

# Análisis espectral y térmico del ion $\text{Sm}^{+3}$ en una matriz vítrea a base de $\text{TeO}_2$

## Thermal and Spectral Analysis of $\text{Sm}^{+3}$ Ion in a Glass Matrix With $\text{TeO}_2$

A. Herrera Carrillo<sup>a,\*</sup>  
A. Sarmiento Santos<sup>b</sup>  
A. J. Barón González<sup>c</sup>

Recepción: 11-ene-15

Aceptación: 28-jul-15

### Resumen

En este trabajo se prepararon vidrios telurios dopados con el ion  $\text{Sm}^{+3}$  con la siguiente composición:  $68\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{LiO}-10\text{Nb}_2\text{O}_5-2\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Se obtuvieron espectros de absorción y se realizaron medidas de barrido calorimétrico diferencial (DSC) del material vítreo. A todas las muestras se les midieron los siguientes parámetros físicos: densidad, índice de refracción, camino óptico y concentración en mol/l. A partir de la  $f_{\text{exp}}$ , utilizando la teoría de Judd-Ofelt y el método de mínimos cuadrados  $\Delta s_{\text{rms}}$ , se obtuvieron los parámetros de intensidad fenomenológicos  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ). Se determinaron las siguientes características espectroscópicas del material: tiempo de vida media radiativa  $\tau_R$ , probabilidad de transición entre multipletes  $A_{J'J}$ , sección transversal para la emisión estimulada  $\rho_p$  y canales de relajación  $\beta_{J'J}$ . Se analizaron parámetros de estabilidad térmicos a través de medidas de barrido calorimétrico diferencial. También se evaluaron las potenciales aplicaciones de estos vidrios en dispositivos optoelectrónicos.

**Palabras clave:** vidrios telurios, teoría de Judd-Ofelt, Ion  $\text{Sm}^{+3}$ .

### Abstract

Tellurites glasses doped with the  $\text{Sm}^{+3}$  ion and the following composition:  $68\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{LiO}-10\text{Nb}_2\text{O}_5-2\text{Sm}_2\text{O}_3$  were prepared in this study. Absorption spectra and differential scan calorimetry (DSC) of the vitreous material were obtained. The following physics parameters were measured for all samples: density, refraction index, optical path and concentration in mol/l. From  $f_{\text{exp}}$ , the Judd-Ofelt theory and the root mean square (RMS) the phenomenological parameters intensity ( $\Omega_\lambda$ ) were obtained. The following spectroscopic characteristics of the material were determined: Radiative half live, transition probability between multiplets, cross section for stimulated emission and relaxation channels. Thermal stability parameters were analyzed through DSC, and potential applications of these glasses in optoelectronic devices were evaluated.

**Key words:** Tellurites Glasses, Judd-Ofelt Theory,  $\text{Sm}^{+3}$  Ion.

<sup>a</sup>Universidad Federal de Alagoas, Alagoas, Brasil.

\* Autor de correspondencia: cahealv@gmail.com

<sup>b</sup>Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión (GSEC) - UPTC, Tunja, Boyacá.

<sup>c</sup>Grupo de Física de Materiales (GFM)-UPTC, Tunja, Boyacá.

## 1 Introducción

En las últimas décadas una diversidad de materiales vítreos dopados con iones tierras raras (RE) trivalentes ha venido emergiendo para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos tales como amplificadores ópticos, guías de onda y fibra óptica, entre otros [1, 2].

Los vidrios a base de  $\text{TeO}_2$  son posibles candidatos para la fabricación de dispositivos ópticos, esto debido a sus propiedades especiales, como lo son la banda ancha de transmisión en el infrarrojo, de 0,33 a 6,5  $\mu\text{m}$ , el alto índice de refracción [3] y las constantes elásticas que se traducen en un sonido de corte de muy baja velocidad, además, los vidrios teluriosos presentan una energía fonónica de alrededor de 750  $\text{cm}^{-1}$  [4].

Estas matrices vítreas también son adecuadas para la fabricación de láseres de estado sólido debido a sus buenas propiedades físicas, tales como baja temperatura de fusión, alta constante dieléctrica y una magnitud de susceptibilidad de tercer orden no lineal [3, 4].

Una diversidad de trabajos de vidrios dopados con diferentes iones lantánidos trivalentes han sido reportados en la literatura donde se han modificado una diversidad de familias de matrices vítreas con la finalidad de optimizar sus diferentes propiedades para proyectarlos a la industria de la optoelectrónica [5-7].

El método más efectivo para analizar las transiciones radiativas de las RE es la teoría de Judd-Ofelt [8,9]. Esta teoría relaciona la fuerza del oscilador calculada  $f_{cal}$  y la fuerza de oscilador experimental  $f_{exp}$ . La fuerza del oscilador experimental  $f_{exp}$  es obtenida a través del espectro de absorción. Esta teoría permite obtener tres parámetros fenomenológicos;  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ). El parámetro  $\Omega_2$  es muy sensible al medio hospedero en el que se encuentra el ion RE, pues determinados iones presentan transiciones hipersensitivas y el comportamiento de esas transiciones presentan una relación con este parámetro, en forma general el parámetro  $\Omega_2$  es dependiente de efectos de corto alcance, como covalencia y cambios estructurales locales, en cuanto los parámetros  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$  son parámetros de largo alcance relacionado con las propiedades estructurales del medio hospedero.

Diferentes estudios del ion  $\text{Sm}^{3+}$  dopados en diferentes matrices cristalinas y vítreas han sido estudiadas con prominentes resultados para posibles aplicaciones en dispositivos láser en el visible [10, 11] y actualmente el infrarrojo cercano [12].

Motivados con la proyección tecnológica de estos vidrios fotónicos, se sintetiza una matriz vítrea cuyo mayor componente es el óxido de telurio ( $\text{TeO}_2$ ) dopada con el ion  $\text{Sm}^{3+}$ , la cual es caracterizada óptica y térmicamente para predecir sus potenciales aplicaciones en dispositivos de usos tecnológicos.

## 2 Descripción experimental

Se ha sintetizado la siguiente matriz  $68\text{TeO}_2 - 10\text{GeO}_2 - 10\text{K}_2\text{O} - 10\text{LiO} - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 2\text{Sm}_2\text{O}_3$ , la cual designaremos con el acrónimo TeGeKLiNbSm. Los reactivos utilizados, con purezas del 99,9%, fueron pesados y mezclados en mortero de ágata, para luego ser fundidos en un crisol de platino a una temperatura de 900 °C durante una hora aproximadamente, para garantizar su homogeneidad. Seguidamente, el material fue vertido en un molde precalentado a 250 °C, evitando de esta manera choques térmicos, para finalmente llevarlo a la temperatura ambiente. Así, se obtuvo un vidrio altamente transparente y de calidad óptica excelente.

El espectro de absorción de la muestra obtenida fue realizado en un rango de 300 a 1700 nm, usando un espectrofotómetro UV-3600 UV-VIS-NIR SHIMADZU.

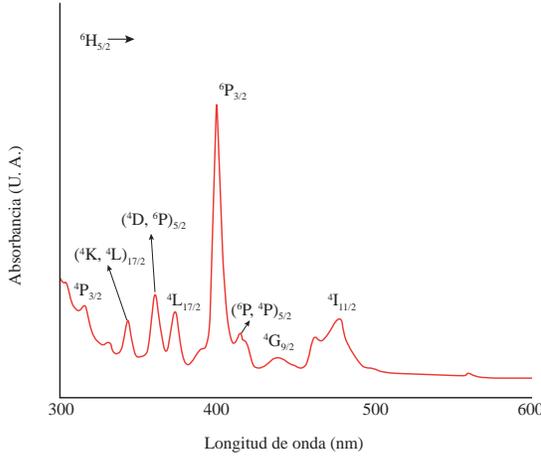
A la muestra vítrea se le determinó el índice de refracción, utilizando un refractómetro Atago Nar-4T. La densidad de la misma fue obtenida a través del método de Arquímedes, utilizando una balanza analítica Shimadzu AUW220D. Finalmente se efectuó un análisis térmico diferencial (DSC) en una termobalanza SDT Q600, y a través de esta medida se encontraron los diferentes parámetros de estabilidad térmica del material.

## 3 Resultados y discusión

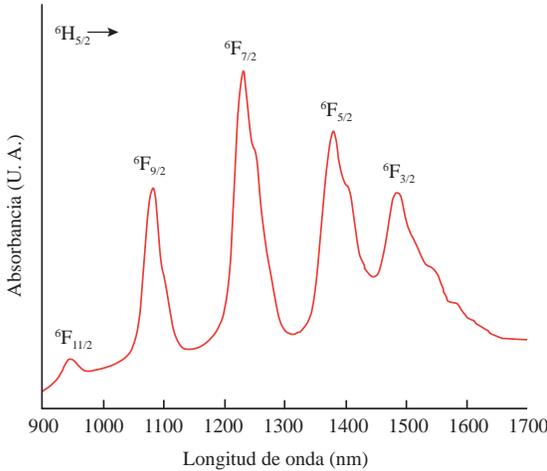
### 3.1 Espectro de absorción y análisis de Judd-Ofelt

El espectro de absorción del vidrio a base de telurio dopado con el ion  $\text{Sm}^{3+}$  se muestra en las figuras 1 y 2. Comparando este espectro con otros reportados

en la literatura se encuentran ciertas diferencias en las intensidades, estas diferencias son debidas a la interacción del campo cristalino del vidrio con el ion  $\text{Sm}^{3+}$ . El sistema vítreo TeGeKLiNbSm presenta bandas de absorción en la región visible y infrarrojo cercano atribuidas a la transición entre el estado base  ${}^6\text{H}_{5/2}$  y los estados excitados dentro de la configuración  $4f^5$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ).



**Figura 1.** Espectro de absorción del vidrio TeGeKLiNbSm para el rango de 300 nm a 600 nm.



**Figura 2.** Espectro de absorción del vidrio TeGeKLiNbSm para el rango de 900 nm a 1700 nm.

Las transiciones radiativas para el sistema TeGeKLiNbSm se analizaron aprovechado la teoría de Judd-Ofelt.

La fuerza del oscilador experimental  $f_{\text{exp}}$  es obtenida a través del espectro de absorción para el sistema TeGeKLiNbSm calculado por la siguiente expresión:

$$f_{\text{exp}} = [4,13 \times 10^{-9}] \int \varepsilon(\sigma) d\sigma \quad (1)$$

Donde  $\varepsilon(\sigma)$  es la densidad óptica como una función de la energía de transición ( $\sigma$ ) en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $C$  es la concentración del ion  $\text{Sm}^{3+}$  en  $[\text{mol}/L]$  y  $l$   $[cm]$  es el camino óptico.

La fuerza del oscilador teórica de una línea espectral correspondiente a una transición dipolar eléctrica desde un estado  $|A\rangle$  hacia un estado excitado  $|B\rangle$  esta dada por la ecuación:

$$f = \left[ \frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \chi \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2 \quad (2)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck's,  $\chi$  es el campo de Lorentz para la corrección del índice de refracción del medio y  $D_q^{(1)}$  es el operador de dipolo eléctrico.

La intensidad de línea,  $S_{\text{med}}$ , correspondiente a la transición entre los multipletes  $J \rightarrow J'$  está expresada por:

$$S_{\text{cal}} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S, L) J \| D_q^{(1)} \| (S', L' J') \rangle \right|^2 \quad (3)$$

Donde los elementos  $\langle \| D_q^{(1)} \| \rangle$  son los operadores tensoriales reducidos de rango  $q$ , que son independientes de los ligandos del campo, obteniéndose del esquema del acoplamiento intermedio.

Para este trabajo,  $\langle \| D_q^{(1)} \| \rangle$ , para el ion  $\text{Sm}^{3+}$ , se determinó utilizando los valores empleados por Carnall [12].

Fueron obtenidos los siguientes parámetros espectroscópicos: probabilidad de transición radiativa  $A_{JJ'}^T = \sum_{J''} A_{JJ''}$ , canales de relajación  $\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J''} A_{JJ''}}$ , tiempo de vida radiativo  $\tau_R = \frac{1}{\sum_{J''} A_{JJ''}}$  y sección transversal de emisión estimulada  $\rho_P = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} A_{JJ'}$ .

La tabla 1 muestra la fuerza de oscilador calculada ( $f_{\text{exp}}$ ), la fuerza de oscilador calculada ( $f_{\text{cal}}$ ) y las posiciones relativas de las energías para la muestra TeGeKLiNbSm. Se realizó un ajuste cuadrático medio  $\Delta s_{\text{rms}}$  entre las medidas calculadas  $s_{\text{exp}}$  y teóricas  $s_{\text{cal}}$  a través de la expresión  $\Delta s_{\text{rms}} = \left[ ((q-p)^{-1} \sum (s_{\text{exp}} - s_{\text{cal}})^2)^{1/2} \right]$ , donde  $q$  es el número de bandas espectrales analizadas y  $p$  los parámetros buscados.

**Tabla 1.** Fuerzas de oscilador teórica,  $f_t$ , y calculada,  $f_c$ , desde el estado base  ${}^6\text{H}_{5/2}$  a algunos de sus estados excitados.

Estado	Baricentro ( $\text{cm}^{-1}$ )	$f_t \times 10^{-6}$	$f_c \times 10^{-6}$
${}^4\text{G}_{9/2}$	23152	0,033	0,014
${}^4\text{I}_{11/2}$	21100	0,304	0,230
${}^4\text{F}_{11/2}$	10614	0,051	0,069
${}^6\text{F}_{9/2}$	9275	0,450	0,420
${}^6\text{F}_{7/2}$	8117	0,613	0,617
${}^6\text{F}_{5/2}$	72340	0,410	0,350
${}^6\text{F}_{3/2}$	6746	0,091	0,103
${}^6\text{F}_{1/2}$	6461	0,085	0,065

El valor de este ajuste es de  $\Delta s_{rms} = 0,04 \times 10^{-6}$ , siendo un buen ajuste para los datos obtenidos experimentalmente

En la tabla 2 se muestran los parámetros fenomenológicos obtenidos; de ellos podemos observar un valor pequeño para el parámetro  $\Omega_2$ , lo que indica que existe poca simetría a los alrededores del ion  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Tabla 2.** Parámetros fenomenológicos de Judd-Ofelt.

$\Omega_2 \times 10^{-20}$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$
0,007	0,421	0,32

La relación  $\Omega_4/\Omega_6$  ha sido definida como el factor de calidad del vidrio, y está asociada con su rigidez. Nageno y otros [13] estudiaron varios vidrios de boratos alcalinos y fosfatos, concluyendo que los parámetros  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  deben estar relacionados con la rigidez de la matriz vítrea.

En la tabla 3 se incluyen los valores  $\Omega_4/\Omega_6$  para algunos vidrios dopados con el ion  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Tabla 3.** Relación de los parámetros  $\Omega_4/\Omega_6$ .

Matriz	$W_4/W_6$
Fluorofosfatos	1,767
Boratos	1,715
ZBLAN	1,564
Fluoroboratos	1,453
Tellurito*	1,315
Fluorindatos	1,078
Fosfatos	0,741
$\text{LaF}_3$	0,33

\*Matriz vítrea elaborada para este trabajo.

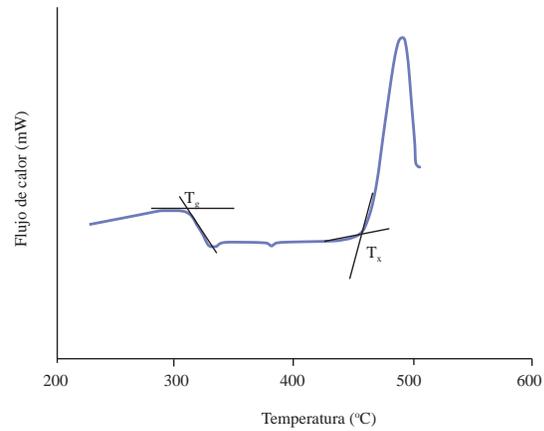
Los diferentes parámetros radiativos obtenidos a través del espectro de absorción se presentan en la tabla 4, siendo promisoría la transición  ${}^4\text{G} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  para aplicaciones en dispositivos láser.

**Tabla 4.** Parámetros radiativos calculados a través de la teoría de Judd-Ofelt.

Transición	$\Delta E [\text{cm}^{-1}]$	$A_{JJ'} [s^{-1}]$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R [\text{ms}]$	$\rho_P [10^{-20} \text{cm}^2]$
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	17735	43,1	0,10		1,1
$\rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	16625	210,6	0,49		6,3
$\rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	15500	91,3	0,21		3,2
$\rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	14100	53	0,13		1,6
$\rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	10510	17,1	0,04		1,8
$\rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$	9660	6,2	0,01	2,3	0,9

### 3.2 Análisis térmico

La figura 3 muestra una curva de barrido calorimétrico diferencial (DSC), a través del cual se calcula la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la temperatura de cristalización  $T_x$ . La diferencia de estas dos temperaturas es considerada un parámetro de estabilidad térmica [14]. Este parámetro es importante porque permite dar un referente para la fabricación de fibra óptica y de bastones para láser.



**Figura 3.** Curvas de DSC del vidrio TeGeKLiNbSm.

Se analizó este parámetro para el sistema TeGeKLiNbSm. En la tabla 5 se muestra este parámetro térmico.

**Tabla 5.** Parámetros de estabilidad térmicos para la matriz TeGeKLiNbSm.

Matriz	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta T$ °C
$68\text{TeO}_2 - 10\text{GeO}_2 - 10\text{K}_2\text{O} - 10\text{LiO} - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 2\text{Sm}_2\text{O}_3$	327,2	466,1	138,9

Puede observarse que este parámetro es relativamente grande, comparado con otras matrices vítreas [15, 16].

Teniendo en cuenta que para la fabricación de fibra óptica es necesario un  $\Delta T > 100$  °C, podemos concluir que este vidrio a base de  $\text{TeO}_2$  es un buen candidato para su elaboración.

#### 4 Conclusiones

1. Se sintetizó una matriz vítrea cuyo mayor componente es  $\text{TeO}_2$  dopada con el ion  $\text{Sm}^{3+}$ , obteniéndose un vidrio de calidades óptimas.
2. Se analizó la teoría de Judd-Ofelt, donde se calcularon los parámetros fenomenológicos, siendo relevante la transición  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  para la emisión láser.
3. De los análisis térmicos de la matriz vítrea, se obtuvo un parámetro de estabilidad alto, que le permite ser un buen candidato para fabricar fibra óptica y bastones para láser de estado sólido.

#### Referencias

- [1] P. Nandi, A. Srinivasan, G. Jose, “Structural dependent thermal and optical properties of rare earth doped glass with mixed glass formers”, *Opt. Mater. (Amst)*, 31, 653-659, 2009.
- [2] G.V. Prakash, S.S. Babu, A.A. Reddy, “Optical Amplifiers from Rare-Earth Co-Doped Glass Waveguides”, in *Adv. Opt. Amplifiers*, pp. 279-300, 2011.
- [3] F. Pietrucci, S. Caravati, M. Bernasconi, “ $\text{TeO}_2$  glass properties from first principles, Phys. Rev. B - Condens”, *Matter Mater. Phys.*, 78, 2008.
- [4] O. Noguera, T. Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, “Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of  $\text{TeO}_2$ ”, *J. Non. Cryst. Solids.*, 330, pp. 50-60, 2003.
- [5] E.M. Dianov, K.E. Riumkin, M.A. Melkumov, I.A. Bufetov, “Excited State Absorption in Bismuth-doped Fibers with Various Glass Compositions”, in *Opt. Fiber Commun. Conf.*, 2014.
- [6] L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, N. Georgiev, T. Komatsu, “ $\text{Eu}^{3+}$  doped  $1\text{La}_2\text{O}_3:2\text{WO}_3:1\text{B}_2\text{O}_3$  glass and glass-ceramic”, *Opt. Mater. (Amst)*, 2014.
- [7] Q. Sheng, X. Wang, D. Chen, “Enhanced broadband near-infrared luminescence and its origin in Yb/Bi co-doped borophosphate glasses and fibers”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, no. 141, pp. 9-13, 2014.
- [8] B.R. Judd, “Optical absorption intensities of rare-earth ions”, *Phys. Rev.*, 127, pp. 750-761, 1962.
- [9] G.S. Ofelt, “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions”, *J. Chem. Phys.* 37, pp. 511-520, 1962.
- [10] O. Ravi, C. Madhukar Reddy, L. Manoj, B. Deva Prasad Raju, “Structural and optical studies of  $\text{Sm}^{3+}$  ions doped niobium borotellurite glasses”, *J. Mol. Struct.*, 1029, pp. 53-59, 2012.
- [11] S. Kuhn, A. Herrmann, C. Rüssel, “Judd-Ofelt analysis of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped lanthanum-aluminosilicate glasses”, *J. Lumin.*, 157, pp. 390-397, 2015.
- [12] F. Fu, B. Chen, L. Shen, E.Y.B. Pun, H. Lin, “Multi-channel transition emissions of  $\text{Sm}^{3+}$  in lithium yttrium aluminum silicate glasses and derived opalescent glass ceramics”, *J. Alloys Compd.*, 582, pp. 265-272, 2014.
- [13] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, “Effect of modifier ions on fluorescence and absorption of  $\text{Eu}^{3+}$  in alkali and alkaline earth silicate glasses”, *J. Non. Cryst. Solids.*, 169, pp. 288-294, 1994.
- [14] A.S. Santos, N. Paola, D. Rojas, Á. Herrera, “Influencia del ion samario trivalente en las propiedades térmicas de vidrios fluorindatos”, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, no. 1, pp. 417-424, 2009.
- [15] Y. Hu, S. Qiu, Y. Gao, J. Qiu, “Crystallization and spectroscopic properties in  $\text{Er}^{3+}$  doped oxyfluorogermanate glass ceramics containing Na”, *Opt. Mater. (Amst)*, 45, pp. 82-86, 2015.
- [16] A. Miguel, R. Morea, M.A. Arriandiaga, M. Hernandez, F.J. Ferrer, C. Domingo, et al., “Structural, optical, and spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2$  glass-ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, pp. 3959-3968, 2014.