

BIBLIOTECA  
D.I.F.U.S.-UNISON

IST 325

UNIVERSIDAD DE SONORA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**Luminiscencia y evidencia de  
interacción óptica en cristales  
de  $\text{LiNbO}_3 : \text{TR}^{3+}$   
( $\text{TR}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ )**

T E S I S

que para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias (Física)**

presenta

**L.F. Jesús Daniel Tapia Takaki**

Director: Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos.

Hermosillo, Sonora, México

septiembre de 2004

TR080

# 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

# Contenido

|  |           |
|--|-----------|
| Introducción   | 1         |
| <b>1 Lantánidos trivalentes y la matriz de energía</b>   | <b>3</b>  |
| 1.1 Introducción   | 3         |
| 1.2 Niveles de energía de los iones de $TR^{3+}$   | 5         |
| 1.2.1 Aproximación de campo central  | 10        |
| 1.2.2 Aproximación de Russel-Sanders   | 11        |
| 1.2.3 Espín-órbita como perturbación al esquema de Russel-Sanders                                | 11        |
| 1.2.4 Acoplamiento intermedio  | 12        |
| <b>2 Elementos básicos para el estudio de la espectroscopía óptica</b>                           | <b>15</b> |
| 2.1 Campo electromagnético en el vacío y tratamiento clásico de la interacción radiación-materia | 15        |
| 2.1.1 Aproximación semiclásica de la interacción radiación-materia                               | 19        |
| 2.2 Diferentes órdenes de la interacción-radiación materia                                       | 21        |
| 2.3 Modelo de Einstein   | 25        |
| 2.4 Modelos para la absorción-emisión óptica en sistemas condensados                             | 29        |
| 2.4.1 Propiedades generales del espectro de absorción  | 29        |
| <b>3 Transferencia de energía en sistemas sólidos</b>  | <b>34</b> |
| 3.1 Introducción   | 34        |
| 3.2 Mecanismo radiativo de transferencia de energía  | 35        |
| 3.3 Mecanismo no radiativo de transferencia de energía   | 39        |
| 3.3.1 Proceso resonante  | 39        |
| <b>4 Propiedades generales del niobato de litio</b>  | <b>42</b> |
| <b>5 Técnicas experimentales</b>   | <b>48</b> |
| 5.1 Cristales de $LiNbO_3 : Er^{3+}$ , $LiNbO_3 : Tb^{3+}$ y de $LiNbO_3 : Er^{3+}$              | 48        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 5.2      | Arreglo experimental . . . . .                          | 48        |
| <b>6</b> | <b>Resultados experimentales y su discusión</b>         | <b>51</b> |
| 6.1      | Luminiscencia intrínseca del $\text{LiNbO}_3$ . . . . . | 51        |
| 6.2      | Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ . . . . .     | 52        |
| 6.3      | Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ . . . . .     | 55        |
| 6.4      | Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ . . . . .     | 62        |
|          | Conclusiones  | 67        |
|          | Bibliografía  | 70        |

# Introducción

El niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) es el material inorgánico que posee más características interesantes, inclusive por encima de los materiales vítreos; presenta propiedades electro-ópticas, acusto-ópticas, fotoelásticas, piezoeléctricas y propiedades ópticas no lineales. Razones por las cuales ofrece amplias posibilidades de uso en una variedad de aplicaciones de tecnología óptica. Debido a su versatilidad ha sido posible integrarlo a medios activos en dispositivos acusto-ópticos, destacando el desarrollo de dispositivos láseres comerciales, moduladores de luz, dobladores de frecuencia óptica y guías de onda, etc.

Las propiedades ópticas del  $\text{LiNbO}_3$  son fuertemente influenciadas o dependientes de los defectos intrínsecos o por la presencia de iones ópticamente activos, como los lantánidos o los metales de transición. A partir de esto, surge de forma natural la necesidad de una caracterización completa de los procesos luminiscentes y de los fenómenos de transferencia y migración de energía que se presentan en estos materiales, así como de las auto-modificaciones de sus propiedades ópticas debido a la interacción con la radiación electromagnética.

La mayor parte de las investigaciones en el campo de las propiedades luminiscentes que se han realizado en  $\text{LiNbO}_3$  han sido enfocadas principalmente a las de los iones ópticos incorporados a estas matrices, pero excitando directamente en los niveles de energía de la impureza. Los estudios orientados a las propiedades ópticas no lineales se han concentrado en optimizar el efecto fotorefractivo, como función del tipo de impurezas, del campo eléctrico externo, de la longitud de onda de la generación de efectos no lineales, etc.



El presente trabajo se desarrolla con el objeto de estudiar las propiedades luminiscentes de los sistemas de  $\text{LiNbO}_3 : \text{TR}^{3+}$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ), enfocadas en las interacciones ópticas entre  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{TR}^{3+}$ . La selección específica de las impurezas se debe a dos razones: primeramente, en años recientes se ha publicado la posibilidad del grabado holográfico en  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$  bajo condiciones de excitación de luz coherente en el visible, el borrado respectivo se ha logrado bajo iluminación con luz ultravioleta [15]. Sin embargo, los mecanismos de formación de este efecto no se ha entendido claramente y las propuestas actuales no han considerado la interacción óptica del  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Er}^{3+}$  que es importante tener en cuenta en la discusión. Por otro lado, el único estudio orientado a luminiscencia intrínseca del  $\text{LiNbO}_3$  y su posible interacción con iones de  $\text{TR}^{3+}$  fue desarrollado en 1980 por D.M. Krol, G. Blasse y R.C. Powell [13]. Los autores identifican el origen de la emisión intrínseca y descartan la existencia de algún tipo de interacción  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , desde entonces no se han reportado en la literatura trabajos en esta dirección.

El mérito de este trabajo consiste en que constituye el primer estudio que revela la existencia de un proceso de transferencia de energía entre  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{TR}^{3+}$  y se aportan evidencias claras de la existencia de mecanismos activos de interacción óptica entre  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{TR}^{3+}$ , los cuales no pueden ser ignorados como elementos de discusión para el entendimiento de las propiedades ópticas lineales y no lineales de estos sistemas.

Para lograr este objetivo, el trabajo se ha dividido en seis capítulos. En el capítulo uno se presentan las propiedades generales de los lantánidos trivalentes incorporados a dichos sistemas; en el capítulo dos se dan los conceptos básicos para el estudio de la espectroscopía óptica; en el capítulo tres se discuten las características principales de los diferentes mecanismos de transferencia de energía; en el capítulo cuatro se presentan las propiedades generales del niobato de litio y las del ion  $\text{TR}^{3+}$  en dicha matriz cristalina; en el capítulo cinco se presentan las técnicas experimentales utilizadas para las mediciones de este estudio y la información básica sobre las muestras. Finalizamos en el capítulo seis con la presentación y discusión de los resultados experimentales obtenidos sobre las propiedades luminiscentes y de transferencia de energía en nuestros sistemas. Se presentan las principales conclusiones obtenidas del análisis de los resultados y finalmente la bibliografía que fue utilizada como referencia en el desarrollo de este trabajo.

# Capítulo 1

## Lantánidos trivalentes y la matriz de energía

### 1.1 Introducción

Las tierras raras (TR) forman un grupo de 17 elementos químicos que muestran propiedades muy singulares derivadas de su configuración electrónica. Las aplicaciones de las TR se encuentran dentro de las áreas de óptica, opto-electrónica, superconductores magnéticos y de alta temperatura. Aunque las aplicaciones ópticas son las que han tenido más desarrollo desde los láseres de estado sólido inorgánico hasta centelladores y fibras ópticas.

Los elementos TR se agrupan de acuerdo a su número atómico en dos series: los lantánidos que van desde el cerio con número atómico 58 hasta el lutecio, con número atómico 103. Los lantánidos poseen una configuración electrónica igual a la del Xenón ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) más la consecutiva adición de la capa 4f

Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa  $6s^2$ . En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa  $6s^2$  y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa 4f es adicionalmente ionizado. La tabla siguiente muestra la configuración electrónica para los átomos lantánidos en las distintas etapas de ionización[10].

# 1. LANTÁNIDOS TRIVALENTES Y LA MATRIZ DE ENERGÍA

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

Los iones lántidos 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 ion dado permanecen prácticamente invariables cuando son incorporados como impurezas en todos sus compuestos [10].

Los compuestos de los elementos del grupo de las tierras raras tienen la característica de que son muy electropositivos y son esencialmente iónicos. 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, prascodimio y terbio.

Por otra parte, los primeros trabajos acerca de las propiedades ópticas de los lantánidos trivalentes son debidos a J. Becquerel[10] (1929), quien observó a bajas temperaturas que las sales de las tierras raras manifestaban propiedades espectroscópicas, encontró 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. Bethe[10] 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  $\text{TR}^{3+}$  en términos del potencial electrostático creado por los iones más próximos al ion impureza  $\text{TR}^{3+}$ .

J.H. Van Vleck (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 ion libre las transiciones intraconfiguracionales son prohibidas por la regla de selección de Laporte, ya que el estado inicial y el final tienen la misma paridad. Van Vleck propuso que tales transiciones se vuelven permitidas cuando el ion 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 en sólidos que los distinguen de los demás iones cuando son incorporados a estas matrices. Algunas de estas características son: 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, la vida media es relativamente larga; 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 1.1 muestra el diagrama de niveles de energía para los lantánidos trivalentes.

Debido a sus propiedades ópticas los  $\text{TR}^{3+}$  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 opto-electrónicos, fibras ópticas, memorias ópticas, etc.

## 1.2 Niveles de energía de los iones de $\text{TR}^{3+}$

Como veremos más adelante, los espectros de absorción y de emisión de los iones lantánidos trivalentes incorporados a sistemas sólidos, consisten en gran canti-



dad de bandas angostas y pronunciadas producto de las transiciones entre estados de configuración 4f. El conjunto completo de niveles de energía de un ión ópticamente activo es el resultado de las interacciones a las que se encuentra sometido; así, la estructura de los niveles de energía para un ión TR<sup>3+</sup> incorporado a un sistema sólido es producto de la interacción coulombiana entre sus electrones, el acoplamiento espín-órbita y la interacción del ion TR<sup>3+</sup> 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[10]. El hamiltoniano que determina la distribución de niveles de energía está dado por la ecuación:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{sp} + \hat{V}_{cc} \quad (1.1)$$

El primer término contiene la suma de la energía cinética y de la energía potencial para cada uno de los electrones 4f, y describe la interacción de cada electrón ópticamente activo con el núcleo del ion, el cual se considera esféricamente simétrico,

$$\hat{H}'_0 = - \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.2)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $Z$  es el potencial efectivo debido al núcleo y a los electrones cerca del núcleo,  $i$  se refiere a los electrones ópticamente activos 4f;  $p_i$ ,  $r_i$  y  $m_i$  son el operador de momento, el operador de posición y la masa del  $i$ -ésimo electrón, respectivamente. La suma se realiza sobre todos los electrones ópticamente activos. Este término nos da la independencia de los orbitales atómicos del electrón 4f, los cuales constituyen la configuración electrónica 4f<sup>N</sup>.

La energía de interacción (repulsión) Coulombiana entre los electrones 4f está dada por el término:

$$\hat{H}_{col} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

En donde  $r_{ij}$  es el operador de posición entre el  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo electrón. Este término desdobra el estado de configuración 4f<sup>N</sup>, en un número de estados de diferente energía, cada uno de los cuales está caracterizado por los valores de  $L$  y  $S$ , conocidos como los términos LS.



## 1. LANTÁNIDOS TRIVALENTES Y LA MATRIZ DE ENERGÍA

La siguiente interacción que se considera, es el acoplamiento espín-órbita, que tiene la forma:

$$\hat{H}_{sp} = \sum_i \zeta_i(r) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) \quad (1.4)$$

donde  $\zeta$  es la constante de acoplamiento espín-órbita y  $\hat{\ell}_i$  y  $\hat{s}_i$  son los operadores de espín y del momento angular orbital para el  $i$ -ésimo electrón, respectivamente.

Finalmente se toma en cuenta la interacción con los iones de la matriz, que rodean al ion lantánido (el campo cristalino estático):

$$\hat{V}_{cc} = \sum_{e_i(M)e_j(L)} \frac{e_i(M)e_j(L)}{r_{ij}^2} \quad (1.5)$$

que surge a partir de fuerzas de largo alcance, debidas a la existencia de dos distribuciones discretas de cargas, (M) y (L), las cuales están separadas una distancia lo suficientemente grande para asegurar la no existencia de recubrimiento espacial, y donde  $r_{ij}^2$  corresponde al cuadrado de la distancia relativa de las cargas  $i$ -ésima y  $j$ -ésima respectivamente.

Existen, en la literatura, diversas expresiones para esta energía de interacción, una expresión conveniente para fines conceptuales es

$$\hat{V}_{cc} = \sum_{q,k,i} B_q^k [C_q^k]_i \quad (1.6)$$

donde  $B_q^k$  son los parámetros del campo cristalino que caracterizan los diferentes ambientes físicos que experimentan los iones TR, 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 ion  $TR^{3+}$  y sus vecinos, y es fuertemente dependiente del sitio de simetría en que se encuentra el ion  $TR^{3+}$ .

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  $\simeq 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y



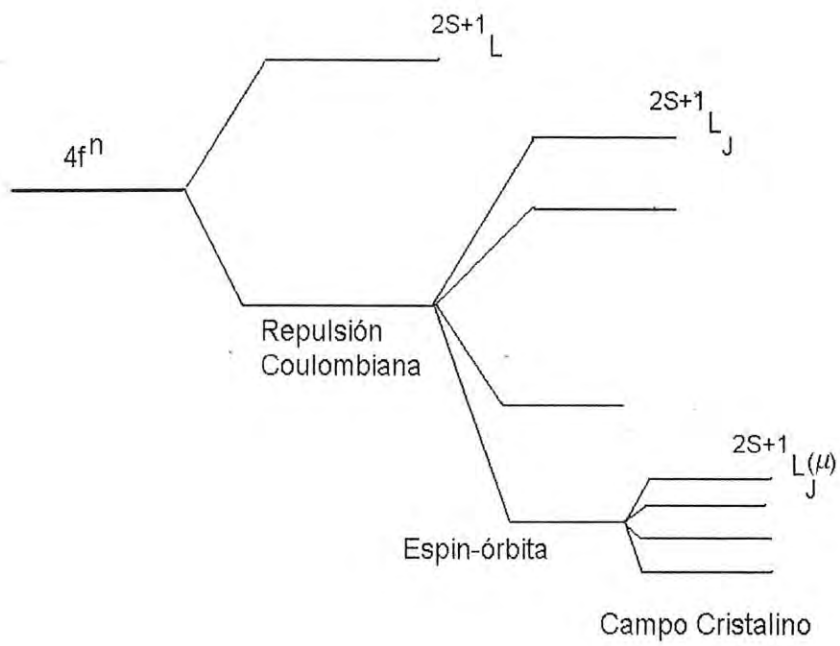


Figura 1.2: Esquema del desdoblamiento de niveles de energía de los iones de  $TR^{3+}$  debido a las diferentes contribuciones del Hamiltoniano de interacción.

## 1. LANTÁNIDOS TRIVALENTES Y LA MATRIZ DE ENERGÍA

10000  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. El diagrama de la figura 1.2 muestra los efectos de las distintas contribuciones del Hamiltoniano total del sistema.

Es bien conocido que la ecuación de Schrödinger para problemas de muchos cuerpos no es soluble como en 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 los eigenvectores para el sistema.

### 1.2.1 Aproximación de campo central

Bajo este esquema podemos encontrar los eigenvectores (estado base) a orden cero sobre los que basamos la teoría de perturbaciones. Esta primera aproximación es válida para átomos ligeros y consiste en asumir que la interacción coulombiana puede ser substituida por un potencial con simetría radial tomado de manera que incluya, en promedio, los efectos de apantallamiento que sobre cada electrón producen los electrones restantes. Así mismo se considera que el término correspondiente a la interacción espín-órbita es despreciable. Es decir, se asume que cada electrón se mueve independientemente en el campo del núcleo (carga puntual de masa infinita) y se construye un campo central del promedio de los campos de potencial esféricos de cada uno de los otros electrones.

Entonces el hamiltoniano para el sistema en esta aproximación se escribe como:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_i^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r_i) \right] \quad (1.7)$$

Cada uno de los electrones se mueve en un potencial esféricamente simétrico por lo que las soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger son funciones de onda del tipo hidrogenoide las cuales sólo dependen de los números cuánticos  $n$  y  $l$  que satisfacen el estado de movimiento de un solo electrón en el campo central.

$$\psi(r\theta\phi) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta\phi) \quad (1.8)$$

Nótese que los niveles de energía caracterizados por los números cuánticos  $n$  y  $l$  son altamente degenerados. Aunque como generalmente solo interesa conocer los

eigenestados e eigenvalores del interior de la configuración  $4f^n$ , los operadores de perturbación que mueven la configuración como un todo pueden ser despreciados, i.e. las energías correspondientes a la configuración  $4f^n$  degeneradas se hacen cero. Obsérvese también que el término  $\hat{H}_0$  que es una interacción esféricamente simétrica se ha omitido dado que sólo cambia la configuración total.

### 1.2.2 Aproximación de Russel-Sanders

En esta aproximación la interacción electrostática entre los electrones es considerada en su forma explícita  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ , despreciando aún el término correspondiente a la interacción espín-órbita. El hamiltoniano para el sistema se expresará de la siguiente forma

$$\hat{H}_{RS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.9)$$

este hamiltoniano conmuta con el operador de momento angular orbital  $L^2$ , con el de momento angular de espín  $S^2$ , con el momento angular total  $J^2$  y con las componentes  $z$  de estos momentos angulares. En estas condiciones los números cuánticos asociados a los operadores  $L$ ,  $S$ ,  $J$ ,  $M_L$ ,  $M_S$  y  $M_J$  resultan ser "buenos" números cuánticos para describir los estados del sistema. (Que ciertos números cuánticos no sean buenos significa que no pueden ser usado para nombrar los eigenestados, i.e. una solución a la ecuación de Schrödinger no puede encontrarse en esta representación.) Sin embargo, sólo 4 de ellos son independientes, siendo usualmente escogidos los números cuánticos  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  y  $M_S$ . Tomando en cuenta únicamente la interacción coulombiana de los electrones, ésta es únicamente capaz de separar los estados del sistema para diferentes valores del momento angular  $L$ . La simetría esférica del hamiltoniano de la ecuación 1.9 tiene como consecuencia que los niveles de energía no dependen de  $M_L$ , ni de  $M_S$  esta situación permite que los estados del sistema se especifiquen por la notación  $^{2S+1}L$ .

### 1.2.3 Espín-órbita como perturbación al esquema de Russel-Sanders

Considerando la interacción espín-órbita  $\hat{H}_{sp} = \sum_i \zeta_i(r) (\hat{\ell}_i \bullet \hat{s}_i)$  como una pequeña perturbación al hamiltoniano de la ecuación (1.9) tenemos

$$\hat{H} = \hat{H}_{RS} + \hat{H}_{SO} \quad (1.10)$$

Las correcciones a los niveles de energía originados por el término  $\hat{H}_{so}$  las podemos determinar utilizando los métodos de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Los resultados más importantes que se obtienen en este esquema los podemos resumir de la siguiente manera: genera un rompimiento de la degeneración de los estados  $^{2S+1}L$  produciendo estados con degeneración  $2J + 1$ . Los niveles de energía son aún independientes del número cuántico  $M_J$  y el hecho de que esta aproximación mezcla estados de diversos valores de  $L$  y  $S$  pero con el mismo valor de  $J$ , tienen en consecuencia que  $L$  y  $S$  ya no pueden ser considerados como "buenos" números cuánticos para especificar los estados del sistema.

#### 1.2.4 Acoplamiento intermedio

En este esquema la contribución de las interacciones espín-órbita y electrostática de los electrones son del mismo orden, por lo que ninguno de los dos términos puede ser despreciado. Las correcciones al esquema de Russell-Sanders, se obtienen considerando simultáneamente dichos términos. El hamiltoniano del sistema se puede escribir como

$$\hat{H}_{INT} = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{so} \quad (1.11)$$

este hamiltoniano tiene la propiedad de que conmuta con los operadores  $J^2$  y  $M_J$  pero no conmuta con  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  y  $M_S$ , lo que hace que  $J$  y  $M_J$  sean los números cuánticos adecuados para describir los estados del sistema, los cuales en este acoplamiento no son estados puros del acoplamiento  $LS$  ni son estados puros del acoplamiento  $jj$  y los podemos expresar como:

$$\gamma^4 f^n [S, L] J \rangle = \sum_{\gamma SL} C(\gamma SL) |\gamma^4 f^n SLJ \rangle \quad (1.12)$$

donde  $\gamma$  representa cualquier otro número cuántico necesario para identificar el estado y  $C(\gamma SL)$  son coeficientes que dependen de magnitud de la interacción espín-órbita y de la interacción coulombiana.



La razón de introducir el número cuántico  $\gamma$  es debido a que en los cálculos de eigenestados e eigenvalores en sistemas con más de tres electrones los números cuánticos  $S, L, J$  y  $M_J$  no especifican el estado de manera única, i.e puede existir dos estados con estos mismos números cuánticos por lo que se hace necesario distinguirlos introduciendo  $\gamma$ . Por lo que es natural pasar al formalismo de la teoría de grupo dado que los números cuánticos  $S, L, M_S$  y  $M_L$  tienen atractivas propiedades teóricas de grupo. Por ejemplo, las  $2L+1$  componentes ( $M_L = -L, \dots, L$ ) de un término transforman de acuerdo a la representación matricial  $D_L$  de un grupo  $R_3$  cuando rota en un espacio tridimensional. Esto es natural dado que las eigenfunciones del operador de momento angular orbital son una base para la representación del grupo de todas las rotaciones en tres dimensiones.

Finalmente al considerar la interacción con el campo cristalino se observan resultados importantes en la distribución de estados del sistema, entre los cuales se pueden resaltar dos efectos: El campo cristalino remueve parte de la degeneración  $2J+1$  de los multipletes  $^{2S+1}L_J$  produciendo estados nuevos llamados niveles de Stark, los cuales son denotados como  $^{2S+1}L_J(\mu)$  donde  $\mu$  es un número cuántico asociado con la simetría del campo cristalino que da origen a estados con el mismo valor de  $\mu$  pero con diferentes valores de  $J$ . Como consecuencia  $J$  ya no puede ser considerado como un "buen" número cuántico y los estados del sistema se pueden expresar en la forma:

$$|\gamma 4f^n[S, L, J]\mu\rangle = \sum_{\gamma SL} C(\gamma SLJJ_z) |\gamma 4f^n SLJJ_z\rangle, \quad (1.13)$$

donde los coeficientes  $C(\gamma SLJJ_z)$  dependen de la magnitud del campo cristalino y de las magnitudes de las otras interacciones. Aunque  $S, L$  y  $J$  son utilizados para denotar los estados del sistema se entiende que  $\mu$  es un buen número cuántico y los restantes números cuánticos del lado izquierdo ( $S, L$  y  $J$ ) únicamente representan el multiplete dominante en la combinación lineal.

El procedimiento mencionado arriba en la práctica es mucho más complicado por la dificultad de calcular o estimar la magnitud del campo cristalino y las funciones de onda radiales. Además sólo es posible realizar dichos cálculos si la simetría del sitio donde se encuentra el ion  $\text{TR}^{3+}$  está bien definido. En materiales vítreos por ejemplo, las variaciones de la magnitud del campo cristalino y de la simetría que hay de "sitio" a "sitio" da origen a anchuras inhomogéneas de las bandas y generalmente no es posible realizar un análisis de la estructura de niveles de Stark. En materiales donde es posible realizar este cálculo, a menudo es factible

## 1. LANTÁNIDOS TRIVALENTES Y LA MATRIZ DE ENERGÍA

---

14

adicionar las contribuciones de efectos relativistas o de tres cuerpos para obtener mejores ajustes a los datos experimentales.

Por lo anterior, es importante conocer con exactitud las características ópticas de los iones pertenecientes a las tierras raras trivalentes  $TR^{3+}$  cuando son incorporados a sistemas sólidos cristalinos. En este sentido los trabajos desarrollados por Judd y G.S. Ofelt permiten entender y explicar las transiciones ópticas de las tierras raras, e identificar y caracterizar los niveles de energía a partir de los espectros de absorción y emisión. De manera similar es posible estudiar los mecanismos de relajación no radiativos que presentan los iones  $TR^{3+}$  contenidos en materiales sólidos que son producidos por decaimientos multifonónicos o por mecanismos de interacción entre dos o más iones lantánidos [10]. Descripciones detalladas de la teoría de Judd-Ofelt se pueden encontrar en [10], este tema no se ha desarrollado en el presente trabajo dado que se encuentra fuera del alcance del mismo.

## Capítulo 2

# Elementos básicos para el estudio de la espectroscopía óptica

El interés de este capítulo es el de presentar los elementos básicos para la espectroscopía óptica aplicada en matrices sólidas. Empezaremos con las propiedades del campo electromagnético, para posteriormente abordar el tratamiento clásico y semiclásico de la interacción radiación-materia, el modelo de Einstein para absorción y emisión, y finalmente en base a esos resultados presentar las características generales de los procesos de absorción y emisión que ocurren en sistemas sólidos.

### 2.1 Campo electromagnético en el vacío y tratamiento clásico de la interacción radiación-materia

El campo electromagnético que se propaga en el vacío puede ser descrito en términos de las ecuaciones de Maxwell: [2]

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad (2.2)$$

## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 4\pi \mathbf{j} \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.4)$$

donde  $\rho$  y  $\mathbf{j}$  son las densidades de carga y corriente respectivamente,  $\mu$  es la permitividad magnética del medio en que se propaga,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  son los vectores de campo eléctrico y magnético asociados con el mismo, los cuales se pueden expresar en términos de los potenciales de campo  $\mathbf{A}$  y  $\phi$  de manera que [2]

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (2.6)$$

Además, es conocido que las dos ecuaciones anteriores determinan los potenciales  $\mathbf{A}$  y  $\phi$  hasta una función arbitraria  $\chi(r, t)$  en el sentido que podemos definir otros potenciales  $\mathbf{A}'$  y  $\phi'$  para tener [2]

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi(r, t) \quad (2.7)$$

$$\Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(r, t)}{\partial t} \quad (2.8)$$

y los vectores de campo  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  que satisfacen las ecuaciones de Maxwell se pueden expresar como

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi' - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} \quad (2.9)$$



$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}' \quad (2.10)$$

a las ecuaciones (2.7) y (2.8), se les conoce como transformaciones de norma de los potenciales  $\mathbf{A}$  y  $\Phi$ ; y permiten escoger la forma más conveniente de dichos potenciales, de acuerdo con el problema que se pretende estudiar. En los casos de interés para este trabajo; que es estudiar procesos fotoluminiscentes en niobato de litio con iones  $\text{TR}^{3+}$ , los cuales son el resultado de la interacción de la luz con el material, es posible hacer las siguientes consideraciones:

*i)* Para la radiación que se propaga dentro del niobato de litio la podemos considerar como si se propagase en el vacío ( $\rho = 0$  y  $\mathbf{j} = 0$ ). En el contexto que la luz incidente en dicho material no es producto de los sistemas atómicos que conforman sus redes. Es posible tomar la norma de Coulomb para el potencial  $\mathbf{A}$ , de manera que

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.11)$$

*ii)* Para el caso de propagación de radiación electromagnética en el vacío, es posible considerar al potencial escalar asociado a ésta, como nulo ( $\Phi = 0$ ), sin que se pierda generalidad. Bajo estas consideraciones se tiene que el potencial vectorial  $\mathbf{A}$  satisface la ecuación de onda dada por

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.12)$$

y cuya solución es

$$\mathbf{A} = A_0 \hat{\varepsilon} \{ e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \}, \quad (2.13)$$

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

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

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = 2k A_0 \hat{\varepsilon} \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = 2k A_0 (\hat{k} \times \hat{\varepsilon}) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.15)$$

## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

A partir de las expresiones (2.14) y (2.15) podemos abordar el problema de la interacción radiación-materia desde el punto de vista clásico, para lo cual consideremos una partícula clásica cargada en presencia de un campo electromagnético. Sabemos que la fuerza sobre la carga es [1]

$$\mathbf{F} = e[\mathbf{E} + \frac{1}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{B})] \quad (2.16)$$

llamada fuerza de Lorentz, donde  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  son respectivamente, el campo eléctrico y magnético asociados con el campo de radiación. Esta expresión la podemos reescribir en términos de los potenciales de campo escalar  $\Phi$  y del vectorial  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{F} = e(-\nabla\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \frac{\mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{A}}{c}) \quad (2.17)$$

El potencial generalizado asociado a esta fuerza es:

$$U = e\Phi - \frac{e}{c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \quad (2.18)$$

Por lo que la función Lagrangiana para este sistema queda como [1]

$$L = \frac{1}{2}mv^2 - e\Phi + \frac{e}{c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \quad (2.19)$$

Sabemos que la dinámica lagrangiana de la partícula cargada está dada por las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (2.20)$$

Por otro lado, de manera equivalente, en la formulación hamiltoniana de la mecánica clásica tenemos:

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \{(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\} + e\Phi \quad (2.21)$$

que es la función hamiltoniana. La dinámica la describe las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.22)$$

A partir de estos resultados en la formulación hamiltoniana podemos extendernos al estudio cuántico de la interacción del campo electromagnético y un sistema atómico.

### 2.1.1 Aproximación semiclásica de la interacción radiación-materia

La interacción del campo electromagnético con un ión ópticamente activo incorporado a un sistema sólido se puede tratar de manera semiclásica considerando a los iones desde el punto de vista de la mecánica clásica y tratando clásicamente al campo electromagnético, pero con la dinámica de la partícula descrita por la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (2.23)$$

donde  $\psi$  es la función de onda y  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano. [3]

El hamiltoniano para el sistema formado por un átomo con un solo electrón en presencia del campo electromagnético está dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \\ &= \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \nabla) + (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} + e\Phi + \hat{V}_{ad} \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde  $m$  y  $e$  son respectivamente la masa y la carga del electrón,  $\Phi$  y  $\mathbf{A}$  son los potenciales escalares y vectoriales asociados al campo electromagnético. Notese que se ha tomado en cuenta las contribuciones a la energía del sistema debidas a algún potencial adicional  $\hat{V}_{ad}$  que actúe sobre la carga  $e$ . Este potencial podría ser el llamado Campo Cristalino, que es el campo eléctrico producido en la posición del ión impureza, por los iones de la red que lo contiene. [3]

Con esto, la ecuación de Schrödinger correspondiente es:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} + \frac{e}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} \right\} \Psi \quad (2.25)$$

donde hemos tomado  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  asumiendo que el campo de radiación electromagnética está sujeto a la norma de Coulomb.

De la ecuación anterior vemos que el hamiltoniano del sistema proviene de dos contribuciones

## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

$$\hat{H}_{si} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \quad (2.26)$$

que es hamiltoniano del ión ópticamente activo incorporado a un sistema sólido en ausencia de interacción con la radiación electromagnética; y

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \quad (2.27)$$

que es la contribución debida a la interacción del ión con la radiación electromagnética.

En la mayoría de los casos de interés práctico, la magnitud del potencial vectorial  $\mathbf{A}$  asociado con la radiación electromagnética que incide sobre un sistema iónico resulta ser lo suficientemente pequeño como para que el segundo término de  $\hat{H}_1$  pueda ser ignorado en la solución del problema, con lo cual la dinámica del sistema estará dada por

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\Phi + \hat{V}_{ad} \right) + \frac{e}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \right\} \Psi \quad (2.28)$$

Partiendo de esta consideración, podemos encontrar la solución de la ecuación anterior a través de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, considerando a  $\hat{H}_{si}$  como el hamiltoniano del sistema sin perturbar y a  $\hat{H}_1$  como una perturbación.

Sabemos que el sistema descrito por la ecuación (2.28) 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" [3]

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 g(\omega_f), \quad (2.29)$$

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

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



$$\hat{H} = \hat{A} \pm e^{\pm i\omega t} \quad (2.30)$$

con lo que la probabilidad de transición del sistema bajo este tipo de perturbaciones estará dado por

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (2.31)$$

con la probabilidad de que las energías de los estados inicial y final involucrados en la transición están relacionados de manera que [3]

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega \quad (2.32)$$

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

## 2.2 Diferentes órdenes de la interacción-radiación materia

Por otra parte, el término  $\hat{H}_1$  de la ecuación (2.28) da origen a diferentes tipos de interacción entre la radiación electromagnética y el sistema sobre el cual incide. Cada una de ellas contribuye de manera distinta, a la probabilidad de transición del sistema entre sus niveles de energía.

Partiendo de la expresión de  $\hat{H}_1$  y sustituyendo  $\mathbf{A}$  dado por la ecuación (2.13), se tiene que

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \quad (2.33)$$

## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

$$\hat{H}_1 = \frac{eA_0}{mc} \{e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}\} (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{P}) \quad (2.34)$$

Por otra parte, cuando la longitud de onda  $\lambda$  (en el ultravioleta) de la radiación electromagnética que incide sobre el sistema iónico, es mucho mayor que la dimensiones lineales del espacio en donde se mueven las partículas cargadas, con las cuales interacciona, es posible desarrollar los exponenciales de la ecuación (2.13), y recordando que la probabilidad de transición del sistema del estado  $i \rightarrow f$  está dada en términos del elemento de matriz  $M_{if} = \langle i | \hat{H}_1 | f \rangle$ , se tiene [7]

$$M_{if} = \frac{ie\hbar}{mc} \langle f | A_0 [1 \pm i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{i^2}{2}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots] \cdot \nabla | i \rangle \quad (2.35)$$

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

Si se considera únicamente el primer término del desarrollo de la ecuación (2.35), se tiene que:

$$\langle f | \hat{p} | i \rangle = im\Omega_k \langle f | \hat{r} | i \rangle \quad (2.36)$$

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

En esta aproximación  $\hat{H}_1$  puede ser escrito de manera equivalente como:

$$\hat{H}_1^{E_1} = \frac{ieA_0}{c} \{ (e^{-i\omega t} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \cdot (\Omega_k \hat{r}) + (e^{i\omega t} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \cdot (\Omega_k \hat{r}) \} \quad (2.37)$$

donde el primer término está asociado (como se vio anteriormente) con la absorción, y el segundo con las emisiones estimuladas de la radiación electromagnética durante la transición óptica considerada. Es interesante notar que en este caso, el elemento de matriz  $M_{if}$  asociado con la probabilidad de que el sistema atómico sufra una transición  $i \rightarrow f$ , contendrá términos de la forma [7]

$$\hat{M}_{de} \sim e \langle f | \hat{r} | i \rangle = \langle f | \hat{P} | i \rangle \quad (2.38)$$

donde  $\hat{P} = e\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$  es el operador de momento dipolar eléctrico. Por lo anterior, la probabilidad  $W_{if}$  de que un sistema atómico sufra una transición producida por una

perturbación del tipo  $\hat{H}_1^{E_1}$  resulta nula, a menos de que ocurra entre estados cuyas funciones de onda  $\Phi_i$  y  $\Phi_f$  sean de paridad distinta. Esta condición que establece que las transiciones dipolares eléctricas (asociadas con  $H_1^{E_1}$ ), se lleven a cabo entre estados de paridad distinta, se les conoce como "regla de selección de Laporte", la cual resulta válida aún en el caso de sistemas muy complicados, debido a que en ellos el término  $H_1^{E_1}$  entre la materia y la radiación electromagnética que incide sobre ella, resulta ser la más importante; y entonces, a las transiciones ópticas producidas por este término, se les conoce como, transiciones dipolares eléctricas o transiciones  $E_1$ .

Hasta aquí se ha considerado la interacción del sistema atómico con la radiación electromagnética, tomando sólo en cuenta el primer término del desarrollo de la ec. (2.35), es decir las transiciones dipolares eléctricas, sin embargo no son las únicas interacciones por medio de las cuales, en el sistema atómico pueden ocurrir transiciones. Para estudiar la forma en la que contribuyen a la probabilidad de transición del sistema atómico, los términos siguientes del desarrollo de la ec. (2.35), se puede reescribir de la siguiente manera

$$(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} - (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}})\hat{\mathbf{r}} + (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} + (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}})\hat{\mathbf{r}}\} \quad (2.39)$$

el primer término de la ecuación (2.34) se puede reescribir como

$$\frac{1}{2}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} - (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}})\hat{\mathbf{r}}\} = -\frac{1}{2}\{\mathbf{k} \times (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})\} = -\frac{w}{2c}(\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{L}}) \quad (2.40)$$

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

$$\hat{H}_1^{M_1} = -\frac{ieA_0}{mc^2}\{e^{-i\omega t}\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot [\mathbf{k} \times (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})] - e^{i\omega t}\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot [\mathbf{k} \times (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})]\} \quad (2.41)$$

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

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{\ell}}_i \quad (2.42)$$

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{s}}_i \quad (2.43)$$

además, es posible identificar en este caso, a las transiciones que producen cada término de la ecuación (2.41), como producto de absorción y emisión de radiación electromagnética, respectivamente.



## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Si se considera el segundo término del lado derecho de la ecuación (2.39) se tiene que

$$\frac{1}{2}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{r})\hat{p} + (\mathbf{k} \cdot \hat{p})\hat{r}\} = \frac{m}{2}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{r})\dot{\hat{r}} + (\mathbf{k} \cdot \dot{\hat{r}})\hat{r}\} = \frac{m}{2} \frac{d}{dt}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{r})\hat{r}\} \quad (2.44)$$

la cual se puede escribir en términos de la ecuación de movimiento de Heisenberg para una función  $F(r, t)$  [3]

$$\frac{d\hat{F}(\hat{r}, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{F}] \quad (2.45)$$

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

$$\langle f|\dot{x}|i\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle f|[\hat{H}, x]|i\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle f|\hat{H}x - x\hat{H}|i\rangle = \frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)\langle f|x|i\rangle = i\Omega_k\langle f|x|i\rangle \quad (2.46)$$

este resultado permite hacer la siguiente identificación (nuevamente en términos de la contribución del segundo miembro de la ecuación.) Al elemento de matriz  $|M_{if}|$  asociado con la probabilidad de transición que se estudia (2.39)

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{r})\hat{r}\} \rightarrow \frac{im\Omega_k}{2}\{(\mathbf{k} \cdot \hat{r})\hat{r}\} \quad (2.47)$$

de tal manera que es posible escribir el término  $H_1^{E_1}$  asociado con esta contribución a la perturbación  $\hat{H}_1$ , de la forma

$$\hat{H}_1^{E_1} = -\frac{iA_0}{2c}\{e^{-i\omega t}(\mathbf{k} \cdot \hat{r})(\hat{r} \cdot \hat{\zeta}) - e^{i\omega t}(\mathbf{k} \cdot \hat{r})(\hat{r} \cdot \hat{\zeta})\} \quad (2.48)$$

con el cual están asociadas las transiciones eléctricas del tipo cuadrupolar, o transiciones  $E_2$ .

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

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



se basa en el hecho de que las funciones de onda para el espín del sistema resultan ser mutuamente ortogonales. [7]

$$\Delta S = 0 \quad (2.49)$$

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

## 2.3 Modelo de Einstein

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

Considérese un sistema de dos niveles mostrado en la figura 2.1 donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías de los estados 1 y 2 ( $E_1 < E_2$ ) respectivamente,  $N_1$  y  $N_2$  son los números de centros ópticos en los niveles 1 y 2. [4]

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

a) En presencia de radiación electromagnética de densidad espectral  $\rho(\nu_{12})$ , un átomo en el nivel 1 puede sufrir una transición que lo lleve al estado 2 por medio de la absorción de un fotón de energía  $\hbar\omega_{12}$  (fig.2.1(1)); siendo ésta la diferencia de energía entre los estados 1 y 2. La probabilidad de que la transición sea llevada a cabo, se encuentra dada por el producto  $B_{12}\rho(\nu_{12})$ , donde  $B_{12}$  indica la probabilidad de que un fotón de energía  $\hbar\nu_{12}$  sea absorbido por el sistema, y en consecuencia el

## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

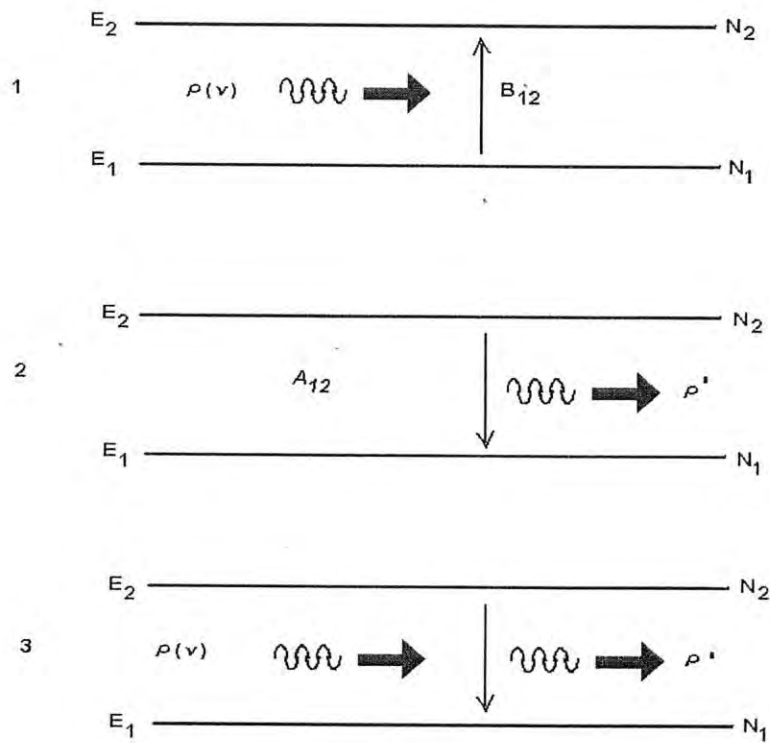


Figura 2.1: Modelo de Einstein para un sistema de dos niveles.

número total de transiciones de este tipo que puedan ocurrir por unidad de tiempo y por unidad de volumen está dado por la expresión  $N_1 B_{12} \rho(\nu_{12})$ .

b) Un átomo que inicialmente se encuentre en el nivel 2, puede experimentar una transición espontánea que lo lleve al nivel 1, mediante un proceso de relajamiento que involucre la emisión de un fotón de energía  $\hbar\nu_{12}$  (fig.2.1(2)). Si se denota por  $A_{12}$  la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra tal proceso, entonces el número total de transiciones de este tipo que ocurren por unidad de tiempo y por unidad de volumen, está dado por el producto  $N_2 A_{12}$ .

c) La otra posible transición entre los niveles 1 y 2 de un átomo, se presenta cuando éste se encuentra inicialmente en el estado 2, sufre una transición estimulada debido a la presencia de la radiación de intensidad espectral  $\rho(r_{12})$  (fig.2.1(3)), la 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 éste ocurra, se denota por  $B_{12} \rho(r_{12})$ . Por lo tanto, el número total de transiciones de este tipo que se presentan en el sistema por unidad de tiempo y unidad de volumen, está dado por  $N_2 B_{12} \rho(r_{12})$ .

Los coeficientes  $A_{12}$ ,  $B_{12}$  y  $B_{21}$  describen las transiciones mencionadas anteriormente, y se les conoce como "coeficientes de Einstein"; un resultado conocido es el que establece la relación entre ellos, y que a continuación presentamos. 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 (el cuerpo negro) y el sistema, establece que la densidad  $\rho(r)$  asociada con dicha radiación debe satisfacer la ley de distribución de Planck [4]

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu}{c^3} \left( \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \quad (2.50)$$

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

$$B_{12} N_1 \rho(\nu_{12}) = A_{21} N_2 + B_{21} N_2 \rho(\nu_{12}) \quad (2.51)$$

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



## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \quad (2.52)$$

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

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{g_1}{g_2}\right)e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.53)$$

donde  $\Delta E = E_2 - E_1$ , es la diferencia entre los estados que intervienen en el proceso, mismos 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 (2.53), la densidad espectral  $\rho(\nu)$  de la radiación, debe satisfacer a la temperatura T, la siguiente relación

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{g_1}{g_2}\right)e^{\frac{\Delta E}{kT}} - B_{21}} \quad (2.54)$$

Si se compara las expresiones (2.50) y (2.54), se obtiene de manera explícita la relación existente entre los coeficientes  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  Y  $B_{21}$  de manera que

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (2.55)$$

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

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12} = \frac{1}{\tau_0} \quad (2.56)$$

De esta expresión se puede observar que, para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T, es necesario considerar la existencia de procesos de emisión estimulada, cuya probabilidad está dada en función del coeficiente de Einstein  $B_{12}$ . Asimismo en la expresión (2.56) 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 sus estado de vida media.

La probabilidad con que se produce una transición  $E_1$  en un centro óptico activo, estará dada en términos de los coeficientes de Einstein, por la siguiente ecuación [4]



$$B_{if} = B_{fi} = \frac{4\pi e^2}{3h^2} |\langle f | \hat{r} | i \rangle|^2 \quad (2.57)$$

$$B_{if} = \frac{e^3}{8\pi h\nu^3} A_{fi} \quad (2.58)$$

## 2.4 Modelos para la absorción-emisión óptica en sistemas condensados

### 2.4.1 Propiedades generales del espectro de absorción

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

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

La figura 2.2 muestra un diagrama configuracional que trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos.

En el diagrama configuracional suponemos que la fuerza entre el centro luminiscente y los iones a su alrededor en el sólido obedecen la Ley de Hooke. Esto

2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

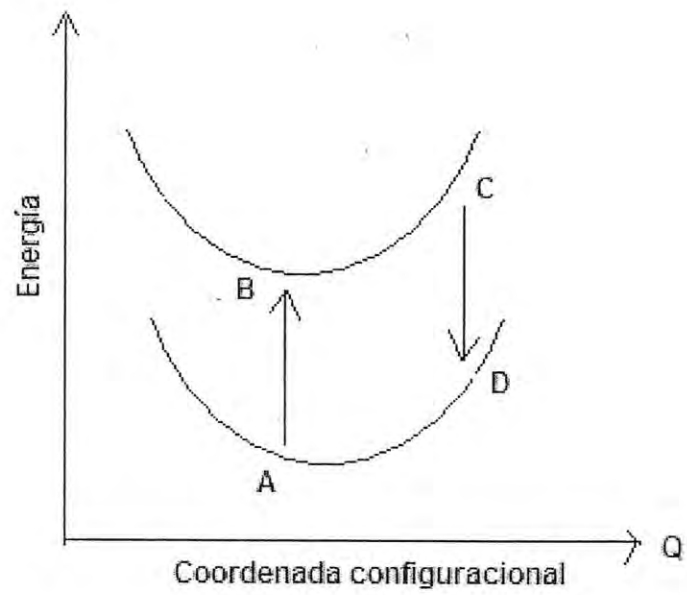


Figura 2.2: Diagrama Configuracional que representa de manera cualitativa los procesos de absorción y emisión de radiación que se observa en los sistemas sólidos.

implica que la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas mostradas.

Este tipo de esquemas fue introducido por Von Hippel para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la figura 2.2 el eje vertical corresponde al valor de la energía total del sistema mientras que la abscisa representa su "coordenada configuracional", la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado.

Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones vecinos al centro óptico considerado, mientras que, para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos más cercanos al ion observado. De esta forma, los procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética que se observa en un sólido cristalino pueden ser representados a partir del modelo representado en la figura 2.2 de la siguiente manera: [7]

1. La absorción de radiación electromagnética lleva el ion del punto "A" (en el estado base) al punto de un estado excitado. La transición A-B de la figura 2.2 ha sido presentada por medio de 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 ion como constante.

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

3. El "centro" sufre una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) del punto "C" al punto "D" detectándose entonces 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.

## 2. ELEMENTOS BÁSICOS PARA EL ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

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

De esta manera, el diagrama 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 ion con los elementos de la red que lo contiene.

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

### Espectros de absorción de los sistemas sólidos

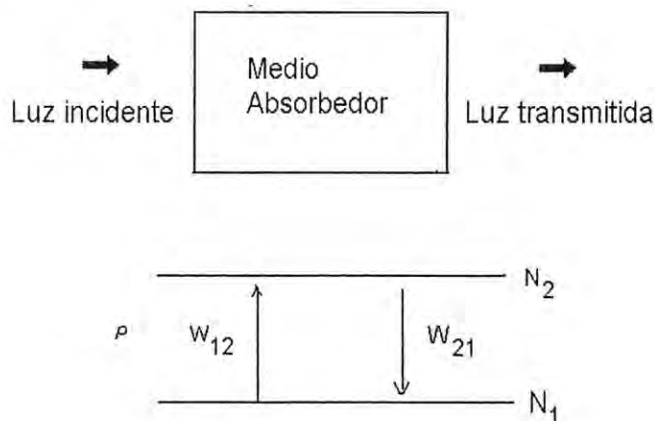


Figura 2.3: Diagrama esquemático para la absorción de un sólido modelado en función de un sistema de dos niveles.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre un medio que contiene centros ópticamente activos, es de esperar una disminución de la energía de radiación incidente, a medida que esta viaja a través del medio (figura 2.3). Este fenómeno puede ser analizado en términos de un sistema de dos niveles, obteniéndose



resultados de gran importancia, asociados con la absorción de radiación electromagnética por un sistema atómico. Para esto, considérese que el medio sobre el cual incide la radiación, contiene  $N$  centros ópticamente activos, de los cuales  $n_1$  se encuentran en el estado base, y el resto se encuentran en el estado excitado  $n_2 = N - n_1$ . Bajo estas circunstancias, se tiene que, la variación de la energía de la radiación incidente, puede ser debida a los siguientes tres factores: [7]

- La absorción de radiación por los centros que se encuentran en el estado base.
- La emisión estimulada de los centros ópticamente activos que se encuentran en el estado excitado.
- La emisión espontánea de los centros ópticos que se encuentran en el estado excitado.

## Capítulo 3

# Transferencia de energía en sistemas sólidos

### 3.1 Introducción

Los sistemas luminiscentes se pueden clasificar en dos categorías: [7]

1. Sistemas en los cuales la absorción y emisión de la radiación electromagnética ocurren en el mismo "centro ópticamente activo."
2. Sistemas en los cuales la absorción de radiación electromagnética ocurre en un centro sensor (S) y la emisión ocurre en otro centro diferente i.e., en el activador (A) del sistema.

En los sistemas del tipo 2 desde que se crean los estados excitados electrónicos por medio de absorción de radiación electromagnética, la energía puede viajar dentro del material de un centro ópticamente activo hasta que la energía es disipada en forma de emisión de radiación electromagnética. A ese proceso se le conoce en la literatura con el nombre de transferencia de energía. Este tipo de fenómenos ocurren en un gran número de materiales diferentes bajo condiciones físicas diversas y constituyen un tema de investigación importante en los últimos años; esto es debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas como de convertidores de luz invisible en luz visible y a la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados para producir radiación tipo láser, etc.

El tipo de procesos que se estudian en este trabajo son aquellos que no involucran como parte del mecanismo básico de transferencia de energía el movimiento

de portadores de carga del sistema, de esta manera se puede decir que el tipo de procesos que se presentan en los materiales estudiados en este trabajo, se clasifican en procesos radiativos y no radiativos. Las características principales de estos mecanismo de transferencia de energía, se describirán a continuación.

### 3.2 Mecanismo radiativo de transferencia de energía

El mecanismo radiativo [7] de transferencia de energía consiste básicamente en que un centro sensor (S), buen absorbedor de la radiación electromagnética incidente sobre la muestra, emite un fotón de energía  $h\nu$  que es reabsorbido por los activadores (A) presentes en el sistema. En este tipo de procesos la luminiscencia del sistema correspondiente puede ser descrita en términos del modelo de la figura 3.1.

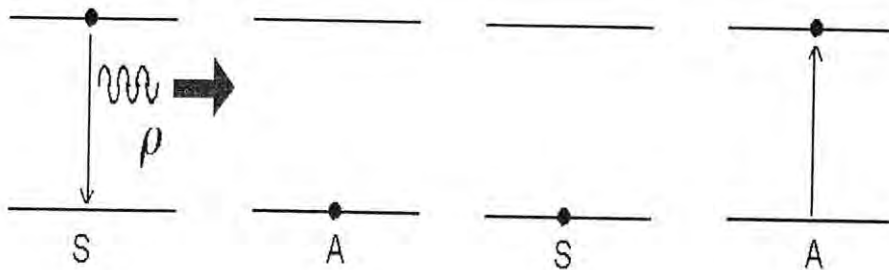


Figura 3.1: Diagrama utilizado para explicar los procesos radiativos de transferencia de energía.

1. En la primera etapa se tiene la excitación del sensor. Al incidir luz sobre el sistema, la absorción de ésta por los sensores se encarga de llevar a los iones S a estados superiores de su espectro de energía, con lo cual se produce la condición de excitación indispensable para que un proceso luminiscente pueda ocurrir.

### 3. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS SÓLIDOS

36

2. En la segunda etapa se presenta la transferencia de energía  $S \rightarrow A$ . Al regresar al estado base los iones  $S$ , emiten radiación electromagnética de energía  $h\nu$ , la cual puede ser reabsorbida por los iones  $A$  con una cierta probabilidad  $W_{SA}$ . La reabsorción por parte de los iones  $A$  del sistema de la luz emitida por los iones  $S$  al regresar al estado base ocasiona que los activadores pasen a un estado excitado de su espectro de energía.

3. En la tercera etapa, la relajación de los activadores. Al regresar los iones  $A$  a su estado base se observa la emisión de luz por parte de estos iones.

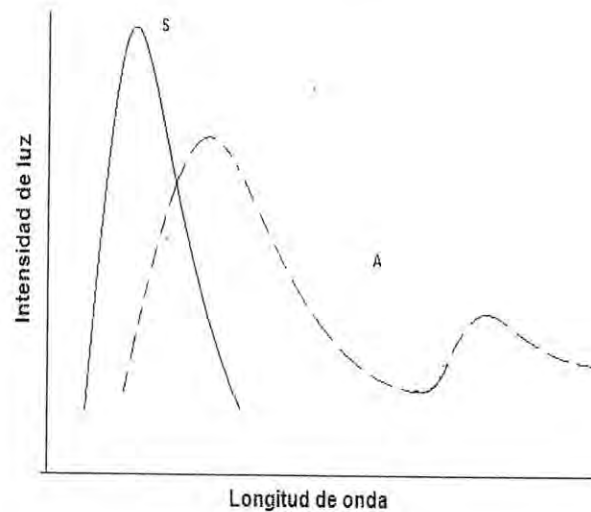


Figura 3.2: Condiciones que se requieren satisfacer para llevarse a cabo un proceso radiativo de transferencia de energía  $S \rightarrow A$ .

De acuerdo a este modelo las propiedades ópticas de este tipo de sistemas, dependen fundamentalmente de la presencia simultánea de los iones  $S$  y  $A$  en cada muestra. En este caso, la luminiscencia se produce en los dos centros ópticamente activos ( $S$  y  $A$ ) operando en cascada. Dado que el mecanismo radiativo de transferencia de energía involucra la reabsorción de radiación electromagnética la forma de la muestra resulta ser muy importante y es, de hecho, determinante para la eficiencia que pueden llegar a tener este tipo de procesos. En este sentido, dado que la emisión de los iones  $S$  en el sistema no tienen una dirección privilegiada, es de esperarse que la eficiencia de este tipo de procesos de transferencia de energía sea



mayor en muestras de forma esférica que en el caso de muestras en forma de una película delgada.

Tomando en cuenta las ideas anteriores se puede decir en resumen, que un proceso radiativo de transferencia de energía se observará en un sistema si se satisfacen las siguientes condiciones:

1. Se requiere que el espectro de emisión de los iones S presentes en el sistema, traslape el espectro de absorción de los activadores.
2. Es necesario que los iones activadores del sistema sean “buenos” absorbedores de radiación electromagnética en la región del espectro en donde se presenten las emisiones de los iones S.

Estas condiciones se muestran de manera esquemática en la figura 3.2.

Cuando un sistema presenta un mecanismo de transferencia de energía radiativo su luminiscencia presenta características muy peculiares que permiten identificarlo. Estas características son debidas principalmente a que estos procesos involucran la reabsorción de radiación electromagnética por parte de los activadores presentes en el sistema, lo que hace que la emisión asociada a los iones S de la muestra posea las siguientes características particulares.

1. “La emisión S del sistema” presenta una estructura (huecos) en las posiciones en las cuales el espectro de absorción de los iones activadores del sistema muestra máximos relativos. De manera similar, la emisión de los iones S presenta máximos en las posiciones donde el espectro de absorción de los activadores del sistema presenta máximos relativos (figura 3.3). De esta manera, una medida de la “eficiencia”  $\eta$  en este tipo de procesos de transferencia, se puede obtener si se compara el valor del área ( $I_T$ ) asociada a los huecos que aparecen en el espectro de emisión de los sensores del sistema, con el valor del área ( $I_0$ ) relacionada a esta emisión en ausencia de los iones activadores, de manera que:

$$\eta = \frac{I_T}{I_0} \quad (3.1)$$

3. La emisión de iones sensores del sistema posee las mismas características (en cuanto a tiempo de vida media del estado excitado, posición y ancho de las bandas de emisión) que presenta la emisión de los iones S en ausencia de los activadores en el sistema cristalino.

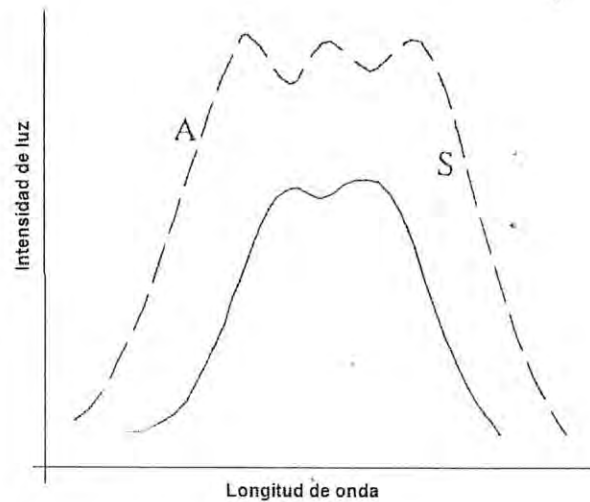


Figura 3.3: Correlación entre la emisión de los sensores (línea sólida) y la absorción de los activadores (línea punteada).

La probabilidad de efectuar una transferencia de energía de este tipo entre un ion S y un activador A, que se encuentra separados por una distancia R está dada por [7]

$$W_{SA}(R) = \frac{Q_A}{4\pi R^2 \tau_S} \int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad (3.2)$$

donde  $Q_A$  es la sección transversal de absorción de los iones,  $\tau_S$  es el tiempo de vida media del estado excitado del ion S,  $g_S(\nu)$  es la forma normalizada del espectro de emisión del ion S y  $g_A(\nu)$  la forma normalizada del espectro de absorción del ion activador A.

### 3.3 Mecanismo no radiativo de transferencia de energía

#### 3.3.1 Proceso resonante

Cuando los mecanismos para la transferencia de energía son no radiativos, la eficiencia del proceso depende fundamentalmente de la coincidencia que puede existir entre los niveles de energía de los iones S y A. En un caso como éste, es por medio de un proceso resonante que se puede transferir la energía de excitación del ion S al ion A. Dado que éste es el tipo de procesos que se presentan en los sistemas que se estudian en este trabajo, se describen a continuación sus principales características [7].

En el modelo que comúnmente se emplea para describir los procesos no radiativos de transferencia de energía, tanto el sensor como el activador del sistema se encuentran caracterizados por dos niveles de energía, tal como se ilustra en la figura 3.4.

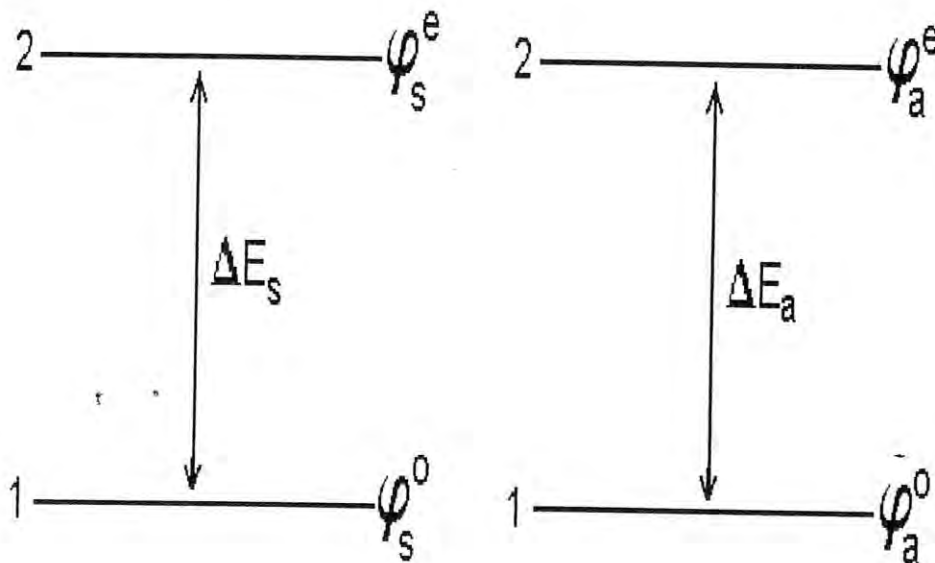


Figura 3.4: Niveles de energía de los iones S y A para la transferencia de energía no radiativa  $\Delta E_s$   $\Delta E_a$ .

### 3. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS SÓLIDOS

40

En una primera aproximación al problema, se considerarán sistemas que presentan concentraciones tanto de iones S como A que son lo suficientemente bajas para que la probabilidad de que ocurra migración de energía sea despreciable. De esta manera, dos de los estados del sistema completo S - A resulta de interés para la discusión:

1. El estado I donde el ion S está en el estado excitado de energía (descrito por la función de onda  $\varphi_S^e$ ) y el ion A en su estado base (al que le corresponde la función  $\varphi_A^0$ ).
2. El estado F en el que el ion S ha regresado a su estado  $\varphi_S^0$  y el ion A se encuentra ahora en el estado excitado descrito por la función de onda  $\varphi_A^e$ .

De acuerdo con este modelo un proceso de transferencia de energía S  $\rightarrow$  A es el que se encarga de llevar al sistema completo (S - A) del estado "I" al estado "F" al producir, con una probabilidad  $W_{SA}$ , la transición I  $\rightarrow$  F.

Con base a la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, dicha probabilidad está dada por la ecuación [3]

$$W_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | \hat{H}_1 | \Psi_i \rangle|^2 \quad (3.3)$$

donde  $\hat{H}_1$  representa el Hamiltoniano de interacción entre los iones S y A que, es capaz de producir las transiciones I - F descritas anteriormente. En la última ecuación,  $\psi_f$  y  $\psi_i$  representan las funciones de onda de cada uno de los estados de energía del sistema S - A involucrados en la transición las cuales quedan dadas, en términos de las funciones de onda de cada uno de los iones S y A por:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_S^e(r_1) \varphi_A^0(r_2) - \varphi_S^e(r_2) \varphi_A^0(r_1) \} \quad (3.4)$$

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_S^0(r_1) \varphi_A^e(r_2) - \varphi_S^0(r_2) \varphi_A^e(r_1) \} \quad (3.5)$$

De la relación (3.3) resulta clara la necesidad de conocer de que tipo es la interacción  $H_1$  entre los elementos del sistema S - A, que es capaz de producir la transferencia de energía. Dicha interacción puede ser de dos tipos principalmente: de tipo electrostático o de intercambio.



### Interacción de tipo multipolar

Si se considera que la interacción entre los electrones de cada uno de los iones S y A del sistema es del tipo Coulombiano el Hamiltoniano de interacción  $H_1$  toma la forma: [7]

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (3.6)$$

donde las sumas corren sobre la distribución de electrones de cada uno de los iones del sistema.

Por otra parte, si las características del sistema que se estudia son las adecuadas para que exista un "traslape considerable" entre las nubes electrónicas de los iones S y A la interacción entre ellos puede ser del tipo de intercambio, con lo que el Hamiltoniano  $H_1$  de la ecuación (3.3) toma la forma: [7]

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{s}_i \bullet \hat{s}_j, \quad (3.7)$$

en el que  $J_{ij}$  representa a la integral del sistema, y donde  $\hat{s}_i$  y  $\hat{s}_j$  son los espines de los elementos i-esimo y j-esimo.

Es importante recordar que el tema de transferencia de energía es amplio y complejo, el material expuesto en este capítulo únicamente es una revisión de los elementos básicos, que permiten analizar los procesos de transferencia de energía en los sistemas estudiados en la presente tesis.

## Capítulo 4

# Propiedades generales del niobato de litio

El niobato de litio,  $\text{LiNbO}_3$ , es uno de los materiales más extensamente estudiados en los últimos años. Desde 1928 fue descrita su estructura cristalina por Zachariašen y estudiada por Math y Remeika en 1949, como se menciona en el artículo de revisión [11]. Pero el trabajo intenso con este material ocurrió después de haberlo crecido por primera vez en 1965 por A.A. Ballman en Estados Unidos y A. Fedulov en USSR usando el método Czochralski donde se parte de una mezcla fundida, cercana al punto de cristalización del  $\text{LiNbO}_3$  (alrededor de los 1200 centígrados.) La estructura del niobato de litio ha sido estudiada por Abrahams quien determinó todas las posiciones de los iones con una alta precisión concluyendo que su estructura es del tipo perovskitas  $\text{ABO}_3$  como se muestra en la figura 4.1.

A partir de un análisis químico de los cristales es posible encontrar que la proporción  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  en el niobato de litio depende de la razón molar  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  que se coloca en el fundido. Cuando la relación  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  en el cristal es igual a la del fundido, se dice que la composición es congruente. Esto ocurre cuando se tiene un 48.38% de óxido de litio en el fundido. Pequeños cambios en la composición del fundido producen cambios importantes en la composición del cristal.

El niobato de litio presenta la tendencia a la no-estequiometría, es decir a que se tenga la proporción  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$ . La figura 4.2 muestra la relación entre el contenido de litio en el cristal con el contenido en el fundido. Puede observarse que siempre existe deficiencia de  $\text{Li}_2\text{O}$  en el cristal con respecto al fundido, de tal manera que la proporción  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  es siempre menor que 1 aunque se preparen composiciones en el fundido cercanas al 60% de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

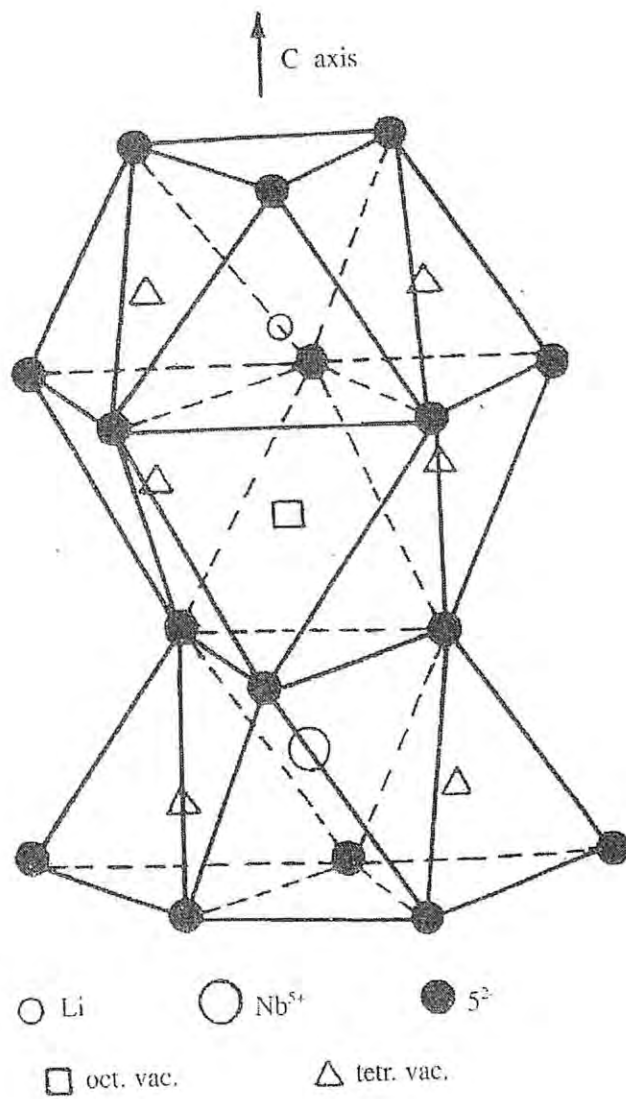


Figura 4.1: Diagrama parcial de la estructura del  $\text{LiNbO}_3$ , mostrando los sitios de la red disponibles para los iones TR. [9]

#### 444. PROPIEDADES GENERALES DEL NIOBATO DE LITIO

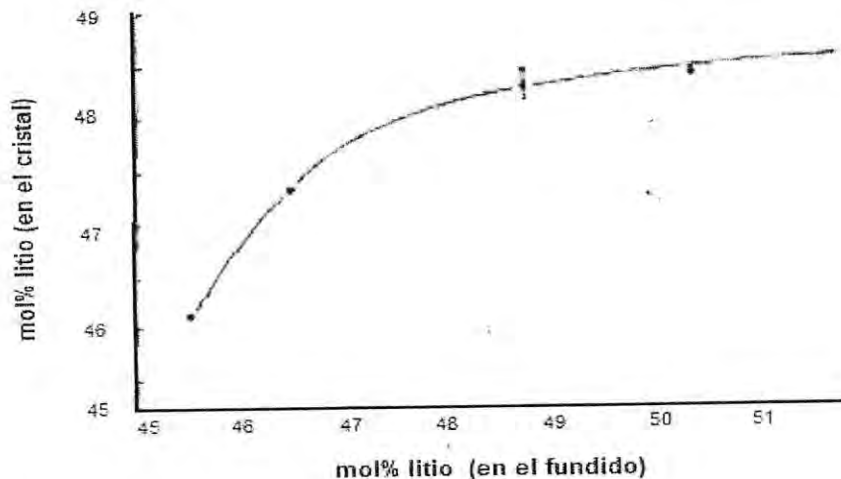


Figura 4.2: Contenido de litio en el cristal en función de su contenido en el fundido.

Los defectos debidos a la no estequiometría del  $\text{LiNbO}_3$  juegan un papel importante en las propiedades ópticas del cristal y pueden ser clasificados en dos tipos; los intrínsecos y los extrínsecos.

Los defectos intrínsecos aparecen debido a que el cristal crece con deficiencia de litio ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$ ), debido al bajo punto de evaporación que posee el litio en comparación al niobio, dando lugar a la aparición de una serie de defectos en el cristal a fin de preservar la neutralidad de la carga. Para explicar las distintas propiedades físicas del  $\text{LiNbO}_3$  asociadas a la no estequiometría se han propuesto algunos modelos para los defectos intrínsecos.

La primera propuesta fue que la deficiencia de iones  $\text{Li}^+$  conlleva la presencia de vacantes de iones  $\text{O}^{2-}$ . Sin embargo este modelo no podía explicar las medidas experimentales de densidad al variar la proporción  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ , por lo que quedó descartado. Los modelos más recientes y aceptados se basan en que el exceso de iones  $\text{Nb}^{5+}$  con respecto a iones  $\text{Li}^+$  está asociado a la ocupación de sitios de  $\text{Li}^+$  por iones de  $\text{Nb}^{5+}$  (defectos denominados "antisitios") y las discrepancias aparecen cuando se consideran los restantes defectos que conllevan a la neutralidad de la carga del cristal. Mientras que algunos autores han propuesto la presencia de vacantes de  $\text{Li}^+$  para compensar el exceso de carga positiva que ocurre al incorporar el ion  $\text{Nb}^{5+}$  en un sitio de  $\text{Li}^+$ , otros han propuesto la presencia de vacantes de  $\text{Nb}^{5+}$ .



Por otro lado, los defectos extrínsecos se generan en niobato de litio como consecuencia de la introducción de iones adicionales y ajenos a la matriz, incorporados generalmente durante su crecimiento o posteriormente por difusión. En particular, para las aplicaciones del cristal relacionadas con el efecto fotorefractivo se introducen pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Pero este efecto no es deseable para sus aplicaciones láser dado que produce daño óptico en el material, por lo que se incorporan iones de  $\text{Mg}^{2+}$  (también de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{In}$  o  $\text{Sc}^{3+}$ ) además de los propios activos láser. En la fabricación de guías de onda se conlleva también a la introducción de iones extraños como es el caso de difusión de  $\text{Ti}^{4+}$  o la incorporación de iones  $\text{H}^+$  mediante la técnica de intercambio protónico.

Por otra parte, no existe evidencia experimental directa de la localización de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{LiNbO}_3$ , parece claro que, dada la similitud de radios iónicos del  $\text{Li}^+$  ( $r \sim 0,7\text{\AA}$ ) y del  $\text{Mg}$  ( $r \sim 0,7\text{\AA}$ ), estos se incorporan en octaedros de  $\text{Li}^+$ . Los estudios recientes asociados a la incorporación del  $\text{MgO}$  en  $\text{LiNbO}_3$  apuntan a que el  $\text{Mg}^{2+}$  se incorpora al niobato de litio reemplazando a los antisitios ( $\text{Nb}^{5+}$  en sitios de litio.) Naturalmente la caracterización del  $\text{LiNbO}_3$  con iones  $\text{TR}^{3+}$  implica la posibilidad de formación de nuevos defectos mixtos en la matriz, que afectan o modifican las propiedades ópticas del niobato de litio. La incorporación de estos iones en el cristal ha sido estudiada ampliamente por el grupo de espectroscopía de la Universidad Autónoma de Madrid; sus resultados muestran que las tierras raras se incorporan principalmente a sitios de  $\text{Li}^+$  y de  $\text{Nb}^{3+}$  [18]-[24].

La luminiscencia del niobato de litio es también dependiente de la estequiometría ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ), los principales trabajos reportados en esta dirección fueron realizados por D.M. Krol, G. Blasse y R.C. Powell [13]. Sus resultados muestran que el niobato de litio puro exhibe luminiscencia intrínseca cuando es excitado con radiación láser en 337 nm ( $\text{N}_2$ ) encontrando que las propiedades espectroscópicas de la emisión (posición y ancho de banda de emisión) es sensible a la proporción ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) presente en cristales de niobato de litio [13]. En la figura 4.3 se muestra la emisión y la excitación del niobato de litio puro con exceso del 2% de litio. Por otro lado, en la figura 4.4 se muestra la emisión y excitación del niobato de litio puro con exceso del 2% de niobio. Emisiones con características similares han sido observadas en otros compuestos que contienen iones de  $\text{Nb}^{5+}$  y pueden ser asociadas a centros luminiscentes intrínsecos del niobato.

De estas figuras se puede observar que al excitar al niobato de litio puro en 227 nm el máximo relativo de la emisión de la muestra que tiene exceso de litio se presenta alrededor de los 450 nm, y la que tiene exceso de niobio (deficiente de litio) el máximo está alrededor de 540 nm.

464. PROPIEDADES GENERALES DEL NIOBATO DE LITIO

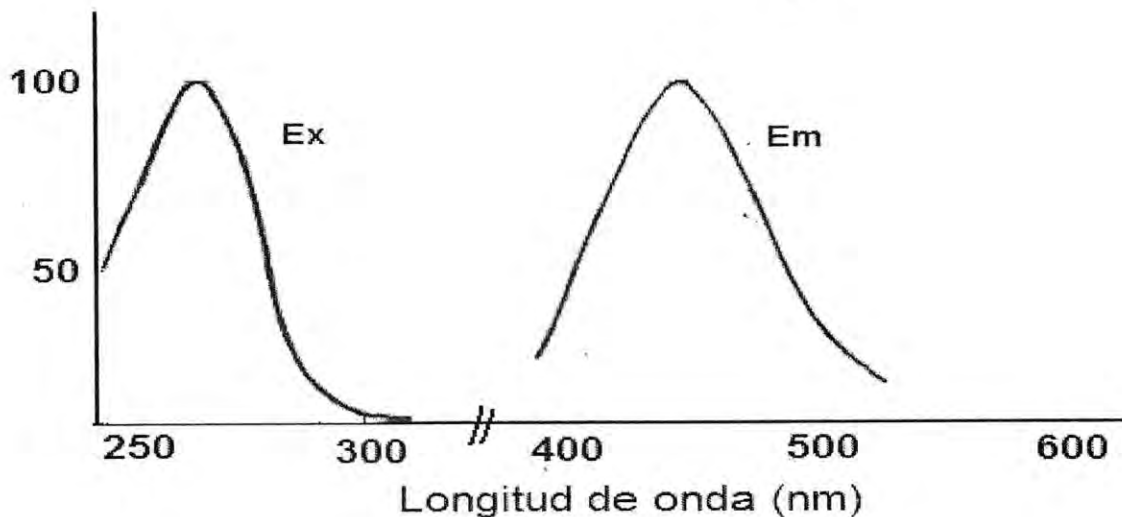


Figura 4.3: Espectro de emisión ( $\lambda_{ex} = 275\text{nm}$ ) y excitación ( $\lambda_{em} = 450\text{nm}$ ) de  $\text{LiNbO}_3$  con 2% de litio a 5K. [13]

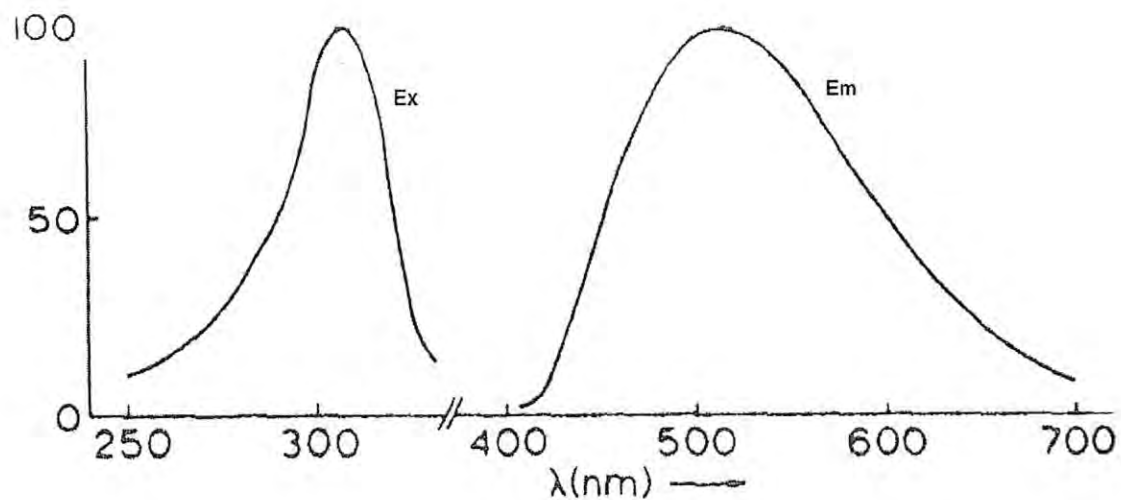


Figura 4.4: Espectro de emisión ( $\lambda_{ex} = 275\text{nm}$ ) y de excitación ( $\lambda_{em} = 500\text{nm}$ ) para  $\text{LiNbO}_3$  puro a 5K. [13]

Por otro lado, los resultados de C. Fisher, M. Wohlecke, T. Volke y N. Rubina[12] muestran que al deconvolucionar el espectro de emisión de niobato de litio para diferentes estequiometrías, esta corresponde a dos bandas sobrepuestas localizadas alrededor de 460 nm y 540 nm.

La emisión de alta energía se asocia a los sitios de  $Nb_{Nb}$  (es decir, niobio en posiciones de niobio) y la otra banda de emisión a 540 nm se asocia probablemente a un segundo tipo de iones en el cristal[13].

## Capítulo 5

# Técnicas experimentales

En este capítulo se presenta las descripciones y principios físicos de las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las propiedades ópticas de los sistemas estudiados.

### 5.1 Cristales de $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ , $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ y de $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$

Los monocristales de  $\text{LiNbO}_3$  puro,  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  fueron crecidos, cortados y pulidos en el Research Institute for Solid State Physics and Optics in Budapest, Hungría y fueron proporcionados por el Dr. Itsvan Fodvari. Las muestras son de alta calidad óptica y fueron crecidos en composición congruente, mediante la técnica Czochralski, usando crisoles de platino en atmósfera controlada. Los iones contaminantes de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  fueron añadidos en el fundido como  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en concentraciones de 0.05% de erbio, 0.01% de terbio y 0.05% de europio.

### 5.2 Arreglo experimental

Las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo usando el arreglo experimental de la figura 5.1.

Para los estudios de fotoluminiscencia se usaron diferentes equipos; un fluorómetro Spex Modelo Fluoromax 2, un fluorómetro marca Jobin Yoni modelo Fluotolog y usando el arreglo experimental de la figura 5.1 que consta de una fuente



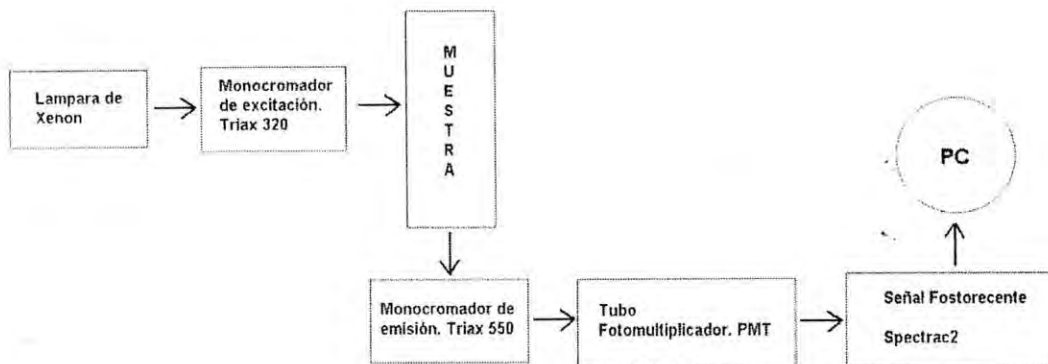


Figura 5.1: Diagrama de bloques para el arreglo experimental empleado en las mediciones.

de luz blanca que es una lámpara de xenón de 450 W, como monocromador de excitación se usó un Triax 320 marca Jobin Yvon, y como monocromador de emisión un Triax 550 marca Jobin Yvon, la detección fue a través de un fotomultiplicador Hamamatsu modelo R928 con un rango espectral de (190-860) nm. El procesamiento de la señal fue por medio de una interfase Spectrac2 marca Jobin-Yvon. Como fuente de excitación se usó en algunas ocasiones un láser de Ar+ marca Melles-Griot. Para realizar los estudios a baja temperatura se utilizó un criostato de 80 K marca Criogenics, o un criostato de 12 K marca Ari products.

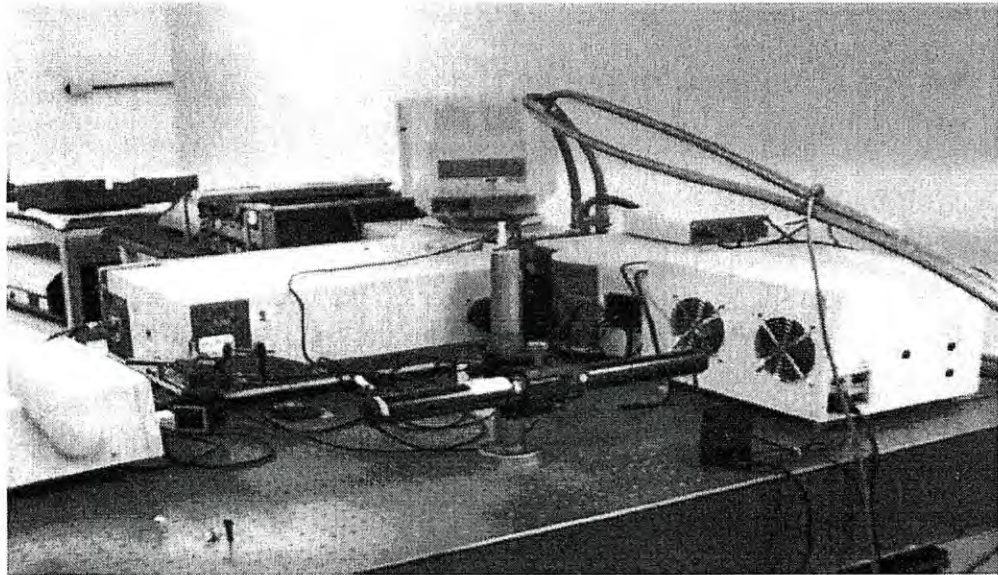


Figura 5.2: Fotografía del arreglo experimental en el laboratorio.

## Capítulo 6

# Resultados experimentales y su discusión

En función de que el objetivo del presente trabajo es estudiar las propiedades luminiscentes en  $\text{LiNbO}_3$  contaminado con iones trivalentes de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  y los procesos de transferencia de energía  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , se presentan primeramente un resumen de las propiedades luminiscentes de una muestra de  $\text{LiNbO}_3$  de composición congruente ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$  en el fundido). El propósito de esta sección es el de contar con una referencia que nos auxilie en entender las propiedades luminiscentes del  $\text{LiNbO}_3$  contaminado con las impurezas mencionadas.

### 6.1 Luminiscencia intrínseca del $\text{LiNbO}_3$

En la figura 6.1 se muestra el espectro de emisión de un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  en composición congruente y en ausencia de cualquier tipo de impurezas ( $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  o lantánidos trivalentes), bajo excitación de 282 nm y a la temperatura de 12 K. Como se puede observar la emisión consiste en una banda ancha que va desde los 310 nm a los 650 nm, y con un máximo alrededor de 450 nm.

Emisiones con características similares han sido reportadas previamente en  $\text{LiNbO}_3$  puro y sin haber sido expuesto a ningún tipo de radiación (visible o UV) por D.M Krol, G. Blase y R.C. Powell [13] y C. Fisher, M. Wöhlecke [12] (vid. figura 4.3 y 4.4) las cuales se han discutido en el Capítulo 4. Es importante señalar que en ambos trabajos se asocia la emisión intrínseca del niobato de litio a los iones de niobio.

El espectro de excitación de la emisión intrínseca del  $\text{LiNbO}_3$  a 430 nm es



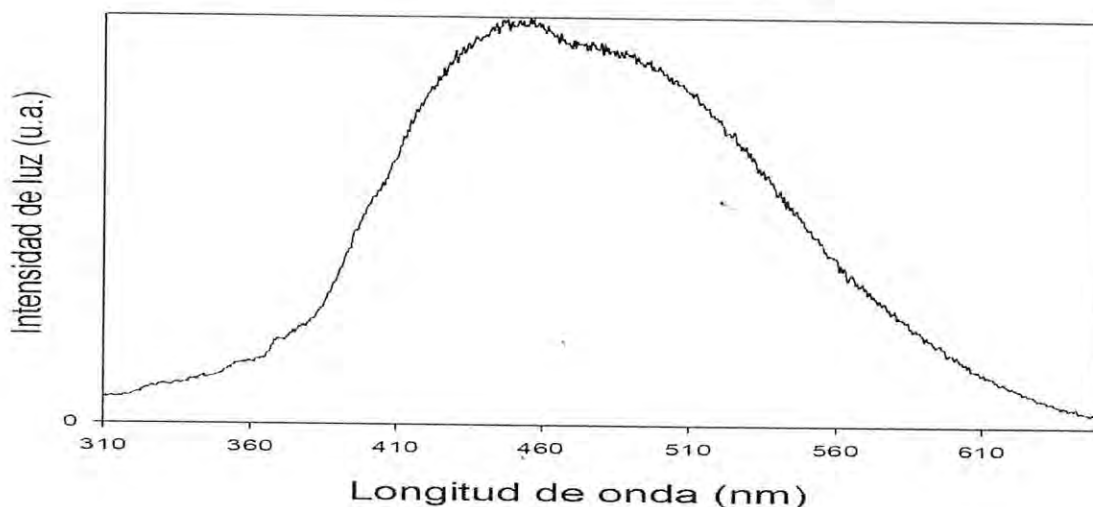


Figura 6.1: Espectro de emisión de un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  en composición congruente y en ausencia de cualquier tipo de impurezas,  $T = 12 \text{ K}$  y  $\lambda_{\text{exc}} = 282 \text{ nm}$ .

presentado en la figura 6.2, puede observarse que consiste en la superposición de dos bandas, una se encuentra centrada sobre los 285 nm y la otra alrededor de 370 nm.

La banda de mayor energía ha sido reportada previamente por D.M. Krol y coautores, en cristales sin irradiación de ningún tipo (vid. figura 4.3 y 4.4). La emisión adicional observada sobre nuestra muestra y centrada alrededor de 370 nm puede ser asignada a la presencia de daños inducidos en el material debido a que ha sido expuesto previamente a diferentes tipos de radiación tanto UV, visible (láser e incoherente) así como también a la aplicación de campos eléctricos, etc.

Como se mencionó antes, el propósito de presentar las propiedades luminiscentes del niobato de litio puro se debe a que estas proporcionan información importante para entender las propiedades luminiscentes de los cristales  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  que enseguida discutiremos.

## 6.2 Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$

La figura 6.3 presenta el espectro de emisión de un cristal  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$  (0.05%) cuando es expuesto a la luz de 380 nm y a la temperatura de 12 K.



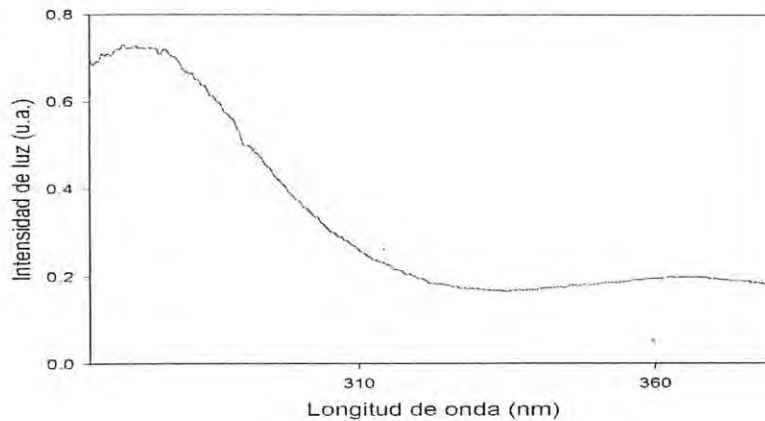


Figura 6.2: Espectro de excitación del niobato de litio puro con  $\lambda_{\text{cm}} = 430 \text{ nm}$  a  $T = 12 \text{ K}$ .

Puede apreciarse que la emisión principal se encuentra alrededor de  $550 \text{ nm}$ , y es debida a la desexcitación del ion erbio mediante la transición  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Se observa una emisión muy débil alrededor de  $406 \text{ nm}$  e identificada como la transición  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .

Con el objeto de conocer la región espectral que da origen a la emisión de  $560 \text{ nm}$ , en la figura 6.4 se muestra su espectro de excitación tomado a la temperatura de  $12 \text{ K}$ . Puede observarse que consiste en varias bandas de excitación asociadas a las transiciones del estado base a los diferentes niveles de energía del ion  $\text{Er}^{3+}$ . Las principales transiciones de excitación son las de mayor intensidad, y una localizada alrededor de los  $375 \text{ nm}$  como producto de las transiciones  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ , seguida de una excitación alrededor de los  $520 \text{ nm}$  debida a la transición  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ .

Con la idea de conocer la luminiscencia que se presenta al excitar a la matriz de  $\text{LiNbO}_3$ , en la figura 6.5 se muestra el espectro de emisión cuando se excita en  $282 \text{ nm}$  a  $12 \text{ K}$ , que corresponde a una banda ancha que va desde los  $320$  a los  $650 \text{ nm}$  donde se observa sobrepuesta la emisión que por su posición, ancho y forma puede ser asociada al erbio y corresponde a la transición  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y además posee una estructura marcada que no se observa en el material puro.

En la figura 6.6 se comparan las emisiones observadas en los cristales de

54 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN

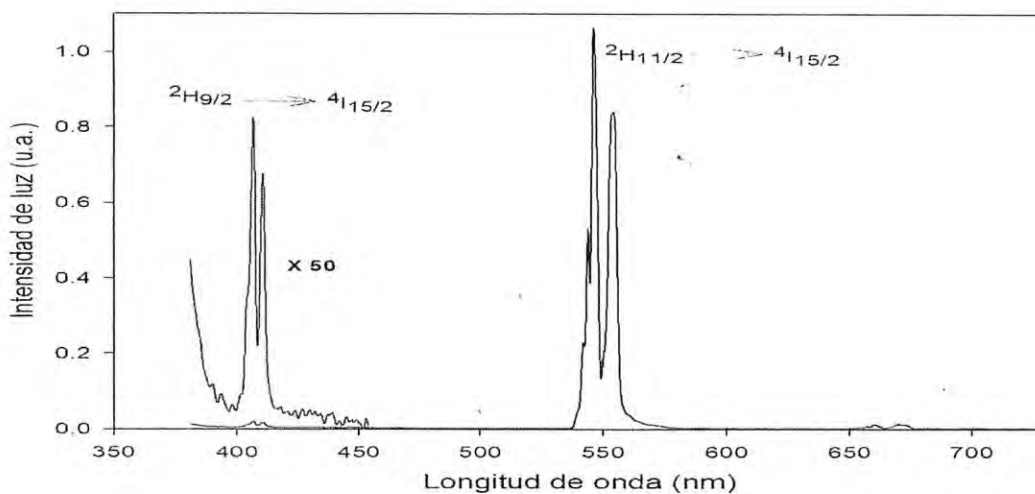


Figura 6.3: Espectro de emisión bajo una excitación de 380 nm a 12 K del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ .

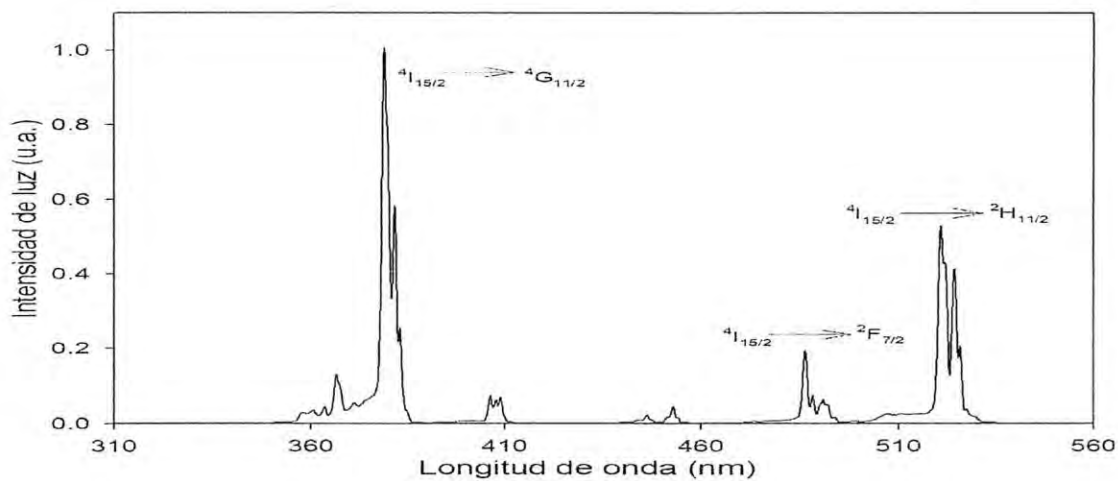


Figura 6.4: Espectro de excitación de 560 nm a 12 K del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ .

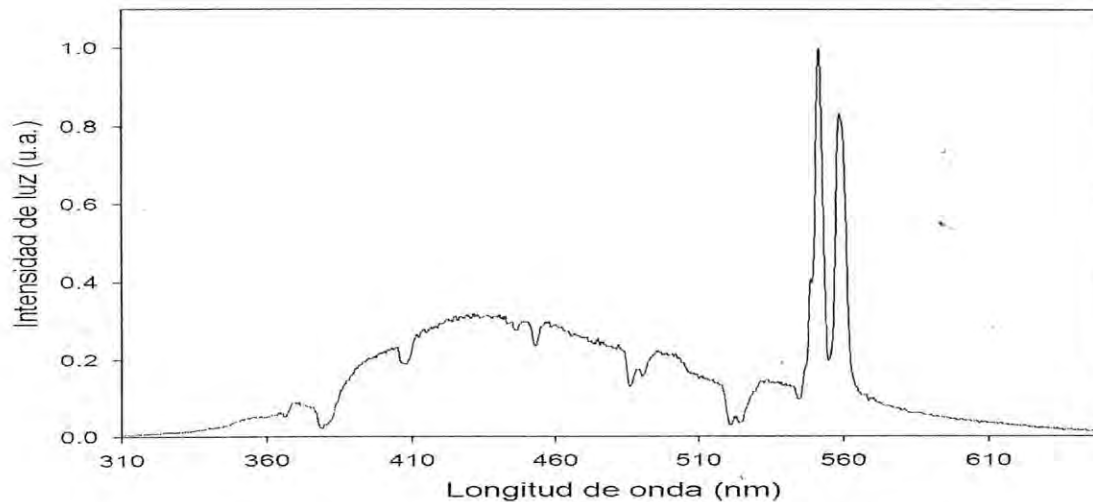


Figura 6.5: Espectro de emisión de 282 nm a 12 K del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ .

$\text{LiNbO}_3$  puro con la del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ . A partir de esta figura se puede entonces identificar la emisión de fondo en el  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$  como la emisión intrínseca con estructura.

Siguiendo el mismo razonamiento, en la figura 6.7 se presenta la sobreposición del espectro de emisión excitando en 282 nm con el espectro de excitación de la emisión en 560 nm. La alta correlación entre los máximos de excitación con los mínimos de emisión (huecos) indica la presencia de que un proceso de reabsorción por parte de los iones de erbio de la energía emitida por  $\text{LiNbO}_3$ .

El origen de la estructura en la emisión de la figura 6.6 es ocasionada por un proceso de transferencia radiativa  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Er}^{3+}$ . Este tipo de procesos han sido observados en otro tipo de materiales sólidos que contienen impurezas de  $\text{Er}^{3+}$  [19].

### 6.3 Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$

En esta sección presentamos los resultados del estudio de las propiedades luminiscentes del sistema  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  (0.01%) excitando en la región de absorción del  $\text{Tb}^{3+}$  y fuera de ella, pero dentro de la región de excitación de la red  $\text{LiNbO}_3$ .

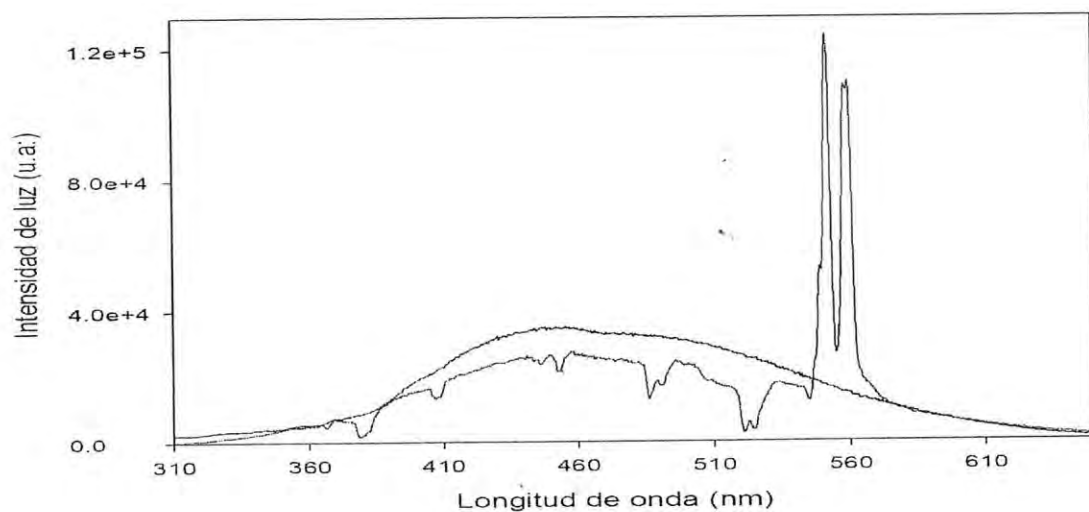


Figura 6.6: Espectro de emisión del LiNbO<sub>3</sub> : Er<sup>3+</sup> a 12 K con  $\lambda_{\text{ex}} = 282$  nm sobrepuesto con la emisión del material puro a las mismas condiciones.

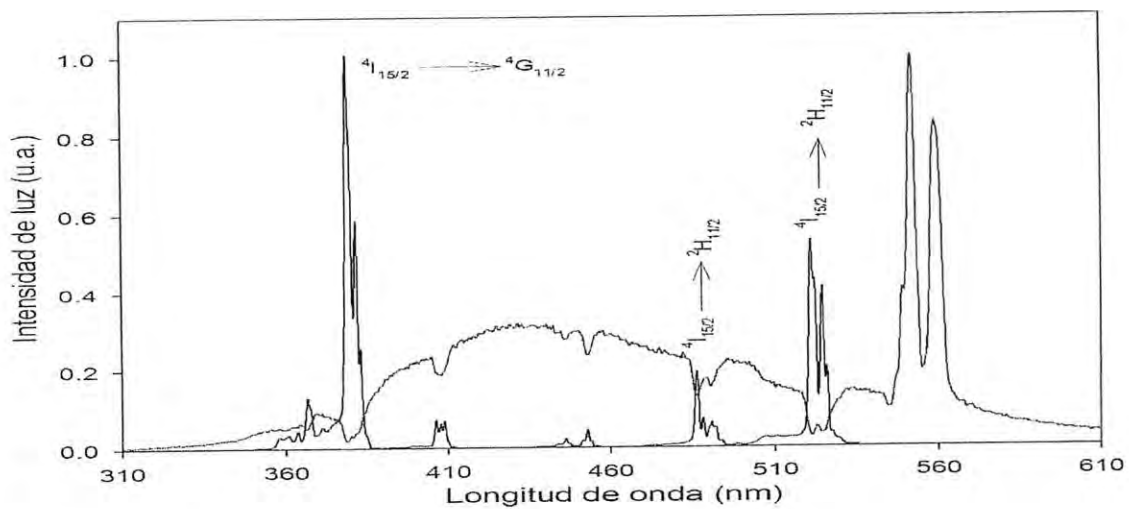


Figura 6.7: Espectro de emisión del LiNbO<sub>3</sub> : Er<sup>3+</sup> con  $\lambda_{\text{ex}} = 282$  nm sobrepuesto con la excitación de 560 nm, ambos espectros realizados a 12 K.



En trabajos recientes [14] se reportó la dependencia de la luminiscencia del terbio en  $\text{LiNbO}_3$ , encontrando que el  $\text{Tb}^{3+}$  exhibe una luminiscencia intensa a baja temperatura, la cual disminuye drásticamente su intensidad conforme se incrementa la temperatura, al grado de que a temperatura ambiente la intensidad es extremadamente baja. Los resultados obtenidos en el presente trabajo coinciden con los reportados por W.Ryba-Romanowski[14].

En la figura 6.8 y 6.9 se presenta las emisiones observadas en un cristal de  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  al excitar de manera resonante al terbio en 488 nm, a las temperaturas 12 K y temperatura ambiente respectivamente. En ambos casos la emisión principal se presenta en la región alrededor de los 545 nm, que corresponde a la transición  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . Puede apreciarse además dos bandas de menor intensidad, una alrededor de los 580 nm y la otra en los 625 nm, asociadas a las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  respectivamente.

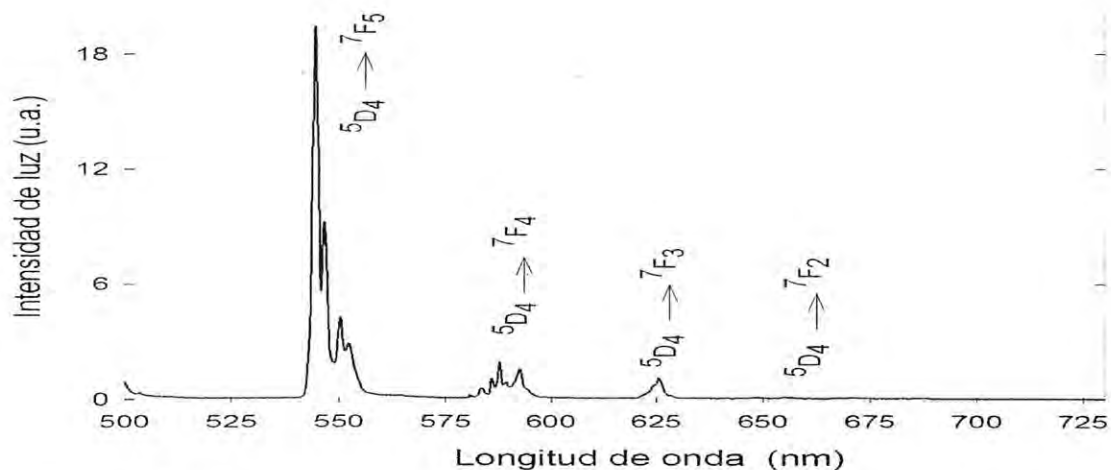


Figura 6.8: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  a 12 K.

En la figura 6.10 y 6.11 se muestran el espectro de excitación de la emisión verde en 545 nm del  $\text{Tb}^{3+}$  para temperatura ambiente y a baja temperatura. La emisión principal se excita fundamentalmente en la banda situada alrededor de 488 nm, y asignada a la transición del estado base  $^7\text{F}_6$  al estado excitado  $^5\text{D}_4$ . Cabe señalar que en la región de mayor energía no se resuelve claramente las excitaciones del terbio [14].

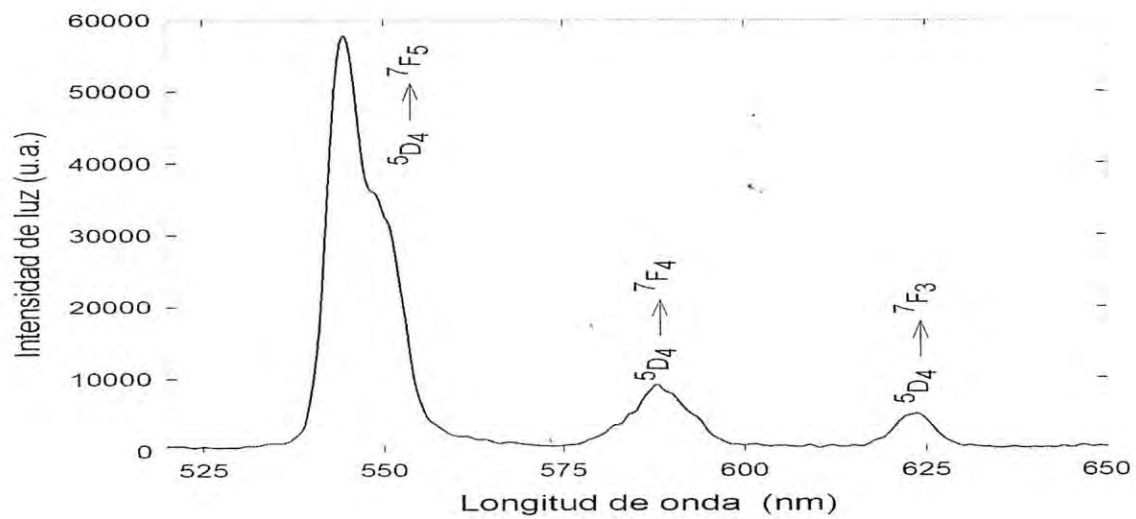


Figura 6.9: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$  a temperatura ambiente.

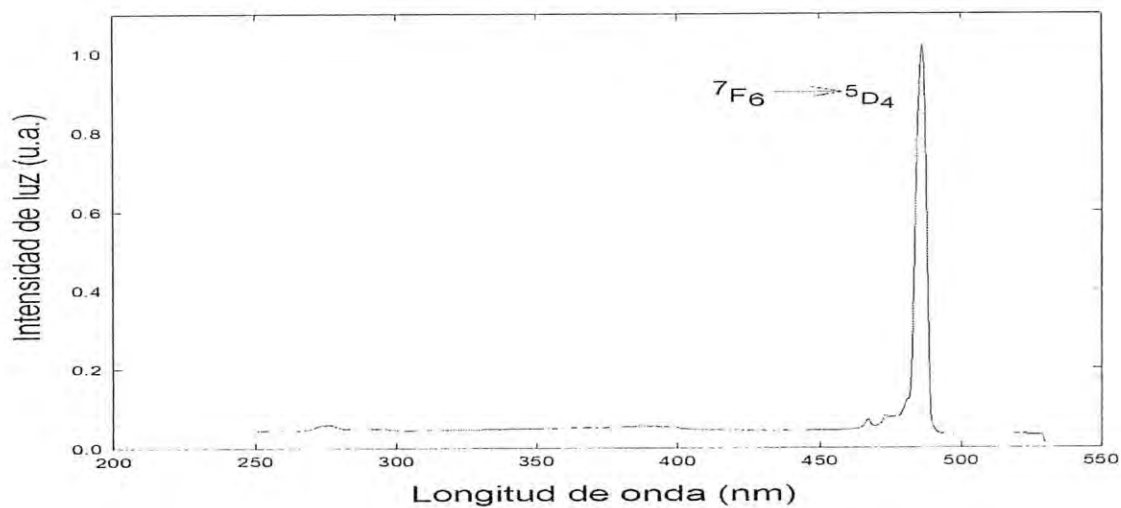


Figura 6.10: Espectro de excitación del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$  a 12 K.

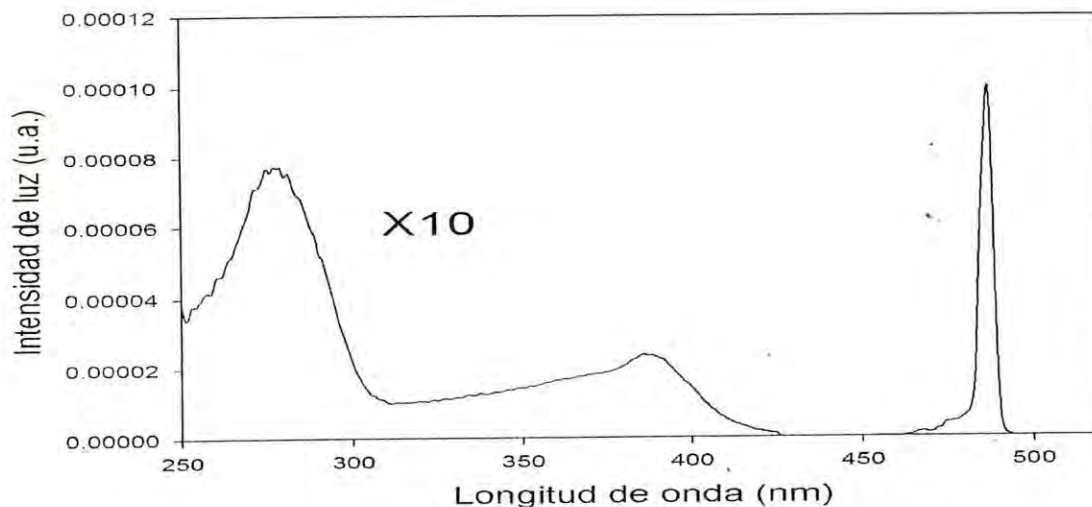


Figura 6.11: Espectro de excitación del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{cm}} = 545 \text{ nm}$  a temperatura ambiente.

Se presenta en la figura 6.12 el espectro de emisión observado a 12 K al excitar en 282 nm, longitud de onda en la cual se excita a la emisión intrínseca del  $\text{LiNbO}_3$ . La emisión observada consiste en una banda ancha que va desde los 370 hasta los 650 nm, se observa además sobrepuestas cuatro bandas que por sus posiciones y características pueden ser asociadas al terbio.

Se hace notar que en esta emisión no se observa la estructura que está presente en el sistema  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$  (figura 6.5), lo que parece suponer que en  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  no se presenta el fenómeno de transferencia de energía radiativa de la red al  $\text{Tb}^{3+}$ . Sin embargo en la figura 6.13 se muestra la emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  bajo las mismas condiciones de excitación que la de la figura 6.5, pero a temperatura ambiente. Puede apreciarse que la emisión ancha, empieza abruptamente alrededor de los 400 nm y cae más allá de los 650 nm. Presenta un hueco en la región de los 488 nm, posición en la cual el  $\text{Tb}^{3+}$  presenta una banda de absorción. Se observa además sobrepuestas 3 bandas de emisión las cuales pueden identificarse como producto de la desexcitación del ion terbio debido a sus características espectroscópicas.

En la figura 6.14 se comparan las emisiones observadas en los cristales de  $\text{LiNbO}_3$  puro con la presentada en la figura 6.13. A partir de esta figura se

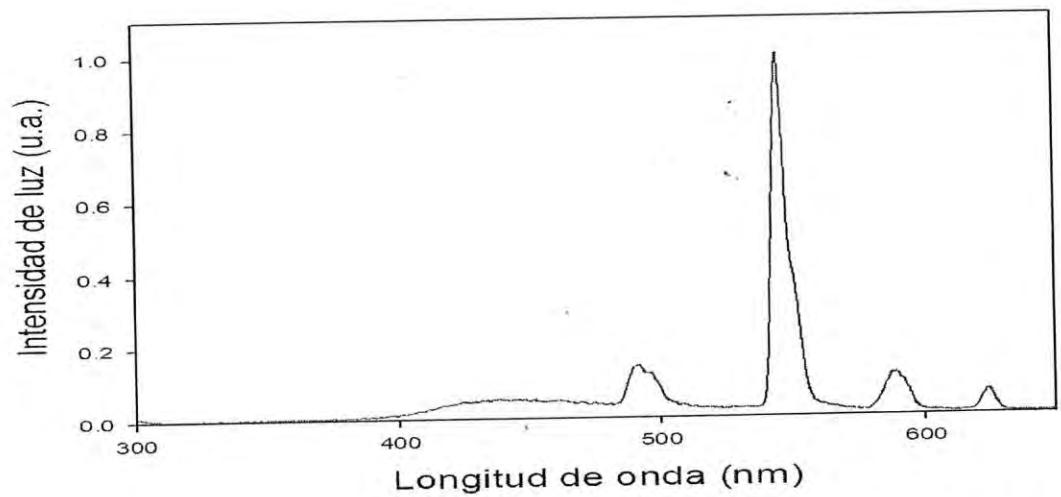


Figura 6.12: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 282 \text{ nm}$  a 12 K.

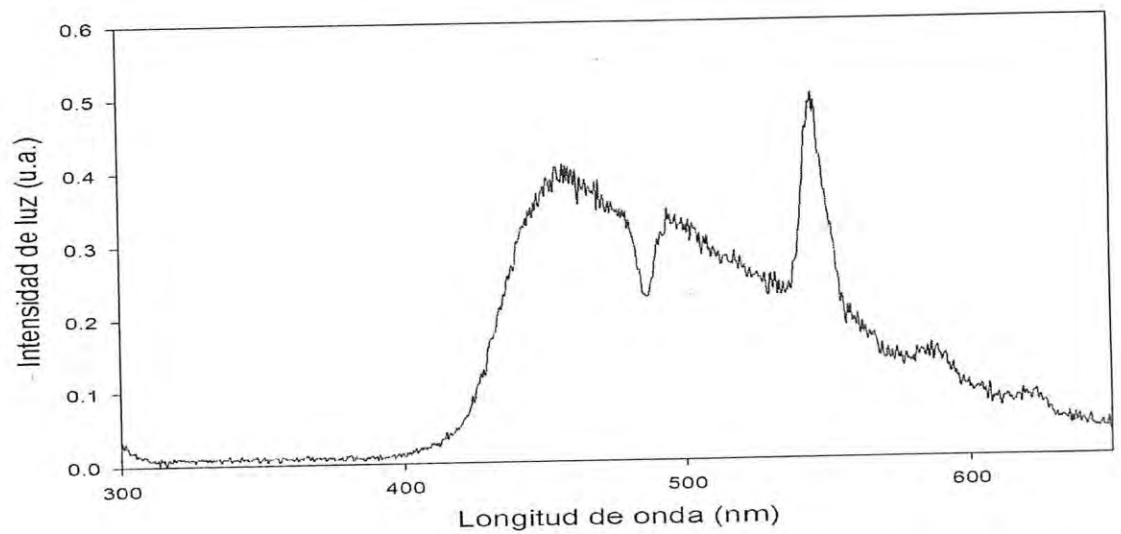


Figura 6.13: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 282 \text{ nm}$  a temperatura ambiente.



puede entonces identificar la emisión de fondo en el  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  como la emisión intrínseca con estructura.

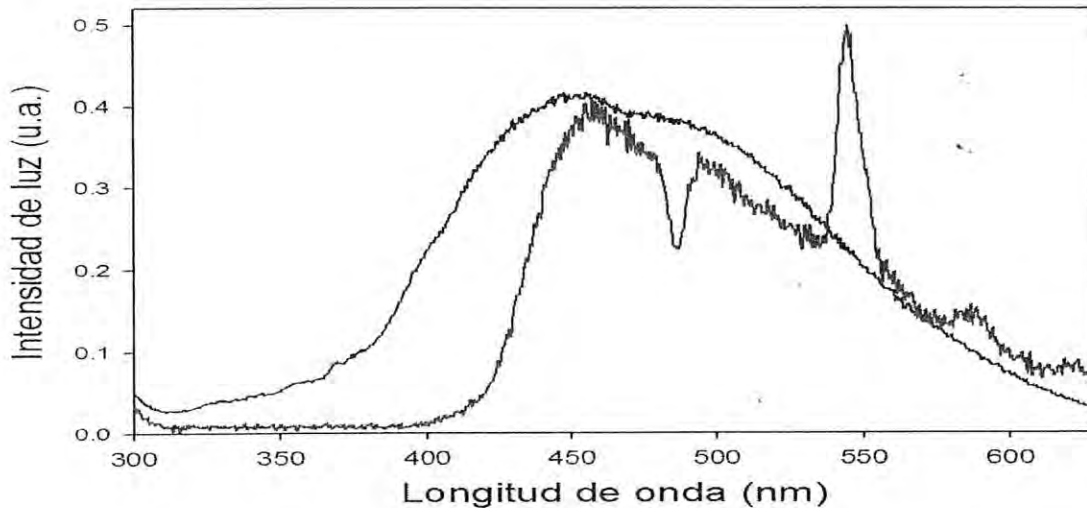


Figura 6.14: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 282$  nm a temperatura ambiente sobrepuesto con el espectro de emisión intrínseca del  $\text{LiNbO}_3$  puro.

En la figura 6.15, se muestra la superposición del espectro de excitación de la emisión del terbio en 545 nm con la emisión producto de la excitación en 282 nm. La buena correlación entre la estructura del espectro de excitación del terbio con el de la emisión intrínseca, indica que la estructura de la emisión intrínseca del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  es debida a la reabsorción por parte de los iones presentes en el cristal. Esto es evidencia de la presencia de un proceso de transferencia de energía radiativa  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

El hecho de que a temperatura ambiente se observa alrededor de 488 nm la evidencia de la existencia de la transferencia de energía radiativa  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ , hace suponer que la "emisión faltante" en la región de 300 a 400 nm en la figura 6.13, es también producto de la reabsorción por parte del terbio.

Por lo que, si este razonamiento es correcto entonces también a bajas temperaturas existe la transferencia de energía radiativa  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ , ya que como puede apreciarse en la figura 6.13, la emisión aparece "cortada" en la región de 300

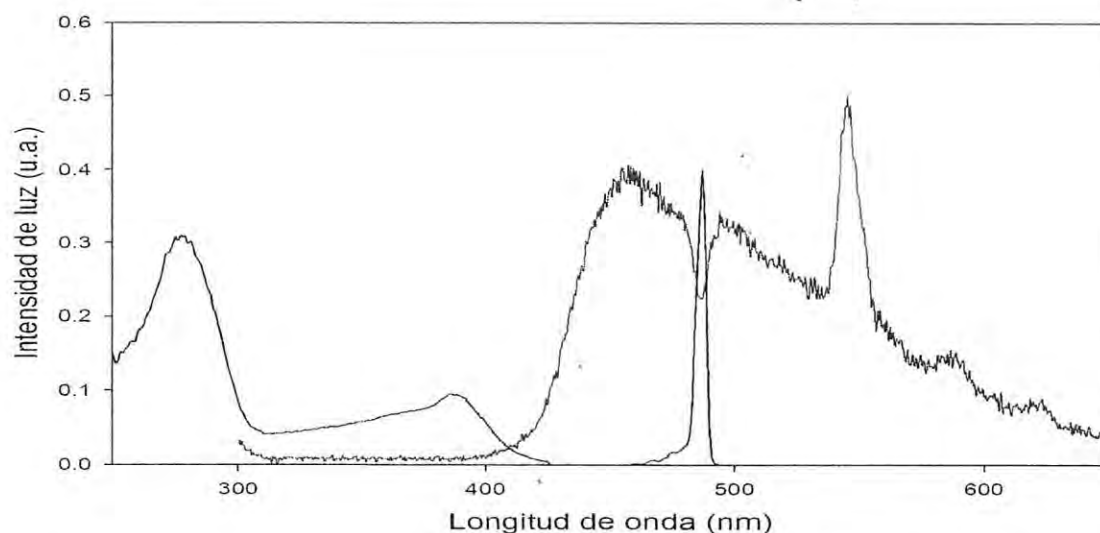


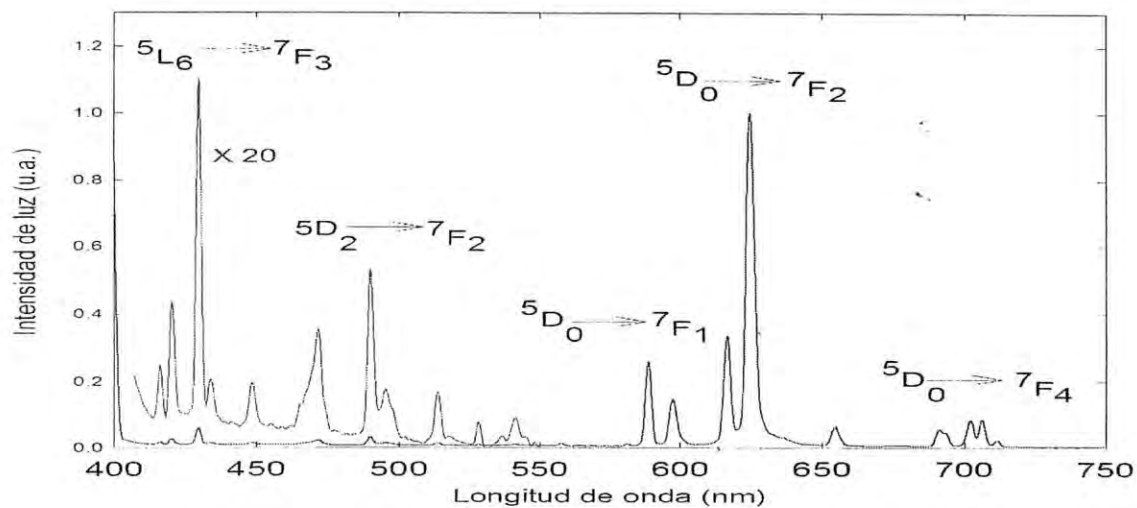
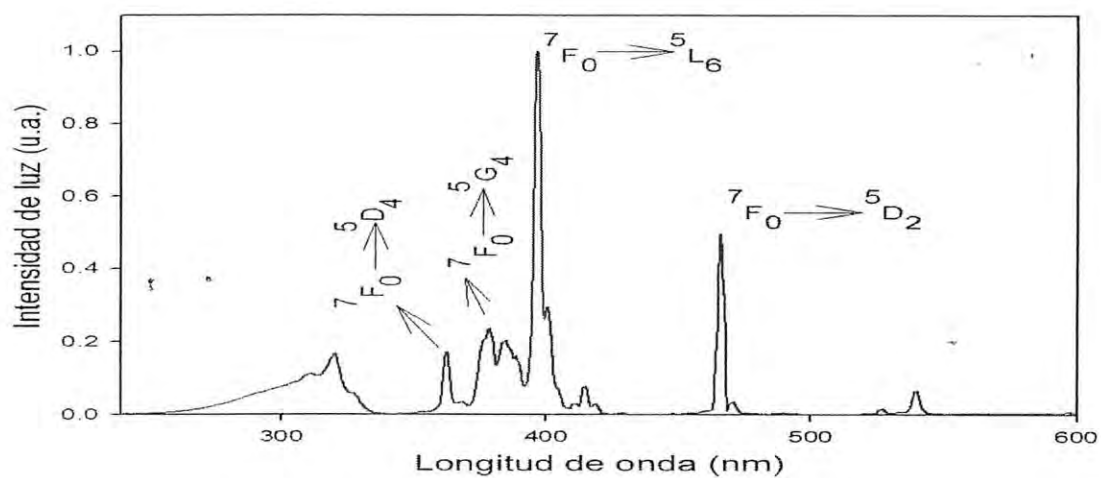
Figura 6.15: Sobreposición del espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 282$  nm a temperatura ambiente con la excitación con  $\lambda_{\text{em}} = 545$  nm.

a 400 nm, lo cual puede entenderse que esta emisión “faltante” es reabsorbida por el terbio en el cristal.

#### 6.4 Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$

En la figura 6.16 se muestra el espectro de emisión de un cristal de niobato de litio con  $\text{Eu}^{3+}$  (0.05%) excitando en 393 nm a 80 K. Puede apreciarse que las emisiones principales están alrededor de los 624 nm, y es debida a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y otra en 589 nm correspondiente a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Asimismo observamos una serie de emisiones muy débiles, las emisiones principales se localizan en 430 nm ( ${}^5\text{L}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) y en 490 ( ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ).

En la figura 6.17 se presenta el espectro de excitación del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  de la emisión de 705 nm a 80 K. Puede observarse que consiste de varias bandas de excitación asociadas a las transiciones del estado base  ${}^7\text{F}_0$  a los diferentes niveles de energía del ion  $\text{Eu}^{3+}$ . La principal transición es la excitación de mayor intensidad, y esta localizada alrededor de los 397 nm correspondiente a la transición del nivel  ${}^5\text{L}_6$  y la otra siguiente en intensidad se encuentra en 466 nm debida a la transición hasta el nivel  ${}^5\text{D}_2$  desde el  ${}^7\text{F}_0$ .

Figura 6.16: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$  a 80 K.Figura 6.17: Espectro de excitación del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{em}} = 705 \text{ nm}$  a 80 K.



## 64 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN

Ahora se presenta en la figura 6.18 el espectro de emisión excitando en 282 nm a 80 K, que corresponde a una banda ancha que va de los 300 a los 730 nm donde se observa sobrepuesta la emisión del europio que proviene principalmente de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y además se observa una estructura que no se presenta en el cristal puro. La emisión en la región que va de los 300 nm a los 570 nm es débil y destaca la emisión en 540 nm que proviene de la transición  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ .

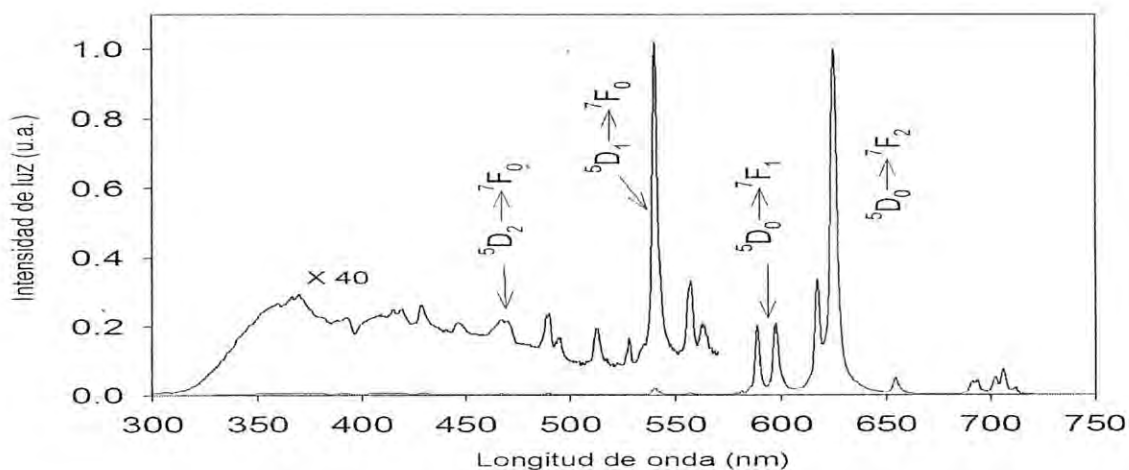


Figura 6.18: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  con  $\lambda_{\text{ex}} = 282 \text{ nm}$  a 80 K.

En la figura 6.19 se muestra nuevamente el espectro de emisión a 80K pero excitando en 337 nm, nuevamente se observa sobrepuesta la emisión prominente del europio con una banda ancha que va de los 350 nm a los 650 nm.

Para poder explicar la naturaleza de la estructura observada al excitar en 337 nm, la figura 6.20 muestra dicho espectro de emisión sobrepuesto con el espectro de excitación de 625 nm. Se observa una muy buena correlación entre los espectros que hacen evidente que la emisión intrínseca es reabsorbida por el  $\text{Eu}^{3+}$ , es decir que un proceso de transferencia de energía está presente.

En la figura 6.21 se presenta el mismo espectro de excitación pero ahora sobrepuesto con el espectro de emisión excitando en 282 nm. Se hace nuevamente evidente el proceso de transferencia de energía radiativa del niobato de litio a los



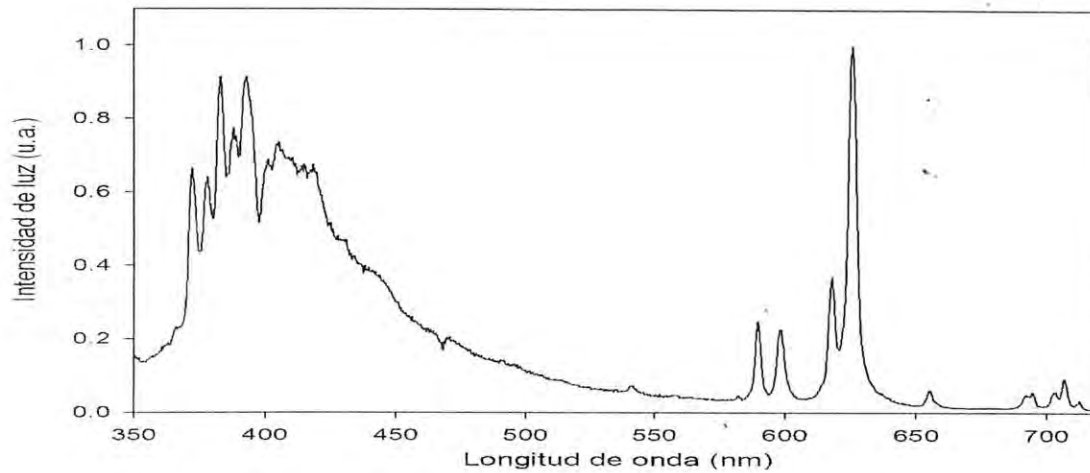


Figura 6.19: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  excitando en 337 nm a 80 K.

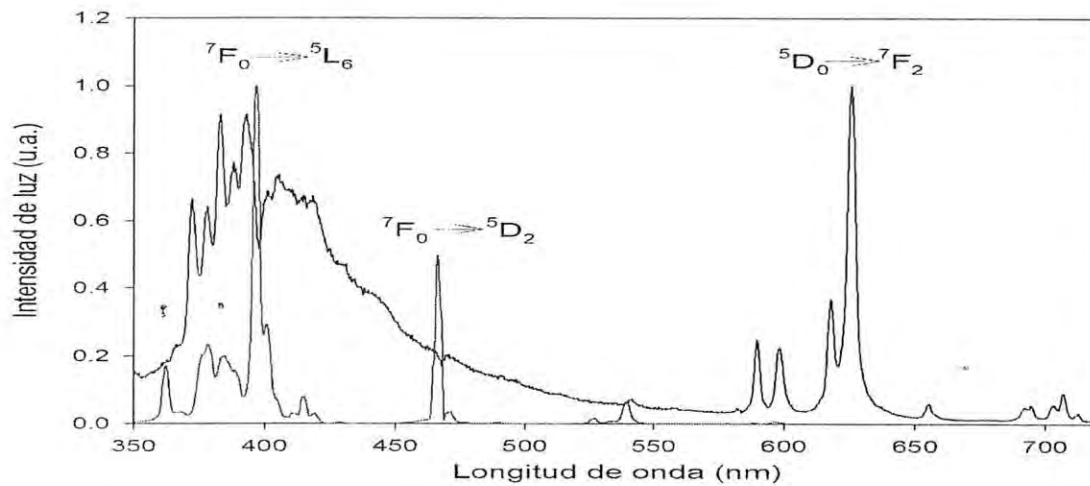


Figura 6.20: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  excitando en 337 nm, superpuesto con el espectro de excitación de 625 nm a 80 K.

## 66 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN

iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Estos resultados explican en parte la estructura de la luminiscencia intrínseca de este sistema al tener que sus bandas de reabsorción se relacionan con la excitación del europio, y además bandas de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  sobrepuestas en la emisión intrínseca. Resultados similares fueron reportados en otros materiales que contienen  $\text{Eu}^{3+}$ . [16]

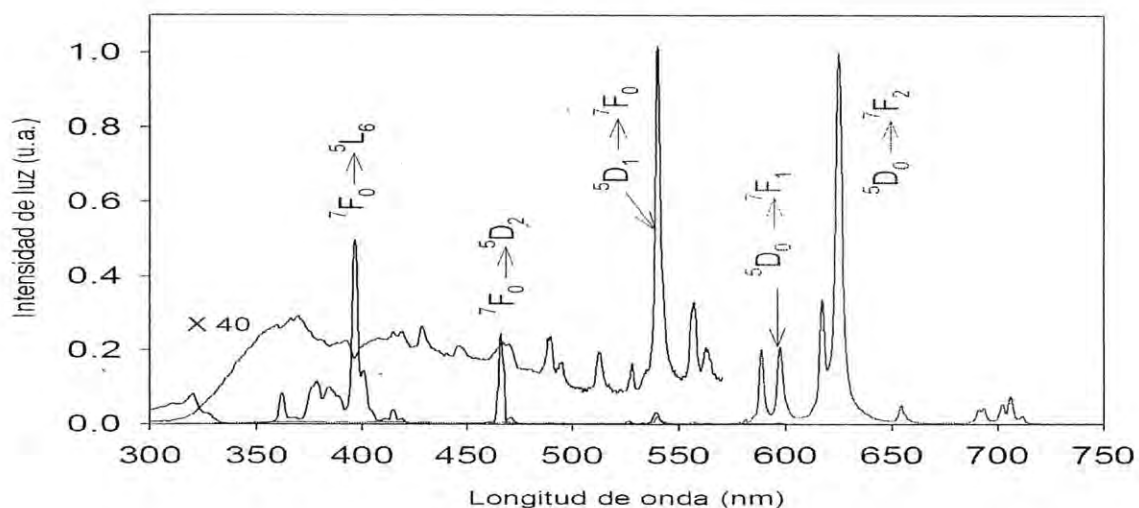


Figura 6.21: Espectro de emisión del  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  excitando en 282 nm, sobrepuesto con el espectro de excitación de 625 nm a 80 K.

El primer trabajo sobre la luminiscencia intrínseca del niobato de litio fue desarrollado por D.M. Krol and G. Blasse, and R.C. Powell en 1980 [13]. Sus resultados afirman que no existe interacción entre la red de  $\text{LiNbO}_3$  y los iones  $\text{TR}^{3+}$ , en particular  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Cabe señalar que en el entendimiento de algunos mecanismos se ha omitido esta interacción debido a que en la literatura no se ha publicado al respecto desde entonces. Los resultados del presente estudio son relevantes, en parte porque indican lo contrario de lo observado por Krol, et.al.[13]

## Conclusiones

Como se mencionó al inicio, la intención de este trabajo era básicamente realizar un estudio de la luminiscencia intrínseca de los sistemas  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$  y de  $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ . De manera global, los resultados muestran la existencia de procesos de transferencia de energía radiativa  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{TR}^{3+}$ , los cuales no se habían reportado previamente. Pero esto es información necesaria para conocer y evaluar el impacto que tienen dichos procesos sobre las aplicaciones del  $\text{LiNbO}_3 : \text{TR}^{3+}$ . Asimismo, se ha encontrado evidencias claras de transferencia de energía no radiativa en el sistema con terbio, pero no se descarta esto mismo para el sistema con erbio o europio. Las conclusiones por sistema de estudio se pueden resumir de la siguiente manera:

### Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$

Al excitar a la muestra de  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ , en 388 nm, se observó, principalmente dos bandas angostas localizadas en 547 y 554 nm. Las cuales por sus características espectroscópicas (anchura y posiciones) pueden ser asociadas al ion  $\text{Er}^{3+}$ , presente en la muestra. Las emisiones observadas corresponden a la transición  $^4\text{S}_{4/2} \rightarrow ^4\text{I}_{12/2}$ .

La luminiscencia intrínseca del  $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ , excitando en 282 nm, presenta una banda ancha con estructura, sobrepuesta con la emisión de  $\text{Er}^{3+}$ . Se identificó el origen de esta estructura como debida a la reabsorción de la emisión intrínseca por parte de los iones de erbio presentes en las muestras; esta la presencia de un proceso de transferencia de energía radiativa  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{erbio}$ . En función de la marcada correlación de la estructura del lado derecho de la emisión intrínseca con el espectro de excitación del erbio en comparación con la correlación en el lado izquierdo, pareciera indicar que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  tiene una "preferencia" de estar en posiciones cercanas a los iones de niobio responsables de la emisión intrínseca de baja energía.

### Sistema $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$

Al excitar a la muestra de  $\text{LiNbO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ , en 488 nm, se observó una serie de bandas angostas localizadas entre los 550 y 625 nm. Las cuales, por sus



características espectroscópicas (anchura y posiciones) pueden ser asociadas al ion  $Tb^{3+}$ , presente en la muestra. Las emisiones observadas provienen del nivel  $^5D_4$  a los diferentes niveles de menor energía, y la emisión principal se localiza alrededor de los 545 nm y corresponde a la transición  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ .

Al hacer un análisis de la luminiscencia intrínseca del  $LiNbO_3 : Tb^{3+}$  excitando en 282 nm y a temperatura ambiente, se observó que presenta una banda ancha con estructura en 488 nm, la cual no es apreciable a bajas temperaturas. Se identificó que el origen de esta estructura es debido a la reabsorción de la emisión intrínseca por parte de los iones de terbio presentes en el cristal; existe un proceso de transferencia de energía radiativo  $LiNbO_3 \rightarrow$  terbio, el cual es observado a temperatura ambiente, sin embargo no es posible descartar su existencia a bajas temperaturas.

Al excitar en 282 nm en principio se debe observar la emisión intrínseca del  $LiNbO_3$ , desde los 300 nm a los 650 nm, como emisión de fondo, sin embargo la emisión empieza alrededor de los 400 nm, es decir la parte de la emisión intrínseca que va 300 a 400 nm se abate completamente tanto a 12 K como a temperatura ambiente. En esa misma región se extiende el espectro de excitación del terbio. Una explicación de la ausencia de la emisión intrínseca en la región de 300 a 400 nm, es que los iones de niobio responsables de la emisión intrínseca de alta energía le transfieren su energía al terbio pero de manera no radiativa, además del proceso radiativo presente en este sistema.

#### Sistema $LiNbO_3 : Eu^{3+}$

Al excitar a la muestra de  $LiNbO_3 : Eu^{3+}$ , en 393 nm, se observó principalmente bandas angostas localizadas en las regiones cercanas a 585, 625, 650 y 700 nm. Las cuales por sus características espectroscópicas (anchura y posiciones) pueden ser asociadas como producto de la depreciación de ion  $Eu^{3+}$ , presente en la muestra. Las emisiones observadas corresponden a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^7F_2$ ,  $^7F_3$  y  $^7F_4$ , en la región de 400 a 550 nm se puede apreciar además una serie de emisiones de menor intensidad, producto de decaimientos de niveles de energía superiores al  $^5D_0$ .

La luminiscencia intrínseca del  $LiNbO_3 : Eu^{3+}$ , excitando en 282 nm y 337 nm, presenta una banda ancha con estructura, en la cual se encuentra sobrepuesta la emisión de  $Eu^{3+}$ . Se identificó el origen de esta estructura como debida por un lado, a la reabsorción de la emisión intrínseca por parte de los iones de europio presentes



en las muestras y por otro, a las emisiones del europio desde niveles superiores al  $^5D_0$ ; es decir que esta presente un proceso de transferencia de energía radiativo  $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{europio}$ .

Por otra parte, en función de la marcada correlación de la estructura del lado derecho de la emisión intrínseca con el espectro de excitación del  $\text{Eu}^{3+}$  en comparación con la correlación en el lado izquierdo, pareciera indicar que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  tiene una "preferencia" de estar en posiciones cercanas a los iones de niobio responsables de la emisión intrínseca de baja energía.

Debido a que las matrices solidas estudiadas son, en la actualidad, unos de los materiales ópticos de mayor interés, el mérito de este estudio radica en que los resultados obtenidos aportan información relevante y novedosa para lograr un mejor entendimiento de los procesos luminiscentes que se llevan a cabo en este tipo de sistemas con impurezas de lantánidos trivalentes. En el futuro este trabajo deberá tener continuidad sobre las preguntas abiertas que son de interés para estos fines como es la eficiencia de la transferencia radiativa red  $\rightarrow$  lantánido trivalente como función de la temperatura, al igual que la presencia y el origen de interacciones no radiativas en estos sistemas.

## Bibliografía

- [1] H. Goldstein, *Classical mechanics*, 2a. edición, Edit. Addison-Wesley (1980).
- [2] J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3a. edición, Edit. John Wiley and Sons (1998).
- [3] L.I. Schiff, *Quantum mechanics*, 3a. edición, Edit. McGraw-Hill (1968).
- [4] L. de la Peña, *Introducción a la mecánica cuántica*, 2a. edición, Edit. FCA-UNAM (1991).
- [5] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Edit. Wiley, Seventh edition (1996).
- [6] N.W. Ashcroft N.W y N.D. Mermin, *Solid state physics*, Edit. Saunders College Publishing (1976).
- [7] B. Di Bartolo, *Optical interactions in solids*, Edit. John Wiley and Sons (1968).
- [8] J.D. Tapia Takaki, *Luminiscencia y transferencia de energía red  $\rightarrow$  lantanidos trivalentes en óxidos cerámicos fotorefractivos*, tesis para obtener grado de Licenciado en Física, UNISON (2003).
- [9] R. Sacz y P. Caro, *Rare earths*, Curso de verano de el escorial, 2a. Edit. Complutense (1998).
- [10] B. G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Interscience Publishers (1965).
- [11] O.F. Schirmer, O. Thiemann y M. Wöhlecke. *Phys. Chem. Solids* 52, 185-200 (1991).
- [12] C. Fischer, M. Wöhlecke, T. Volk y N. Rubinina. *Phys. Stat. Sol.* 137, 247-255 (1993).

RTS. ~~778~~  
140198

- [13] D.M. Krol and G. Blasse, and R.C. Powell. J. Chem. Phys. 73, 163-166 (1980).
- [14] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, et.al. Applied Physics Letters 78, 23, 3610-3611 (2001).
- [15] Myeongkyu Lee, Shunji Takekawa, Hideki Hatano, et.al. Applied Physics Letters 76, 13 1653-1655 (2000).
- [16] R. Sosa, M. Flores H., R.Rodríguez y A. Muñoz F. Revista Mexicana de Física 49 (6) 519-524 (2003).
- [17] N. Duhamel-Henry, J.L. Adam, B. Jacquier, C. Linares. Optical Materials 5, 197-207 (1996).
- [18] J.E. Muñoz Santiuste, B. Macalik y J. García Solé. Phys. Rev. B 47, 88 (1995).
- [19] R. Sosa-Fonseca, M.Flores, R. Rodriguez, A. Hernández, A. Muñoz. J. Lum. 93, 327-332 (2001).
- [20] Loro H. Voda M., Jaque F, Muñoz-Santiuste J. E. y García Sole J. Appl. Phys. 77, 5929 (1995).
- [21] Lorenzo A, Camarillo E., Murricra H. S., Álvarez E., Caldiño U.S., Hernández A. JM, Voda M, Jaque F, y García.Solé J , Op. Mat. 5, 251 (1996).
- [22] L. Nucz, B. Herreros, R. Duchowicz, G. Lifante, J. O. Tocho, F. Cusso. J. Lum. 81 (1994).
- [23] L. Núñez and F. Cussó. J. Phys. Condens. Matter 5, 5301 (1993).
- [24] A. Lorenzo, L. E. Bausá and J. García Solé. J.Phys. Condens. Matter 6, 1065 (1994).