$)		Cuatro ejes ternarios + tres ejes binarios + tres planos de simetría perpendiculares + un centro de simetría
$4/m\bar{3}2/m$ ($m\bar{3}m$)		Tres ejes cuaternarios + tres planos de simetría perpendiculares + cuatro ejes ternarios + seis ejes binarios + seis planos de simetría perpendiculares + un centro de simetría

Tabla 2-3. Las treinta y dos clases de simetría se pueden agrupar en siete sistemas cristalinos cuya descripción se detalla en la tabla siguiente.

sistema	Descripción	Relación de magnitudes y orientación de la celda unitaria
Triclínico	No posee alguna simetría mínima	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	Presenta como simetría mínima un eje de rotación binario o un eje de inversión binario	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta > 90^\circ$
Ortorrómico	Su simetría mínima tiene tres ejes binarios perpendiculares entre sí	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Posee un eje de rotación cuaternario o eje de inversión cuaternario	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	Eje de rotación senario o eje de inversión senario	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (romboédrico)	Eje de rotación ternario o eje de inversión ternario, como simetría mínima	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cúbico	En su simetría mínima posee cuatro ejes de rotación ternarios inclinados a 109.47°	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Algunos cristales tienen la ventaja de que su morfología externa refleja el tipo de celda unitaria que les da origen, por ejemplo; un cristal cúbico debe estar formado por algún tipo de celda cúbica. Por otra parte, los planos cristalográficos de algunos cristales (estos son planos imaginarios sobre los cuales la estructura del cristal muestra alguna regularidad) se pueden identificar por difracción de rayos X, lo cual permite conocer la estructura del cristal. Dado que el patrón de difracción de rayos X sobre planos distintos es la proyección de los puntos que conforman la red, se pueden además determinar las distancias entre planos. Por lo tanto, es posible hacer una reconstrucción espacial del cristal estudiando los patrones de difracción en diferentes planos cristalográficos y sus simetrías.

2.1.3 Cristales de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

De acuerdo con lo anterior y la información proporcionada en las tablas 2-2 y 2-3 es posible describir la orientación geométrica del cristal y, de alguna manera, la estructura de su celda unitaria, identificando los elementos de simetría que presenta el cristal.

Los cristales de germanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) y los de su isomorfo silicato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) pertenecen al grupo espacial $T_d^6 - I\bar{4}3d$, en sus notaciones de Schoenflies y Hermann-Mauguin, respectivamente [B-1]. En las celdas cúbicas que corresponden a estos materiales los iones de germanio o de silicio están rodeados por tetraedros de oxígenos, mientras que los iones de bismuto (Bi^{3+}) están localizados en medio de octaedros de oxígenos distorsionados trigonalmente. Al incorporarse los iones trivalentes de tulio (Tm^{3+}) en los sitios de bismuto, el campo de ligantes que actúa sobre los iones de tierras raras, separa los estados de la configuración electrónica $4f$ (Lantánidos) de los iones de la impureza, en múltiples estados Stark [B-4].

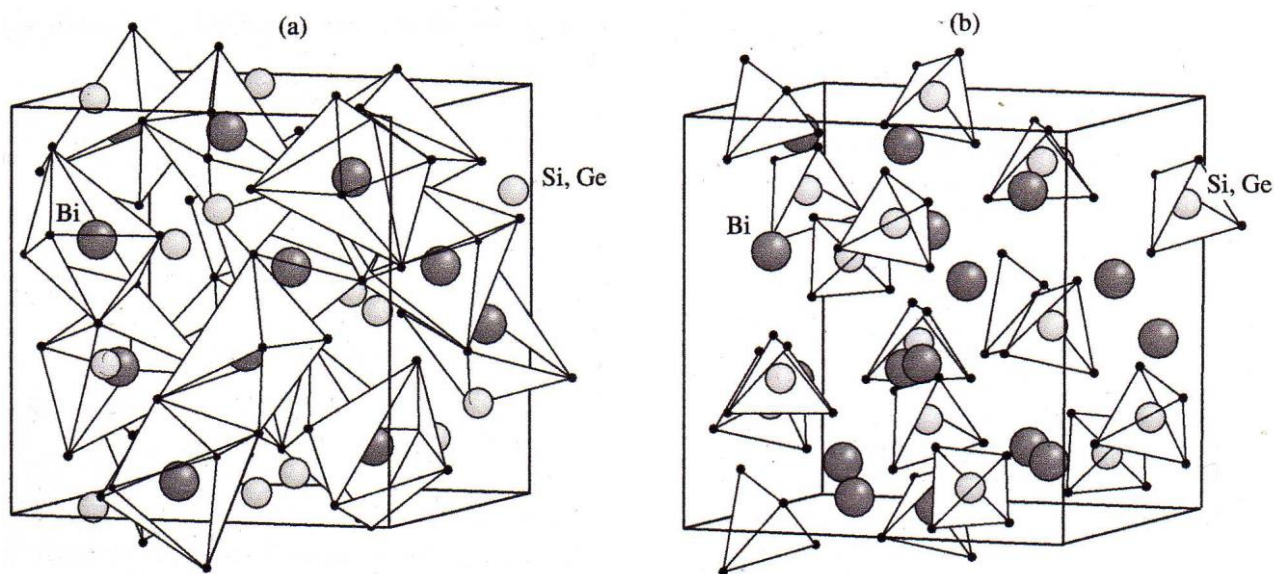


Figura 2-3. (a) Muestra átomos de Bismuto ocupando una posición especial de simetría C_3 , en el centro de octaedros distorsionados trigonalmente formados por oxígenos en los vértices. (b) Muestra átomos de germanio o silicio con simetría local S_4 en el centro de tetraedros coordinados por cuatro cationes de oxígeno en los vértices. La estructura de estos cristales (BGO y BSO) es cúbica no centro simétrica y pertenece al grupo puntual $\bar{4}3m$ y al grupo espacial $T_d^6 - I\bar{4}3d$ [B-5].

2.2 Bandas de energía en cristales

Los cristales aislantes eléctricos invariablemente presentan una brecha de energía electrónica prohibida o gap, entre la banda de valencia y la banda de conducción. En particular, los materiales estudiados en esta tesis (BGO y BSO) muestran esta estructura de bandas de energía, las cuales en general se presentan para dieléctricos y semiconductores. Por otra parte, mediante el proceso de crecimiento de cristales utilizado en este trabajo se espera que los átomos de impureza se incorporen como defectos puntuales al cristal de manera homogénea, con el propósito de introducir estados de energía permitidos dentro de la brecha (los estados $f-f$ del ion Tm^{3+}).

Cuando la capa ocupada por los electrones de valencia de los átomos que conforman un material está totalmente llena y, además, está separada de la capa vacía de energía superior de estados electrónicos permitidos, se forma una brecha intermedia de energía conocida como gap, dentro de la cual no existen estados de energía permitidos para los electrones. Si la brecha de energía es grande (~ 10 eV) el material se cataloga como aislante, no obstante, si la brecha es del orden de 1 eV el material es un semiconductor, el cual puede tener conductividad eléctrica pequeña. En algunos materiales ocurre que la banda de valencia se traslapa con la banda de energía superior siguiente, en tal caso, el material se conoce como conductor eléctrico. En los conductores eléctricos los electrones de valencia pasan sin dificultad a la banda de conducción.

Un cristal se caracteriza porque los átomos están localizados a distancias regulares dentro del material. Tomando en cuenta que cada átomo contribuye de manera local a la formación de las bandas de energía, que sus bandas de energía se ensanchan por actividad térmica y que los niveles de energía estén suficientemente separados, el material presentará una brecha prohibida en energía.

Por otra parte, la presencia de un átomo de impureza, el cual idealmente se incorpora al cristal por sustitución de otro átomo, puede modificar la forma de las bandas de manera local, debido a diferencias con el átomo del cristal al que sustituye como su tamaño y su configuración electrónica, al influir esta última en la estructura de bandas o líneas de energía.

En este trabajo de tesis se describe la mezcla de Tm_2O_3 (óxido de tulio) en pequeñas cantidades con cantidades adecuadas de Bi_2O_3 y GeO_2 o SiO_2 en cantidades estequiométricas, por la técnica Czochralski, para formar los cristales $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ con tulio trivalente (Tm^{3+}), incorporado como impureza durante el proceso de crecimiento de los cristales, al sustituir a iones trivalentes de Bismuto (Bi^{3+}) en el cristal con iones trivalentes de Tulio (Tm^{3+}), en ambos casos.

2.3 Crecimiento de cristales por la técnica Czochralski

El método de crecimiento de Czochralski comienza con una muestra de material fundido en un crisol, comúnmente de cuarzo, compuesta por sales de las sustancias reactantes en cantidades estequiométricas. El cristal comienza a crecer a partir de una semilla de platino o de otro tipo, suspendida con la orientación adecuada sobre la superficie del material fundido, con el propósito de que el cristal crezca de acuerdo a la orientación de la semilla de platino. Mediante este sistema se enfría la semilla a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión de las sustancias reactantes, utilizando agua para enfriar el eje de rotación-tiro, cuyo funcionamiento también involucra rotación y ascenso de la semilla para lograr la formación del cristal. El movimiento de ascenso de la semilla tiene como propósito retirar el cristal solidificado del material fundido, el movimiento de rotación y la disminución lenta de temperatura produce el ensanchamiento y el cuello del cristal (Figura 2-4). En la Tabla 2-4 se muestran velocidades de rotación y traslación utilizadas para crecimiento de cristales por el método Czochralski registradas por algunos autores.

Tabla 2-4. Velocidades de rotación y traslación de la semilla en crecimientos de cristales por el método Czochralski.			
Velocidad de rotación	Velocidad de traslación	Autor	Año
1 – 5 R.P.M.	7 – 10 mm/h	Nassau y otros (B-7)	1966
10 – 30 R.P.M.	1 – 7 mm/h	Haussonne (B-8)	1973
10 R.P.M.	15 mm/h	Byer y otros (B-9)	1974
5 – 20 R.P.M.	1 – 2 mm/h	Chow y otros (B-10)	1974
40 R.P.M.	5 mm/h	Sugii y otros (B-11)	1975

Es recomendable realizar el crecimiento del cristal en una atmósfera de oxígeno cuando se aplica la técnica Czochralski, por la tendencia común de todos los dobles óxidos a perder oxígeno a temperatura elevada [B-6].

De acuerdo con un análisis realizado por Haussonne [B-9] velocidades de traslación mayores a 7 mm/h producen cristales de baja calidad. El mismo autor afirma que existe un límite máximo para velocidades de rotación alrededor de 35 r.p.m., por encima del cual no se observa el menisco en la interfaz líquido-sólida. Sin embargo, debe considerarse que cada material impone sus propias condiciones de crecimiento.

El horno puede ser calentado por resistencia eléctrica o por inducción de radio frecuencia. Los de resistencia térmica tienen la ventaja de ser más económicos, producen menores gradientes de temperatura, así como mayor inercia térmica. Los de radio frecuencia se prefieren por su limpieza, mayor visibilidad de la zona del crisol, producen calentamiento sólo en la zona del crisol y se puede controlar con mayor facilidad la atmósfera de crecimiento [B-6].

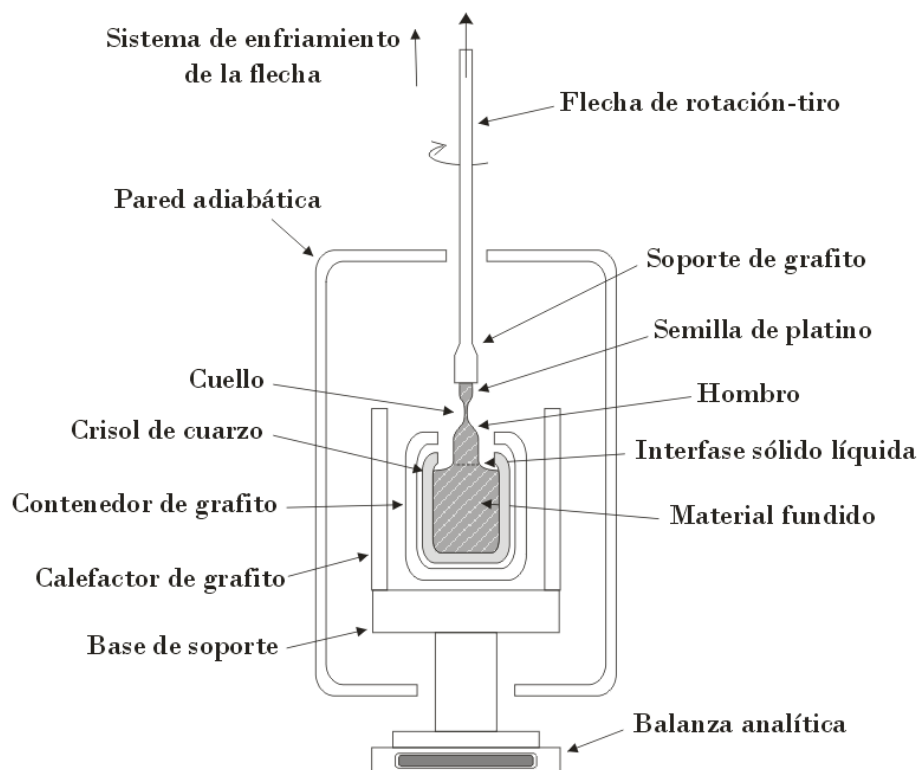


Figura 2-4. Se muestra de manera esquemática las partes que componen un sistema de crecimiento de cristales por la técnica Czochralski.

Es necesario considerar además la rapidez de enfriamiento de los cristales, debido a la fragilidad de estos. Los cambios bruscos de temperatura producen agrietamientos en los cristales.

2.3.1 Fabricación de cristales de germanato de bismuto y de silicato de bismuto

Se hizo crecimiento de cristales de silicato de bismuto y cristales de germanato de bismuto, ambos impurificados con tulio (Tm), utilizando el método Czochralski, a partir de sales de Bi_2O_3 , SiO_2 , Tm_2O_3 fundidas en un crisol de cuarzo y por sustitución de GeO_2 en lugar de SiO_2 para obtener germanato de bismuto. El calentamiento se logró por resistencia eléctrica en presencia de una atmósfera de aire. La temperatura para fundir el óxido de bismuto, el óxido de germanio o el óxido de silicio es alrededor de los 1010°C , sin embargo, se incrementó la temperatura hasta los 1100°C a 1200°C para garantizar que todo el material dentro del crisol estuviera fundido.

Se utilizó un procedimiento conocido como rampa de enfriamiento para lograr el ensanchamiento del cuello del cristal, que consiste en descender la temperatura a una tasa de algunas décimas o centésimas de grado centígrado por minuto, con ayuda de un equipo electrónico programable conectado al calefactor. La semilla de platino se encuentra pegada a la flecha de rotación-tiro en la parte superior del crisol de cuarzo. Posteriormente, la semilla es introducida a la cámara donde se encuentra el material fundido en el crisol, de manera que entre en contacto con la superficie del material. La semilla se hace girar a una velocidad controlada de unas 30 rpm por medio de la flecha de rotación-tiro. Se utiliza agua para enfriar la flecha de rotación-tiro desde su extremo superior, para producir un gradiente de temperaturas en la barra, esto con el propósito de tener material fundido dentro del crisol y para que se adhiera material en fase sólida a la semilla de platino. Es decir, al mantener fundido el material dentro del crisol, a una temperatura ligeramente sobre su punto de fusión, y enfriar la flecha de rotación-tiro, se pretende incorporar gradualmente material sólido a la semilla con la misma estructura cristalina que la semilla. El crecimiento es asistido por ascenso lento y rotación de la flecha. El control sobre el crecimiento del cristal se registra por medio de la medición del peso total del contenedor de crisol con una balanza, dado que al registrar en la balanza una disminución en el peso total del contenedor, podemos controlar la cantidad de material que se adhiere a la semilla y el ensanchamiento del cuello del cristal, ajustando la potencia del calefactor mediante la rampa de temperatura.

Sin embargo, el proceso es lento e inestable y depende de la destreza y experiencia del operador, porque si el sistema calienta más de lo que enfría, el material solidificado en la semilla se puede volver a fundir. Por lo tanto, se deben conocer las condiciones de equilibrio térmico adecuadas para cada composición, para lograr el crecimiento del cristal.

Las condiciones de crecimiento del cristal dependen de la cantidad de calor que se le suministra al sistema mediante el calefactor, la cantidad de calor que se extrae a través de la flecha rotación-tiro y el calor que se disipa al medio ambiente. Cabe mencionar que se tuvo el apoyo de personal calificado para lograr el crecimiento de los cristales estudiados, con el que cuenta los laboratorios de estado sólido del instituto de Física de la UNAM.

Para llevar a cabo el crecimiento de cristales se emplearon cantidades estequiométricas de un sistema compuesto de Bi_2O_3 , Tm_2O_3 , GeO_2 o SiO_2 , correspondientes a estos reactantes se obtuvieron los productos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ o $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, respectivamente, mezclados en cantidades molares $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{GeO}_2$ o 3SiO_2 y una cantidad de Tm_2O_3 al 1% molar. En ambos casos (BGO o BSO) un átomo de tulio entra en sustitución de uno de bismuto, cuya proporción se explica mediante el siguiente ejemplo: a 100 mol de la mezcla de las sales reactantes en cantidades estequiométricas le corresponden 60 mol de GeO_2 , 39 mol de Bi_2O_3 más un mol de Tm_2O_3 por sustitución de un mol de Bi_2O_3 , con la impureza de óxido de tulio al 1% molar. Se conserva la misma proporción de los reactantes aunque la cantidad de sustancia de la mezcla sea diferente. Entonces, hay un átomo de tulio por cada 39 átomos de bismuto en la mezcla y, por lo tanto, idealmente de manera homogénea también en germanato de bismuto (BGO) cristalino. Se puede obtener la misma relación (1/39) entre átomos de tulio y átomos de bismuto para un cristal de silicato de bismuto (BSO).

2.3.2 Concentración de iones Tm^{3+} en cristal de BGO y en cristal de BSO

La cantidad del impurificante Tm_2O_3 (óxido de tulio) es relativamente pequeña (1% o 2% molar), porque para concentraciones mayores, aparecen efectos de extinción interna en la radiación absorbida [B-12].

La concentración (N_0) de iones de Tulio trivalente por centímetro cúbico está determinada por la densidad del material (para BGO es 7.13 g/cm^3 y para BSO es 6.80 g/cm^3), por su peso molecular y por la concentración molar de la impureza en los reactantes. Mediante un cálculo se puede determinar que un mol de BGO (4-3-12) corresponde a 1245.8 g (1112.2 g para BSO). Un mol de cristal homogéneo de BGO contiene 6.022×10^{23} moléculas de BGO, cuatro átomos de bismuto por molécula de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ y por cada treintainueve átomos de bismuto en el cristal un átomo es tulio al 1% molar, por lo tanto, la concentración de iones de Tm por centímetro cúbico está dada por

$$N_0 = 4 \left[\frac{\rho_{BGO} \cdot N_A}{M_{BGO}} \right] \times \frac{1}{39}$$

donde ρ_{BGO} es la densidad de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, N_A es el número de Avogadro y M_{BGO} es la masa molar de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. La cantidad entre corchetes es el número de moléculas de BGO por centímetro cúbico del cristal y se multiplica por cuatro, porque están incorporados cuatro átomos de bismuto por cada molécula de BGO. Además, por cada 100 mol de los reactantes 1 mol es Tm_2O_3 al 1% molar, 39 mol son Bi_2O_3 y 60 mol son GeO_2 , por esa razón la división entre 39, dado que de cada 40 átomos de bismuto uno es sustituido idealmente por un átomo de tulio en el cristal huésped al 1% molar. Sustituyendo valores ($\rho_{BGO} = 7.13 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{BSO} = 6.80 \text{ g/cm}^3$) se obtienen las concentraciones:

$$N_0 = 3.45 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3 \text{ para BGO} \quad \text{y} \quad N_0 = 3.78 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3 \text{ para BSO}$$

La concentración de iones de tulio en el cristal se utiliza para el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt. En el capítulo cuarto se considerará además el camino óptico (espesor de la muestra) del haz incidente. Las propiedades de absorción del cristal y la concentración de iones determinan la eficiencia óptica. Las concentraciones encontradas se utilizarán por lo tanto en el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt y otras características de los cristales analizados, interesantes por sus aplicaciones tecnológicas y para investigación de propiedades ópticas de materiales.

2.4 Referencias:

- [B-1] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 3ª Ed, Reverté, (1995).
- [B-2] Giacovazzo, C. y otros, *Fundamentals of Crystallography*, 2002, Second Edition, Oxford University Press Inc., New York, USA, pp. 825.
- [B-3] Dauter, Zbigniew, 2006. Current state prospect of macromolecular crystallography. *Acta Crystallographyca*. D62, 1-11.
- [B-4] J. Hernández, E. Camarillo, H. Loro, H. Murrieta, *Jour. Of Alloys and Comp.* 323-324 (2001)
- [B-5] A. A. Kaminskii y otros, *Laser Physics*, Vol. 11, No. 8, (2001), pp. 897 – 918.
- [B-6] L. Arizmendi, J. M. Cabrera, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, Vol. 18, No. 6, (1979)
- [B-7] K. Nassau, H. J. Levinstein y G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Solids* 27, p 989, (1966).
- [B-8] J. M. Haussonne, *These de Troisième Cycle*, Paris (1973).
- [B-9] Byer R. L., R. L. Herbst, R. S. Feigelson y W. L. Kway, *Optics Comm.* Vol. 12 n°4 (1974).
- [B-10] K. Chow, H. G. Mc Nnight y L. R. Rothrock, *Mat. Res. Buh.* Vol. 9, p 1067, (1974).
- [B-11] K. Sugii, S. Miyazawa, S. Kondo, H. Iasaki y S. Fushimi, *Rev. Comm. Labs*, Vol 23, No 5 – 6, (1975)
- [B-12] F. Fausto Ramos L., “Espectroscopía Óptica del ion Nd^{3+} en los Cristales $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ y $Bi_{12}Si_2O_{20}$ ”, Universidad Autónoma Metropolitana, Tesis inédita, (2002).

Capítulo III

Modelo de Judd – Ofelt

En un artículo publicado en 1939 Van Vleck inició la discusión por medio de argumentos mecánico cuánticos, acerca de los mecanismos que podrían originar la forma característica de los espectros de absorción y emisión obtenidos experimentalmente para iones de tierras raras. Van Vleck sugirió que las intensidades de las líneas espectrales se pueden atribuir a transiciones de oscilador de dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico, en materiales que contienen elementos de tierras raras [C-1]. Algunos años después del artículo de Van Vleck, Broer, Gorter, y Hoogschagen demostraron sobre una base semicualitativa que las líneas fuertemente definidas pueden ser explicadas casi exclusivamente por el mecanismo de dipolo eléctrico [C-2], dado que los otros mecanismos contribuyen muy poco a la intensidad observada en los espectros. En 1962 surgió por trabajos independientes uno del otro y de manera casi simultánea, un modelo mecánico cuántico con base en las interacciones de dipolo eléctrico y magnético; mediante el cual se podía llevar a cabo un análisis de las líneas fuertemente definidas observadas para materiales que contenían tierras raras. Estos trabajos fueron elaborados por B. R. Judd y G. S. Ofelt [C-1, C-3].

Judd y Ofelt partieron de suposiciones similares y obtuvieron resultados parecidos. Su método consiste en el ajuste por un método de mínimos cuadrados de un conjunto de parámetros (Ω_λ), escritos en términos de integrales radiales y armónicos esféricos; a partir de fuerzas de oscilador experimentales y de elementos de matriz doble reducida de operadores tensoriales unitarios calculados por Carnall y otros [C-4], para distintos elementos de tierras raras. Los parámetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) quedan determinados por aspectos estructurales, por propiedades ópticas del material y por la configuración electrónica del ion de tierras raras, incorporado en la matriz. Por otra parte, es necesario utilizar las intensidades de líneas de espectros de absorción para calcular coeficientes de absorción integrados y fuerzas de oscilador de dipolo eléctrico y de dipolo magnético (este último, mecanismo de contribución menor sobre los espectros, generalmente).

3.1 Configuración electrónica para ion lantánido trivalente Tm^{3+}

Las suposiciones establecidas en la teoría de Judd y Ofelt se elaboraron con base en interacciones diversas que afectan la configuración electrónica del ion de tierras raras al incorporarse en una estructura cristalina. Los átomos de tierras raras entran en sustitución de algunos átomos que forman parte de la estructura del cristal, en un porcentaje bajo. En algunas soluciones líquidas se puede asumir que el entorno inmediato del ion de tierras raras no cambia, es decir, el entorno inmediato del ion de tierras raras es aproximadamente de tipo cristalino [C-1, C-3].

La impureza y el átomo reemplazado tienen en general la misma valencia y tamaños similares. Los electrones de valencia del ion de tierras raras se encuentran en capa 4f (lantánidos) o en capa 5f (actínidos). El átomo de tierras raras (TR) se enlaza con los átomos vecinos y modifica su configuración electrónica a la de un ion trivalente [Ln^{3+} para lantánidos], de manera que el átomo adopta la configuración de un ion trivalente con una capa 4f (5f) incompleta y electrones en capas 5s o 5p (6s o 6p) completas. Los electrones 4f (5f) para lantánidos (actínidos) quedan encapsulados dentro de una capa de electrones 5s y 5p (6s y 6p), esto provoca un efecto débil del campo cristalino sobre los estados electrónicos de la capa 4f (5f), debido a un efecto de apantallamiento. La nueva configuración electrónica permite considerar el mecanismo de dipolo eléctrico y en menor grado el mecanismo de dipolo magnético, como los responsables de los espectros de absorción y emisión observados para sustancias que incorporan elementos de tierras raras como impurezas.

Las interacciones diferentes provocan el desdoblamiento de los niveles de energía “degenerados” de los estados electrónicos dentro de la capa 4f (5f). Por otra parte, existen estados desocupados 4f (5f) a los cuales los electrones en estado base, dentro de la misma capa 4f pueden realizar transiciones electrónicas $f \rightarrow f$, denominadas transiciones intraconfiguracionales.

Cabe mencionar que para las aproximación de Russel-Saunders las transiciones electrónicas obedecen las reglas de selección o de Laporte, en la cual las transiciones con la misma paridad son prohibidas, en particular están prohibidas las transiciones con $\Delta J = 0$. Sin embargo, los estados 4f no tienen paridad definida, debido a que se produce una mezcla entre estados 4f con estados 5d, debido principalmente a la contribución impar del campo cristalino (aproximación de acoplamiento intermedio). Esta mezcla entre estados produce estados nuevos sin paridad determinada, por lo cual, para iones de tierras raras las transiciones intraconfiguracionales se consideran permitidas.

3.2 Enfoque mecánico cuántico para un sistema atómico electrónico

Un átomo multielectrónico, como es el caso de un ion de tierras raras, se puede analizar a partir de la ecuación de Schrödinger para el sistema electrónico y del modelo electrónico Hamiltoniano (Ec. 3.1). En principio, es posible determinar las eigenfunciones y los eigenvalores correspondientes a esta ecuación si se establecen claramente las interacciones más significativas sobre el sistema atómico electrónico completo. Sin embargo, se trata de un problema de cálculo enorme, por la cantidad grande de objetos y las interacciones distintas que están involucradas.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3-1)$$

3.2.1 Interacciones sobre la configuración electrónica

Las interacciones sobre los estados electrónicos de la capa 4f de un ion lantánido trivalente (Ln^{3+}) deben ser incorporadas al Hamiltoniano atómico multielectrónico (Ec. 3.1). Al escribir la ecuación de Schrödinger para el sistema atómico electrónico del ion, no se pretende determinar todas las eigenfunciones y eigenvalores de la ecuación, debido a que involucra un gran número de estados y muchas interacciones.

En 1962 B. R. Judd y G. S. Ofelt redujeron el problema con un modelo electrónico aproximado y redujeron la situación al cálculo de tres parámetros fenomenológicos, a partir de los cuales es posible describir calidad estructural del sistema, eficiencia radiativa, probabilidades de transición, canales de relajamiento y tiempos de vida radiativos para cada transición. Por lo tanto, la teoría de Judd-Ofelt parte de la expresión del Hamiltoniano atómico multielectrónico y expresa las características electrónicas del ion (TR) y las interacciones con el campo cristalino, en términos de parámetros (J-O) aproximados.

$$\hat{H} = H_H + H_C + H_{S-O} + H_{CF} \quad (3-2)$$

El Hamiltoniano atómico multielectrónico considera un término (H_H) que corresponde a la energías cinética y a la energía potencial eléctrica de los n electrones individuales, un término asociado con la repulsión Coulombiana entre electrones (H_C), un término que involucra a la interacción espín-órbita (H_{S-O}) y, por último, un término que considera la perturbación producida por el campo cristalino o de ligantes (H_{CF}), generado por los cationes alrededor del ion (Ver Ec. 3.2). Las dos últimas perturbaciones causan, con mayor y menor separación respectivamente, el desdoblamiento de los niveles de energía observado para iones lantánidos (actínidos), entre las cuales destaca el campo de ligantes alrededor del ion, cuyo potencial se escribe en términos de una serie de armónicos esféricos; el cual se expresa como

$$V_{CC} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i \quad (3-3)$$

En donde $A_{t,p}$ son parámetros asociados con el campo de ligantes, r_i^t es la coordenada radial de cada electrón, los términos i y C_p^t son componentes tensoriales escritos con forma de armónicos esféricos, estos últimos también son conocidos como operadores de Racah [C-4, C-5].

El potencial está compuesto por dos tipos de componentes, los de paridad par y los de paridad impar. La mezcla entre estados $4f$ ($5f$) con estados $5d$ ($6d$) del ion de tierras raras para lantánidos (actínidos), depende de los términos de paridad impar del potencial, mientras que los términos con paridad par provocan la separación de estados degenerados en multipletes Stark [C-6].

$$V_{cc} = V_{t\ par} + V_{t\ impar} \quad (3-4)$$

$$V_{cc} = \sum_{t,p,i}^{i=par} A_{t,p} r_i^t (C_p^t)_i + \sum_{t,p,i}^{t=impar} A_{t,p} r_i^t (C_p^t)_i \quad (3-5)$$

Además de lo anterior, habrá que considerar que el resto del Hamiltoniano consiste en las interacciones espín-orbital del ion libre (H_0), donde H_0 es un operador de paridad par, por lo tanto, el operador Hamiltoniano incluyendo la interacción espín-orbital está dado por

$$H = H_0 + V_{t\ par} + V_{t\ impar} \quad (3-6)$$

3.2.2 Mezcla de estados electrónicos

Al considerar la restricción únicamente sobre las interacciones dentro de la configuración $4f^N$, los estados electrónicos se determinan por la ecuación de Schrödinger de la manera siguiente

$$H|\phi_a\rangle = (H_0 + V_{k\ par})|\phi_a\rangle = E_a|\phi_a\rangle \quad (3-7)$$

Ahora bien, dos estados electrónicos sin perturbar de la configuración $4f^N$, $|\phi_a\rangle$ y $|\phi_b\rangle$ se pueden representar como [C-3]:

$$|\phi_a\rangle = |f^N \psi J M\rangle \quad (3-8)$$

$$|\phi_b\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle \quad (3-9)$$

Las transiciones entre los estados electrónicos de la misma configuración, en particular $f \rightarrow f$, son prohibidas debido a que $J = J'$. Sin embargo, a partir de los estados con paridad (eigenvalor del operador de inversión) opuesta perturbados por la componente de campo cristalino responsable de la mezcla, se obtienen nuevos estados con paridad indeterminada, descritos por el ec. 3-10 [C-6].

Los estados mezclados se originan por la contribución de términos con paridad impar del campo cristalino al potencial V , al considerar el esquema de acoplamiento intermedio estos nuevos estados se expresan como combinaciones lineales de los estados sin perturbar [C-1].

$$|\phi_\beta\rangle = \sum_{\psi', J', M'} \eta(\beta: \psi'' J'' M'' | f^N \psi' J' M') \quad (3-10)$$

Ahora, si se considera que el campo cristalino se comporta como una perturbación de primer orden que mezcla estados de manera que el de mayor energía es de paridad opuesta [C-6], entonces el estado base y el estado excitado se pueden expresar por:

$$|A\rangle = |f^N \psi J M\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi J M\rangle}{E_a - E(\psi'')} \quad (3-11)$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi' J' M'\rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (3-12)$$

3.2.3 Transición de oscilador de dipolo eléctrico y fuerzas de oscilador

De acuerdo al modelo de Judd-Ofelt se puede expresar la transición de dipolo eléctrico ($J \rightarrow J'$) por el elemento de matriz dado por $\langle B | P | A \rangle$ en términos de los estados mezclados como

$$\langle B | P | A \rangle = \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M' | P | \psi'' \rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi J M \rangle}{E_a - E(\psi'')} + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M' | V_{impar} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | P | f^N \psi J M \rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad \dots(3-13)$$

donde el operador de dipolo eléctrico se expresa por $P = -e \sum_i r_i (C_q^1)$ y los términos de potencial de paridad sin definir, que surgen de la mezcla con el campo de ligantes están dados por V_{impar} . La solución a estas sumatorias representa un problema de gran dificultad, debido a que están involucrados todos los estados de la perturbación. Sin embargo, se pueden utilizar algunos métodos para visualizar una solución aproximada al problema.

Un método consiste en considerar a estados de paridad opuesta como los de configuración $(4f^{n-1}5d)$ y los de configuración $4f^n$, con un valor medio de energía de separación igual a la energía de separación entre los baricentros de los estados involucrados [C-7]. En otra aproximación se considera que todos los estados desocupados involucrados en el estado fundamental tienen la misma probabilidad de estar poblados. A partir de estas y otras consideraciones B. R. Judd llegó a la siguiente expresión para la intensidad de dipolo eléctrico, cuyos términos (J') corresponden a cada una de las bandas del espectro de absorción [C-1].

$$P = \sum_{\lambda} T_{\lambda} (\psi_J \| U^{(\lambda)} \| \psi'_{J'})^2 \quad (3-14)$$

Esta última ecuación es equivalente a otras expresiones encontradas en la literatura para las intensidades de oscilador de dipolo eléctrico (ED), dado que la intensidad de oscilador (ED) resulta de la transición entre los estados $|A\rangle$ y $|B\rangle$ originados por la mezcla con el campo de ligantes es.

$$S_{cal}(J \rightarrow J') = |\langle B|P|A\rangle|^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \psi'_{J'} \| U^{\lambda} \| f^N \psi_J \rangle|^2 \quad (3-15)$$

3.2.4 Parámetros de Judd – Ofelt

Los términos Ω_{λ} son llamados parámetros fenomenológicos o parámetros de Judd-Ofelt (ver ec. 3.16), los cuales contienen denominadores en términos de la energía.

$$\Omega_{\lambda} \equiv (2\lambda + 1) \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 A^2(t, \lambda) (2t + 1)^{-1} \quad (3-16)$$

$$A(t, \lambda) = 2 \sum (-1)^{f+1} \frac{(2f+1)(2l+1)}{E_{\alpha} - E_{\beta}} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{matrix} \right\} \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \langle l \| C^{(t)} \| f \rangle \langle f \| r \| nl \rangle \langle nl \| r^t \| f \rangle \quad (3-17)$$

Las unidades de energía empleadas generalmente son las Gaussianas (cm^{-1}). Los parámetros Ω_{λ} definidos por la expresión (3-16), dependen de las funciones $A(t, \lambda)$ (parámetros de campo cristalino) que contiene integrales radiales, integrales angulares y el inverso de la diferencia de energía de la configuración fundamental y la configuración excitada (3-17) [C-6].

Los términos expresados por U^λ en la ecuación 3-15 son elementos de matriz que involucran a los términos pares del campo cristalino. Los elementos de matriz surgen de la simetría del lugar que ocupa el ion de tierras raras en el cristal y también de integrales radiativas. Los términos $\langle f^N \psi' J' || U^\lambda || f^N \psi J \rangle$ son elementos de la matriz reducida doble de operadores tensoriales unitarios. Elementos de matriz fueron calculados por Carnal [C-8], para algunos iones de tierras raras. Valores consultados para algunas transiciones del ion tulio trivalente Tm^{3+} se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Elementos de matriz doble reducida de operadores tensoriales unitarios para el ion Tm^{3+} calculados por Carnall (1965) [C-8], correspondientes a sus estados electrónicos se muestran en esta tabla. En la literatura es posible encontrar tablas que involucran al conjunto completo de términos de estructura fina para Tm^{3+} .

Transición	$\langle f^N \psi' J' U^\lambda f^N \psi J \rangle^2$		
	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
3H_6	1.2517	0.6916	0.7759
3F_4	0.5395	0.7261	0.2421
3H_5	0.1074	0.2314	0.6385
3H_4	0.2357	0.1081	0.5916
3F_3	0.0	0.3164	0.8413
3F_2	0.0	0.0000	0.2550
1G_4	0.0483	0.0748	0.0125
1D_2	0.0	0.3131	0.0958
3P_0	0.0	0.0	0.0756
3P_1	0.0	0.0	0.1239
1I_6	0.0	0.2645	0.0223
3P_2	0.0	0.0	0.0002

A partir de las intensidades de dipolo eléctrico definidas por B. R. Judd, de la ecuación (3.15) y considerando las aproximaciones necesarias indicadas al inicio de este capítulo, se pueden determinar las fuerzas de oscilador de dipolo eléctrico forzado calculadas por la expresión

$$F_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{\bar{\lambda}(2J+1)h} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \Psi' J' || U_{\lambda} || f^N \Psi J \rangle|^2 \quad (3-17)$$

El término $\bar{\lambda}$ corresponde al valor esperado de la longitud de onda para cada banda de absorción, n es el índice de refracción de la matriz donde el ion está incorporado ($n(\lambda)$), m es la masa del electrón, h es la constante de Planck. El término $(n^2+2)/3n$ es el factor de corrección de Lorentz para el índice de refracción del material huésped. El término $2J+1$ (multiplicidad) se incluyó porque aunque se puede calcular la fuerza de oscilador de estado Stark de cada multiplete, a temperatura ambiente los niveles Stark de estado inicial J tienen la misma probabilidad de estar ocupados y, por lo tanto, se puede determinar la fuerza de oscilador para la transición entre el estado inicial J y el final J' , la cual es la suma de las fuerzas de oscilador entre cada transición, ponderada por la probabilidad de ocupación de cada componente inicial.

Considerando que también la fuerza de dipolo magnético está presente al contribuir sobre la fuerza total de oscilador de la transición, la expresión para la fuerza total de oscilador considerando ambas contribuciones se obtiene mediante la teoría de Judd-Ofelt como

$$F_{total}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{\bar{\lambda}(2J+1)h} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \left\{ \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \Psi' J' || U_{\lambda} || f^N \Psi J \rangle|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^N \Psi' J' || L + 2S || f^N \Psi J \rangle|^2 \right\} \quad (3-18)$$

3.2.5 Probabilidad de transición y reglas de selección

De manera similar se puede expresar la probabilidad de transición radiativa entre los niveles J y J' , en términos de los estados electrónicos mezclados de la configuración $4f^N$ [C-9, C-10], como

$$A_{total}(J, J') = \frac{64\pi^4 (n^2 + 2)^2}{3h} \frac{\sigma}{9n} \frac{e^2}{2J + 1} \left\{ \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \Psi' J' || U_{\lambda} || f^N \Psi J \rangle|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^N \Psi' J' || L + 2S || f^N \Psi J \rangle|^2 \right\} \quad (3-19)$$

donde e es la carga del electrón y σ es la energía de la transición $J \rightarrow J'$ expresada en cm^{-1} . La cantidad σ se puede determinar a partir de la longitud de onda del baricentro por $\sigma = 1/\bar{\lambda}$.

Aunque las transiciones $f-f$ están permitidas para dipolo magnético, las contribuciones de este mecanismo son pequeñas cuando son comparadas con las del dipolo eléctrico forzado. Así, la fuerza de oscilador de dipolo magnético puede ser calculada, de forma aproximada por

$$F_{dm} = F'n \quad (3-20)$$

En donde n es el índice de refracción del material en el cual está incorporado el ion de tierras raras. El índice de refracción depende de la longitud de onda electromagnética que pasa por el material, de acuerdo a la ecuación de Sellmeyer y F' es la fuerza de dipolo magnético calculada. El índice n se puede obtener para iones lantánidos trivalentes mediante la ecuación 3-21 [C-11].

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2} \quad (3-21)$$

A partir de aproximaciones introducidas por Judd y Ofelt se obtienen las siguientes reglas de selección [C-6], para las transiciones de dipolo eléctrico forzado

$$|\Delta J| \leq 6; \Delta L = \pm 1; \Delta L \leq 2l$$

Las transiciones para tierras raras con número par de electrones en la configuración del ion trivalente cumplen con las reglas i, ii, iii y iv, en particular se cumplen para ion tulio trivalente (Tm^{3+}):

- i) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ prohibida
- ii) $J = 0 \rightarrow J' = \text{impar}$ transición permitida
- iii) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ la transición puede ser fuerte
- iv) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ permitida escasamente con polarización circular

3.3. Cálculo de parámetros de Judd- Ofelt

Para calcular la fuerza de oscilador obtenida por Judd y Ofelt es necesario calcular los parámetros de intensidad Ω_λ . Estos parámetros pueden ser obtenidos a partir de datos experimentales de espectros de absorción y son de gran importancia, dado que a partir de ellos, es posible obtener las propiedades radiativas de los sistemas impurificados con iones de tierras raras, como podrá observarse posteriormente.

3.3.1 Coeficiente de absorción integrado

En un experimento de absorción óptica se utiliza un haz incidente de luz de intensidad I_0 , un haz transmitido de intensidad I , se define a la absorbancia integrada para una banda como:

$$\Gamma = \int_{banda} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3-22)$$

donde el coeficiente de absorción (α) del medio se relaciona con la intensidad de la luz transmitida (I), después de atravesar el medio de espesor L y con intensidad de luz incidente (I_0), por medio de:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (3-23)$$

De manera que, el coeficiente de absorción se puede expresar como:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3-24)$$

donde L es el espesor de la muestra e I la intensidad del haz transmitido a través de la muestra.

3.3.2 Intensidad des oscilador medidas

El coeficiente de absorción integrado $\Gamma(\lambda)$ está relacionado con la intensidad de oscilador medida S_{med} mediante:

$$S_{med} = \frac{3ch(2J+1)n}{8\pi^3 \bar{\lambda} e^2 N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma(\lambda) = \frac{3ch(2J+1)n}{8\pi^3 \bar{\lambda} e^2 N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \int_{banda} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3-25)$$

donde N_0 es la concentración de iones por centímetro cúbico, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, $\bar{\lambda}$ es la longitud de onda promedio de la banda de absorción, n es el índice de refracción y J es el momento angular total para el estado base ($J = 6$ para el ion Tm^{3+}) [C-12].

A partir de las ecuaciones 3-22 a 3-25 se puede obtener la ecuación 3-26, la cual expresa la fuerza de oscilador de dipolo eléctrico medida en términos del coeficiente de absorción. Para obtener los parámetros Ω_λ experimentalmente, deben ajustarse sus valores al conjunto de bandas de absorción disponibles en los espectros, a partir de las ecuaciones 3-18 o 3-17 (considerando o sin considerar el termino de dipolo magnético, respectivamente). La fuerza de oscilador medida es:

$$S_{med} = \frac{3ch(2J+1)n}{8\pi^3 \bar{\lambda} e^2 N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{3(2J+1)}{4\pi^2 \bar{\lambda} N_0 \alpha \chi} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3-26)$$

donde $\int \alpha(\lambda) d\lambda = (2.304/L) \int OD(\lambda) d\lambda = (2.304/L) \int \ln(I_0/I) d\lambda$ y $\chi = (n^2 + 2)^2/9n$

En donde $OD(\lambda)$ es la densidad óptica de absorción, N_0 es el número de iones por cm^3 de la muestra, m y e son la masa y la carga del electrón respectivamente, c es la velocidad de la luz y la absorbancia integrada Γ equivale a $(2.304/L) \int OD(\lambda)d\lambda$ [C-16], obtenido por cálculo del área para cada una de las bandas de absorción del ion, L el espesor de la muestra y α es el coeficiente de estructura fina ($\alpha = 2\pi e^2/ch = 1/136$).

3.3.3 Método de mínimos cuadrados

Del sistema de ecuaciones formado por valores de fuerzas de oscilador medidas (considerando tantas transiciones como sea posible) se obtienen los valores Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) por método de mínimos cuadrados. Como está citado anteriormente, la aproximación que considera el valor medio de energía como la correspondiente a cada baricentro de las bandas en los espectros de absorción, es observada en sistemas impurificados con iones Ln^{3+} y, por otra parte, el uso de Ω_λ impares no son necesarios para describir las propiedades radiativas del sistema electrónico, por las reglas de selección expresadas en la sección 3.2.5: se trata de términos cuya contribución es despreciable. Entonces, generalmente se calculan solo los parámetros Ω_2, Ω_4 y Ω_6 .

La desviación estándar de los valores entre las intensidades de oscilador medidas y las intensidades de oscilador calculadas se determina a partir de la expresión

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right)^2 \quad (3-27)$$

Derivando la Ecuación 3-27 con respecto a cada uno de los parámetros de Judd-Ofelt

$$\frac{\partial(\sigma^2)}{\partial\Omega_k} = -2 \sum_{j=1}^N M_{jk} \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right) = 0$$

Igualando a cero cada sistema de ecuaciones y reacomodando términos se obtienen las matrices:

$$S_{1 \times 7} M_{7 \times 3} V_{3 \times 1} = \left\{ [ren_1(M^T)M] \Omega_1 + [ren_2(M^T)M] \Omega_2 + [ren_3(M^T)M] \Omega_3 \right\} = \Omega_{1 \times 3} M_{3 \times 7}^T M_{7 \times 3} V_{3 \times 1}$$

$$\text{Entonces} \quad S_{1 \times 7} M_{7 \times 3} V_{3 \times 1} = \Omega_{1 \times 3} M_{3 \times 7}^T M_{7 \times 3} V_{3 \times 1} \Rightarrow S = \Omega M^T$$

$$S = \Omega M^T \quad (3.28)$$

Esta última ecuación expresa a la matriz cuyos elementos son intensidades de oscilador como $S_{7 \times 1} = [S_i]$, a la matriz doble reducida para cada ion se le representa como $M_{7 \times 3} = [M_{it}]$ y al conjunto de parámetros de Judd-Ofelt $\Omega_{3 \times 1} = (\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6)$, respectivamente.

Por propiedades de matrices el sistema $S M = \Omega M^T M$ ajusta de manera precisa a los parámetros J-O dados por Ω , de manera que la diferencia entre los valores de intensidades de oscilador calculados y medidos sea mínima. Siguiendo operaciones conocidas de algebra de matrices.

$$S = \Omega M^{\dagger} \Rightarrow S^{\dagger} = M \Omega^{\dagger} \Rightarrow M^{\dagger} S^{\dagger} = M^{\dagger} M \Omega^{\dagger} \Rightarrow (M^{\dagger} M)^{-1} M^{\dagger} S^{\dagger} = (M^{\dagger} M)^{-1} (M^{\dagger} M) \Omega^{\dagger}$$

Se obtiene una expresión matricial para el cálculo de parámetros de Judd-Ofelt.

$$\Omega = (M^{\dagger} M)^{-1} M^{\dagger} S \quad (3.29)$$

Esta última expresión muestra que si se tienen intensidades de oscilador medidas (S_{med}), obtenidas a partir de espectros de absorción (emisión) y valores de elementos de matriz doble reducida (M) para el ion de tierras raras involucrado, es posible obtener la matriz de parámetros de Judd-Ofelt (Ω).

Por otra parte, para avalar la desviación implicada entre los valores experimentales y los valores calculados, se utiliza la raíz cuadrática media (ΔS) [C-8 y C-13], descrita por la expresión:

$$\Delta S = \left[\frac{\sum_{J'} (S_{med}^{J \rightarrow J'} - S_{cal}^{J \rightarrow J'})}{n - 3} \right]^{1/2} \quad (3.30)$$

donde n es el número de transiciones o bandas ($J \rightarrow J'$) consideradas.

3.3.4 Tiempos de vida radiativos

A partir de las probabilidades de transición calculadas por medio de la ecuación (3.19) el tiempo de vida radiativo de un nivel electrónico dado puede ser determinado por

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(J; J')} \quad (3.31)$$

en donde el término del denominador corresponde a la suma de probabilidades de transición radiativas considerando todos los estados al estado base.

Otra magnitud que puede ser obtenida es la eficiencia cuántica de emisión η , que depende de la relación entre el término τ experimental, en el cual están involucrados procesos radiativos y no radiativos, y τ_0 calculado o τ_{rad} , el cual depende de procesos radiativos.

$$\eta_{cal} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3.32)$$

3.3.5 Canales de relajación de las transiciones electrónicas

Por otra parte, los canales de relajación β_J al estado J , del conjunto de transiciones $J' \rightarrow J$, si se conoce la relación de intensidades de las transiciones electrónicas a partir del mismo nivel emisor, se expresa por

$$\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} \quad (3.33)$$

El término $A(J, J')$ es la tasa de emisión espontánea del estado inicial con momento angular total J' a un estado final dado con momento angular total J .

3.3.6 Sección transversal de absorción y sección transversal de emisión

Otro parámetro espectroscópico importante para la caracterización de materiales con aplicaciones ópticas es la sección eficaz de absorción de estado fundamental (σ_{AEF}) y la sección transversal de emisión estimulada σ_{EE} . La sección transversal es a través de la cual pasa de manera perpendicular la radiación electromagnética. La cantidad σ_{AEF} puede ser calculada fácilmente a partir del espectro de absorción, medido por un espectrofluorómetro convencional, de acuerdo con

$$\sigma_{AEF} = \frac{\alpha}{N} \quad (3.34)$$

en donde α es el coeficiente de absorción en cm^{-1} y N es la concentración de iones de la impureza en la muestra medida en cm^3 . Conociendo $A(J, J')$, la sección transversal de emisión de una transición electrónica determinada puede ser calculada de acuerdo con

$$\sigma_{EE} = \frac{\lambda_p^4}{8 \pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A(J, J') \quad (3.35)$$

donde λ_p es la longitud de onda promedio de la línea de absorción y $\Delta\lambda_{ef}$ es la razón entre el área de la banda y su intensidad de oscilador, c es la velocidad de la luz, y n es el índice de refracción de la muestra.

3.4 Un enfoque alternativo a la teoría de Judd Ofelt

La teoría de Judd-Ofelt se utiliza con bastante éxito debido a que las intensidades de oscilador de las transiciones $f \rightarrow f$ calculadas reproducen los experimentos de manera bastante precisa. Frecuentemente, los cálculos son realizados utilizando los espectros de absorción de las muestras, con una concentración de la impureza suficiente para minimizar los errores, a fin de determinar las áreas que son utilizadas en la ecuación (3-26).

La teoría de Judd-Ofelt no considera la ocurrencia de procesos no radiativos (relajaciones multifonones y transferencias de energía entre iones). Los tiempos de vida radiativos calculados utilizando la ecuación 3-31 deben ser comparados con aquellos medidos para muestras con baja concentración en impureza, en las que los decaimientos sean principalmente radiativos.

Algunos autores afirman que los parámetros de Judd-Ofelt están relacionados con una interacción entre el campo de ligantes y los niveles electrónicos [C-1, C-3], otros afirman que los mismos son característicos de cada sistema, teniendo que ser considerados con significados distintos. Sin embargo, atribuyen variaciones en los valores de los parámetros a cambios en el ambiente químico alrededor del ion de tierras raras [C-14]. El parámetro Ω_2 es frecuentemente asociado a la covalencia del medio y refleja la asimetría local del sitio del ion impurificante, el cociente Ω_4/Ω_6 se relaciona con la eficiencia fluorescente del material [C-15], de forma que cuanto mayor sea el valor, mayor es la covalencia de los enlaces químicos. Por otra parte, el parámetro Ω_6 normalmente se relaciona con la rigidez de la matriz.

Así, aunque se muestra cierto desinterés en la información encontrada en la literatura, en general, por explicaciones alternativas, hay otro mecanismo que puede ser significativo para describir las intensidades de las transiciones $f \rightarrow f$ en sólidos impurificados con iones de tierras raras. Este mecanismo es conocido como *Acoplamiento Dinámico* y fue originalmente propuesto por Jörgensen y Judd [C-16] para explicar las variaciones en común de intensidad de ciertas transiciones denominadas “hipersensibles”.

Cuando los parámetros Ω_λ se determinan fenomenológicamente, o sea, a partir de las intensidades experimentales, las transiciones de oscilador de dipolo eléctrico forzado y el acoplamiento dinámico (AD) absorben simultáneamente y no pueden distinguirse entre sí.

Por lo tanto, cuando se trata de procesos de transferencia de energía entre iones, se debe comprobar que los parámetros Ω_λ , los cuales aparecen en las expresiones de dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo para las tasas de transferencia, corresponden solamente a la contribución del mecanismo de dipolo eléctrico forzado.

De acuerdo con Malta y otros [C-17], en el mecanismo AD el campo de radiación incidente induce dipolos oscilantes en los iones alrededor del ion de tierras raras, y se produce como consecuencia un campo eléctrico oscilante adicional. Este campo eléctrico tiene gradientes locales altos y puede producir transiciones $f \rightarrow f$ con fuerzas de oscilador del orden de 10^{-6} o hasta mayores. Por lo tanto, es necesario agregar una energía adicional H_{AD} a la interacción con el campo eléctrico incidente que conduce al mecanismo de transición para dipolo eléctrico forzado. Expandiendo H_{AD} en términos de operadores tensoriales irreducibles, se definen nuevos parámetros de intensidad, los cuales deben ser utilizados en los cálculos teóricos de los parámetros Ω_λ . Estos cálculos teóricos se deben aplicar a cristales de sitios con diferentes simetrías ocupados por el ion de tierras raras, de manera que, los elementos de la matriz doble reducida de operadores tensoriales unitarios, correspondientes a cada ion trivalente de tierras raras, deben ser obtenidos como un promedio de todos los sitios.

3.5 Referencias:

- [C-1] B. R. Judd, *Physical Review*, Vol. 127, No. 3, p 750–761, (1962)
- [C-2] L. J. F. Broer, C. J. Gorter, and J. Hoogschagen, *Physica* 11, 231 (1945).
- [C-3] G. S. Ofelt, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 37, No. 3, p 511–520, (1962)
- [C-4] G. Racah, *Phys. Rev.* 61 (1942) 186 ; 62 (1942) 438 ; 63 (1943) 367 ; 76 (1949) 1352.
- [C-5] U. Fano and G. Racah, *Irreducible Tensorial Sets* (Academic Press Inc., New York, 1959).
- [C-6] F. Fausto Ramos L., “Espectroscopía Óptica del ion Nd^{3+} en los Cristales $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ y $Bi_{12}SiO_{20}$ ”, Universidad Autónoma Metropolitana, Tesis inédita, (2002).
- [C-7] Elkin M. Ulloa, “Fabricación y caracterización de dos prototipos de bastón para laser dopados con Er^{3+} y Nd^{3+} ”, Universidad Industrial de Santander, Tesis inédita, (2009)
- [C-8] W. T. Carnall, P. R. Fields, G. Wybourne, *Spectra Intensities Of the Trivalent Lanthanides Actinides in Solution, I, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+}* , *J. Chem. Phys.* 42, 11 3797-3806 (1965).
- [C-9] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The theory of atomic spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1935) ; G. H. Shortley, *Phys. Rev.* 50 (1936) 1072 ; G. H. Shortley and B. Fried, *Phys. Rev.* 54 (1938)
- [C-10] S. Pastrenack, *The Astrophysical Journal*, Vol. 92, No. 2, p. 129-155, (1940)
- [C-11] A. A. Kaminskii y otros, *Laser Physics*, Vol. 11, No. 8, pp. 897- 918, (2001)
- [C-12] Yanping Wei y otros, *Solid State Communications* 140 (2006) 230 – 235.

- [C-13] J. Xiong y otros, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, (2010)
- [C-14] L. M. Bushby, “Photochemistry and Photophysics of Lanthanide Complexes”, Durham University, Tesis, (2001).
- [C-15] K. Zou, et al., Optical Society of America, (2009), Vol. 17, No. 12, *Optics Express* 10001-10009
- [C-16] C. K. Jorgensen, B. R. Judd, Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Mol. Phys.*, (1964), 8, 281
- [C-17] O.L. Malta *et al.*, "Experimental and theoretical study of ligand field, 4f-4f intensities and emission quantum yield in the compound $\text{Eu}(\text{bpyO}(2))_4(\text{ClO}_4)_3$ ", *J. Alloy Comp.*, 323, (2001), pp. 654-660

Capítulo IV

Cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt

En

BGO: Tm^{3+} y en BSO: Tm^{3+}

4.1 Espectros de absorción de muestras de BGO: Tm y de BSO: Tm.

Se registraron espectros de absorción en cristales de germanato de bismuto ($B_4G_3O_{12}$) impurificado con tulio (Tm) y en cristales de silicato de bismuto ($B_4S_3O_{12}$), también impurificado con tulio. El equipo utilizado para obtener los espectros es un espectrofotómetro CARY 5000 (Variant) conectado mediante una interfaz a un equipo de cómputo. El espectrofotómetro se controla mediante un programa digital propio, lo cual permite tomar espectros de absorción o de emisión bajo condiciones diferentes (intervalo de exploración, frecuencia de datos e intervalo mínimo de separación entre longitudes de onda de la radiación electromagnética de exposición, entre otras). El control sobre las características del registro de valores de longitudes de onda del haz transmitido, permite además contar con un mayor número de datos de absorción para propósitos de cálculo, con la intención de encontrar las condiciones necesarias para registrar mayor intensidad en los espectros de absorción y para lograr mayor precisión en el cálculo de sus propiedades ópticas.

Asistidos por un programa digital se logró mostrar sobre el despliegue visual del equipo de cómputo el gráfico del espectro de absorción obtenido para el conjunto de datos $I(\lambda) - \lambda$. El procedimiento consiste en establecer las condiciones de operación adecuadas y permitir que el sistema realice el registro de datos de manera automática. Al final de cada una de las corridas se muestra el espectro de absorción dentro de un intervalo de longitudes de onda de operación (300 nm – 800 nm y 750 nm – 1800 nm). Se establecieron condiciones de operación del equipo distintas, para obtener aquellas condiciones cuyas bandas en espectros de absorción tengan mayor intensidad. Los datos *intensidad-longitud de onda* son guardados en un archivo en código ASCII para análisis posteriores. Se establecieron intervalos de exploración que incluyen longitudes de onda en el visible (300 nm – 800 nm) y en el infrarrojo cercano (800–2000 nm).

Los espectros de absorción obtenidos bajo las condiciones de operación establecidas muestran la forma general característica de los espectros del ion de tierras raras tulio trivalente (Tm^{3+}), para ambos cristales (BGO y BSO) impurificados con tulio. Se lograron identificar todas las transiciones permitidas del ion Tm^{3+} con las bandas estructura y estructura fina de los espectros registrados, aunque los detalles de estructura fina son poco notorios. Se pudieron apreciar detalles de estructura y de estructura fina porque las energías promedio de los grupos de líneas del espectro de absorción, dentro del intervalo visible-infrarrojo, concuerdan con las energías del ion Tm^{3+} reportadas en la literatura, para cristales impurificados con tulio.

A continuación se muestran espectros de absorción representativos que incluyen intervalos dentro de las bandas visible e infrarroja para ambos cristales (BGO, BSO), respectivamente. Los cristales estudiados en este trabajo de tesis fueron elaborados utilizando técnicas convencionales de crecimiento (Czochralski y Bridgeman) en los laboratorios de estado sólido del instituto de Física de la UNAM y en la UAM-Iztapalapa, respectivamente.

Figura 4-1. Se muestra un espectro de absorción de un espécimen sólido con un espesor de 3.9 mm, compuesto de germanato de bismuto (BGO) impurificado con tulio. Muestra bandas de intensidad mayor correspondientes al ion Tm^{3+} . Son transiciones del estado base 3H_6 del Tm^{3+} a los estados excitados 1D_2 , 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 y 3H_4 (de izquierda a derecha).

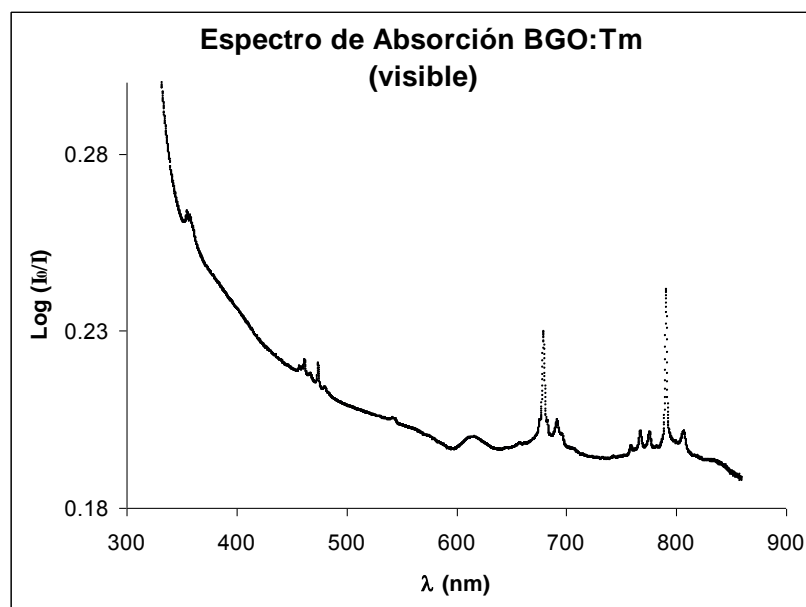


Figura 4-2. Espectro de absorción de un espécimen sólido de BGO impurificado con tulio, dentro del espectro infrarrojo de longitudes de onda. En el cual aparecen dos bandas de absorción que corresponden a las transiciones ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ y ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$. En los intervalos de 1100 nm a 1300 nm y de los 1600 nm a 1800 nm, aproximadamente.

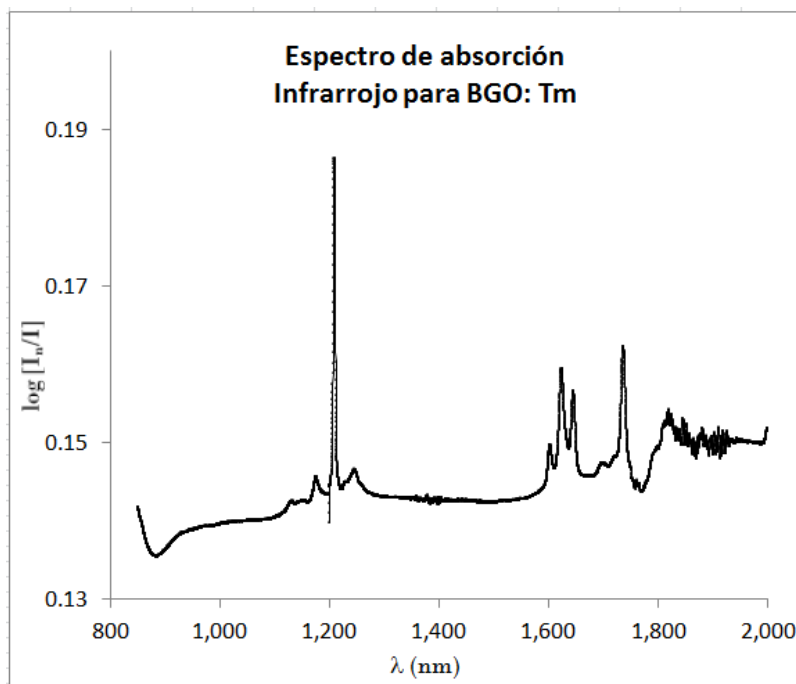


Figura 4-3. La muestra a la que corresponde este espectro es BSO con tulio y tiene un espesor de 0.7 mm. Se observa menor absorción que la de BGO de 3.9 mm. Las dos bandas cercanas al borde de absorción, alrededor de las longitudes de onda de 355 nm y 475 nm, las cuales corresponden a las transiciones ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ y ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$, respectivamente, son claras a escala menor, aunque en esta figura no se aprecian.

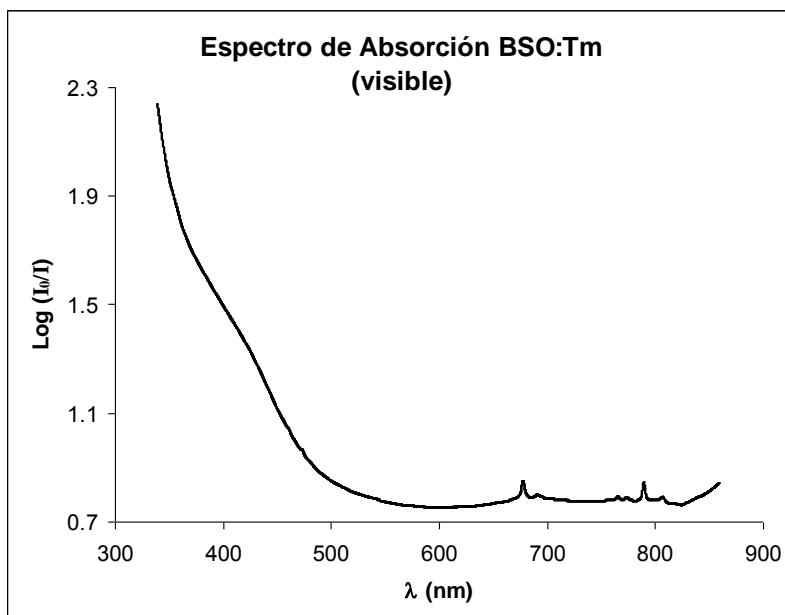
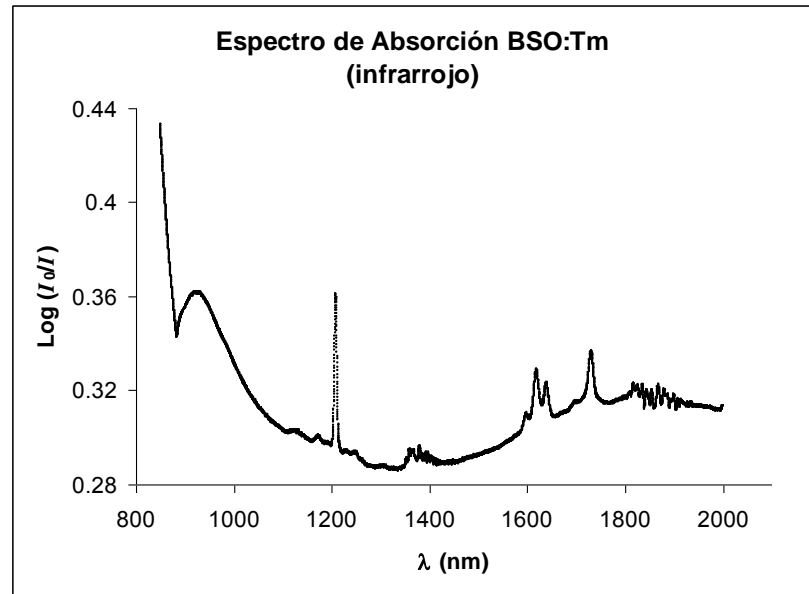


Figura 4-4. La banda que aparece alrededor de los 1200 nm corresponde a la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ en BSO:Tm y la banda que se encuentra entre 1600 nm y 1800 nm corresponde a la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$. La banda alrededor de 1400 nm del espectro de absorción no corresponde a una transición de Tm^{3+} . Se cree es debida a la absorción de dos fotones de 1400 nm.



4.2 Longitudes de onda promedio y energías promedio de transiciones electrónicas

La radiación electromagnética absorbida utilizada para realizar las transiciones electrónicas es la causa de las bandas observadas en espectros de absorción, porque requieren radiación electromagnética sólo para algunas longitudes de onda. Para el cálculo de coeficientes de absorción y longitudes de onda promedio se analizó cada una de las bandas del espectro de absorción, las cuales corresponden a cada una de las transiciones electrónicas intraconfiguracionales ($f \rightarrow f$) del ion Tm^{3+} . Los coeficientes de absorción integrados (Γ), energías promedio y longitudes de onda promedio para cada transición ($J \rightarrow J'$) se expresan respectivamente como

$$\Gamma = \int_{J \rightarrow J'} \alpha(\nu) d\nu \quad (4-1)$$

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{\int_{J \rightarrow J'} D(\nu) \nu d\nu}{\int_{J \rightarrow J'} D(\nu) d\nu} \quad (4-2)$$

$$\bar{\lambda}(nm) = 10^7 / \bar{\nu} \quad (4-3)$$

Las transiciones intraconfiguracionales del ion Tm^{3+} se dan con probabilidad mayor del estado base (3H_6) a cada uno de los estados excitados (3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 , *etc.*), produciendo bandas de absorción del espectro electromagnético bien definidas, para cada una de las muestras (BSO:Tm^{3+} y BGO:Tm^{3+}) analizadas. Estas transiciones son permitidas por las reglas de paridad, debido a que la mezcla entre estados f del ion Tm^{3+} con la componente impar del campo cristalino produce estados que no tienen paridad definida.

La densidad óptica como función de la energía se expresó en el capítulo 1 como $D_0(\nu) = \text{Log}(I/I_0)$, donde I e I_0 son: la intensidad óptica a través de la muestra y la intensidad óptica primaria (emitida por la fuente del espectrofotómetro para cada valor de la longitud de onda), respectivamente. Si los datos que se obtienen de los espectros de absorción son intensidad – longitud de onda ($I(\lambda) - \lambda$) debe realizarse un tratamiento para obtener datos de densidad óptica – energía ($D_0(\nu) - \nu$), para lo cual se utiliza la Ec. 4-3. Aunque algunos equipos como es el caso del espectrofotómetro Cary 5000 muestran de hecho espectros en términos de la densidad óptica, donde $I_0(\lambda)$ es registrada por el equipo mediante una corrida sin muestra con el ajuste correspondiente de línea base. Mediante la Ec. 4-2 se obtiene energía promedio para cada banda de absorción y a partir de estas energías se determinaron longitudes de onda promedio, con la ecuación 4-3.

Obsérvese en la Figura 4-5 (a) la primera banda seleccionada del espectro de absorción con longitudes de onda cercanas a 357 nm (cerca del límite inferior del intervalo analizado de longitudes de onda de los espectros), es posible relacionar esta banda de absorción con el ion Tm^{3+} . El espectro se obtuvo a partir de la muestra de germanato de bismuto (BGO: Tm^{3+}). La banda analizada corresponde a la transición $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ del ion Tm^{3+} , dado que la energía promedio calculada para esta banda del espectro de absorción es 27850.4 cm^{-1} (ver página 9), valor aproximado al que se observa en la figura 1-6 (28000 cm^{-1}), capítulo 1 de esta Tesis para el ion Tm^{3+} .

En las siguientes figuras se observa la banda de absorción en términos de la densidad óptica como función de la energía, expresada en unidades gaussianas (cm^{-1}). Se calcularon las integrales de la densidad óptica para determinar las energías promedio ($\bar{\nu}$) aplicando la ecuación 4-2.

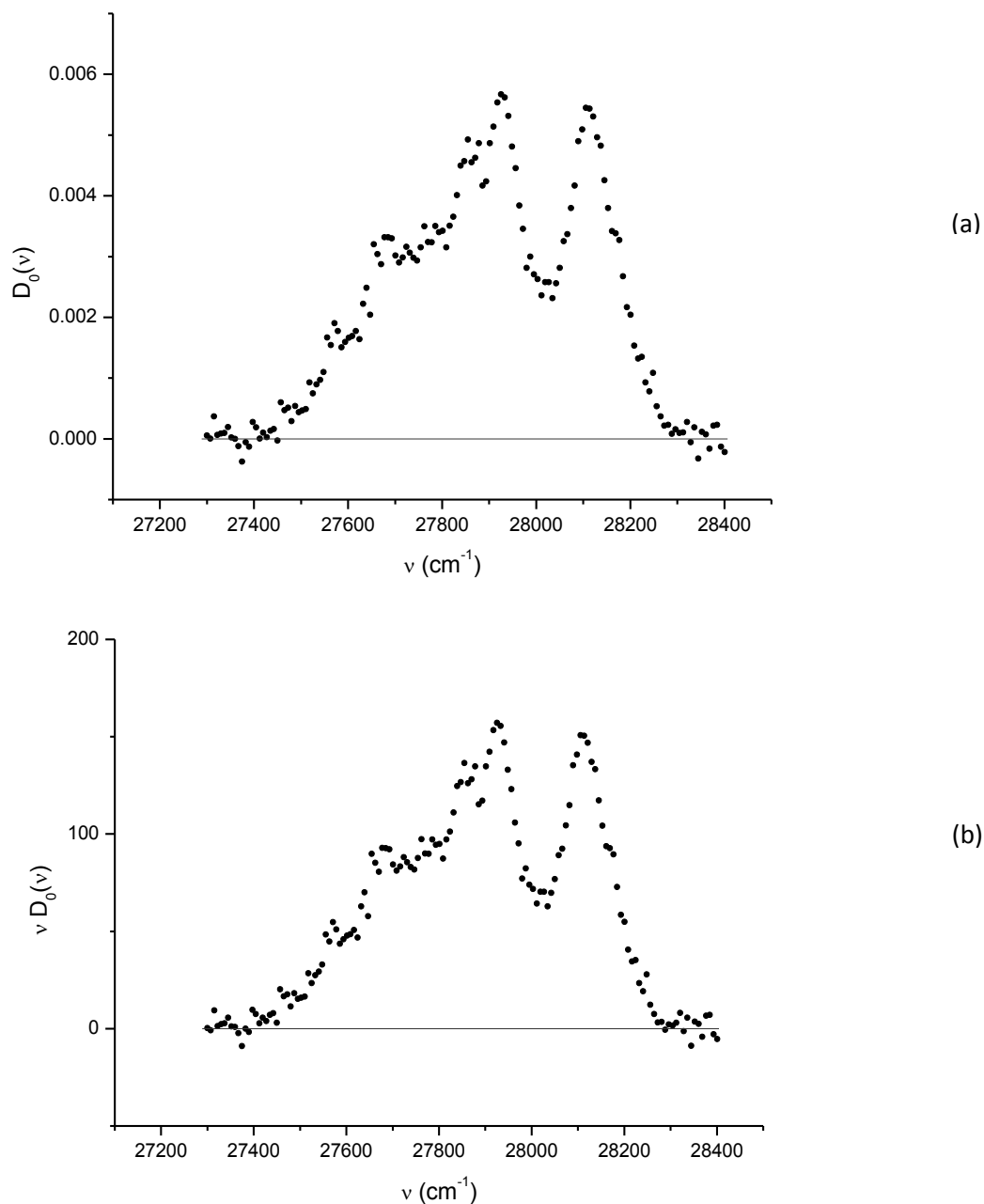


Figura 4-5. La figura superior corresponde a datos de $D_0(\nu)$ vs. ν y la figura inferior a datos de $\nu D_0(\nu)$ vs. ν , para la misma banda de absorción en el rango visible en BGO:Tm³⁺.

Se obtuvieron las integrales de la gráfica de $D_0(\nu)-\nu$ y de la gráfica de $\nu D_0(\nu)-\nu$ para los datos en cada banda del espectro de absorción. De esta manera se pudo calcular la energía promedio $\bar{\nu}$ para cada transición electrónica $f \rightarrow f$, correspondientes al ion Tm^{3+} (ver tabla 4-1). Se apreciará más adelante que el cálculo de valores de longitudes de onda promedio (energías de transición promedio), para cada una de las bandas correspondientes a las transiciones de los centros de absorción, son necesarios para determinar fuerzas de línea de oscilador de dipolo eléctrico medidas (S_{med}^{ED}).

4.2.1 Cálculo de longitudes de onda promedio para las transiciones $4f \rightarrow 4f$ de Tm^{3+} en BGO y en BSO

En la sección anterior se describió con cierto detalle el cálculo de la energía promedio para una banda de absorción particular. En un párrafo posterior se expresa con claridad el resultado de las integrales de la densidad óptica y de energías promedio (cm^{-1}). Cabe señalar que la longitud de onda promedio se pudo haber obtenido de manera más directa por otro método, sin embargo, en la literatura se enfatiza la importancia del papel que desempeña la energía en el significado físico de la transición electrónica, y este es el enfoque que se ha considerado en este trabajo.

Dentro de la banda visible del espectro de absorción se encontró una banda de intensidad alta cuyos valores de longitudes de onda corresponden a la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ en la Figura 1-6 para el ion Tm^{3+} . Las integrales de la densidad óptica para obtener la energía promedio son

$$\int_{27300}^{28400} D_0(\nu) d\nu = 2.38928 \quad \text{y} \quad \int_{27300}^{28400} \nu D_0(\nu) d\nu = 66542.37355$$

entonces

$$\bar{\nu} = 27850.4 \text{ cm}^{-1}$$

Por la Ecuación 4-3, la longitud de onda promedio para la banda del espectro de absorción analizada es $\bar{\lambda} = 359.1 \text{ nm}$.

El cálculo de las energías y de las longitudes de onda promedio para el conjunto de bandas de intensidad del espectro de absorción, en el intervalo visible – infrarrojo cercano, para la muestra BGO: Tm^{3+} , se realizó aplicando el mismo procedimiento que para la banda de absorción correspondiente a la transición electrónica analizada (${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$) al inicio de esta sección, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4-1.

Ahora, presentamos el cálculo para la primera banda de absorción en el intervalo infrarrojo cercano, para un cristal de silicato de bismuto impurificado con tulio ($\text{B}_4\text{S}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$). La banda de absorción corresponde a la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ del ion Tm^{3+} .

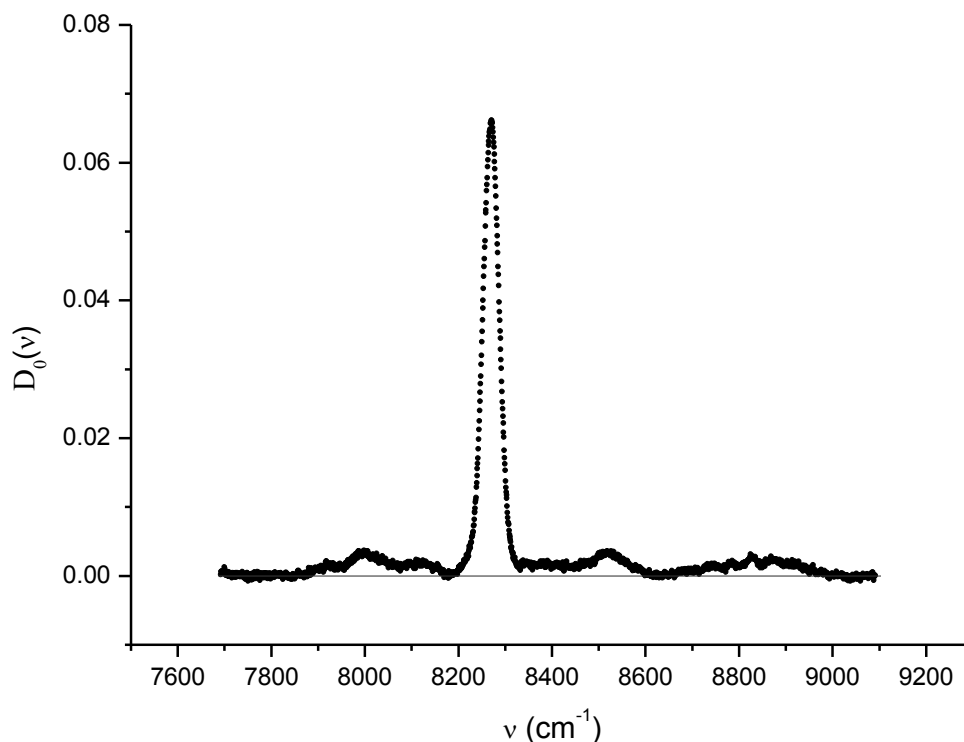


Figura 4-6. La banda mostrada corresponde al espectro de absorción en el infrarrojo cercano (Figura 1-6, Capítulo 1), para una muestra de $\text{B}_4\text{S}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}$. La figura representa valores de Densidad óptica – energía ($D_0(\nu)$ vs. ν).

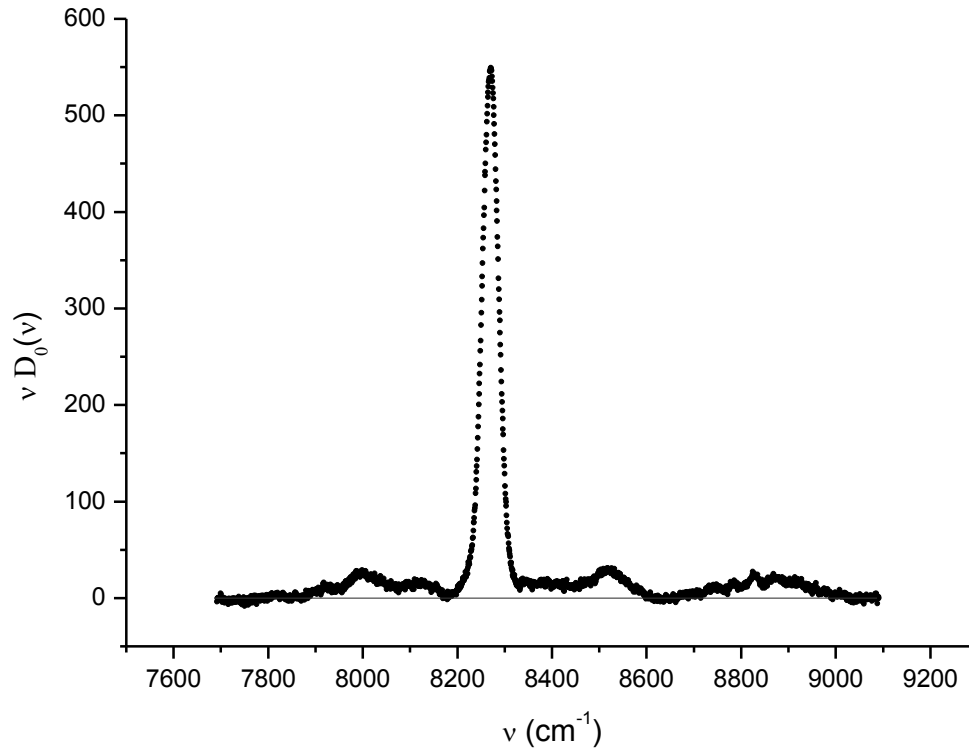


Figura 4-7. Se muestra una banda del espectro de absorción en infrarrojo cercano, para una muestra de $B_4S_3O_{12}:Tm$. La gráfica muestra valores $\nu D_0(\nu)$ vs. ν .

Se obtienen, al igual que para las bandas de absorción del BGO: Tm^{3+} las integrales de las densidades ópticas para BSO: Tm^{3+} y, posteriormente, se realiza el cálculo de la energía promedio mediante la ecuación 4-2 y la longitud de onda promedio mediante la ecuación 4-3. Por ejemplo

$$\int_{7700}^{9100} D_0(\nu) d\nu = 4.44225 \quad \text{y} \quad \int_{7700}^{9100} \nu D_0(\nu) d\nu = 36917.3338, \quad \text{entonces } \bar{\nu} = 8310.5 \text{ cm}^{-1}$$

por lo tanto, $\bar{\lambda} = 1203.3 \text{ nm}$ es la longitud de onda promedio para esta banda.

Se aplicó el procedimiento anterior a los espectros para obtener las energías promedio de las bandas de absorción del espectro electromagnético correspondientes a las transiciones $f \rightarrow f$ del ion tulio trivalente y, a partir de éstas, se obtuvieron las longitudes de onda promedio (en nanómetros) de los baricentros para cada banda del espectro de absorción (rango visible-infrarrojo) del ion Tm^{3+} , para las muestras analizadas (BGO: Tm^{3+} y BSO: Tm^{3+}).

Cabe señalar que por los espectros observados al inicio de este capítulo (Figuras 4-1 a 4-4) las energías promedio y las longitudes de onda promedio calculadas son representativas de las transiciones electrónicas intraconfiguracionales $f \rightarrow f$ del ion Tm^{3+} y no dependen de la matriz.

Los resultados de análisis anteriores se muestran a continuación para ambas muestras:

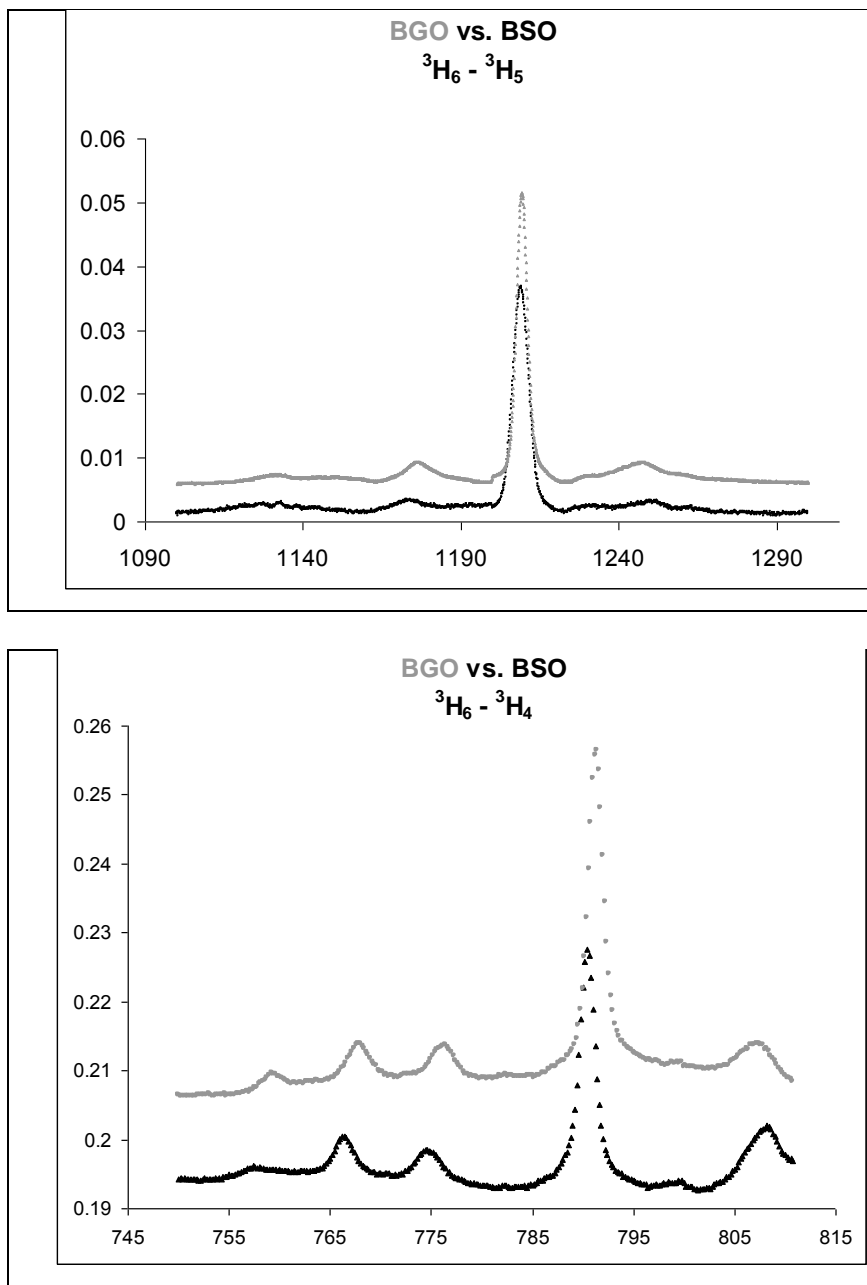
Tabla 4-1. Energías promedio y longitudes de onda promedio del espectro de absorción para las transiciones desde el estado base 3H_6 del ion Tm^{3+} .				
	BGO: Tm		BSO: Tm	
	$\bar{\nu}[cm^{-1}]$	$\bar{\lambda}[nm]$	$\bar{\nu}[cm^{-1}]$	$\bar{\lambda}[nm]$
3F_4	6029	1659	6039	1656
3H_5	8246	1213	8261	1210
3H_4	12686	788.3	12685	788
3F_3	14418	693.6	14431	693
3F_2	14720	679.3	14735	679
1G_4	21470	465.8	21250	471
1D_2	27844	359.1	27980	357.4

Es interesante la comparación entre bandas espectrales de distinta muestra, correspondientes a la misma transición electrónica, en cualquier caso la diferencia es no mayor a 6 nm, lo cual implica que el cálculo es muy aproximado. En cambio al hacer la comparación entre intensidades para una banda de absorción particular, debemos tomar en cuenta que la absorción depende tanto del espesor de la muestra como de la concentración de iones por unidad de volumen. Las muestras no eran del mismo espesor, aunque la concentración de la impureza es similar para ambas muestras (1% molar). Es plausible que la diferencia de los espectros en su forma general entre ambas muestras no sean significativas, dado que ambos entornos cristalinos del ion Tm^{3+} son muy similares, porque los cristales $B_4S_3O_{12}$ y $B_4G_3O_{12}$ son isomorfos (mismo grupo espectral).

Las figuras siguientes permiten comparar dos banda del espectro de absorción de una muestra de BGO: Tm con las bandas correspondientes de una muestra de BSO: Tm. Las diferencias en su forma general entre sus espectros son prácticamente despreciables, aunque la diferencia principal en sus intensidades se puede asociar al espesor y a la calidad estructural del cristal.

Figura 4.8. Comparación de espectros de BGO: Tm (línea gris) y de BSO: Tm (línea negra). En la figura superior aparece la banda del espectro de absorción correspondiente a la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ y la figura inferior muestra la banda que corresponde a la transición al estado ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, para ambas muestras.

Son gráficas de $D(\lambda)/(N_0L)$ vs. λ , donde λ es la longitud de onda, $D(\lambda)$ es la densidad óptica, L el espesor de la muestra y N_0 la concentración del ion Tm^{3+} por centímetro cúbico. Nótese la gran similitud en la forma general entre espectros para las dos muestras, para la misma banda analizada.



4.3 Intensidades de oscilador en espectros de absorción en Tm^{3+}

En relación con el mecanismo que permite explicar las bandas de intensidad en espectros de absorción de tierras raras, Van Bleck (1939) fue el primero en proponer los mecanismos de dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico; los cuales fueron retomados por Judd y Ofelt como parte central en su modelo teórico (1962). Sin embargo, de acuerdo con lo investigado por Broer y otros (1949) el mecanismo de dipolo magnético contribuye menos que el de dipolo eléctrico, mientras que la contribución del cuadrupolo eléctrico es mucho menor aún que los otros dos mecanismos. Para el ion tulio trivalente el mecanismo de dipolo magnético contribuye poco a la intensidad de los espectros, de manera que los espectros observados pueden ser analizados de manera aproximada únicamente mediante el mecanismo de dipolo eléctrico. Entonces es congruente considerar exclusivamente la contribución de dipolo eléctrico para el cálculo aproximado de intensidades y de los parámetros de Judd-Ofelt. Las fuerzas de oscilador de dipolo eléctrico medidas se obtienen mediante la expresión 3-26 indicada en el capítulo 3.

$$S_{med} = \frac{3ch(2J+1)n}{8\pi^3\bar{\lambda}e^2N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \int \alpha(\nu) d\nu \quad (4-4)$$

O bien

$$S_{med} = \frac{3ch(2J+1)n}{8\pi^3\bar{\lambda}e^2N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma \quad (4-5)$$

donde $\Gamma_{J \rightarrow J'}$ es la absorción integrada para una transición dada del estado base (J) al estado excitado (J') y se relaciona con el coeficiente de absorción integrado [D-1] mediante

$$\Gamma = \int_{banda} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (4-6)$$

4.3.1 Índices de refracción de BGO y de BSO.

El índice de refracción depende de la longitud de onda del haz incidente y del material involucrado. Selmeier dedujo una expresión general aproximada para el índice de refracción.

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{d_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2}} \quad (4-7)$$

Kaminsky y otros (2000) [D-2] determinaron los coeficientes de Selmeier para muestras de BGO y para BSO (ambas de composición 4, 3, 12), entre otras características.

Tabla 4-2. Coeficientes de Selmeier para $B_4G_3O_{12}$ y $B_4S_3O_{12}$.		
	BGO	BSO
d_0	$9.508 \times 10^{-5} \text{ nm}$	$10.683 \times 10^{-5} \text{ nm}$
λ_0	181.1 nm	164.1 nm

4.3.2 Cálculo de intensidades de oscilador en espectros de absorción

Si el ion de tierras raras no está en el sitio de un centro de inversión (no centro simétrico, como en este caso de tulio en BGO y en BSO), sólo hay términos de paridad par en las expresiones que describen las intensidades de línea del ion incrustado dentro del cristal. Los términos de paridad impar son aproximadamente cero. Dado que estos términos se asocian con la contribución de dipolo magnético y de cuadrupolo eléctrico, estos mecanismos no contribuyen apreciablemente al espectro de absorción en los casos de tulio en BGO y en BSO. En 1962 B. R. Judd y G. S. Ofelt desarrollaron un método de cálculo aproximado con operadores tensoriales unitarios [C-1 y C-2].

Las intensidades de línea de oscilador de dipolo eléctrico medida del estado J al estado J' , gobernadas por las reglas de selección declaradas en el capítulo 3 de esta tesis, obtenidas a partir del esquema de acoplamiento intermedio, se calculó mediante la expresión

$$S_{med} = \frac{3ch(2J+1)n}{8\pi^2\bar{\lambda}e^2N_0} \left[\frac{9}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma_{J \rightarrow J'} \quad (4-8)$$

donde

$$\Gamma_{J \rightarrow J'} = \frac{\int D(\lambda)d\lambda}{L \log e} = \frac{\int D(\lambda)d\lambda}{0.4343 L} \quad (4-9)$$

con $D(\lambda) = \log [I(\lambda)/I_0(\lambda)]$ la densidad óptica, N_0 la concentración de iones por centímetro cúbico y $\Gamma(\bar{\lambda})$ es la absorbancia integrada y L el espesor de la muestra.

La concentración de iones para BGO es $N_0 = 1.598 \times 10^{20}$ iones/cm³ y para BSO es $N_0 = 1.738 \times 10^{20}$ iones/cm³, determinadas con detalle en el capítulo 2.

Se realizaron los cálculos (en “Mathematica”, ver apéndice A) del índice de refracción para la longitud de onda promedio de cada transición, mostradas en la tabla 1. Se calcularon las integrales de la densidad óptica para cada transición y las absorbancias integradas correspondientes. Finalmente, de todos estos datos, se determinaron las fuerzas experimentales de línea para cada una de las brechas correspondientes a cada una de las transiciones intraconfiguracionales del ion Tm^{3+} .

Tabla 4-3. Datos obtenidos de espectros de absorción de BGO: Tm^{3+} y cálculos de intensidades medidas de línea de dipolo eléctrico (ED). El estado base del Tm^{3+} es 3H_6 .						
$J \rightarrow J'$	$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{\lambda} [\text{nm}]$	$\int_{J \rightarrow J'} D(\lambda)d\lambda$	$n(\bar{\lambda})$	$\Gamma [\text{nm} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$S_{\text{exp}}^{(ED)} [10^{-20} \text{cm}^2]$
3F_4	6029	1659	0.59552	2.03862	3.516	0.04025
3H_5	8246	1213	0.27503	2.04682	1.624	0.02542
3H_4	12686	788.3	0.17441	2.07174	1.030	0.02481
3F_3	14418	693.6	0.02963	2.08483	0.175	0.00479
3F_2	14720	679.3	0.06993	2.08733	0.413	0.01154
1G_4	21470	465.8	0.03287	2.16187	0.194	0.00791
1D_2	27844	359.1	0.02743	2.2764	0.162	0.000857

Tabla 4- 4. Datos obtenidos de espectros de absorción de BSO: Tm ³⁺ y cálculos de intensidades medidas de línea de dipolo eléctrico (ED).						
$J \rightarrow J'$	$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{\lambda} [\text{nm}]$	$\int_{J \rightarrow J'} D(\lambda) d\lambda$	$n(\bar{\lambda})$	$\Gamma [\text{nm} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$S_{\text{exp}}^{(ED)} [10^{-20} \text{cm}^2]$
³ F ₄	6039	1656	1.00906	1.97619	33.1923	0.471508
³ H ₅	8261	1210	0.46032	1.9826	15.1419	0.318127
³ H ₄	12685	788	0.28195	2.0018	9.27454	0.286784
³ F ₃	14431	693	0.05193	2.01189	1.7082	0.053427
³ F ₂	14735	679	0.14104	2.01377	4.63941	0.147361
¹ G ₄	21250	471	0.05603	2.06743	1.84307	0.082201
¹ D ₂	27980	357.4	0.04191	2.1553	1.3786	0.081509

Con los datos de las columnas 3, 4 y 5 de cada tabla se pueden obtener las columnas 6 y 7. La columna 7 contiene las fuerzas de línea medidas de oscilador de dipolo eléctrico (S_i) para cada transición en el intervalo explorado del espectro de absorción. La columna 7 se obtiene de las columnas a la izquierda y de constantes conocidas. El valor J para el estado base de Tm³⁺ es seis.

4.4 Parámetros de Judd-Ofelt de BGO: Tm³⁺ y de BSO: Tm³⁺

De acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt la intensidad de oscilador de dipolo eléctrico se puede calcular a partir de una expresión que relaciona el producto de unos parámetros determinados, que dependen de la composición y de la estructura interna del cristal y con los términos de la matriz reducida de operadores tensoriales unitarios, los cuales están descritos en términos de las funciones de onda de paridad mezclada de los estados $4f^N$ involucrados para cada transición ($J \rightarrow J'$), del ion de tierras raras dentro de un potencial de campo central descrito por el operador $U^{(\lambda)}$.

$$S_{DE}(J \rightarrow J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle 4f^N(S, L)J || U^{(\lambda)} || 4f^N(S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (4-10)$$

En 1965 Carnall y otros calcularon los términos de la matriz doble reducida de operadores tensoriales unitarios (\mathbf{M}), para algunos iones trivalentes de tierras raras, entre ellos los de tulio trivalente. Cabe señalar que únicamente se tomaron los elementos de matriz correspondientes a las bandas observadas, mientras que un análisis completo debe incluir características de estructura fina. No se consideraron elementos de matriz de estructura fina, dado que bajo las condiciones de temperatura ambiente, en las que se obtuvieron los espectros de absorción, no se aprecian estos detalles, debido el ensanchamiento de las bandas por efecto de la temperatura.

Denotamos por \mathbf{S}^m a la matriz ($S_{1 \times 7}^m$), cuyos elementos son intensidades de oscilador medidas con los valores que se calcularon anteriormente, los cuales se muestran en las tablas 4-3 y 4-4. Por otra parte, denotamos por \mathbf{S}^c a la matriz calculada ($S_{1 \times 7}^c$), cuyos elementos se obtiene de la ecuación 4-10. Sea Ω la matriz de parámetros ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) de Judd-Ofelt y sea \mathbf{M} la matriz doble reducida ($M_{3 \times 7}$) cuyas entradas son los términos $\left| \langle 4f^N(S, L)J \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N(S', L')J' \rangle \right|^2$, calculados por Carnall (1965), como se mencionó anteriormente. Así, es posible obtener los parámetros de Judd-Ofelt y otras características mediante la ecuación 4-12 incluida en la sección siguiente.

4.4.1 Expresión matricial de los parámetros de Judd-Ofelt para BGO: Tm³⁺ y para BSO: Tm³⁺

La expresión 4-10 puede ser escrita en forma matricial como $\mathbf{S}^c = \Omega \mathbf{M}$. Para encontrar los parámetros que hacen mínima la diferencia entre la fuerza de línea \mathbf{S}^m y la fuerza de línea \mathbf{S}^c , hacemos mínima la desviación cuadrática media

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N \left(S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \right)^2 \quad (4-11)$$

Derivando la desviación cuadrática media con respecto a cada uno de los parámetros de Judd-Ofelt, se obtienen tres sistemas de ecuaciones que, al igualarlos a cero, conducen a una expresión matricial que ajusta los parámetros de Judd-Ofelt a los datos.

$$\Omega = (\mathbf{M}^\dagger \mathbf{M})^{-1} \mathbf{M}^\dagger \mathbf{S}^m \quad (4-12)$$

La matriz \mathbf{M} doble reducida de elementos tensoriales unitarios para el ion Tm^{3+} y la matriz de fuerzas de oscilador medidas son:

$$M = \begin{bmatrix} 0.5375 & 0.7261 & 0.2382 \\ 0.1074 & 0.2314 & 0.6383 \\ 0.2373 & 0.109 & 0.5947 \\ 0.0 & 0.3164 & 0.8411 \\ 0.0 & 0.0 & 0.2581 \\ 0.0483 & 0.0748 & 0.0125 \\ 0.0 & 0.3156 & 0.0928 \end{bmatrix} \quad S^m = \begin{bmatrix} 0.2596 \\ 0.1640 \\ 0.1600 \\ 0.0309 \\ 0.0745 \\ 0.0510 \\ 0.0552 \end{bmatrix} \times 10^{-20} \quad \text{y} \quad \mathbf{M}^\dagger \text{ es } \mathbf{M} \text{ transpuesta.}$$

De la expresión matricial 4-12 se obtiene los parámetros de Judd-Ofelt para BGO con tulio a 1% molar, mediante un algoritmo elaborado en un programa digital de cálculo matemático:

$$\Omega = \begin{bmatrix} 0.4340 \times 10^{-20} \\ 0.0224 \times 10^{-20} \\ 0.0941 \times 10^{-20} \end{bmatrix} \text{ donde } \Omega_2 = 0.434 \times 10^{-20}, \Omega_4 = 0.0224 \times 10^{-20} \text{ y } \Omega_6 = 0.0941 \times 10^{-20}$$

Se realizó un cálculo similar para una muestra de BSO impurificada con tulio a partir de las fuerzas de oscilador de dipolo eléctrico de la Tabla 4-4. Los resultados de estos cálculos se muestran en tablas (4-5 y 4-6) posteriores.

4.4.2 Intensidades de oscilador medidas e intensidades calculadas para BGO: Tm^{3+} y BSO: Tm^{3+}

Por último se obtiene la matriz para la fuerza de línea de dipolo eléctrico calculada (\mathbf{S}^c) a partir de la ecuación 4-10, utilizando las matrices \mathbf{M} (matriz de términos) y Ω (matriz de parámetros de Judd-Ofelt).

$$S^c = \begin{bmatrix} 0.2719 \\ 0.1118 \\ 0.1614 \\ 0.0862 \\ 0.0243 \\ 0.0238 \\ 0.0158 \end{bmatrix} \times 10^{-20}$$

De las tablas 4-3 y 4-4 con el procedimiento matricial anterior se obtienen los siguientes valores.

Tabla 4-5. Intensidades de oscilador medidas (S_m) y calculadas (S_c) para BGO: Tm³⁺, parámetros de Judd-Ofelt y tiempo de vida radiativo del estado ³H₆.

$J \rightarrow J'$	$\bar{\lambda}$ [nm]	$S_{\text{exp}}^{(ED)} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$S_c^{(ED)} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\Omega [10^{-20} \text{ cm}^2]$
³ F ₄	1659	0.259617	0.04025	$\Omega_2 = 0.06747$ $\Omega_4 = 0.00302$ $\Omega_6 = 0.01476$ $\Omega_4/\Omega_6 = 0.2050$ $\Delta s = 0.00805 \times 10^{-20}$
³ H ₅	1213	0.163984	0.02542	
³ H ₄	788.3	0.160016	0.02481	
³ F ₃	693.6	0.0308963	0.00479	
³ F ₂	679.3	0.0744535	0.01154	
¹ G ₄	465.8	0.0510368	0.00791	
¹ D ₂	359.1	0.0552451	0.00857	

Tabla 4-6. Intensidades de oscilador medidas (S_m) y calculadas (S_c) para BSO: Tm³⁺, parámetros de Judd-Ofelt y tiempo de vida radiativo del estado ³H₆. 3.68701

$J \rightarrow J'$	$\bar{\lambda}$ [nm]	$S_{\text{exp}}^{(ED)} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$S_c^{(ED)} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\Omega [10^{-20} \text{ cm}^2]$
³ F ₄	1656	1.02845	1.06756	$\Omega_2 = 0.82137$ $\Omega_4 = 0.003687$ $\Omega_6 = 0.18694$ $\Omega_4/\Omega_6 = 0.0197$ $\Delta s = 0.09937 \times 10^{-20}$
³ H ₅	1210	0.693896	0.452492	
³ H ₄	788	0.62553	0.663852	
³ F ₃	693	0.11653	0.344446	
³ F ₂	679	0.321422	0.103749	
¹ G ₄	471	0.179296	0.0925439	
¹ D ₂	357.4	0.177786	0.0436344	

Donde $\Delta s = \left(\frac{1}{7-3} \sum_{i=1}^7 (s_{i,c} - s_{i,e})^2 \right)^{1/2}$ es la desviación cuadrática media de las intensidades.

Los parámetros de Judd-Ofelt obtenidos en este trabajo tienen valores comparables a algunos reportados en la literatura para matrices distintas impurificadas con tulio.

Tabla 4-7. Parámetros de Judd-Ofelt para matrices distintas impurificadas con Tulio.				
Cristal	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	Referencias
$\text{B}_4\text{S}_3\text{O}_{12}$	0.82	0.004	0.187	En esta tesis
$\text{B}_4\text{G}_3\text{O}_{12}$	0.068	0.003	0.015	En esta tesis
K_2YF_5	5.02	3.40	0.38	[D-3]
GdVO_4	8.16	2.45	0.98	[D-4]
LiYF_4	1.67	1.93	1.10	[D-5]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.70	1.20	0.50	[D-6]
SrWO_4	7.41	0.25	1.71	[D-7]
YAlO_3	0.93	2.23	1.12	[D-8]
$\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	11.375	5.077	6.524	[D-9]
$\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$	11.67	2.21	1.74	[D-10]

4.5 Parámetros láser para BGO: Tm^{3+} y BSO: Tm^{3+}

Finalmente, como resultado del cálculo del algoritmo digital (Apéndice A) para cada muestra analizada, se obtuvieron probabilidades de transición, tiempos de vida radiativos y canales de relajamiento para cada una de las transiciones analizadas del ion Tm^{3+} para cada muestra (BGO y BSO).

4.5.1 Probabilidades de transición, tiempos de vida radiativos de las transiciones del ion Tm^{3+} para BGO y para BSO y canales de relajamiento de transición

Las tasas de decaimiento radiativo $A_{J \rightarrow J'} (s^{-1})$ permiten determinar con qué rapidez se producirá el decaimiento de electrones del estado excitado al estado base en promedio, esto se encuentra estrechamente relacionado con el tiempo de vida radiativo τ_J . El tiempo de vida radiativo es inversamente proporcional a la tasa de decaimiento total (Ec. 4-15), para el conjunto de transiciones, en este caso, del estado excitado al estado base. El tiempo de vida radiativo se relaciona con el tiempo aproximado para tener una inversión de población de electrones en uno o más estados excitados, de manera que, si el tiempo de vida radiativo del material ópticamente activo es del orden de milisegundos resulta de gran interés para fabricación de dispositivos láser. Por último, los canales de relajamiento $B_{JJ'}$, reflejan la probabilidad de que ocurra una transición electrónica dada, en relación al conjunto de transiciones electrónicas analizadas. Las características ópticas de interés para dispositivos laser se obtienen mediante las expresiones siguientes [D-11].

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L)J || U^{(t)} || (S', L')J' \rangle|^2 \quad (4-13)$$

$$\beta_{J \rightarrow J'} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(j \rightarrow j')} \quad (4-14)$$

$$\tau = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (4-15)$$

A continuación se muestran valores de características láser para BGO y para BSO.

Tabla 4-8. Tasas de decaimiento radiativo, canales de relajamiento y tiempos de vida radiativos.

	BGO: Tm ³⁺			BSO: Tm ³⁺		
³ H ₆ →	A _{J→J'} (s ⁻¹)	B _{JJ'}	τ _{J'} (ms)	A _{J→J'} (s ⁻¹)	B _{JJ'}	τ _{J'} (ms)
³ F ₄	4.40388	0.0365594	4.047	52.1554	0.0400134	3.276
³ H ₅	4.71019	0.0391023		58.4473	0.0448405	
³ H ₄	25.7969	0.214157		317.446	0.243543	
³ F ₃	20.7729	0.172449		247.4718	0.189859	
³ F ₂	6.25092	0.0518929		79.6262	0.0610888	
¹ G ₄	21.5784	0.179136		243.082	0.186491	
¹ D ₂	36.945	0.306704		05.222	0.234165	

4.6 Referencias:

- [D-1] M. Rico, Tesis, Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, (1998) pp. 62.
- [D-2] A. A. Kaminskii y otros, *Laser Physics*, Vol. 11, No. 8, 2001, pp. 897 – 918.
- [D-3] D. Wang, Y. Guo, Q. Wang, Z. Chang y otros, *J. Alloys Compd*, 474 (2009) 23–35.
- [D-4] Y.M. Yang, B.Q. Yao, B.J. Chen, y otros, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1159.
- [D-5] B.M. Walsh, N.P. Barnes, B.D. Bartolo, *J. Appl. Phys* 83 (1998) 2772.
- [D-6] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 47.
- [D-7] G.H. Jia, C.Y. Tu, Z.Y. You, J.F. Li, *Solid State Commun.* 134 (2005) 583.
- [D-8] Y.L. Lu, Y.B. Dai, J. Wang, et al., *Opt. Commun.* 273 (2007) 182.
- [D-9] Y.P. Wei, C.Y. Tu, G.H. Jia, y otros, *Solid State Commun.* 140 (2006) 230.
- [D-10] X.A. Lu, Z.Y. You, J.F. Li, y otros, *J. Alloys Compd.* 458 (2008) 462.
- [D-11] D. K. Sardar, C. C. Russell III y R. M. Yow, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 3, (2004).

Conclusiones

Se realizó el crecimiento de un cristal sólido de Germanato de Bismuto (BGO) impurificado con Tulio y de uno Silicato de Bismuto (BSO) impurificado con Tulio, en ambos casos al 1% molar, por medio de la técnica Czochralski. El crecimiento de BGO impurificado con tulio se obtuvo a partir de material fundido compuesto por la mezcla de óxido de bismuto y de óxido de germanio en cantidades estequiométricas, con óxido de tulio al 1% molar. De manera similar se elaboró el cristal de silicato de bismuto con tulio, a partir de incorporar óxido de silicio en lugar de óxido de germanio a la mezcla. La técnica Czochralski consiste en crecer un cristal utilizando una semilla de platino, alrededor de la cual se solidifica el material fundido. Mediante un eje de rotación-tiro asistido de un sistema calefactor-enfriamiento se controla el ensanchamiento del cristal.

Se obtuvieron espectros de absorción de trozos cortados y pulidos a partir de los cristales obtenidos BGO y BSO impurificados con Tulio. Se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 para obtener los espectros de absorción, los cuales presentan líneas de absorción fuertemente definidas correspondientes al ion Tm^{3+} , en el rango del espectro electromagnético que corresponde al visible y al infrarrojo cercano, bajo condiciones de operación del equipo distintas. Los espectros muestran longitudes de onda de absorción correspondientes al ion Tulio trivalente similares a las consultadas.

En los espectros de absorción a baja temperatura (~ 10 K) es posible observar con claridad aspectos de estructura fina para cada banda de absorción, en los cuales los valores de intensidad pueden tener un mejor ajuste con el modelo de Judd-Ofelt. Al incluir aspectos de estructura fina se incorpora al cálculo un mayor número de transiciones, lo cual permitiría mejorar el ajuste entre las intensidades medidas y las calculadas. Cabe mencionar que han sido obtenidos espectros de absorción a baja temperatura para estos mismos cristales, por el mismo grupo de investigación de estado sólido del Instituto de Física de la U.N.A.M., posteriormente a este trabajo.

La intensidad de las bandas en espectros de absorción de los cristales impurificados con elementos de tierras raras, puede explicarse por el mecanismo de dipolo eléctrico y en menor grado por el mecanismo de dipolo magnético, considerados por la teoría de Judd-Ofelt. Aunque en algunos casos puede ser conveniente considerar otros mecanismos, con el propósito de obtener un mejor ajuste entre los datos experimentales y el modelo utilizado. Los valores bajos en la eficiencia óptica de los cristales analizados y el valor relativamente alto de la desviación cuadrática media pueden sugerir también un ajuste poco aproximado con el modelo de Judd-Ofelt en los casos analizados en este trabajo, por lo tanto, puede ser necesario considerar otros mecanismo o enfoques alternativos. Por otra parte, se sugiere realizar un análisis de estructura fina para mejorar el ajuste con el modelo de Judd-Ofelt al contar con un mayor número de bandas de absorción.

Los espectros de absorción obtenidos para cristales de $B_4G_3O_{12}$ y $B_4S_3O_{12}$ impurificados con tulio, muestran ligeras diferencias entre las intensidades de las bandas de absorción correspondientes entre ambos materiales, no obstante en ambos casos se ajustan de manera aproximada a transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ del ion Tm^{3+} reportadas en la literatura. Cabe señalar que el cristal $B_4S_3O_{12}$ es isomorfo al cristal $B_4G_3O_{12}$, es decir ambos poseen estructura cristalina idéntica y pertenecen al grupo puntual $T_d^6 - I\bar{4}3d$ y al grupo espacial o clase $\bar{4}3m$. Sin embargo, se observa una eficiencia mayor en el espécimen de BGO que en el de BSO, obtenidas a partir de los parámetros de Judd-Ofelt. Cabe mencionar que la eficiencia óptica depende del grado de transmisión del cristal para longitudes de onda en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético y, de alguna manera también, de la calidad estructural del cristal.

A partir de datos de bandas de absorción se obtuvieron las intensidades de oscilador, en este caso, únicamente se consideró mecanismo de dipolo eléctrico, dado que de acuerdo a algunas referencias consultadas la contribución del mecanismo de dipolo magnético es relativamente menor para tulio. El conocimiento de intensidades o fuerzas de oscilador experimentales permiten hacer el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt y en este trabajo de tesis ha sido posible calcular los parámetros de Judd-Ofelt mediante la obtención de intensidades de oscilador medidas y de los términos de la matriz doble reducida consultados para el ion tulio trivalente. Los términos de la matriz doble reducida fueron calculados por T. W. Carnall (1978).

Los parámetros de Judd-Ofelt obtenidos en esta investigación tienen valores tales que $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$, para ambos casos (BGO y BSO). Esta tendencia también se observa en otras referencias, como para los casos con tulio en SrWO_4 y en $\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ mostrados en la Tabla 4.7. Los valores del rendimiento óptico dados por el cociente Ω_4/Ω_6 fueron 0.018 para BSO y 0.20 para BGO: el rendimiento para BSO es bajo en comparación con los consultados en referencias.

Se obtuvieron tiempos de vida radiativos de 3.28 y 4.05 milisegundos para BSO y para BGO respectivamente. Los tiempos de vida radiativos del orden de milisegundos son de interés para la fabricación de dispositivos láser. Los tiempos de vida radiativos relativamente largos indican que la probabilidad de que ocurra inversión de población en los estados electrónicos en alguna de las bandas de valencia es alta, de acuerdo a modelos de tres o más estados electrónicos, característica por las que pueden considerarse de interés como materiales ópticamente activos para dispositivos láser.

Apéndice A

ALGORITMO DIGITAL PARA EL CÁLCULO DE LOS PARAMETROS DE JUDD-OFELT

Se puede utilizar un programa digital de cálculo matemático para realizar el cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt y para obtener otros parámetros ópticos. Los datos y las fórmulas se colocan en una lista en renglones separados. Se utiliza la tecla “Entrar” para generar una línea de instrucciones nueva.

Nota: es recomendable verificar la sintaxis para garantizar una ejecución adecuada del programa, estudiando ejemplos incluidos en el menú “Ayuda”.

Algunas etapas identificadas para elaborar el algoritmo en las que se puede dividir el conjunto de instrucciones son las siguientes:

- A) Declaración de los valores de las cantidades indicadas por las fórmulas del capítulo tres, como: constantes físicas universales, longitudes de onda promedio, densidades ópticas, coeficientes de absorción integrado e intensidades de absorción, son anotados en forma de lista de instrucciones asignándole a cada valor un símbolo o letra separado por el signo =.

TABLA A-1. Declaración de variables.		
Constantes	Densidad óptica para cada banda de absorción	Longitudes de onda de los baricentros
$c = 3 \cdot 10^{10}$ $h = 6.63 \cdot 10^{-27}$ $q = 4.8 \cdot 10^{-10}$ $N_0 = 1.738 \cdot 10^{20}$ $\epsilon_0 = 7.97 \cdot 10^{-4}$ $J = 6$ $d_0 = 9.508 \cdot 10^{-5}$ $L = 0.08$	$d_1 = 181.1$ $d_2 = 0.7705$ $d_3 = 0.46465$ $d_4 = 0.07707$ $d_5 = 0.20862$ $d_6 = 0.08546$ $d_7 = 0.071318$	$\lambda_1 = 1649.8$ $\lambda_2 = 1199.8$ $\lambda_3 = 786.2$ $\lambda_4 = 692.4$ $\lambda_5 = 678.1$ $\lambda_6 = 468.8$ $\lambda_7 = 357.1$

B) Cálculo de coeficientes de absorción integrados, índices de refracción y el factor de corrección de campo local χ_i .

TABLA A-2. Cálculo de cantidades ópticas.		
Absorción integrada	Índice de refracción	Factor de corrección de campo local
$\Gamma(\lambda) = 2.302 \frac{d(\lambda)}{L}$	$n_i(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{(d_0 \lambda_0^2)}{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_i}\right)^2}}$	$\chi_i = \frac{\left(\frac{n_i + 2}{3}\right)^2}{n_i}$
$\Gamma_1 = 44.8785$ $\Gamma_2 = 22.1769$ $\Gamma_3 = 13.3738$ $\Gamma_4 = 2.21827$ $\Gamma_5 = 6.00461$ $\Gamma_6 = 2.45975$ $\Gamma_7 = 2.05271$	$n_1 = 2.03872$ $n_2 = 2.04721$ $n_3 = 2.07198$ $n_4 = 2.08503$ $n_5 = 2.08755$ $n_6 = 2.15994$ $n_7 = 2.15994$	$\chi_1 = 2.06563$ $\chi_2 = 2.0803$ $\chi_3 = 2.12374$ $\chi_4 = 2.14699$ $\chi_5 = 2.15151$ $\chi_6 = 2.28539$ $\chi_7 = 2.52504$

A partir de los valores de las densidades ópticas para cada banda del espectro de absorción, de la tabla 1 se obtienen los valores de absorción integrada (Γ). El índice de refracción (n) se obtiene para cada uno de los valores de longitudes de onda promedio para cada banda analizada.

C) Las intensidades de oscilador medidas se obtienen con los datos indicados en las tablas anteriores, para cada transición electrónica, aplicando una de las fórmulas del capítulo 3.

TABLA A-3. Intensidades de oscilador.
$S_{i,e} = \frac{3c * h(2J + 1)}{8\pi^3 q^2 N_0 \lambda_i \chi_i} \Gamma_1$

$$\begin{aligned}
 S_{1,e} &= 1.02845 \times 10^{-20} \\
 S_{2,e} &= 6.93896 \times 10^{-21} \\
 S_{3,e} &= 6.2553 \times 10^{-21} \\
 S_{4,e} &= 1.16534 \times 10^{-21} \\
 S_{5,e} &= 3.21422 \times 10^{-21} \\
 S_{6,e} &= 1.79296 \times 10^{-21} \\
 S_{7,e} &= 1.77786 \times 10^{-21}
 \end{aligned}$$

Con los valores de la tabla A-3 se escribe la matriz de intensidades de oscilador (S_e) y la matriz doble reducida de operadores tensoriales unitarios (M) de la teoría de Judd-Ofelt.

$$S_e = \{S_{1,e}, S_{2,e}, S_{3,e}, S_{4,e}, S_{5,e}, S_{6,e}, S_{7,e}\}$$

$$\begin{aligned}
 M = \{ &\{0.5375, 0.7261, 0.2382\}, \{0.1074, 0.2314, 0.6383\}, \\
 &\{0.2373, 0.1090, 0.5947\}, \{0.0, 0.3164, 0.8411\}, \\
 &\{0.0, 0.0, 0.2581\}, \{0.0483, 0.0748, 0.0125\}, \\
 &\{0.0, 0.3156, 0.0928\}
 \end{aligned}$$

A partir de estas matrices se obtienen: la matriz transpuesta de M , la matriz de parámetros de Judd-Ofelt Ω , la matriz de intensidades de oscilador calculadas S y la desviación cuadrática media.

$$M_t = \text{Transpose}[M]$$

$$\Omega = \text{Dot}[\text{Inverse}[\text{Dot}[M_t, M]], M_t, S_e]$$

$$S_{\text{cal}} = \text{Dot}[M, \Omega]$$

$$\Delta S = \left(\frac{1}{7-3} \sum_{i=1}^7 (S_{I,c} - S_{I,e})^2 \right)^{1/2}$$

Se obtuvieron los resultados siguientes:

$$\begin{aligned}
 M_t = \{ &\{0.5375, 0.1074, 0.2373, 0., 0., 0.0483, 0.\}, \\
 &\{0.7261, 0.2314, 0.109, 0.3164, 0., 0.0748, 0.3156\}, \\
 &\{0.2382, 0.6383, 0.5947, 0.8411, 0.2581, 0.0125, 0.0928\}
 \end{aligned}$$

$$\Omega = \{1.78092 \times 10^{-20}, 2.00617 \times 10^{-22}, 4.01972 \times 10^{-21}\}$$

$$S_{\text{cal}} = \{1.06756 \times 10^{-20}, 4.52492 \times 10^{-21}, 6.63852 \times 10^{-21}, 4.44446 \times 10^{-21}, 1.0379 \times 10^{-21}, 9.25439 \times 10^{-22}, 4.36344 \times 10^{-22}\}$$

$$\Delta S = 2.15709 \times 10^{-21}$$

Probabilidades de transición radiativa, canales de relajación y tiempo de vida radiativos del ion tulio trivalente.

TABLA A-4. Parámetros ópticos de interés en dispositivos láser.		
$A_1 = \frac{64\pi^4 q^2}{3h(2J+1)(\lambda_1 * 10^{-7})^3} \frac{n_1(n_1^2 + 2)^2}{9} S_{1,c}$	$\beta_i = \frac{A_i}{A_T}$	$\tau = \frac{1}{A_T} \text{ (ms)}$
$A_1 = 113.384$ $A_2 = 126.887$ $A_3 = 691.874$ $A_4 = 538.008$ $A_5 = 173.302$ $A_6 = 532.002$ $A_7 = 698.641$	$\beta_1 = 0.0394503$ $\beta_2 = 0.0441485$ $\beta_3 = 0.240727$ $\beta_4 = 0.187192$ $\beta_5 = 0.0602977$ $\beta_6 = 0.185102$ $\beta_7 = 0.243082$	$\tau = 0.000347935$
$A_T = \sum_{i=1}^7 A_i = 2874.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$		

Al terminar de escribir las instrucciones de todos los valores y las operaciones a realizar en el programa de cálculo digital, se siguen las instrucciones siguientes.

KERNEL (MENÚ PRINCIPAL)→QUIT KERNEL→LOCAL;

START KERNEL→LOCAL;

AVALUATION→EVALUATE NOTEBOOK

La última instrucción ejecutará automáticamente todas las operaciones y mostrará los resultados de las operaciones indicadas. Las dos primeras instrucciones son para descargar e iniciar el kernel, respectivamente, lo cual se realiza cada vez que se producen cambios en las variables declaradas.

TABLA A-5. Se muestran a manera de ejemplos, valores declarados y algunas fórmulas que representan cantidades escalares o matriciales, escribiendo la lista de instrucciones de párrafos anteriores para el cálculo matemático asistidos de un programa digital.

$c = 3 * 10^{10}$ 300000000000 $h = 6.63 * 10^{(-27)}$ 6.63×10^{-27} $q = 4.8 * 10^{(-10)}$ 4.8×10^{-10} $N_0 = 1.738 * 10^{20}$ 1.738×10^{20} $\epsilon_0 = 7.97 * 10^{-4}$ 0.000797 $J = 6$ 6 $L = 0.08$ 0.08 $d_0 = 9.508 * 10^{(-5)}$ 0.00009508	$Mt = Transpose[M]$ {{0.5375, 0.1074, 0.2373, 0., 0., 0.0483, 0.}, {0.7261, 0.2314, 0.109, 0.3164, 0., 0.0748, 0.3156}, {0.2382, 0.6383, 0.5947, 0.8411, 0.2581, 0.0125, 0.0928}} $\Omega = Dot[Inverse[Dot[Mt, M]],$ $Mt, S_e]$ {1.78092 $\times 10^{-20}$, 2.00617 $\times 10^{-22}$, 4.01972 $\times 10^{-21}$ } $S_{cal} = Dot[M, \Omega]$ {1.06756 $\times 10^{-20}$, 4.52492 $\times 10^{-21}$, 6.63852 $\times 10^{-21}$, 3.44446 $\times 10^{-21}$, 1.03749 $\times 10^{-21}$, 9.25439 $\times 10^{-22}$, 4.36344 $\times 10^{-22}$ } $S_{1,c} = 1.0675626685705238 * 10^{-20}$ 1.06756×10^{-20}
--	---

Apéndice B

TÉRMINOS DE RUSSELL-SAUNDERS CORRESPONDIENTES AL ION TULIO TRIVALENTE.

La configuración electrónica de tulio es $[\text{Xe}]4f^{13}5d^06s^2$ y la configuración electrónica del ion tulio trivalente Tm^{3+} es $[\text{Xe}]4f^{12}$, el cual tiene 12 electrones en la capa 4f. La capa 4f puede ocupar todos sus estados disponibles con 14 electrones en siete orbitales, cuyos momentos angulares son $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Dado que las combinaciones de 12 electrones en 14 lugares son 91, entonces el ion Tm^{3+} tiene asociados 91 determinantes de Slater. Este número es resultado de las combinaciones de 12 en 14.

$$\binom{14}{12} = 91$$
$$\binom{14}{12} = \frac{14!}{12!(14-12)!} = 91$$

Sea un átomo de N electrones y N espinorbitales (N espines por órbita). Un sólo determinante de Slater ($\det S$) corresponde a la función de onda N electrónica formada por:

$$\Phi(1 \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

donde $\varphi_i(j)$ indica que el electrón j -ésimo ocupa el espinorbital i . Si los espinorbitales son ortonormales, $\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(2) \rangle = \delta_{ij}$, el $\det S$ está normalizado.

Las longitudes de onda electromagnética asociadas a las transiciones que se observan en espectros de absorción dependen sólo del ion de tierras raras (TR) y no de la matriz huésped, porque los electrones de las capas electrónicas externas 5s y 5p apantallan a los electrones de la capa 4f. Las transiciones $f \rightarrow f$ son permitidas debido a la mezcla de estados f con la componente impar del campo cristalino.

Tabla B-1. Estados electrónicos 4f del ion Tm^{3+} .

	P_{-3}	P_{-2}	P_{-1}	P_0	P_1	P_2	P_3	M_L	M_S
1	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		-6	0
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	-5	1
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑	-5	0
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓	-5	0
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	-5	-1
6	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	-4	0
7	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑	-4	1
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑	-4	0
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↓	-4	0
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↓	-4	-1
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	-3	1
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓	↑↓	-3	0
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑	↑↓	-3	0
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓	-3	-1
15	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑	-3	1
16	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑	-3	0
17	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↓	-3	0
18	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↓	-3	-1
19	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	-2	0
20	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-2	1
21	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-2	0
22	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↓	-2	0
23	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	-2	-1
24	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑	↑↓	-2	1
25	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑	↑↓	-2	0
26	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↓	↑↓	-2	0
27	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↓	↑↓	-2	-1
28	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	-1	1
29	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓	↑↓	↑↓	-1	0
30	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑	↑↓	↑↓	-1	0

	P_{-3}	P_{-2}	P_{-1}	P_0	P_1	P_2	P_3	M_L	M_S
31	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓	↑↓	-1	-1
32	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-1	1
33	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-1	0
34	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	-1	0
35	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	-1	-1
36	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑	↑↓	-1	1
37	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	-1	0
38	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↓	↑↓	-1	0
39	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	-1	-1
40	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓	0	0
41	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	0	1
42	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	0	0
43	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	0	0
44	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	0	-1
45	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	0	1
46	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	0	0
47	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	0	0
48	↑↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	0	-1
49	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑	↑↓	↑↓	0	1
50	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	0	0
51	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↓	↑↓	↑↓	0	0
52	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓	0	-1
53	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	1	1
54	↑↓	↑↓	↑	↓	↑↓	↑↓	↑↓	1	0
55	↑↓	↑↓	↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	1	0
56	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓	↑↓	↑↓	1	-1
57	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	1	1
58	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	1	0
59	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	1	0
60	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	1	-1

De los estados electrónicos 4f mostrados en la Tabla B-1 se obtienen los términos de Russell-Saunders (R-S). Los estados electrónicos se manifiestan mediante transiciones intraconfiguracionales permitidas $4f \rightarrow 4f$ en el ion Tm^{3+} por la absorción de radiación electromagnética, las cuales son observables en el rango visible e infrarrojo del espectro de absorción.

El procedimiento para obtener el primer término R-S ($^{2S+1}L_J$) consiste en acomodar los datos en una tabla M_L vs. M_S . En cada entrada de esta tabla deberá ir el número de estados que correspondan al mismo momento angular total y al mismo momento de espín total. A partir de esta tabla el primer término R-S se obtiene del elemento en el extremo inferior central (o inferior derecho). Por ejemplo, si el último término corresponde a $M_L = 6$, se considera la letra que corresponde al sexto término de la serie S, L, D, F, G, H, I, J, etc. El primer elemento distinto de cero en el extremo de la tabla que corresponde en este caso es para $M_S = 0$, por lo tanto, el término R-S tiene multiplicidad $2S + 1 = 1$. Entonces, el término R-S es el singulete 1I_6 .

	-1	0	1
-6		1	
-5	1	2	1
-4	1	3	1
-3	2	4	2
-2	2	5	2
-1	3	6	3
0	3	7	3
1	3	6	3
2	2	5	2
3	2	4	2
4	1	3	1
5	1	2	1
6		1	

$$L = 6, S = 0 \Rightarrow ^1I_6$$

	-1	0	1
-6		0	
-5	1	1	1
-4	1	2	1
-3	2	3	2
-2	2	4	2
-1	3	5	3
0	3	6	3
1	3	5	3
2	2	4	2
3	2	3	2
4	1	2	1
5	1	1	1
6		0	

$$L = 5, S = 1 \Rightarrow ^3H_6$$

A continuación se resta una unidad a cada elemento de la Tabla B-2. El resultado es la Tabla B-3, en la cual el valor en el extremo inferior derecho es el que se utiliza para obtener el siguiente término R-S. El término para $L = 5$ es 3H . Al considerar además el acoplamiento espín-órbita tenemos el triplete que en este caso corresponde a $M_S = -1, 0, 1$, es decir, al término 3H le corresponde el triplete ${}^3H_4, {}^3H_5$ y 3H_6 . Se obtiene el tercer término reduciendo en uno cada elemento de la tabla anterior y considerando el elemento en el extremo inferior distinto de cero.

	-1	0	1
-6		0	
-5	0	0	0
-4	0	1	0
-3	1	2	1
-2	1	3	1
-1	2	4	2
0	2	5	2
1	2	4	2
2	1	3	1
3	1	2	1
4	0	1	0
5	0	0	0
6		0	

$$L = 4, S = 0 \Rightarrow {}^1G_4$$

	-1	0	1
-6		0	
-5	0	0	0
-4	0	0	0
-3	1	1	1
-2	1	2	1
-1	2	3	2
0	2	4	2
1	2	3	2
2	1	2	1
3	1	1	1
4	0	0	0
5	0	0	0
6		0	

$$L = 3, S = 1 \Rightarrow {}^3F_4$$

	-1	0	1
-6		0	
-5	0	0	0
-4	0	0	0
-3	0	0	0
-2	0	1	0
-1	1	2	1
0	1	3	1
1	1	2	1
2	0	1	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
6		0	

$$L = 2, S = 0 \Rightarrow {}^1D_2$$

	-1	0	1
-6		0	
-5	0	0	0
-4	0	0	0
-3	0	0	0
-2	0	0	0
-1	1	1	1
0	1	2	1
1	1	1	1
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
6		0	

$$L = 1, S = 1 \Rightarrow {}^3P_2$$

	-1	0	1
-6		0	
-5	0	0	0
-4	0	0	0
-3	0	0	0
-2	0	0	0
-1	0	0	0
0	0	1	0
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
6		0	

$$L = 0, S = 0$$

$1S_0$

Por un procedimiento similar se obtiene el tercero y los términos restantes, hasta llegar al último término con el momento orbital total M_L distinto de cero. Los términos del ion tulio trivalente son: 1I , 3H , 1G , 3F , 1D , 3P y 1S , además de los tripletes relacionados a cada una de las transiciones 3H , 3F y 3P . En total, son trece estados electrónicos permitidos, cuyas transiciones de estado excitado al estado base han sido observadas en el espectro visible-infrarrojo cercano. La transición prohibida 1I tiene una probabilidad de ocurrencia mucho menor en relación a las transiciones permitidas por las reglas de selección dentro de la aproximación de acoplamiento intermedio.

Las transiciones 1D , 3P , 1I y 1S , corresponden a longitudes de onda del espectro electromagnético en ultravioleta cercano. Es difícil observar estas transiciones en espectros de absorción estudiados en esta tesis, dado que del Germanato de Bismuto tiene una banda de absorción a partir de los 350 nm y el límite superior de la banda de absorción para el Silicato de Bismuto es del orden de los 500 nm, aproximadamente (Figura 1-6).