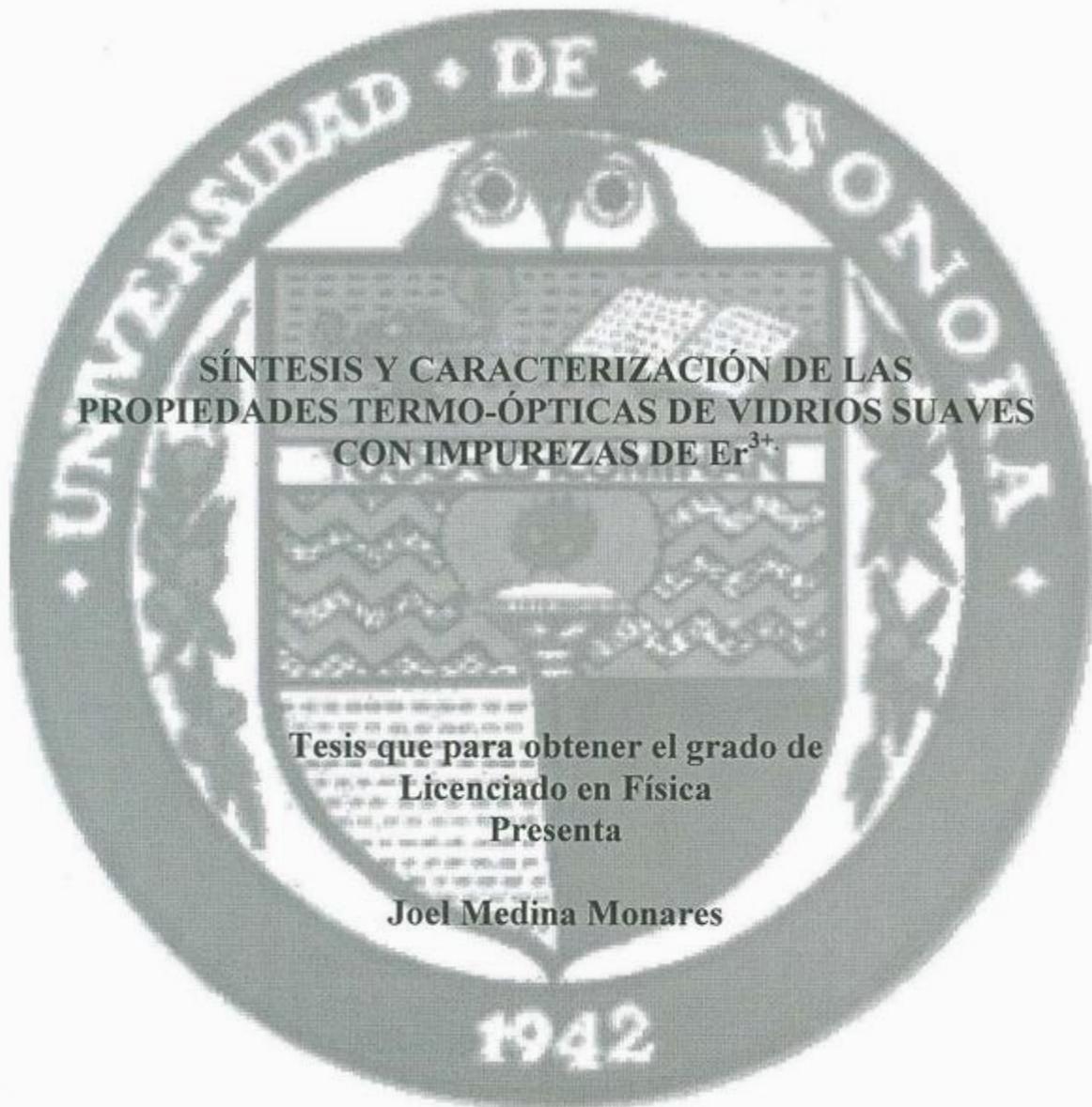


**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**Departamento de Física**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS  
PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE VIDRIOS SUAVES  
CON IMPUREZAS DE  $\text{Er}^{3+}$ .**

**Tesis que para obtener el grado de  
Licenciado en Física  
Presenta**

**Joel Medina Monares**

**Hermosillo, Sonora**

**Marzo de 2007**

# 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

*Al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos quien siempre mostró una total y completa disposición durante la elaboración del presente trabajo de tesis, que sin su valiosa colaboración simplemente no se hubiera realizado.*

*Al Dr. Santos Jesús Castillo por su valiosa asistencia y disponibilidad durante la elaboración de los materiales vítreos además de su supervisión.*

*A todas las personas que de alguna manera estuvieron relacionadas con este trabajo...*

*A mis Padres,  
Mis Hermanos  
Y al "Mano"*

## Índice

Introducción.....	4
Capítulo 1 Vidrios	
1.1 Vidrios.....	8
1.2 Descripción de Vitriificación.....	11
1.3 Ejemplos de sustancias Vitriificadas.....	12
1.4 Estructura de los Vidrios de Óxidos .....	13
1.5 Vidrios Sol-Gel.....	17
Capítulo 2 Propiedades de los Lantánidos Trivalentes	
2.1 Propiedades Generales.....	20
Capítulo 3 Conceptos Básicos de la Interacción Radiación-Materia	
3.1 Introducción.....	27
3.2 Tratamiento Clásico de la interacción Radiación Materia.....	27
3.3 Aproximación Semiclásica de la Interacción Radiación Materia.....	30
3.4 Modelo de Einstein para el Proceso de Absorción-Emisión de Radiación.....	33
3.5 Propiedades Generales de los Espectros de Absorción y de Los Sistemas Sólidos.....	38
Capítulo 4 Efectos Termo-Ópticos: Lente Térmica	
4.1 Lente Térmica.....	42
4.2 Comportamiento de la Distancia Focal de una Lente Térmica.....	46
4.3 Dependencia de la longitud de distancia focal $F(t)$ de $t_c$ .....	50
4.4 Detección del la lente térmica.....	51
Capítulo 5 Técnicas Experimentales.	
5.1 Técnicas Experimentales.....	54
Capítulo 6 Resultados.	
6.1 Resultados.....	58
Conclusiones.....	66
Bibliografía.....	67

## Introducción

La fotónica cubre una amplia gama de actividades relacionadas con el estudio de los fenómenos de interacción de la luz con materiales puros ó impurificados con átomos o moléculas, que actúan como centros ópticamente activos. En ella se estudian los procesos de emisión de luz, propagación, transmisión, deflexión, amplificación y su detección. La fotónica ha impulsado vertiginosamente la búsqueda de materiales que pueden tener una aplicación en tecnología; detectores de radiación, pantallas fluorescentes de color, filtros ópticos, convertidores de frecuencia óptica, como medios activos para láseres entonables en frecuencia, en dispositivos de opto-electrónica; medios transmisores de información, direccionadores y controladores opto-ópticos de radiación, memorias ópticas etc.

En este sentido, los materiales vítreos han llamado la atención en el campo de materiales ópticos debido a factores como: que pueden prepararse en diferentes formas y tamaños, poseen transparencia a la luz en amplio intervalo visible-IR y pueden aceptar concentraciones relativamente altas de iones contaminantes, sin introducir procesos de cristalización. En los últimos años la técnica de síntesis sol-gel ha sido el centro de atención debido a la ventaja que posee sobre las técnicas tradicionales de fabricar materiales de estado sólido, las cuales involucran generalmente procesos a alta temperatura. El proceso sol-gel es una técnica de baja temperatura y vía húmeda a través de reacciones químicas que permite obtener un sólido inorgánico, cerámicos o vítreos, de una alta pureza y homogeneidad y sobre todo bajo costo ofreciendo un alto grado de flexibilidad compositiva en la combinación de contaminantes como de componentes de la matriz.

Sus propiedades pueden ser modificadas ya sea variando las condiciones de síntesis, tratamientos térmicos, o incorporando materiales orgánicos e inorgánicos. Se pueden fabricar de formas geométricas diversas, ya sea en monolitos, películas delgadas o polvos. Las bajas temperaturas del proceso permiten la introducción de impurezas orgánicas luminiscentes en el gel, que no se pueden incorporar en matrices sólidas convencionales como cristales y vidrios. La técnica sol-gel es un proceso ideal para la

fabricación de dispositivos ópticos integrados como guías de onda, amplificadores láser, así como nuevos fósforos eficientes para las fuentes de los dispositivos de exhibiciones del panel plano, de la lámpara fluorescente libre de mercurio, centelladores, convertidores pasivos de los dispositivos o amplificadores ópticos.

En este sentido, recientemente se reportó la posibilidad de inducir cambios del índice de refracción en matrices vítreas sol-gel con impurezas de compuestos orgánicos y metálicas al ser expuestas a luz visible coherente. Los cambios observados en el índice de refracción en los vidrios sol-gel con impurezas de diácido de tetrafenilporfirina,  $H_4TPP_2^+$ , son de carácter transitorio y permanente. Los autores identifican que el mecanismo precursor el cambio en el índice de refracción transitorio es de origen térmico y está relacionado con el efecto de "Lente Térmica", el cual se debe al calor depositado en el material producto del corrimiento de Stokes, entre la energía absorbida y la re-emitida por el material, es decir, por los decaimientos no radiativos entre los niveles de energía de los átomos o moléculas involucrados en los procesos de absorción-emisión, observados en estos sistemas. El cambio permanente asociado no es un efecto térmico directo o un resultado de cualquier inestabilidad óptica de las impurezas orgánicas, más bien es asociado a la densificación local termo-inducida en la matriz vítrea.

Este resultado abre la posibilidad de estudiar sistemas vítreos sol-gel, que puedan tener una mayor eficiencia en los cambios de índice de refracción tanto transitorios como en los permanentes.

Es por esta razón que se planteó estudiar las propiedades optotérmicas de matrices vítreas sol-gel con impurezas de erbio. La selección específica de erbio en el desarrollo de esta tesis está basada en que este ión de las Tierras Raras, en principio, absorbe en la región correspondiente a los 488 nm que también es la longitud de onda con la cual es iluminada la muestra, permitiendo de esta manera una interpretación en forma completa de las transferencias de energía presentes en este ión, respecto a la red vítrea que lo contiene.

Este escrito se presenta en 6 capítulos, que explican en forma consecutiva la intención del presente trabajo, las motivaciones, las ideas concernientes, los métodos de obtención de datos, resultados, etc. En el primer capítulo se abordan en forma breve la

historia del vidrio, los acontecimientos que marcaron su producción y distribución a las formas equiparables a la actualidad, las características necesarias que debe presentar un material para su vitrificación, materiales que pueden ser vitrificables, la estructura molecular de vidrios y cristales y la diferenciación existente en dichos materiales, también se incluye información concerniente a la técnica de sol-gel utilizada para preparar materiales cerámicos inorgánicos a partir de monómeros precursores, como también la reseña histórica del mismo proceso y las reacciones involucradas en la evolución de las redes que forman los vidrios sol-gel. En el Capítulo consecutivo, se mencionan las características de los dos grupos de elementos de tierras raras (Lantánidos y Actínidos) como sus configuraciones electrónicas, energías de ionización y su distribución en la corteza terrestre, además de una detallada revisión de las propiedades ópticas de los Lantánidos Trivalentes, sus correspondientes reglas de selección y diagramas energéticos. En el Capítulo 3 se abordan las generalidades de la interacción de la radiación con la materia, tanto en su parte semiclásica que resulta en cierto modo incompleto para las finalidades de este trabajo como el modelo de Einstein para el proceso de absorción-emisión de radiación en el cual se describen procesos más complejos de la interacción de la radiación con la materia tomando en cuenta detalles como las variables de las cuales depende la intensidad de la línea espectral, tomando en cuenta también la emisión espontánea que debe ser incluida para comprender correctamente y de manera global los procesos de absorción-emisión de un sistema atómico interactuando con un campo electromagnético. Se incluye también en este capítulo la interpretación cualitativa del diagrama configuracional que modela las principales características de los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos. En el cuarto capítulo se contemplan los diversos procesos que son involucrados en el efecto de lente térmica. Las características presentes en un haz Gaussiano, el depósito de energía en los materiales donde se hace incidir el haz contaminado con erbio  $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$  que posteriormente produce una variación de manera muy característica debido a la distribución Gaussiana del haz. También se revisa la importancia de la distancia focal y de los demás parámetros involucrados en el proceso de lente térmica como el semiancho del haz, la potencia del láser, los coeficientes de absorción y reabsorción relacionados, la conductividad térmica del material, entre otros. En el Capítulo 5 se exponen las técnicas experimentales, se hacen observaciones referentes a las transferencias energéticas y a la deformación de los vidrios con

diferentes concentraciones debido a la absorción característica del Erblio como dopante en dichos vidrios preparados mediante el método de sol-gel, se presenta el arreglo experimental en el cual se llevaron a cabo todas las mediciones y que permitió obtener los datos esperados, también se incluyen comparaciones de la energía depositada en las muestras en relación a su concentración. Finalmente el Capítulo 6 abarca lo concerniente a resultados, donde se confirma que hay una transferencia de tipo no radiativa dentro del vidrio preparado mediante la técnica sol-gel ya que al comparar los espectros de absorción y de emisión del vidrio dopado con Erblio al 5% hay una concordancia de los máximos de absorción y los mínimos de emisión, una propuesta muy razonable sería la transferencia de tipo no radiativa de los iones activos de erblio, los cuales absorben en 488nm y emiten donde el material vítreo presenta una mayor absorción, en forma adicional se presenta la tabla que contiene los datos que incluyen los valores de los parámetros en interés.

# CAPÍTULO 1

## 1.1 Vidrios

Vidrio es el término que se usa generalmente para denotar a cierto tipo de materiales con características específicas; la apariencia de este material es translúcida, de variados colores y algunas veces transparentes, no presentan un arreglo cristalino; es decir, que su estructura no tiene una periodicidad entre sus constituyentes. Comúnmente se obtienen por el enfriamiento drástico de un líquido que usualmente es el producto de la fusión de compuestos inorgánicos evitando de esta forma la cristalización.

Los vidrios conocidos generalmente se hacen en un reactor de fusión, donde se calienta una mezcla que la mayoría de las veces consiste en arena silícea y óxidos secos pulverizados o granulados. En el proceso de fusión se forma un líquido viscoso y la mezcla se hace transparente y homogénea, esto ocurre a temperaturas mayores a 1000° C. Al retirarlo del reactor, el material adquiere una rigidez que permite su manipulación. Controlando la temperatura de enfriamiento, se evita la desvitrificación o cristalización.

No se sabe con certeza cuándo se comenzaron a preparar los primeros vidrios artificialmente, podría ser sin embargo, hace unos 4500 años en Asia Menor y en Egipto. Los primeros vidrios fabricados por el hombre, fueron utilizados como recipientes, principalmente para ungüentos y como pequeños vasos. Los vidrios transparentes eran muy escasos y siempre tenían pequeñas burbujas de aire en el interior producidas por la insuficiencia de temperatura durante el fundido. La manera rudimentaria en que se alcanzaban las temperaturas para formar los vidrios en esos tiempos limitó su fabricación.

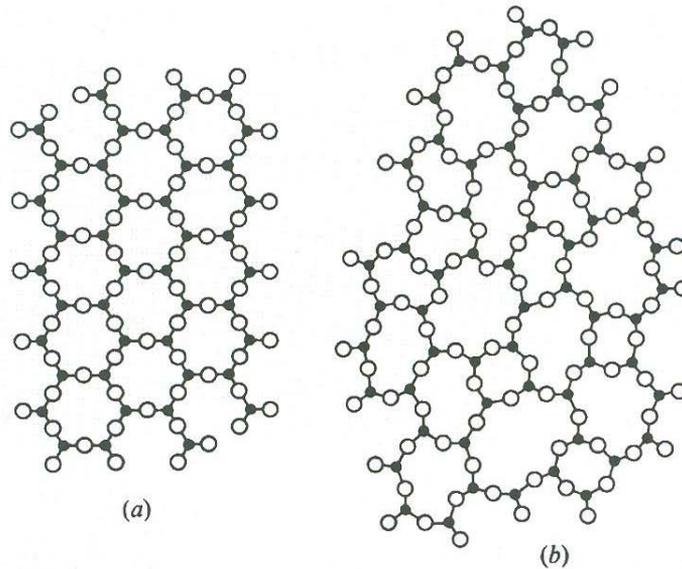


Fig. (1.1) se muestra a) la estructura molecular de un Cristal y b) la de un material Vítreo.

Con la invención del vidrio soplado, lo cual se presume que ocurrió con el comienzo de la era Cristiana, los materiales vítreos dejaron de ser objetos decorativos y suntuosos y tuvieron aplicaciones más útiles. 100 años después de la era Cristiana en Alejandría, se obtuvieron vidrios transparentes por la adición de óxido de manganeso a la fase líquida de la mezcla vítreo durante el proceso de fundido. En el mundo Islámico, además de objetos decorativos se fabricaron vidrios con gran precisión para pesar alrededor del año 780 AD. Durante la Era de las Cruzadas y después de la caída del Imperio Oriental, en los principios del siglo XI, Venecia llegó a ser famoso por la manufactura del vidrio, ya que llegaron a fabricar excelentes vidrios con acabado detallado y una gran variedad de colores que lograron con la incorporación de óxidos en la mezcla de la fusión. La era donde la fabricación de vidrios en Venecia tuvo su mayor auge fue cuando se lograron producir vidrios con extraordinaria pureza, pero no terminó ahí; se produjeron espejos con superficies de mercurio alrededor de 1369. La manufactura de los vidrios se extendió de Venecia a muchos otros países Europeos en los siglos venideros y el desarrollo de los vidrios fue ahora más rápido.

En 1600 surgió el arte del vidrio cortado y fueron creados una gran variedad de hermosos objetos mediante esta técnica. El vidrio gris (con plomo) que se obtiene por el de óxido de plomo que se le agrega, fue inventado en 1675, tenía un índice de refracción y un poder de dispersión más altos que la mayoría de los demás vidrios conocidos. La invención del vidrio de oro-rubí y la creación de un proceso comercial para la producción de tales vidrios ocurrió alrededor de 1680. El Progreso en la manufactura de los vidrios durante el siglo IXX se debió al uso de materiales de alta pureza y a la construcción y mejoramiento de los hornos de fundido. (1)

Nuevos tipos de vidrios, conocidos como vidrios ópticos fueron creados en las fábricas de vidrio en Alemania, Inglaterra y Francia. Comparados con los vidrios ordinarios, los vidrios ópticos no contaban con imperfecciones físicas y tenían un amplio rango de índice de refracción e índice de dispersión. Importantes estudios de las propiedades de los vidrios como función de su composición fueron desarrollados principalmente en Alemania en 1890. La manufactura de los vidrios durante el siglo XX estuvo orientada hacia la industrialización de su producción. Al principio de la década de los 60's surgió una nueva y poderosa tecnología: el proceso de Float Glass, llegó a ser muy famoso y en forma extensiva reemplazó a las técnicas vigentes en ese entonces, este método fue desarrollado en Inglaterra por Pilkington Brothers Ltd. Con los procesos de fundido y compresión completamente mecanizados. El proceso manual fue reemplazado paso por paso por máquinas, hasta ser un proceso en plantas automatizadas controlado por computadoras en los tiempos actuales. (1)

## 1.2 Descripción de vitrificación.

Durante el proceso de fundido, la gran mayoría de los elementos y componentes minerales forman líquidos, con viscosidad relativamente baja, esto es, del orden de centésimas de poises. Al ocurrir el enfriado, tales líquidos se solidifican rápidamente a su correspondiente punto de solidificación siempre y cuando la disminución de la temperatura sea lo suficientemente drástica. Al sobreenfriar el producto líquido obtenido mediante el fundido, existe la probabilidad de que no se pueda mantener la temperatura correcta para la vitrificación y entonces ocurre, inevitablemente la cristalización en dicho proceso.

Hay, sin embargo, sustancias para las cuales mientras se encuentran en estado líquido producido por el calentamiento obtienen una viscosidad muy alta ( $10^5 - 10^7$  dPa). Si tal líquido se mantiene a una temperatura ligeramente menor a la necesaria para solidificarse, tendrá una tendencia a cristalizarse lentamente debido a que la fase cristalina es termodinámicamente más estable que la de los líquidos. Un enfriado continuo, comenzando desde una temperatura mucho mayor a la temperatura de solidificación, podría o no cristalizar la muestra, todo depende de la velocidad con que se enfría la muestra. Para un enfriamiento lento se tendrán amplias probabilidades para la cristalización parcial, pero estas disminuyen dramáticamente si el descenso de la temperatura es muy rápido. Durante este proceso se observa que la viscosidad de la muestra aumenta a medida que la temperatura desciende, al final la viscosidad llega a ser tan alta que la muestra presenta características de un sólido. Cuando un líquido se solidifica de esta manera, sin cristalizarse, se dice que formó un vidrio. (1)

Dado que las dos fases (cristalina y vítrea) se forman a base de los mismos componentes, es común esperar que las estructuras de los dos estados sean similares. Lo que nos muestra la difracción de rayos X es que los vidrios tienen un espectro de difracción que consta de unos anillos difusos, mientras que los cristales poseen un espectro formado por anillos definidos por líneas discretas.

Así como los líquidos, los vidrios poseen una estructura desordenada, carente de orden a largo alcance. Esto es, en un vidrio no hay un arreglo regular que le proporcione a la red vítrea una distribución uniforme sobre distancias largas causado por la repetición de sus componentes básicos (celdas unitarias) lo cual es propio de un cristal.

### 1.3. Ejemplos de sustancias vitrificadas.

La formación de un vidrio no es un fenómeno que se presente frecuentemente, pero puede ocurrir en muchos diferentes tipos de materiales, de los cuales haremos una revisión rápida. (1)

- 1) *Elementos*. Los únicos elementos para los cuales la vitrificación es posible son los de los grupos V y VI de la tabla periódica: fósforo, sulfuro y selenio.
- 2) *Óxidos*. Los óxidos  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_3$  y  $SbO_3$  pueden adquirir el estado vítreo. El silicio,  $SiO_2$  es el ejemplo típico de un óxido vitrificado fácilmente.
- 3) *Calcógenos*. Son vitrificaciones formadas por un material binario: un elemento del grupo 16 de la tabla periódica (grupo del oxígeno) mas un elemento más electronegativo (grupos 14 y 15), este último frecuentemente introducido en forma de impureza.
- 4) *Haluros*. Los únicos haluros (compuesto binario formado por un átomo halógeno y otro con menor electronegatividad que los halógenos) que forman vidrios son  $BeF_2$  y  $ZnCl_2$ .
- 5) *Sales Fundidas*. Ciertas mezclas de nitratos como  $KNO_3 - Ca(NO_3)_2$  y carbonatos como  $KNO_3 - MgCO_3$  y muchos sistemas binarios y terciarios de fosfatos.
- 6) *Soluciones acuosas de sales, ácidos y bases*. La formación de sales es muy frecuente para  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $LiCl$ , etc. En soluciones acuosas concentradas.
- 7) *Compuestos orgánicos*. Simples compuestos como metanol, etanol, glicerol, glucosa, tolueno, 3-metil hexano, etc, pueden ser citados.

- 8) *Polímeros orgánicos*. Se pueden mencionar un amplio número de compuestos macromoleculares, por ejemplo, polietileno, cloruro polivinilo, poliestireno, etc. Forman “vidrios orgánicos”.
- 9) *Metales*. Algunas aleaciones metálicas han sido vitrificadas. Los vidrios metálicos pueden ser clasificados en dos grupos principales.
- i) Aleaciones metal-metaloide: Pd-Si; Fe-B; Fe-Ni-P-B.
  - ii) Aleaciones metal-metal: Ni-Nb; Cu-Zn.

### 1.4. Estructura de los vidrios de Óxidos

W. H. Zachariasen fue el primer investigador en clasificar la estructura de los vidrios de óxidos (alrededor de los años treinta). 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(2). 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 imagen y gráfica en Fig. 1.2) tanto en su forma vítrea como en cristobalita obteniéndose los resultados señalados abajo.

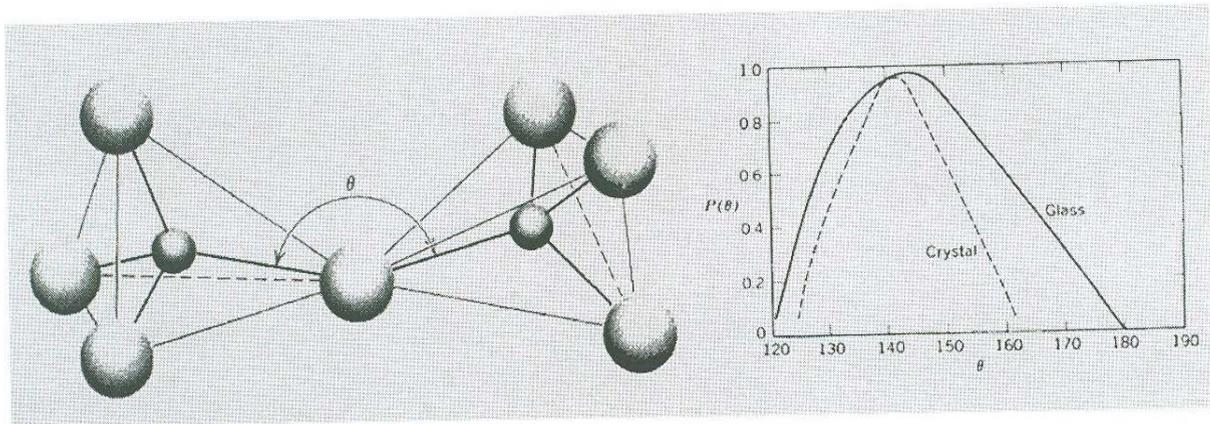


Figura 1.2

De la gráfica se observa que el rango de la distribución para el vidrio abarca de  $120^\circ$  a los  $180^\circ$ , centrada en  $145^\circ$ , siendo dicho rango más ancho que en la cristobalita lo que redundará a su vez en una variación en la distancia del enlace Si-Si para la sílice vítrea, con valor más probable de  $3.00 \text{ \AA}$ . En contraparte se obtiene que las distancias Si-O ( $1.60 \text{ \AA}$ ) 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 notación 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  $\text{GeO}_2$  se tiene que la distribución del ángulo Ge-O-Ge está comprendido entre  $135^\circ$  y  $152^\circ$  con distancias de enlaces Ge-O y Ge-Ge de  $1.70 \text{ \AA}$  y  $3.00 \text{ \AA}$  respectivamente (4).

Así una red aleatoria continua (CRN por sus siglas en inglés) como la mostrada en la figura 1.3b, puede ser creada por la variación de los ángulos de enlace y una rotación en el ángulo entre los poliedros vecinos (ángulo dihedral) (3). Zachariasen establece 4 reglas para la formación vítrea (5):

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:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; donde los vidrios  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  basan su estructura en unidades triangulares  $[\text{RO}_3]$  y los óxidos de cationes pentavalentes como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , así como los cationes tetravalentes  $\text{SiO}_2$  y  $\text{GeO}_2$  forman vidrio al coordinarse en tetraedros  $[\text{RO}_4]$ , donde solamente el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no produce vidrio por sí solo.

Más adelante Zachariasen replantea 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.

Lo anterior 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 remplazarlos de una forma isomórfica, tal como sucede con la sustitución del  $\text{Si}^{+4}$  por el  $\text{Ge}^{+4}$  en los vidrios de aluminosilicato (3).

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.

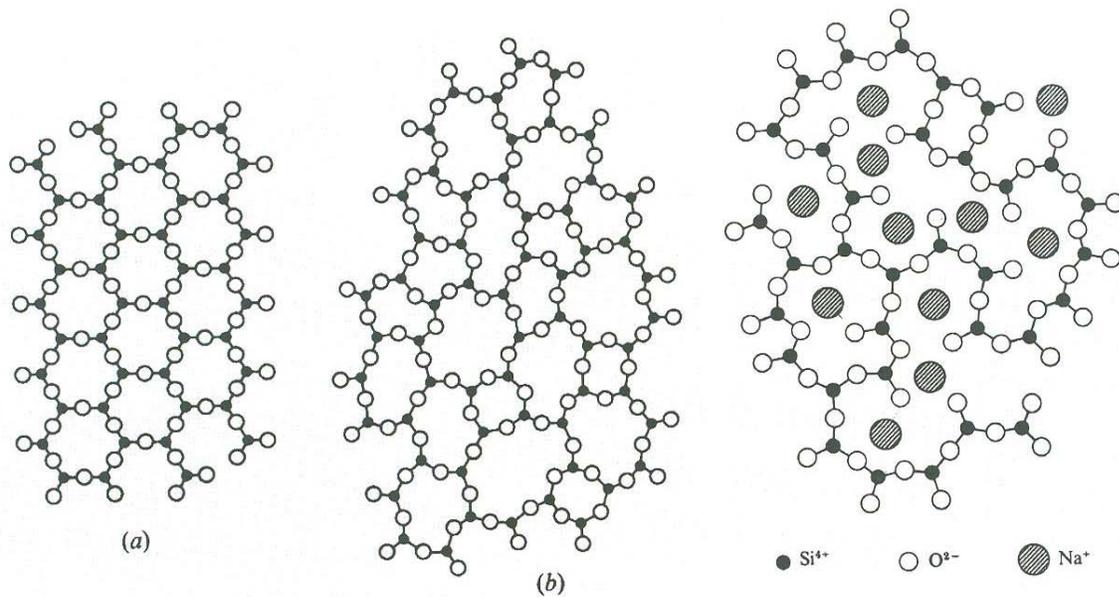


Fig.1.3. Arreglos del Si coordinado por 4 oxígenos  $[SiO_4]$ . Representación bidimensional en a) arreglo cristalino, b) Vidrio de  $SiO_2$  (CRN), c) Vidrio  $SiO_2 - Na_2O$  (CRN depolimerizada).

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 (2). 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.

## 1.5. VIDRIOS SOL-GEL

El primer metal óxido alcalino fue preparado a base de  $\text{SiCl}_4$  y alcohol por J.J. Eebelmen, quien descubrió que la mezcla de estos componentes gelaba ante la exposición a la atmósfera, sin embargo, sólo los químicos demostraron interés hacia estos materiales por casi un siglo, pero finalmente en la década de los 30's, W. Geffcken y E. Berger, descubrieron que los óxidos alcalinos podían ser usados en la preparación de películas de óxido. Este proceso fue desarrollado por Scoth Glass Company en Alemania.

T. Graham mostró que el agua en el gel de sílice puede ser reemplazado por solventes orgánicos basándose en la teoría de que el gel consiste en una red sólida con porosidad continua. La estructura de en forma de red de los geles de silicio fue aceptada totalmente en el periodo de 1930, gracias a C.B. Hurd quien demostró que estos consistían en un esqueleto polimérico de ácido de silicio encerrando a una fase líquida continua. El proceso de secado superficial para formar los aerogeles fue inventado por S.S. Kistler en 1932, quien estuvo interesado en demostrar la existencia de un esqueleto sólido en el interior del gel.

Cerca de ese periodo, los mineralogistas se interesaron en el proceso de sol-gel para la preparación de polvos homogéneos y después la técnica se popularizó en la comunidad de quienes preparaban materiales cerámicos gracias a R. Roy. Este trabajo, sin embargo, no estaba orientado hacia la comprensión de los mecanismos de reacción en el proceso de gelación, ni a la preparación de materiales. Era un trabajo mucho más sofisticado; estaba encaminado hacia la industria del combustible para generar energía nuclear pero fue publicado después por R.M. Dell y J.L. Woodhead. La meta de este trabajo era fabricar pequeñas esferas (decenas de micras de diámetro) de óxidos radioactivos que se colocarían en las celdas de los reactores nucleares. La ventaja del proceso sol-gel era que evitaba la formación de polvos venenosos, como los que se producen en la preparación de cerámicas convencionales y que se facilitó la formación de esferas.

La industria de la cerámica comenzó a mostrar interés en el proceso sol-gel en la segunda mitad de los sesenta y a principios de los setentas. Se controló la hidrólisis y la condensación de óxidos alcalinos para la preparación de vidrios multicompuestos en 1972. Las fibras cerámicas fueron hechas de precursores metal-orgánicos en forma comercial para varias compañías en 1974. (6)

La técnica se usa para producir una variedad de redes inorgánicas a base de monómeros precursores como el silicio o alcóxidos. A través de este proceso se pueden sintetizar materiales homogéneos con propiedades deseables de dureza, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad controlada y resistencia térmica, pueden ser producidos a temperatura ambiente a diferencia de las altas temperaturas que se necesitan alcanzar para obtener los vidrios convencionales. Tal como su nombre lo menciona, el proceso sol-gel involucra la evolución de redes inorgánicas por la formación de una suspensión coloidal y el proceso de gelación de la solución para formar una red en una fase líquida continua (6).

Los alcóxidos metálicos más usados son los silicatos tales como el Tetrametilortosilicato (TMOS) y el Tetraetilortosilicato (TEOS). Siendo los grupos alcóxidos más popularmente involucrados en este proceso por su alta reactividad con el agua.

El proceso sol-gel involucra tres reacciones: la hidrólisis, la condensación del alcohol y la condensación del agua, el esquema general se muestra en la figura (1.4). Sin embargo, las características y propiedades de una red de sol-gel particular están relacionadas con el número de factores que intervienen en la velocidad de la hidrólisis y las reacciones de condensación, tales como el pH, la temperatura y el tiempo de reacción, las concentraciones de los reactivos, naturaleza del catalizador y concentración, la proporción molar  $H_2O/Si$  y el secado. De modo que al controlar estos factores es posible variar en una amplia gama la estructura y las propiedades de los productos inorgánicos obtenidos mediante el proceso sol-gel.

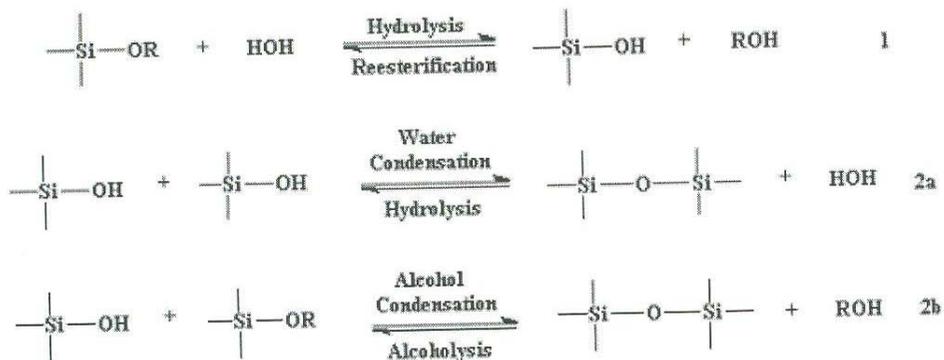


Fig. 1.4. Reacciones involucradas en el proceso Sol-Gel.

En la reacción de hidrólisis (ecuación 1), al añadir agua, el grupo alcóxido (OR) es reemplazado por el grupo hidroxilo (OH). Enseguida ocurren las reacciones de condensación (2a y 2b), involucran que los grupos Silanol (Si-OH) producen uniones (Si-O-Si) más los productos arbitrarios de agua y alcohol. La mayoría de las veces la condensación comienza antes de que la hidrólisis se haya llevado a cabo. Sin embargo, bajo algunas condiciones, tales como el pH, el parámetro  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ , el radio molar (R), y los catalizadores pueden forzar la realización de la hidrólisis antes de que la condensación comience.

Adicionalmente, ya que al agua y los alcóxidos son inmiscibles, se utiliza un solvente en común que es el alcohol. Con la presencia de este agente homogeneizante (alcohol) se facilita la hidrólisis. A medida que aumenta el número de uniones de silicatos, las moléculas individuales se unen mediante un puente y todas unidas se agregan a la solución. Cuando las partículas sol están juntas, o se entrelazan formando una red, se dice que el gel se ha formado. Durante el secado, las sustancias volátiles atrapadas son dentro de la red tienden a salir y entonces la estructura sólida formada por las redes tiende a encogerse en medida de qué tanta condensación que haya ocurrido.

## CAPÍTULO 2 PROPIEDADES DE LOS LANTÁNIDOS TRIVELENTES

### 2.1 PROPIEDADES GENERALES

Las tierras raras (TR) forman un grupo de 28 elementos químicos que muestran propiedades muy singulares derivadas de su configuración electrónica. Los elementos TR se agrupan de acuerdo a su número atómico en dos series: Lantánidos y los Actínidos. Históricamente a los lantánidos se les ha llamado “Tierras raras” debido a que originalmente se creía que estos elementos estaban distribuidos en la corteza terrestre en forma esporádica. Aunque realmente existe cierta abundancia de ellos en la naturaleza (Tabla 2.1). Siendo sólo unos cuantos minerales, la mayor parte corresponde a metales y esta mayoría está formada por Tierras raras. Su química es única y se han tenido muchas dificultades para hacer la separación. Este comportamiento está relacionado con su configuración electrónica, las tierras raras están caracterizadas por el llenado progresivo de las capas 4f ó 5f de su configuración electrónica; lo cual los divide en dos grupos, cada uno de catorce elementos, siendo los Lantánidos y los Actínidos. La serie de los Lantánidos está asociado con el llenado de la capa 4f, comienza con el Cerio ( $Z=58$ ) y termina con el Lutecio ( $Z=71$ ), mientras que la de los Actínidos se relaciona con el llenado de la capa 5f comienza con el Torio ( $Z=90$ ) y termina con el Laurencio ( $Z=103$ ).

Los elementos pertenecientes al grupo de los Lantánidos se agrupan de acuerdo a su número atómico que va desde  $Z=58$  que pertenece al Cerio, hasta el Lutecio con  $Z=71$ . Los Lantánidos presentan una configuración electrónica igual a la del Xenón con dos o tres electrones externos, adicionando en forma consecutiva la capa 4f según el número de electrones respectivamente.

Los elementos pertenecientes al grupo de los Lantánidos, se ionizan removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve el electrón de la capa  $6s^2$ . En la segunda etapa de ionización, se remueve el último electrón de la capa  $6s^2$  y para la forma trivalente se ioniza uno de los electrones de la capa 4f en forma consecutiva para cada Lantánido (1).

Símbolo	Número Atómico	Abundancia g/Ton.	Símbolo	Número Atómico	Abundancia g/Ton.
Sc	21	5.0	Be	4	6.0
Y	39	28.1	B	5	3.0
La	57	18.3	N	7	46.3
Ce	58	461	Co	27	23.0
Pr	59	5.53	Cu	27	70.
Nd	60	23.9	Ga	31	15.0
Pm	61	0.0	Ge	32	70.0
Sm	62	6.47	As	33	5.0
Eu	63	1.06	Br	35	1.62
Gd	64	6.36	Mo	42	15.0
Tb	65	0.91	Ag	47	0.10
Dy	66	4.47	Cd	48	0.15
Ho	67	1.15	Sn	50	40.0
Er	68	2.47	Sb	51	1.0
Tm	69	0.20	I	53	0.10
Yb	70	2.66	Pb	82	16.0
Lu	71	0.75	Bi	83	0.20

Tabla 2.1 Distribución de los Elementos de Tierras Raras en la corteza Terrestre.

Los iones lantánidos presentan el efecto de contracción, el cual consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de ionización. La contracción de las funciones de onda de los estados 4f provoca que estos orbitales se encuentren “protegidos” de las interacciones con “fuerzas exteriores” por los electrones de los orbitales externos  $5s^2$  y  $5p^6$ . Por esta razón las propiedades ópticas de los iones  $TR^{3+}$  son ligeramente afectadas por los alrededores y para un ión dado permanecen prácticamente invariables cuando son incorporados como impurezas en todos sus compuestos. La tabla 2.2 muestra la configuración electrónica para los átomos lantánidos en las distintas etapas de ionización (1).

El estado característico de todos los lantánidos es el trivalente formando generalmente óxidos del tipo  $TR_2O_3$ , aunque algunos son estables con valencia +4, tal es el caso del cerio, praseodimio y terbio. Por otra parte, los primeros trabajos acerca de las propiedades ópticas de los lantánidos trivalentes son debidos a J. Becquerel (1929), quien observó a bajas temperaturas que las sales de las tierras raras manifestaban

propiedades espectroscópicas, encontrando que los espectros de absorción de estas sales se resolvían a bajas temperaturas en numerosas bandas angostas.

Para comprender el origen de tales transiciones, H. Berthe y H.A. Kramers desarrollaron las bases teóricas para la interpretación de estos espectros en términos de la Teoría del Campo Cristalino, en el cual se toma en cuenta el efecto de la “red” sobre los iones de  $TR^{3+}$  en términos del potencial electrostático creado por los iones más próximos al ión impureza  $TR^{3+}$ .

Número Atómico	Nombre	Símbolo	Átomo	Ión $TR^{3+}$
58	Cerio	Ce	$4f^2 5p^6 6s^2$	$4f^1$
59	Praseodimio	Pr	$4f^3 5p^6 6s^2$	$4f^2$
60	Neodimio	Nd	$4f^4 5p^6 6s^2$	$4f^3$
61	Promecio	Pm	$4f^5 5p^6 6s^2$	$4f^4$
62	Samario	Sm	$4f^6 5p^6 6s^2$	$4f^5$
63	Europio	Eu	$4f^7 5p^6 6s^2$	$4f^6$
64	Gadolinio	Gd	$4f^8 5p^6 6s^2$	$4f^7$
65	Terbio	Tb	$4f^9 5p^6 6s^2$	$4f^8$
66	Disproso	Dy	$4f^{10} 5p^6 6s^2$	$4f^9$
67	Holmio	Ho	$4f^{11} 5p^6 6s^2$	$4f^{10}$
68	Erbio	Er	$4f^{12} 5p^6 6s^2$	$4f^{11}$
69	Tulio	Tm	$4f^{13} 5p^6 6s^2$	$4f^{12}$
70	Iterbio	Yb	$4f^{14} 5p^6 6s^2$	$4f^{13}$
71	Lutecio	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$

Tabla. 2.2. Configuración electrónica para los Lantánidos para sus Correspondientes etapas de ionización.

J.H. Van Veleck (1937) sugirió que las transiciones observadas inicialmente por J. Becquerel se presentan entre estados 4f de su configuración electrónica y son debidos a un mecanismo dipolar eléctrico forzado. Para el caso de ión libre, las transiciones intraconfiguracionales son prohibidas debido a las reglas de selección de Laporte, ya que el estado inicial y el final tienen la misma paridad. Van Veleck propuso que tales transiciones se vuelven permitidas cuando el ión lantánido es incorporado a un sistema sólido cristalino, debido a las interacciones con el campo eléctrico producido por los iones de la red que lo rodean.

Los lantánidos trivalentes poseen propiedades ópticas generales que los distinguen de los demás iones cuando son incorporados a matrices sólidas. Algunas de estas características son: que las transiciones intraconfiguracionales se llevan a cabo en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético; las bandas de absorción y de emisión asociadas a dichas transiciones son muy estrechas y sus posiciones son poco sensibles a la red que los contiene, las vidas medias son relativamente largas; sus intensidades relativas de emisión varían fuertemente debido a ciertas reglas de selección que se estiman en los "branching ratio", definido como la razón de una transición radiativa específica desde un nivel dado entre la suma de todas las transiciones radiativas desde ese nivel; la alta densidad de niveles de energía que poseen hacen que presenten absorciones y excitaciones en un amplio rango del espectro electromagnético, la figura (2.4) muestra el diagrama de niveles de energía para los lantánidos trivalentes(1).

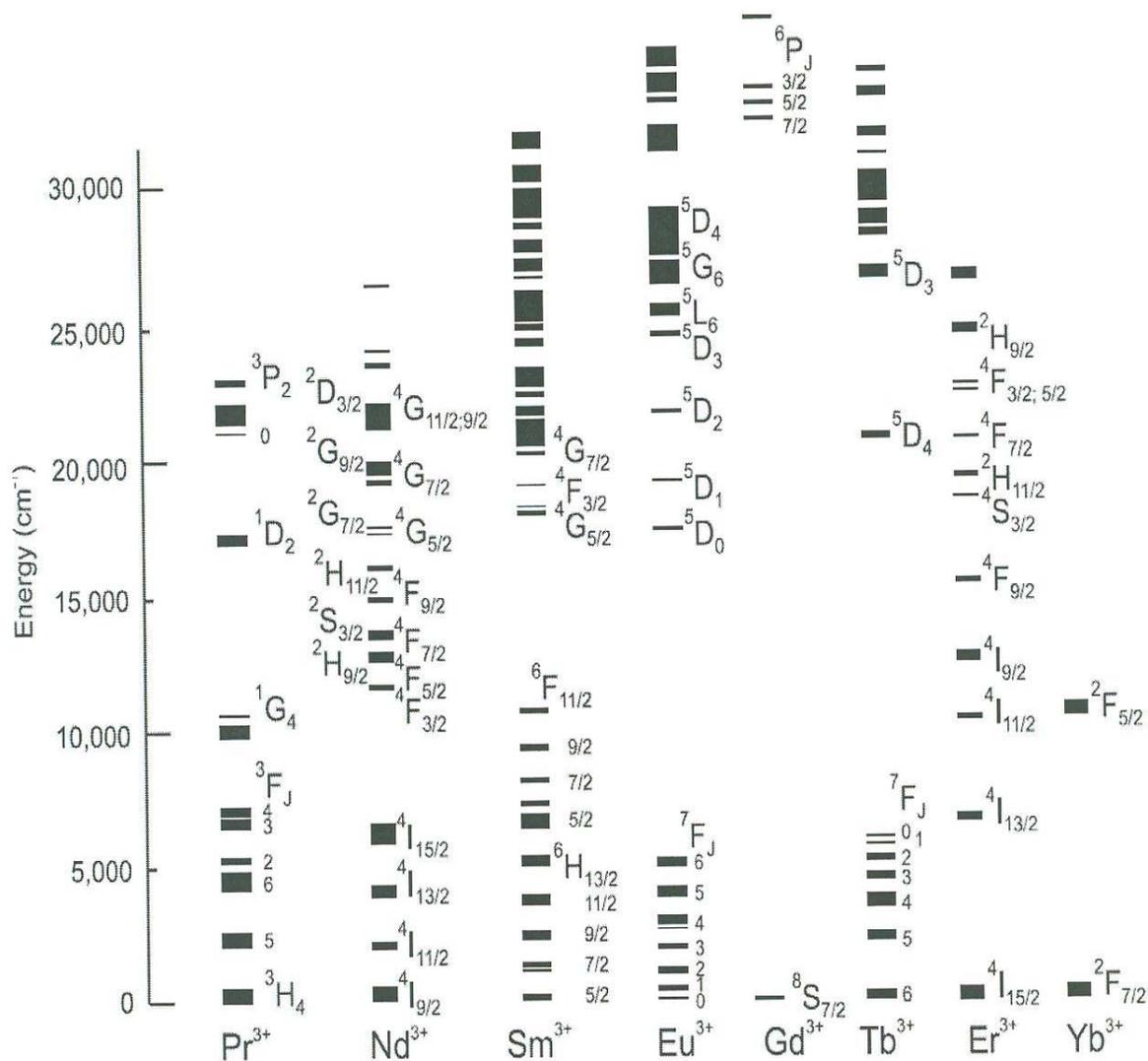


Fig. 2.4. Diagrama de niveles de energía para los lantánidos trivalentes.

Considerando el diagrama de niveles de energía de la figura 2.4, es de esperar que el espectro de las transiciones ópticas (ya sean la emisión o la absorción) de un ión de tierras raras, incorporado en matrices sólidas, consista en un gran número de líneas o bandas, en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético. Es de esperarse también, que la posición de dichas bandas sea casi independiente de a la red que contiene a los iones.

El conjunto completo de niveles de energía de cualquier ión ópticamente activo es el resultado de considerar las modificaciones posibles de los estados propios debido a las interacciones a las que se encuentra sometido; así, en este esquema para los iones de

Lantánidos trivalentes, la estructura de sus niveles de energía, cuando se ha incorporado a un sólido, es producto de la interacción coulombiana entre sus electrones, el acoplamiento espín-órbita y la interacción del ión  $TR^{3+}$  con el medio que los rodea, a través del campo cristalino. La estructura de niveles de energía puede ser entendida en términos de estas interacciones mediante los métodos de operadores tensoriales desarrollados por Racah. y Judd (1), que no desarrollaremos aquí por esta fuera del alcance de un trabajo de tesis de licenciatura.

El hamiltoniano que determina la distribución de niveles de energía está dado por la ecuación:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{sp} + \hat{H}_{cc} \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r) (\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i) + \hat{V}_{cc}$$

Donde

$\hat{H}'_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i}$  corresponde a la suma de las energías cinética más energía potencial de todos los electrones en el campo del núcleo,

$\hat{H}_{col} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}}$  es la energía potencial repulsiva de las interacciones entre pares de electrones,

$\hat{H}_{sp} = \sum_i \zeta_i(r) (\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i)$  es el término espín-órbita donde  $\zeta_i$  es la constante de acoplamiento espín-órbita.

Y la interacción del ión  $TR^{3+}$  con los elementos de la red que lo rodea (sólido, líquido o amorfo) está representada por el término cristalino.

$$\hat{V}_{cc} = \sum_{q,k,l} B_q^k [C_q^k]_l \quad (2.2)$$

donde  $B_q^k$  son los parámetro del campo cristalino que caracterizan los diferentes ambientes físicos que experimentan los iones  $TR^{3+}$ , los términos  $C_q^k$  son los operadores tensoriales esféricos, la suma se lleva a cabo sobre todos los electrones de la capa 4f.

La forma exacta de los parámetros  $B_q^k$  depende de la distancia de separación entre el ión  $TR^{3+}$  y sus vecinos, y es fuertemente dependiente del sitio de simetría en que se encuentra el ión  $TR^{3+}$ .

Para los iones de tierras raras en los materiales considerados en este trabajo, los diferentes términos de hamiltoniano del sistema satisfacen la condición:  $\hat{H}_{cc} < \hat{H}_{sp} < \hat{H}_{col}$  con energías características típicas de  $100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $10000\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. El diagrama de la figura 2.5 muestra los efectos de las distintas contribuciones del Hamiltoniano total del sistema.

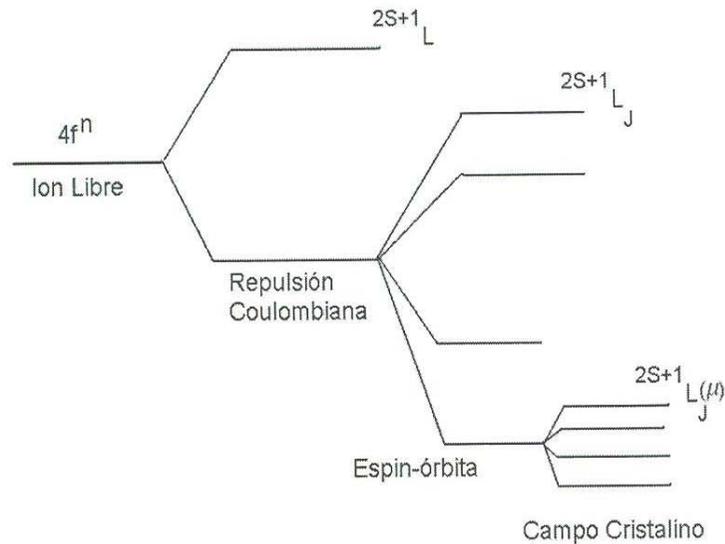


Fig. 2.5. Esquema del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones de TR<sup>3+</sup> debido a las diferentes contribuciones del Hamiltoniano de interacción.

Es bien conocido que la ecuación de Schrödinger para problemas de muchos cuerpos no es soluble, como es nuestro caso, donde tenemos sistemas de más de un electrón. Por estas razones es necesario hacer una serie de aproximaciones que permiten encontrar solución en los distintos esquemas. La teoría de perturbaciones es con la que generalmente se calcula los niveles de energía y las funciones de onda para el sistema.

Las aplicaciones de las TR se encuentran dentro de las áreas de óptica, optoelectrónica, superconductores magnéticos y de alta temperatura. Debido a sus propiedades ópticas los TR<sup>3+</sup> han desempeñado un papel importante en ciertas aplicaciones tecnológicas. Entre ellas podemos mencionar su uso en la fabricación de fósforos químicos utilizados en las pantallas de televisión de color, en la fabricación de detectores de radiación, filtros de luz de banda angosta, convertidores ópticos de luz invisible en luz visible, dispositivos optoelectrónicos, fibras ópticas, memorias ópticas, etc.

## CAPÍTULO 3 CONCEPTOS BÁSICOS DE LA INTERACCIÓN RADIACIÓN-MATERIA.

### 3.1 Introducción.

Todos los empleos de la radiación están basados en cualquiera de las dos siguientes propiedades: penetración de la materia y depósito de energía. Las radiografías, por ejemplo, son posibles gracias a que los rayos X penetran de manera distinta a los diferentes materiales. Por su lado, en la radioterapia se busca depositar energía en los tejidos malignos para eliminarlos. Lo que le sucede a la radiación al pasar por la materia es, por tanto, de primordial interés en varios campos. Uno es el ya mencionado de la medicina, es el de la protección radiológica. Además, la presencia misma de la radiación en general no es evidente si no se cuenta con detectores espaciales, cuya función es hacernos notar los efectos que la radiación les induce.

Los fenómenos de absorción óptica y luminiscencia que se presentan en 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. A continuación se presenta un resumen que consta de las ideas principales en relación a la descripción de la interacción de una partícula cargada con el campo electromagnético.

### 3.2 Tratamiento Clásico de la interacción Radiación Materia.

Se considera primero el caso de un sistema clásico, esto es, 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 con la siguiente forma:

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{c}) \quad (3.1)$$

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  $\Phi$  y vectorial  $\vec{A}$  como:

$$\vec{F} = e \left\{ -\Delta\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\vec{v} \times \Delta \times \vec{A}}{c} \right\} \quad (3.2)$$

La cual puede ser derivable del potencial generalizado  $U$  dado por:

$$U = e\Phi - \frac{e}{c} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (3.3)$$

De manera que es posible construir la función Lagrangiana para este sistema

$$L = T - U = \frac{1}{2} m v^2 - e\Phi + \frac{e}{c} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \quad (3.4)$$

Con lo que la dinámica de la partícula cargada estará regida por las ecuaciones de Lagrange (1)

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (3.5)$$

O de manera equivalente en el formalismo Hamiltoniano, donde la función Hamiltoniana está dada por (1):

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \left\{ \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right\} + e\Phi \quad (3.6)$$

La dinámica en este sistema está determinada por las ecuaciones de Hamilton (1)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.7)$$

Desde el punto de vista del 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 el 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.

### 3.3 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 semiclassical. 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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (3.8)$$

Donde  $\Psi$  es la función de onda y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano.

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

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

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} [(\vec{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \vec{A})] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} + e\Phi + \hat{V}_{ad} \quad (3.9)$$

Donde  $m$  y  $e$  representan la masa y la carga del electrón,  $\Phi$  y  $\vec{A}$  son los potenciales escalar y vectorial asociados al campo electromagnético. Además se ha tomado en cuenta el término  $\hat{V}_{ad}$  para incluir las contribuciones a la energía de nuestro sistema generadas por algún potencial adicional que actúe sobre la partícula de carga “e” (como puede ser el del campo cristalino, el cual se produce por la presencia de los iones la red que contiene al ión impureza).

Tomando en cuenta todo lo anterior, la ecuación de Schrödinger nos queda (2):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2m} [(\vec{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \vec{A})] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\Phi + \hat{V}_{ad} \right\} \Psi \quad (3.10)$$

que puede ser reescrita como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} + \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{3mc^2} \right\} \Psi \quad (3.11)$$

Lo anterior es válido al considerar que el campo de radiación electromagnética está sujeto a la norma de Coulomb, esto es,  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ . Vemos en la ecuación (3.11) que es posible identificar que el Hamiltoniano del sistema tiene dos contribuciones: el Hamiltoniano del ión ópticamente activo incorporado a la red sólida sin interacciones con la radiación electromagnética  $\hat{H}_{st}$ , y la otra que sí incluye la interacción del ión con la radiación electromagnética  $\hat{H}_1$

$$\hat{H}_{st} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \quad (3.12)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \quad (3.13)$$

Para fines prácticos, 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  $\hat{H}_1$  (proporcional a  $A^2$ ) no sea considerado en el tratamiento del problema (3), con lo cual la dinámica del sistema estará dada por la ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_{st} + \hat{H}_1) \Psi = \left\{ \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \right) + \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \right\} \Psi \quad (3.14)$$

A partir de la ecuación anterior, podemos buscar su solución en el contexto de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, si consideramos a  $\hat{H}_0$  como el Hamiltoniano del sistema sin perturbar, y a  $\hat{H}_1$  como elemento perturbativo. Un resultado conocido de esta teoría, es que el resultado descrito por la ecuación (3.14) puede sufrir transiciones entre los niveles de energía del Hamiltoniano del sistema no perturbado  $\hat{H}_0$  y las probabilidades asociadas a estas transiciones están dadas por la “regla de oro de Fermi” (2,4):

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 g(w_f) \quad (3.15)$$

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

Cuando la perturbación es producida por la interacción de la radiación electromagnética, ésta es periódica y puede representarse de la siguiente forma (4):

$$\hat{H} = \hat{A}^\pm e^{\pm i\omega t} \quad (3.16)$$

Entonces la probabilidad de transiciones del sistema bajo este tipo de perturbaciones estará dado por la siguiente ecuación (4):

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (3.17)$$

Con la particularidad de que las energías involucradas en la transición de los estados inicial y final, están relacionados de tal forma que (4):

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega \quad (3.18)$$

Donde  $\hbar\omega$  es la energía de un fotón con frecuencia  $\omega$ , la cual debe restarse o sumarse a la energía del estado inicial para obtener, de esta forma, la energía del estado final del sistema atómico de interés (4). Según la ecuación (3.18) en el caso en que  $E_f = E_i + \hbar\omega$  (que corresponde al agente perturbador  $\hat{H}_1 = \hat{A}e^{-i\omega t}$ ) el sistema atómico adquiere una energía  $\hbar\omega$  durante la transición, y por lo tanto, puede tratarse a este proceso en términos de una absorción de radiación electromagnética (4). Análogamente en el caso que  $E_f = E_i - \hbar\omega$  la perturbación correspondiente es  $\hat{H}_1 = \hat{A}e^{i\omega t}$ , y nuestro sistema pierde una energía  $\hbar\omega$  lo cual implica que la transición entre los niveles  $i$  y  $f$  ocurre por medio de un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía  $\hbar\omega$ .

(4)

### 3.4 Modelo de Einstein para el Proceso de Absorción-Emisión de Radiación.

En la sección anterior se consideraron las características principales de la interacción de un sistema atómico con la radiación electromagnética, las cuales conducen a la deducción que el sistema atómico es susceptible de experimentar transiciones entre sus estados, involucrando procesos de absorción o emisión de radiación electromagnética, sin embargo, no fueron tomados en cuenta otros procesos también relacionados con el proceso de absorción y emisión de radiación, tales como:

- i. El tipo de variables de las cuales depende la intensidad de la línea espectral.
- ii. El hecho de que en un sistema atómico aislado (en ausencia de radiación electromagnética) se puede presentar el proceso de emisión espontánea que debe ser incluido para comprender correctamente y de manera global los procesos de absorción-emisión de un sistema atómico interactuando con un campo electromagnético.

Es por estas razones que serán analizados los fenómenos de absorción-emisión que se llevan a cabo en un sistema atómico desde el punto de vista de los coeficientes de Einstein, para tener una visión más completa de dichos fenómenos.

Consideremos un sistema formado por dos niveles como en la figura (3.1) donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías de 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.

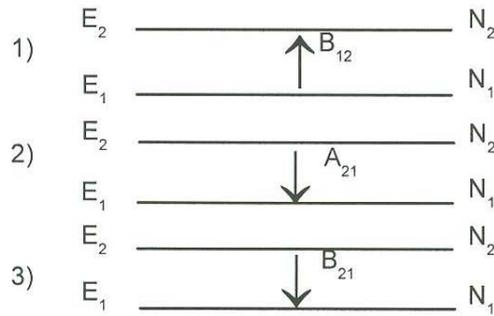


Fig. 3.1 Modelo de Einstein para un sistema de dos niveles.

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

- a) En presencia de radiación electromagnética de densidad espectral  $\rho(\nu)$ , un átomo en el nivel 1 puede sufrir una transición que podría colocarlo en el nivel 2 por medio de la absorción de un fotón de energía  $\hbar\nu_{12}$ , siendo esta energía la diferencia entre los estados 1 y 2. La probabilidad que para que se efectúe esta transición está dada por el producto  $B_{12}\rho(\nu_{12})$ , siendo  $B_{12}$  la probabilidad de que un fotón con energía  $\hbar\nu_{12}$  sea absorbido por el sistema, y en consecuencia el número total de transiciones del mismo tipo que puedan ocurrir por unidad de tiempo y por unidad de volumen está dada 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 y decaer al nivel 1, mediante un proceso de relajación, que involucra la emisión de un fotón con energía  $h\nu_{21}$ . Si se denota como  $A_{21}$  a la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra ese 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  $N_2A_{21}$ . (5)
  
- c) La tercer posible transición entre los niveles 1 y 2 de un átomo, ocurre cuando este se encuentra en forma inicial en el estado 1, experimenta una transición estimulada debido a la presencia de la radiación de intensidad espectral  $\rho(\nu_{12})$  lo cual lo lleva al nivel 1 mediante un proceso que involucra la emisión de un fotón de energía  $\hbar\nu_{12}$ , de esta manera si la probabilidad de que una transición de este tipo suceda, se denota por  $B_{12}\rho(\nu_{12})$ . Por lo tanto el número total de transiciones de ese tipo que se presentan en el sistema por unidad de tiempo y por unidad de volumen será  $N_2B_{12}\rho(\nu_{12})$ . (5)

Los coeficientes  $A_{12}$ ,  $B_{12}$  y  $B_{21}$  describen las transiciones mencionadas anteriormente y son conocidos como Coeficientes de Einstein, un resultado conocido es el que establece la relación entre ellos que se presenta a continuación. 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 (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)

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu}{c^3} \left( \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \quad (3.19)$$

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

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_1 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) \quad (3.20)$$

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 condiciones de equilibrio termodinámico el cociente entre las poblaciones de los niveles 1 y 2, a la temperatura T, está dado por (5)

$$\frac{N_1}{N_2} = \left( \frac{g_1}{g_2} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.22)$$

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  $\Delta E$  por  $h\nu$  en la ecuación (3.22) la densidad espectral  $\rho(\nu)$  de la radiación, a la temperatura T, debe satisfacer la siguiente relación

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12} \left( \frac{g_1}{g_2} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} - B_{21}} \quad (3.23)$$

Si se comparan las expresiones (3.19) y (3.23) se obtiene de manera explícita la relación existente entre los coeficientes  $A_{12}$ ,  $B_{12}$  y  $B_{21}$  de manera que

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (3.24)$$

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

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu}{c^3} B_{21} = \frac{1}{\tau_0} \quad (3.25)$$

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 los procesos de emisión estimulada, cuya probabilidad está dada en función del coeficiente de Einstein  $B_{21}$ , así mismo, en la ecuación (3.25) se ha identificado al coeficiente  $A_{21}$  con el valor  $\tau_0^{-1}$ , siendo  $\tau_0$  el valor intrínseco del tiempo de vida media del ión considerado en su estado de vida media.

### **3.5 Propiedades Generales de los Espectros de Absorción y de Los Sistemas Sólidos.**

En la sección anterior se estudiaron las principales características de la irradiación de un sistema atómico interaccionando con la radiación electromagnética. Pero no se tomó en cuenta ningún tipo de interacción de manera explícita entre el ión absorbedor y el medio que lo contiene. Es razonable que estos resultados sean sólo válidos para procesos luminiscentes que ocurren en sistemas gaseosos. Por esta razón es necesario considerar la interacción entre el sistema atómico y la red vítrea que lo rodea.

Al comparar los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética de un sistema sólido con los observados en los sistemas gaseosos, se encuentran las siguientes importantes diferencias:

- I. En el caso de los sólidos cristalinos, los espectros de absorción y de emisión electromagnética no se tratan de líneas estrechas asociadas con transiciones que ocurren entre estados con energías bien definidas, si no de bandas de cuya ancho es responsable la interacción del ión y los elementos de la red que lo contiene.
- II. En la mayoría de los casos de interés (y en particular para 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 a la segunda, este fenómeno se conoce como corrimiento de Stokes (6).

La figura 3.2 muestra un diagrama configuracional en el que se intentan modelar las características principales observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos. Este tipo de esquemas fue introducido por Von Hippel para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la figura 3.2, la ordenada corresponde a 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 ión considerado.

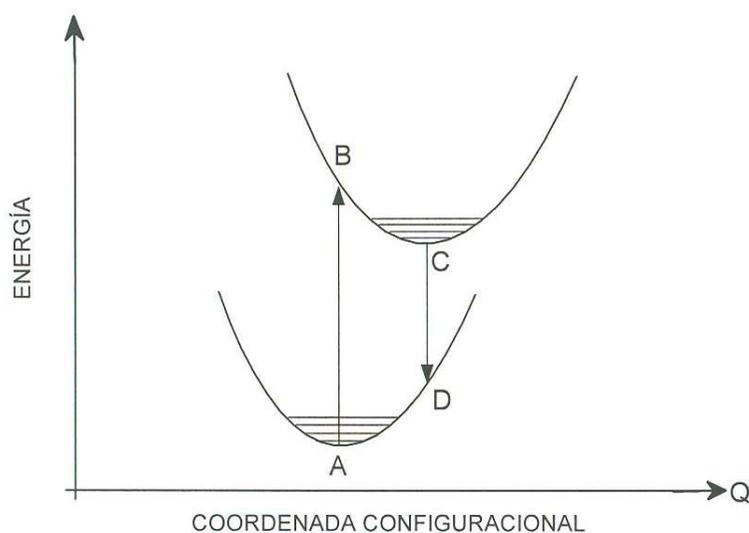


Figura 3.2. Diagrama configuracional para los estados básico y excitado de un centro luminiscente.

Por ejemplo, en el caso de un ión 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 ión observado. Así, los procesos de absorción y de emisión de energía electromagnética que se observan en un sólido cristalino pueden ser representados a partir del modelo mostrado en la figura 3.2 de la siguiente manera:

- i. La absorción de la radiación electromagnética lleva el ión del punto A (En el estado base) al punto de un estado excitado. La transición A→B de la figura 3.2 ha sido representada mediante una línea vertical. 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 ión como constante.
- ii. 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 (sea metaestable) en un punto C. El proceso que lleva al sistema del punto B al punto C involucra el intercambio de energía entre el ión y los átomos que lo rodean ya que durante el mismo se cede energía en forma vibracional a la red. De esta forma, el sistema cambia su estado energético 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.
- iii. 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 de Stokes que se observa experimentalmente en este tipo de sistemas.
- iv. Finalmente, el sistema regresa a su estado de mínima energía (el punto A del estado base) a través de un proceso no radiativo y nuevamente es el resultado

de la interacción del ión con las vibraciones de la red que lo contiene, la cual permite que el sistema regrese a su configuración original.

De esta manera, el diagrama configuracional permite estudiar 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 ión con la red que lo contiene.

Si bien es cierto que la descripción de los procesos luminiscentes en términos del modelo escrito en la figura 3.2 ha sido cualitativa, las ideas que se han discutido a partir del mismo resultan fundamentales para el estudio del tipo de procesos de los que se ocupa el presente trabajo.

## CAPÍTULO 4. EFECTOS TERMO-ÓPTICOS

### 4.1 Lente Térmica

Al hacer incidir un haz de láser con perfil gaussiano sobre la muestra, la región iluminada se comporta como si fuese una lente (lente térmica) que tiene la propiedad de enfocar o desenfocar un haz que transite a través de ella ref(1, 2, 3, 4, 5, 6) En el primer caso decimos que se genera una lente convergente o positiva debido a que el índice de refracción aumenta con el incremento de la temperatura, esto es  $\left(\frac{dn}{dT}\right) > 0$ . Si el haz es desenfocado entonces ref(6, 7, 1) se tiene una lente divergente o negativa ya que  $\left(\frac{dn}{dT}\right) < 0$ . En la región iluminada por la luz láser de excitación, el índice de refracción puede aproximarse como ref(7,8)

$$n(r, T) = n_0 + \frac{dn(r, T)}{dT} \cdot \Delta T(r, T) \quad (4.1)$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción en ausencia de luz de excitación;  $\Delta T$  es el cambio de temperatura en la región iluminada, producto de la absorción de luz en la muestra;  $\frac{dn}{dT}$  es el cambio total del índice de refracción con la temperatura

A los cambios de las propiedades ópticas de los materiales, debidas a variaciones de la temperatura por la absorción de luz, y muy particularmente a la modificación en el índice de refracción se conoce como distorsiones termo-ópticas (Ref. 6,7,8) donde se manifiesta la relación de propiedades térmicas del material, como la conductividad térmica y difusividad térmica, con propiedades ópticas, como el índice de refracción. De hecho, podemos establecer la variación inducida en el índice de refracción del medio a partir de la ecuación (4.1); para lo cual es necesario primero determinar la variación de la temperatura  $\Delta T$  en la región iluminada.

Para encontrar el valor del incremento de la temperatura debemos resolver la ecuación de Difusión de calor para una fuente calorífica de carácter gaussiano asociada a la absorción del material de la radiación incidente con distribución gaussiana de intensidades (5). Esta fuente de calor se define como:

$$Q(r,t) = \alpha I = \alpha \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (4.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material a la longitud de onda de excitación;  $P$  es la potencia del haz de luz láser continuo;  $W^2$  es el semi-ancho del haz.

La ecuación de Difusión de Calor está dada por

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -4\pi Q(r,t) \quad (4.3)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión térmica  $D = \frac{\kappa}{\rho C_p}$ ;  $\kappa$  es la conductividad térmica del material (expresado en  $\text{Wcm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );  $\rho$  es la densidad del material y  $C_p$  es el calor específico en  $\text{Jg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . La ecuación de difusión de calor, se transforma, usando la ecuación (4.2) en

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -4\pi \alpha_0 e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (4.4)$$

donde  $\alpha_0 = \alpha \frac{2P}{\pi W^2}$ .

Carslaw y Jaeger ref(4,7) proponen la solución a la ec. (4.4) empleando el método de la función de Green y obtienen que:

$$\Delta T(r,t) = \frac{\alpha_0}{4J\pi\kappa} \left[ \ln \left( 1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \frac{2 \left( \frac{r^2}{W^2} \right)}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right] \quad (4.5)$$

donde  $t_c = \frac{W^2}{4D}$  es conocido como el tiempo térmico característico del material;  $J$  es el coeficiente de Joule igual a  $4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}}$ .

Sustituyendo la ecuación (4.5) en la ecuación (4.1), la expresión para el índice de refracción queda:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{\alpha_0}{4J\pi\kappa} \left[ \ln \left( 1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \frac{2 \left( \frac{r^2}{W^2} \right)}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right] \quad (4.6)$$

donde podemos estudiar la variación en el índice de refracción del medio producto del incremento en la temperatura del material. El primer término que está entre corchetes, es la contribución temporal y como el índice de refracción es función solo de la posición  $r$  y la temperatura  $T$  puede ser despreciado puesto que afecta de igual manera a cada punto en el espacio, así, la expresión para  $n(r,T)$  se reduce a:

$$n(r,T) = n_0 + n_0 \delta \left( \frac{r}{W} \right)^2 \quad (4.7)$$

donde:

$$\delta = -2 \frac{dn}{dT} \frac{\alpha_0}{4\pi J \kappa n_0 \left( 1 + \frac{t_c}{2t} \right)}$$

como se observa en la ecuación (4.7) el índice de refracción es una función parabólica en la coordenada radial por lo que a esta aproximación para estimar la variación del índice de refracción se le conoce como aproximación cuadrática (9); así mismo, puede observarse que la variación del índice de refracción depende directamente de cómo se comporta  $\frac{dn}{dT}$ , lo cual depende de la naturaleza del material; por ejemplo, en la mayoría de los sólidos y sobre todo en los líquidos, el índice de refracción cambia debido a un incremento en la densidad con el incremento de la temperatura, y en tal caso  $\left( \frac{dn}{dT} < 0 \right)$ , por lo que la lente térmica es negativa o divergente; solo algunos materiales semiconductores y matrices vítreas sintetizadas por sol-gel presentan efectos de lentes positivas o  $\left( \frac{dn}{dT} > 0 \right)$ .

La longitud focal para una lente térmica inducida en un material con  $\left(\frac{dn}{dT}\right) < 0$ , cuando es excitado por un láser continuo con distribución gaussiana de intensidad, está dada por

$$F = \left( \frac{P \alpha A \left( \frac{dn}{dT} \right)}{\pi \kappa W^2 \left( 1 + \frac{t_c}{2t} \right)} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

donde  $F$  es la longitud focal de lente térmica (en cm);  $P$  es la potencia,  $\alpha$  es el coeficiente de reabsorción;  $A$  es la sección transversal del láser sonda;  $\kappa$  es la conductividad térmica del material;  $W$  es el semiancho del láser empleado como sonda;

$t_c = \frac{W^2 \rho C_p}{4\kappa}$  es el tiempo térmico característico del material definido anteriormente.

La ecuación (4.8) podemos reescribirla como:

$$F(t) = F_\infty \left( 1 + \frac{t_c}{2t} \right) \quad (4.9)$$

donde  $F_\infty$  es el valor estacionario, cuando  $t \rightarrow \infty$ , de la longitud focal de una lente térmica producida por un haz gaussiano de semiancho  $W$ :

$$F_\infty = \frac{\pi \kappa W^2}{P \alpha A \left( \frac{dn}{dT} \right)} \quad (4.10)$$

## 4.2 Comportamiento de la Distancia Focal de una Lente Térmica

Para ilustrar el comportamiento temporal de la distancia focal correspondiente a una lente térmica según la ecuación (4.9), consideramos dos situaciones distintas. En la primera analizamos la evolución temporal de la distancia focal  $F(t)$  como función de  $\frac{dn}{dT}$  y en la segunda estudiamos la conducta de  $F(t)$  como función del tiempo característico  $t_c$  del material.

a) Variación de  $F(t)$  según  $\frac{dn}{dT}$

Para el primer caso supongamos que tenemos dos materiales distintos pero ambos con el mismo tiempo característico  $t_c$ . En uno de los materiales se tiene una dependencia de  $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$  y en el otro material tenemos que  $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$ .

Asignamos un valor arbitrario al tiempo característico de ambos materiales en  $t_c = 200\text{ms}$ . El efecto de lente positiva o negativa de la lente térmica inducida se ve reflejado en el valor de la distancia focal en estado estacionario  $F_\infty$  según la ecuación (4.10) la cual será positiva si  $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$ , o será negativa si  $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$ , de tal forma que asignando los valores de  $F_\infty = -5\text{cm}$  para uno de los materiales y  $F_\infty = +5\text{cm}$  para el otro, obtenemos los comportamientos para  $F(t)$  mostrados en las figuras 4.1 y 4.2:

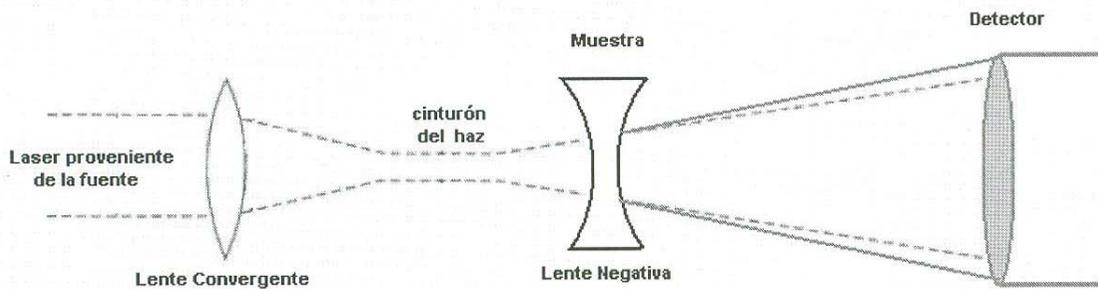
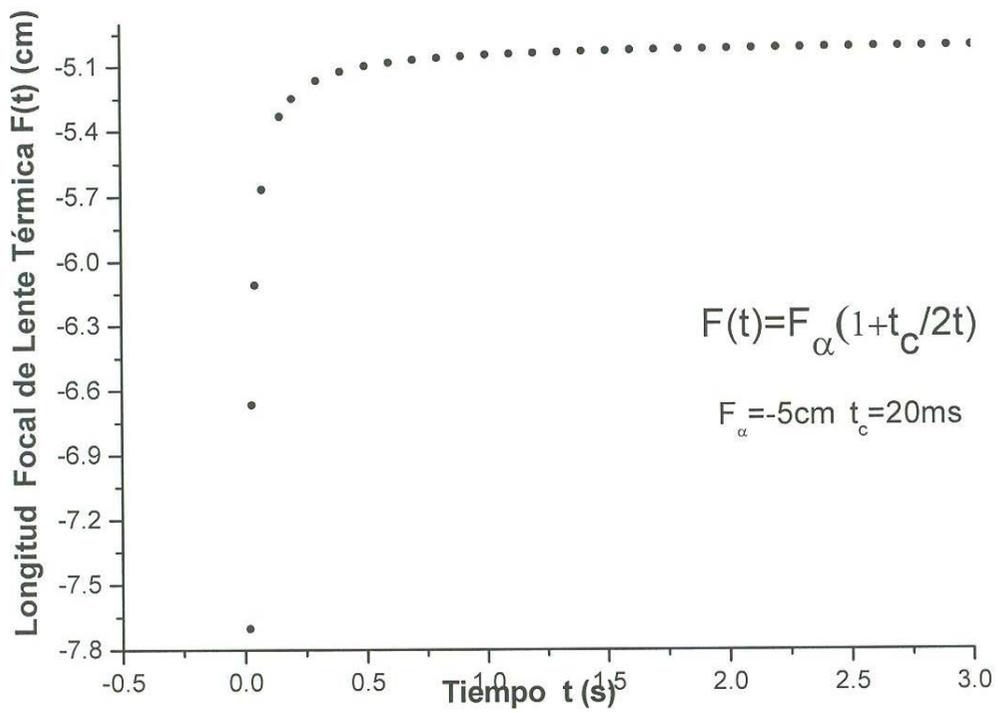


Fig. 4.1 Variación de la distancia focal de la lente térmica para  $\frac{dn}{dT} < 0$

Como se observa en la Fig. 4.1, si  $\frac{dn}{dT} < 0$ , para un tiempo inicial muy pequeño, es decir, en los primeros instantes después de formarse la lente térmica tenemos una distancia focal muy grande y negativa, la cual empieza a disminuir rápidamente a medida que el tiempo transcurre, alcanzando un estado estacionario.

En la parte inferior de la gráfica en la figura (4.1) se ilustra esquemáticamente la respuesta termo-óptica del material actuando como una lente divergente.

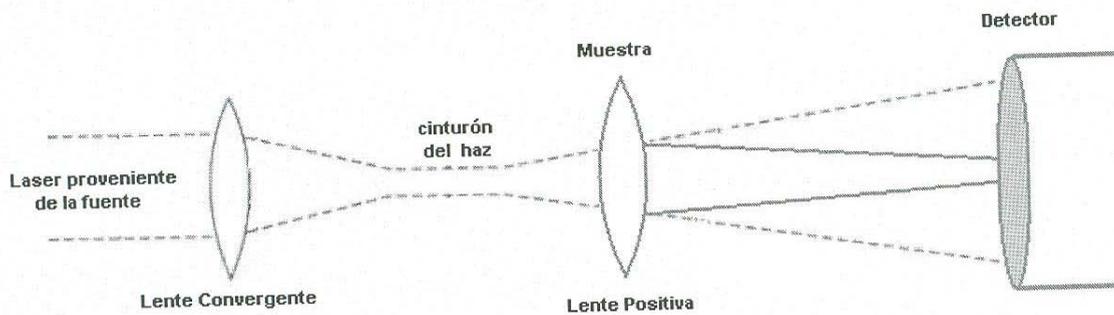
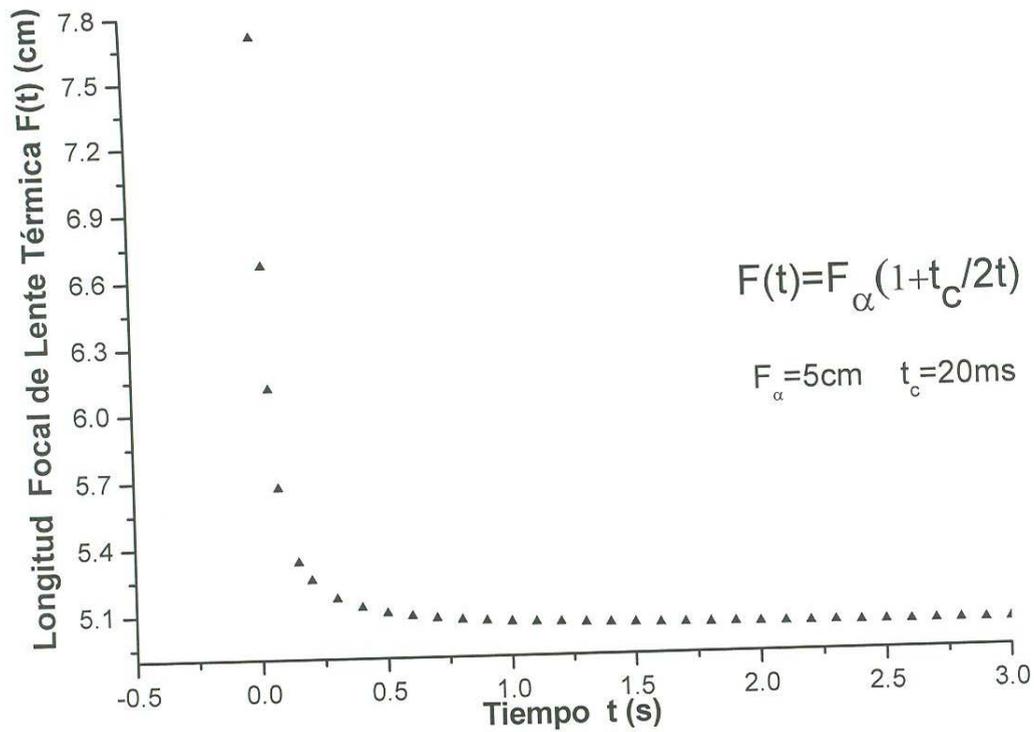


Fig. 4.2 Variación de la distancia focal de la lente térmica para  $\frac{dn}{dT} > 0$

Al igual que en el caso anterior, la respuesta para la distancia focal de la lente térmica inducida es muy grande en los primeros instantes después de formarse la lente pero con un valor positivo y conforme transcurre el tiempo, la distancia focal llega a un valor estacionario el cual corresponde a  $F_{\infty}$ . En la parte inferior a la gráfica (4.2) se ilustra el efecto de la lente térmica convergente cuyo efecto es enfocar al haz incidente.

#### 4.3 Dependencia de la longitud de distancia focal $F(t)$ de $t_c$

Ahora supongamos que tenemos un conjunto de materiales caracterizados por tiempos térmicos característicos de distintos valores entre sí, pero con una misma distancia focal en el estado estacionario, esto es, todos presentan el mismo valor para  $\frac{dn}{dT}$ . En la figura (4.3) se presenta el comportamiento de  $F(t)$  para la situación descrita anteriormente, fijándose arbitrariamente el valor de  $F_\infty = 5\text{cm}$ .

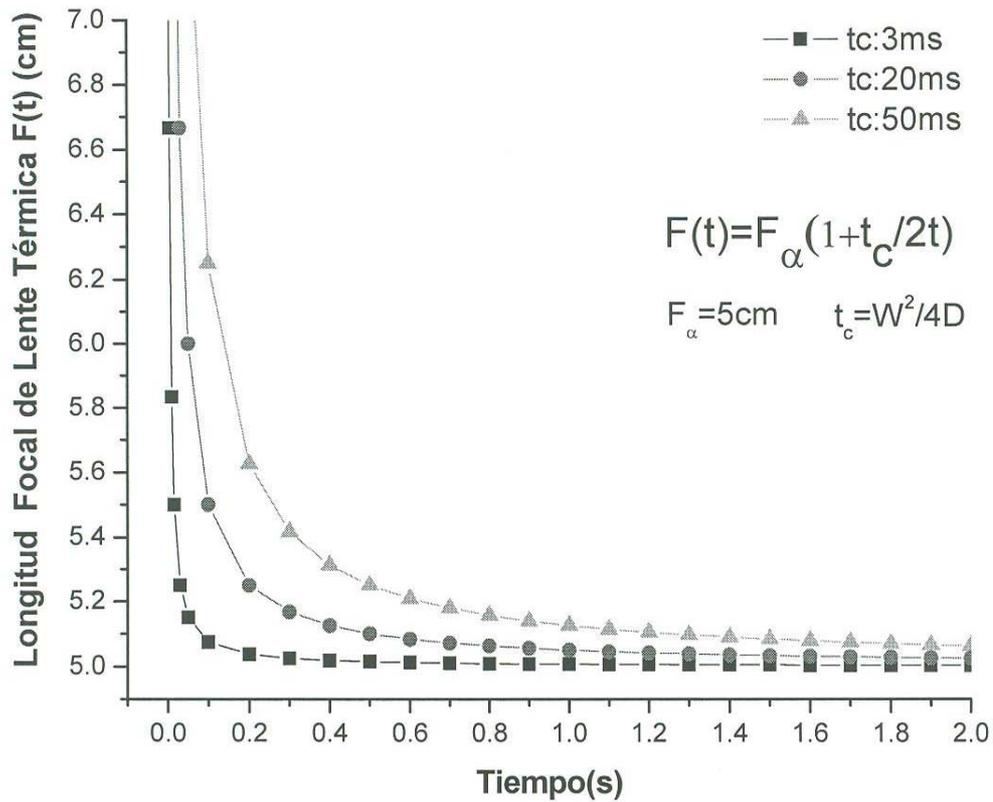


Fig. 4.3 Variación de la distancia focal de la lente térmica para distintos valores de D.

Así pues, las distancias confocales  $z_1 = -z_0$  y  $z_1 = +z_0$  son las ubicaciones de la muestra en los cuales se obtienen los máximos efectos de la lente térmica inducida cuando la lente formada es positiva o cuando es una lente negativa, respectivamente.

Finalmente cabe puntualizar que, mientras usualmente que una lente es un objeto con lados curvos e índice de refracción constante, en este caso tenemos el mismo efecto que el de una lente, pero a partir de un objeto con lados paralelos y en donde el índice de refracción varía dentro de dicho objeto.

Lo que se observa es que el decrecimiento de la distancia focal  $F(t)$  respecto al tiempo fue distinto para tiempos característicos pequeños el decaimiento fue mucho más rápido, esto significa que se aproximó más rápido a su estado estacionario; y para tiempos característicos mayores, el decaimiento es más suave y no tan abrupto como los tiempos  $t_c$  menores, pero todos llegan al estado estacionario. Este comportamiento está relacionado con el coeficiente de difusión térmica  $D$  donde  $t_c = \frac{W^2}{4D}$ .

#### 4.4 Detección de la lente térmica

El fenómeno de la lente térmica puede detectarse en puntos lejanos a la muestra ( $d \gg z_1$ ) gracias al cambio que se presenta en la divergencia del haz transmitido. Un cambio en el ancho del haz implica un cambio en la densidad de energía por unidad de área por lo que es posible monitorear el efecto de TL midiendo la intensidad del centro del haz transmitido  $I_T$  con un "pinhole". Considerando que el haz tiene una distribución de Intensidad de forma gaussiana tendremos que la intensidad del haz transmitido se define como

$$I_T(r) = \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{W^2}} \quad (4.11)$$

y para una región muy próxima al centro del haz y en la posición  $z_2$  la Intensidad estará dada como

$$I_T(r \approx 0) \approx \frac{2P}{\pi W_2^2} \approx \frac{1}{W_2^2} \quad (4.12)$$

Donde  $W_2$  es el radio del haz en la posición  $z_2$ , es decir, la Intensidad transmitida  $I_T$  en el centro del haz es inversamente proporcional al cuadrado del semi-ancho del haz.

El cambio relativo en la intensidad transmitida  $I_T$ , antes y después de la formación de la lente térmica, esta dada por

$$\frac{I_T(t=0) - I_T(t=\infty)}{I_T(t=\infty)} = \frac{\Delta W_2^2}{W_2^2(t=0)} \quad (4.13)$$

es decir, el cambio relativo en la Intensidad transmitida equivale a un cambio relativo en el semi-ancho del haz transmitido, donde  $t=0$  representa justo el momento en que el haz empieza a cruzar por la muestra (inicio de la formación de la TL) y  $t=\infty$  representa la situación donde la lente térmica ha alcanzado su equilibrio.

Al realizar la evaluación de la variación temporal de centro del haz transmitido en función de las matrices de transferencia para un haz gaussiano, se obtiene

$$\frac{I_T(0) - I_T(t)}{I_T(t)} = -2 \frac{z_0}{F_\infty} \frac{1}{(1+t_c/2t)} + \frac{2z_0^2}{F_\infty^2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (4.14)$$

$$\frac{I_T(0)}{I_T(t)} = 1 - 2 \frac{z_0}{F_\infty} \frac{1}{(1+t_c/2t)} + \frac{2z_0^2}{F_\infty^2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (4.15)$$

$$\frac{I_T(0) - I_T(t)}{I_T(t)} = 1 - \frac{\Theta}{(1 + t_c/2t)} + \frac{\Theta^2}{2} \frac{1}{(1 + t_c/2t)^2} \quad (4.16)$$

donde  $\Theta = 2 \frac{Z_0}{F_\infty}$

Siendo esta, la ecuación que describe el cambio relativo en la intensidad transmitida  $I_T$  antes y después de la formación de la lente térmica.

## CAPÍTULO 5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

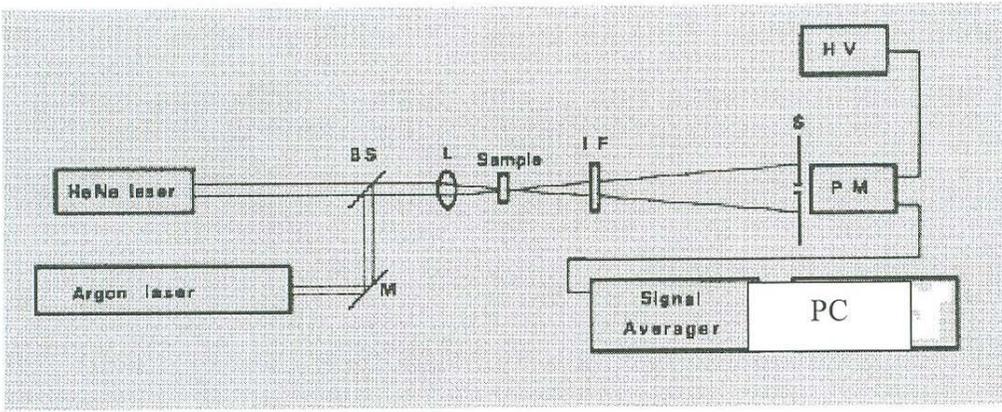
### 5.1 Técnicas Experimentales

Los vidrios sol gel de  $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$  (1% y 5%) estudiados en este trabajo fueron preparados en composición de  $9.16 \times 10^{-5}$  mol/l. El material sólido obtenido después de 150 horas de secado es un vidrio rosado transparente, cuyo volumen representa el 10% del volumen de la solución líquida inicial.

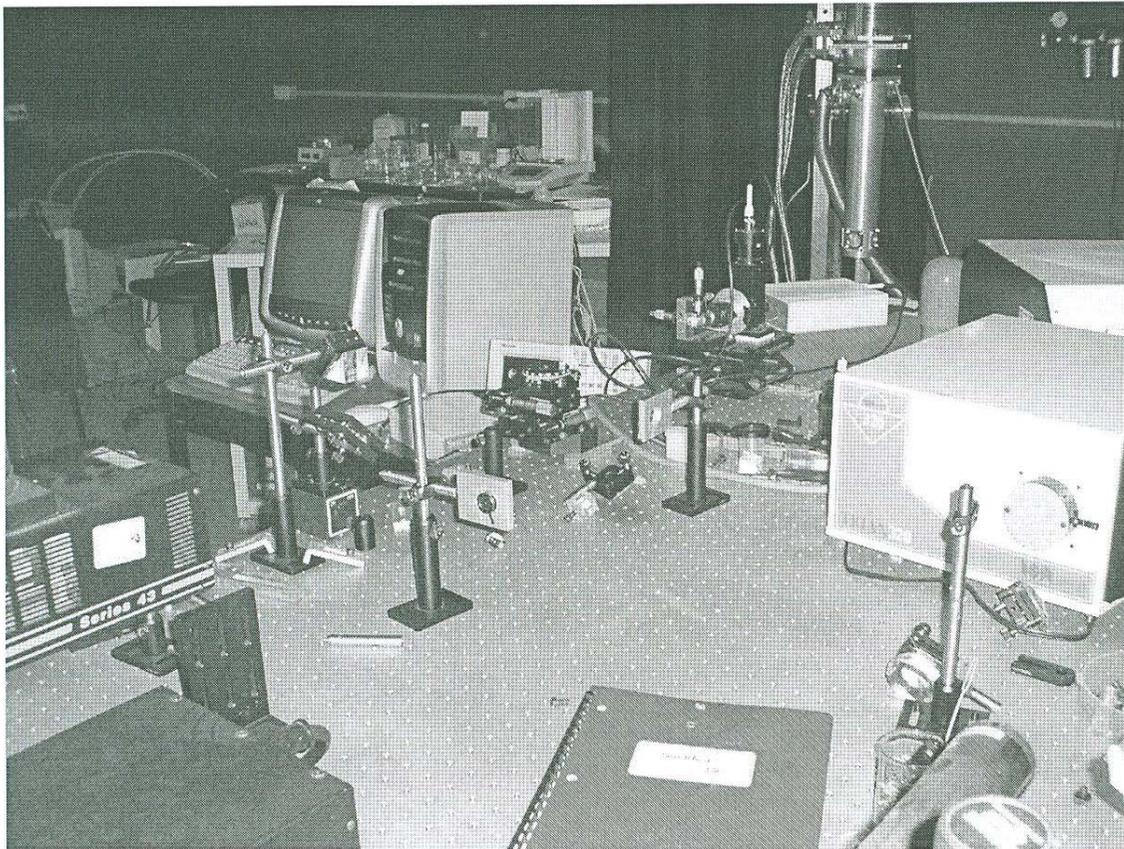
Las mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia (emisión y excitación) de los vidrios  $\text{SiO}_2$  contaminados con iones  $\text{Er}^{3+}$  fueron realizadas en el rango de 300 a 1000 nm, y se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer  $\lambda$ -9 y un fluorómetro Fluorolog Marca Jobin Yvon.

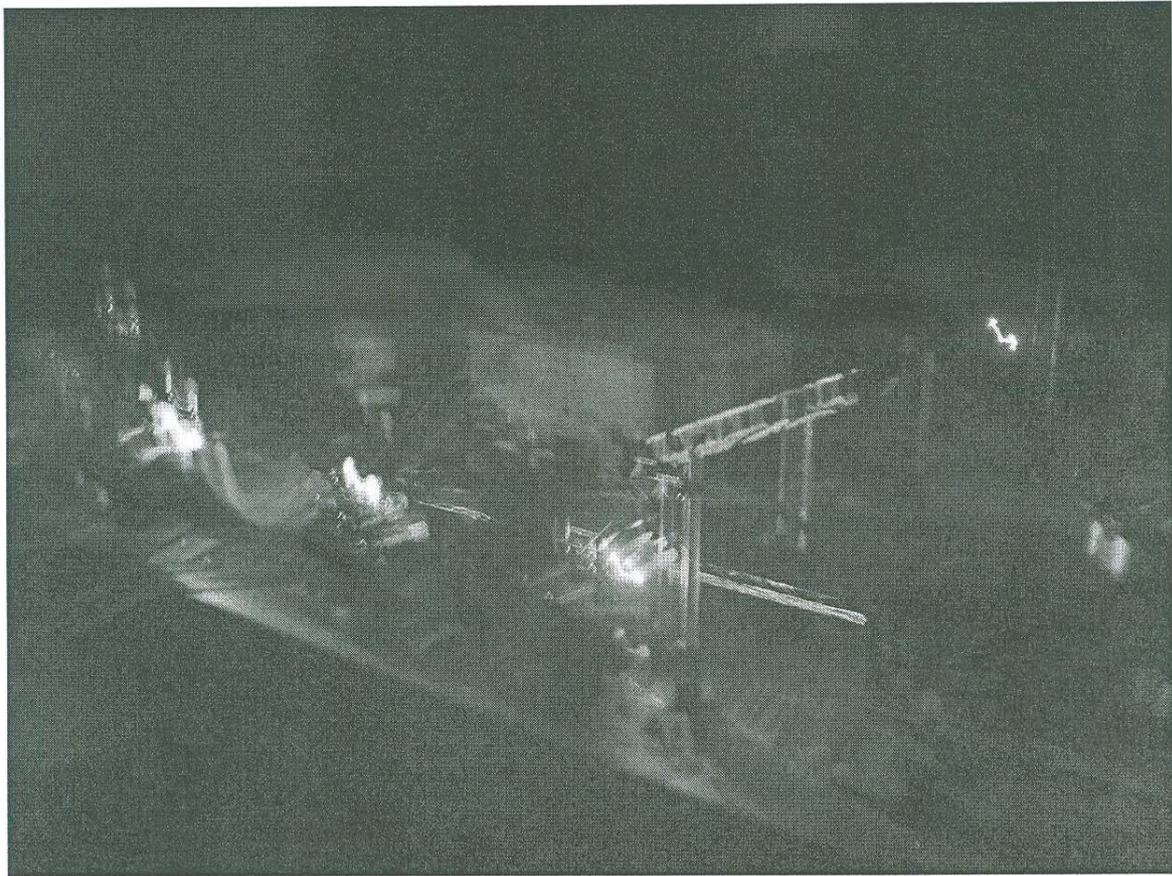
La figura (5.1) muestra el arreglo experimental para el estudio del fenómeno de autoenfocamiento similar a el que está descrito por Durville y Powell. La fuente de la excitación es llevada a cabo por un láser de Argon modelo Melles Griot 35 LAP 431-220. Un Láser de He-Ne de 10 mW es utilizado como haz de prueba para detectar cambios en el índice de refracción inducidos por el haz de excitación. La longitud de onda y la baja potencia del haz de prueba no causan perturbación alguna sobre el índice de refracción.

El espesor de la muestra es de 0.5 cm. El haz de excitación y el de prueba son colineales y están enfocados dentro de la muestra por medio de una lente de 10 cm de longitud focal. El haz de excitación es filtrado mediante un filtro interferencial y la intensidad  $I(t)$  en el centro del haz de prueba fue monitoreado usando un “pinhole” y detectado por medio de un tubo fotomultiplicador marca Hamamatsu R943-03. La señal es procesada por una interfase-contador de fotones marca Jobin Yvon.



**Figura (5.1)** Montaje Experimental para la medición de la lente térmica en modo de excitación continua.





Para el estudio de lente térmica, se usó la longitud de onda de 488nm para excitar resonantemente la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  correspondiente a la absorción del ión erbio. Con un haz láser gaussiano como fuente de excitación se produce un incremento en la temperatura en la región iluminada del material por procesos de decaimientos no radiativos que se desprenden de la absorción óptica. Este cambio en la temperatura induce un gradiente en el índice de refracción provocando que la muestra actúe como una lente.

El patrón espacial del haz de prueba transmitido fue monitoreado en una pantalla observándose respuestas muy similares para las tres muestras. Con las muestras colocadas justo antes del cinturón del láser de prueba, se observó una expansión del perfil del haz de prueba transmitido a través de la muestra cuando el haz de excitación se encendía. Esto indica que el haz de excitación provoca que la muestra actúe como

una lente positiva como se indicó anteriormente (Ver capítulo 4). La variación temporal de los cambios observados en el patrón del haz de prueba proporciona información útil para entender los mecanismos de los cambios inducidos por la radiación láser sobre el índice de refracción. Estos efectos pueden estar asociados con varios tipos de mecanismos físicos tales como la electrostricción, los efectos Kerr o el autoenfocamiento resonante. El primer mecanismo está relacionado con la microestructura de la muestra y tiene una respuesta temporal muy lenta. Para los dos vidrios con (01% y 5% de  $\text{Er}^{3+}$ ), se observó que si el haz de excitación es apagado después del punto de equilibrio, la señal regresa a su nivel original, lo cual sugiere que no se han creado cambios permanentes en el índice de refracción (ver figura 5.2).

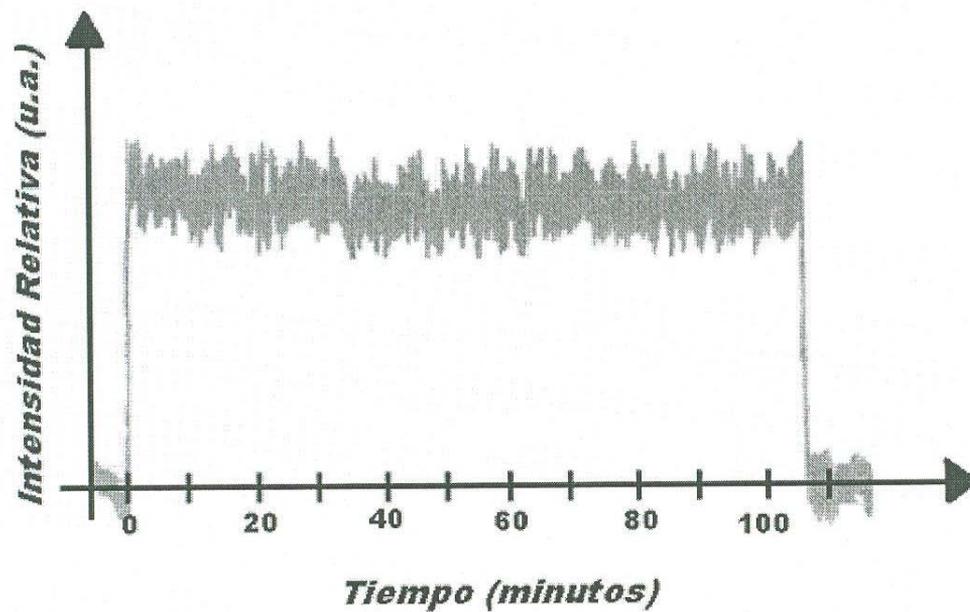


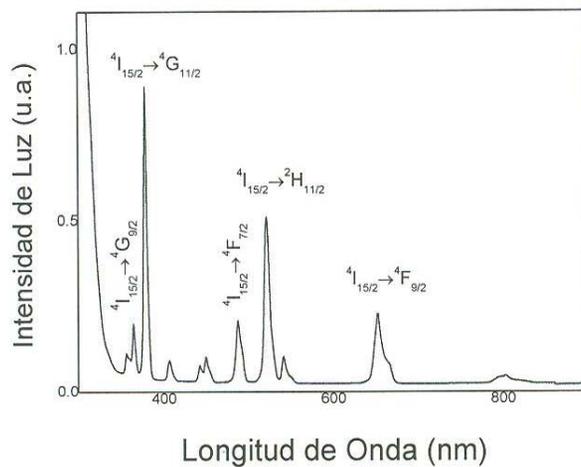
Fig. 5.2 Comportamiento de la intensidad transmitida a través de la lente durante 1 hora de excitación con luz láser de 488nm y 70 mW. No hay cambios permanentes en el índice de refracción.

## CAPÍTULO 6.

### RESULTADOS

Las medidas de los espectros ópticos de absorción, emisión y excitación de los vidrios  $\text{SiO}_2$  contaminados con iones  $\text{Er}^{3+}$  fueron realizadas en el rango de 300 a 1000 nm.

En la figura (6.1) se presenta el espectro de absorción óptica de la muestra de  $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$  con 5% de Erblio, el cual consiste en una serie de bandas angostas las cuales por sus características espectrales (posición y ancho) pueden ser identificadas como las transiciones típicas de ión  $\text{Er}^{3+}$ . Con el objeto de observar la luminiscencia del ión  $\text{Er}^{3+}$ , se procedió a obtener los espectros de emisión, excitando en diferentes longitudes de onda (387, 460, 488, 535 nm) absorciones del Erblio, sin embargo en la región visible no fue posible detectar emisión alguna que pueda ser asociada al Erblio.



**Figura 6.1** Absorción óptica en una muestra de vidrio SolGel  $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$  (5%).

Es importante mencionar que por razones técnicas no fue posible investigar la región infrarroja cercana a los 1550 nm, en la cual el  $\text{Er}^{3+}$  presenta una transición importante (no se cuenta con un detector de IR). Este resultado puede ser interpretado de la siguiente manera: Existe una fuerte interacción no radiativa con los residuos

orgánicos remanentes en el vidrio, de manera que se inhibe la emisión en el visible. Sin poder determinar que la emisión IR sea inhibida también o que sea favorecida.

Por otro lado, fue reportado hace unos años que los vidrios Sol-Gel de  $\text{SiO}_2$ , exhiben emisión intrínseca cuando son expuestos a luz ultravioleta. Ha sido reportado que la emisión depende de la longitud de onda de la luz de excitación, y de las condiciones de preparación de los vidrios. La figura (6.2) presenta las emisiones reportadas por los autores, excitando en 230 nm, para TEOS (precursor de vidrios Sol-Gel) y vidrios. Las emisiones del TEOS observadas son angostas relativamente y se localizan en la región Ultravioleta del espectro electromagnético. La emisión del vidrio sol-gel, exhibe dos bandas de emisión; una banda ancha localizada en Ultravioleta, que va de los 250 nm a los 530 nm y la de menor intensidad localizada en la región Roja-Infrarroja.

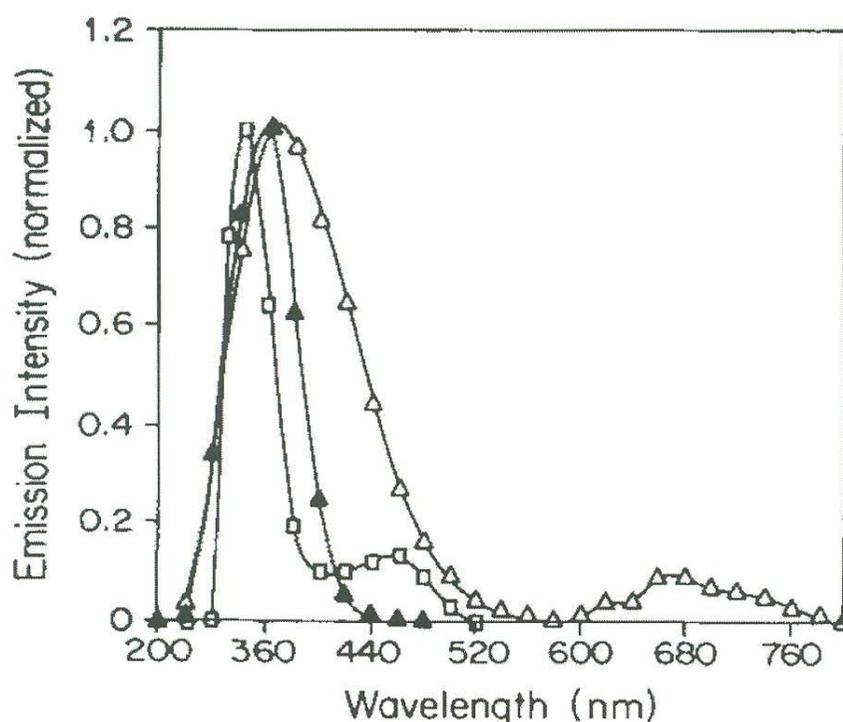
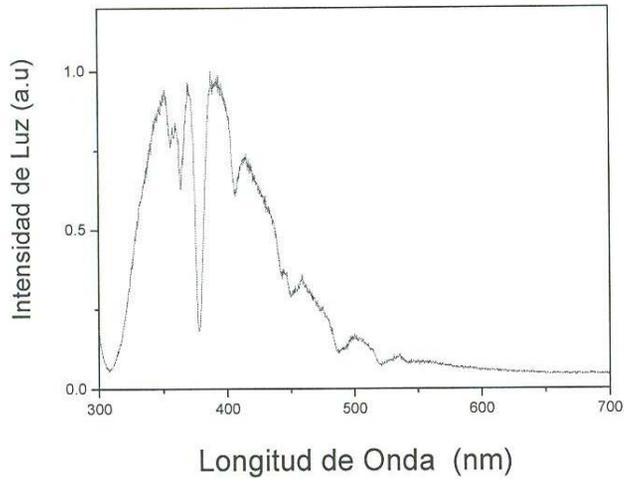


Figura (6.2) emisiones de TEOS puro (□) destilado (▲) y vidrio Sol-Gel (△)

Esta emisión los autores la asocian a Tetraetilortosilicato (TEOS) y a los residuos de la síntesis del material.

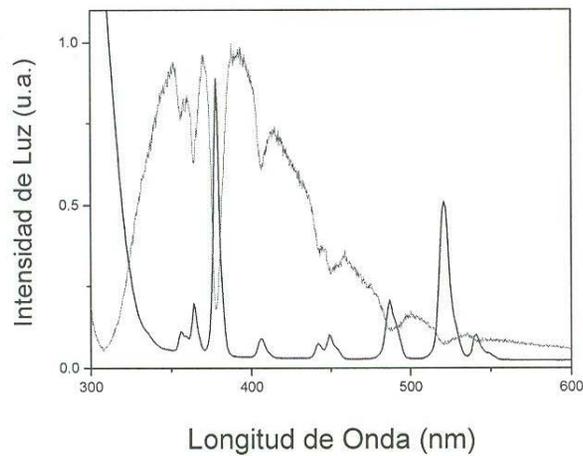
Con este antecedente, se procedió a explorar la emisión del vidrio Sol-Gel  $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$  (5% de Erblio), bajo excitación Ultravioleta, así la figura (6.3) se muestra la luminiscencia característica de cuando es excitada en la región UV con luz de 280 nm.

La emisión consiste en una banda ancha que abarca desde los 320 a 600 nm, y posee una estructura donde hay un déficit de emisión (huecos). Resultados similares se observaron en las muestras con 1% de Erblio.



**Figura 6.3** Espectro de emisión de  $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$  (5%) excitando en 280 nm

Para determinar el origen de la estructura, se compara el espectro de absorción con el espectro de emisión excitando en 280nm y el resultado se presenta en la figura (6.4).



**Figura 6.4.** Comparación del espectro de absorción con la Emisión observada al excitar en 280 nm

De esta figura, puede observarse la buena correlación que existe entre los máximos de absorción con los mínimos de emisión y viceversa, de manera que este resultado es indicativo de que existe un proceso de transferencia de energía radiativa entre la matriz vítrea y los iones de Erblio presentes en las muestra. Es decir que al excitar con luz de 280 nm, se presenta emisión intrínseca de la red vítrea, parte de dicha emisión es absorbida por los iones de Erblio presentes en la matriz.

Para el estudio de los efectos auto-inducidos se seleccionó la línea de 488 nm. La razón específica de esta radiación es resonante a la absorción del Erblio. Como no se observa emisión alguna, es de suponer que buena parte de la luz absorbida sea transformada (depositada) en calor, por lo que presupone que estas condiciones son las optimas para observar el fenómeno de Lente Térmica.

Los resultados típicos para la evolución temporal de la intensidad del centro del haz transmitido después de interrumpir y bloquear alternadamente el haz de excitación, se muestran en la figura (6.5).

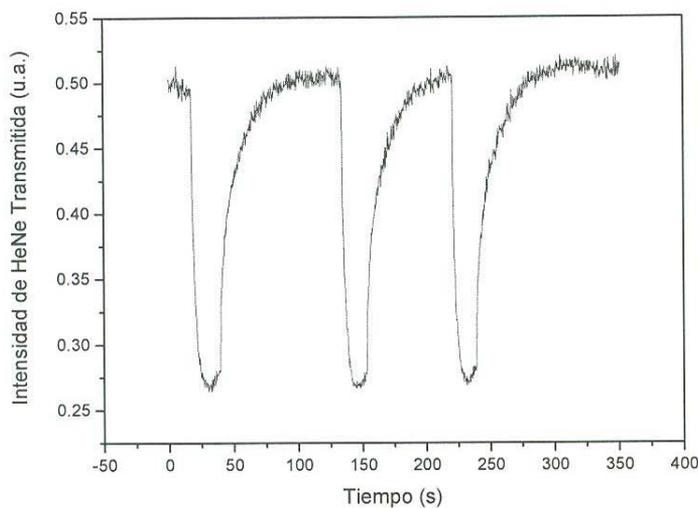


Figura 6.5. Variación del haz de referencia en función del encendido y apagado del haz de excitación 488 nm

La señal presenta dos etapas bien definidas. Durante la primera etapa; inmediatamente después de encender el haz de excitación, la señal decae durante unos segundos hasta un mínimo, correspondiendo a una expansión de haz de prueba transmitido. Esto indica que el haz de excitación provoca que la muestra actúe como una lente negativa. Al interrumpir el haz de excitación, no existe fuente de “calor” y el vidrio tiende a enfriarse, modificando su índice de refracción gradualmente, hasta llegar cercano al valor inicial.

La modificación de índices de refracción inducidos por luz láser pueden ser asociados a varios tipos de mecanismos, por ejemplo: Lente Térmica, efecto Kerr. Por otra parte, las características generales y las respuestas temporales observadas durante la primera etapa en nuestros experimentos indican que el efecto Lente es el mecanismo dominante causante de los cambios de índice de refracción inducidos por luz láser, que ocurren en nuestras muestras utilizando potencias moderadas ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  W).

Durante la excitación láser, la temperatura varía sobre la sección transversal de la muestra donde incide el haz, debido a la absorción de radiación por parte del material, al valor finito de la conductividad térmica del material y a la no-uniformidad del bombeo de radiación. Cuando ocurre un cambio en la temperatura del material este provoca un cambio en el índice de refracción, el será de forma más intensa en las regiones cercanas al centro, este efecto será menos notorio conforme se acerque a las orillas debido a la distribución del haz láser.

Para nuestra configuración experimental, el cambio relativo de la intensidad del centro del haz de prueba transmitido durante la primera etapa, puede ser determinado en términos del análisis de rayos utilizando las matrices de transferencia, bajo la aproximación de un haz gaussiano. Las suposiciones básicas para este modelo han sido desarrolladas en otros trabajos (1). En ellos se encuentra que la razón de  $I_0/I(t)$  está dado por

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 - \theta \left\{ 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right\}^{-1} + \theta^2 \left\{ 4 \left( 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right)^2 \right\}^{-1} \quad (6.1)$$

donde  $\tau_c = \omega^2 / 4D$ , y  $\omega$  es radio del haz de excitación dentro de la muestra,  $D$  es el coeficiente de difusión térmica del material ( $\text{cm}^2\text{-seg}^{-1}$ ). Con  $D = k/rCp$ ,  $k$  es la conductividad térmica en unidades de  $\text{cal-cm-seg-C}$ . El parámetro  $\theta$  de la ecuación (6.1) es adimensional y colecta un conjunto de variables, pudiendo ser considerado como una medida del fenómeno de auto enfocamiento.

Los resultados experimentales pueden ser ajustados a esta ecuación manteniendo como parámetros de ajuste a  $\omega$  y  $\tau_c$ . La figura (6.6) y (6.7) muestra los ajustes para los datos experimentales de los vidrios  $\text{SiO}_2 \text{Er}^{3+}$  (1% y 5% de Erblio)

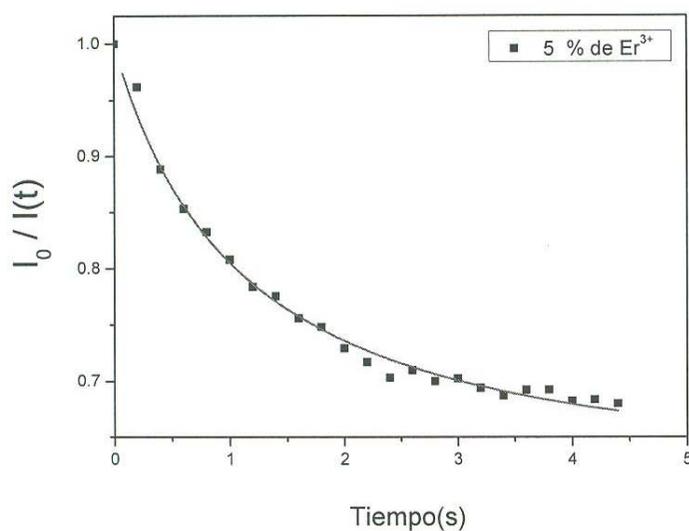


Figura 6.6 Ajuste a la ecuación (6.1) de la muestra con Er al 5%.

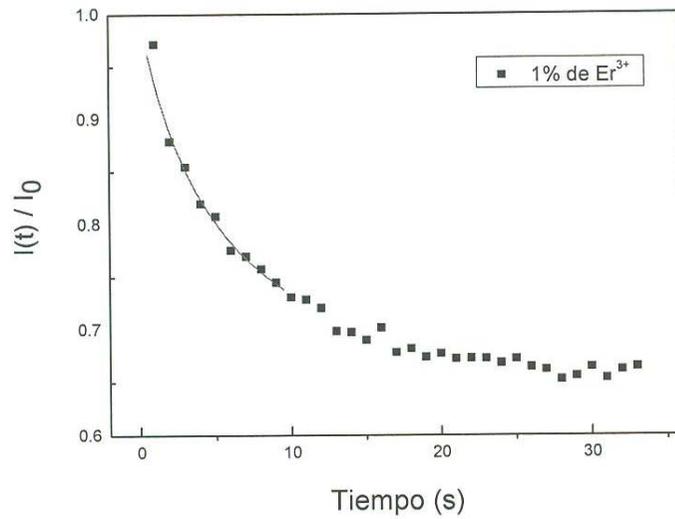


Figura (6.7) Ajuste a la ecuación (6.1) de la muestra con Er al 1%-

De las figuras anteriores se observa que existe una buena concordancia entre la teoría y los resultados experimentales, lo que indica que el mecanismo principal es el efecto de Lente térmica. El cual se ve favorecido por procesos de decaimiento no radiativos del los iones de Erblio. Los valores de los parámetros de ajuste para las diferentes concentraciones de Erblio, son mostrados en la tabla (6.1)

Muestra	$\tau_c$ (s)	$\theta$
1 % Er <sup>3+</sup>	11.7535	0.4153
5 % Er <sup>3+</sup>	2.4858	0.4610

Tabla 6.1. Resultados obtenidos para los parámetros  $\tau_c$  y  $\theta$  de las muestras con erbio al 1% y 5%.

La diferencia de valores en los parámetros termo-ópticos es consistente con la concentración de Erbio presentes en las muestras. Ya que esta diferencia es originada por la capacidad de transformación de la energía luminosa en calor, a mayor concentración de Erbio, se incrementa la absorción de la luz incidente.

## CONCLUSIONES.

- Se realizó un amplio estudio de las propiedades termo-ópticas de la red vítrea compuesta por SiO<sub>2</sub> preparados mediante la técnica de sol-gel a la cual se le añadieron las impurezas consistentes en 1% y 5% de Erblio en forma de Nitrato de Erblio Pentahidratado, a las cuales se les hizo incidir un haz láser con distribución gaussiana de energía.

- Se estudió el efecto de la Lente Térmica considerando el gradiente de densidad provocado en la muestra contaminada con Er<sup>3+</sup> al ser este responsable de absorber energía depositada mediante un láser en la longitud de 488nm, de esta forma al hacer variar la densidad de un material se provoca al mismo tiempo un cambio en el índice de refracción lo cual es esencial para que se presente el fenómeno de Lente Térmica.

- Se obtuvieron los parámetros involucrados en el proceso de la formación de la Lente Térmica mediante el ajuste de la ecuación:

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 - \theta \left\{ 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right\}^{-1} + \theta^2 \left\{ 4 \left( 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right)^2 \right\}^{-1}$$

y principalmente se interpretó el proceso de transferencia energética del ión en cuestión hacia la matriz vítrea al alcanzar el equilibrio entre la energía que le suministraba el ión y la que le era posible disipar en forma de calor.

## BIBLIOGRAFÍA.

### Capítulo 1

- (1) Glasses and Vitreous State. Zarzycki, Jerzy Editorial Cambridge University Press, C1991
- (2) Robert H. Doremus. Glass Science. 2ª Edición. Ed. John Wiley And Sons (1994)
- (3) José Fernández Navarro. El Vidrio. 2a Edición. Ed. Consejo Superior de Investigación Científica. Madrid. (1991)
- (4) Alfred Margaryan and Michael A. Piliavin. Germanate Glass: Structure, Spectroscopy and properties. Ed. Artech House. (1993)
- (5) W. H. Zachariasen J. Am. Chem. Soc. 54. (1932)
- (6) Sol Gel Science. C. Jeffrey Brinker & George W. Scherer Ed. Academic Press. (1991).

### Capítulo 2

- (1) Brian G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publishers John Wiley and Sons 1965

### Capítulo 3

- (1) John D. Jackson. Classical Electrodynamics. 3ª Edición. Ed. John Wiley and Sons. (1998). 832 pp.
- (2) Hebert Goldstein. Classical Mechanics. 2ª Edición. Ed Addison Wesley Pub. Co. (1980). 672. pp.
- (3) L. I. Schiff. Quantum Mechanics. 3e Edición. Ed. McGraw Hill. (1968)
- (4) Baldassare Di Bartolo. Optical Interaction in Solids. Ed. John Wiley And Sons (1968)
- (5) Luis de la Peña. Introducción a la Mecánica Cuántica. 2ª Edición. Ed. FCA-UNAM (1991) 831 pp.
- (6) Baldassre Di Bartolo. Optical interactions in solids. Edit John Wiley and sons (1968)

### Capítulo 4

- (1) Ammon Yariv. Optical Electronics. 3ª Ed. New York: Holt, Rinehart and Wilson, 1985
- (2) Anthony E. Siegman. Lasers. University Science Books. Mill Valley, California, 1986
- (3) Hecht-Zajac. Optica
- (4) H.S. Carslaw and J. C. Jaeger. Conduction of Heat in Solids. 2ª Ed.

- (5) J. Stone. Measurements of the Absorption of Light in Low-Loss Liquids. Journal of the Optical Society of America, Vol. 62, No. 1 March 1972
- (6) John R. Whinnery. Laser Measurement of Optical Absorption in liquids. Accounts of chemical Research. Vol. 7. 1974.
- (7) H.S. Carslaw and J. C. Jaeger. Operational Methods in Applied Mathematics. 2a Ed. Dover Publications. New York 1948.
- (8) Chenming Hu and J.R. Whinnery. New Termoptical Measurement Method and the Comparison with other Methods, Applied Optics. Vol. 12. No. 1 January 1973.
- (9) E.A. Salech, M.C. Tich. Foundations of Photonics, Ed Wesley Interscience 1991.

## Capitulo 6

- (1) J. Garcia Macedo Material Chemistry and Physics(1995) 15-17"Blue Emission in Tetraethoxysilane and Silica gels"
- (2) E.G. Behrens, F. Durville and RC Powell, Op. Lett. 11, 652, (1986), F. Durville, E.G. Behrens and RC Powell, Phys. Rev. B 34, 4213 (1986).