

1,696

Universidad de Sonora

Departamento de Física

B CIENCIAS
EXACTAS Y
NATURALES

C. EXACTAS
11/1/47

P. T 556

***Tiempos Resueltos de la Luminiscencia Intrínseca del
Sistema Ternario vítreo $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$***

**Tesis que para obtener el Título de
Licenciado en Física
presenta:**

Ramón Alfonso Iñiguez Palomares

1942

085

Hermosillo, Sonora.

Julio de 2002.

EL SABER DE MIS HIJOS
PARA MI GRANDEZ

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

A la Dra. María Elena Zayas Saucedo por introducirme en el mundo de los vidrios y mostrar una infinita paciencia y entusiasmo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Mario Enrique Alvarez Ramos por su valiosa e infatigable supervisión y participación activa. Gran parte de este trabajo no hubiese sido posible sin ello.

Al M.C. Alejandro Clark Bayon por sus acertadas observaciones y comentarios y por haber sugerido inicialmente el estudio de la luminiscencia intrínseca en los vidrios de germanio.

A todas las personas que de alguna u otra manera se involucraron en este trabajo.

Dedicatorias

*A mi esposa Ericka
quien se involucró desde
la elaboración de muestras
hasta la impresión de esta hoja.*

*A mis hijos Felipe y Alejandro
en lucha permanente por mejorar la
historia de la humanidad.*

*A mis Padres, hermanas y
Sobrinos.*

*A la familia Rodríguez León
esperando que todos sus
proyectos se concreten.*

*A mis compañeros de estudio:
Abraham, Navo, Flaco, Chamín, Fili,
Alvaro, Leo, Fidel, Adolfo, Dimas, Daniel,
Manzanares, Brenda, Ramona, Adriana y
otros tantos extraviados en
el espacio-tiempo.*

Índice

■ Introducción	1
----------------	-------	---

Capítulo I El Vidrio

■ Definición y características del estado vítreo	4
■ El Modelo de la Red Aleatoria Continua (CRN: Continuum Random Network)	7
■ Propiedades Fisicoquímicas del elemento Ge y de los compuestos GeO_2	10

Capítulo II Conceptos Básicos

■ Generalidades sobre la Interacción entre la Radiación Electromagnética y la Materia	12
■ Tratamiento Clásico de la Interacción Radiación-Materia	12
■ Aproximación Semiclásica de la Interacción Radiación Materia	14
■ Modelo de Einstein para el Proceso de Absorción-Emisión de Radiación	17
■ Diferentes Tipos de Interacción entre la Radiación Electromagnética y la Materia	21
■ Propiedades Generales de los Espectros de Absorción y de los Sistemas Sólidos	29

Capítulo III Defectos

■ Defectos en Vidrios de GeO_2 y SiO_232
■ Antecedentes sobre las propiedades ópticas del GeO_2 asociadas a defectos intrínsecos de la red vítrea36
■ A) Modelo de la molécula GeO (Ge^{+2})41
■ B) Modelo propuesto por Skuja46

Capítulo IV Técnicas Experimentales

■ Preparación de las Muestras50
■ Difracción de Rayos X57
■ Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)59
■ Espectrómetros de Energías Dispersivas64
■ Preparación de muestras para microscopía electrónica65
■ El índice de refracción68
■ Luminiscencia bajo Excitación Continua (Luminiscencia del Estado Estacionario)70
■ Tiempos de Vida Media y Espectroscopía de Tiempos Resueltos72

Capítulo V Resultados y Discusiones

■Rayos X75
■Índice de Refracción78
■Luminiscencia81
■Conclusiones98
■Trabajos a Futuro100
■Bibliografía101

Introducción

En la actualidad dados los desarrollos tecnológicos alcanzados hace apremiante la necesidad de contar cada vez con mejores y veloces medios en el manejo de la información, es decir en la adquisición, transmisión y procesamiento de información. Actualmente nos encontramos en la coexistencia de medios electrónicos y fotónicos para el manejo de información. En el primer procesamiento se emplean electrones para adquirir, transmitir y procesar, en los segundos se emplean fotones, existiendo la tendencia a sustituir los dispositivos electrónicos por los fotónicos. Así el diseño de dispositivos ópticos que pueden ser utilizados en el procesamiento óptico de información requiere de la búsqueda y el estudio de las propiedades ópticas de nuevos materiales.

En este sentido el estudio de las propiedades ópticas lineales y no lineales de vidrios de óxidos metálicos, como función de su composición se ha convertido en uno de los campos de estudio más importantes en el desarrollo de la ciencia de nuevos materiales debido a su interés básico y su impacto tecnológico. Esto se debe a que los materiales vítreos por varias razones pueden ser considerados como excelentes materiales ópticos; son transparentes en un amplio rango del espectro electromagnético, son materiales isotrópicos, son materiales de fácil fabricación y de muy bajo costo, si se compara con materiales monocristalinos. Al considerar su alta resistencia ante los cambios en el medio ambiente y ante su exposición a la luz de alta intensidad, los vidrios son fuertes candidatos a ser utilizados en dispositivos fotónicos, es decir en el transporte, procesamiento y direccionamiento de la información por medio de la luz.

En los materiales vítreos han sido estudiados una gran variedad de fenómenos físicos generados en ellos por la interacción de la radiación electromagnética (de alta y baja intensidad) y que son fuertemente dependientes de la composición del vidrio entre los cuales podemos mencionar: variaciones en su índice de refracción, conversión óptica de luz visible en invisible (UV→VIS←IR), la formación de rejillas de difracción, de medios activos láser, alteraciones y selectividad en la transmisión, etc. Todas estas propiedades pueden ser utilizadas en general como parte de dispositivos para el manejo y control opto-óptico de información, como son los

obturadores ópticos, generación de luz láser, almacenamiento y lectura óptica de información convertidores de luz, filtros ópticos, medios de transmisión como son las fibras ópticas.

Los sistemas vítreos formados a base de óxidos de germanio, poseen características importantes tales como: presentan propiedades fotosensibles y que son de utilidad en la fabricación de rejillas de Bragg, generación de segundo armónico. Dada su baja absorción a la luz infrarroja los hace candidatos ideales en la fabricación de medios de transmisión de luz en esta región del espectro electromagnético: fibras ópticas. Así mismo, se han reportado matrices vítreas de Germanio, de las pocas matrices a base de óxidos, en las cuales se exhibe el fenómeno de conversión Up (levanta la energía) cuando son contaminadas con impurezas de lantánidos trivalentes como el Tb; aunado a esto, tanto los vidrios de SiO_2 como los de GeO_2 o sus combinaciones binarias, son prototipos para el estudio de fenómenos ópticos elementales como la transmitancia y la luminiscencia intrínseca, para comprender estas propiedades en vidrios mas complejos.

El fenómeno de la luminiscencia intrínseca es bien conocido en materiales cristalinos, tales como los halogenuros alcalinos, en donde es debida a la recombinación de excitaciones elementales tales como excitones y excitones autolocalizados (STE) y otros. Son también conocidas desde hace décadas las propiedades fosforescentes de compuestos cristalinos conteniendo Zn, Cd y/o SiO_2 y en las últimas décadas se ha discutido intensamente sobre el origen de esta fosforescencia y la de otros compuestos de iones con configuraciones electrónicas d^{10} (tales como el In, Ga, Ge, etc.). Está también ampliamente documentado el estudio de la fotoluminiscencia de vidrios $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$, dada la importancia tecnológica de este sistema en el campo de las comunicaciones. Sin embargo se conoce poco de las propiedades ópticas de sistemas ternarios de estos óxidos.

Como veremos en este trabajo, es necesaria la incorporación de un óxido modificador (Na_2O) para extender la región de formación de vidrios a base de SiO_2 y GeO_2 , y correspondientemente estudiar y caracterizar su luminiscencia.

El desarrollo del trabajo se desglosa en cinco capítulos. En el primer capítulo se abordan los conceptos básicos sobre el estado vítreo y el modelo de la red aleatoria continua que describe la estructura de los vidrios. En el capítulo dos se abordan los conceptos generales sobre la interacción radiación-materia desde una aproximación semi-clásica, haciendo énfasis en la absorción de luz de los sistemas sólidos. En el tercer capítulo se presentan los antecedentes más relevantes sobre el estudio de las absorciones y emisiones foto-luminiscentes de vidrios que contienen GeO_2 . En particular se abordan con detalle los modelos del centro Germanio Di-coordinado (Ge^0_2) y el de la molécula gaseosa GeO . El capítulo cuatro incluye la descripción de las técnicas experimentales implementadas para caracterizar microestructural y ópticamente a las muestras obtenidas. Sobresale particularmente la técnica de espectroscopía de alta resolución por tiempos resueltos. Finalmente, en el capítulo cinco se incluyen los resultados experimentales obtenidos así como la discusión efectuada sobre dichos resultados. Se presenta un resumen de las conclusiones obtenidas del trabajo y se sugieren una serie de trabajos a efectuar, orientados a procesos foto-luminiscentes estudiados mediante la técnica de tiempos resueltos. Se incluye también la bibliografía consultada para la elaboración de la presente tesis.

Capítulo I El Vidrio

Definición y características del estado vítreo

Los vidrios son materiales sólidos no cristalinos dado que presentan viscosidades del orden de 10^{15} Poises (característico de los sólidos) y carecen de orden estructural de largo alcance (no existe una periodicidad extendida en el arreglo de sus constituyentes) (1).

Tradicionalmente los vidrios se han obtenido por el enfriamiento rápido de un líquido, que generalmente es el producto de la fusión de compuestos inorgánicos, de tal forma que se logre sortear la cristalización; sin embargo, este no es el único método para obtener sólidos no cristalinos; métodos como el de sol-gel, el proceso de deposición química de vapor (CVD) y el de daño por radiación sobre cristales dan lugar también a sólidos no cristalinos a partir de fases líquidas, gaseosas y sólidas respectivamente (2).

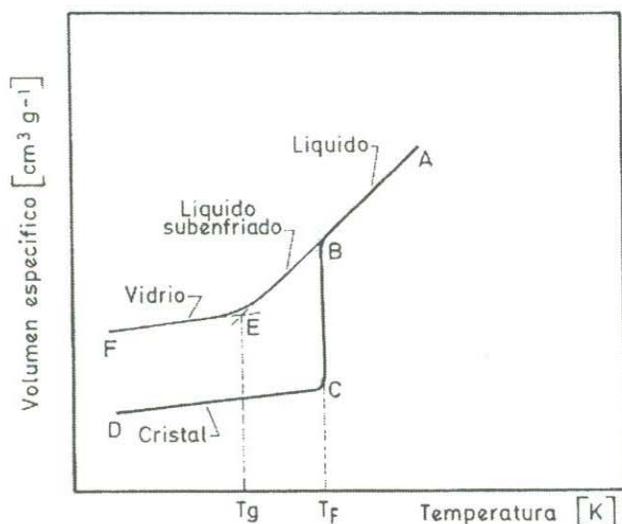


Fig. 1.1 Representación de la transición vítrea

Para dar una definición exenta de vaguedades abordemos el fenómeno de la transición vítrea el cual se describe en la gráfica de Volumen contra Temperatura (V vs T) en la figura 1.1, que representa el enfriamiento de un material líquido hasta su solidificación.

La gráfica puede leerse de derecha a izquierda iniciándose con un líquido a temperatura

elevada (A) el cual va enfriándose progresivamente al transcurrir el tiempo lo que origina una contracción de el material. Cuando se alcanza el punto de congelación o de fusión T_f (B) pueden ocurrir dos cosas: que el líquido cristalice y se presente una discontinuidad en el volumen (B→ C) o bien, que el líquido pase a un estado de líquido subenfriado (B→ E) sorteando el punto de fusión, evitándose así la cristalización.

Si se toma la ruta B→ C el sólido cristalino se contrae al disminuir la temperatura (C→ D) y el valor de el coeficiente de expansión α se reduce en relación al del estado líquido (Fig.1.2).

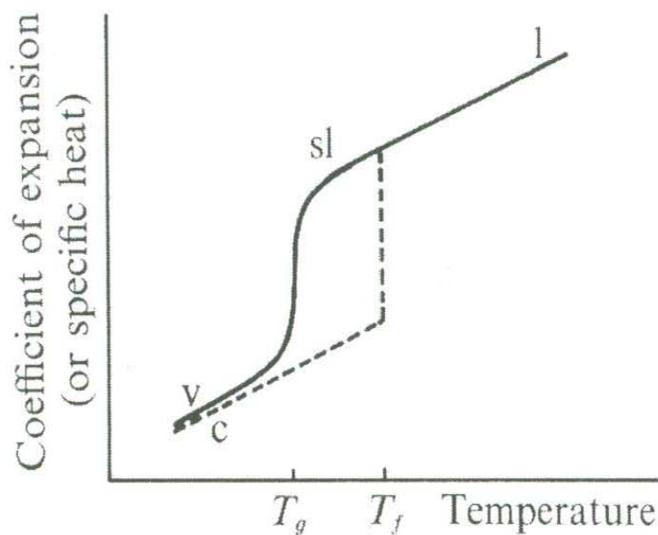


Fig.1.2 Comportamiento de $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ durante la transición vítrea

Por otro lado, si se escoge la otra ruta, el líquido subenfriado se empieza a contraer al disminuir la temperatura practicamente con el mismo valor del coeficiente de expansión α que en el estado líquido, hasta que cierta a temperatura T_g (temperatura de transformación) la pendiente m_{BE} decrece y se aproxima al valor de m_{CD} de la fase cristalina (Fig.1.2).

La temperatura de transición o temperatura de transformación vítrea T_g se obtiene de la intersección de las curvas del estado vítreo y del estado líquido subenfriado en la gráfica V vs T y representa la frontera entre la forma plástico-viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo (3). Si durante el enfriamiento del líquido la presión se mantiene constante entonces T_g varía en función de la velocidad de enfriamiento tal como se muestra en la figura 1.3, de tal forma que en

realidad tenemos un intervalo donde distintos valores de T_g existen según la razón de enfriamiento aplicada al líquido. Dicha región se define como intervalo de transición o de transformación [T_g].

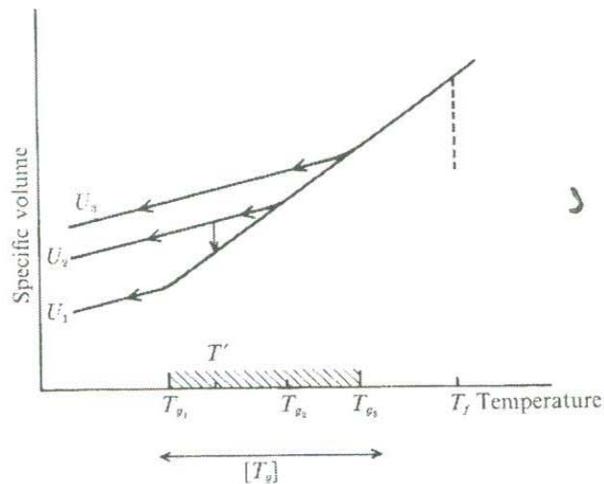


Fig. 1.3. El intervalo de la T_g

Resumiendo, el estado vítreo se logra debido a que la viscosidad del líquido aumenta a medida que este se enfría (fig 1.1) lo cual da lugar a un "congelamiento" de la estructura interna del líquido antes de que ésta haya culminado su relajación hacia su estado cristalino (estado de menor energía). Por lo tanto, el factor clave en la obtención de materiales vítreos y en general de sólidos no cristalinos, será la velocidad de enfriamiento aplicada en el proceso, la cual, para materiales que poseen altas tendencias hacia la formación de vidrios, se encuentra en el rango de 10^{-4} a 10^{-1} °K/seg (por ejemplo SiO_2).

Finalmente, definimos al vidrio como los materiales sólidos no cristalinos que son capaces de pasar reversiblemente de su forma fundida en estado líquido al estado rígido o congelado (fig1 : $A \rightarrow F \rightarrow A$) sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema (1,3). Así, por ejemplo los sólidos no cristalinos conocidos como "vidrios metálicos" obtenidos de metales puros como el Fe, Co y Bi (los cuales son preparados por técnicas de condensación de vapor), al ser calentados después de su preparación generalmente cristalizan antes de ocurrir la transición vidrio-sólido (4), por lo que ajustándonos a la definición anterior estos materiales no pueden

considerarse vidrios. A los sólidos no cristalinos que no son vidrios, según esta definición, les llamaremos sólidos amorfos o simplemente amorfos (2).

El Modelo de la Red Aleatoria Continua (CRN: Continuum Random Network)

W. H. Zachariasen fue el primer investigador en clasificar la estructura de los vidrios de óxidos (9). Él asumió que los poliedros de oxígeno presentes en los óxidos cristalinos también se encontraban en los vidrios, la única diferencia era que estos poliedros (octaedros, tetraedros o triángulos) variaban en su orientación aleatoriamente cuando estaban presentes en los vidrios dando lugar así a una estructura no periódica (3). Mozzi y Warren estudiaron (mediante difracción de Rayos X) la distribución del ángulo de enlace Si-O-Si entre los tetraedros que conforman a la sílice fundida (ver figura 1.4 y figura 1.4B) tanto en su forma vítrea como en cristobalita obteniéndose los resultados señalados abajo.

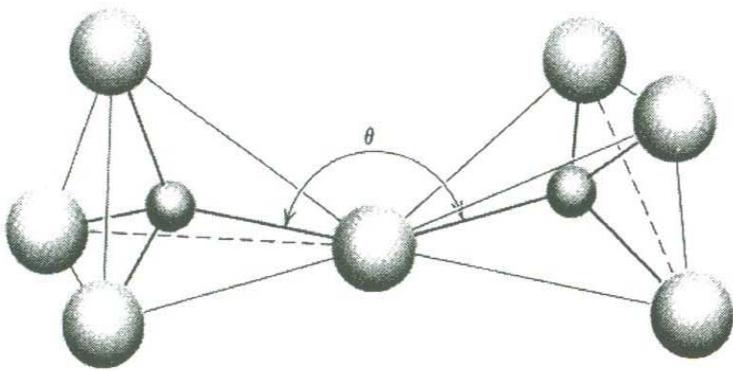


fig. 1.4 Ángulo de enlace Si-O-Si

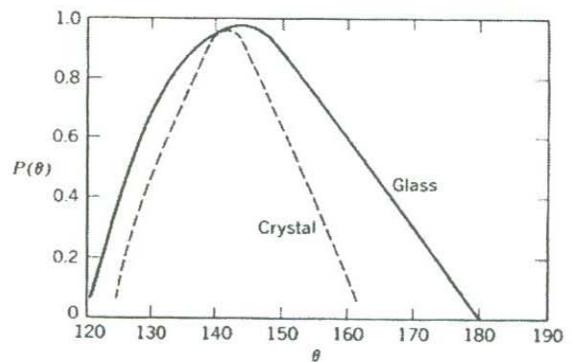


Fig 1.4B Dsistribución del ángulo Si-O-Si

De la gráfica 1.1 se observa que el rango de la distribución para el vidrio abarca de 120° a los 180° , centrada en 145° , siendo dicho rango más ancho que en la cristobalita, lo que redonda a su vez en una variación en la distancia del enlace Si-Si para la sílice vítrea, con valor más probable de 3.00 \AA . En contraparte se obtiene que las distancias Si-O (1.60 \AA) y O-O no cambian de la forma vítrea a la cristalina. (2) A su vez G.G. Wicks (2) obtuvo que en los vidrios

de Si existe una distribución aleatoria en los ángulos de rotación de un tetraedro respecto a otro, cosa que no sucede en los cristales de sílice, donde los tetraedros suelen unirse compartiendo caras o aristas. Para vidrios de GeO_2 se tiene que la distribución del ángulo Ge-O-Ge está comprendido entre 135° y 152° con distancias de enlaces Ge-O y Ge-Ge de 1.70\AA y 3.00\AA respectivamente (5)

Así una red aleatoria continua (CRN por sus siglas en inglés) como la mostrada en la figura 1.5B, puede ser creada por la variación de los ángulos de enlace y una rotación en el ángulo entre los poliedros vecinos (ángulo dihedral) (2). Zachariasen establece 4 reglas para la formación vítrea (8) :

1. El número de coordinación del catión debe ser pequeño.
2. No más de 2 cationes están unidos a un ión oxígeno.
3. Los poliedros de oxígeno solo comparten vértices, y no caras o aristas.
4. Al menos 3 vértices de cada poliedro son compartidas por otros poliedros.

Basándose en sus postulados Zachariasen predijo con éxito la formación de vidrio para los óxidos: As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 y Al_2O_3 ; donde los vidrios B_2O_3 y As_2O_3 basan su estructura en unidades triangulares $[\text{RO}_3]$ y los óxidos de cationes pentavalentes como P_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 y Ta_2O_5 , así como los cationes tetravalentes SiO_2 y GeO_2 forman vidrio al coordinarse en tetraedros $[\text{RO}_4]$, donde solamente el Al_2O_3 no produce vidrio por sí solo.

Más adelante Zachariasen replanteó sus reglas para obtener la formación de vidrios más complejos producto de la combinación de los óxidos formadores de vidrio con otros óxidos no formadores (como los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos $[\text{RO}$ y $\text{R}_2\text{O}]$). Para obtener estos vidrios se deben cumplir las siguientes reglas:

1. La muestra contenga un porcentaje alto de cationes rodeados por tetraedros o triángulos de oxígeno.
2. Los tetraedros o triángulos tienen sólo vértices en común.

3. Algunos átomos de oxígeno están unidos solo a dos de estos cationes y no forman nuevos enlaces con otros cationes.

Esto último conduce a que los vidrios de óxido pueden contener una considerable proporción de cationes capaces de vitrificar por sí solos, combinados con otros cationes capaces de reemplazarlos de una forma isomórfica, tal como sucede con la sustitución del Si^{+4} por el Ge^{+4} en los vidrios de aluminosilicato (2).

Además, Zachariasen introdujo el concepto de iones formadores de red, para designar a los óxidos que cumplen con sus cuatro reglas y dan origen por sí solos a vidrios, y el concepto de los iones modificadores de la red para referirse a los cationes que se alojan en los espacios comprendidos entre los poliedros que forman la red tridimensional sin integrarse como parte de ésta, pero si con la capacidad de romper con la continuidad de la misma (fig. 1.5) originando así cambios en las propiedades de los vidrios (ver explicación detallada más adelante).

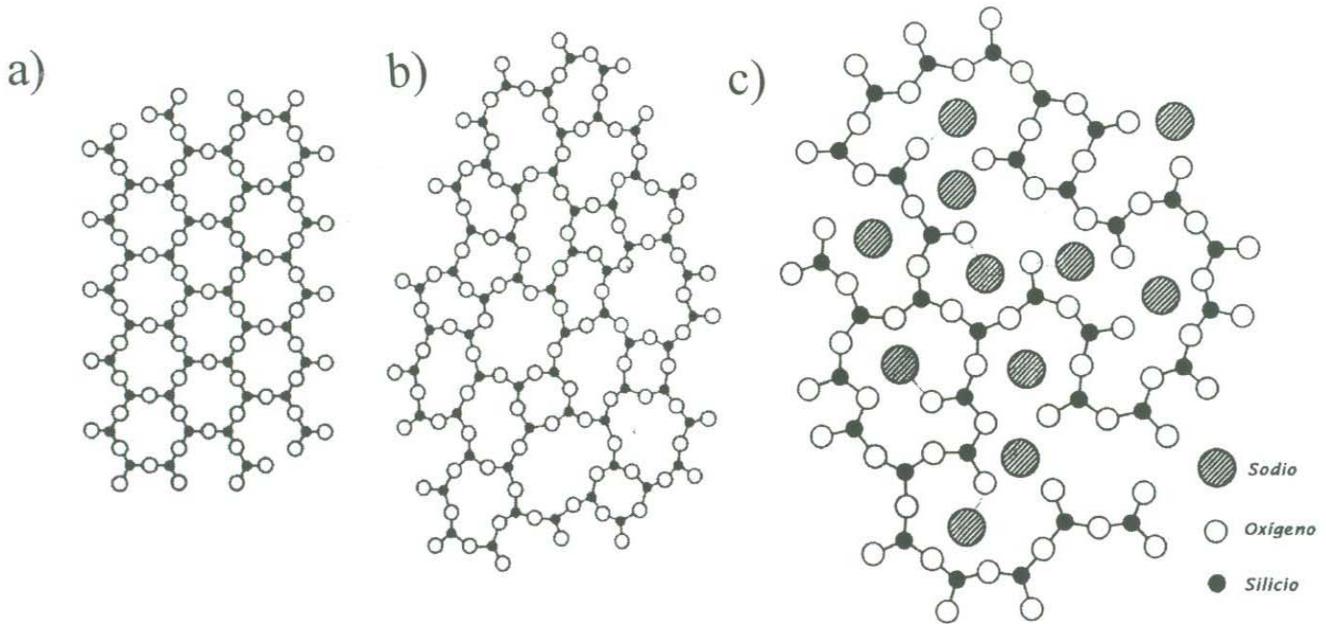


Fig 1.5. Arreglos del Si coordinado por 4 oxígenos $[\text{SiO}_4]$. Representación bi-dimensional En a) arreglo cristalino b) Vidrio de SiO_2 (CRN) c) Vidrio $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ (CRN depolimerizada)

Además de los óxidos formadores y los óxidos modificadores, existen otros óxidos que pueden actuar como formadores o modificadores, dependiendo de la composición del vidrio en cuestión; a estas se les conoce como óxidos intermedios (3). En nuestro sistema los óxidos SiO_2 y GeO_2 son los formadores de red y el Na_2O hace el papel de modificador de la red.

Propiedades Fisicoquímicas del elemento Ge y de los compuestos GeO_2

El elemento Ge se encuentra en el grupo IV de la tabla periódica; su número atómico es 32 y tiene un peso atómico de 72.63 g/mol. La configuración electrónica del estado base del átomo de Ge es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Puede formar aniones o cationes. La valencia del Germanio puede ser +1 (como en GeF, GeCl, GeBr, GeI), +2 (GeO , GeF_2 , GeCl_2 , GeBr_2), +3(Ge_2Cl_6), +4(GeO_2 , GeF_4 , GeCl_4) o -4(GeH_4) (6).

El germanio cristaliza como una celda cúbica y como una red de diamante. El tamaño de la arista de la celda unitaria es entre 0.562nm y 0.56574nm. Es un elemento de transición que posee propiedades tanto de metales como de semimetales y también se comporta como un semiconductor (5).

Como regla, en los compuestos de oxígeno, los cationes de germanio tienen un número de coordinación de 4 ó 6 y forman estructuras tetraédricas u octaédricas con el oxígeno. El enlace Ge-O en las celdas unitarias $[\text{GeO}_4]$ y $[\text{GeO}_6]$ es esencialmente un enlace covalente directo. Goldschmidt (5) muestra que la estructura básica de los elementos de germanatos son tetraédricas $[\text{GeO}_4]^{4-}$, análoga a los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ en silicatos.

Se sabe que el dióxido de germanio es polimórfico. Existe en estructuras tales como vidirio (amorfo), en forma de rutilo (tetragonal), α -cuarzo y β -cuarzo y calcita (hexagonal). Algunas propiedades del GeO_2 se listan en la tabla 1.1 (5).

La razón de evaporación del dióxido de germanio en el rango de temperatura de 1171-1478°C varía desde $1.852 \cdot 10^{-9}$ a $6.787 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. La espectroscopía de masas de Shukarev y Drawart indican que el producto de la evaporación es GeO (5).

El sistema $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ forma Na_2GeO_3 y $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ los cuales tienen un punto de fusión de 1060 y 1080°C respectivamente, sin descomposición.

En el sistema $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ el compuesto formado es del tipo $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, llamados mullite

germanio. Este compuesto se funde inhomogéneamente a 1530°C. Los otros compuestos que pueden formarse son Al₂Ge₂O₇ y Al₂GeO₅.

Existen datos para el sistema GeO₂–SiO₂. El diagrama de equilibrio de fases ha sido estudiado solamente para rangos de baja temperatura. Wittmann et. al. y Kolesova et. al. muestran que GeO₂ puede ser combinado con SiO₂ para formar soluciones sólidas. La concentración de SiO₂ en la solución es 60-70 % en mol (7).

3

Modificación	Tipo de Celda	Propiedades	Densidad g/cm ³	Punto de Fusión °C	Punto de Evap. °C	Solubilidad mg/100
GeO ₂		Ópticas				
a-Cuarzo	Hexagonal	n _D =1.695	4.280	1049	1870	453(25°C)
	(GeO ₄)	n _D =1.735				
Rutilo	Tetragonal	n _D =1.99	6.277	1000	—	0.23(25°C)
	(GeO ₆)	n _g =2.10				
Calcita	Hexagonal	n _D =1.633	3.90	—	—	—
Vidrio	-	n _D =1.619	3.667	1116	-	518 (30°C)

Tabla 1.1 Algunas propiedades físicas de las distintas estructuras del GeO₂

Capítulo II

Conceptos Básicos

Generalidades entre la Interacción Electromagnética y la Materia

Los fenómenos de absorción óptica y luminiscencia que se presentan en los sólidos que contienen iones metálicos ópticamente activos, son debidos a la interacción de la radiación electromagnética incidente con dichos iones, produciendo transiciones entre sus niveles electrónicos. Por esta razón se presenta a continuación un resumen de las ideas principales relacionadas con la descripción de la interacción de una partícula cargada con el campo electromagnético.

Tratamiento Clásico de la Interacción Radiación-Materia

Se considera primero el caso de un sistema clásico, i.e., una partícula clásica cargada en presencia de un campo electromagnético clásico. En este contexto es bien conocido el resultado de que sobre una partícula de carga "e" se ejerce una fuerza del tipo (1)

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c}) \quad (2.1)$$

donde \vec{E} y \vec{B} son los vectores de campo eléctrico y magnético asociados con el campo de radiación. Esta fuerza es conocida como la fuerza de Lorentz, que puede ser reescrita en términos de los potenciales de campo escalar Φ y vectorial \vec{A} , como

$$\vec{F} = e \left\{ -\nabla\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\vec{v} \times \nabla_x \vec{A}}{c} \right\} \quad (2.2)$$

la cual puede ser derivable del potencial generalizado U dado por(1)

$$U = e\Phi - \frac{e}{c} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (2.3)$$

de manera que es posible construir la función lagrangiana para este sistema

$$L = T - U = \frac{1}{2}mv^2 - e\Phi + \frac{e}{c} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (2.4)$$

con lo que la dinámica de la partícula cargada estará regida por las ecuaciones de Lagrange

(1)

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (2.5)$$

o de manera equivalente en el formalismo hamiltoniano, donde la función hamiltoniana está dada por(1)

$$H(q,p) = \frac{1}{2m} \left\{ \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right\} + e\Phi \quad (2.6)$$

y su dinámica en este esquema está determinada por las ecuaciones de Hamilton(1)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.7)$$

Desde el punto de vista de el formalismo Hamiltoniano es importante conocer el sistema físico formado por una carga puntual "e" clásica y el campo electromagnético, debido a que los resultados obtenidos para este sistema pueden ser extendidos para estudiar al caso de la interacción del campo electromagnético y un sistema atómico, donde la descripción de este último cae dentro del campo de la mecánica cuántica.

Aproximación Semiclásica de la Interacción Radiación Materia

La interacción del campo electromagnético con un ión ópticamente activo incorporado a un sistema sólido se puede tratar de manera semiclásica. En este contexto, los iones son considerados desde el punto de vista de la mecánica cuántica y el campo electromagnético es tratado clásicamente (2). Así, la dinámica de una partícula con carga "e" que se encuentra en presencia de un campo electromagnético está descrita por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.8)$$

donde Ψ es la función de onda y \hat{H} es el operador hamiltoniano.

Para el sistema formado por un átomo con un solo electrón en presencia del campo electromagnético, el Hamiltoniano está dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} (\vec{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \vec{A}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} + e\Phi + \hat{V}_{ad} \quad (2.9)$$

donde m y e representan la masa y la carga del electrón, ϕ y \vec{A} son los potenciales escalar y vectorial asociados al campo electromagnético, se ha incluido el término \hat{V}_{ad} para tomar en cuenta las contribuciones a la energía del sistema debidas a algún potencial adicional que actúe sobre la partícula de carga e (como pudiera ser el campo cristalino, el cual es el campo eléctrico

que se produce en la posición del ión impureza, por los iones de la red que lo contiene) así la ecuación de Schrödinger correspondiente es(2)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} [(\vec{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \vec{A})] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\Phi + \widehat{V}_{ad} \right\} \Psi \quad (2.10)$$

que puede ser reescrita como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \widehat{V}_{ad} + \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} \Psi \quad (2.11)$$

donde se ha supuesto que el campo de radiación electromagnética está sujeto a la norma de Coulomb, i.e., $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Observando la ecuación (2.11) se puede identificar que el hamiltoniano del sistema contiene dos contribuciones: una que es el Hamiltoniano del ión ópticamente activo, incorporado a un sistema sólido en ausencia de interacción con la radiación electromagnética \widehat{H}_{si} ; y la otra, debida a la interacción ion-radiación electromagnética \widehat{H}_1 :

$$\widehat{H}_{si} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \widehat{V}_{ad} \quad (2.12)$$

$$\widehat{H}_1 = \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \quad (2.13)$$

En la mayoría de los casos de interés práctico,(3) la magnitud del potencial vectorial \vec{A} , asociado con la radiación electromagnética que incide sobre un sistema iónico resulta ser lo suficientemente pequeña como para que el segundo término \widehat{H}_1 (proporcional a A^2) pueda ser ignorado en la solución del problema, con lo cual la dinámica del sistema estará dada por la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\widehat{H}_{si} + \widehat{H}_1) \Psi = \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \widehat{V}_{ad} \right) + \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \right\} \Psi \quad (2.14)$$

A partir de la consideración anterior, se puede buscar la solución de la ecuación (2.14) en el contexto de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, considerando a \widehat{H}_{si} como el Hamiltoniano del sistema sin perturbar y a \widehat{H}_1 como una perturbación. Un resultado conocido de esta teoría, es que el sistema descrito por la ecuación (2.14) puede sufrir transiciones entre los niveles de energía del hamiltoniano del sistema no perturbado \widehat{H}_0 y las probabilidades asociadas a estas transiciones están dadas por la "regla de oro de Fermi" (2,4)

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 g(\omega_f) \quad (2.15)$$

donde M_{if} es el elemento de matriz de la perturbación \widehat{H}_1 entre estados inicial y final, i.e., $M_{if} = \langle i | \widehat{H}_1 | f \rangle$ y $g(\omega_i)$ es la densidad de estados finales, accesibles al sistema como resultado de la transición (4).

En el caso en que la perturbación es producida por la interacción de la radiación electromagnética, ésta es periódica y puede ser representada de la siguiente forma(4):

$$\widehat{H} = \widehat{A}^{\pm} e^{\pm i\omega t} \quad (2.16)$$

con lo que la probabilidad de transición del sistema bajo este tipo de perturbaciones estará dado por la ecuación (2.17) (4)

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (2.17)$$

con la particularidad de que las energías de los estados inicial y final involucrados en la transición están relacionados de manera que(4)

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega \quad (2.18)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía de un fotón de frecuencia ω , la cual debe sumarse o restarse de la energía del estado inicial para obtener así la energía del estado final del sistema atómico de interés (4). Según la ecuación (2.18) en el caso en que $E_f = E_i + \hbar\omega$ (correspondiente a la acción perturbadora $\hat{H}_1 = \hat{A}e^{-i\omega t}$) el sistema atómico gana una energía $\hbar\omega$ durante la transición, y por lo tanto, se puede entender a este proceso en términos de una absorción de radiación electromagnética(4). De manera análoga en el caso en que $E_f = E_i - \hbar\omega$ la perturbación queda descrita por $\hat{H}_1 = \hat{A}e^{i\omega t}$. Aquí el sistema atómico pierde una energía $\hbar\omega$ lo que implica que la transición entre los niveles i y f se realiza mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $\hbar\omega$ (4).

Modelo de Einstein para el Proceso Absorción-Emisión de Radiación

En la sección anterior se consideraron las principales características de la interacción de un sistema atómico con la radiación electromagnética, las cuales se traducen en que el sistema atómico puede sufrir transiciones entre sus estados involucrando la absorción o emisión de radiación electromagnética, sin embargo, no se consideraron otros aspectos relacionados con el fenómeno de absorción-emisión de radiación, tales como: i)el tipo de variables de las que depende la intensidad de línea espectral, ii)el hecho de que en un sistema atómico aislado (en ausencia de radiación electromagnética), se puede presentar el fenómeno de emisión espontánea, que debe ser incluido para entender correctamente y de manera global los procesos de absorción emisión de un sistema atómico interactuando con el campo electromagnético. Por estas razones se analizarán los fenómenos de absorción y emisión de radiación por parte de un sistema atómico desde el punto de vista de los coeficientes de Einstein, para tener una visión más completa de los fenómenos de absorción-emisión.

Considérese un sistema de dos niveles mostrados en la figura (2.1) donde E_1 y E_2 son las energías de los estados 1 y 2 ($E_1 < E_2$) respectivamente, N_1 y N_2 son los números de centros ópticos en los niveles 1 y 2.

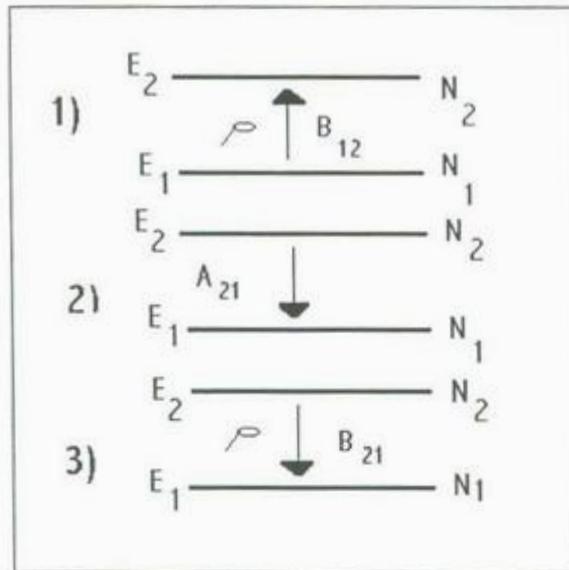


Fig 2.1 Modelo de Einstein para un Sistema de dos niveles

De acuerdo a este modelo es posible esperar que ocurran tres tipos diferentes de procesos radiativos, que modifican la población de cada uno de los niveles de energía del sistema. (5)

a) En presencia de radiación electromagnética de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$, un átomo en el nivel 1 puede sufrir una transición que lo lleve al estado 2 por medio de la absorción de un fotón de energía $h\nu_{12}$ figura 2.2(1); siendo ésta la diferencia de energía entre los estados 1 y 2. La probabilidad de que la transición sea llevada a cabo, se encuentra dada por el producto $B_{12}\rho(\nu_{12})$, donde B_{12} indica la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{12}$ sea absorbido por el sistema, y en consecuencia el número total de transiciones de este tipo que puedan ocurrir por unidad de tiempo y por unidad de volumen está dado por la expresión $B_{12}N_1\rho(\nu_{12})$ (5).

b) Un átomo que inicialmente se encuentra en el nivel 2, puede experimentar una transición espontánea que lo lleve al nivel 1, mediante un proceso de relajamiento que involucre la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$ (figura 2.2(2)). Si se denota por A_{21} la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra tal proceso, entonces el número total de transiciones de este tipo que

ocurren por unidad de tiempo y por unidad de volumen, está dado por el producto $N_2 A_{21}$ (5).

c) La otra posible transición entre los niveles 1 y 2 de un átomo, se presenta cuando éste se encuentra inicialmente en el estado 2, sufre una transición estimulada debido a la presencia de la radiación de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$ (figura 2.2(3)), la cual lo lleva al nivel 1 mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$. De esta manera, si la probabilidad de que una transición de éste ocurra, es denotada por $B_{21}\rho(\nu_{12})$. Por lo tanto, el número total de transiciones de este tipo que se presentan en el sistema por unidad de tiempo y unidad de volumen, está dado por $N_2 B_{21}\rho(\nu_{12})$ (5).

Los coeficientes A_{21} , B_{12} y B_{21} describen las transiciones mencionadas anteriormente, y se les conoce como "coeficientes de Einstein"; un resultado conocido es el que establece la relación entre ellos, y que a continuación presentamos. (5) Si se supone que el sistema ópticamente activo se encuentra contenido en la cavidad de un cuerpo negro a una temperatura T , entonces la condición de equilibrio entre la radiación (en el cuerpo negro) y el sistema, establece que la densidad espectral $\rho(\nu)$ asociada con dicha radiación debe satisfacer la ley de distribución de Planck (5)

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu}{c^3} \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \quad (2.19)$$

Por otra parte, en la situación de equilibrio termodinámico, la rapidez con que los átomos del sistema sufren transiciones en la dirección 1, debe ser igual al número de transiciones que por unidad de tiempo y por unidad de volumen, ocurren en la dirección $2 \rightarrow 1$. En consecuencia la condición de equilibrio termodinámico del sistema impone que, a la temperatura T se satisfaga la igualdad

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) \quad (2.20)$$

de donde se obtiene que la densidad espectral debe satisfacer la relación

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \quad (2.21)$$

Por otra parte cuando el sistema se encuentra en una condición de equilibrio termodinámico, el cociente entre las poblaciones de los niveles 1 y 2, está dado a la temperatura T por (5)

$$\Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{g_1}{g_2}\right)e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.22)$$

donde $\Delta E = E_2 - E_1$, es la diferencia entre los estados que intervienen en el proceso, mismo que, en este caso, deben ser igual a la energía suministrada por la radiación electromagnética para producir la transición. De esta manera al sustituir ΔE por $h\nu$ en la ecuación (2.22) la densidad espectral $\rho(\nu)$ de la radiación, debe satisfacer a la temperatura T , la siguiente relación

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{g_1}{g_2}\right)e^{\frac{\Delta E}{kT}} - B_{21}} \quad (2.23)$$

Si se comparan las expresiones ecuación (2.19) y ecuación (2.23), se obtiene de manera explícita la relación existente entre los coeficientes A_{12} , B_{12} y B_{21} de manera que

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (2.24)$$

donde g_1 y g_2 son los pesos estadísticos de los niveles 1 y 2 respectivamente, y

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu}{c^3} B_{21} = \frac{1}{\tau_0} \quad (2.25)$$

De esta expresión se puede observar que, para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T , es necesario considerar la existencia de procesos de emisión

estimulada, cuya probabilidad está dada en función del coeficiente de Einstein B_{21} . Así mismo en la expresión ecuación (2.25) se ha identificado al coeficiente A_{21} con el valor τ_0^{-1} , siendo τ_0 el valor intrínseco del tiempo de vida media del ión considerado en su estado de vida media (5).

Diferentes Tipos de Interacción entre la Radiación Electromagnética y la Materia

3

El campo electromagnético que se propaga en el espacio, está descrito por las ecuaciones de Maxwell, esto es (6)

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.26)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.27)$$

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 4\pi\vec{j} \quad (2.28)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.29)$$

donde ρ y \vec{j} son las densidades de carga y corriente respectivamente, μ es la permitividad magnética del medio en que se propaga, \vec{E} y \vec{B} son los vectores de campo eléctrico y magnético asociados con el mismo, los cuales se pueden expresar en términos de los potenciales de campo \vec{A} y Φ de manera que (6)

21

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.35)$$

a las ecuaciones (2.34) y (2.35), se les conoce como transformaciones de norma de los potenciales \vec{A} y Φ ; y permiten escoger la forma más conveniente de dichos potenciales, de acuerdo con el problema que se pretende estudiar (6). En los casos de interés para este trabajo, es posible hacer las siguientes consideraciones:

i) Para la radiación que se propaga en el vacío ($\rho = 0$ y $\vec{j} = 0$), es posible tomar la norma de

$$\vec{E} = -\nabla\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (2.30)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.31)$$

Además, es conocido que las ecuaciones (2.30) y (2.31) determinan a los potenciales \vec{A} y Φ hasta una función arbitraria $\chi(r,t)$ en el sentido que podemos definir otros potenciales \vec{A}' y Φ' como(6)

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla\chi(r,t) \quad (2.32)$$

$$\Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(r,t)}{\partial t} \quad (2.33)$$

y los vectores de campo \vec{E} y \vec{B} que satisfacen las ecuaciones (2.26-2.29) se pueden expresar como (6)

$$\vec{E} = -\nabla\Phi' - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t} \quad (2.34)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}' \quad (2.35)$$

a las ecuaciones (2.34) y (2.35), se les conoce como transformaciones de norma de los potenciales \vec{A} y Φ ; y permiten escoger la forma más conveniente de dichos potenciales, de acuerdo con el problema que se pretende estudiar (6). En los casos de interés para este trabajo, es posible hacer las siguientes consideraciones:

i) Para la radiación que se propaga en el vacío ($\rho = 0$ y $\vec{j} = 0$), es posible tomar la norma de

Coulomb para el potencial \vec{A} , de manera que(6)

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.36)$$

ii)Para el caso de propagación de radiación electromagnética en el vacío, es posible considerar al potencial escalar asociado a ésta, como nulo (6) ($\Phi = 0$), sin que se pierda generalidad.

Bajo estas consideraciones se tiene que el potencial vectorial \vec{A} satisface la ecuación de onda dada por (6)

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.37)$$

y cuya solución

$$\vec{A} = A_0 \hat{\epsilon} \left(e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right) \quad (2.38)$$

donde $\hat{\epsilon}$ es el vector unitario el cual determina la dirección de polarización del campo electromagnético y \vec{k} el vector de onda.

Los campos \vec{E} y \vec{B} asociados a la radiación electromagnética están dados en términos del potencial vectorial \vec{A} de la siguiente manera:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 2kA_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.39)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = 2A_0 (\hat{\epsilon} \cdot \hat{k}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.40)$$

Por otra parte, el término \hat{H}_1 de la ecuación (2.14) da origen a diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y el sistema sobre el cual incide (2,4,7). Cada una de ellas

contribuye de manera distinta, a la probabilidad de transición del sistema entre sus niveles de energía.

Partiendo de la expresión \hat{H}_1 y sustituyendo \vec{A} dado por la ecuación (2.38) se tiene que

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{mc} (\vec{p} \cdot \vec{A}) \quad (2.41)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{eA_0}{mc} (\vec{p} \cdot \hat{\epsilon}) \left\{ e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right\} \quad (2.42)$$

Por otra parte, cuando la longitud de onda λ (en el ultravioleta) de la radiación electromagnética que incide sobre el sistema iónico, es mucho mayor que las dimensiones lineales del espacio en donde se mueven las partículas cargadas, con las cuales interacciona, es posible desarrollar los exponentes de la ecuación (2.42) obteniéndose

$$e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = 1 \pm i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (2.43)$$

Recordando que la probabilidad de transición del sistema del estado $i \rightarrow f$ está dada en términos del elemento de matriz $M_{if} = \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$, se tiene(2,4)

$$M_{if} = \frac{ie\hbar}{mc} \langle f | A_0 \left[1 \pm i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{i^2}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right] \cdot \nabla | i \rangle \quad (2.44)$$

de donde puede observarse que los términos del desarrollo, dan origen a diferentes tipos de interacción entre el sistema iónico y la radiación electromagnética. En este contexto, se habla de transiciones $i \rightarrow f$ del tipo dipolar eléctrico, dipolar magnético, cuadrupolar eléctrico y/o

magnético, etc. (2,4,7).

Si se considera únicamente el primer término del desarrollo de la ecuación (2.44), se tiene que

$$\langle f|\hat{p}|i\rangle = im\Omega_k\langle f|\hat{r}|i\rangle \quad (2.45)$$

donde $\Omega_k = \frac{(E_f - E_i)}{\hbar}$.

En esta aproximación \widehat{H}_1 puede ser reescrito de manera equivalente como:

$$\widehat{H}_1^{E_1} = \frac{ieA_0}{c} \{ (e^{-i\omega t}\hat{\epsilon}) \cdot (\Omega_k\hat{r}) + (e^{i\omega t}\hat{\epsilon}) \cdot (\Omega_k\hat{r}) \} \quad (2.46)$$

donde el primer término está asociado (como se vió anteriormente) con la absorción, y el segundo con las emisiones estimuladas de la radiación electromagnética durante la transición óptica considerada. Es interesante notar que en este caso, el elemento de matriz M_{if} asociado con la probabilidad de que el sistema atómico sufra una transición $i \rightarrow f$, contendrá términos de la forma

$$\langle f|\hat{r}|i\rangle \quad (2.47)$$

de donde la probabilidad W_{if} de que un sistema atómico sufra una transición producida por una perturbación del tipo $\widehat{H}_1^{E_1}$ resulta nula, a menos de que ocurra entre estados cuyas funciones de onda Φ_i y Φ_f sean de paridad distinta. Esta transición que establece que las transiciones dipolares eléctricas (asociadas con $\widehat{H}_1^{E_1}$), se lleven a cabo entre estados de paridad distinta, se les conoce como regla de selección de Parite, la cual resulta válida aún en el caso de sistemas muy complicados, debido a que en ellos el término $\widehat{H}_1^{E_1}$ entre la materia y la radiación electromagnética que incide sobre ella, resulta ser la más importante; y entonces, a las transiciones ópticas producidas por este término, se les conoce como, transiciones dipolares eléctricas o transiciones E_1 . La probabilidad con que se produce una transición E_1 en un centro óptico activo, estará dada en términos de los coeficientes de Einstein, por la siguiente ecuación

$$B_{if} = B_{fi} = \frac{4\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle f|\hat{r}|i\rangle|^2 \quad (2.48)$$

$$B_{if} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{fi} \quad (2.49)$$

Hasta aquí se ha considerado la interacción del sistema atómico con la radiación electromagnética, tomando sólo en cuenta el primer término del desarrollo de la ecuación (2.44), se puede reescribir de la siguiente manera (7)

$$(\vec{k} \cdot \vec{r})\hat{p} = \frac{1}{2} \{ (\vec{k} \cdot \vec{r})\hat{p} - (\vec{k} \cdot \vec{p})\hat{r} + (\vec{k} \cdot \vec{r})\hat{p} + (\vec{k} \cdot \vec{p})\hat{r} \} \quad (2.50)$$

el primer término de la ecuación (2.50) se puede reescribir como

$$\frac{1}{2} \{ (\vec{k} \cdot \vec{r})\hat{p} - (\vec{k} \cdot \vec{p})\hat{r} \} = -\frac{1}{2} \{ \vec{k} \times (\vec{r} \times \hat{p}) \} = -\frac{\omega}{2c} (\vec{k} \times \hat{L}) \quad (2.51)$$

expresión que corresponde a la interacción del tipo dipolar magnético, y está descrita por el hamiltoniano de interacción (7)

$$\widehat{H}_1^{M_1} = -\frac{ieA_0}{mc^2} \left\{ e^{-i\omega t} \hat{\epsilon} \cdot (\vec{k} \times (\hat{L} + 2\hat{S})) - e^{i\omega t} \hat{\epsilon} \cdot (\vec{k} \times (\hat{L} + 2\hat{S})) \right\} \quad (2.52)$$

donde \hat{L} y \hat{S} son el momento angular total y spin total, los cuales están dados por

$$\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i \quad (2.53)$$

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s} \quad (2.54)$$

además, es posible identificar en este caso, a las transiciones que producen cada término de la ecuación (2.52), como producto de absorción y emisión de radiación electromagnética, respectivamente.

Si se considera el segundo término del lado derecho de la ecuación (2.50) se tiene que (7)

$$\frac{1}{2} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{p} + (\vec{k} \cdot \vec{p}) \hat{r} \right\} = \frac{m}{2} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{r}) \dot{\hat{r}} - (\vec{k} \cdot \dot{\hat{r}}) \hat{r} \right\} = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{r} \right\} \quad (2.55)$$

la cual se puede reescribir de una manera más conveniente si se recuerda que en general para una función $F(r,t)$ se tiene que (2,4)

$$\frac{d\hat{F}(r,t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] \quad (2.56)$$

de tal manera que, para el elemento de matriz $\langle f|x|i \rangle$ se tiene que

$$\langle f|\dot{x}|i \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle f|[\hat{H}, x]|i \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle f|[\hat{H}, x - x\hat{H}]|i \rangle = \frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) \langle f|x|i \rangle = i\Omega_k \langle f|x|i \rangle \quad (2.57)$$

este resultado permite hacer la siguiente identificación (nuevamente en términos de la contribución del segundo miembro de la ecuación). Al elemento de matriz $|M_{if}|$ asociado con la probabilidad de transición que se estudia en la ecuación (2.50)

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{r} \right\} \rightarrow \frac{im\Omega_k}{2} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{r} \right\} \quad (2.58)$$

de tal manera que es posible escribir al término $\widehat{H}_1^{E_1}$ asociado con esta contribución a la perturbación \widehat{H}_1 , de la forma

$$\widehat{H}_1^{E_1} = -\frac{iA_0}{2c} \left\{ e^{-i\omega t} (\vec{k} \cdot \vec{r}) (\hat{r} \cdot \hat{\zeta}) - e^{i\omega t} (\vec{k} \cdot \vec{r}) (\hat{r} \cdot \hat{\zeta}) \right\} \quad (2.59)$$

3 con el cual están asociadas las transiciones eléctricas del tipo cuadripolar, (7) o transiciones E_2 .

De manera similar, es posible calcular, al menos en principio, las contribuciones a la probabilidad de transición del sistema asociadas con cualquier otro término multipolar de \widehat{H}_1 ; sin embargo, dicho cálculo resulta de menor importancia para la discusión que sigue.

Así las transiciones del tipo E_1 están sujetas, además de la regla de la Porte, a otras reglas de selección, que determinan los casos donde es probable que una transición óptica de este tipo pueda ser observada en un sistema atómico. En el caso de que el espín del sistema resulte ser un buen número cuántico (como de hecho ocurre en las transiciones del tipo E_1 , ante las cuales el espín permanece constante) se ha establecido otra regla de selección para las transiciones ópticas del tipo E_1 , que se basa en el hecho de que las funciones de onda para el espín del sistema resultan ser mutuamente ortogonales (2,8).

$$\nabla S = 0 \quad (2.60)$$

a esta regla de selección, se le conoce como regla de selección de espín, y junto con la regla de selección de Porte, determinan los casos en que es posible esperar que una transición del tipo E_1 , pueda ocurrir en un sistema iónico dado.

Propiedades Generales de los Espectros de Absorción y de los Sistemas Sólidos

En la sección anterior se estudiaron las principales características de la interacción de un sistema atómico interaccionando con la radiación electromagnética. Sin embargo, no se tomó en cuenta ningún tipo de interacción de manera explícita entre el ion absorbedor y el medio que lo contiene. Es razonable pensar que estos resultados sólo son válidos para procesos luminiscentes que ocurren en sistemas gaseosos. así, es necesario considerar la interacción entre el sistema atómico y la red cristalina que lo rodea.

Al comparar los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética de un sistema sólido con los que se observan en los sistemas gaseosos se encuentran las siguientes diferencias importantes: (i) En el caso de los sólidos cristalinos los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética no consisten de líneas estrechas asociadas con transiciones que ocurren entre estados con energías bien definidas, sino de bandas cuyo ancho es el resultado de la interacción entre el ion y los elementos de la red que lo contiene. (ii) En la mayoría de los casos de interés (y en particular en los que resultan importantes para este trabajo) se observa un corrimiento en la posición de la banda de emisión del sistema con respecto a la posición de la banda de absorción del mismo de manera que la primera, se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto de la segunda (i.e. se observa en el sistema un corrimiento de Stokes) (7,10).

La figura 2.2 muestra un diagrama configuracional (7,10) que trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos. Este tipo de esquemas fue introducido por Von Hippel (10) para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la figura 2.2 el eje vertical corresponde al valor de la Energía Total del sistema mientras que la abscisa representa su coordenada configuracional, la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado.

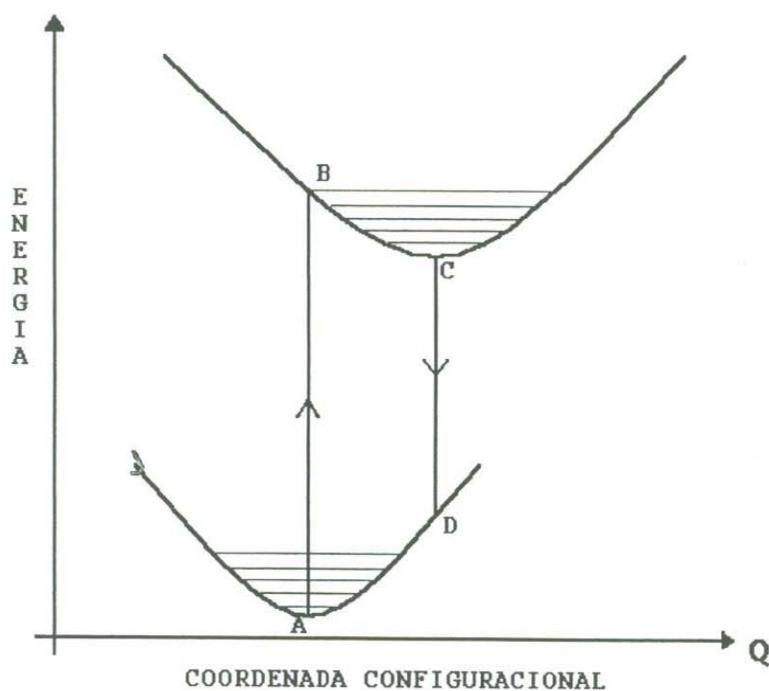


Fig. 2.2 Diagrama configuracional para los estados básico y excitado de un centro luminiscente

Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos al centro óptico considerado, mientras que, para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos más cercanos al ion observado. De esta forma, los procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética que se observan en un sólido cristalino pueden ser representados a partir del modelo representado en la figura 2.2 de la siguiente manera:

1.-La absorción de radiación electromagnética lleva el ion del punto A (en el estado base) al punto de un estado excitado.

La transición A-B en la figura 2.2 ha sido representada por medio de una línea vertical y este hecho es consistente con la hipótesis de Franck-Condon que supone que las transiciones electrónicas en un sistema atómico se llevan a cabo en tiempos muy cortos para los que es posible considerar a la posición del ion como fijas (7).

2.-Una vez que el centro se encuentra en el punto B la distribución de los iones del sistema

se ajusta para que el centro ópticamente activo alcance un nuevo punto de equilibrio (metaestable) en el punto C. El proceso que lleva al sistema del punto B al punto C involucra el intercambio de energía entre el ion y los átomos que lo rodean ya que durante el mismo se cede la energía en forma de fonones a la red. Así, el sistema cambia su estado de energía al ir de B a C mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene.

3.-El centro sufre una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) del punto C al punto D con la emisión de radiación electromagnética por parte del sistema. La diferencia de energías entre las radiaciones que son absorbidas y emitidas por el sólido cristalino corresponde al corrimiento Stokes que se observa experimentalmente en este tipo de sistemas.

4.-Finalmente, el sistema regresa a su estado de mínima energía (el punto A del estado base) a través de un proceso no radiativo (emitiendo fonones), como resultado de la interacción del ion con las vibraciones de la red que lo contiene, lo cual permite que el sistema regrese a su configuración original.

De esta manera, el diagrama de la coordenada configuracional permite explicar las principales características de los procesos luminiscentes observados en sistemas sólidos, en los que es necesario tomar en cuenta los efectos que tiene, en este tipo de fenómenos, la interacción del ion con los elementos de la red que lo contiene.

Si bien es cierto de que la descripción de los procesos luminiscentes en términos del modelo descrito en la figura 2.2 ha sido cualitativa, las ideas que se han discutido a partir del mismo resultan fundamentales para el estudio del tipo de procesos luminiscentes de los que se ocupa este trabajo.

Capítulo III

Defectos

Defectos en Vidrios de GeO_2 y SiO_2

El concepto de defecto en un vidrio difiere de la definición para el caso de un cristal. En las formas cristalinas de los compuestos GeO_2 y SiO_2 se presenta una estructura ordenada en los tres ejes de crecimiento, así, los defectos pueden ser considerados como una interrupción de la simetría traslacional, tal como puede ser el caso de una vacancia o un átomo intersticial entre otros. (figuras 3.1 y 3.2)

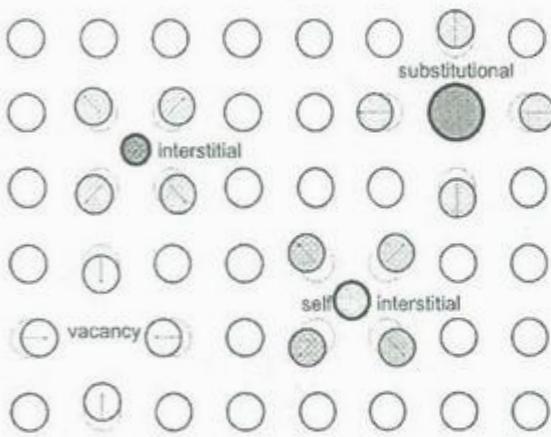


Fig. 3.1: Defectos típicos en cristales

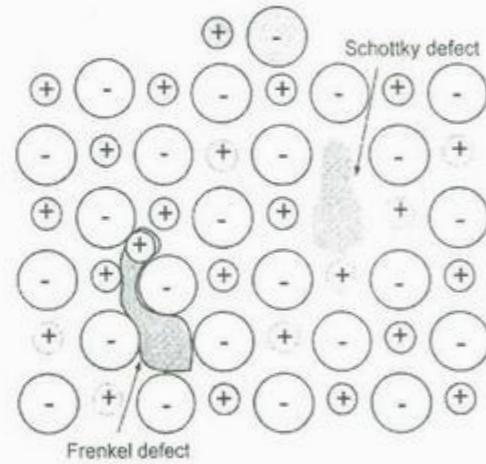


Fig. 3.2: Defectos en cristales

Debido a que un material en el estado vítreo o amorfo no tiene simetría traslacional, esta definición de defecto es inapropiada. Cuando el óxido de Germanio (GeO_2) y el óxido de Silicio (SiO_2) se encuentran en un estado amorfo, como en el caso de los vidrios, una definición apropiada de un defecto está basado en el concepto del orden químico. Para estos dos compuestos, el concepto de orden químico, significa que cada átomo de Si o de Ge tiene 4

átomos de oxígenos como vecinos más cercanos y que cada oxígeno tiene 2 átomos de Si como vecinos más cercanos (1). Así, los óxidos de Germanio y de Silicio en su forma amorfa son químicamente ordenados cuando estas configuraciones son las únicas presentes en la matriz (fig. 3.3). Bajo esta definición, entonces, cualquier configuración diferente, tales como las vacancias de oxígeno y los oxígenos no puente (NBO por sus siglas en inglés) entre otros son defectos en la red vítrea (fig. 3.4).

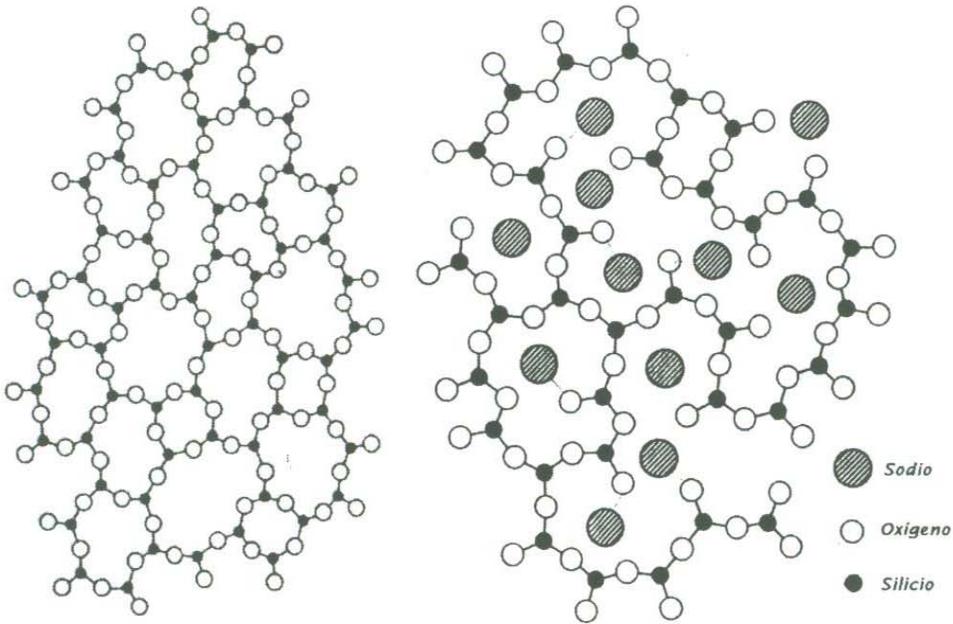


Fig. 3.3: Red vítrea "perfecta" Fig. 3.4: Red vítrea con defectos NBO

Los defectos en vidrios de SiO_2 y GeO_2 que exhiben actividad óptica pueden ser clasificados en dos grandes grupos: los defectos que son intrínsecos al material que se generan durante el proceso de formación de la red vítrea y los defectos inducidos por radiación ionizante (luz UV, rayos γ , neutrones, etc) (2).

Dentro de los defectos intrínsecos más importantes tenemos los oxígenos no-puente (que son precursores de defectos inducidos también) y los centros deficientes de oxígeno; sobre los últimos hablaremos mas adelante. Los oxígenos no puente (NBO) se forman al agregar óxidos alcalinos no formadores como el Na_2O a los óxidos formadores de vidrio como el GeO_2 y SiO_2 ; aquí, los oxígenos adicionales participan en la red causando la ruptura de un número específico de enlaces (1,2). En la figura 3.5 se representa dicho proceso para una molécula de Na_2O

actuando sobre un oxígeno puente de la red vítrea de SiO_2 . La figura Fig. 3.5(a) es una representación tridimensional de un fragmento de la red vítrea SiO_2 formada por un par de tetraedros que se unen entre sí mediante una de sus vertices. Cada tetraedro se compone de un átomo de Si rodeado por 4 oxígenos y en donde uno de los oxígenos es común a ambos tetraedros, formándose el enlace Si-O-Si. En la figura 3.5(b) un enlace Si-O-Si es roto y el oxígeno agregado de la molécula Na_2O satura el enlace de uno de los silicios y dos enlaces Si-O⁻ son formados. Las dos cargas negativas de los oxígenos son compensados por la presencia cercana de un par de cationes Na^+ asegurando la neutralidad electrostática de el ensamble (Ref 2-Cap. I).

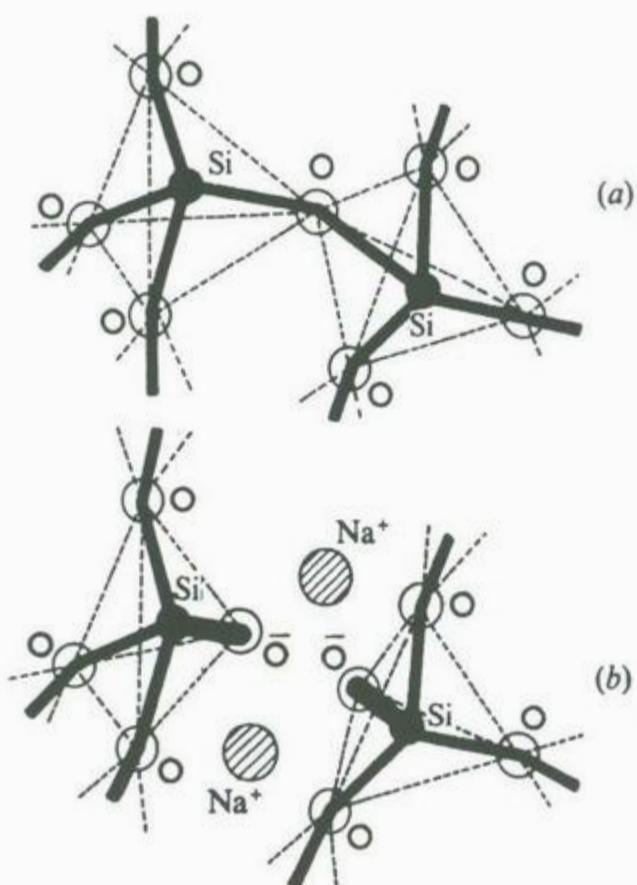


Fig. 3.5: Formación de oxígenos no puentes

La ruptura de un gran número de enlaces Si-O-Si lleva a la pérdida de la continuidad de la red vítrea, dando lugar a la coexistencia de dos tipos de oxígenos unidos a la sílice: los oxígenos unidos a un solo Si, son conocidos como oxígenos no puente y los oxígenos unidos a dos Si,

conocidos como oxígenos puente. Exactamente la misma dinámica se sigue si en lugar de ser SiO_2 se tiene el compuesto GeO_2 , o bien, si ambos óxidos coexisten en la red vítrea formada (2 Cap. I, 2)

En vidrios de germano-silicato existen los centros deficientes de oxígeno asociados al germanio (GeODC, por sus siglas en inglés) y los centros deficientes de oxígeno asociados al silicio (SiODC); de hecho, debido a la similitud de los elementos Si y Ge (ambos son del grupo IV y tienen lleno su orbital d^{10}) algunos de los modelos propuestos para estos defectos son idénticos entre sí, variando solo ligeramente la ubicación de las bandas de absorción y de emisión, sin embargo, a pesar de la gran similitud entre los GeODC y los SiODC, el estudio de los centros deficientes de oxígeno en vidrios de germano-silicato queda asociado casi exclusivamente al estudio de los defectos asociados al Ge. Esto se debe a que la concentración de dichos defectos en el caso del Si, es cerca de mil veces menor que los correspondientes al Ge (3,4), por lo que la contribución de los SiODC sobre los espectros de absorción y de emisión carecen de peso en los vidrios donde están presentes tanto el Ge como el Si.

La figura 3.6 (5) muestra los espectros de absorción de varios vidrios del binario $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ (fabricado por diferentes técnicas y con distintas concentraciones de GeO_2) y el espectro de absorción de un vidrio de SiO_2 puro [Neustruev]. Como se aprecia en la gráfica, la absorción para el vidrio de germano-silicato, en la región UV (desde los 250nm a los 350nm) es entre 2 y 3 órdenes de magnitud más intensa que en el vidrio de SiO_2 , lo que indica que el efecto mayoritario sobre la absorción proviene del GeO_2 .

Skuja (3) ha calculado la concentración de los defectos del tipo $\text{B}_2(\text{Si})^\circ$ en vidrios de sílice pura, su valor es de $\sim 10^{17}$ centros/ cm^3 lo cual, empleando la fórmula de Smakula produce una banda de absorción con intensidad de $1.2 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$, lo que resulta imposible de medir mediante técnicas tradicionales de espectroscopía de absorción. De igual manera Hosono et. al. (4) calcularon la concentración total de los $\text{Si}_2^\circ + \text{NOV}$ encontrando que representan 1×10^{-9} del total de iones Si presentes en vidrios puros de SiO_2 . También dicha concentración tan pobre está por

debajo del límite de detección ordinarios (4), por ésto se considera que las absorciones y emisiones en vidrios binarios $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ son provocadas casi en su totalidad por los centros deficientes de oxígeno asociados al Germanio, sin tomar en cuenta la contribución de los centros deficientes de oxígeno del Silicio

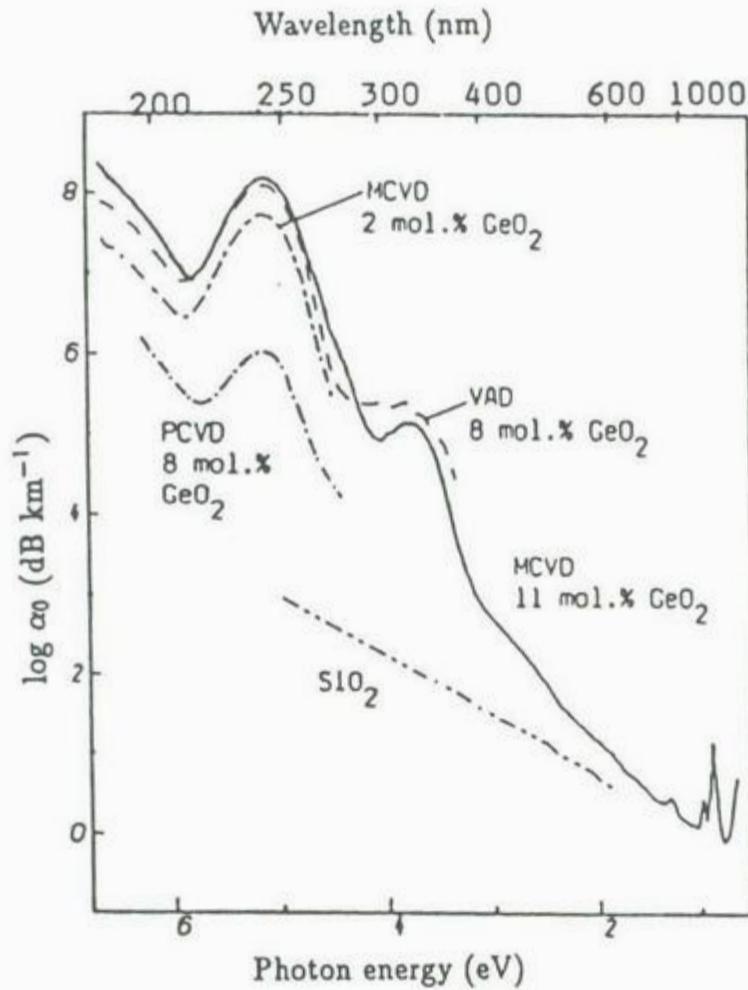


Fig.3.6: Efecto del GeO_2 en la absorción de vidrios $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ según Neustrev (5)

Antecedentes sobre las propiedades ópticas del GeO_2 asociadas a defectos intrínsecos de la red vítrea

Los primeros estudios referentes a la absorción óptica del Germanio fueron realizados por Garino-Canina en 1993, observando por primera vez una banda de absorción cercana a 240nm en vidrios de GeO_2 y $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$. Esta absorción fue atribuida por ellos a la presencia de la

molécula de GeO en las matrices vítreas bajo estudio (4,5,6). Actualmente se ha desarrollado una cantidad importante de trabajos sobre las propiedades ópticas asociadas al GeO₂, fundamentalmente motivados por el empleo de GeO₂ en desarrollo de las fibras ópticas, así como también en las propiedades de foto-inducción de cambios permanentes en el índice de refracción de matrices vítreas de germanio-silicio (5,7,8,9).

La absorción intrínseca típica presente en vidrios de Germanio y Germano-Silicatos se localizan en la región UV y consta de una banda de absorción intensa centrada alrededor de los 240 nm, acompañada de una banda de menor intensidad ubicada cerca de los 330 nm (5,6,9). Es importante mencionar que la ubicación de los máximos y la relación de intensidades de dichas bandas de absorción son dependientes de la composición o de la relación Si/Ge en el vidrio, tal como lo muestra Neustrev en la figura 3.6.

Hosono et. al. han reportado la posibilidad de modificar la absorción intrínseca del material mediante la exposición a la radiación UV. (4,5). Los resultados obtenidos por Hosono se resumen en la figura 3.7, la parte inferior de esta figura presenta los cambios en los espectros de absorción de un vidrio de GeO₂ (de composición 10GeO₂ : 90 SiO₂) respecto al tiempo de irradiación UV (lámpara de 500W Hg/Xe) a 300K. La gráfica (a) corresponde a la muestra sin irradiar y está centrada en 5.16 eV. La parte superior de la gráfica corresponde a la sustracción de los espectros de absorción obtenidos bajo irradiación respecto a la absorción sin irradiar. A partir de esta gráfica se puede observar una disminución de la absorción situada en 5.06 eV en función del tiempo de exposición, dicha disminución puede correlacionarse con la aparición de una nueva banda de absorción ubicada en 5.5 eV y su subsecuente aumento de intensidad. De manera que la banda de absorción en 248 nm (5eV) presente en vidrios de SiO₂ – GeO₂ (con GeO₂ de 1% a 10%) es producto de la superposición de dos bandas de absorción, las cuales se asocian a diferentes centros deficientes de oxígeno. Una tiene su máximo en 221 nm (5.06eV) y el ancho total a la mitad del máximo de absorción (FWHM por sus siglas en inglés) es de 0.38eV y la otra se ubica en 240 nm (5.16eV) con FWHM de 0.48eV. (Ver figura 3.7) (4).

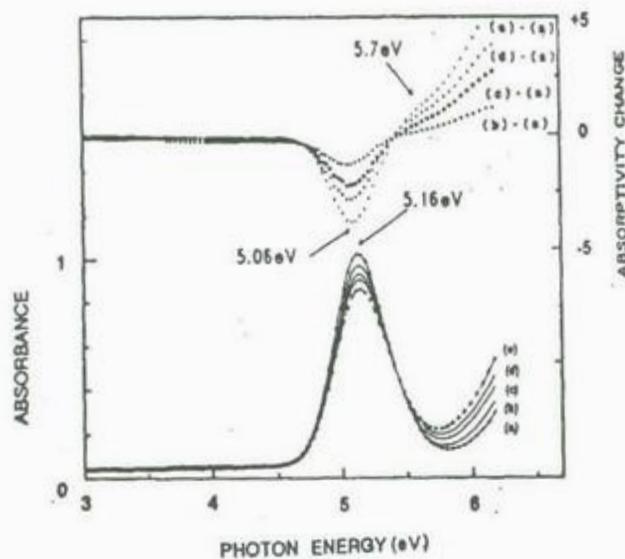


Fig. 3.7: Cambio de Absorción según Hosono(4)

Por otra parte las matrices vítreas de Germanio y Germano-Silicatos exhiben emisión intrínseca al ser expuestos a luz UV. (5,6,10,11) Un espectro de emisión típico se muestra en la figura 3.8 después de excitar en 242 nm. Como se puede observar la emisión consta de dos bandas: una ubicada alrededor de los 288 nm y la otra sobre los 400 nm. Al igual que en el caso de la absorción óptica, la posición y la intensidad relativa de los máximos de las bandas de emisión son dependientes de la composición, así como también de la longitud de onda de la luz de excitación (11). De esta figura puede apreciarse además, que la intensidad de la primera banda en 400nm (3.1eV) es del orden de 10 veces mayor que la centrada en 288nm (4.3eV). La banda de emisión en 400 nm (3.1eV) puede excitarse también en 335 nm (3.7eV) aunque la forma y ubicación del máximo no coinciden exactamente con la obtenida bajo excitación a 5eV (figura 3.8).

Los espectros de excitación correspondientes a la figura 3.8 se presentan en la figura 3.9. Puede verse que para la banda fotoluminiscente intensa a 3.1eV, el espectro de excitación se compone de 3 bandas bien definidas, ubicadas en 3.7eV (330nm), 5.1eV (243nm) y 6.8eV

(182nm), cabe hacer notar la relación de intensidades entre la banda de excitación más intensa y la de menor intensidad $\frac{I_{Exc.5.1eV}}{I_{Exc.3.7eV}} = 10$, ya que como veremos en el capítulo 5, en nuestro trabajo encontramos una correlación entre esta relación de intensidades y la concentración del GeO_2 presente en la muestra. Por su parte, el espectro de excitación para la emisión de baja intensidad (4.3eV) se compone solamente de una banda bien definida centrada a 5.1eV y una cola que asciende lentamente por arriba de los 6eV.

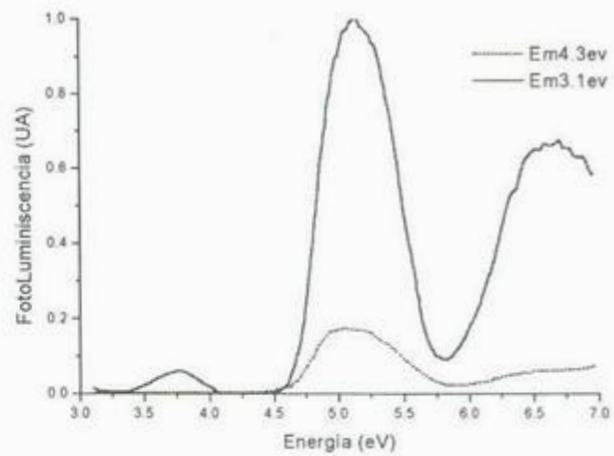
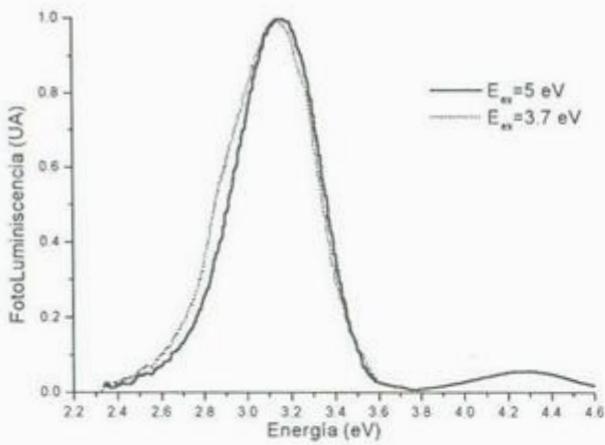


Fig. 3.8: Espectro de Emisión según Skuja (11)

Fig. 3.9: Espectro de excitación según Skuja (11)

El comportamiento de las bandas fotoluminiscentes con la temperatura de la muestra $90SiO_2 - 10GeO_2$ se presenta en la figura 3.9.(10). Las intensidades de las bandas fotoluminiscentes de 3.1eV y 4.3eV tienen una fuerte dependencia inversa de la temperatura cuando son excitadas con 5eV. Por otra parte, la intensidad de la banda fotoluminiscente ubicada a 3.1 eV es casi independiente de la temperatura al excitarse en 3.7eV.

Los tiempos de decaimiento promedios de la fotoluminiscencia a 4.3eV tiene un valor pequeño cercano a 9ns independientemente de si se excita a 5eV ó 7eV (10,12). Por su parte, la fotoluminiscencia de 3.1eV tiene un tiempo de decaimiento promedio de $113\mu s$, excitando ya sea con 5eV, 6.4eV ó 3.7eV. (5,10,11,12). En la tabla 3.1 se presentan resumidos los valores

experimentales de los decaimientos promedios correspondientes a la fotoluminiscencia de vidrios conteniendo GeO_2 . Para referencia se indican también los valores correspondientes a vidrios de SiO_2 pura:

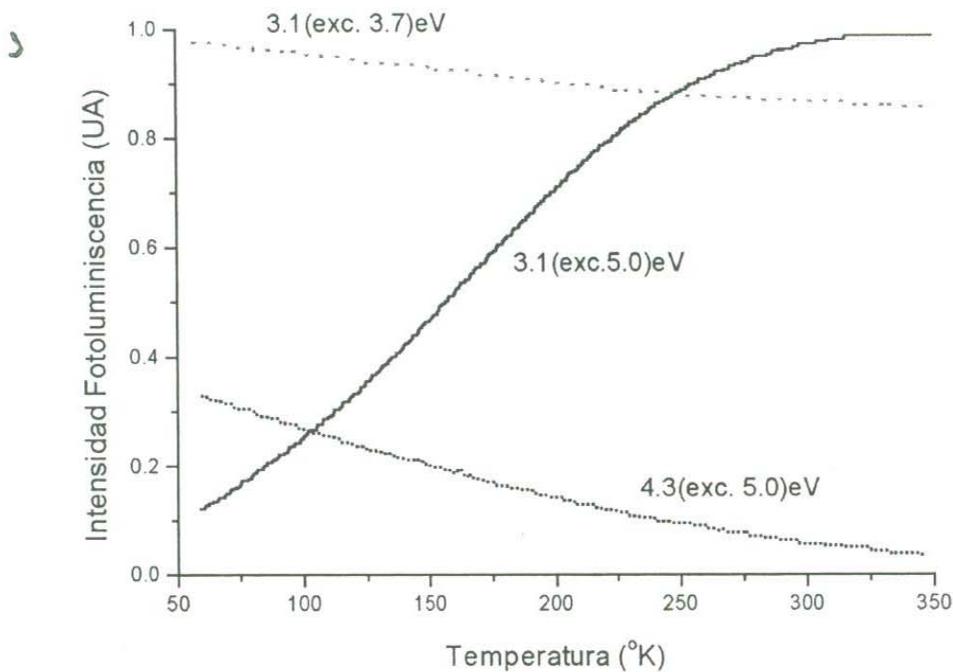


Fig. 3.10: Dependencia de la PL con la temperatura según Fujimaki (10)

Como se observa en la tabla 3.1 los tiempos de decaimiento promedio para la emisión a 2.7eV asociados a los vidrios puros de SiO_2 es cerca de 100 veces más grande que los tiempos correspondientes a la banda fotoluminiscente de 3.1eV para vidrios de $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$; evidentemente estos datos nos proporcionan una fuerte herramienta para esclarecer el origen de la fotoluminiscencia presente en nuestras muestras, además cabe mencionar la poca o nula influencia del contenido de SiO_2 sobre los tiempos de decaimiento para la luminiscencia de los vidrios binarios $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$, lo cual complementa al argumento de que los centros ópticos deficientes de oxígeno del Si tienen poca aportación sobre las intensidades de las bandas de absorción características de los vidrios de $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$.

Composición	Temperatura (°K)	Excitación	Emisión	τ	Fuente	Referencia
SiO ₂	293	5eV	2.7eV	10.1ms	D ₂ lámpara	(2,3)
	80	5eV	2.7eV	9.63ms	D ₂ lámpara	(2,3)
GeO ₂ -99SiO ₂	89	5eV, 6.4eV	3.1eV	113 μ s	láser KrF, ArF	(10)
	89	5eV, 6.4eV	4.3eV	9ns	láser KrF, ArF	(10)
10GeO ₂ -90SiO ₂	293	5eV	3.1eV	113 μ s	Xe lámpara	(2,3)
	293	3.68eV	3.1eV	112 μ s	láser N ₂	(2,3)
	80	3.68eV	3.1eV	113 μ s	láser N ₂	(2,3)
GeO ₂	295	5eV	3.1eV	112 μ s	láser KrF	(6)

Tabla 3.1 Características de la Fotoluminiscencia de vidrios de GeO₂ y/o SiO₂

Con objeto de explicar el origen de la luminiscencia intrínseca se han desarrollado una gran cantidad de trabajos, se han propuesto varios modelos buscando explicar el origen de las bandas de absorción y de emisión. Los modelos propuestos se basan en las características de dos modelos principales. Uno de ellos atribuye las bandas de absorción a la presencia de la molécula de GeO inmersa en la matriz vítrea y ha sido propuesto por Yuen. El otro modelo logra explicar satisfactoriamente tanto la absorción como la emisión de vidrios que contienen GeO₂ y al igual que Yuen, Skuja propone la existencia de un defecto Ge²⁺, pero a diferencia de la molécula de GeO, este defecto está participando dentro de la red vítrea.

A continuación se presentan los modelos señalados anteriormente.

A) Modelo de la molécula GeO (Ge⁺²)

Yuen propone un modelo para explicar la absorción óptica observada en matrices vítreas de Germanio y germanosilicatos, basado en sus estudios de absorción óptica en preformas de vidrios ("preforms") de germano-silicato (GeO₂ - SiO₂) y Germanio-Fosfo-Silicato (GeO₂/P₂O₅/SiO₂) preparados por la técnica modificada de depositación química de vapor (MCVD por sus siglas en inglés : modified chemical vapor deposition) en el rango 160-380nm. En particular Yuen propone que la absorción óptica es debida a la presencia de GeO

en el vidrio, la cual puede modelarse como moléculas de GeO inmersas en una matriz vítrea de SiO₂, de tal forma que las bandas de absorción provenientes de estos vidrios se relacionan a los estados de energía de las moléculas de GeO en estado libre, es decir, sin presencia de un potencial de interacción debido al campo cristalino. (13). A continuación se presentan los resultados básicos obtenidos por Yuen para asociar la absorción óptica a la molécula de GeO.

Los resultados obtenidos por Yuen sobre la absorción óptica en preformas de vidrios ("preforms") de germano-silicato y Germanio-Fosfo-Silicato consisten en la determinación de un espectro de absorción para ambos vidrios, los cuales presentan 3 bandas de absorción cuyos máximos se encuentran ubicados en 185nm, 242nm y 325nm, tal como se ilustra en la figura 3.11.

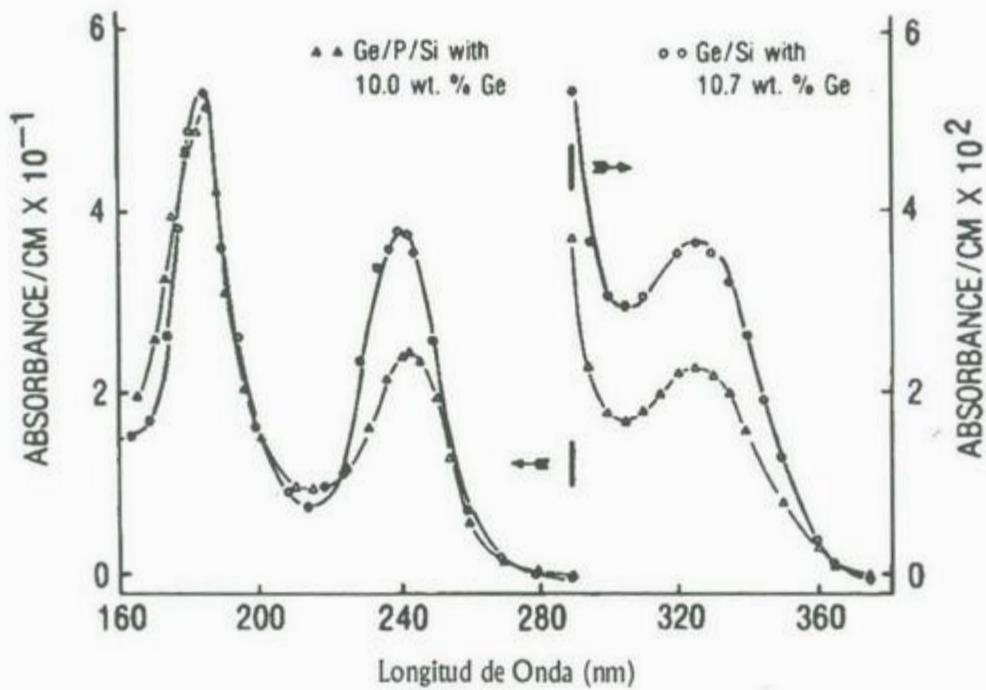


Fig.3.11: Espectro de Absorción de vidrio GeO₂ - SiO₂ según Yuen (13)

La similitud entre ambos espectros sugiere que el P₂O₅ no juega ningún papel en la absorción por lo que los centros absorbedores son del Germanio o del Silicio. Para aclarar este

punto, Yuen preparó y midió la absorción óptica de vidrios de boro-silicato ($B_2O_3 - SiO_2$) y Germano-boro-silicato ($GeO - B_2O_3 - SiO_2$). Los primeros no exhiben bandas de absorción en el intervalo de interés y los segundos muestran 2 bandas con máximos en 242nm y 325nm. Así, Yuen concluye que las tres bandas en la figura 3.11 son asociables a la presencia del Germanio.

En la Tabla 3.2 se presentan los máximos de las bandas de absorción de los vidrios estudiados por Yuen. Se observa que el porcentaje de Germanio incorporado en los vidrios $GeO_2 - SiO_2$ y $GeO_2 - P_2O_5 - SiO_2$ son aproximadamente los mismos; al igual sucede con ambos vidrios en la intensidad de los picos de absorción ubicados en 185nm. Por el contrario la intensidad de las bandas de absorción en 242nm y en 325nm, son menos intensas en el vidrio $GeO_2 - P_2O_5 - SiO_2$; sin embargo, la razón de las intensidades de los picos de absorción en 242nm y 325nm arrojan un valor similar para ambos vidrios: 1027 para $GeO_2 - SiO_2$ y 1029nm para $GeO_2 - P_2O_5 - SiO_2$; más aún, la razón de la absorción entre 242nm y 325nm para el vidrio $GeO_2 - B_2O_3 - SiO_2$ da un valor de 1053, similar a las razones para los otros vidrios. La razón constante de las 2 bandas de absorción $\left[\frac{A(240nm)}{A(350nm)} \right]$ en tres diferentes vidrios implica que las dos bandas corresponden al mismo centro absorbedor, presente en las muestras, y que de acuerdo a Yuen es la molécula de GeO.

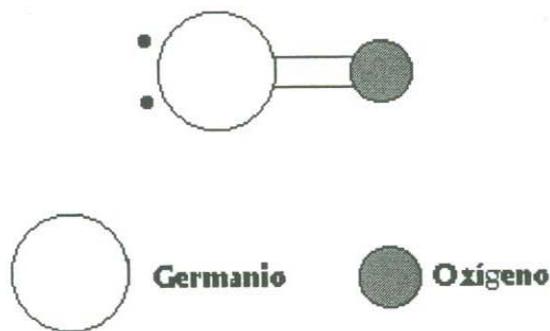


Fig. 3.12: Molécula GeO según Yuen

Dicha molécula puede estar presente, ya que el Germanio puede trabajar con dos valencias (Ge^{+4} , Ge^{+2}), por lo que en el vidrio existen dos formas estables del óxido de Germanio: GeO_2 y GeO ; por otra parte, se sabe también que el GeO_2 se disocia en GeO al aplicar calor bajo la siguiente reacción:



favoreciéndose la disociación del GeO_2 con el incremento de la temperatura (5,13), a mayor temperatura más GeO en forma gaseosa es incorporado dentro del vidrio.

Muestra	% GeO_2	A(185nm)a.u./cm	A(242nm)a.u./cm	A(325nm)a.u./cm	$\frac{A(242)}{A(325)}$
$GeO_2 - SiO_2$	10.7	53.5	38.0	0.037	1027
$GeO_2 - P_2O_5 - SiO_2$	10.0	50.0	22.63	0.022	1029
$GeO_2 - B_2O_3 - SiO_2$	8.4	-	26.3	0.025	1053

Tabla 3.2. Absorbancia (u.a./cm) de las bandas presentes en vidrios de figura 3.11.

La idea de Yuen en el sentido de que las moléculas de GeO inmersas en una matriz vítrea de GeO_2-SiO_2 , son las responsables del espectro de absorción, se basa en la similitud que existe entre dichos espectros con la absorción óptica asociada a las transiciones entre los estados de energía de las moléculas de GeO en estado libre, es decir, en estado gaseoso. Suchard (14) ha caracterizado los estados de energía de la molécula de GeO en estado gaseoso.

La figura 3.13 representa los "Low-lying electronic states" (estados electrónicos de menor energía). Los dos estados excitados más bajos son estados triplete $a^1\Sigma^+$ y $a^3\Pi$, los cuales se ubican, respectivamente a 3.41 eV y 3.96 eV sobre el estado base singulete, $X^1\Sigma^+$. La diferencia en energía entre el estado base y el estado triplete (ambos casos) es equivalente a 364nm y 313nm, respectivamente. El primer estado singulete excitado ($A^1\Pi$) se ubica a 4.68eV sobre el estado base, o lo que equivale a una diferencia de energías de 265nm.

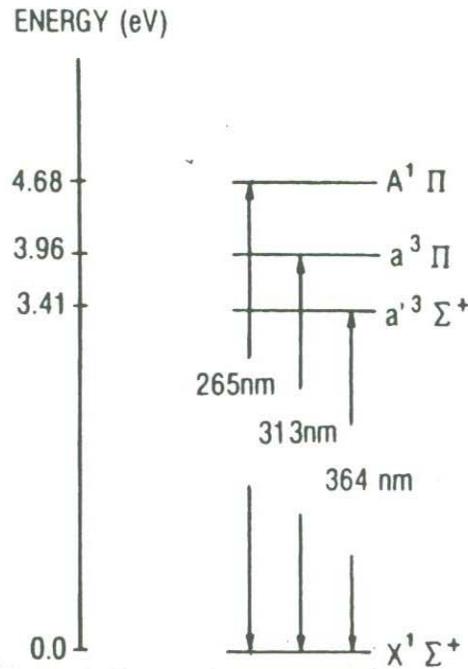


Fig. 3.13: Estados electrónicos de GeO (13)

La discrepancia entre la ubicación de las bandas de absorción obtenidas en los vidrios (fig.3.11) y las longitudes de onda asignadas a las transiciones electrónicas de la molécula GeO en estado libre (fig. 3.13) se explican, al tomar en cuenta que las moléculas GeO en el interior del vidrio si experimentan un potencial de campo cristalino debido a la interacción con las moléculas que forman a la matriz vítrea (13), por lo que las bandas de absorción pueden estar corridas en relación a la figura II. Bajo este esquema, la banda obtenida en 242 nm es asignada a una transición singulete-singulete (llamada $A^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$) de la molécula GeO bajo la presencia de un potencial cristalino; haciendo las mismas consideraciones Yuen asignó la banda de absorción en 325nm a una transición triplete→singulete, lo cual puede corresponder a $a'^3\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ o bien a $a'^3\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$.

Tomando en cuenta que la absorción óptica se relaciona a la probabilidad de que se dé una transición electrónica entonces tenemos, de acuerdo a Yuen, que la probabilidad de transición singulete-singulete (242nm) es 1000 veces mayor que la transición singulete-triplete (325nm). Esto concuerda con la "regla de selección del espín", lo cual indica que cualquier transición

triplete-singulete es prohibida ($\Delta S = 0$). Sin embargo como esta regla de selección se basa en la consideración de acoplamiento débil de la interacción espín-órbita, es de esperarse entonces que con un gran acoplamiento espín-órbita (es decir, un número atómico grande), la regla de selección $\Delta S = 0$ se vuelve menos estricta (de hecho en la molécula CO que es más ligera que la GeO, se ha detectado esta transición (Yuen), permitiendo la existencia de la transición triplete-singulete, la cual sigue siendo aún mucho menos permitida que la transición singulete-singulete (13).

Es importante mencionar que el modelo explica de manera satisfactoria en cierta medida la absorción óptica en matrices vítreas a base de Óxido de Germanio, sin embargo, Yuen en su modelo no explica de manera completa el fenómeno de fotoluminiscencia, dicho de otra forma solo explica los fenómenos de absorción óptica y no explica los subsecuentes fenómenos de emisión óptica observados en dichas matrices vítreas.

Trabajos posteriores se desarrollaron con objeto de explicar de manera completa los procesos de fotoluminiscencia y que a continuación presentamos.

Modelo Propuesto por Skuja

Las propiedades generales de la luminiscencia intrínseca (espectros de absorción, espectros de emisión y de excitación) observada en vidrios de Germanio y Germanosilicato pueden ser explicadas de manera completa en términos de un modelo propuesto por Skuja que de alguna forma retoma las ideas de Yuen, en términos de que la luminiscencia la asocia a un centro óptico vinculado al Germanio. Skuja sugiere que dicha luminiscencia puede ser atribuida al centro óptico conocido como Ge-dicoordinado Ge_2^0 , donde el sub-índice denota el número de oxígenos coordinados y el supra-índice señala la carga eléctrica neta del defecto (5,11). El modelo propuesto por Skuja contempla que las especies divalentes de Ge se encuentran formando parte de la red vítrea (-O-Ge-O-) y no fuera de ella en forma de molécula gaseosa, como lo propone Yuen.

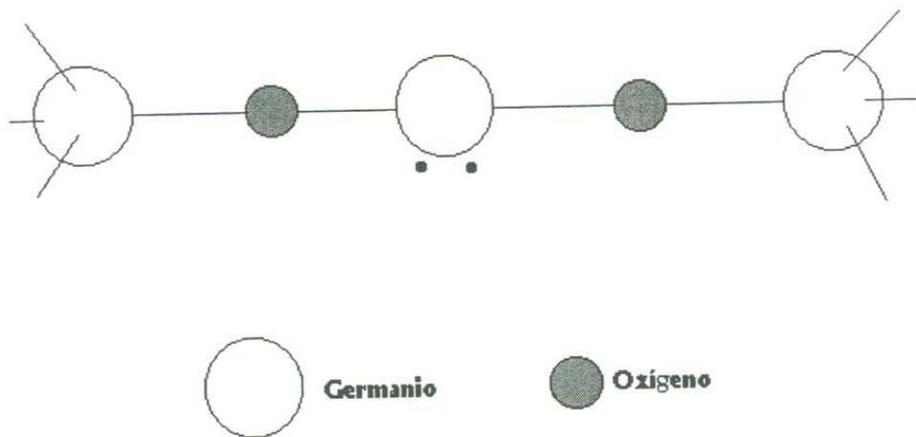
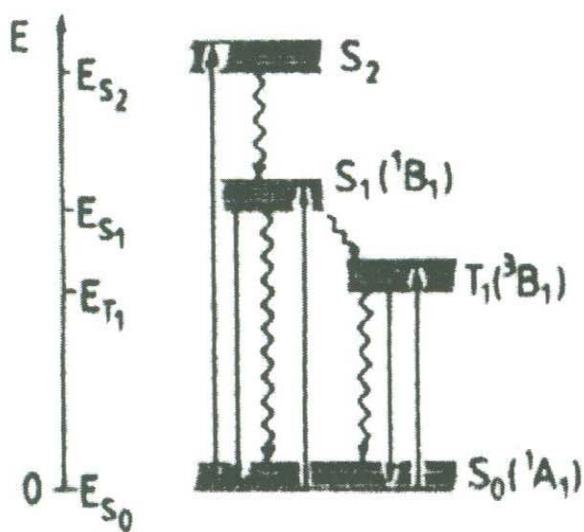


Fig. 3.14 Centro Ge_2^0 según Skuja

En este modelo, cada átomo de Ge es coordinado por 2 átomos de oxígenos puentes a través de dos de las 3 orbitas híbridas sp^2 . El orbital vacío está poblado en los estados excitados 1B_1 y 3B_1 por los dos electrones remanentes, los cuales no participan en el enlace químico (se les conoce como par de electrones solitarios) (11).

Skuja propone un diagrama de niveles de energía como el mostrado en la figura 3.15, el cual es comúnmente utilizado en sistemas moleculares ópticamente activos.

Las características ópticas observadas en los vidrios de Germanio encajan dentro de transiciones mostradas en este diagrama y corresponden a transiciones orbitales (permitidas) entre un estado singulete base (o estado base singulete) usualmente denotado como S_0 y el primer estado singulete excitado S_1 y el estado triplete T_1 de un sistema molecular. De manera que la banda intensa de absorción centrada alrededor de 240 nm mostrada en la figura 3.11, puede ser asociada a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ (6,10,11). De igual manera la banda de absorción de menor intensidad localizada en los 330nm puede ser identificada como producto de la transición electrónica del estado base S_0 al estado T_1 (6,10,11).



T =	Si	Ge
$S_0 \rightarrow S_1$	5.0	5.1
$S_1 \rightarrow S_0$	4.45	4.3
$S_0 \rightarrow S_2$	7.0	6.8
$S_0 \rightarrow T_1$	3.3?	3.7
$T_1 \rightarrow S_0$	2.7	3.15

Fig. 3.15: Niveles de energía para Ge_2^0 (11) Tabla 3.3: Energías de Transición

La subsecuente emisión observada alrededor de los $400nm$ posterior a la excitación directa a la transición $S_0 \rightarrow T_1$, corresponde a la transición inversa $T_1 \rightarrow S_0$. De manera que la luminiscencia que se obtiene después de excitar directamente en $248nm$ dentro de la transición y que consta de dos bandas una centrada alrededor de los 275 correspondiente a la desexcitación directa $S_1 \rightarrow S_0$ y la otra localizada sobre los $400 nm$ correspondiente a las transiciones del estado $S_0 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ (6,10,11).

Finalmente la banda de absorción reportada por (6.8 eV) Skuja propone que esta banda de excitación (6.8eV) corresponde a una transición entre el estado S_0 y un estado de energía superior correspondiente al estado "singlete perturbado" al cual llama S_2 (11). Por otra parte Fujimaki et. al. sugieren que dada la energía de esta banda de absorción se encuentra dentro de valores típicos de transiciones hacia la banda de conducción, puede ser asociada a una transición desde el estado S_0 a la banda de conducción (10).

Skuja propone además por analogía al germanio, la existencia del mismo defecto pero ahora asociado al silicio (Si_2^0), de tal forma que ambos defectos pueden ser descritos bajo el mismo diagrama de niveles de energía. tal como se ilustra en la figura 3.15. Contiguo al diagrama se presenta una tabla con los valores energéticos a cada transición indicada en la tabla 3.3.

El origen de estos defectos deficientes de oxígeno se deriva, según Skuja del rompimiento de enlaces químicos entre los iones tetravalentes (Si y Ge) y los oxígenos asociados a cada ión (11). Lo anterior favorecería en mayor grado a la aparición de los defectos Ge_2^0 sobre los defectos Si_2^0 debido a que los enlaces Ge-O son mas débiles que los Si-O,(16) lo cual concuerda perfectamente con lo establecido por Nesutrev y Hosono. (Ver tabla 3.4)

Enlace	Energía (kcal/mol)
Si-Si	26.9
Ge-Ge	19.3
Si-O	111
Ge-O	84.0
O-O	34.3

Tabla 3.4: Energías de enlace (15)

Capítulo IV

Técnicas Experimentales

En el presente capítulo abordaremos las descripciones y principios físicos de las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las propiedades microestructurales y ópticas de las muestras elaboradas. La caracterización microestructural se compone del análisis de difracción de rayos X, el análisis de composición por energías dispersivas de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión. Por otra parte, la caracterización óptica está conformada por la determinación del índice de refracción a distintas longitudes de onda y el estudio de la fotoluminiscencia para el estado estacionario y por la técnica de tiempos resueltos. Se incluye además la metodología para la elaboración de las muestras. En la figura 4.1 se presenta el diagrama de flujo que indica los pasos seguidos en la caracterización de las muestras elaboradas

Preparación de las Muestras

Para la elaboración de las muestras se emplean como materias primas los siguientes compuestos en forma de polvos: GeO_2 , Na_2CO_3 , SiO_2 , As_2O_3 , Sb_3O_5 . El GeO_2 es de la marca Stren Chemical con pureza del 99.999%, los demás compuestos son de la marca Aldrich Chemical y con pureza del 99.99%. Para pesar cada compuesto que interviene en las muestras se empleó una balanza analítica con precisión de 0.0001g.

Todos los polvos que forman la muestra fueron depositados en un vaso de precipitado agregándosele acetona y agitando durante 1 hora con una varilla de vidrio con el fin de homogenizar la muestra y evitar gradientes de concentración en los vidrios obtenidos.

Las muestras en polvo homogenizadas fueron colocadas en crisoles de alta alúmina (sinterizados) de 50cm^3 y colocados en un horno eléctrico de marca Kendhal siendo sometidas todas las muestras al tratamiento térmico expuesto en la figura 4.2

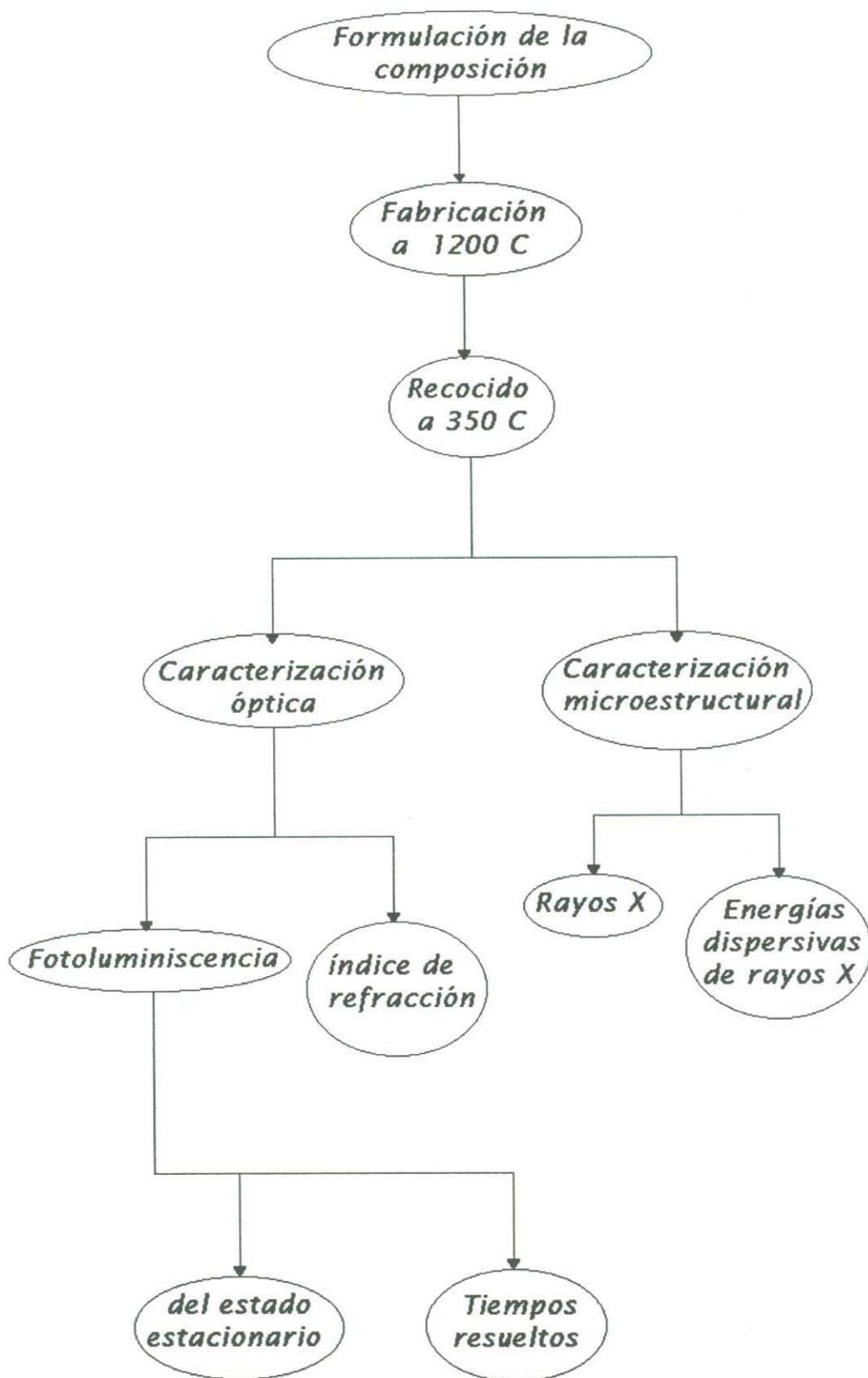


Fig. 4.1: Pasos seguidos en la caracterización de las muestras

Las muestras fundidas fueron depositadas en un molde de bronce previamente calentado obteniéndose muestras sólidas de geometría irregular, posteriormente las muestras fueron recocidas a una temperatura de 350°C durante 1 hora con el objeto de disminuir los esfuerzos mecánicos internos de éstas. Para las técnicas experimentales aplicadas se siguieron preparaciones de muestra específicas a cada una de estas técnicas.

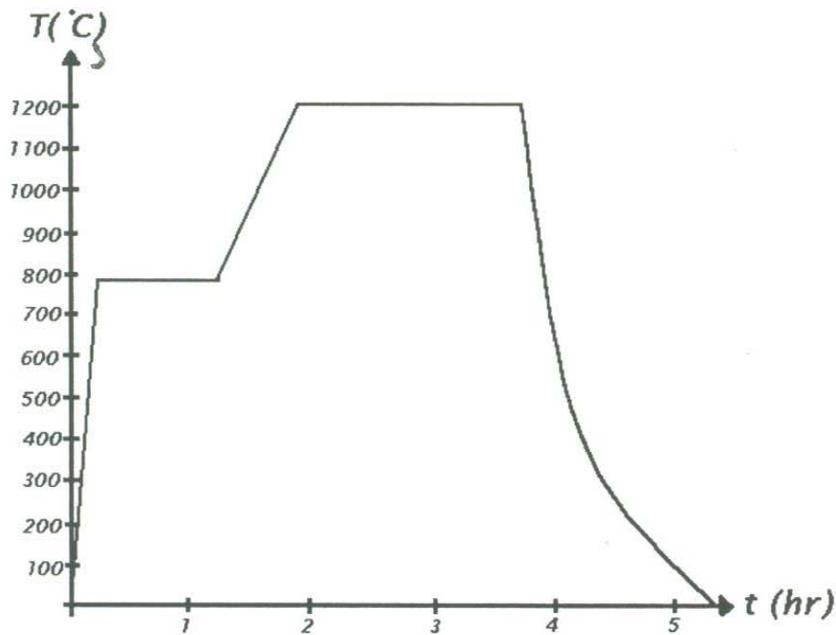


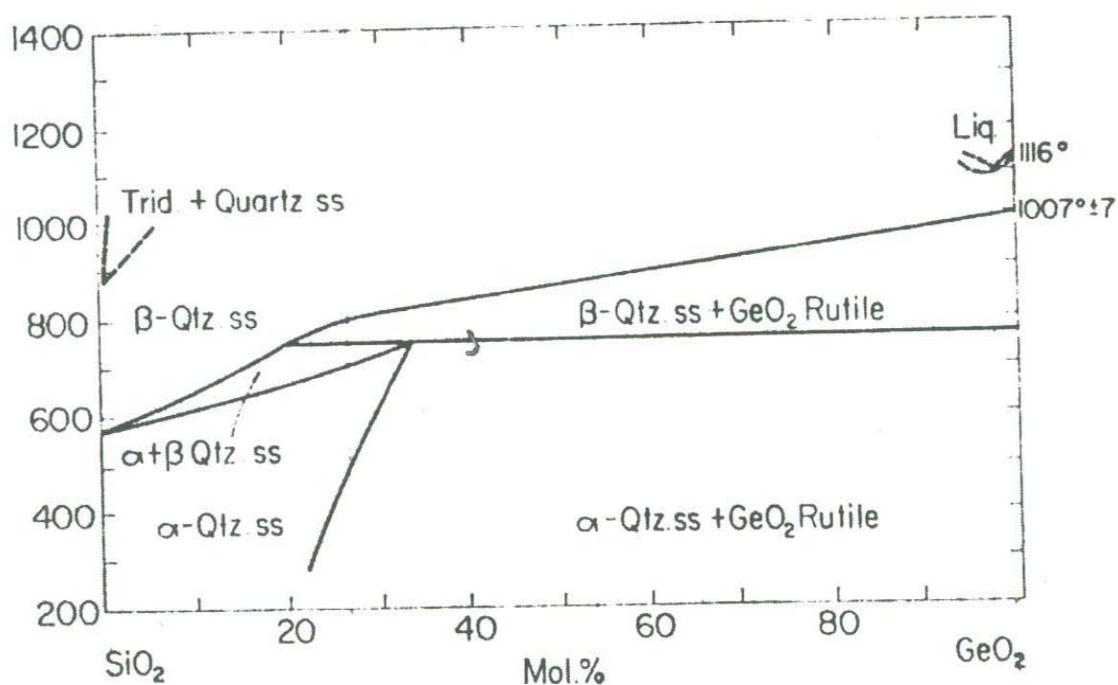
Fig. 4.2: Tratamiento térmico para fundido de muestras

Para seleccionar la composición a trabajar se buscó la zona de formación vítrea cercana a las concentraciones altas de Germanio, tomando de referencia el diagrama de fases para el sistema binario $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ expuesto en la figura 4.3.

Se procuró que el conjunto de muestras elaboradas mostraran una variación del contenido de GeO_2 [30% → 90%] ya que algunas propiedades como la densidad, absorción óptica e índice de refracción están fuertemente ligadas a la presencia de este compuesto (1, 2 y 3) y a su vez se buscó asegurar la formación de vidrio motivo por el cual los contenidos de SiO_2 y Na_2O son realmente bajos en las composiciones (30% para Na_2O y <40% para SiO_2).

En la tabla 4.1 se muestran las composiciones seleccionadas en la fabricación de las muestras. En el lado izquierdo de la tabla se observan las composiciones teóricas expresadas en por ciento Mol y en el lado derecho su correspondiente representación en por ciento en peso.

GeO₂-SiO₂



Qtz. = quartz; Trid. = tridymite.

Fig. 4.3: Diagrama de fases del sistema GeO₂ - SiO₂

Para convertir de % Mol a % en Peso se sigue el procedimiento que a continuación se describe:

1. Se obtiene el peso molecular para cada compuesto expresado en g/mol y se multiplica por su correspondiente porcentaje de % Mol con que está en la fórmula.

2. Se suman los productos obtenidos de las multiplicaciones en el paso 1.

3. Para obtener la expresión en % en Peso se dividen cada uno de los productos obtenidos en el paso 1 entre la masa total del paso 2. Esto nos da la fórmula de la composición expresada ahora en % Peso.

Ejemplo:

La composición para la muestra GeI expresada en % Mol es :



para transformarla a % Peso hacemos:

A) Los pesos moleculares de cada compuesto multiplicados por la aportación molar de cada

compuesto en la fórmula :

$$Na_2O = [61.979g/mol][.3mol] = X_1$$

$$GeO_2 = [104.5888g/mol][.3mol] = X_2$$

$$SiO_2 = [60.0848g/mol][.4mol] = X_3$$

$$X_1 = 18.5937g$$

$$X_2 = 31.37664g$$

$$X_3 = 24.03392g$$

$$\sum_1^3 X_i = 74.00426g$$

Muestra	(% Mol)	(% Peso)
Ge (I)	$30Na_2O - 30GeO_2 - 40SiO_2$	$25.124Na_2O - 42.397GeO_2 - 32.478SiO_2$
Ge (II)	$20Na_2O - 40GeO_2 - 40SiO_2$	$15.837Na_2O - 53.452GeO_2 - 30.709SiO_2$
Ge (III)	$30Na_2O - 40GeO_2 - 30SiO_2$	$23.699Na_2O - 53.323GeO_2 - 22.976SiO_2$
Ge (IV)	$30Na_2O - 60GeO_2 - 10SiO_2$	$21.285Na_2O - 71.836GeO_2 - 6.878SiO_2$
Ge (V)	$20Na_2O - 70GeO_2 - 10SiO_2$	$13.530Na_2O - 79.911GeO_2 - 6.559SiO_2$
Ge (VI)	$5Na_2O - 90GeO_2 - 5SiO_2$	$3.091Na_2O - 93.910GeO_2 - 2.997SiO_2$
GeC	$10Na_2O - 50GeO_2 - 40SiO_2$	$7.51023Na_2O - 63.36709GeO_2 - 29.12264SiO_2$
GeD	$10Na_2O - 60GeO_2 - 30SiO_2$	$6.66549Na_2O - 67.48755GeO_2 - 25.84695SiO_2$

Tabla 4.1. Composiciones iniciales del sistema vítreo $Na_2O - GeO_2 - SiO_2$

Para obtener la fórmula en %Peso:

$$(100)\left(\frac{X_1}{\sum X_i}\right)Na_2O - (100)\left(\frac{X_2}{\sum X_i}\right)GeO_2 - (100)\left(\frac{X_3}{\sum X_i}\right)SiO_2$$

$$25.12517\%Na_2O - 42.39842\%GeO_2 - 32.47641\%SiO_2$$

El poder expresar la composición en % Peso es importante ya que nos permite conocer la masa que se requiere de cada compuesto según su composición dada en % mol.

Así, requerimos preparar un total de 50g de muestra para la composición correspondiente a GeI, tomemos la expresión escrita en % peso y mediante reglas de 3 sencillas sabremos los

gramos exactos de cada compuesto que se requieren en tal composición. Para el caso del compuesto Na_2O se empleó como reactivo el carbonato de sodio Na_2CO_3 el cual da lugar al dióxido de sodio mediante la siguiente reacción de descomposición: (3 Cap. I)



El Na_2O es un fundente el cual permite bajar el punto de fusión de la mezcla a vitrificar, además de que hace decrecer la viscosidad de la misma, lo cual es muy importante durante el colado del fundido, el inconveniente es que al emplear el carbonato se desprenden muchas burbujas de CO_2 que quedaron atrapadas en el vidrio, lo cual merma en la calidad de este. Para evitar esto se agrega el As_2O_3 y el SbO_3 los cuales son afinantes que al descomponerse térmicamente originan un gran desprendimiento de oxígeno molecular:



estas burbujas poseen una gran fuerza ascensional por lo que viajan hacia la superficie arrastrando a su paso a las burbujas retenidas de CO_2 permitiendo así la homogenización del vidrio. (3 Cap. I). Estos afinantes se agregaron en contenido del 1% sobre la masa total de la muestra elaborada.

En el diagrama de fases ternario de la figura 4.4 se observa que la composición seleccionada se trabaja sobre el tercio inferior izquierdo, hacia donde las concentraciones del GeO_2 crecen, más adelante vemos que todas las composiciones forman vidrio excepto la muestra de mayor cantidad de Germanio (GeVI)

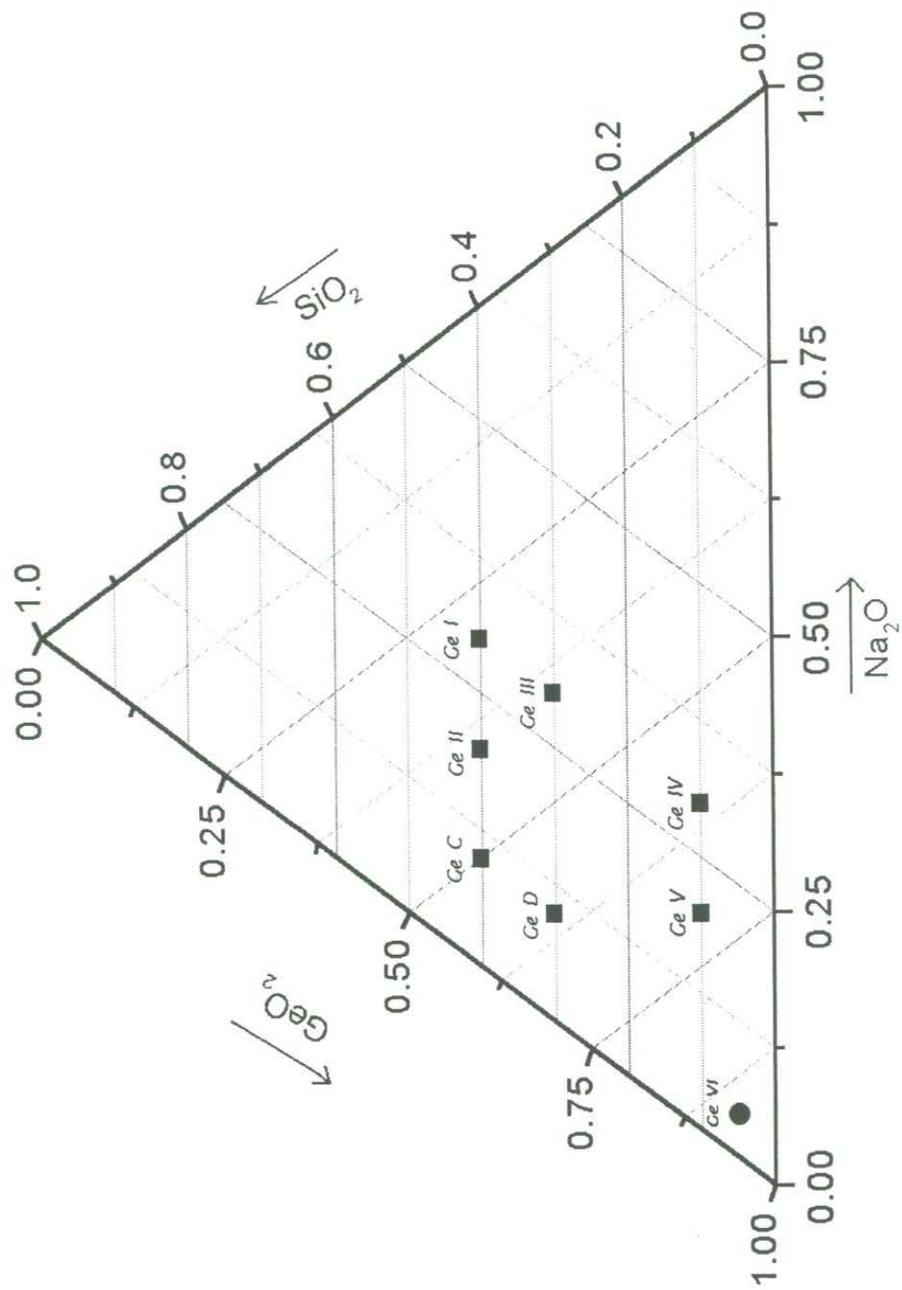


Fig. 4.4: Zona de formación vítrea para el sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

Propiedades Microestructurales

Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos x es de suma importancia en el estudio de la estructura atómica de los materiales ya que con ella podemos establecer la esencia cristalina o amorfa de una red, identificar en algunos casos el tipo de material o materiales presentes en la muestra y medir las constantes del cristal y hasta determinar el tamaño de los granos de los cristales presentes. (4).

Las condiciones que de acuerdo al modelo de Bragg deben cumplirse para obtener máximas interferencias constructivas son las que se describen a continuación: Supongamos que tenemos un monocristal, es decir, una pieza microscópica de algún cristal, supongamos de estructura cúbica simple, sobre éste incide un haz de rayos x monocromáticos formando un ángulo θ con la superficie del cristal que contiene una familia de planos de Bragg separados entre sí por una distancia $d_{h,k,l}$ (ver figura 4.5).

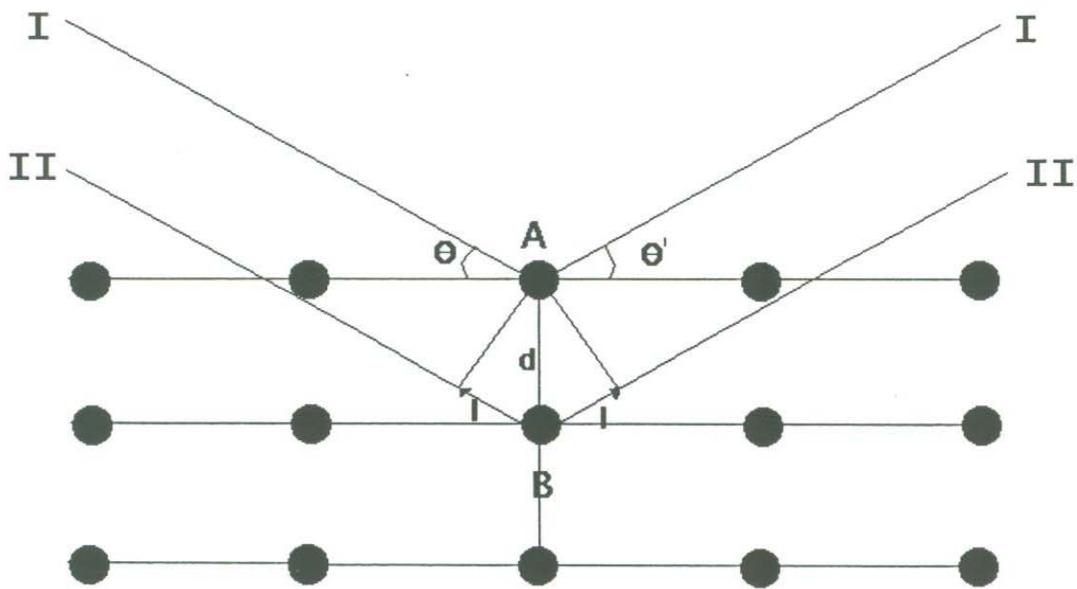


Fig. 4.5: Condiciones para interferencia constructiva de luz dispersada por un cristal

El haz llega al punto A en el primer plano y al punto B en el siguiente. En cada uno de ellos se dispersa parte del haz en todas direcciones del espacio. La interferencia constructiva tendrá lugar solamente entre aquellos rayos dispersados que sean paralelos y cuyos recorridos difieran exactamente en λ , 2λ , 3λ , y en general en $n\lambda$ con $n \in \mathbb{Z}$.

Si analizamos los primeros 2 planos de la red cristalina veremos que el rayo II recorre una distancia adicional respecto al rayo I, igual a $2l$ por lo que solo habrá interferencia constructiva si se cumple la condición $2l = n\lambda$.

Por otra parte, de la figura se tiene que $\frac{l}{d} = \text{Cos}(90^\circ - \theta)$ donde θ es el ángulo de Bragg, de donde se obtiene que $2l = 2d\text{Sen}\theta$ por lo que utilizando la condición 1 se deduce la relación de Bragg:

$$2d\text{Sen}\theta = n\lambda \quad \text{donde } n = 1, 2, 3, \dots$$

Al número n se le llama orden del haz difractado, siendo el máximo de difracción de primer orden ($n=1$) generalmente el más intenso. (5)

En un experimento como el aquí descrito (donde empleamos un fragmento microscópico de cristal) se hace incidir un haz de rayos x sobre el cristal variándose el ángulo de incidencia del haz respecto a la superficie de dicho cristal. La radiación dispersada por el cristal es captada por el detector a la posición de reflexión especular, cuando el ángulo de incidencia satisface la ley de Bragg, el detector registrará un pico en la señal de luz dispersada por el cristal, definiendo un máximo de difracción en el espectro de rayos X. Los resultados experimentales se presentan en una gráfica de 2θ vs intensidad de rayos X, difractados.

En general, este método que requiere cristales microscópicos para el estudio se conoce como "Método de Bragg" y en él es necesario tener una orientación cristalográfica bien determinada, sin embargo, existe otro método conocido como el "método Debye-Scherrer" o de "polvos" que utilizan el mismo principio de la difracción según el modelo de Bragg.

En el método de "polvos", la muestra a estudiar se pulveriza finamente colocándose una pequeña porción (2 gramos aproximadamente) en un portamuestra que puede ser un tubo de vidrio de diámetro menor a 1mm. En la muestra estará presente un número muy grande de

crisales pequeños orientados en todas direcciones, de tal modo que los planos reticulares (hkl), que tienen un determinado espaciado d_{hkl} , estarán orientados de todos los modos posibles y habrá cierto número de ellos que formarán con el rayo incidente un ángulo θ_{hkl} correspondiente a la reflexión selectiva, es decir, que cumplirán con la ecuación de Bragg, además, los máximos de la gráfica obtenida 2θ vs intensidad corresponderán a las reflexiones máximas para cada familia de planos presentes que poseen bajas dimensionalidades cristalográficas (6).

En nuestro estudio nos limitaremos a establecer qué muestras elaboradas presentan cristalizaciones e identificar qué crisales están presentes en ellas,

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La gran capacidad de amplificación y el alto poder de resolución de los microscopios electrónicos tienen su fundamento físico en la teoría de De Broglie:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

así, logrando conferirle a los electrones valores grandes en su momento, obtendremos longitudes de onda más pequeñas que las asociadas a la luz del espectro visible, pudiendo revelarse así detalles sobre la estructura de las muestras que escaparían si empleásemos microscopios ópticos.

La relación que existe entre los electrones acelerados por una diferencia de potencial V y la longitud de onda que estos poseen está dada por la expresión:

$$\lambda = \left(\frac{1.5}{V}\right)^{1/2} nm$$

donde, V representa la magnitud del voltaje dado en eV. Así, se observa que a mayor voltaje de aceleración el equipo tendrá mayor resolución al disminuir la longitud de onda de los electrones incidentes sobre la muestra.

Los voltajes de aceleración empleados en los microscopios electrónicos de barrido pueden alcanzar hasta los 400 KeV ($.019\text{\AA}$) y el rango de amplificación comprende desde los 10X hasta más de 200,000X; sin embargo, aunque la longitud de onda sea del orden de decenas de Armstrong el poder de resolución del microscopio está definido principalmente por el diámetro efectivo del haz de electrones que barre a la muestra.

A grandes rasgos, los MEB constan de los siguientes elementos:

a)Cañón de electrones: está formado por un filamento (el material más común es el tungsteno) al cual se le aplica un voltaje para calentarlo a unos 2700°K provocando que los electrones salgan expulsados del filamento. El ánodo el cual es positivo respecto al filamento ejerce una gran fuerza atractiva sobre los electrones expulsados. En la parte inferior, justo debajo de el filamento se encuentra un plato metálico con un orificio central. Dicho plato se conecta a una fuente de alto voltaje conectado al polo positivo lo que da lugar a una gran fuerza atractiva entre los electrones y el ánodo causando que los electrones se aceleren hacia abajo recorriendo la columna.

b)Sistema de lentes electromagnéticas: El haz de electrones procedentes del cañón de electrones se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro de los $5\text{-}50\mu\text{m}$ que tienen, a los $2\text{-}20\text{nm}$ que se utilizan en el haz de electrones que barre la muestra.

c)Sistema de barrido: Consiste de un conjunto de espiras que hace recorrer al haz de electrones ya focalizados por la superficie de la muestra.

El microscopio de barrido está acoplado a un sistema de televisión para poder observar las muestras de estudio. La imagen que se obtiene depende del tipo de señal que se recolecta (en nuestro caso son electrones secundarios), pero independientemente de ello, lo importante es que podemos tener una imagen punto por punto de la muestra que estamos estudiando. Cada punto escaneado en la muestra puede ser transmitido al monitor de la televisión con su correspondiente valor en brillo y contraste de acuerdo a lo recolectado con el detector. Este mapeo (punto a

punto) es posible dado que tanto el sistema de barrido del MEB como el del tubo de rayos catódicos de la televisión están controlados por el mismo generador de barrido. La descripción gráfica de un microscopio electrónico de barrido es presentada en la figura 4.6.

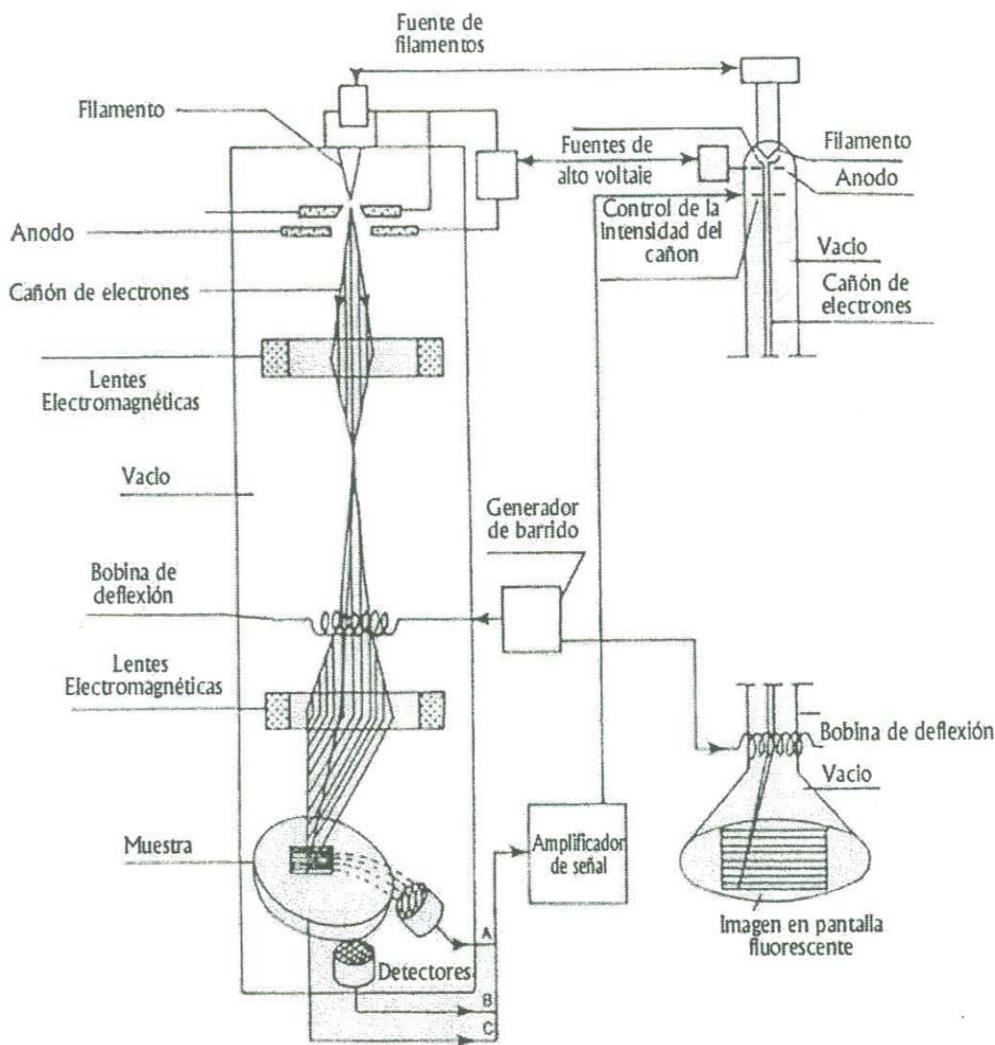


Fig. 4.6: Diagrama de un MEB

con lo cual se sincroniza el barrido en la muestra con la lectura del detector y su valor desplegado en la pantalla de televisión.

d) Sistema de Vacío: Una o varias bombas de vacío están acopladas al microscopio y producen un vacío próximo a los 10^{-7} torr con el fin de evitar que los electrones choquen con las moléculas de aire y desvíen su curso antes de alcanzar la muestra.

e) Conjunto de Detectores: Al medir los electrones con alta energía sobre la muestra se

generan varios tipos de señales como resultado de la interacción (ver figura 4.7).

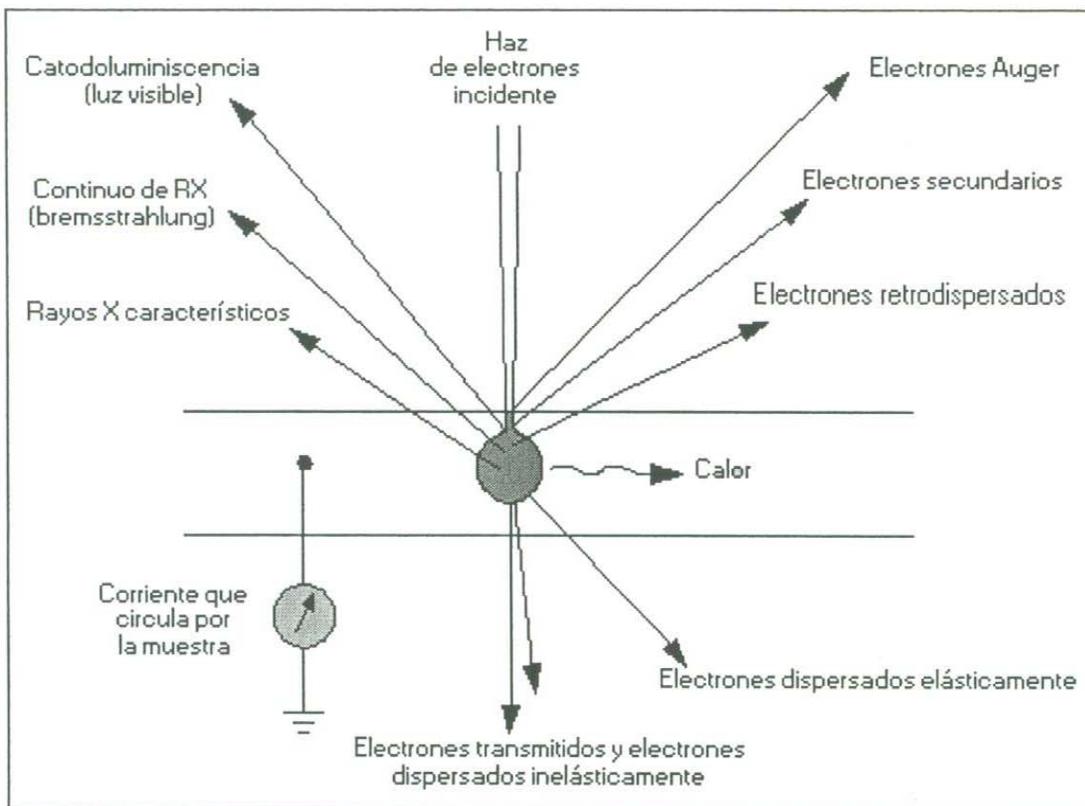


Fig. 4.7: Señales generadas en la colisión de electrones de altas energías con la

Así, para cada tipo de señal se requiere un detector específico a ésta. Los más utilizados son los detectores de electrones secundarios los cuales nos dan información sobre la topografía de la muestra (también los electrones retrodispersados) y los detectores de energías dispersivas (EDS) o de longitudes de ondas dispersivas (WDS) los cuales trabajan con los rayos-X (tanto continuos como característicos) generados y nos proporcionan información sobre los elementos (o compuestos) presentes en la muestra así como las concentraciones de éstos.

A esta cuantificación de los componentes de la muestra es a lo que se le conoce como Microanálisis de Rayos X. En la tesis describiremos detenidamente este método así como el funcionamiento del espectrómetro de Energías Dispersivas.

El Microanálisis con Rayos-X característicos emplea la información producida en una profundidad de aproximadamente 1μ abajo de la superficie de la muestra (ver figura 4.8), es

decir, nos da información sobre el volumen de la muestra; en contraparte, obsérvese de la figura 4.8 como la resolución correspondiente a la superficie de la muestra proporcionada por los electrones secundarios es muy alta comparada con la pobre resolución superficial de los Rayos X.

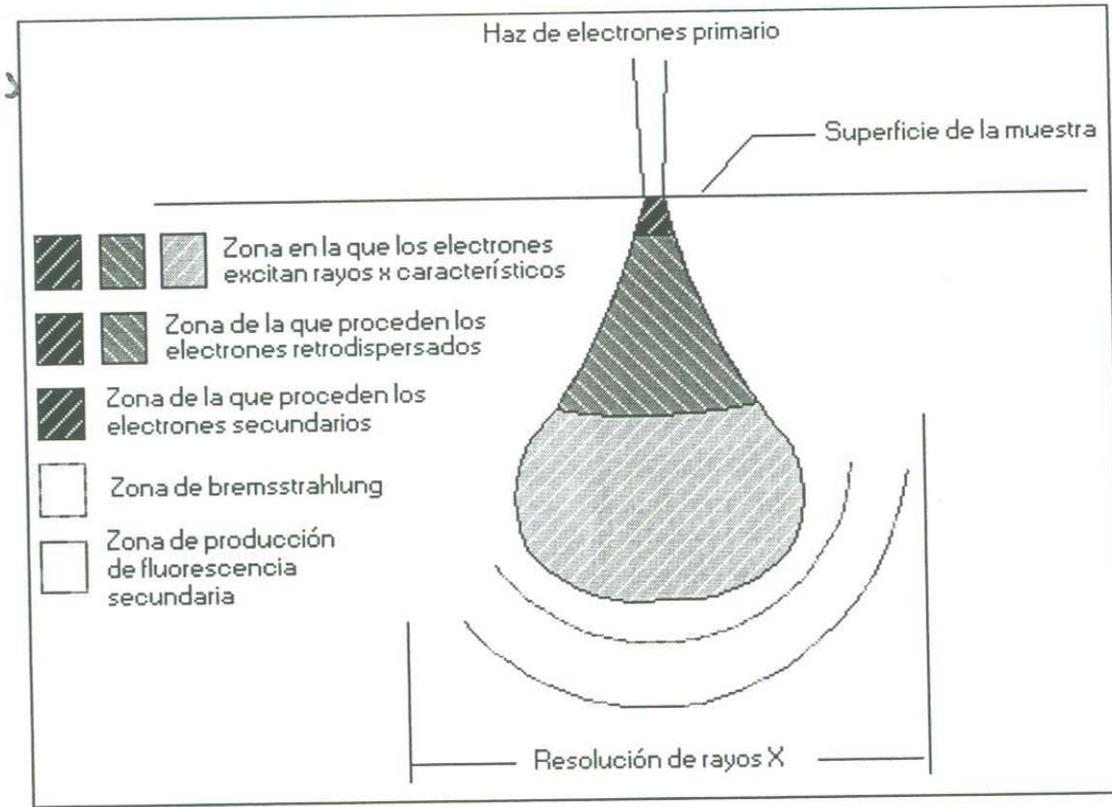


Fig. 4.8: Resolución espacial de las señales generadas por colisión de electrones

El principio de la técnica es la siguiente: Cuando un haz de electrones incide sobre la muestra con energía \sim a los 100KeV dos tipos de rayos X se producen; los correspondientes al frenamiento de los electrones al interactuar con el campo coulombiano de los núcleos de los átomos y los producidos por transiciones de electrones entre niveles, la primera es llamada bremsstrahlung (o radiación de frenado) y nos genera información sobre la masa de los elementos presentes, los segundos son conocidos como rayos X característicos y tienen la característica de que sus energías de radiación indican de forma inequívoca el elemento del cual proceden lo que hace posible obtener un análisis cuantitativo de las muestras.

El método de energías dispersivas (ED) consiste en detectar la radiación con un cristal de Silicio dopado con Litio el cual nos produce una señal de corriente, cuya magnitud es proporcional a la energía del rayo X.

EL detector de Si(Li) funciona de la siguiente forma: cada fotón de rayos-X que incide excita un número de electrones hacia la banda de conducción del Si, dejando un número igual de huecos (con carga positiva) en los orbitales extremos. La energía requerida para producir un par de electrones-hueco es de 3.8eV, así que el número de pares electrón-hueco nos da la información de la energía del fotón de Rayos X que los produce.

Al aplicar un voltaje a través del detector fluirá una corriente cuya magnitud α es directamente proporcional a la energía del fotón de Rayos X (el papel de las impurezas de Li es el de aumentar la resistividad del Si) además el detector contiene 2 capas de oro para mejorar la conductividad y una ventana de Be la cual detiene contaminantes que provienen del microscopio (ver figura 4.9), pero en contraparte, reduce la sensibilidad del detector para elementos ligeros. Si la ventana se remueve es posible detectar elementos a partir de C u O; con la ventana presente la detección es posible a partir del NA ($Z=11$) [ya que debemos recordar que los Rayos X característicos para elementos ligeros (Z pequeños) son de menor energía ($E_{RayosX} \propto Z$)].

La corriente producida en el detector se describe como si fuera un pulso, por su corta duración ($\sim 1ms$). Este pulso es amplificado y enviado a un detector multicanal (alrededor de 10,000 canales) el cual hace la conversión de corriente a energía, clasificando al pulso según su energía y asignándolo a su canal correspondiente (donde es almacenado en espera de otros pulsos de igual magnitud). Al finalizar el conteo el sistema despliega en un histograma de energía vs. intensidad (Número de cuentas) de todos los pulsos recolectados en cada uno de los canales.

Por último, con ayuda de una base de datos y empleando un software adecuado, se pueden

identificar de forma automática los picos presentes y llevar a cabo el cálculo de la concentración de los diferentes elementos .

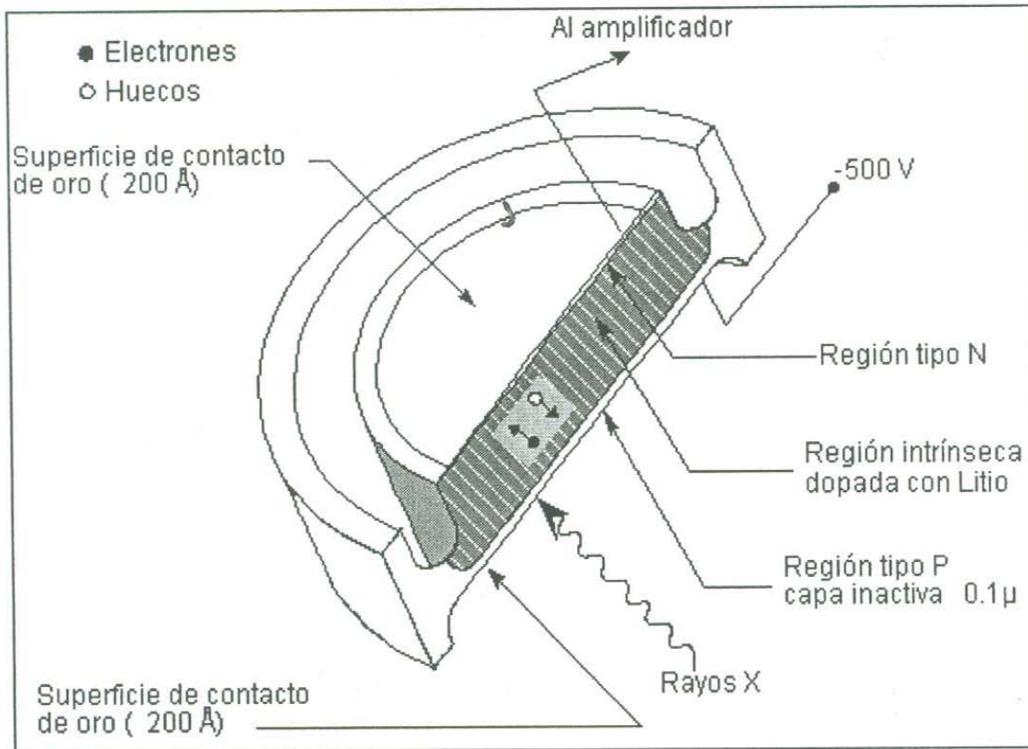


Fig. 4.9. Detector de Rayos X acoplado al MEB

Preparación de muestras para microscopía electrónica

Debido a que al emplear la MEB se genera un exceso de carga eléctrica sobre la muestra, entonces se busca descargar este exceso. Para ello se hace crecer una película metálica buena conductora de electricidad. En este caso se emplea el oro con tal propósito.

En el estudio mediante la MEB nos interesa conocer las características en la estructura de la muestra y obtener un panorama semi-cuantitativo de la composición de esta. Para ello es necesario que la muestra empleada nos arroje información relevante sobre el interior de nuestro vidrio no de la región correspondiente a la interface aire-vidrio. Con este fin, a la muestra en bruto con que contamos se le aplica la técnica de la "Fractura en frío" que no es otra cosa que

practicarle una fractura mecánica a nuestra muestra con el fin de obtener algún trozo cuya cara corresponda al interior de la muestra en bruto.

Una vez practicada la fractura en frío (a todas las muestras) y habiéndose seleccionado las caras a analizar, se procede a depositar la película de oro sobre las caras del vidrio seleccionadas para su estudio.

Para el crecimiento de la película se empleó la técnica de Evaporación Térmica al Alto Vacío.

Se procede a limpiar las muestras con el fin de depositar sobre ellas una película de oro. El proceso de limpieza de las fracturas se describe a continuación:

I. Se atacan todas las muestras con HF al 10% y durante 15 segundos.

II. Se extraen del HF y se depositan a un vaso de precipitado con agua destilada (ionizada) durante 3 minutos con el propósito de neutralizar el ácido.

III. Se pasan por último a un recipiente conteniendo alcohol isopropílico durante 2 minutos con el fin de limpiar todo residuo de material, polvo o grasa que haya quedado en los fragmentos de vidrio.

Una vez limpias las fracturas y habiéndose seleccionado las caras a analizar se procede a depositar la película de oro sobre dichas caras.

Para el crecimiento de la película se empleó la técnica de Evaporación Térmica al Alto Vacío, la cual consta de 3 pasos:

1. Transición de una fase condensada (sólido o líquido) a la fase de vapor del material a depositar.

2. Transporte de los vapores desde la fuente hasta el sustrato (los fragmentos de vidrio).

3. Condensación del vapor (y gases) sobre el sustrato, seguido por la nucleación y crecimiento de la película.

El equipo utilizado para realizar la evaporación es de la marca Edwards, modelo 306 y de 12" de diámetro (ver figura). El sistema se compone de: dos bombas de vacío (una mecánica

que alcanza vacíos de 10^{-3} torr y otra de difusión que lleva a una presión de hasta 10^{-7} torr); una fuente de poder, un panel de control, un sistema de válvulas que permiten operar las bombas de vacío y una placa de metal sobre la cual se monta la campana de vidrio en cuyo interior se efectúa el vacío.

El procedimiento del crecimiento de la película de oro sobre el sustrato de vidrio se puede resumir en la siguiente forma:

Se montaron las fracturas de vidrio en el portamuestras de forma tal que las caras seleccionadas apuntaran en la dirección del receptáculo donde se colocó el material que sería depositado .

Una vez listas las muestras y habiéndose colocado la campana, se procedió a realizar el vacío con la bomba mecánica.

Se colocó el oro en forma de alambre (2 trozos \sim 1cm cada uno) en el receptáculo de tungsteno.

Se montaron las fracturas de vidrio en el portamuestras, efectuándose el vacío con la bomba mecánica y posteriormente con la bomba de difusión; con la cual se logra un camino medio conveniente para la deposición del metal en el sustrato.

Una vez alcanzadas presiones entre 2 y 5×10^{-5} torr el siguiente paso es el fundir y evaporar el metal (Au) para depositar se aplica una corriente gradualmente (0 a 100A) a las terminales que posee el receptáculo de tungsteno hasta que el oro ahí depositado se funde y evapora, depositándose por último en el sustrato de vidrio.

Para lograr el desplazamiento del vapor hasta el sustrato es importante que el camino libre medio de las moléculas del vapor, esto es, la distancia que puede recorrer la molécula sin sufrir colisiones, sea mayor que la distancia física entre el recipiente donde se encuentra el material y el sustrato donde se lleva a cabo el depósito. La fracción N de las moléculas emitidas, las cuales recorren una distancia X sin sufrir colisiones, está dada por:

$$N = N_0 e^{-X/L}$$

donde L es el camino libre medio y N_0 es el número inicial de moléculas. En nuestro caso, X es la distancia recipiente-sustrato. Para aumentar el camino libre medio, es necesario que la presión disminuya en el momento de la evaporación. Para lograrlo se requieren sistemas de vacío que alcanzan una presión parcial de 10^{-6} torr.

Propiedades Ópticas

El índice de refracción

En el estudio de un vidrio óptico se requiere definir dos de sus características más importantes:

1.El índice de refracción n en el rango medio del espectro visible ($\lambda = 587.56nm$), el cual se conoce como n_d .

2.El número de Abbe $V_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_c}$ la cual es una expresión que nos indica la forma en que el índice de refracción cambia con la longitud de onda. n_F corresponde a $\lambda = 486.13nm$ y $n_c = 656.27nm$. La diferencia $n_F - n_c$ es llamada la dispersión principal.

Conociendo los parámetros n_d y V_d es posible ubicar en el diagrama n_d vs V_d al vidrio obtenido; en alguno de los grupos de vidrios conocidos en que se divide dicho diagrama de acuerdo a sus propiedades ópticas y aplicaciones tecno-científicas.

El índice de refracción fue medido utilizando un equipo METRICON Modelo 2010, que funciona como un refractómetro automatizado, proporcionando mediciones del índice de refracción con una precisión de ± 0.0005 .

En este método, si un material con índice de refracción n es puesto en contacto con la base de un prisma de índice n_p y se hace incidir luz láser dirigida al área de contacto de la base del prisma, la luz será totalmente reflejada en la base del prisma hasta que el ángulo de incidencia ϕ sea menor que el ángulo crítico ϕ_c , donde se tiene que:

$$\phi_c = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n}{n_p}\right) \quad (4.1)$$

en la ecuación (4.1) ϕ_c no puede ser medido directamente. Sin embargo es fácil relacionar ϕ_c con el ángulo θ que puede ser directamente medido de la gráfica de intensidad, debido a que la intensidad cae bruscamente cuando ϕ es menor que el ángulo crítico y la luz empieza a pasar dentro de la muestra de vidrio (Ver fig 4.8.). Partiendo de que la suma de los ángulos interiores de un triángulo es 180° , podemos relacionar a el ángulo refractado α , y los ángulos A y ϕ por la siguiente expresión:

$$\alpha = \phi - A \quad (4.2)$$

aplicando la ley de Snell entre la interface aire-prisma, tenemos que :

$$\sin \theta = n_p \sin \alpha \quad (4.3)$$

sustituyendo la relación 4.2 y despejando el ángulo ϕ encontramos

$$\phi = \sin^{-1}\left(\frac{\sin \theta}{n_p}\right) + A \quad (4.4)$$

lo cual nos da relación directa entre el ángulo incidente θ y el ángulo ϕ , por lo que el índice de refracción n puede ser calculado por medio de la siguiente expresión:

$$n = n_p \text{sen} \phi_c = n_p \text{sen} \left\{ \text{sen}^{-1} \left(\frac{\text{sen} \theta}{n_p} \right) + A \right\} \quad (4.5)$$

donde A es el ángulo de la base del prisma.

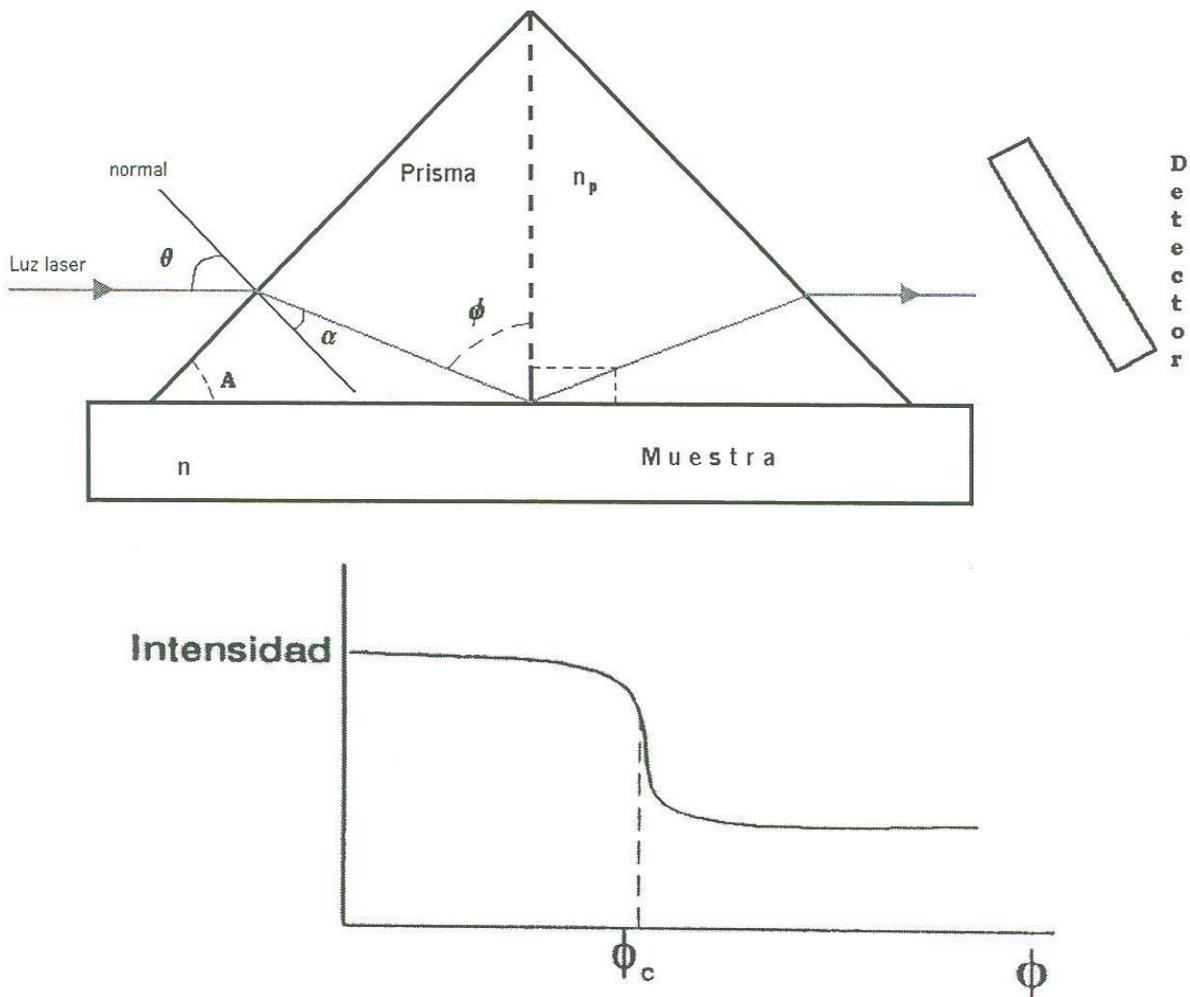


Fig .4.8 Arreglo experimental para medir el índice de refracción

Luminiscencia bajo Excitación Continua (Luminiscencia del Estado Estacionario)

Las medidas efectuadas de luminiscencia bajo excitación continua se efectuaron en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo LS-50B, el cual emplea como fuente de excitación una lámpara pulsada de Xenón de 9.9watts, que produce un pulso de $10\mu s$ de radiación en 16ms (62 pulsos por segundo aproximadamente). En la figura 4.9 se presenta esquemáticamente el equipo de fluorimetría

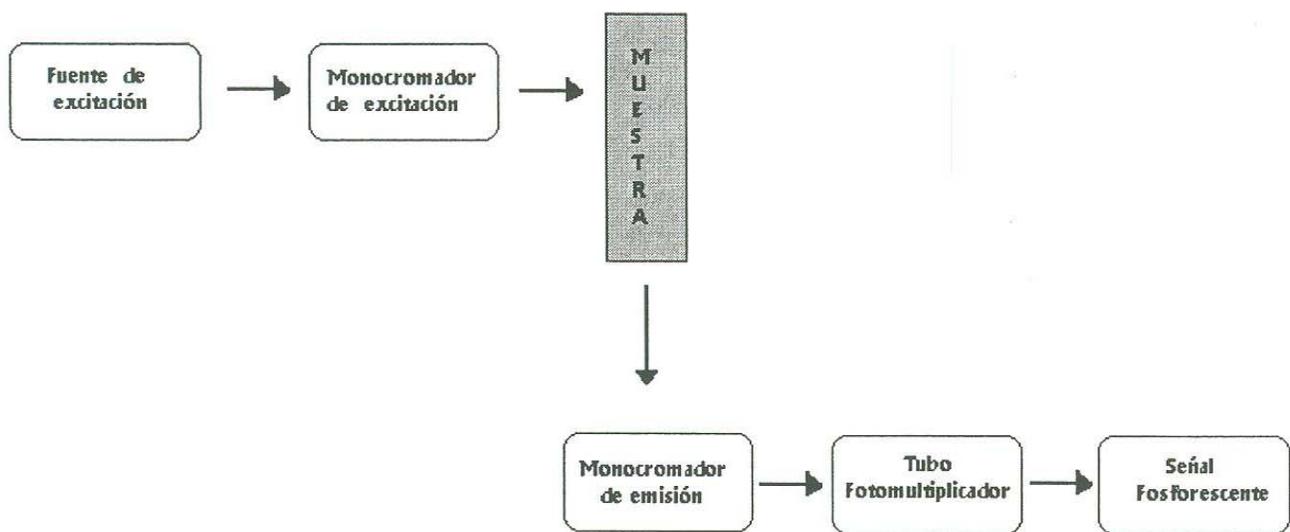


Fig. 4.9. Montaje experimental para la luminiscencia del estado estacionario

. La fuente de luz produce fotones en un ancho rango del espectro (200nm a 900nm). Los fotones inciden sobre el monocromador de excitación, el cual transmite selectivamente luz en un rango estrecho centrada sobre la longitud de onda de excitación especificada. La luz transmitida pasa a través de una ventana ajustable que controla la magnitud y resolución, limitando el rango de la luz transmitida. La luz filtrada incide sobre la muestra estimulando la fluorescencia en ella; esta luz emitida entra en el monocromador de emisión, el cual está posicionado a un ángulo de 90° respecto a la trayectoria de la luz de excitación con el fin de eliminar la señal del fondo y minimizar el ruido debido a la luz desviada. De nueva cuenta, la luz emitida por la muestra es transmitida en un rango angosto y centrado sobre la longitud de emisión especificada, pasando posteriormente a través de (slits) las ventanas ajustables para finalmente, llegar al tubo fotomultiplicador, donde la señal es amplificada y transformada a señales de voltaje que son proporcionales a la intensidad de la luz emitida.

Los espectros de excitación son determinados al medir la intensidad de la emisión a una longitud de onda fija, mientras variamos la longitud de onda de excitación. Por su parte, los espectros de emisión son determinados al medir la variación en la intensidad de la emisión al variar la longitud de onda de emisión y dejar fija la longitud de onda de excitación.

Cabe mencionar que cuando se estudian los procesos luminiscentes cuando un haz de luz incide sobre las muestras en estudio, es muy importante determinar el tiempo de decaimiento ("vida media") de las emisiones observadas, tanto fluorescentes como fosforescentes: las cuales caracterizan a cada sistema particular. Para determinar los tiempos de decaimiento de la fluorescencia observada en los sistemas estudiados en este trabajo, se usó la técnica de espectroscopía de tiempos resueltos: la cual consiste en "monitoriar" el espectro de emisión de la muestra como función del tiempo de retardo (tiempo de delay) después de la excitación (Ver figura 4.10).

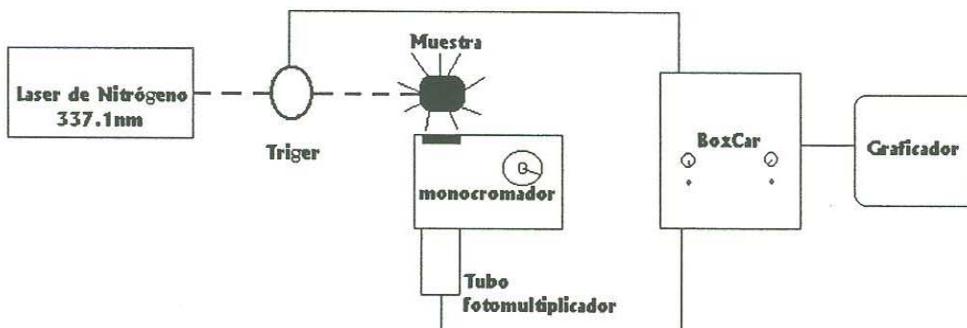


Fig. 4.10 Montaje experimental para la luminiscencia de tiempos resueltos

Para determinar la vida media de una transición radiativa observada en el sistema, es indispensable contar con una fuente de excitación pulsada con una longitud de onda resonante a la absorción del material; y así obtener la gráfica de la evolución temporal de la señal luminescente.

Para un decaimiento puramente exponencial la dependencia de la señal luminiscente con el tiempo está dada por:

$$I=I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

siendo τ la vida media de la señal luminiscente. El valor experimental de la vida media se obtiene graficando el logaritmo natural de la intensidad de la señal luminiscente contra el tiempo, resultando una línea recta cuya pendiente es el inverso del valor de la vida media.

En general la forma del decaimiento de la señal luminiscente nos proporciona información sobre la presencia de procesos de transferencia de energía, así como también la contribución de varios centros emisores a la banda de emisión observada. En este último caso, cada tipo de centro emisor posee un τ_j característico y la señal luminiscente estará dada por:

$$I=I_0 \sum_j \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right)$$

cuyo comportamiento será no exponencial.

Para analizar la luminiscencia en estos casos es recomendable recurrir a la espectroscopía de tiempos resueltos, la cual consiste en obtener la emisión del sistema como función de la longitud de onda para diferentes tiempos posteriores al pulso de excitación. Por medio de esta técnica se obtiene la evolución temporal de la banda de emisión compuesta, a partir de la cual es posible determinar, por ejemplo, el número de los distintos centros emisores que existen en el material que se está estudiando. El arreglo experimental utilizado para la determinación de la vida media de la emisión en los sistemas y la técnica de tiempos resueltos, es mostrado en la figura. En este caso se usó como fuente de excitación un láser pulsado de nitrógeno entonable marca PLI GL 3000, excitando nuestras muestras con luz láser cuya longitud de onda es 337nm y pulso de 500pseg. De acuerdo al diagrama, la luz emitida por la muestra como efecto de la desexcitación electrónica es detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu Modelo R928, después de que ha sido seleccionada por medio de un monocromador de TrDX550 0.550 μ de distancia focal con la configuración de Czerny-Turner. En esta forma, la señal que proviene del tubo fotomultiplicador es procesada por un módulo integrador promediador (BOXCAR) EGG/PAR

Modelo 162.

Como se puede observar, el arreglo del sistema experimental empleado en este tipo de experimentos es básicamente el mismo que el que se utiliza para la determinación de la vida media de los estados excitados. En este caso, el pulso de excitación marca el inicio del experimento (esto es, para $t=0$). Aunque resulta más conveniente emplear la emisión fundamental del láser de N_2 empleado como fuente de excitación, la técnica se puede extender a todo el espectro visible mediante el uso de "dyes" (colorantes) como fuente de excitación. En el caso de la espectroscopía láser de tiempos resueltos, la intensidad y la duración corta del pulso, que es posible obtener, permiten una buena resolución temporal.

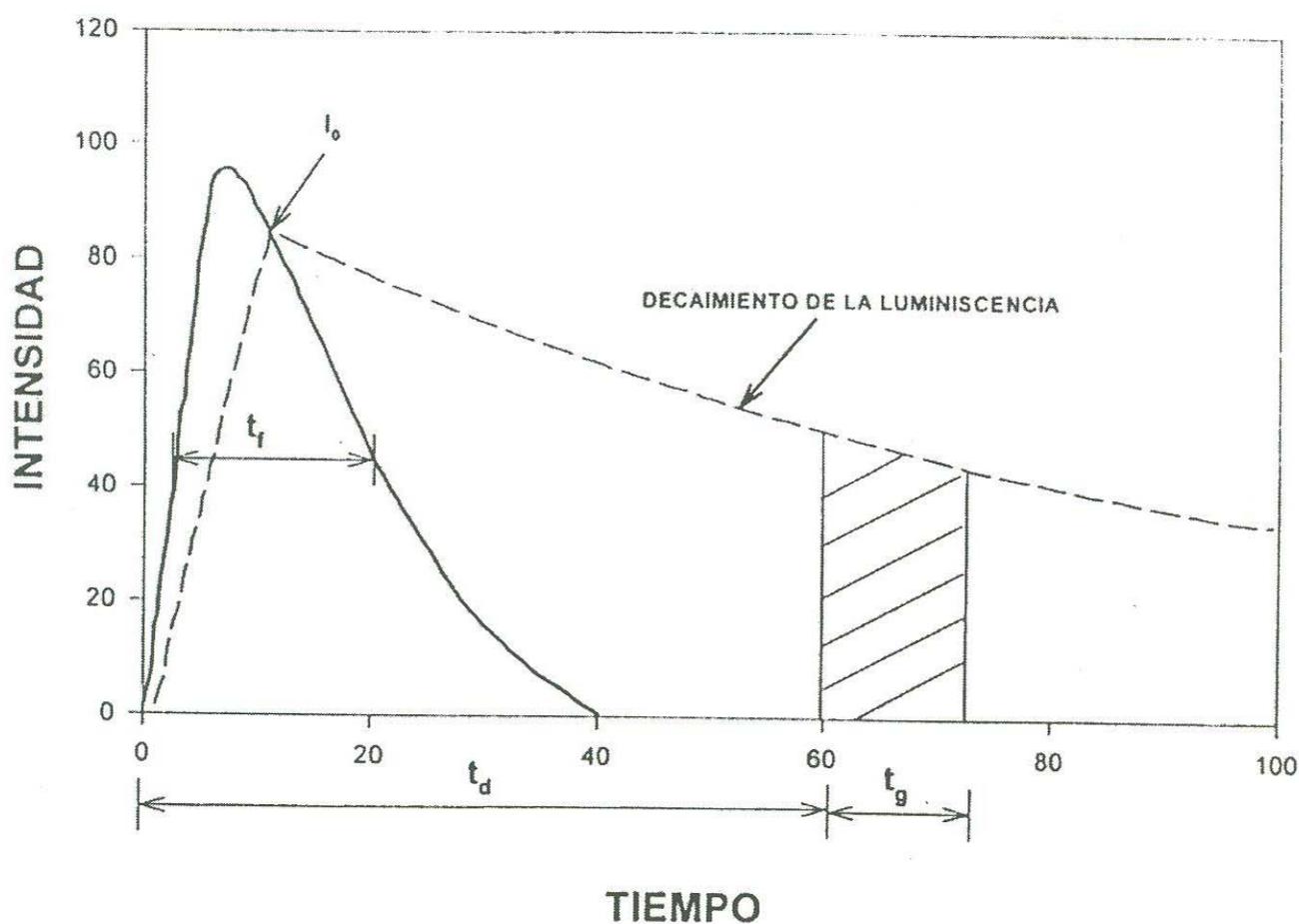


Fig 4.11 Diagrama esquemático de los eventos que pueden ocurrir durante la excitación de una muestra con un láser pulsado: t_f es el ancho de la banda a la mitad del máximo; t_d es el tiempo de espera antes de comenzar la observación de la emisión; t_g es el ancho de la ventana del detector.

Capítulo V

Resultados y Discusiones

Rayos X

Los espectros de Rayos-X obtenidos para los vidrios de composición teórica inicial ternaria se han ordenado de forma ascendente según la relación molar inicial $X = \frac{Na_2O}{GeO_2}$ tal como se indica en la tabla V.1.

Muestra	$X = \frac{Na_2O}{GeO_2}$	$r = \frac{SiO_2}{GeO_2}$
GeI	1	1.33
GeIII	0.75	0.75
GeII	0.5	1
GeIV	0.5	0.166
GeV	0.2857	0.1428
GeC	0.2	0.8
GeD	0.166	0.5
GeVI	0.055	0.055

Tabla 5.1: Composición inicial de las muestras en términos de las relaciones molares X y r $XNa_2O - GeO_2 - rSiO_2$

De la figura 5.1 se destaca que todos los espectros de rayos X presentan la estructura típica de sólidos amorfos la cual consiste de una ó más jorobas anchas sin picos apreciables, lo cual indica que los vidrios obtenidos están libres de cristalizaciones profusas. Puede observarse también de las gráficas que la ubicación de los máximos de las jorobas siguen cierto comportamiento de acuerdo al valor de la relación molar X; así, para las primeras 4 composiciones (GeI, GeIII, GeII y GeIV) puede observarse que el máximo de la banda ancha intensa se ubica alrededor de 32.5° aunada a una joroba poco prominente cercana a los 65° , la cual puede corresponder al armónico de la primera joroba. Estas bandas pueden asociarse a una tendencia de estos vidrios de formar fases cristalinas del tipo $Na_2Ge_4O_9$ y Na_2GeO_3 las cuales tienen máximos en $2\theta = 33.116^\circ$ y $2\theta = 15.656^\circ$ tal como lo reportan Ajuawa et. al. (1) en

vidrios cuya relación molar $X = \frac{Na_2O}{GeO_2}$ oscila entre $X=0.82$ y $X=0.32$.

Para la muestra GeV se observa que el máximo de la banda intensa se recorre un poco hacia la izquierda lo cual indica una tendencia a la formación de otras fases cristalinas distintas a las 4 primeras muestras. Evidentemente esta tendencia está orientada hacia la formación de fases ricas en el compuesto GeO_2 , lo cual queda corroborado en los 3 últimos espectros (GeC, GeD, y GeVI). Para las muestras GeC y GeD la aportación molar del Na_2O es mínima y las muestras son más ricas en GeO_2 y SiO_2 ; ahora el máximo de la banda intensa está centrado alrededor de 25° y para la muestra GeVI crisol la cual tiene el mayor contenido de GeO_2 , aparece además una banda intensa centrada cerca de 38.3° . De acuerdo a las fichas técnicas de X-R Difracción, el compuesto cristalino GeO_2 de fase hexagonal presenta el pico más intenso en $2\theta = 26.4^\circ$ seguido por un pico menos intenso en $2\theta = 38.3^\circ$; de esta forma podemos sugerir que es posible asociar a los últimos espectros de rayos X esta fase cristalina. Aun cuando cabe mencionar la gran similitud que presenta también la fase cristalina del cuarzo- SiO_2 en fase hexagonal el cual ubica sus máximos de difracción en $2\theta = 26.651^\circ$ y $2\theta = 20.850^\circ$.

Mediante el análisis de las energías dispersivas de rayos X implementada en la microscopía de barrido se obtuvieron las concentraciones finales de algunos de los vidrios obtenidos (ver tabla 5.2).

Concentración Final de Óxidos en la Muestra				
	Na_2O (%Mol)	Al_2O_3 (%Mol)	SiO_2 (%Mol)	GeO_2 (%Mol)
Ge I	31.853	3.1956	31.235	33.715
Ge II	20.42	1.647	33.0529	44.8804
Ge III	28.0847	6.27	23.61	42.033
Ge IV	26.825	9.897	8.4273	54.8502
GeV	18.881	7.588	8.784	64.746
Ge VI	6.2838	3.2975	7.2696	83.149

Tabla 5.2: Composiciones finales de las muestras

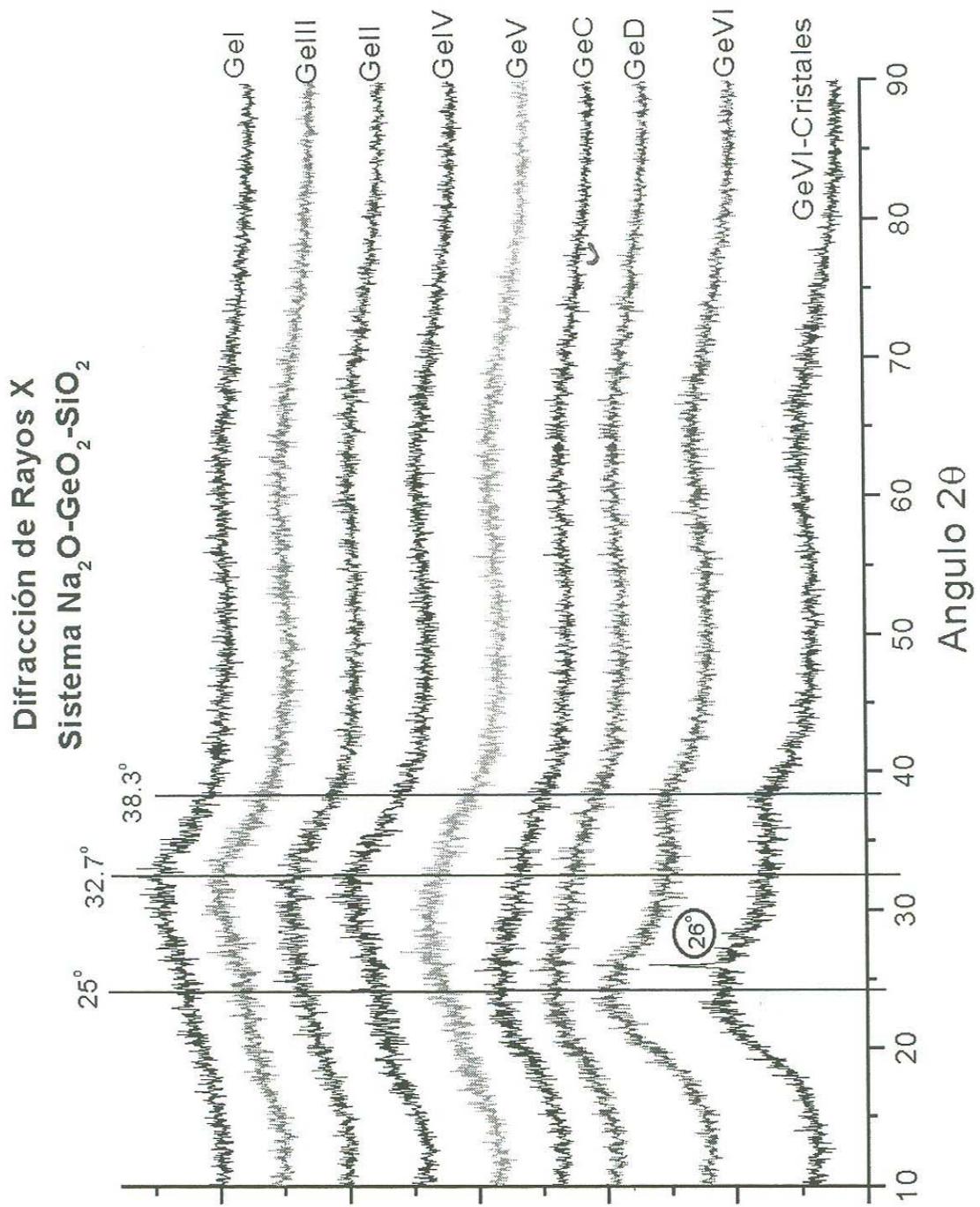


Fig. 5.1: Espectros de Difracción de Rayos X

Como se aprecia de la tabla 5.2, las muestras presentan considerables concentraciones de Al_2O_3 incorporado de las paredes del crisol durante el fundido.

En este sentido, H. Doweidar (2) plantea que el Al_2O_3 entra en la estructura de vidrios alkali-silicatos como grupo tetrahedral AlO_4 siempre que la razón $\frac{Al_2O_3}{Na_2O} < 1$ se cumpla. Debido a que Al^{3+} es un ión trivalente, la carga negativa en el tetrahedro AlO_4 debe ser compensada por la carga del ión Na^+ (ver figura 5.2),

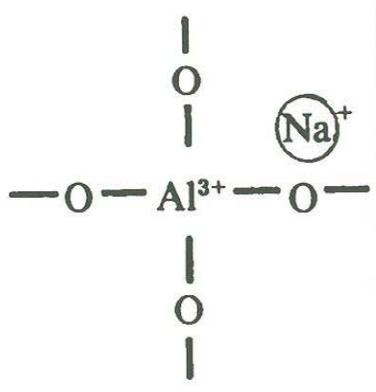


Fig. 5.2: Al^{3+} en coordinación

de tal forma que cada molécula de Al_2O_3 debe asociarse con una molécula de Na_2O para formar dos tetrahedros AlO_4 . El resto del Na_2O debe entonces incorporarse en la red vítrea formando oxígenos no-puente y para una relación molar $\frac{Al_2O}{Na_2O} > 1$ los oxígenos no puente desaparecen debido a la ausencia de cargas positivas compensantes. (2)

Índice de refracción

Los resultados experimentales de las mediciones de los índices de refracción se presentan en la tabla 5.3, donde se relacionan con el contenido final del GeO_2 en las muestras.

De acuerdo a la tabla 5.3 los índices de refracción de estos vidrios varían entre 1.559-1.6351 para λ_0 y el número de Abbe comprende entre 41.80-48.18; de tal forma que estas matrices vítreas se ubican en la región de los vidrios flint del diagrama n_d vs V_d , conocido en la literatura como diagrama de Abbe. La región de vidrios flint se asigna a los vidrios cuyo número de Abbe

es menor a 55 ($V_d < 55$).

Muestra	$n_d(589.3nm)$	$V_d(Abbe)$	% Mol Final GeO_2
GeI	1.5590	48.18	33.72
GeIII	1.5735	x	41.83
GeII	1.5850	x	44.88
GeIV	1.5992	x	54.84
GeV	1.6267	41.80	64.75
GeC	1.5910	45.66	x
GeD	1.6128	45.29	x
GeVI	1.6351	x	83.25
GeO_2 Puro	1.60698	41.62	100

Tabla 5.3: Índices de refracción de las muestras.

Los vidrios elaborados en este trabajo de tesis poseen índices de refracción relativamente altos, en donde evidentemente el contenido de GeO_2 incrementa el índice de refracción de dichos vidrios ternarios, al menos para un contenido molar del 83.15% mol de GeO_2 . Kolesova et. al. (3) encontró una dependencia lineal del índice de refracción con el contenido de GeO_2 en vidrios del sistema $GeO_2 - SiO_2$; atribuyendo esta dependencia a la mayor polarizabilidad del Ge sobre el Si; por otra parte, Mazurin et. al. (4) obtuvieron para vidrios binarios de $Na_2O - GeO_2$ que el índice de refracción y la densidad están íntimamente correlacionadas y presentan un comportamiento no lineal con el contenido de Na_2O alcanzando un máximo para 18% mol Na_2O ; a este comportamiento se le conoce como el "comportamiento anómalo del Ge" y es atribuido a la transformación de las unidades de coordinación 4 (tetraédricas) del Germanio a unidades de coordinación 6 $\{[GeO_4] \rightarrow [GeO_6]\}$ provocando una compactación de la red vítrea (octaédricas).

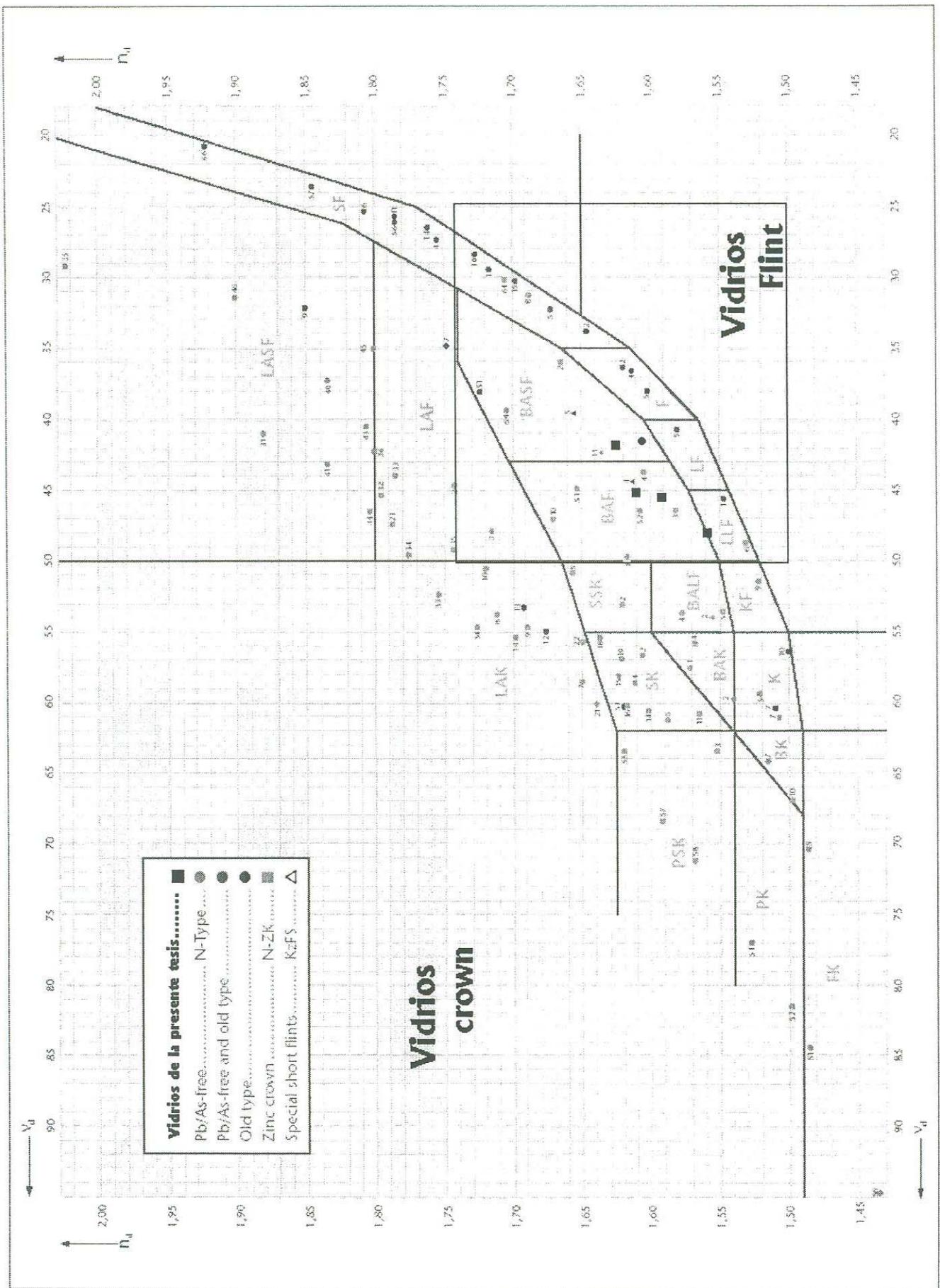


Fig. 5.3 Diagrama de Abbe

Luminiscencia

El presente capítulo tiene como objetivo principal el estudio de las propiedades luminiscentes de matrices vítreas de germanosilicatos, en la dirección del efecto del GeO_2 en las propiedades luminiscentes de las mismas. Dado los alcances del presente trabajo de tesis, se seleccionaron los vidrios de mayor y menor concentración de óxido de germanio, resultando ser las muestras GeV y GeI. A continuación presentamos un resumen de los resultados mas importantes:

Sistema GeV ($20\text{Na}_2\text{O} - 70\text{GeO}_2 - 10\text{SiO}_2$ % en mol)

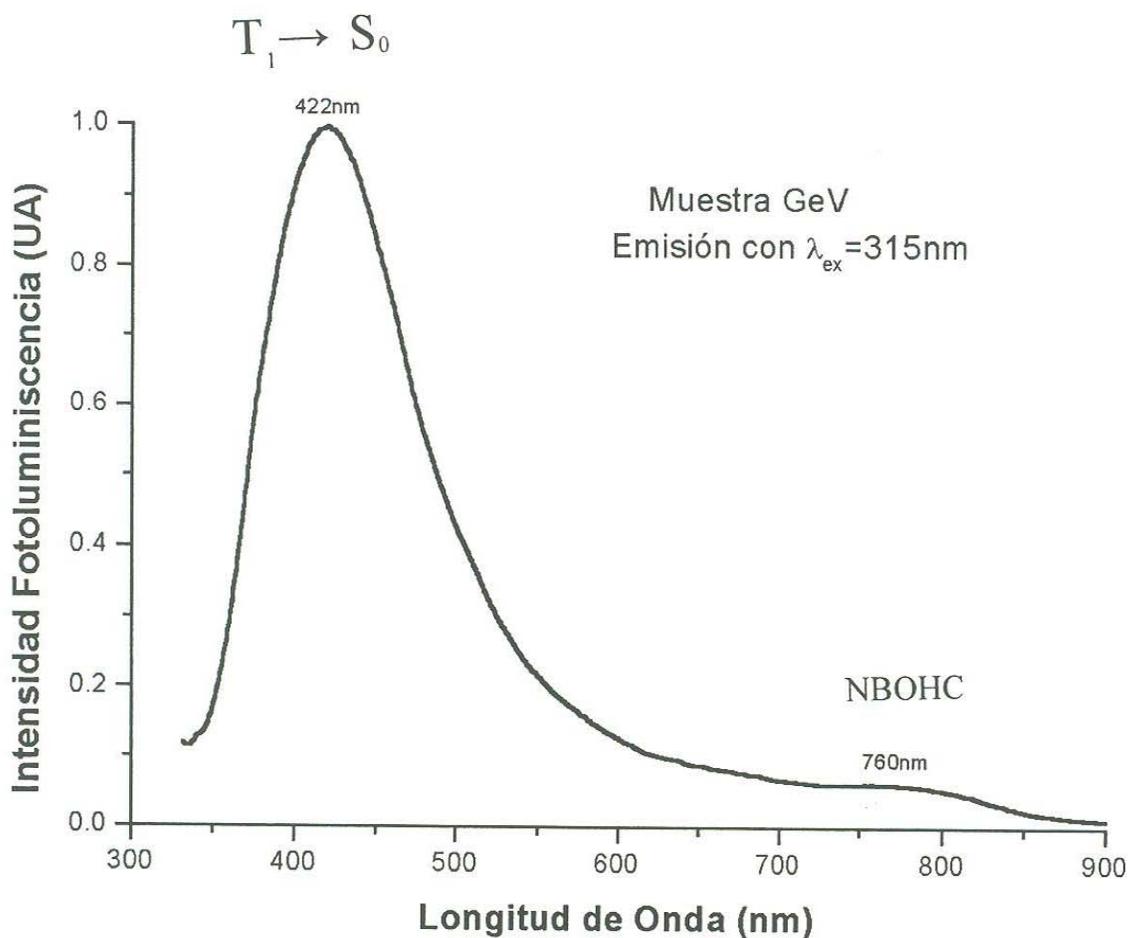


Fig. 5.4 :Espectro de Emisión $\lambda_{exc} = 315\text{nm}$. Muestra GeV

En la figura 5.4 se muestra el espectro de emisión a temperatura ambiente ($T \sim 300\text{K}$) de la

muestra GeV fundida en crisol de alta alúmina, cuando es excitada con luz de 315nm proveniente de una lámpara pulsada de Xe . Como puede observarse, es posible distinguir una emisión bastante ancha, la cual se extiende desde los 330nm hasta los 860 nm; en apariencia, la emisión consiste de dos regiones bien definidas. La primera región consiste de una banda de emisión intensa que va desde el UV (330nm) hasta poco mas allá de los 600nm y su máximo se localiza en 422nm. La segunda región corresponde a una emisión de mucho menor intensidad a la anterior (1/12 aproximadamente) que comprende la región roja-IR, con máximo apreciable alrededor de 760nm.

La emisión más intensa, ubicada en el azul (422nm) puede ser descrita bajo el esquema del defecto Ge_2^0 (Germanio Dicordinado), correspondiendo a la des-excitación radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, por su parte, la emisión ubicada en la región Roja-IR. puede asociarse al centro conocido como NBOHC, el cual emite en una banda comprendida entre los 600nm y 830nm (ver figura 5.4), pudiéndose excitar en la región UV (200nm-400nm) (5).

Con el propósito de investigar el origen de la emisión mostrada en la figura 5.4 se procedió a obtener el correspondiente espectro de excitación a temperatura ambiente de la emisión de 422nm, correspondiendo a la posición del máximo de la emisión.

En la figura 5.5 puede observarse que el espectro de excitación consiste de dos bandas bien definidas: la banda de menor intensidad se ubica en el UV (240nm→ 280nm) con un máximo en los 267nm. La otra banda es aproximadamente 13 veces más intensa y comprende desde los 280nm hasta los 380nm con un máximo ubicado en los 314nm. Aparentemente existe un tercer elemento en la gráfica 5.5, el cual es una cola descendente desde los 220nm hasta los 240nm. . Las dos bandas de excitación presentes en este espectro pueden explicarse mediante la propuesta de Yuen (cap. III-Ref.13) o bien, mediante el modelo del Germanio di-coordinado propuesto por L. Skuja (cap. III-Ref.11). En ambos casos la banda centrada en 267nm corresponde a una transición del estado base al primer estado singulete excitado: $S_0 \rightarrow S_1$ y la banda con máximo en 314nm se asocia a la transición del estado base al primer estado triplete : $S_0 \rightarrow T_1$, además

la cola descendente ubicada entre 220nm y 240nm puede ser explicada en términos de la transición $S_0 \rightarrow S_2$ (ver figuras 3.14); sin embargo no deja de sorprender la gran coincidencia entre este resultado y las energías asignadas a las transiciones electrónicas de la molécula GeO (ver fig 3.12).

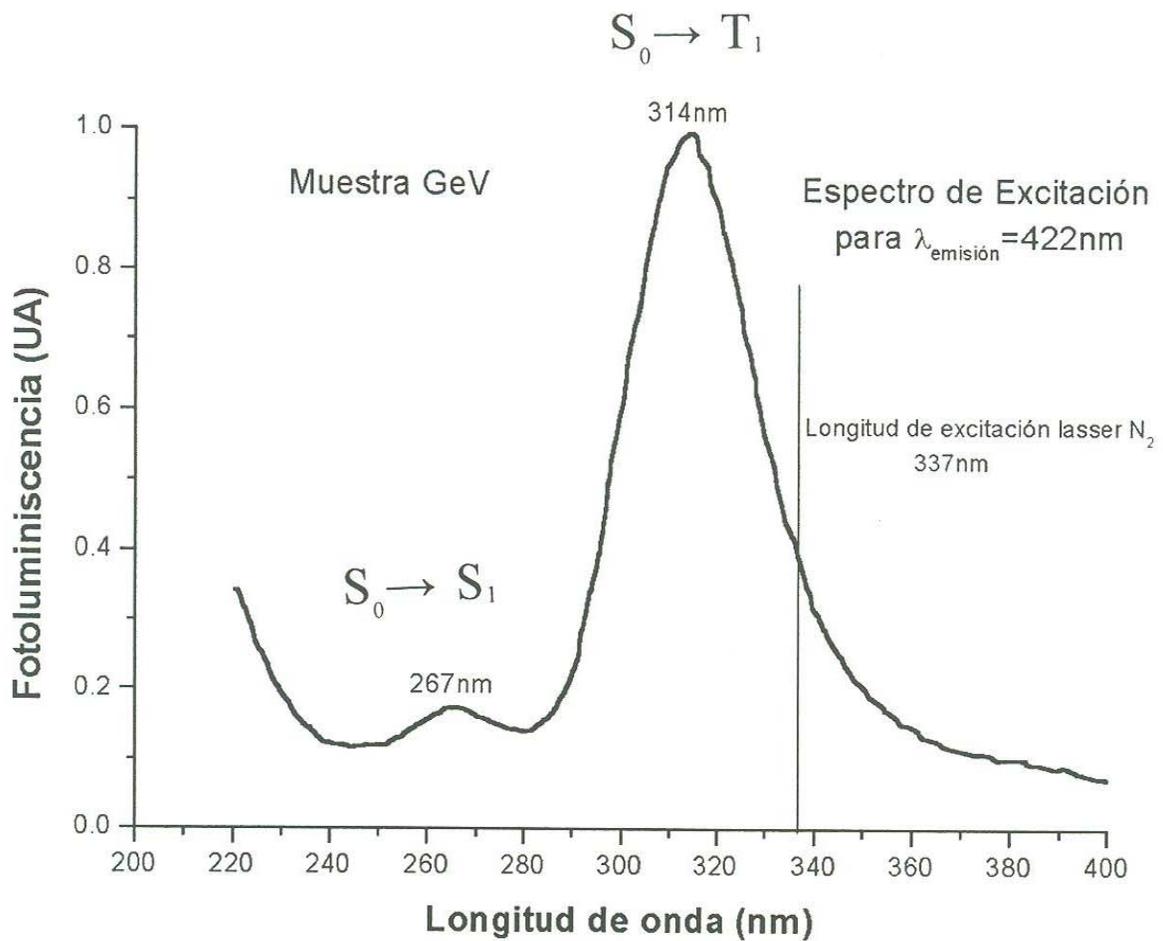


Fig 5.5: Espectro de excitación $\lambda_{em} = 422nm$. Muestra GeV

Sistema GeI (30Na₂O – 30GeO₂ – 40SiO₂ % mol)

La figura 5.5 representa el espectro de emisión obtenido a temperatura ambiente ($T \sim 300K$) de la muestra GeI fundida en crisol de alta alúmina, cuando es excitada con luz de 265nm . Se puede observar una emisión continua que va desde los 300nm hasta los 900nm, compuesta de dos regiones bien definidas; la primera de ellas es una banda ancha que abarca de los 300nm a

los 650nm caracterizada por un máximo prominente en 415nm y una joroba apreciable cerca de los 385nm. La segunda región consiste de una banda mucho menos intensa (1/10 aproximadamente) y mas ancha y menos pronunciada, abarcando de los 650nm hasta los 900nm, con máximo aparente cercano a los 750nm. Puede apreciarse la similitud entre esta gráfica y la expuesta en la figura 5.4, distinguiéndose solamente por la joroba ubicada en 385nm.

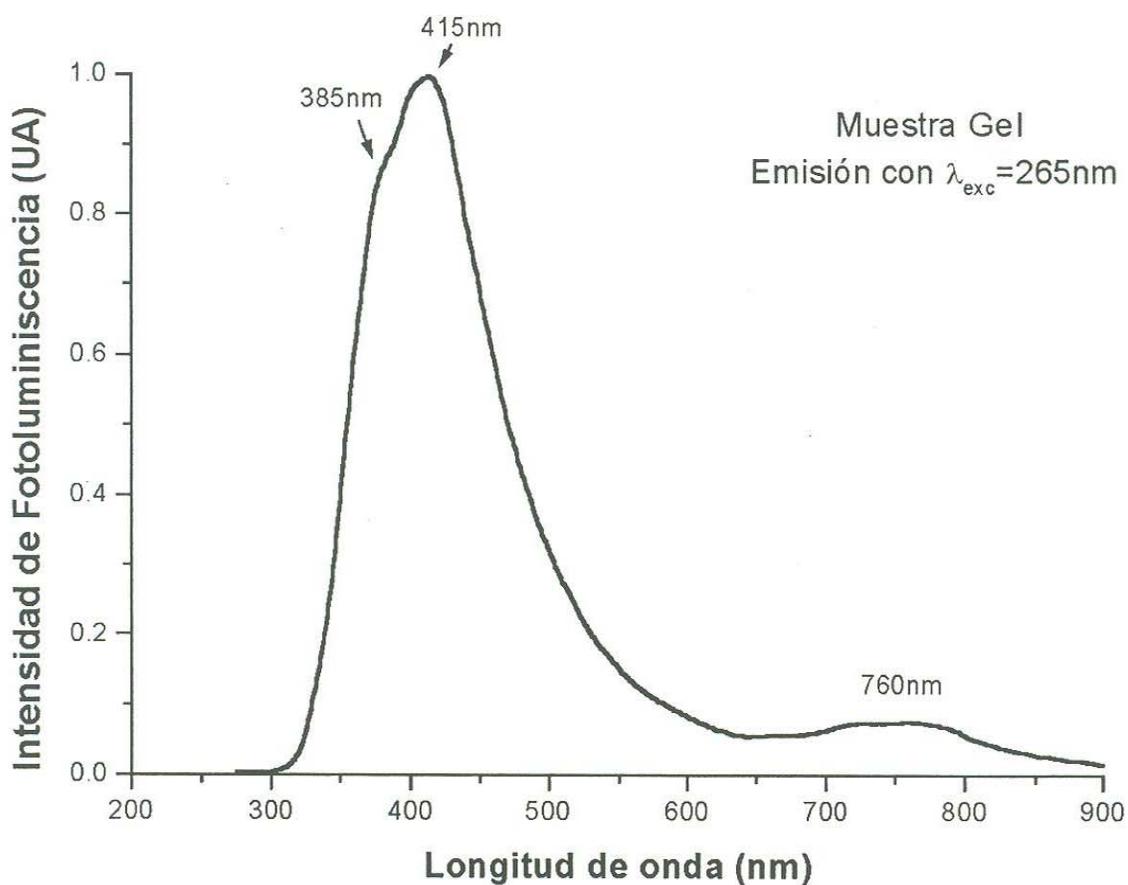


Fig 5.6. Emisión muestra Gel con $\lambda_{exc} = 265nm$

Para ampliar los elementos de análisis acerca del origen de la emisión expuesta en la figura 5.6 se procedió a obtener los espectros de excitación para las emisiones de 385, 415 y 740 nm a temperatura ambiente. La figura 5.7 muestra dicho espectro de excitación correspondiente a la emisión de 415nm. Sobresale de esta figura una banda bien definida que abarca desde los 226nm hasta los 285nm, con máximo en 253nm, incluyendo una pequeña joroba alrededor de los 240nm aproximadamente, se observa además una banda no bien definida, con forma de joroba

prominente extendiéndose desde los 285nm hasta los 350nm y centrada alrededor de los 305nm. En los 223nm aparece centrada una banda casi imperceptible que va de los 220nm a los 226nm, y para $\lambda < 220nm$ aparece una cola ascendente que no está resuelta del todo.

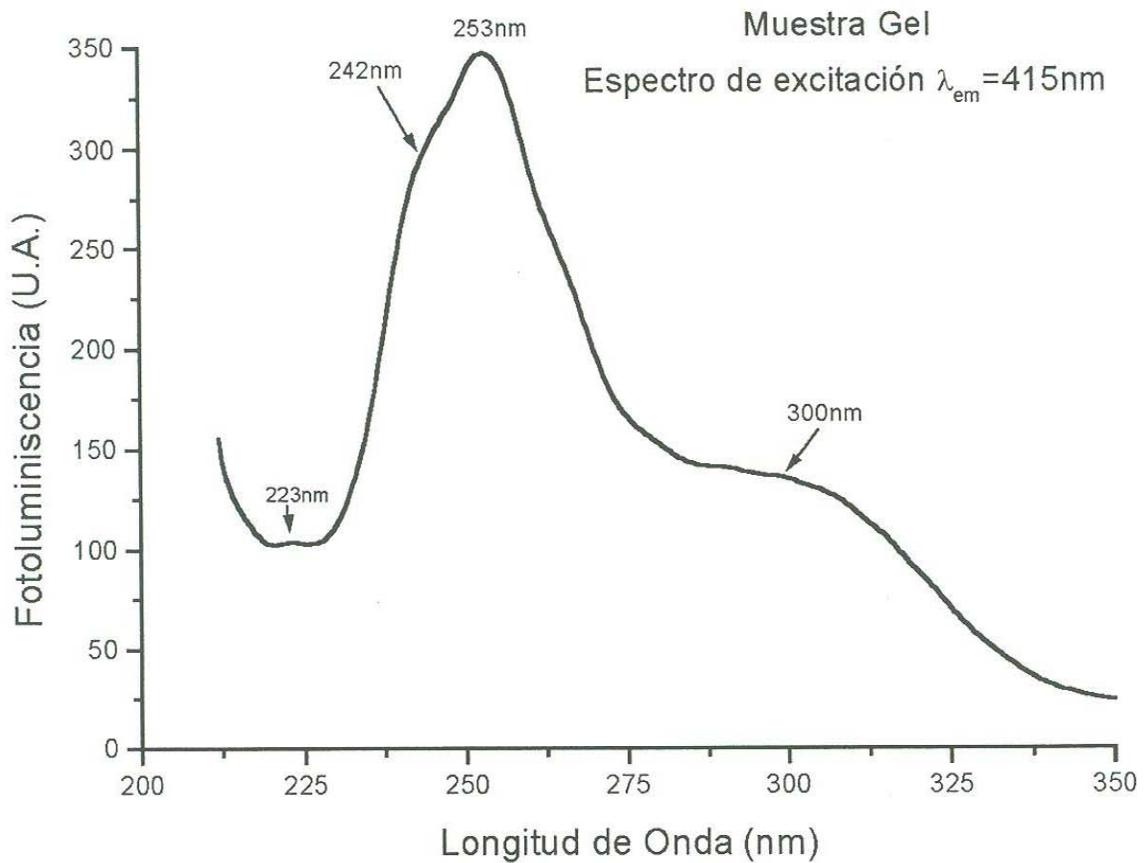


Fig. 5.7 Espectro de Excitación para $\lambda_{em} = 415nm$. Muestra GeI

-En la figura 5.8 se muestran los espectros de excitación tomados a temperatura ambiente y correspondientes a la emisión en 385nm y en 740nm de la muestra GeI.

Comparando los 3 espectros de excitación (fig. 5.7 y 5.8) se observa que estos se componen de las mismas 5 bandas cambiando solo ligeramente su ubicación así como la relación de intensidades correspondientes a los máximos ubicados cerca de 240nm y 250nm. Cabe destacar que la intensidad de la banda ubicada alrededor de 300nm en los espectros de excitación de la muestra GeI, es aproximadamente la mitad de la intensidad de la banda mas intensa, independientemente de la λ de emisión empleada en estos casos.

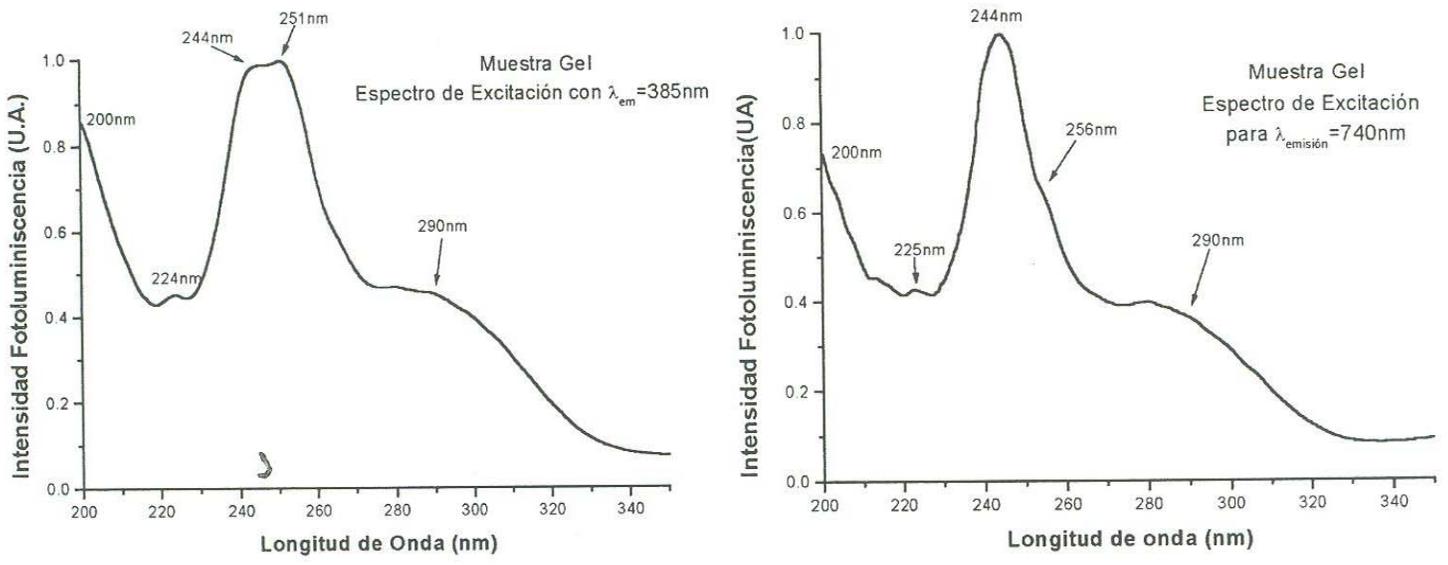


Fig 5.8 Espectros de excitación para $\lambda_{em} = 385nm$ y $\lambda_{em} = 740nm$. Muestra GeI

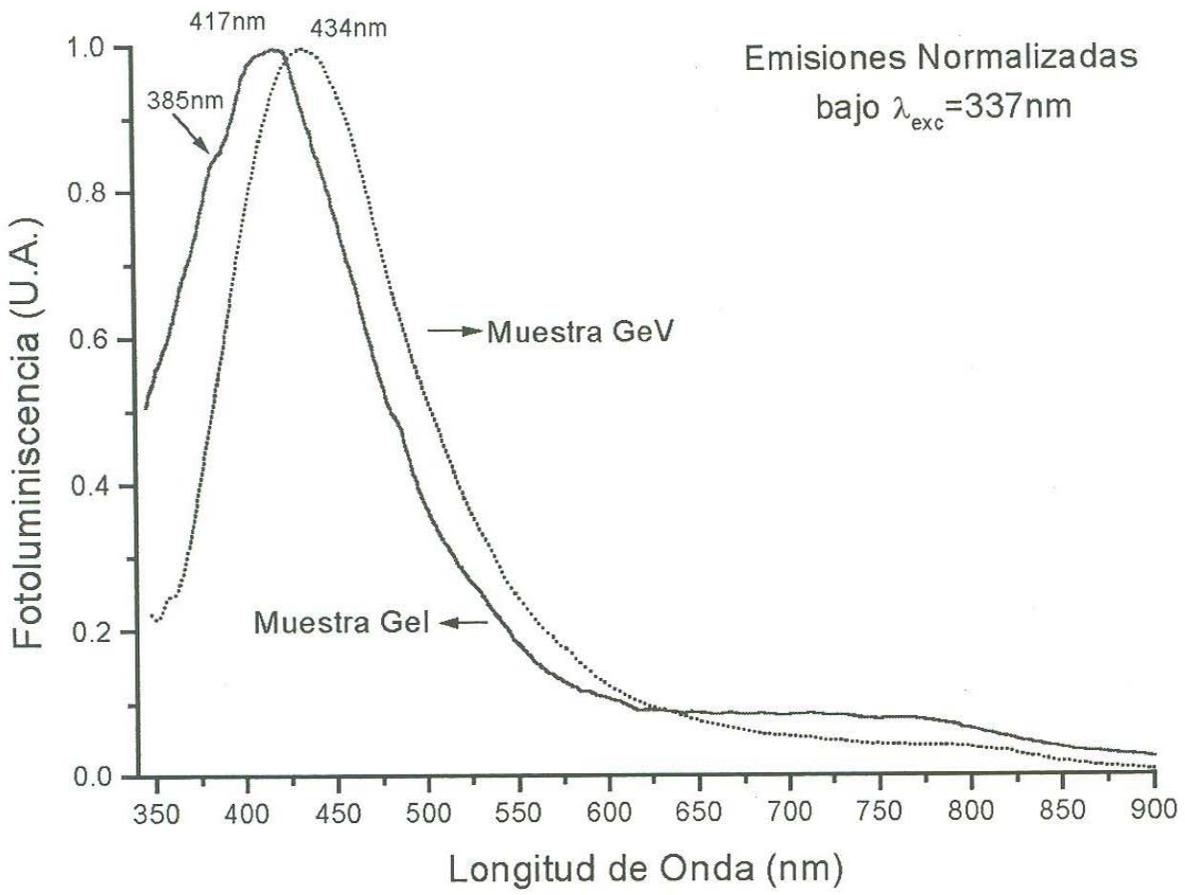


Fig. 5.9: Espectros de emisión bajo $\lambda_{exc} = 337nm$

En la figura 5.9 se presentan los espectros de emisión a temperatura ambiente para las muestras GeI y GeV. al excitarlas con luz de longitud de onda de 337nm, proveniente de la lámpara de Xe. Como puede observarse en la figura, los espectros presentan un marcado corrimiento entre sí, sobresaliendo el hecho de que los máximos para la banda de emisión mas intensa están desfasados entre sí 18nm (0.116 eV), además es notorio el hecho de que la emisión en la región roja (emisión IR) resulta mas intensa (en relación a la emisión ubicada en el azul) para la muestra GeV, lo cual puede explicarse en función al gran contenido de los iones Na que propician una alta presencia de Oxígenos No puente, precursores de los centros emisores conocidos como NBOHC, además la relación $\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$ es mucho menor para la GeI que para la GeV (ver tabla 5.3)

En resumen se puede decir que la luminiscencia mas intensa observada en los sistemas GeV y GeI son producto de la desexcitación de los estados excitados ya sea según los modelos de la molécula GeO atrapada en la matriz vitrea (cap. III-Ref.13) o bien del germanio di-coordinado (cap. III-Ref.11)., consistiendo dicha luminiscencia en la superposición de dos o mas bandas de emisión. El análisis adecuado de estos sistemas mediante técnicas de espectroscopía de alta resolución, como el de los tiempos resueltos de estado excitados (tiempos resueltos), permite obtener información relevante para el entendimiento de la luminiscencia intrínseca de matrices vítreas.

En esta dirección, la figura 5.10 muestra los espectros de emisión obtenidos para $3\mu s$ y $5\mu s$ después del pulso láser de excitación en 337nm, a temperatura ambiente mediante tiempos resueltos a temperatura ambiente ($T \sim 300K$) de la matriz vitrea GeV. De ellos es posible establecer que a tiempos cortos ($3\mu s$) la emisión consiste en la superposición de dos bandas centradas cerca de 385nm y de 435nm, en cambio para tiempos mayores a $5\mu s$ después del pulso de excitación la emisión consistirá basicamente en la banda ancha centrada alrededor de 435nm. Este análisis permite afirmar que la emisión obtenida en la figura 5.4 es en realidad una emisión compuesta por 2 bandas sobre-expuestas localizadas en la región baja del U.V. y en la región

azul (435nm), cuyos tiempos de decaimiento se estimaron en $2.5\mu s$ y $2.94\mu s$, respectivamente. Este resultado sugiere pensar en la posibilidad de la existencia de dos centros ópticos de naturaleza distinta, o bien, de un mismo centro óptico bajo distintas condiciones de entorno dentro de la matriz vitrea.

De igual manera los tiempos resueltos para el sistema GeI se muestran en la figura 5.11, para $500ns$, $1\mu s$, $2\mu s$, $4\mu s$, $6\mu s$ y $8\mu s$ después del pulso de excitación láser en $337nm$. A tiempos cortos ($500ns$ a $4\mu s$) la emisión puede apreciarse como la superposición de 3 bandas de emisión cuyos máximos se ubican en $389nm$, $435nm$ y $530nm$. Esta última emisión desaparece prácticamente para tiempos mayores a $5\mu s$. Los valores de las constantes de decaimiento para los máximos de estas emisiones con $3.7\mu s$, $6.6\mu s$ y $2.1\mu s$, respectivamente. Las primeras dos bandas presentan características muy similares en cuanto a posición y ancho, a las exhibidas por la muestra de mayor concentración de germanio (GeV), solo que con las constantes de decaimiento ligeramente superiores.

En el recuadro de la figura 5.11 se observan los valores de las intensidades de la banda de emisión centrada alrededor de $435nm$ para 6 valores distintos de tiempos de retardo. El valor de la intensidad se ha graficado en escala de logaritmo natural y los datos experimentales se alinean a lo largo de una recta lo cual significa que el decaimiento de la fotoluminiscencia de esta banda se aproxima a un comportamiento mono-exponencial, correspondiente a un solo centro emisor. El valor absoluto del inverso de la pendiente de dicha recta nos da el tiempo de decaimiento promedio para esta emisión ($\tau = 6.5\mu s$).

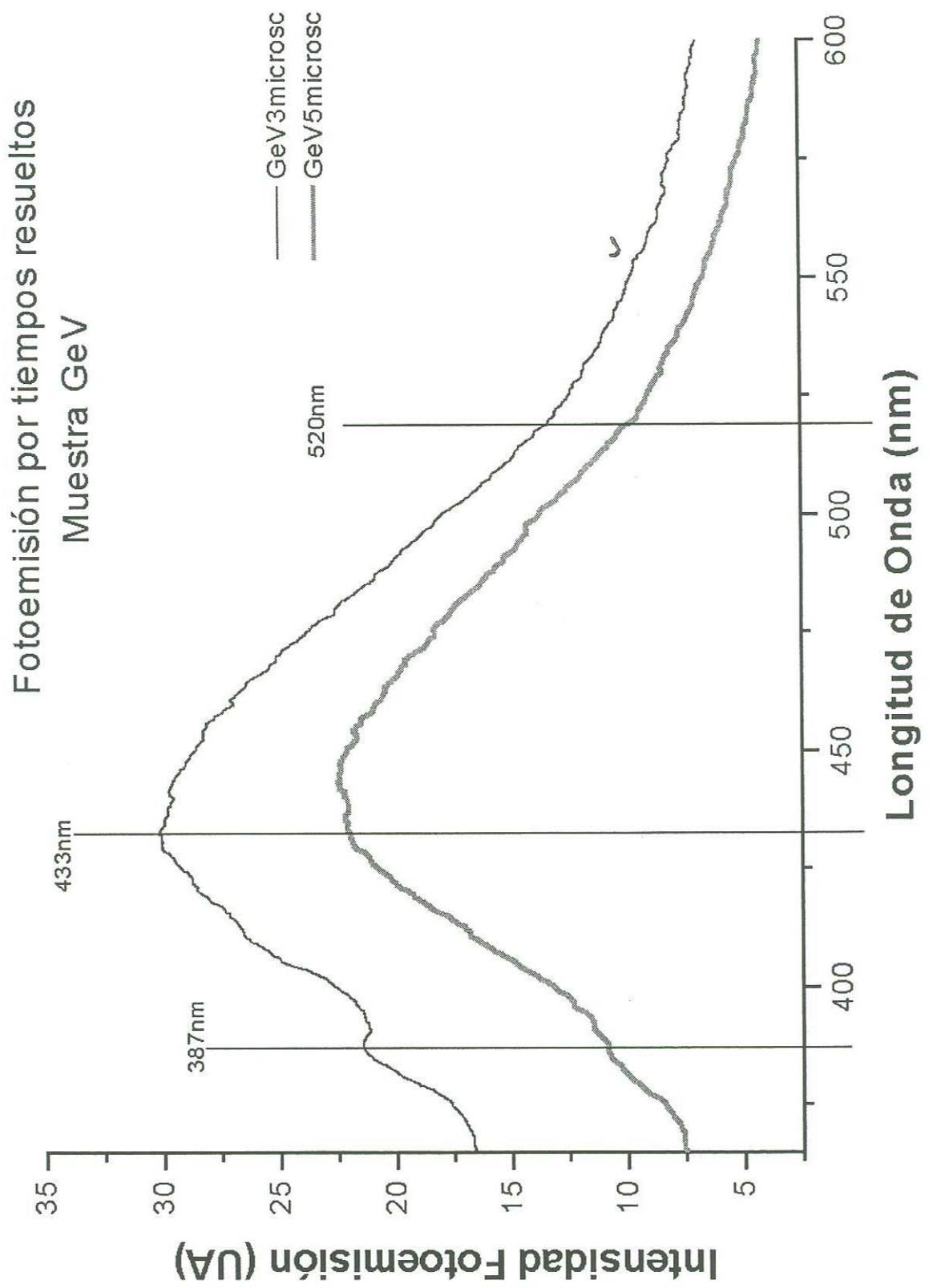


Fig 5.10 : Espectro de Fotoemisión por técnica de tiempos resueltos.Muestra GeV

Tiempos Resueltos Muestra Gel

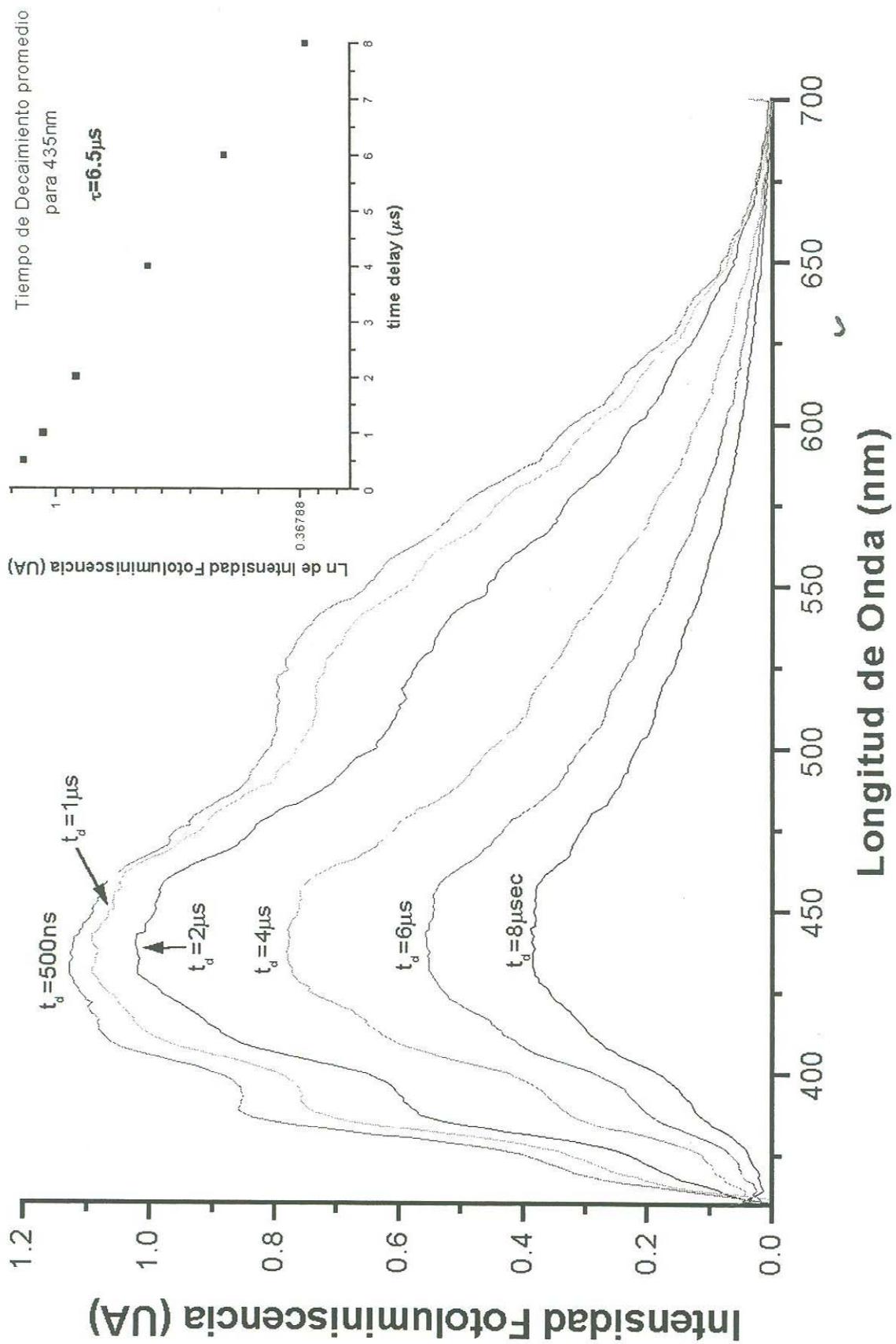


Fig 5.11: Espectro de Fotoemisi3n por t3cnica de tiempos resueltos.Muestra Gel

Los espectros luminiscentes en el rango de 350nm a 900nm, de las muestras con mayor y menor concentración de germanio, al excitarlas en sus máximos (315nm para GeV y bajo $\lambda = 265nm$ para GeI) (fig 5.12) muestran la misma forma y sus máximos de intensidad están corridos en 7nm (0.05 eV).

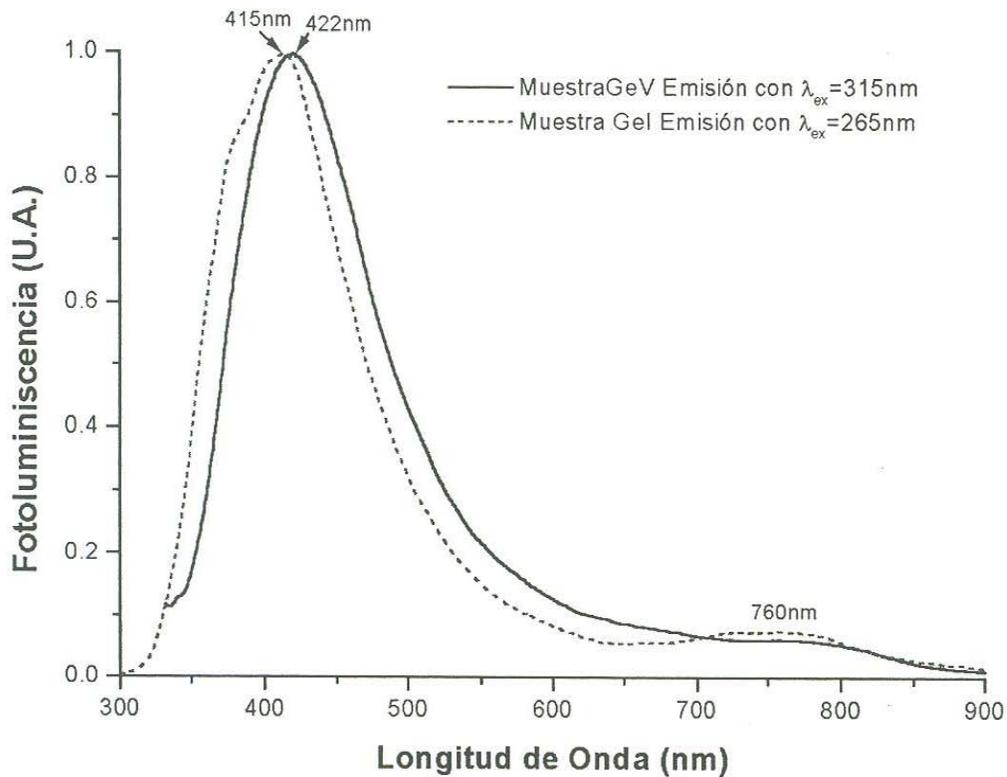


Fig. 5.12: Comparación de emisiones con máximos cercanos a 2.95 eV

Por su parte, los espectros de excitación correspondientes en estos máximos (422nm para GeV y 415nm para GeI) revelan que tienen estructuras similares: presentan ambos una cola ascendente hacia los 200nm y poseen 2 bandas de excitación, en 267nm y 314nm para GeV y en 253nm y alrededor de 300nm para GeI.(fig 5.13).

Puede notarse de esta figura que la diferencia entre cada máximo de ambas desexcitaciones es de alrededor de 47nm para las 2 composiciones, lo cual expresado en términos de energía con unidades de eV da un valor de $\Delta E = 0.77eV$ para la muestra GeI y un valor de $\Delta E = 0.7eV$ para la muestra GeV. Esto valores cercanos entre sí proporcionan una evidencia para suponer que los

dos espectros de excitación corresponden al mismo centro óptico .

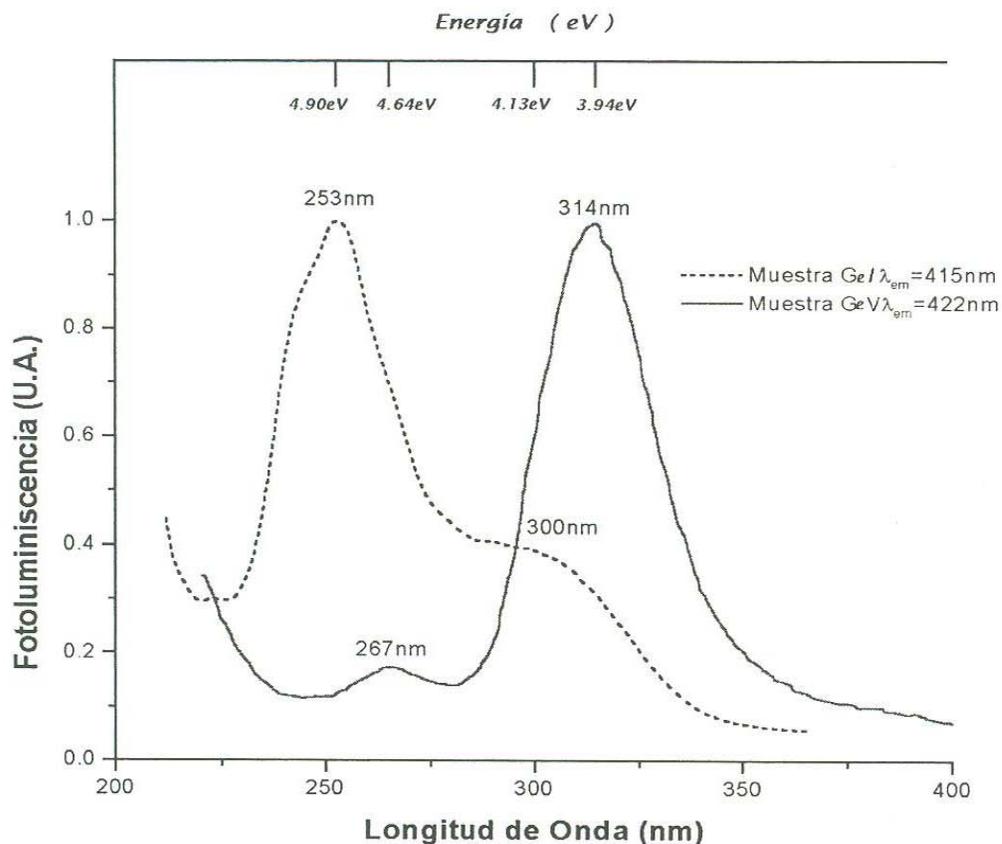


Fig. 5.13: Excitaciones correspondientes a las emisiones de la figura 5.12

Por otra parte, los resultados de tiempos resueltos indican que bajo la excitación en 337nm la emisión para la muestra GeV observada a $3 \mu s$ después del pulso de excitación, resulta estar compuesta por dos bandas de emisión ubicadas en 387nm y 433nm. De manera similar los experimentos de la luminiscencia resuelta temporalmente para la muestra GeI, muestra que a tiempos cortos ($t_d < 4 \mu s$) la emisión resulta ser compuesta de 3 bandas localizadas al rededor de 389nm, 435nm y 530nm .

Las emisiones localizadas al rededor de 387-390nm en ambos vidrios han sido observadas previamente en matrices de cuarzo por Alonso P.J. et al (6), quienes estudiaron dicha emisión y han sugerido asociarla a la recombinación de electrones con huecos inestables atrapados en torno al ión Al^{3+} , el cual es compensado inicialmente por el catión alcalino Na^+ :

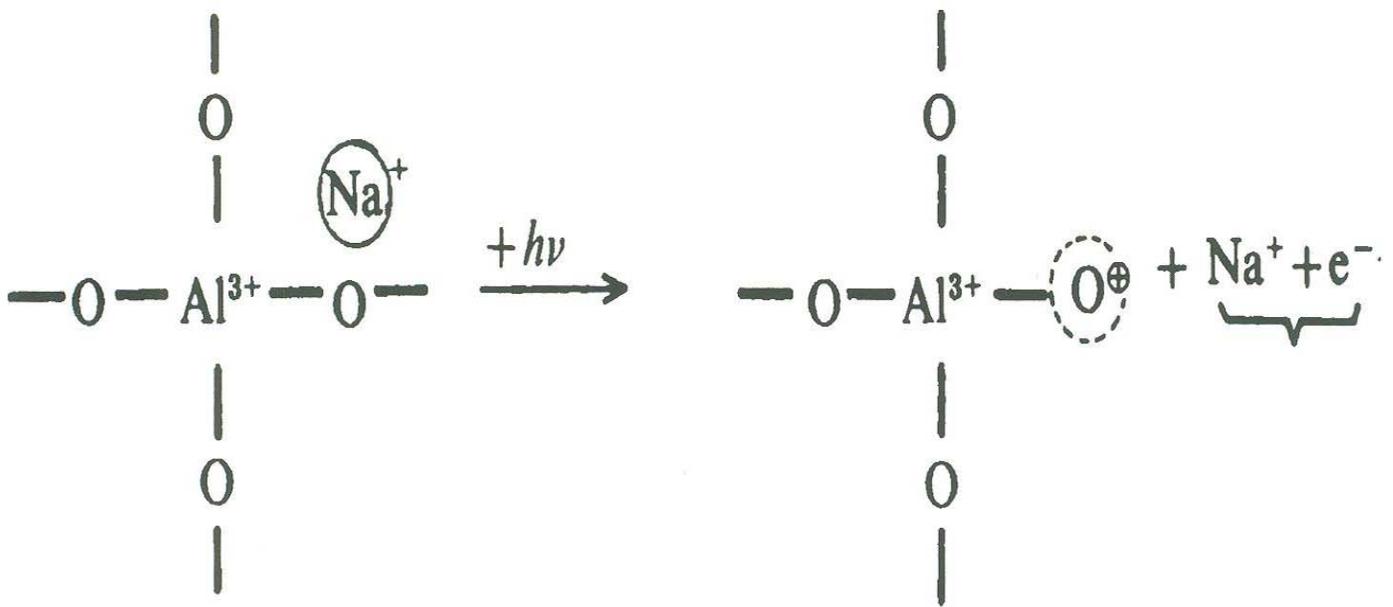


Fig. 5.14: Mecanismo de creación de trampas de h^+ cercana a la impureza sustitucional Al^{3+} (Ref.6)

Bajo este contexto es de esperarse entonces que la banda luminiscente en 385nm esté ausente en muestras que no contengan al ión Al^{3+} . En esta dirección se elaboró la muestra de composición GeI fundida ahora en crisol de platino. La figura 5.15 muestra el espectro luminiscente obtenido bajo excitación de 265nm con la fuente de Xe; en la gráfica se incluye para comparación el espectro luminiscente para la muestra GeI fundida en crisol de aluminio (Al_2O_3).

Como se observa de la figura 5.15, la banda en 385nm está ausente para la muestra fundida en el crisol de platino, además se tiene que la emisión ubicada en la región de la luz roja (600nm a 800nm) resulta mas intensa para la muestra carente de Al_2O_2 , esto se debe a que no existen iones Al^{3+} que entren en competencia con la generación de los NBOHC inducidos por el ión Na^+ .(2)

En la figura 5.16 se presentan los espectros de emisión obtenidos por tiempos resueltos para $1\mu s$ y $3\mu s$ después del pulso laser de excitación a 337nm, de la matriz vitrea GeI fundida en crisol de platino.

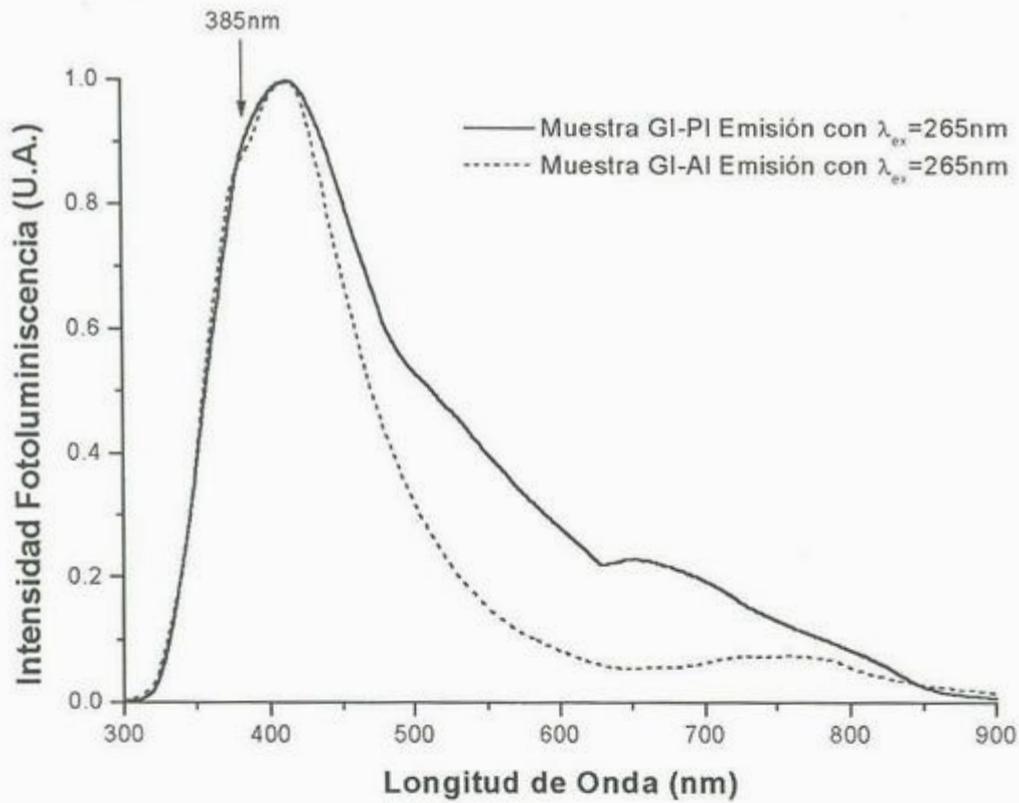


Fig. 5.15: Comparación de emisiones de la composición GeI fundida en PI y en Al

Como se observa de la figura 5.16, la emisión bajo excitación de 337nm de la muestra GeI-PI consiste en la superposición de dos bandas ubicadas a 456nm y 535nm, sobresaliendo la ausencia de la banda a 385nm, la cual si está presente en los tiempos resueltos obtenidos para GeV y GeI (figuras 5.10 y 5.11, respectivamente); este resultado viene a corroborar la hipótesis de que la emisión a 385nm corresponde a un centro óptico asociado al ión Al^{3+} como lo proponen Alonso et al. (6). Por otra parte, de la misma fig. 5.16, se tiene que la banda centrada a 535nm decae mucho más rápido que la banda en 456nm, de tal forma que los tiempos de decaimientos correspondientes a estas des-excitaciones son aproximadamente de $2\mu s$ y $18\mu s$, respectivamente.

Volviendo a las muestras GeV y GeI, tenemos que las emisiones más intensas, cercanas a 433-435nm pueden ser explicadas en términos de las transiciones $T_1 \rightarrow S_0$ del centro óptico Ge_2^0 , con la salvedad de que el efecto de la concentración del GeO_2 altera la relación de intensidades de los máximos de excitación, modificando además los tiempos τ de decaimiento.

Así, podemos notar de la figura 5.13 el efecto de la concentración de germanio sobre el espectro de excitación, de tal forma que a mayor concentración de Germanio la excitación centrada en 314 nm se vuelve mas importante que la de 267nm. Uno de los trabajos pioneros en la luminiscencia de matrices vitreas de GeO_2 , es debido a L. Skuja (7), quien estudió los procesos luminiscentes en vidrios de baja concentración de GeO_2 (max 10% de GeO_2) obteniendo que la transición singulete- triplete ubicada sobre los 330 nm es aproximadamente 1000 veces menor en intensidad que la banda ubicada en 245nm; además determinó que los tiempos de vida media para transición $T_1 \rightarrow S_0$, bajo estas condiciones de concentración son del orden de $113\mu\text{s}$.

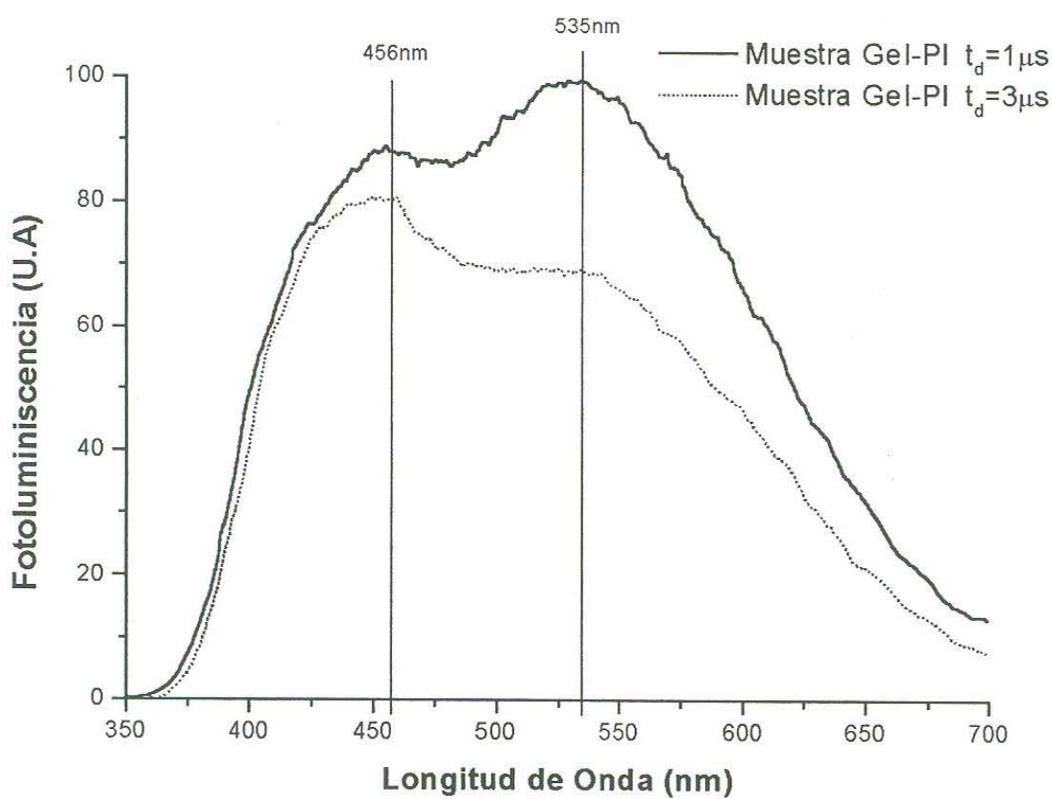


Fig 5.16: Tiempos resueltos para muestra GeI elaborada en crisol de PI

Estas discrepancias respecto a los resultados que se obtuvieron en este trabajo pueden ser explicada básicamente en la diferencia de concentración de GeO_2 . La alta concentración de germanio en nuestros vidrios permite una mayor la probabilidad de generar defectos ópticos

Ge_2^0 , de manera que la transición singulete \rightarrow triplete se vuelva mas permitida por las interacciones entre ellos (cap. III-Ref.5 y 11). Asi lo muestra la figura 5.13, donde la banda de excitación debida a la transición $S_0 \rightarrow T_1$ es más intensa para la muestra GeV. Por otra parte, el acortamiento de los tiempos de vida media de la muestra GeV respecto a la muestra GeI pueden explicarse en función de la compactación de la red vítrea (cap. III-Ref.11). En la tabla 5.4 se presentan los resultados de los tiempos de decaimiento correspondientes a las distintas emisiones presentes en ambos vidrios y además se incluye el índice de refracción de cada muestra.

MUESTRA	$\lambda_{em} = 385nm$	$\lambda_{em} = 435nm$	$\lambda_{em} = 530nm$	$n_d(589.3nm)$
GeI	$\tau = 3.7\mu s$	$\tau = 6.6\mu s$	$\tau = 2.1\mu s$	1.5590
GeV	$\tau = 2.5\mu s$	$\tau = 2.94\mu s$	X	1.6267

Tabla 5.4: Tiempos de decaimientos obtenidos para GeI y GeV

Vemos de la tabla 5.4 que la muestra GeV presenta un índice de refracción considerablemente mas grande que la muestra GeI, por lo que tenemos una estructura vítrea mas cerrada en GeV cuyo efecto sobre los centros ópticos luminiscentes es estimular en mayor medida las transiciones radiativas de estos centros. En las figuras 5.17 se presentan dos microfotografías de los vidrios GeI y GeV obtenidas por microscopía electrónica de transmisión revelando la microestructura de estos vidrios en forma cualitativa.

La microestructura exhibida por los vidrios GeI y GeV en la figura 5.17 revela una marcada diferencia. En ambas muestras aparece una fase esférica de mayor tamaño (aprox. 350nm) inmersa en otra fase de tipo goticular mucho mas pequeña y abundante que la primera, aunque en nuestro trabajo no pudimos establecer la composición de las fases en cuestión. Para el vidrio GeI las pequeñas fases goticulares presentan un avanzado grado de interconectividad mientras que la fase esférica esta casi ausente, por el contrario, en la muestra GeV la fase esférica es mucho mas abundante y presenta cierto grado de interconectividad. Lo anterior nos indica que, aunque la microestructura de ambos vidrios son sustancialmente diferentes, la forma de los espectros fotoluminiscentes son los mismos para ambas muestras (excepto por la banda en

530nm), por lo que aparentemente el efecto de la diferencia de microestructura entre ambos vidrios viene a reflejarse sobre los distintos tiempos de decaimiento (8).

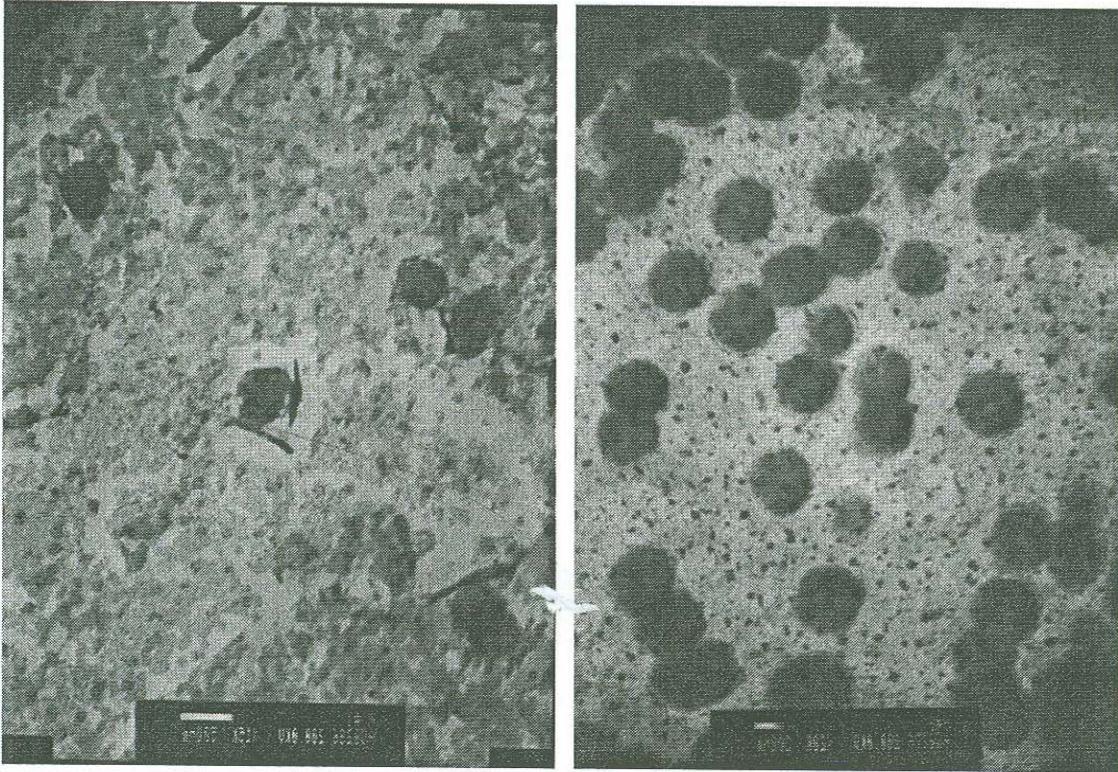


Fig. 5.17-A: Muestra GeI vista por MET Fig. 5.17-B: Muestra GeV vista por MET

Por otra parte, la emisión que se encuentra a tiempos cortos en la región de los 530nm no puede ser explicada en términos del centro óptico Ge_2^0 ni ha sido observada previamente y su origen no ha sido claramente ubicado. Para poder asociarle un posible origen se requiere realizar una serie de experimentos que están fuera del alcance del presente trabajo.

Finalmente, la emisión en la region de 600 a 900 nm (emisión IR) presentes en ambas muestras resulta mas intensa para la muestra GeI (ver fig 5.12), lo cual puede explicarse en función al gran contenido de los iones Na que propician una alta presencia de Oxígenos No Puente, precursores de los centros emisores NBOHC además la relación $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ es mucho menor para la GeI que para la GeV (ver tabla 5.3).

Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo se pueden resumir en lo siguiente:

- 1.- En el presente trabajo se fabricaron muestras del sistema ternario de óxidos $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ en el rango de altas concentraciones de germanio (33% al 83 % mol).
- 2.- Los resultados obtenidos por difracción de Rayos X nos indican que las muestras fabricadas son vidrios que no presentan fases cristalinas, excepto la muestra GeVI, la cual presenta una ligera presencia de cristales de GeO_2 con estructura hexagonal.
- 3.- Se determinaron los índices de refracción de la familia de vidrios de alto contenido en germanio observándose una tendencia a aumentar el índice de refracción con el incremento de la concentración del germanio. De igual forma, se determinó el número de Abbe para las muestras elaboradas permitiéndonos catalogar a estos vidrios como "vidrios ópticos ordinarios", dentro de la familia de vidrios Flint.
- 4.- Se estudiaron los procesos fotoluminiscentes bajo el régimen de excitación continua, para los sistemas extremos, es decir los de mayor y menor concentración de germanio. a partir de estos se determinó que ambos sistemas exhiben luminiscencia intrínseca en la región uv-vis-ir.
- 5.- La emisión infrarroja que se presenta en sistemas GeI ($30\text{Na}_2\text{O} - 30\text{GeO}_2 - 40\text{SiO}_2$ % mol) y GeV ($20\text{Na}_2\text{O} - 70\text{GeO}_2 - 10\text{SiO}_2$ % mol), es debido al defecto conocido como NBOHC (Centros de huecos de oxígenos no puente), ocasionado por la presencia de los iones Na^+ .
- 6.- El estudio de la luminiscencia mediante la técnica de espectroscopia de tiempos resueltos, reveló que la banda de emisión en la región UV-VIS, para la muestra GeV ($20\text{Na}_2\text{O} - 70\text{GeO}_2 - 10\text{SiO}_2$ %mol) está compuesta de dos bandas de emisión ubicadas en 387nm y 433nm, cuyos orígenes son, respectivamente, la recombinación de electrones con huecos inestables atrapados en torno al ión Al^{3+} y la transición del estado $T_1 \rightarrow S_0$ del defecto Ge_2^0 .
- 7.- De manera similar los estudios de la luminiscencia pulsada revelan que la emisión UV-Vis de la muestra GeI ($30\text{Na}_2\text{O} - 30\text{GeO}_2 - 40\text{SiO}_2$ %mol), es la superposición de tres bandas de emisión, localizadas en 389nm, 435m y 530nm. Los orígenes de las primeras 2

emisiones son los mismos observadas en la GeV, en cambio la emisión de 530 nm no ha sido reportada previamente y su origen por el momento no es claro y se requiere realizar un estudio más amplio para determinar su origen.

8.- Se determinaron los tiempos de decaimiento para las bandas luminiscentes ubicadas en 387nm y 433nm para la muestra GeV y en 389nm, 435nm y 530nm para la muestra GeI, siendo dichos tiempos más cortos para la primera muestra, imputándose dicho comportamiento al grado de compactación de la red vítrea y a su microestructura.

Trabajos a futuro

Finalmente, como trabajos a desarrollar en lo futuro, se sugiere:

a) Caracterizar la dinámica luminiscente del mismo sistema vítreo empleando la técnica de tiempos resueltos pero excitando ahora la transición directa $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ y la transición indirecta $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ del centro luminiscente Ge_2^0 , empleando luz láser pulsada de 5 eV. Esto nos permitirá tener el esquema completo de la dinámica luminiscente del centro Ge_2^0 y determinar su variación de acuerdo a la composición de la muestra.

b) Estudiar la luminiscencia por tiempos resueltos a bajas temperaturas de la banda de emisión a 385nm con el fin de corroborar el "quenched" de dicha luminiscencia y establecer una relación con el contenido de los iones Al^{3+} y Na^+ .

c) Caracterizar la luminiscencia por tiempos resueltos de muestras vítreas del sistema binario $SiO_2 - GeO_2$ y de vidrios puros de GeO_2 con el propósito de establecer como afecta la presencia de cada compuesto sobre la emisión del centro Ge_2^0 .

d) Analizar las separaciones de fases detectadas en los vidrios de esta tesis, con el objeto de conocer sus composiciones y establecer si son fases vítreas o cristalinas. Un posterior estudio de cátodo-luminiscencia sobre estas fases ya caracterizadas aportaría información enriquecedora a la discusión sobre si la luminiscencia de los iones d^{10} se debe a la presencia de dichos iones inmersos en fases cristalinas aisladas de la matriz o si es atribuible a los iones incorporados a la matriz vítrea.

e) Estudiar el fenómeno de la conversión de luz infrarroja a luz visible (Up-conversion) en esta composición ternaria. Se sabe que dopando el sistema binario $Na_2O - GeO_2$ con iones de tierras raras trivalentes (Er^{3+} y Eu^{3+}) es posible estimular este fenómeno. En particular al dopar con Er^{3+} se puede convertir luz de 805nm a luz en la región del verde.

T. 556

Bibliografía

Capítulo I

- (1) Robert H. Doremus. Glass Science. 2a Edición. Ed. John Wiley and sons. (1994). 352pp.
- (2) J. Zarzycki. Glasses and the vitreous state. Ed. Cambridge University Press. (1991). 505pp.
- (3) José Fernández Navaro. El Vidrio. 2a. Edición. Ed. Consejo Superior de Investigación Científica. Madrid. (1991).
- (4) Hans K. Pulker. Coatings on Glass. Ed. ElSevier. (1984). 484pp.
- (5) Alfred Margaryan and Michael A. Piliavin. Germanate Glass: Structure, spectroscopy and properties. Ed. Artech House. (1993). 245pp.
- (6) David R. Lide Editor. Handbook of Physica and Chemistry. 74a Edición. Ed. CSC Press. (1993).
- (7) Vladimir A. Kolesova and Marina A. Kalinina. Glasses and Solid Solutions in the $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ system. Phys. and Chem. of Glass. Vol. 1. (1975). pp.70-73.
- (8) W. H. Zachariasen. J. Am. Chem. Soc. 54. (1932). pp. 3841.

Capitulo II

- (1) Herbert Goldstein. Classical Mechanics. 2a. Edición. Ed. Addison-Wesley Pub. Co. (1980). 672 pp.
- (2) L. I. Shiff. Quantum Mechanics. 3a. Edición. Ed. McGraw-Hill. (1968).
- (3) D. L. Dexter. Theory of the optical properties of imperfections in nonmetals. Solid State Physics Vol(B) Academic Press. (1963).
- (4) Luis de la Peña. Introducción a la mecánica cuántica. 2a. Edición. Ed. FCA-UNAM. (1991). 831 pp.
- (5) Anne P. Thorne. Spectrophysics. Ed. Chapman and Hall and Science Paperbacks. (1974). 403 pp.

(6) John D. Jackson. Classical Electrodynamics. 3a. Edición. Ed. John Wiley and Sons. (1998). 832 pp.

(7) Baldassre Di Bartolo. Optical interactions in solids. Ed. John Wiley and Sons. (1968). 541pp.

(8) E. U. Condon and George. H. Shortley. The theory of atomic spectra. Ed. Cambridge at University Press. (1935). 460 pp.

(9) A. J. Decker. Solid State Physics. Ed. McMillan Student Ed. (1981).

(10) Clifford C. Klick and James H. Schulman. Luminiscence in Solids. Solid State Physics Vol. 5. Ed. Academic Press. (1962).

Capitulo III

(1) Robert A. Weeks. The Many Varieties of E'centers in SiO(2) glasses. J. Non-Cryst. Solids. 179. (1994) pp.1

(2) Linards Skuja. Optically active oxygen-deficiency- related centers in amorphous silicon dioxide. J. Non-Crystalline Solids. 239. (1998) pp.16-48

(3) Linards Skuja. Direct singlet-triplet optical absorption and luminescence excitation band of the twofold-coordinated silicon center. J. Non-Crystalline Solids. 167. (1994) pp.229-238.

(4) Hideo Hosono, Yoshihiro Abe, Donald L. Kinser, Robert A. Weeks, Kenichi Muta and Hiroshi Kawazoe. Nature and origin of the 5eV band in SiO(2):GeO(2) glasses. Physical Rev. B. 46. (1992) pp.11445

(5) V. B. Neustruev. Colour centers in germanosilicate glass and optical fibres. Phys. Condens. Matter. 6. (1994) pp.6901

(6) M. Gallagher and Ulf. Ostberg Spectroscopy of defects in germanium-doped silica glass. J. Appl. Phys. 74 (4). (1993) pp. 2771.

(7) Robert M. Atkins and V. Mizrahi. Observations of changes in UV absorption bands of single mode germanosilicate core optical fibres on writing and thermally erasing refractive index

gratings. Electronics Letters. Vol. 28. No. 18. (1992) pp. 1743.

(8)D. L. Williams, S. T. Davey, R. Kashyap, J. R. Armitage and B. J. Ainslie. Direct absorption band in photosensitive germanosilicate glass fibres. Electron. Lett. Vol. 28. (1992) pp. 369-371.

(9)R. M. Atkins. Measurement of the UV absorption spectrum of optical fibers. Opt. Lett. Vol. 17. (1992) pp. 469-471.

(10)Makoto Fujimaki, Yoshimichi Ohki and Hiroyuki Nishikawa. Energy states of Ge-doped SiO₂ glass estimated through absorption and photoluminescence. J. Appl. Phys. 81 (3). (1997) pp. 1042.

(11)Linards Skuja. Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO₂: a luminescence study. Journal of Non-Cryst. Sol. 149. (1992) pp. 77-95.

(12)Junji Nishii, Kohei Fukumi and Hiroshi Tamanaka. Photochemical reactions in GeO₂-SiO₂ glasses induced by UV irradiation. Physical Review B. Vol. 52 Num. 3. (1995) pp. 1661.

(13)M. J. Yuen Ultraviolet absorption studies of germanium silicate glasses. Applied Optics. Vol. 21 No. 1. (1982) pp. 136.

(14)S.N. Suchard. Spectroscopic constants for Diatomic molecules. Ed. Wiley. New York. (1975).

(15) Roger Araujo. Oxygen vacancies in silica and germania glasses. J. of Non-Cryst. Sol. 197. (1996) pp.164-169.

Capitulo IV

(1)H. Rawson: Inorganic glass-forming system. Ed. Academic Press. (1967).

(2)Akiyoshi Osaka Kasumaza Ariyoshi and Katsuaki Takahashi. Network structure of alkali germanosilicate glasses. J. of Non-Cryst. 83. (1986) pp. 335-343.

(3)Y.D. Yiannopoulos et. al. Properties and structure of germanate glass. Congreso

Internacional del vidrio. 1996.

(4)W. F. de Jong *Cristalografía general*. Ed. Aguilar. (1967). 333 pp.

(5)Robert Eisberg y Robert Resnick. *Física Cuántica*. Ed. Limusa. (1978) 833 pp.

(6)Bojorquez Cesar. *Estudio de Difracción de Rayos X de películas de CdTe:O tratadas térmicamente*. Tesis de Licenciatura en Física. (1994).

Capítulo V

(1)C.I. Ajuawa, A. Mayer and W. Zednick. Phases in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$ system. *Journal Amer. ceramic Soc.* 13. (1993) pp.1214-1217.

(2)H. Dowiedar. Density-structure correlations in $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses. *J. of Non-Crys. Solids.* 240. (1998) pp. 55-65.

(3)V. A. Kolesova and A. M. Kalinina. Glasses and solid solution in the $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ system. *Phys. Chem. of Glass.* Vol 1. (1975) pp 70-73.

(4)O. V. Mazurin, M. Stretlsina and T. P. Shvaiko-Shvaikoskaya. *Properties of glass and glass forming melts handbook*. Ed. Mir. Vol 2. Leningrado. (1975) pp 630-635.

(5)Linards Skuja, Hideo Hosono, M. Mizuguchi, B. Güttler and A. Silin. Site-selective study of the 1.8 eV luminescence band in glassy GeO_2 . *J. of Luminescence.* 87-89. (2000) pp. 699-701.

(6)P. J. Alonso, L. E. Halliburton, E. E. Kohnke and R. Bossoli. *J. Appl. Phys.* Vol 54. (1983). pp. 5369

(7)Linards Skuja and Anatholy N. Trhukin. *Phys. Status Solid. (a)* 84. (1984) pp. 1069

(8)S. E. Paje, J. Llopis, M. E. Zayas, E. Rivera, A. Clark and J. Ma. Rincón. *Photoluminescence in ZnO-CdO-SiO₂ glasses*. *Applied Physics A.* 54. (1992), pp. 239-243

(9)Raffaella Rollia and Adolfo Speghinid. Fluorescence line narrowing spectroscopy of Eu^{3+} doped sodium germanate glasses. *Materials Research Bulletin.* 35. (2000) pp : 1227 - 1234