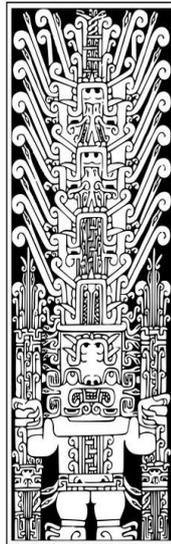


UNIVERSIDAD NACIONAL FEDERICO VILLARREAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE LA CERÁMICA
TRANSPARENTE DE ITRIO DOPADA CON EUROPIO ($Y_2O_3: Eu^{3+}$)
UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DE LUMINISCENCIA Y LENTE TÉRMICA**

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

POMA NUÑEZ PATRICIA YSABEL

LIMA - PERÚ

2017

*Dedico este trabajo a Héctor,
María y Odón por la fuerza e
incentivo en todo mi progreso.*

Agradecimientos

A Dios, por todas las bendiciones recibidas a lo largo de mi vida. A mis padres y hermanos, grandes incentivadores en la búsqueda de mi crecimiento personal. A Odón, mi esposo por todo su apoyo. A mi asesor: Dr. Rubén Bruna Mercado, por su valioso apoyo. Al Instituto de Física de la Universidad Federal de Alagoas – Brasil, en especial al Dr. Carlos Jacinto da Silva. A los Profesores de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas que de una u otra forma hicieron parte de mi formación académica, en especial al Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño. A la agencia Brasileña CAPES (Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) por su apoyo financiero.

RESUMEN

En este trabajo se determinó las propiedades térmicas y ópticas de la cerámica transparentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ mediante las técnicas de Luminiscencia y Lente Térmica. Primeramente fueron calculados los parámetros de intensidad de Judd Ofelt como una caracterización complementaria de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, sin embargo, aplicando la teoría tradicional de Judd-Ofelt no fue posible obtener estos parámetros, por lo que fue necesario utilizar el espectro de emisión. Con la técnica de luminiscencia y los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt fue hecha una caracterización óptica detallada de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, obteniéndose una eficiencia cuántica de fluorescencia del 62% para el nivel 5D_0 del ion Eu^{3+} . Usando la espectroscopia convencional de luminiscencia y Lente Térmica y un análisis de la dinámica temporal (tiempo de vida experimental) se determinó las propiedades termo-ópticas de la matriz hospedera y los resultados obtenidos fueron comparados con un monocristal disponible en la literatura; demostrando una alta calidad óptica de la cerámica para diversas aplicaciones. Las propiedades termo-ópticas son: difusividad térmica $D=26,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, conductividad térmica $k=5,8 \text{ W/m.K}$ y el coeficiente de variación del camino óptico con la temperatura $ds/dT=2,978 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

ABSTRACT

In this work was determined the optic and thermal properties $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ceramic transparent by Luminescence and Thermal Lens techniques. Firstly, were calculate the Judd Ofelt intensity parameters as a complementary characterization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$, however, applying the traditional Judd-Ofelt theory was not possible to obtain these parameters; so was necessary to use emission spectrum. With Luminescence technical and Judd Ofelt intensity parameters was made detailed optical characterization, giving a fluorescence quantum efficiency of 62% for level 5D_0 of ion Eu^{3+} . Using conventional luminescence ad Thermal Lens spectroscopy and an analysis of temporal dynamics (experimental lifetime) investigate the thermo-optical properties of the host matrix, and the results were compared with a single crystal available in the literature, demonstrate the high optical quality of the ceramic for different applications. The thermo-optical properties are: thermal diffusivity $D=26,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, thermal conductivity $k=5,8 \text{ W/m.K}$, and coefficient of variation of the optical path with temperature $ds/dT=2,978 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

ÍNDICE DE CONTENIDO

<i>Resumen</i>	IV
<i>Abstract</i>	V
<i>Índice de Tablas</i>	VIII
<i>Índices de Figuras</i>	IX
<i>Lista de Abreviatura</i>	IX
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I - GENERALIDADES	3
1.1. Objetivos.....	3
1.1.1.General.....	3
1.1.2.Específico	3
1.2. Planteamiento del Problema.....	3
1.3. Justificación e Importancia del estudio	4
CAPÍTULO II - MARCO TEÓRICO	5
2.1. Cerámicas Transparentes.....	5
2.1.1.Antecedentes.....	5
2.1.2.Definición de cerámica.....	6
2.1.3.Características de las cerámicas transparentes.....	7
2.1.4.Cerámica transparente de óxido de itrio (Y ₂ O ₃).....	8
2.2. Fundamentos Teóricos	9
2.2.1.Iones Tierras-Raras	9
2.2.2.Propiedades Espectroscópicas.....	11
2.2.3.Ion Europio: Eu ³⁺	13
2.2.4.Teoría de Judd-Ofelt.....	14

CAPÍTULO III - MATERIALES E MÉTODOS	17
3.1. Preparación de la Cerámica Transparente Y_2O_3 dopada con iones Eu^{3+}	17
3.2. Método de mínimos cuadrados para obtener los Parámetros de Intensidad de Judd-Ofelt.....	17
3.3. Medida de Espectroscopia de Absorción Óptica.....	19
3.3.1. Materiales y Equipos en la Medida de Absorción	21
3.4. Espectroscopia de Luminiscencia	22
3.4.1. Materiales y Equipos en la Medida de luminiscencia	22
3.4.2. Configuración experimental del Medida de luminiscencia	23
3.5. Dinámica Temporal – Tiempo de Vida	24
3.5.1. Materiales y Equipos en la Medida de Tiempo de Vida.....	25
3.5.2. Configuración experimental de la Medida de Tiempo de Vida.....	25
3.6.1 Modelo Teórico de la Técnica de Lente Térmica.....	28
3.6.2 Materiales y Equipos en la Medida de Lente Térmica	31
3.6.3. Configuración experimental de la Medida de Lente Térmica.....	31
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	 35
4.1. Caracterización Óptica.....	35
4.2. Espectroscopia de Lente Térmica	46
 CAPÍTULO V - CONCLUSIONES	 50
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 51

Índice de Tablas

Tabla 2. 1 – Configuración electrónica de los elementos tierras-raras	10
Tabla 4. 1 - Valor de las áreas y frecuencia para cada transición del espectro de absorción	37
Tabla 4. 2 - Elementos de matriz reducida ($U\lambda$) para o ion Eu^{3+}	38
Tabla 4. 3- Valores de las fuerzas de oscilador experimental (F_{exp}) y calculada (F_{cal}), y los valores de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+}	39
Tabla 4. 4- Elementos de matriz reducida ($U\lambda$) para o ion Eu^{3+} ; y los valores de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+}	42
Tabla 4. 5- Tasas de probabilidad y razones de ramificación para cada transición del espectro e emisión; y el tempo de vida radiactivo del nivel $5D_0$ para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+}	44

Índices de Figuras

Figura 2. 1- Representación de los principales centros dispersores de luz en un material cerámico.	7
Figura 2. 2- Estructura cristalina cubica de cuerpo centrado del Y_2O_3 , donde muestra el itrio en el centro del cubo con seis oxígenos de los ocho vértices.	8
Figura 2. 3- Niveles de energía de algunos tierras-raras en su configuración trivalente.	11
Figura 2. 4- Desdoblamiento de los niveles de energía considerando el acoplamiento intermediario.	12
Figura 2. 5- Niveles de energía de Europio presentando los dos niveles de energía ($5D_0$ y $7F_j$).	13
Figura 3. 1 – Haz de luz incidiendo, reflectando e refractando en un material transparente.	20
Figura 3. 2- Montaje experimental para las medidas de Luminiscencia.	23
Figura 3. 3 - Montaje experimental para las medidas de Tiempo de vida.	26
Figura 3.4 – (a) Divergencia y convergencia de un haz de prueba y (b) Curvas de Lente Térmica divergente e convergente.	27
Figura 3.5 – Arreglo experimental de dos haces en la forma mismatched.	30
Figura 3.6 – Arreglo experimental para medidas de Lente Térmica.	32
Figura 3.7 – Cuadrado del radio del haz usado como prueba (He-Ne) en función de la distancia de la lente convergente de foco $f=20\text{cm}$. Los datos fueron ajustados con la ecuación de la parábola.	33
Figura 4. 1- Espectro de Absorción óptica de la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+}	35
Figura 4. 2- Espectro de Absorción óptica de la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+} en función de la frecuencia (\square).	36
Figura 4. 3- Espectro de emisión de la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} , con excitación en 465 nm.	40
Figura 4. 4– Diagrama simplificado de niveles de energía para la Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} . Las líneas solidas indican transiciones por dipolo eléctrico (DE); a línea trazada indica a transición por dipolo magnético (DM); y las líneas punteadas son las transiciones prohibidas por DE y DM.	41
Figura 4. 5– Tiempo de vida del nivel 5D_0 para cerámica de Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+} . La longitud de onda de emisión observada fue 628 nm y la longitud de onda de excitación fue 465 nm.	45
Figura 4. 6 (a) Señal de Lente térmica para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} con excitación en 457 nm. b) Difusividad térmica y (c) fase de la lente térmica versus la potencia de excitación.	48

Lista de abreviaturas

TRs	Tierras Raras
Y_2O_3	óxido de itrio
TC	Tomografía Computarizada
JO	Judd-Ofelt
F_{exp}	Fuerza del oscilador experimental
F_{cal}	Fuerza de oscilador teórico
DE	dipolo eléctrico
DM	dipolo magnético
τ_{rad}^J	tiempo de vida radiactivo
W_{rad}	tasa de probabilidad radiactiva
η	eficiencia cuántica de fluorescencia
β	razones de ramificación para diferentes transiciones
W_{nr}	tasa de decaimiento no radiactivo
LT	Lente Térmica
ds/dT	variación de camino óptico con la temperatura
D	difusividad térmica
k	conductividad térmica
A_e	coeficiente lineal de absorción óptica
P_e	potencia de excitación
t_c	constante de tempo característico
ω_{0e}	radio mínimo del haz de excitación en la posición de la muestra
c_p	calor específico
ρ	densidad
U_λ^2	elementos de matriz reducida del ion
τ_{exp}	tiempo de vida experimental
φ	fracción de energía absorbida que es convertida en calor

INTRODUCCIÓN

La luz siempre fascinó a la humanidad, pero solamente con el surgimiento de la mecánica cuántica y del concepto de los cuantos luz, desarrollada por Albert Einstein (**EINSTEIN A.**, 1905) se alcanzó tal comprensión. Después de su entendimiento se tuvo un buen conocimiento en lo referente a dispositivos que utilizan la luz.

Con el entendimiento cuántico de la materia quedó claro que cuando un electrón va de un estado de mayor energía a otro de menor energía, este puede liberar la energía excedente en forma de luz por medio de la emisión de fotones. El control y estudio de cómo los átomos emiten luz es un tema de gran interés en la Física, en particular cuando se trata de elementos tierras-raras (TRs), los cuales mantienen sus propiedades de fluorescencia prácticamente inalteradas cuando son incorporados a matrices hospederas distintas (**SILVA W.**, 2011).

Entre las matrices hospederas se tiene las cerámicas transparentes que al ser dopadas con iones TRs presentan propiedades luminiscentes fascinantes que ha atraído gran atención para las más diversas aplicaciones, tales como, lámparas y displays (**SONG H. et al.**, 2003), sistema de láseres de alta potencia (**LEZHINA M. et al.**, 2007), centelladores (**JACOBSON L. et al.**, 2011), diodos emisores de luz (LEDs) (**BRETON C. et al.**, 2011), y como material sustituto de vidrios blindados de carros y tanques de guerra (**SANDS J. et al.**, 2009).

Entre los materiales con un gran potencial para la fabricación de cerámicas transparentes, el óxido de itrio (Y_2O_3) es una de las más prometedoras, pues presenta algunas ventajas en relación a otros materiales. Entre sus principales ventajas son: una buena estabilidad química y térmica en altas temperaturas, alto índice de refracción en la región del espectro, una transparencia óptica para una gama de longitudes de onda, baja energía de fonón de apenas 430 cm^{-1} favoreciendo una alta eficiencia cuántica de fluorescencia, alta conductividad térmica a temperatura ambiente. Además, el Y_2O_3 es altamente recomendado como material hospedera para iones tierras-raras emisores, debido a que este compuesto presenta un radio iónico y estructura cristalina similar a estos iones tierras-raras (**HOU X. et al.**, 2010a, **PETERMANN K. et al.**, 2000, **WEBER M.**, 1968, **LU J. et al.**, 2001, **DOSEV D. et al.**, 2006).

Aunque el óxido de itrio es un material ya existente y bien conocido se observa una evolución exponencial de trabajos sobre metodologías para la obtención de este material, como también estudios relacionados sus propiedades y potencialidades (**SOUZA A.**, 2012). Por lo que en los últimos años se están desarrollando cerámicas transparentes sesquióxidos dopadas con iones TRs utilizando nanopulvos, o sea, cerámicas a partir de nanomateriales (**FUKABORI A.** et al., 2010, **FUKABORI A.** et al., 2011, **FUKABORI A.** et al., 2012). En este contexto la cerámica transparente de Y_2O_3 en estudio fue fabricada a partir de nanopulvos, para un mejoramiento en las transparencias y también en la disminución de la porosidad, alterando así sus propiedades ópticas (**APETZ R.** and van Bruggen, 2003), para luego ser estudiada a través de las Técnicas de Luminiscencia y Lente Térmica.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1. Objetivos

1.1.1. General

Estudiar las propiedades ópticas y térmicas de la cerámica transparente de óxido de itrio (Y_2O_3) dopado con europio (Eu^{3+}), mediante las Técnicas de Luminiscencia y Lente térmica.

1.1.2. Especifico

- Aplicar la Técnica de luminiscencia para obtener las propiedades ópticas de la cerámica transparente $Y_2O_3: Eu^{3+}$.
- Aplicar la Técnica de Lente Térmica para obtener las propiedades térmicas de la cerámica transparente $Y_2O_3: Eu^{3+}$.

1.2. Planteamiento del Problema

Estudios sobre cerámicas transparentes dopadas con iones tierras-raras (TRs) siguen atrayendo gran interés en el ámbito científico como también en su producción, debido a su fácil fabricación y sus diversas aplicaciones. Una de las cerámicas transparentes más estudiadas es la $Y_3Al_5O_{12}: Nd$ (YAG: Nd), la cual tiene un amplio mercado en la actualidad, ya que es utilizada para la fabricación de láseres (IKESUE A. et al., 1995).

En los últimos años nuevas composiciones de cerámicas dopadas con iones tierras-raras (TRs) están siendo estudiadas para mejorar sus propiedades físicas, ópticas y térmicas, y por tanto resulta necesario realizar estudios termo-ópticos que confirmen que estas cerámicas tienen una mayor eficiencia y así poder ser utilizadas en diversas aplicaciones, con esto mejorar las propiedades semiconductoras de diversos elementos eléctricos y electrónicos existentes en el mercado. Recientemente esfuerzos considerables han sido dedicados al estudio de cerámicas transparentes sesquióxidos dopados con TRs, particularmente Y_2O_3 dopadas con TRs, que debido a sus características químicas y físicas diferenciadas, como transparencia óptica, energía de fonón baja, etc. permiten que sus propiedades termo-ópticas puedan ser estudiadas a través de técnicas como Luminiscencia y Lente Térmica. (**WEN L. et al.**, 2006, **SERIVALSATIT K. et al.**, 2009, **SERIVALSATIT K. et al.**, 2010).

1.3. Justificación e Importancia del estudio

El Y_2O_3 dopado con Eu^{3+} es uno de los materiales luminiscentes lantánidos más importantes, debido a una baja energía de fonón de aproximadamente 430cm^{-1} comparado con el YAG (700cm^{-1}), esta baja energía de fonón puede interferir en los procesos de emisión aumentando la eficiencia cuántica de luminiscencia y/o alterando las tasas de transición entre los niveles emisores.

La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del Europio, podría mostrar una excelente eficiencia cuántica de luminiscencia y emitiendo luz en varias longitudes de ondas, siendo la más importante la luz roja que se encuentra en aproximadamente 611 nm (**ZHANG K. et al.**, 2004). Esta emisión puede ser usada en lámparas y tubos de rayos catódicos (**SONG H. et al.**, 2003), la fabricación de centelladores (**JACOBSON L. et al.**, 2011), láser (**LEZHNINA M. et al.**, 2007) y como dispositivos fotónicos para producción de diversos elementos eléctricos y electrónicos (**PAN Y. et al.**, 2003), entre otros.

Así nació el interés en estudiar el óxido de itrio (Y_2O_3) fabricada a partir de nanopulvos dopados con Europio (Eu^{3+}) con las Técnicas de Luminiscencia y Lente Térmicas, para conocer sus propiedades ópticas y térmicas, que la hacen atractiva en diversas aplicaciones como en el uso de Láser de alta potencia (**LEZHNINA M. et al.**, 2007), centelladores (**JACOBSON L. et al.**, 2011), etc.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Cerámicas Transparentes

2.1.1. Antecedentes

Los primeros estudios en cerámicas transparentes se iniciaron a mediados de la década de 1960. En la época, la gran motivación era producir bulbos para lámparas de alta potencia, ya que los materiales disponibles no resistían a condiciones extremas; desarrollando el óxido de aluminio (Al_2O_3) translucido para aplicaciones de iluminación (**COBLE R.**, 1961, **WEI G.**, 2005). Sin embargo, al transcurrir de los años las aplicaciones de cerámicas transparentes se expandieron para otras áreas, incluyendo blindajes transparentes y ventanas infrarrojas (**PATEL P. et al.**, 2000), láseres (**LI J. et al.**, 2013, **LUPEI V. et al.**, 2008) y centelladores (**GRESKOVICH C.** and Duclos, 1997). Estos centelladores fueron introducidos a mediados de los años 1980, los primeros fueron hechos de cerámicas transparentes dopadas con iones tierras-raras, entre ellos están el $(\text{YGd})_2\text{O}_3$ y $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (**ITO Y. et al.**, 1988, **CUSANO D. et al.**, 1984a). Estos centelladores encontraron enorme éxito comercial como sensores de radiación en la Tomografía Computarizada (TC) (**CUSANO D. et al.**, 1984b, **CUSANO D. et al.**, 1984c).

Además de los éxitos iniciales en los años 1960 y 1970, láseres basados en cerámicas transparentes consiguen una mayor notoriedad a mediados de los años 1990 con el desarrollo de un material de gran transparencia $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ (YAG: Nd) (**IKESUE A. et al.**, 1995). Sin embargo, debido a la naturaleza refractario del óxido de itrio (Y_2O_3), esfuerzos recientes se han concentrado en cerámicas transparente Y_2O_3 de en lugar de solo cristales. Como el YAG, el Y_2O_3 es un cristal cubico y es ópticamente isotrópico, lo cual es ideal para la fabricación de cerámicas transparentes (**SERIVALSATIT K. et al.**, 2010, **IKESUE A. and KAMATA**, 1995).

La primera publicación sobre trabajos de cerámica transparente de óxido de itrio fue a finales de la década del 60 por Lefever y colaboradores (**LEFEVER R. and MATSKO, 1967**), ellos obtuvieron cerámicas con aproximadamente el 80% de transmisión óptica en la región del visible y el infrarrojo próximo. En los años siguientes, muchos científicos reportaron métodos para perfeccionar la fabricación de estas cerámicas con el fin de que sean más transparentes y en el año de 2002, Lu y colaboradores (**LU J. et al., 2002**) desarrollaron un nuevo láser de estado sólido hecho de cerámicas altamente transparente de Y_2O_3 dopado con iterbio (Yb^{3+}).

En la última década, muchos investigadores han reportado trabajos sobre cerámicas transparentes de Y_2O_3 , en la que estudiaron procesos de fabricación, efectos de las concentraciones de los iones tierras-raras en la estructura e propiedades ópticas de estas cerámicas, como también sus propiedades espectroscópicas y la emisión de la luz blanca (**HOU X. et al., 2010b, HOU X. et al., 2011a, HOU X. et al., 2011b**). Considerando estos trabajos nos queda claro que existe una versatilidad tanto en el proceso de fabricación como en el estudio de sus propiedades espectroscópicas.

2.1.2. Definición de cerámica

Las cerámicas pueden ser definidas como componentes sólidos que son formados por la aplicación de calor, y algunos con calor y presión. Son de naturaleza típicamente cristalina, los cuales son constituidos por dos elementos como mínimo, siendo uno de ellos un no metal y el otro puede ser un metal. Kingery definió las cerámicas como “el arte y la ciencia de hacer y utilizar elementos sólidos, y son constituidos en su mayoría por materiales inorgánicos, policristalinos y no metálicos. En otras palabras lo que no es un metal, un semiconductor o un polímero, es una cerámica. (**BARSOU M., 2003**).

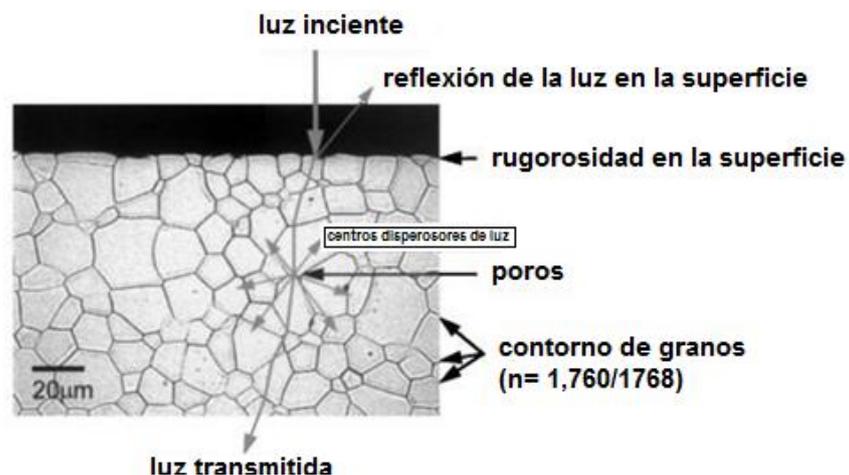
Actualmente la cerámica es utilizada en tecnología de punta y están presentes en los más diversos equipamientos tecnológicos, desde la mecánica automotriz hasta laser de alta potencia. Este tipo de cerámica con aplicaciones tecnológicas es denominada “cerámica transparente”, debido a los cuidados envuelto en su fabricación y en sus posibles aplicaciones (**KINGERY W. et al., 1976**).

2.1.3. Características de las cerámicas transparentes

Las cerámicas transparentes son una clase de materiales funcionales avanzados que tienen una combinación única de propiedades de transmisión óptica y mecánica, lo cual es una posible alternativa para sustituir monocristales usados en dispositivos ópticos, (JOHNSON R. *et al.*, 2012). Sin embargo, las cerámicas transparentes son constituidas por granos aleatoriamente orientados (grano es un conjunto de partículas macroscópicas solidas cuyas dimensiones son las micras), así, la anisotropía son factores que perjudican su fabricación; por tanto materiales con estructura cristalina son los más adecuados para obtenerlas, desde que no presenten el fenómeno de birrefringencia. Además de estas características, es indispensable la obtención de materiales libres y sin crecimiento exagerado de grano, pues estos contribuyen para efectos de dispersión de la luz que disminuyen significativamente la transmisión óptica (KRELL A. *et al.*, 2009).

Los efectos de la dispersión de la luz son conocidos como centros dispersores de luz, y surgen porque las cerámicas transparentes tienen estructuras con diferentes índices de refracción. Entre los principales centros dispersores se tiene: Poros cerrados en el interior o en el contorno de grano, Rugosidad en la superficie, Región de contorno de grano, cuyo índice de refracción difiere ligeramente que el interior del grano e Inclusión de fases secundarias. Estos centros dispersores estas están representados en la Figura 2.1 (APETZ R. and van Bruggen, 2003).

Figura 2. 1- Representación de los principales centros dispersores de luz en un material cerámico.

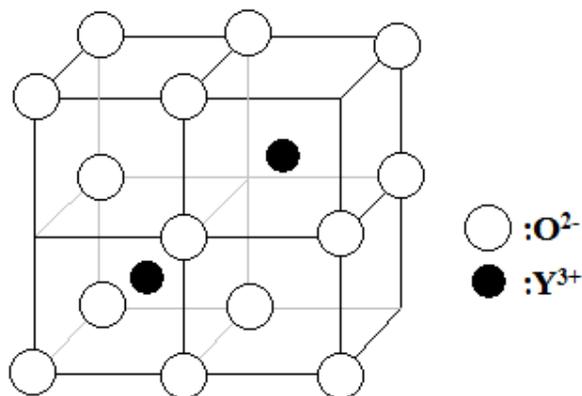


Fuente: (APETZ R. and van Bruggen, 2003)

2.1.4. Cerámica transparente de óxido de itrio (Y_2O_3)

El óxido de itrio tienen una estructura cristalina cubica de cuerpo centrado que pertenece al grupo espacial Ia3 (Th7). La celda unitaria posee un parámetro de red de $a_0 = 10,6 \text{ \AA}$, conteniendo 48 aniones de oxígeno y 32 cationes de itrio; en que cada itrio está situado aproximadamente en el centro del cubo con seis oxígenos de los ocho vértices, como es mostrado en la Figura 2.2 (JACOBSON L. *et al.*, 2006, CHAPMAN M. *et al.*, 2015).

Figura 2. 2- Estructura cristalina cubica de cuerpo centrado del Y_2O_3 , donde muestra el itrio en el centro del cubo con seis oxígenos de los ocho vértices.



Fuente: (JACOBSON L. *et al.*, 2006).

En los últimos años el Y_2O_3 está ganando espacio en diversas aplicaciones tecnológicas, particularmente en el área óptica debido a sus características químicas y físicas diferenciadas. Dentro de estas principales características se destaca: elevado punto de fusión ($\sim 2460 \text{ }^\circ\text{C}$); isotropía óptica; índice de refracción elevado ($\sim 1,9$); energía de fonón baja (430 cm^{-1}); amplio intervalo de transparencia (250 nm a $8 \text{ }\mu\text{m}$). Además de esta característica, el Y_2O_3 es considerado matriz hospedera para iones TRs y cuando es dopado con Eu^{3+} se convierte en un fósforo emisor de luz roja (HOU X. *et al.*, 2010b, PETERMANN K. *et al.*, 2000, WEBER M., 1968, LU J. *et al.*, 2001, DOSEV D. *et al.*, 2006, CHAPMAN M. *et al.*, 2015).

La principal característica de la cerámica de Y_2O_3 es la alta conductividad térmica (~ 17 W/mK) y baja expansión térmica ($6-7 \times 10^{-6} K^{-1}$) al ser comparado con el YAG (conductividad térmica de 12 W/mK y expansión térmica de $7,8 \times 10^{-6} K^{-1}$), parámetros críticos en desempeño de laser de estado sólido que operan a altas potencias, ya que el exceso de calor puede provocar ruptura en el medio activo por el estrés acumulado y, por lo tanto, la cerámica de Y_2O_3 es una alternativa (SERIVALSATIT K. *et al.*, 2010).

2.2. Fundamentos Teóricos

2.2.1. Iones Tierras-Raras

A pesar del nombre “tierras-raras”, ellos no son tan raros como su nombre puede sugerir, la verdad están distribuidos en toda la tierra (JONES A. *et al.*, 1996). La mayoría de los iones tierras-raras (TRs) fueron descubiertos a inicios del siglo XIX y algunos en el siglo XX, y consecuentemente; como estas descubiertas son relativamente recientes, la importancia tecnológica de estos iones han crecido rápidamente debido a que sus transiciones electrónicas pueden generar emisiones de luz (WEAST R., 2003-2004).

Todos los elementos tierras-raras son más estables en su forma ionizantes trivalente, a excepción del Ce^{4+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} e Tb^{4+} , debido a la posibilidad de la capa $4f$ estar vacía, semi-llenas o llenas completamente. Estas tierras-raras son categorizadas en un grupo de 15 elementos, donde su número atómico va desde el 57 hasta el 71 (BÜNZLI J. and Milicic Tang, 1995).

En la ionización trivalente de los tierras-raras, los electrones de los orbitales $6s$ y $5d$ son removidos, dejando una configuración electrónica similar al del Xenón pero con un cierto número de electrones en la capa $4f$, es decir: $[Xe]4f^N o 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6$ y $6s^0$, con $N=1, 2, 3... 14$. (MICHEL J. and DIGONNET, 1993). En la Tabla 2.1 mostramos los elementos tierras-raras, con su configuración electrónica de los iones.

Una importante propiedad de los tierras-raras es que las propiedades ópticas de la capa $4f$ son prácticamente independientes de la matriz hospedera. Esto ocurre causa de contracción de los lantánidos, que hace que las capas $5s$ y $5p$, que son las más externas, blinden la capa $4f$. Otro hecho debido a esta contracción es que el radio atómico disminuye conforme el número atómico aumenta (SILVA W., 2011).

Tabla 2. 1 – Configuración electrónica de los elementos tierras-raras

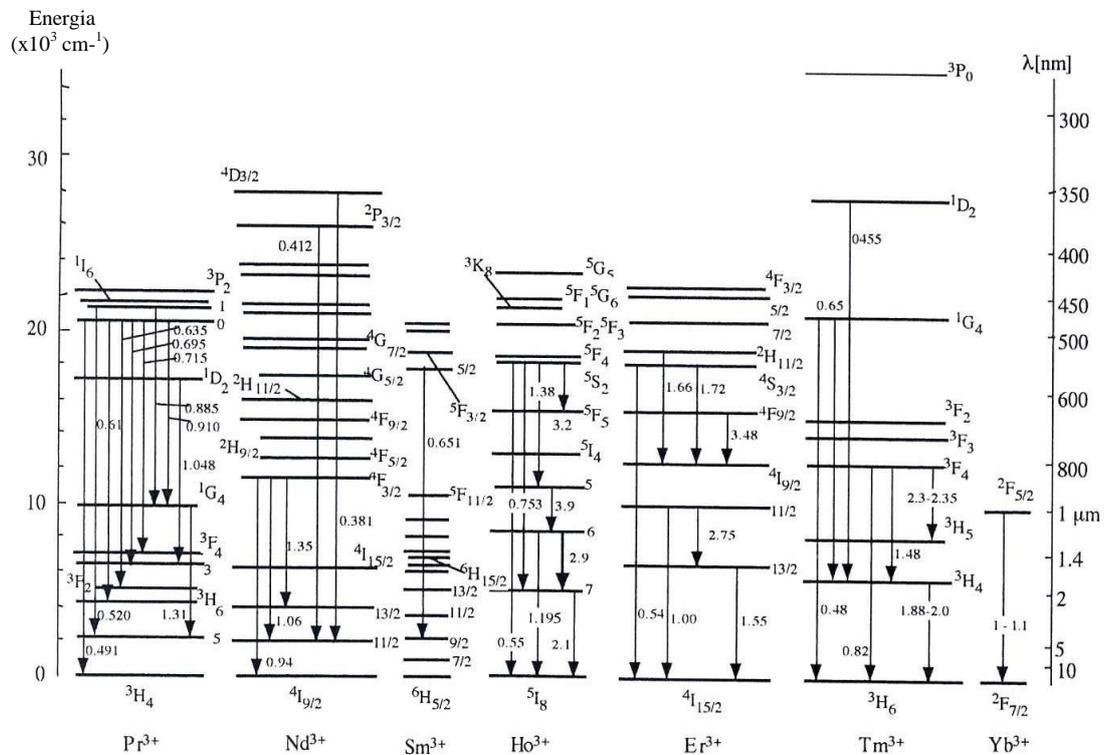
Z	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica de los iones trivalentes	Configuración electrónica neutra				
				4f	5s	5p	5d	6s
57	La	Lantano	[Xe]4f ⁰	0	2	6	1	2
58	Ce	Cerio	[Xe]4f ¹	1	2	6	1	2
59	Pr	Praseodimio	[Xe]4f ²	3	2	6		2
60	Nd	Neodimio	[Xe]4f ³	4	2	6		2
61	Pm	Prometió	[Xe]4f ⁴	5	2	6		2
62	Sm	Samario	[Xe]4f ⁵	6	2	6		2
63	Eu	Europio	[Xe]4f ⁶	7	2	6		2
64	Gd	Gadolinio	[Xe]4f ⁷		2	6		2
65	Tb	Terbio	[Xe]4f ⁸	9	2	6		2
66	Dy	Disprosio	[Xe]4f ⁹	0	2	6		2
67	Ho	Holmio	[Xe]4f ¹⁰	1	2	6		2
68	Er	Erbio	[Xe]4f ¹¹	2	2	6		2
69	Tm	Tulio	[Xe]4f ¹²	3	2	6		2
70	Yb	Iterbio	[Xe]4f ¹³	4	2	6		2
71	Lu	Lutecio	[Xe]4f ¹⁴	4	2	6	1	2

Fuente: (HUANG C., 2010).

2.2.2. Propiedades Espectroscópicas

Las propiedades espectroscópicas están asociadas a las transiciones electrónicas que ocurren entre los niveles de energía del átomo. En el caso de los TRs las transiciones pueden ocurrir dentro de la propia capa $4f$, donde los electrones de esta capa definen las propiedades ópticas de los diferentes iones, mostrando espectros de absorción y emisión característicos, desde el infrarrojo hasta el ultravioletas (**SILVA W.**, 2011). Algunas transiciones y niveles de energía de los iones TRs más utilizados son mostrados en Figura 2.3.

Figura 2. 3- Niveles de energía de algunos tierras-raras en su configuración trivalente



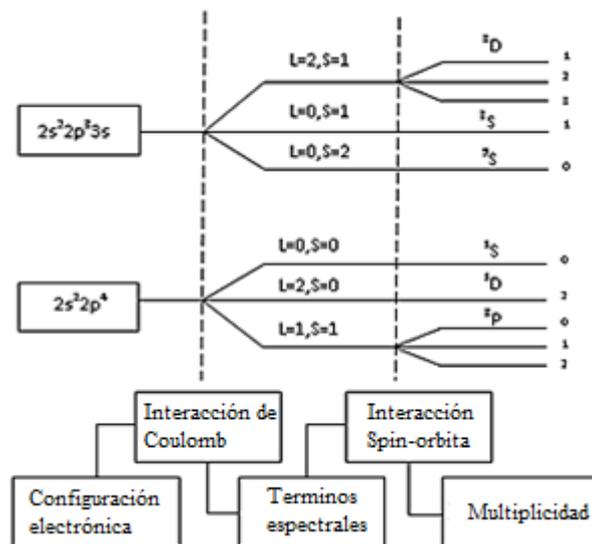
Fuente: (**BAHAA E.** and **MALVIN**, 1998).

Generalmente las transiciones más importantes son por dipolo eléctrico. Estas transiciones $4f-4f$ son de paridad prohibida por la regla de selección de Laporte, a menos que haya una mezcla de los estados $4f$ con aquellos de paridad diferente, como por ejemplo, los estados $4f^{n-1}5d$ (**SILVA W.**, 2011). Las transiciones $4f-4f$ también siguen algunas reglas de selección: El principio de Pauli y la regla de Hund que son explicados en (**POMA P.**, 2011).

Entre tanto, existen diferentes interacciones dentro de iones TRs que son responsables por los niveles de energía diferentes para la misma configuración electrónica, donde la suma de estas interacciones permite escribir el Hamiltoniano para ion libre en una matriz hospedera. En la Figura 2.4 se muestra los desdoblamientos de los niveles generados por las diferentes interacciones del ion libre que serán descritas en los siguientes párrafos (**DÍAZ M.** and ROING, 1997, **SIMPSON D.**, 2003):

- La interacción de un electrón orbitando el núcleo que es descrito por un Hamiltoniano de campo cristalino
- La interacción de Coulomb de la fuerza central de los electrones $4f$, la cual separa los estados orbitales $4f^N$, resultando estados diferentes con energías caracterizadas por el número cuántico angular (L) y por el spin (S). El acoplamiento Russell - Saunders (acoplamiento LS) es el más usado.
- La interacción spin-orbita de los estados LS , resultando la más grande división de términos LS en niveles J , siendo el término espectral $^{2S+1}L_J$.

Figura 2. 4- Desdoblamiento de los niveles de energía considerando el acoplamiento intermedio



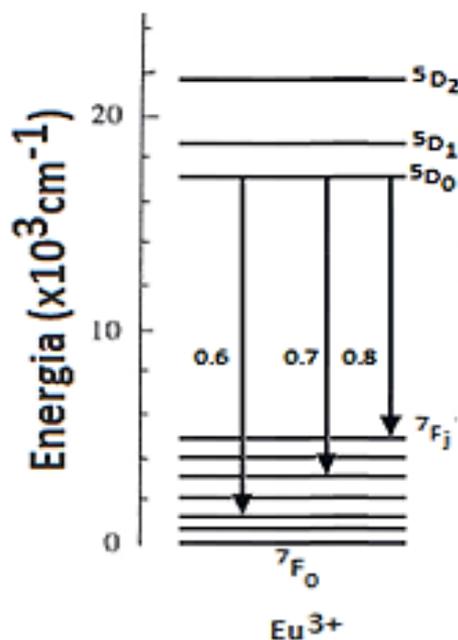
Fuente: (**DÍAZ M.** and ROING, 1997), adaptado por la autora.

2.2.3. Ion Europio: Eu^{3+}

El ion Europio es el único entre los iones tierras-raras que tiene un estado fundamental $J = 0$ (7F_0), que puede emitir luz roja en la longitud de onda de 610 nm debido a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ la cual ha atraído mucha atención por sus diversas aplicaciones en la industria de la luz, especialmente como centelladores (GRESKOVICH C. and Duclos, 1997, ZHANG K. *et al.*, 2004).

Este ion por presentar dos niveles energía en el diagrama de niveles de energía, ver Figura 2.5, es adecuado para analizar tiempo de vida radiactivo y procesos de transferencia de energía en diferentes matrices hospederas. En su configuración electrónica neutra, este tiene siete electrones en la capa 4f y en su estado de oxidación 3+, se queda con seis electrones en la capa 4f (ROBERT E., 2006).

Figura 2. 5- Niveles de energía de Europio presentando los dos niveles de energía (5D_0 y 7F_j).



Fuente:(BAHAA E. and MALVIN, 1998).

2.2.4. Teoría de Judd-Ofelt

Para analizar las propiedades ópticas de las TR, uno de los puntos más importantes es calcular las probabilidades de transición electrónica entre los estados $4f$, uno de los formalismos mediante el cual se obtiene estas propiedades de transición utilizando datos experimentales es utilizar la teoría de Judd Ofelt. Esta teoría fue propuesta por B.R. Judd y G.S. Ofelt en el año de 1962, ellos desarrollaron simultáneamente y de forma independiente una teoría que permite encontrar las probabilidades de transición entre los sub-niveles Stark de las tierras raras a partir de tres parámetros ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), llamados parámetros de intensidad de Judd-Ofelt (JO) (**OFELT G.**, 1962, **JUDD B.**, 1962).

Esta teoría es un método teórico experimental que consiste en igualar las fuerzas del oscilador experimental (F_{exp}) con la expresión de la fuerza de oscilador teórico (F_{cal}), resultando un sistema de ecuaciones de donde se obtienen los parámetros Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) mediante un ajuste de mínimos cuadrados que son explicados en la Sección 3.2 (**OFELT G.**, 1962).

La fuerza de oscilador experimental (F_{exp}) es directamente proporcional a la área bajo la curva de absorción y es dada por (**CARNALL W.**, 1979):

$$F_{exp}^{J-J'} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.1)$$

Donde, m es la masa del electrón, c la velocidad de la luz, e la carga del electrón, N es la concentración de iones TRs, $\int \alpha(\nu) d\nu$ es el área de la banda de transición en función de la frecuencia del fotón incidente y $\alpha(\nu)$ el coeficiente de absorción.

De acuerdo con la Teoría de Judd-Ofelt, la fuerza de oscilador es dada por la transición del dipolo eléctrico inducido (DE) del estado fundamental ΨJ al estado excitado $\Psi' J'$, más las contribuciones del dipolo magnético (DM), por medio de la siguiente ecuación:

$$F_{cal} = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3 h e^2 (2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + n S_{DM} \right] \quad (2.2)$$

Donde,

$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi_J | U^{\lambda} | \Psi_{J'} \rangle|^2$ es el dipolo eléctrico inducido, n el índice de refracción, J es el número cuántico del momento angular total del estado fundamental con degeneración $(2J + 1)$, Ω_{λ} ($\lambda=2,4,6$) los parámetros de intensidades de Judd-Ofelt y $\|U^{\lambda}\|^2$ son los elementos de matriz calculados en la aproximación intermedia de acoplamiento para la transición $\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$ (**WEBER M.**, 1967, **CARNALL W. et al.**, 1968a).

$S_{DM} = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 |\langle \Psi_J | L + 2S | \Psi_{J'} \rangle|^2$, es el dipolo magnético, que normalmente es muy débil comparado al DE, y pueden ser despreciados al compararse con las transiciones por DE.

Encontrando los parámetros de intensidad Ω_{λ} ($\lambda=2, 4, 6$) es posible calcular algunas propiedades del sistema, como tasa de probabilidad radiactiva (W_{rad}), el tiempo de vida radiactivo (τ_{rad}^J), la eficiencia cuántica de fluorescencia (η), las razones de ramificación para diferentes transiciones (β), entre otros.

La tasa de probabilidad radiactiva es dada por:

$$W_{rad}^{J-J'} = W_{rde}^{J-J'} + W_{rdm}^{J-J'} \quad (2.3)$$

Con

$$W_{rde}^{J-J'} = \frac{64\pi^4 \lambda^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}^2 \right] \quad (2.4)$$

$$W_{rdm}^{J-J'} = \frac{64\pi^4 \lambda^3 e^2}{3h(2J+1)} \left[n^3 \left(\frac{e\eta}{2mc} \right)^2 \|L + 2S\|^2 \right] = \frac{64\pi^4 \lambda^3}{3\lambda^3 h(2J+1)} n^3 S_{dm} \quad (2.5)$$

Donde, $W_{rde}^{J-J'}$ e $W_{rdm}^{J-J'}$ son respectivamente las tasas radiactivas por DE y DM, J es el momento angular del nivel emisor, J' es el nivel final, λ es la longitud de onda de la emisión en cm y U_{λ} los elementos de matriz reducidos, los cuales fueron obtenidos por Carnall.

Después de haber calculado las tasas radiactivas, ahora se puede obtener el tiempo de vida radiactivo del nivel J (τ_{rad}^J), como la razón de ramificación para una dada transición ($\beta_{J-J'}$) que representa la fracción de luz emitida por el nivel J en la transición $J - J'$ dados por:

$$\tau_{rad}^J = W_{rad}^{-1} = \frac{1}{\sum_{J'} (W_{rde}^{J-J'} + W_{rdm}^{J-J'})} ; \quad \beta_{J-J'} = \frac{W_{rad}^{J-J'}}{\sum_{J'} W_{rad}^{J-J'}} \quad (2.6)$$

CAPÍTULO III

MÉTODO Y MATERIALES

3.1. Preparación de la Cerámica Transparente Y_2O_3 dopada con iones Eu^{3+}

La cerámica transparente Y_2O_3 dopada con los iones Eu^{3+} , fueron preparadas en el Department of Materials Science and Engineering, COMSET - Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies, Clemson University, USA en colaboración con el Prof. Dr. Luiz G. Jacobsohn.

Estas cerámicas transparentes de $Y_2O_3:TR$ son obtenidas a través de dos pasos de consolidación múltiple a altas presiones y/o temperaturas de nanopolvos descrito por Serivalsatit (**SERIVALSATIT K. et al.**, 2010). Los nanopolvos fueron preparados por el método de co-precipitación usando hidróxido de amonio como agente precipitante.

Para mejorar la calidad óptica de las cerámicas transparentes $Y_2O_3:Eu^{3+}$ esta fue pulida quedando con una espesura de 0,7 mm.

3.2. Parámetros de Intensidad de Judd-Ofelt

La forma para determinar los parámetros de intensidad Ω_λ es similar a la teoría padron de Judd. Recordando que la fuerza osciladora calculada es dada por:

$$F_{cal} = \frac{8\pi^2 m c v}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J | U^\lambda | \Psi' J' \rangle|^2 \right] \quad (3.1)$$

La Ec. (3.1), también puede ser representada como una relación lineal para cada transición como (**QUIMBY R.** and Miniscalco, 1994):

$$F_i = x_{2i}\Omega_2 + x_{4i}\Omega_4 + x_{6i}\Omega_6 \quad (3.2)$$

Donde los coeficientes, x_2, x_4 e x_6 son dados por:

$$\begin{aligned} x_{2i} &= \frac{8\pi^2 m(n^2+2)^2}{27nh} \frac{\nu}{2J+1} U_{2i} \\ x_{4i} &= \frac{8\pi^2 m(n^2+2)^2}{27nh} \frac{\nu}{2J+1} U_{4i} \\ x_{6i} &= \frac{8\pi^2 m(n^2+2)^2}{27nh} \frac{\nu}{2J+1} U_{6i} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Aplicando el método de mínimos cuadrados para las fuerzas de oscilador experimental y teórico, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{Bmatrix} (\sum_i x_{2i}^2)\Omega_2 + (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_4 + (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}^2)\Omega_4 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_4 + (\sum_i x_{6i}^2)\Omega_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sum_i x_{2i}f_i \\ \sum_i x_{4i}f_i \\ \sum_i x_{6i}f_i \end{Bmatrix} \quad (3.4)$$

Pero, en vez de resolver el sistema lineal, se utiliza la expresión de forma cerrada, que en otras palabras corresponde al teorema de Cramer (**PAIVA M.**, 1995). Después, los parámetros de intensidad de Judd Ofelt son obtenidos mediante:

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= \frac{1}{D} \begin{vmatrix} F_2 & X_{24} & X_{26} \\ F_4 & X_{44} & X_{46} \\ F_6 & X_{46} & X_{66} \end{vmatrix} \\ \Omega_4 &= \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{22} & F_2 & X_{24} \\ X_{24} & F_4 & X_{46} \\ X_{26} & F_6 & X_{66} \end{vmatrix} \\ \Omega_6 &= \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{22} & X_{24} & F_2 \\ X_{24} & X_{44} & F_4 \\ X_{26} & X_{46} & F_6 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Aquí, los términos X_{jk} e F_j , con $j, k = 2, 4$ e 6 corresponden a las sumatorias de la Ec. (3.4) y son:

$$X_{jk} = \sum_i x_{ji} x_{ki} \text{ y } F_i = \sum_i x_{ji} f_i \quad (3.6)$$

Donde, D equivale a la determinante de la matriz formada por los coeficientes de Ω_λ , en el primer miembro de la Ec. (3.4), dada por:

$$D = \begin{vmatrix} X_{22} & X_{24} & X_{26} \\ X_{24} & X_{44} & X_{46} \\ X_{26} & X_{64} & X_{66} \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

Esta forma para encontrar los parámetros de Judd-Ofelt es muy útil, pues permite el cálculo rápido de estos parámetros, usando un simple programa de cálculo numérico (**CAPEK P. et al.**, 2004). En este trabajo se utiliza el programa Wolfram Mathematica 7.

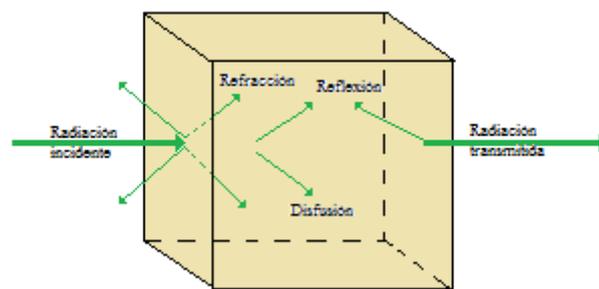
El significado físico de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt hasta la actualidad es un asunto de controversias. Algunos autores consideran que tales parámetros relatan la interacción entre el campo ligado y los estados electrónicos del ion Tierra rara, en tanto que otros afirman que estos parámetros no tienen significado físico (**IMBUSCH G. and HENDERSON**, 1989). Sin embargo, la mayoría de los autores atribuyen las variaciones, en los valores de los parámetros a los cambios en el ambiente químico alrededor del ion TR (**GORLLER-WALRAND C. and BINNEMANS**, 1998).

3.3. Medida de la Absorción Óptica

La medida de absorción es una herramienta extremadamente útil en la caracterización óptica de un determinado material. La absorción esta relacionando tanto con la matriz hospedera y los iones que están incorporados en ella. Por lo tanto, por medio de estas medidas se puede identificar los agentes que fueron incorporado en la matriz, en nuestro caso identificaremos iones tierras-raras (**SILVA W.**, 2011).

El espectro de absorción es el resultado de la incidencia de una radiación electromagnética sobre un material transparente, donde una parte de esta radiación incidente es transmitida a través del material (ARESTEGUI O., 2011). La radiación al penetrar en el material decae exponencialmente con el aumento del camino recorrido, este fenómeno es explicado por la Ley de Lambert-Beer, donde los efectos de reflexión, refracción e dispersión presente en el material son despreciados. La Figura 3.1, representa una forma esquemática lo que sucede cuando la radiación incide en un material transparente.

Figura 3. 1 – Haz de luz incidiendo, reflejando e refractando en un material transparente



Fuente: (ARESTEGUI O., 2011)

A partir de medidas de absorción se determina la absorbancia, que representa la disminución de la cantidad de fotones que atraviesan el material. La disminución de la intensidad (I) de un haz incidente al atravesar un material de longitud L se representa mediante la siguiente relación (SILVA W., 2011, POMA P., 2011):

$$dI/dL = -\alpha_a L \quad (3.8)$$

En la que α_a es el coeficiente de absorción del material estudiado, cuyas unidades esta en cm^{-1} . La Ec. (3.8) es conocida como la Ley de Lambert-Beer. Integrando la Ec. (3.8) se tiene:

$$I(L) = I(0)\exp(-\alpha_a L) \quad (3.9)$$

Una vez encontrada la dependencia de la disminución de la intensidad en función de la penetración en el material, se define la absorbancia, que representa el logaritmo de las razones entre la intensidad incidente y la transmitida, como muestra la siguiente ecuación:

$$A = \log(I_0/I) \quad (3.10)$$

Sustituyendo la Ec. (3.9) en la (3.10) se obtiene la relación entre la absorbancia y el coeficiente de absorción, que es:

$$\begin{aligned} A &= \log[\exp(\alpha_a L)] \\ A &= \alpha_a L * \log[\exp] \\ A &= \alpha_a L * (0,434) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Por lo tanto,

$$\alpha_a = \left(\frac{2,303}{L} \right) A \quad (3.12)$$

Esta relación es muy útil en la interpretación de diversos resultados relacionados a medidas de absorción.

3.3.1. Materiales y Equipos utilizados en la Medida de Absorción

Para la medida de Absorción se utilizó:

- Un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo LAMBDA 1050
- Un computador con un Software Lamb1050 para capturar el espectro desde 300 a 700 nm, con pasos de 0,5.
- Un computador con el programa Origen 7 para analizar los datos

3.4. Espectroscopia de Luminiscencia

En el estudio de luminiscencia dos conceptos aparecen comúnmente: la fluorescencia y la fosforescencia. Para diferenciarlos se tiene que analizar el tiempo entre la absorción de la energía y la emisión del fotón, siendo que cuando el intervalo de tiempo es corto, el proceso es llamado de fluorescencia y cuando el tiempo es grande, el proceso es denominado fosforescencia, haciendo que el material emita luz por un periodo de tiempo grande, mismo cuando la fuente de excitación fue apagada. Esta técnica es de alguna forma inversa a la espectroscopia de absorción (**PHAOMEI G.**, 2011).

La luminiscencia consiste en excitar un material con radiación electromagnética, esta radiación excita a los electrones del estado fundamental, los cuales son llevados a un estado superior, llamado de estado excitado. Sin embargo los electrones que se encuentran en el estado excitado, tienden a retornar al estado fundamental liberando energía, la cual será medida (**MCKEEVER S.**, 1988).

3.4.1. Materiales y Equipos en la Medida de luminiscencia

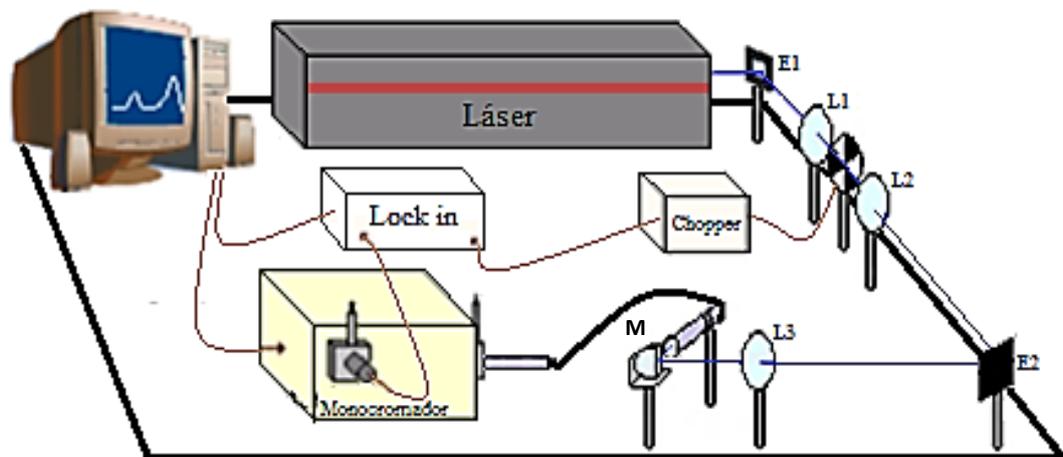
Para la medida de Luminiscencia se utilizó:

- Un láser de Argón (Ar), marca Coherent, modelo Innova 90P6, sintonizado en 465 nm, con potencia de 40mW.
- Un monocromador, marca Mc Pherson, modelo 207, con una rejilla de 350 nm a 900 nm, con una abertura en la entrada y salida del monocromador de 1mm
- Una fibra óptica conectada al monocromador.
- Un detector de Silicio, marca Electro-Optical System, modelo S-010-TE2-H, de 300nm a 1000 nm.
- Un amplificador Lock-in, marca Research Systems, modelo SR530
- Un modulador mecánico, marca Thorlabs- Chopper, modelo MC1000A, con frecuencia de 114 Hz
- Tres espejos de plata, dos lentes de foco de 10 cm y una de 5 cm, marca Throlabs.
- Un microcomputador para la adquisición de los datos

3.4.2. Configuración experimental para la Medida de luminiscencia

La medida de luminiscencia consiste en el uso de un haz de laser (Argón), es llevado hasta la muestra (M) por los espejos E1 e E2, siendo focalizado por una lente convergente L1, y en el foco es colocado un Chopper, el cual disminuye el atraso y modula el haz de láser, y este haz por su vez pasa por la lente L2, para luego ser conducido por el espejo E3 y luego focalizado por la lente L3 en la muestra. El haz modulado incide perpendicularmente en la superficie de la muestra. La emisión es colectada usando una fibra óptica conectada al monocromador, el cual separa las diferentes longitudes de onda. La señal es detectada por un detector y amplificada por un amplificador Lock-In, este a su vez recibe una señal de referencia dado por el modulador mecánico. Al final los datos son enviados a un microcomputador para la adquisición de datos. La Figura 3.2, muestra el arreglo experimental utilizado en la medida de luminiscencia realizada en este trabajo.

Figura 3. 2- Montaje experimental para las medidas de Luminiscencia



Fuente: Elaborada por la autora.

3.5. Dinámica Temporal – Tiempo de Vida

El tiempo de vida (τ) de un ion excitado es el tiempo de decaimiento necesario para que el nivel excitado reduzca $1/e$ de su población inicial (**HUANG C.**, 2010). A partir de esta definición una expresión para el tiempo de vida de un cierto estado (τ_i), con una cierta población $n_i(t)$, que depende del tiempo y que está sujeto a una excitación $E(t)$ es dada por (**SILVA W.** 2011):

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -\frac{n_i(t)}{\tau_i} + E(t) \quad (3.13)$$

En el tiempo de vida τ_i , descrito arriba, están incluidas todas las contribuciones de emisión radiactiva, no radiactiva. Usualmente el tiempo de vida de un estado excitado puede ser determinado como la probabilidad de relajación radiactiva y no radiactiva, por lo que se puede escribir explícitamente como:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (3.14)$$

En la que τ_r es el tiempo de vida radiactivo y W_{nr} es la tasa de decaimiento no radiactivo debido a las pérdidas por multifónons, etc.

Si consideramos que después de un cierto tiempo, lo suficientemente grande para que el sistema alcance un estado estacionario, y se suspende la excitación $E = 0$, se obtiene una ecuación para la población a partir de la Ec. (3.13):

$$\int_0^t dn_i(t) = \int_0^t -\frac{n_i(t)}{\tau_i} dt \quad (3.15)$$

$$n_i(t) = n_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.16)$$

Donde $n_i(0)$ es la población del nivel i en el momento inicial (inmediatamente después de suspender la excitación).

Recordando que la intensidad de luminiscencia ($I_i(t)$) es proporcional a la población de ese nivel, se puede escribir lo siguiente:

$$I_i(t) = I_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.17)$$

Así, a partir del ajuste de la Ec. (3.10) con resultados experimentales de la intensidad de luminiscencia, es posible estimar el tiempo de vida τ_i .

3.5.1. Materiales y Equipos en la Medida de Tiempo de Vida

Para la medida de Tiempo de Vida se utilizó:

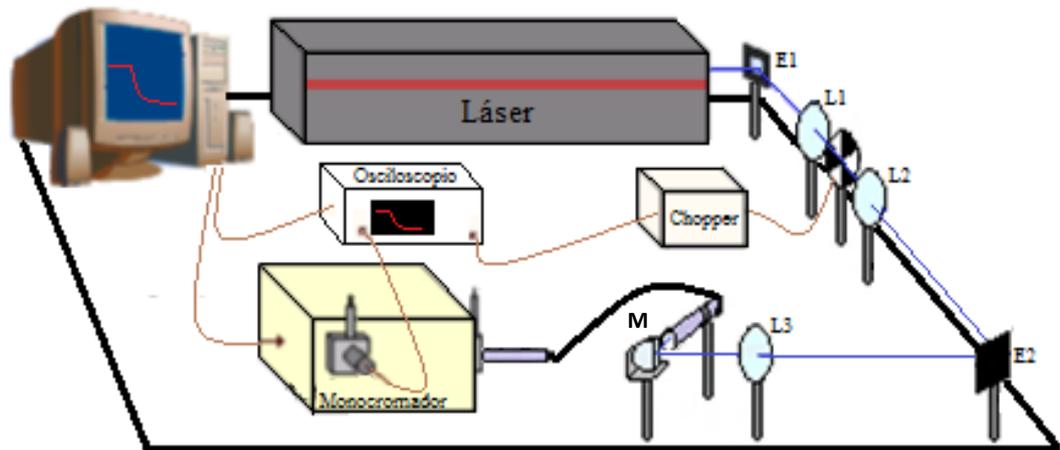
- Un láser de Argón (Ar), marca Coherent, modelo Innova 90P6, sintonizado en 465 nm, con potencia de 40mW.
- Un monocromador, marca Mc Pherson, modelo 207, con una rejilla de 350 nm a 900 nm, con una abertura en la entrada y salida del monocromador de 1 mm, fijado en la longitud de onda de 628 nm.
- Una fibra óptica conectada al monocromador.
- Un detector de Silicio, marca Electro-Optical System, modelo S-010-TE2-H, de 300nm a 1000 nm.
- Un osciloscopio, marca Tektronix, modelo TDS2024B
- Un modulador mecánico, marca Thorlabs- Chopper, modelo MC1000A, con frecuencia de 114 Hz
- Tres espejos de plata y dos lentes de con foco de 10 cm, marca Throlabs.
- Un microcomputador para la adquisición de los datos

3.5.2. Configuración experimental de la Medida de Tiempo de Vida

Para medir el tiempo de vida, inicialmente se hace un espectro de luminiscencia para localizar los picos de emisión donde será medido el tiempo de vida. El procedimiento es similar a la medida de luminiscencia, solo que se fija la longitud de onda para el estado que se desea medir el tiempo de vida en el monocromador, y la señal resultante es observada en un osciloscopio, que tiene la forma de una exponencial. Después, estos datos serán enviados al microcomputador para luego hacer los ajustes necesarios con la Ec. (3.10). La

Figura 3.3, muestra el arreglo experimental utilizado en la medida de luminiscencia realizada en este trabajo.

Figura 3. 3 - Montaje experimental para las medidas de Tiempo de vida



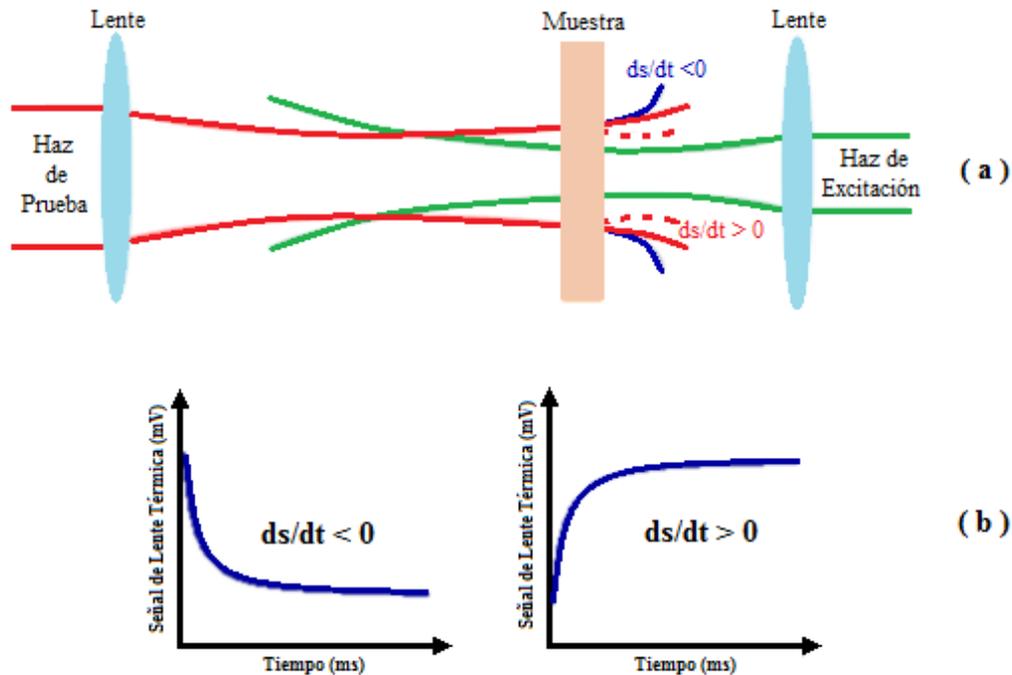
Fuente: Elaborada por la autora.

3.6. Espectroscopia de Lente Térmica

En el año de 1964, Gordon y colaboradores (**GORDON J. et al.**, 1964, **GORDON J. et al.**, 1965), observaron accidentalmente que la señal de un láser de He-Ne sufría variaciones en el tiempo, cuando el haz de laser es absorbida por la muestra, acontece generación de calor, aumentando la temperatura de la muestra y produciendo una variación en el índice de refracción en la región iluminada, generando una variación en el camino óptico. Este efecto crea una lente convergente o divergente del haz de láser, de donde proviene el térmico Lente Térmica (LT). Cabe resaltar que la variación de camino óptico con la temperatura (ds/dT) es propio del material, será negativo o positivo según la formación de la lente, es decir divergente o convergente, respectivamente. En las Figura 3,4 (a) y 3,4 (b) es graficado la señal y las curva, conforme lo explicado anteriormente.

Desde entonces muchos investigadores se dedicaron a desenvolver modelos teóricos para la Espectroscopia de LT, con el objetivo de describir el efecto y permitir estudios cuantitativos de propiedades ópticas e térmicas de materiales semi-transparentes (**PEDREIRA P.**, 2005).

Figura 3.4 – (a) Divergencia y convergencia de un haz de prueba y (b) Curvas de Lente Térmica divergente ($ds/dT < 0$) y convergente ($ds/dT > 0$)



Fuente: (ARESTEGUI, 2011)

Por tanto la espectroscopia de lente térmica es un método de alta sensibilidad utilizado para medir propiedades termo-ópticas de diversos materiales semi-transparente, teniendo como fundamento los cambios del estado térmico de la muestra debido a la incidencia de una radiación electromagnética (UDO P., 2008).

Las principales propiedades termo-ópticas posibles de medir con la LT son: difusividad térmica (D), consecuentemente la conductividad térmica (k), tasa de variación del camino óptico con la temperatura (ds/dT) y, en el caso de muestras luminiscentes la eficiencia cuántica de fluorescencia (η). Tanto D como k miden esencialmente el tiempo de termalización del material, y estas propiedades son bien dependiente de las variables micro estructurales y composicionales de la fabricación del material. Por otro lado, el ds/dT describe la distorsión inducida térmicamente en un haz de laser cuando este pasa por el medio (material). La eficiencia cuántica es una de las más importantes propiedades ópticas de materiales luminiscentes (JACINTO C., 2006).

3.6.1 Modelo Teórico de la Técnica de Lente Térmica

El modelo usado actualmente para el análisis de LT fue dado en 1992 por Shen y colaboradores (**SHEN J. et al.**, 1992), consiste en utilizar dos haces de láser, uno de excitación y uno de prueba, con tamaños diferentes en la muestra, e otras palabras, el láser de prueba es mayor que el de excitación, esta configuración es denominado *mismatched*, y tal modelo es conocido como aberrante.

En el modelo aberrante es considerado la difracción de Fresnel, que genera los anillos de interferencia sobre el padrón de láser al pasar por la lente térmica. Por lo tanto, este modelo lleva en consideración la aberración esférica durante la formación de LT y da la diferencia de fase inducido por ella, que está relacionado con los parámetros térmico y ópticos de la muestra.

Para garantizar el efecto térmico en este modelo, se debe seguir las siguientes condiciones (**ARESTEGUI O.**, 2011):

- La longitud de la muestra debe ser menor que la distancia confocal del láser de excitación, esto es para garantizar que el diámetro del haz sea constante a lo largo de la longitud del material en estudio;
- La dimensión radial de la muestra debe ser más grande que el radio del haz de excitación y de prueba, para evitar efectos de borda;
- La potencia absorbida por la muestra debe ser pequeña lo suficiente, para evitar corrientes de convección y distorsión en el caso de muestras líquidas y sólidas, respectivamente;
- La variación del índice de refracción con la temperatura (dn/dT) no debe variar en el interior de la muestra con el láser de excitación;
- La potencia del láser de prueba debe ser pequeña comparada con el láser de excitación, de tal forma que no genere efecto de LT adicional en las muestras.

Considerando esas condiciones anteriores y el desenvolvimiento teórico dado por Shen y colaboradores, el modelo *mismatched*, puede ser expresado matemáticamente, a partir de los siguientes pasos básicos:

1. Utilizando la ecuación de difusión de calor en un medio isotrópico se obtiene una expresión para la distribución radial de temperatura en el material, dado por (**SHELDON S. et al.**, 1982):

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{c_p \pi \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1+(2t/t_c)} \exp \left\{ -\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 [1+(2t/t_c)]} \right\} dt \quad (3.18)$$

Donde, A_e es el coeficiente linear de absorción óptica en la longitud de onda del haz de excitación, P_e es la potencia de excitación y t_c es la constante de tempo característico que gobierna la formación de lente térmica y puede ser expresada por $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$. Siendo, ω_{0e} el radio mínimo del haz de excitación en la posición de la muestra (en el plano focal) e D la difusividad térmica de la muestra. Esta a su vez, esta relacionando con la conductividad térmica (k), calor específico (c_p) y la densidad (ρ) del material por la siguiente relación $D = k / c_p \rho$.

2. En seguida escribir una expresión para el índice de refracción, considerando la distribución radial de temperatura, o sea, la muestra actúa como una lente para así, determinar la expresión de fase que será utilizado en el próximo paso;
3. Considerando la variación del índice de refracción, en la integral de difracción de Fresnel-Kirchhoff la distribución de intensidad en el campo lejano, después de que el haz ha pasado por la muestra calentada es dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.19)$$

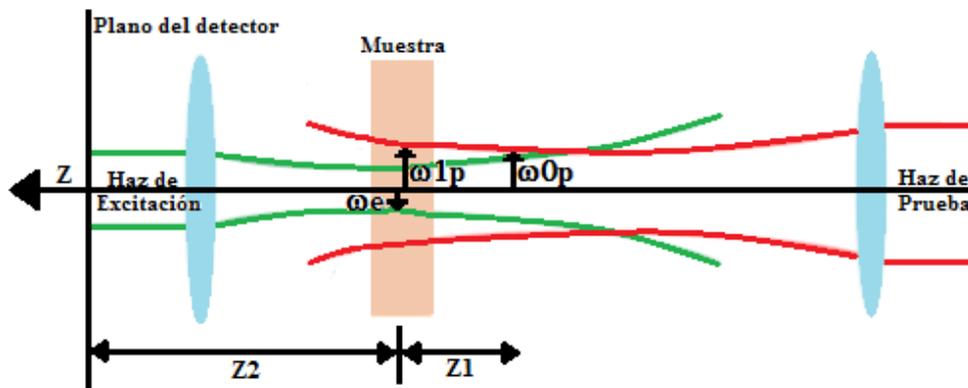
En la que, $I(0)$ es el valor de $I(t)$ cuando t o θ son iguales a cero.

El parámetro m es el factor de mismatching entre los radios del haz de laser de prueba y de excitación. de los haces de láser y V esta relacionado con los parámetros geométricos del sistema y son definidos por:

$$m = \left(\frac{w_p}{w_e}\right)^2; \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad \text{cuando} \quad Z_{cp} \ll Z_2 \quad (3.20)$$

En que, w_p es el radio del haz de prueba en la posición de la muestra, Z_1 es la distancia entre las cinturas de los haces de excitación y de prueba (forma "mismatched"), $Z_{cp} = \pi w_{0p}^2 / \lambda_p$ es la longitud confocal del haz de prueba, también conocido como longitud de Rayleigh, λ_p es la longitud de onda del láser de prueba y Z_2 es la distancia de la muestra al detector que hará la lectura de la señal. En la Figura 3.5 se muestra la configuración de LT en el modo *mismatched*, con los específicos parámetros geométricos del sistema.

Figura 3.5 – Arreglo experimental de dos haces en la forma mismatched



Fuente: Elaborada pela autora

El parámetro θ que está en la Ec. (3.19) es aproximadamente la diferencia de fase inducida por la LT entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_{0e}$ que es dado por:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \varphi \quad (3.21)$$

Siendo, L la longitud de la muestra, ds/dT la variación de camino óptico con la temperatura y φ la fracción de energía absorbida que es convertida en calor o simplemente carga térmica.

La Ec. (3.19) es una ecuación analítica que describe la variación temporal de señal de LT en el detector y es utilizada para ajustar los datos experimentales de LT, siendo θ y t_c parámetros ajustables

3.6.2 Materiales y Equipos en la Medida de Lente Térmica

Para la medida de Lente Térmica se utilizó:

- Dos láser:
 - Un láser de Argón (Ar), marca Coherent, modelo Innova 90P6, sintonizado en 457 nm, con potencia de 295 mW.
 - Un láser de He-Ne, marca Coherent, sintonizado en 632,8 nm.
- Un osciloscopio, marca Tektronix, modelo TDS2024B
- Un modulador mecánico, marca Thorlabs- Chopper, modelo MC1000A, con frecuencia de 114 Hz
- Un fotodiodo
- Seis espejos de plata, lentes convergentes, dos con foco de 10 cm y dos de 20 cm, marca Throlabs.
- Un medidor de Perfil, marca Coherent, modelo BM-7Si, el cual está acompañado de software para adquirir de los datos
- Un medidor de potencia, marca Throlabs
- Un microcomputador para la adquisición de los datos

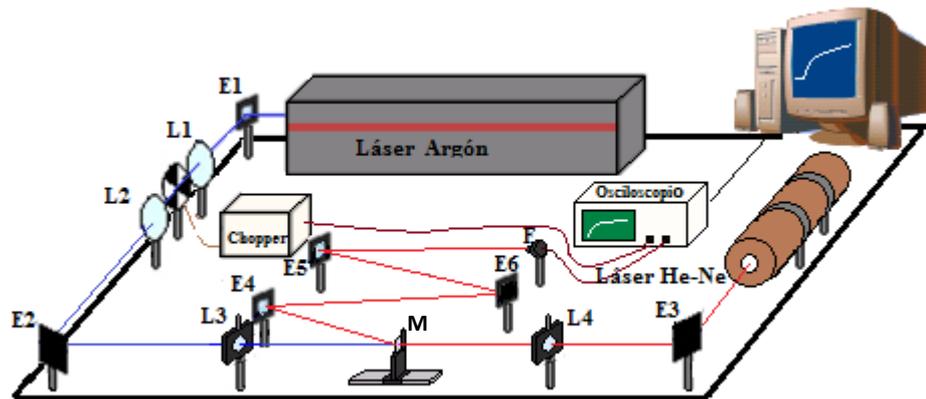
3.6.3. Configuración experimental de la Medida de Lente Térmica

La medida de Lente Térmica consiste en alinear los haces de excitación y de prueba, de manera que tengan la misma altura en relación al plano de la mesa óptica. Después son colocados las lentes, espejos, fotodiodo y el osciloscopio a fin de captar los cambios en la muestra, tal como es mostrado en la Figura 3,6.

El montaje es de la siguiente manera: el haz de excitación es llevado hasta la muestra por los espejos E1, siendo focalizado por una lente convergente L1, y en el foco es colocado un Chopper, el cual permite controlar el tiempo de exposición del haz de excitación en la muestra, y este haz por su vez pasa por la lente L2, que va ser llevado por el E2 para la lente L3, la cual focalizará el haz en

la muestra. La muestra es posicionada en la cintura del haz de excitación, donde la intensidad es máxima, y ligeramente dislocada de la cintura del haz de prueba, como fue mostrado en la Figura 3,5.

Figura 3,6 – Arreglo experimental para medidas de Lente Térmica



Fuente: Elaborada pela autora

Para el láser de prueba, este es llevado por el espejo E3 y focalizado por la lente convergente L4 de foco aproximadamente igual a la de la lente del haz de excitación, y la muestra es colocada en posiciones específicas, de tal manera, que los haces estén de forma “*mismatched*”. El alineamiento, es hecho de manera que el haz de prueba cruce en la cintura el haz del láser de excitación, posición en la que se encuentra la muestra, Figura 3,5. Al pasar por la muestra (M) el haz de prueba es desviado por los espejos ajustables E4, E5 e E6, haciendo que este recorra un camino grande lo suficiente para garantizar que solo el centro del haz sea detectado por el fotodiodo (F), esta distancia es llamada de Z_2 . La señal detectada es almacenada por un osciloscopio, digital, que está conectado a un microcomputador, donde es hecho la adquisición y análisis de los datos.

Un punto crítico en el experimento de LT es el alineamiento, o sea, encontrar los parámetros m y V [Ec. 3,20], o mejor dicho encontrar los tamaños de las cinturas de los haces de excitación y de prueba y las distancias de los lentes con relación a la muestra. Para medir estos parámetros, normalmente usamos un medidor de diámetro de haz. En este caso se hace una barrido en toda la dirección de propagación del haz midiendo directamente su diámetro.

Por la teoría se sabe que, un haz gaussiano tiene un perfil de intensidad dado por:

$$I(r) = I(0)\exp[-2r^2/w^2] \quad (3.22)$$

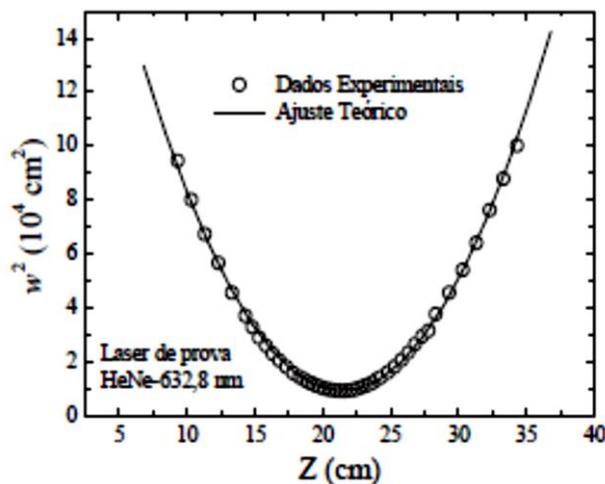
Con,

$$w^2 = w_0^2[1 + (m^2)^2V^2] \quad (3.23)$$

Donde, $V = Z_1/Z_c$ siendo $Z_c = \pi w_0^2/\lambda$ el parámetro confocal del haz, w_0 la cintura del haz en punto de máxima intensidad axial, e m^2 es el factor de calidad del haz. Para los láseres He-Ne y Ar, el valor de m^2 es aproximadamente 1.

Para obtener w_0 , tanto para el haz de excitación como el de prueba, es medido el diámetro de ellos, en varias posiciones delante de las lentes que focalizan cada uno de ellos, en el montaje sería la lente L3 e L4, pasando por los focos y yendo un poco más allá de estos. Luego se hace un gráfico del cuadrado de los valores de w obtenidos con el medidor de perfil en función de la distancia, Figura 3.7 y se obtiene una parábola que puede ser ajustada por la ecuación $w^2 = A + BZ + CZ^2$, encontrando así las constantes A, B y C. Cuando w^2 es mínimo o sea cero, se obtiene el valor de $Z_0 = -\frac{B}{2C}$ que es el centro de la parábola indicando la posición del menor diámetro del haz, es decir el foco de haz.

Figura 3.7 – Cuadrado del radio del haz usado como prueba (He-Ne) en función de la distancia de la lente convergente de foco f=20cm. Los datos fueron ajustados con la ecuación de la parábola.



Fuente: Elaborada pela autora

Para determinar el valor del parámetro confocal del haz, Z_c , se hace el siguiente procedimiento: se restan a los valores de las abscisas el valor de la posición de la cintura del láser, Z_0 , obtenido anteriormente. Luego se realiza un nuevo grafico de w^2 en función de la posición y es ajustada con la ecuación de la parábola. En este caso, Z_c que esta determinada por $Z_c = \sqrt{A/C}$. Este mismo procedimiento es hecho para determinar los diámetros del haz de excitación w_{0e} . Después de determinar w_{0e} y w_{0p} , se calcula el radio del haz de prueba donde la muestra será colocada en relación a la lente focalizadora w_p , en este caso usando la Ec. (3,23); y seguidamente es calculado el parámetro m con la Ec. (3,20), que luego será utilizado en la Ec. (3,19). En las medidas se utiliza $V = 1,73$, valor que presenta la mejora optimización de la señal de LT, demostrado por Sheldon (SHELDON S. *et al.*, 1982). En la Tabla 3.1 son mostrados los valores de los parámetros utilizados en la medida de LT.

Tabla 3. 1 –Parámetros geométricos usados en el experimento de Lente Térmica

	$\lambda(\text{nm})$	$w_0(\text{nm})$	$Z_0 (\text{cm})$	$Z_c (\text{cm})$	Parámetros Fijos
Láser Argón	457	23,50±0,06	22,78±0,1	0,38±0,02	$V = 1,73$ $m = 58,82$
Láser He-Ne	632,8	90,15±0,06	21,08±0,2	3,91±0,05	$Z_1 = 6,76 \text{ cm}$ $Z_2 = 50.62 \text{ cm}$

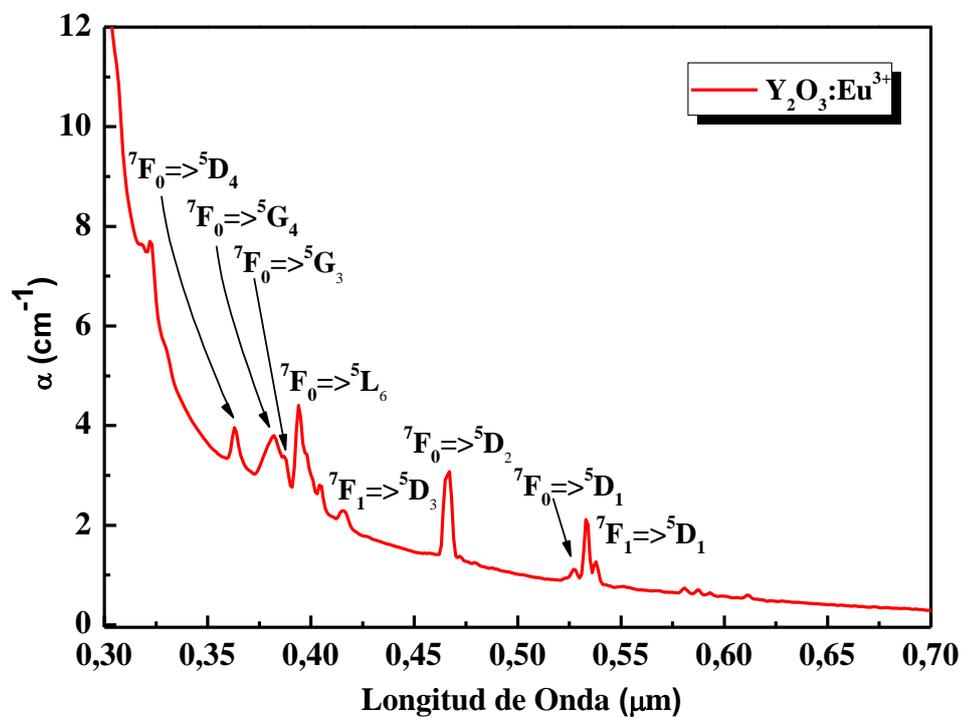
CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización Óptica

La Figura 4.1 muestra el espectro de absorción en el intervalo de 300 nm a 700 nm de la cerámica transparentes de Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} . Las bandas de absorción corresponden a las excitaciones del estado o nivel fundamental 7F_0 y el nivel poblado térmicamente 7F_1 para estados excitados del ion Eu^{3+} . Los picos de absorción alrededor de 366, 382, 387, 394 e 467 nm corresponden a las transiciones del estado fundamental 7F_0 para los estados excitados 5D_4 , 5G_4 , 5G_2 , 5L_6 e 5D_2 , respetivamente.

Figura 4. 1- Espectro de Absorción óptica de la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+}



Fuente: Elaborada por la autora.

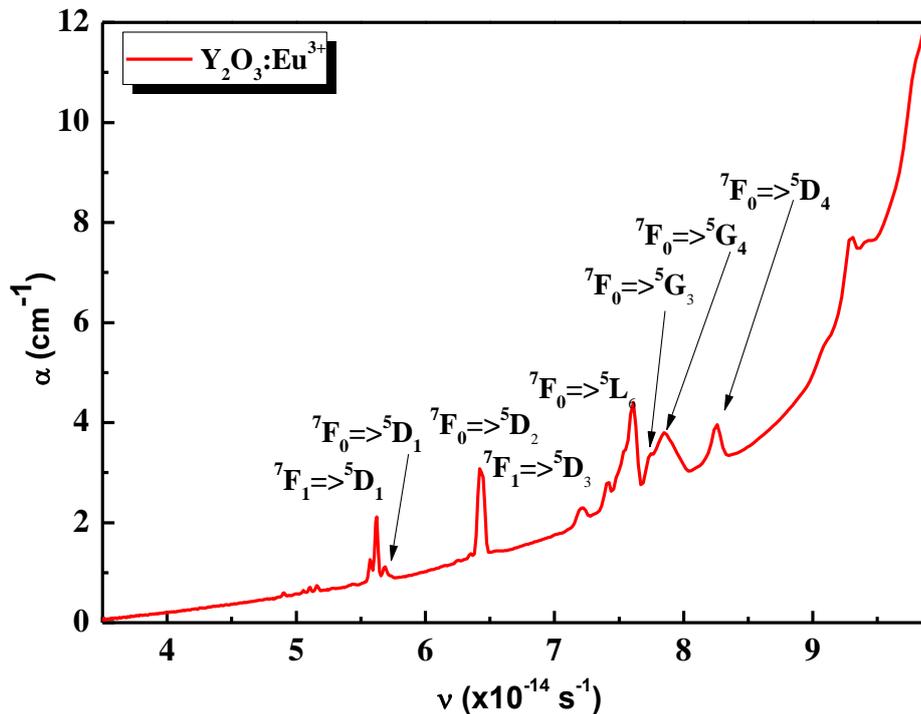
A partir de la Figura 4.1 fue hecho un análisis con la teoría de Judd-Ofelt, recordando que la fuerza de oscilador experimental es dado por:

$$F_{exp}^{J-J'} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (4.1)$$

Siendo, m es la masa del electrón, c la velocidad de la luz, e la carga del electrón y N la concentración de iones tierras-raras en la cerámica: $2,66 \times 10^{20}$ iones/cm³

Por otro lado $\int \alpha(\nu) d\nu$ es el área bajo la curva de la banda de absorción en función de la frecuencia del fotón incidente, para obtener este valor debemos transformar la longitud de onda de la Figura 4.1, con la siguiente relación $\nu = c/\lambda$, obteniendo así la Figura 4.2.

Figura 4. 2- Espectro de Absorción óptica de la cerámica Y₂O₃ dopada con 1,0 mol% Eu³⁺ en función de la frecuencia (ν).



De la Figura 4.2 se calcula las áreas de las bandas de absorción cuyas unidades serían $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, estas son mostradas en la Tabla 4.1. La transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ correspondiente a la longitud de onda de 527 nm, no es necesario calcular el área de la banda de absorción, porque el elemento de matriz en esta transición es cero (CARNALL W. *et al.*, 1968a, CARNALL W. *et al.*, 1968b).

Tabla 4. 1 - Valor de las áreas y frecuencia para cada transición del espectro de absorción

λ (nm)	Transición	Área de banda ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) $\times 10^{13}$	ν (s^{-1}) $\times 10^{14}$
467	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	1,3636	6,4240
394	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	1,7565	7,6142
387	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	1,5717	7,8534
382	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$		
366	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	0,8123	8,2645

Fuente: Elaborada por la autora

Por otro lado la fuerza del oscilador Calculado es dado por:

$$F_{cal} = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3 h e^2 (2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + n S_{DM} \right] \quad (4.2)$$

En el caso del Eu^{3+} , las transiciones por dipolo magnético (S_{DM}) son muy débiles comparadas a las transiciones por dipolo eléctrico (S_{DE}), por lo que el termino de S_{DM} , lo anulamos. Recordando que el dipolo eléctrico (S_{DE}) es dado por $S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi J | U^{\lambda} | \Psi' J' \rangle|^2$, entonces la Ec. (4.2) será:

$$F_{cal} = \frac{8\pi^2 m \nu}{27 h (2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi J | U^{\lambda} | \Psi' J' \rangle|^2 \quad (4.3)$$

Dónde, n es el índice de refracción de la cerámica de Y_2O_3 (1,82), ν es la frecuencia de transición dada en la Tabla 4.1, J es el número cuántico del nivel fundamental (0), h es la constante de Planck, Ω_{λ} son los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt a ser determinados y U^{λ} son los elementos de matriz reducida para las transiciones $J - J'$.

Los valores de U^λ , son mostrados en la Tabla 4.2, obtenida de la literatura (CARNALL W. et al., 1968a, CARNALL W. et al., 1968b). Los elementos de matriz de las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ fueron sumados, debido a que se encuentran tan cerca que es difícil estudiarlo por separado.

Tabla 4. 2 - Elementos de matriz reducida (U^λ) para o ion Eu^{3+}

λ (nm)	Transición	Elemento de matriz reducida		
		$[U_2]^2$	$[U_2]^4$	$[U_2]^6$
527	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	0	0
467	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	0,0008	0	0
394	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	0	0	0,0155
387	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	0,0006	0,0007	0
382	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$			
366	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	0	0,0011	0

Fuente: Elaborada por la autora.

Ahora, se iguala la Ec. (4.1) y (4.2), simplificando y despejando el área bajo la curva, se tiene la siguiente expresión:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = Av \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J | U^\lambda | \Psi' J' \rangle|^2 \quad (4.4)$$

Siendo $A = \frac{8\pi^3 e^2 N}{27hc(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{n}$ una constante.

Sustituyendo los valores de la Tabla 4.1 e 4.2, se obtiene la siguiente matriz:

$$\begin{aligned} 1,3636 &= 6.4240 A [0,0008\Omega_2 + 0,0000\Omega_4 + 0,0000\Omega_6] \\ 1,7565 &= 7.6142 A [0,0000\Omega_2 + 0,0000\Omega_4 + 0,0155\Omega_6] \\ 1,5717 &= 7.8534 A [0,0006\Omega_2 + 0,0007\Omega_4 + 0,0000\Omega_6] \\ 0,8123 &= 8.2645 A [0,0000\Omega_2 + 0,0011\Omega_4 + 0,0000\Omega_6] \end{aligned} \quad (4.5)$$

La matriz puede ser resuelta usando el método de mínimos cuadrado explicado en la Sección 3.2, calculando así los parámetros de Judd-Ofelt como también las fuerzas del oscilador, mostrado en la Tabla 4.3. Cabe resaltar, que los valores de los parámetros de Judd-Ofelt son diferentes para cada material. Sin embargo al comparar los parámetros de intensidad obtenidos con la literatura (**WEBER M.**, 1968), se observa que no concuerdan en la orden de grandeza,(ver Tabla 4.3).

Sin embargo, se sabe que la Teoría de Judd Ofelt depende especialmente en la suposición de que la diferencia entre los niveles de energía sean grandes. Por lo que el ion Eu^{3+} tiene sus niveles de energía muy cerca, es decir, los orbitales 5d están relativamente cerca a los orbitales 4f, debido a esto el análisis de Judd-Ofelt se hace inconcluyente y/o incorrecto (**ADADUROV A. et al.**, 2011, **WERTS M. et al.**, 2002).

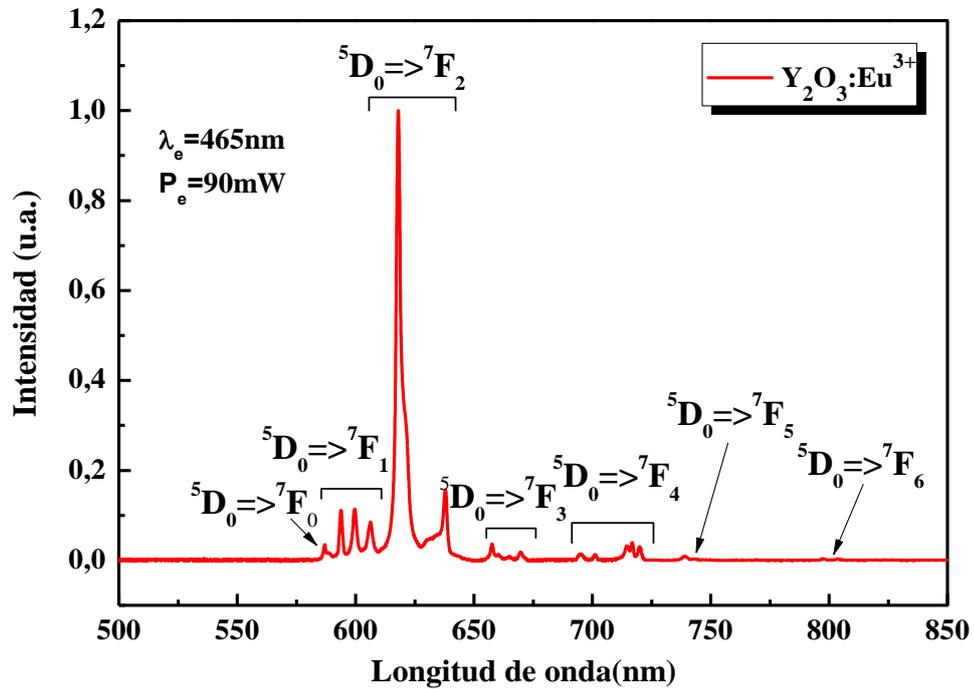
Tabla 4. 3- Valores de las fuerzas de oscilador experimental (F_{exp}) y calculada (F_{cal}), y los valores de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+} .

λ (nm)	Transición	Fuerza do oscilador		Parámetros de JO	$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ($\times 10^{-19} \text{cm}^2$)	$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (WEBER, 1968) ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)
		$F_{exp}(\times 10^{-6})$	$F_{cal}(\times 10^{-6})$			
527	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	0	Ω_2	5,71	9,86
467	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	1,931	1,831	Ω_4	1,91	2,23
394	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	2,487	2,487	Ω_6	0,34	<0,32
387	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	2,225	2,334			
382	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$					
366	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	1,150	1,084			

Fuente: Elaborada por la autora.

Un camino alternativo para obtener los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt es a través del análisis del espectro de emisión, desde que el ion en estudio presente pocos niveles de energía (**UMA M. et al.**, 2008, **ADADUROV A. et al.**, 2011). La figura 4.3 muestra el espectro de emisión de la cerámica $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ excitado con el láser de Argón en 465 nm.

Figura 4. 3- Espectro de emisión de la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} , con excitación en 465 nm.

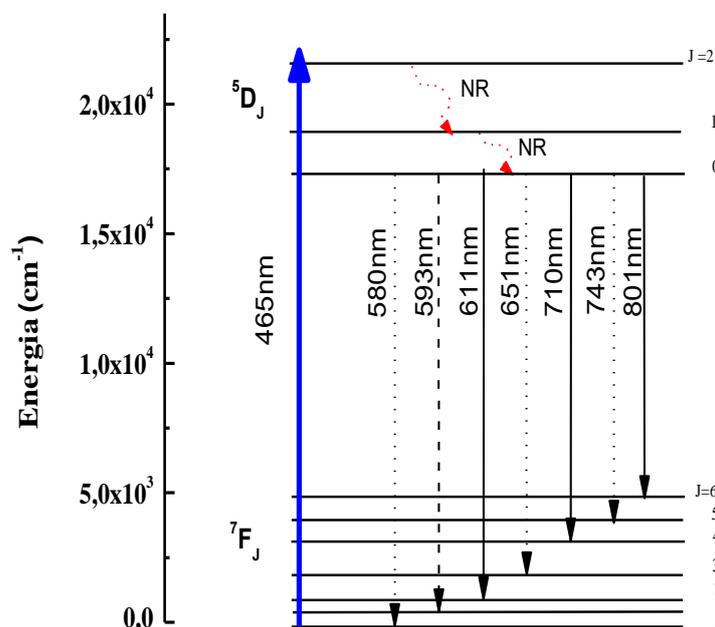


Fuente: Elaborada por la autora.

Con la ayuda de la literatura y con el espectro de emisión fue posible realizar un diagrama de niveles de energía, que es mostrado en la Figura 4.4. En la cual se observa que el nivel 5D_2 es excitado por el láser (flecha azul), y luego este nivel excitado decae no radiativamente poblando el nivel 5D_0 (flechas rojas), de donde son generadas todas las emisiones (flechas negras). Entre las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$:

- las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3,5}$ son prohibidas tanto por dipolo eléctrico y por dipolo magnético, por lo tanto no contribuyen en el análisis;
- la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ es la única permitida por dipolo magnético y es independiente de la matriz hospedera;
- las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$ son permitidas por dipolo magnético y dependen solamente de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt, Ω_2, Ω_4 e Ω_6 (WERTS M. *et al.*, 2002).

Figura 4. 4– Diagrama simplificado de niveles de energía para la Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} . Las líneas solidas indican transiciones por dipolo eléctrico (DE); a línea trazada indica a transición por dipolo magnético (DM); y las líneas punteadas son las transiciones prohibidas por DE y DM.



Fuente: Elaborada por la autora.

Se sabe la intensidad de emisión (I) de una dada transición es proporcional a la área (S) bajo la curva de emisión (UMA M. et al., 2008) y puede ser escrita como:

$$I = hvW_{radJ}N' \propto S \quad (4.6)$$

Donde, hv es la energía de transición, W_{radJ} es la tasa radiactiva de transición y N' la población del nivel emisor 5D_0 .

Por lo tanto, los parámetros Ω_2, Ω_4 y Ω_6 pueden ser calculados a partir de la razón de las áreas de cada curva de emisión relacionada a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4,6}$ obtenidas del espectro de emisión, y las razones de las tasas radiactivas W_{rad} , dada la siguiente relación (EBENDORFF-HEIDEPRIEM H. and Ehrt, 1996):

$$\frac{\int I_J dv}{\int I_1 dv} = \frac{W_{radJ}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]}{W_{radm1}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]} \quad (4.7)$$

Donde, $W_{radJ} = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}^2 \right]$ representa la tasa radiactiva y $W_{rdm1} = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3\lambda^3 h(2J+1)} n^3 S_{dm1}$ la tasa radiactiva por dipolo magnético, donde S_{dm1} debe ser conocido. Entonces, sustituyendo las tasas radiactivas a la Ec. (4.7), los parámetros de intensidad pueden ser obtenidos por la siguiente relación (**UMA M. et al., 2008, ADADUROV A. et al., 2011, WERTS M. et al., 2002**):

$$\frac{\int I_J dv}{\int I_1 dv} = \frac{e^2}{S_{md,1}} \left(\frac{\nu_J}{\nu_1} \right)^3 \frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}^2 \quad (4.8)$$

Donde, $S_{md,1} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ (**WERTS M. et al., 2002**) es la fuerza del dipolo magnético de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ del ion Eu^{3+} con frecuencia ν_1 ; $n = 1,82$ el índice de refracción de la muestra y ν_J ($J=2,4$ e 6) son las frecuencias de transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

La ecuación anterior depende de U_{λ}^2 , que son los elementos de matriz reducida del ion Eu^{3+} , estos elementos son mostrados en la Tabla 4.4. Aplicando la Ec. (4.8) se obtiene los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt, los cuales se encuentra en buena concordancia con la literatura (**WEBER M., 1968**) respecto a la orden de potencia (ver Tabla 4.4).

Tabla 4. 4- Elementos de matriz reducida (U_{λ}) para o ion Eu^{3+} ; y los valores de los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+} .

λ (nm)	Transición	Elemento de matriz reducida			Parámetros de JO	$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)
		$[U_2]^2$	$[U_2]^4$	$[U_2]^6$		
580	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	0	0	0	Ω_2	6,89
593	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	0	0	0	Ω_4	0,83
611	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	0.00391	0	0	Ω_6	0,07
651	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	0	0	0		
710	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	0	0.00304	0		
743	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	0	0	0		
801	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	0	0	0.00430		

Fuente: Elaborada por la autora.

Ahora conociendo los parámetros de Judd Ofelt, inicialmente se calcula la tasa radiactiva (W_{radJ}), en este caso se sustituye los elementos de matriz como también los parámetros de JO de la Tabla 4.4. en la siguiente ecuación:

$$W_{radJ} = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}^2 \right] \quad (4.9)$$

Obtenido la tasa radiactiva para cada transición se calcula el tiempo de vida radiactivo (τ_{rad}) del nivel emisor, siendo el inverso de las sumatorias de las tasas radiactivas de cada transición dada por la siguiente ecuación:

$$\tau_{rad}^J = \frac{1}{\sum_J W_{radJ}} \quad (4.10)$$

Finalmente calculamos las razones de ramificación (β) para diferentes niveles excitados, para obtener estos valores se hace las razones de la tasa radiactiva de una transición con la sumatoria de todas las tasas radiactivas, según la siguiente ecuación:

$$\beta_{J-J'} = \frac{W_{rad}^{J-J'}}{\sum_{J'} W_{rad}^{J-J'}} \quad (4.11)$$

Los valores obtenidos de las ecuaciones Ec. (4.9), Ec. (4.10) y Ec. (4.11) correspondientes para la cerámica transparente $Y_2O_3:Eu^{3+}$, son mostrados en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5- Tasas de probabilidad y razones de ramificación para cada transición del espectro e emisión; y el tiempo de vida radiactivo del nivel 5D_0 para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} .

Transición ($^5D_0 \rightarrow \dots$)	λ (nm)	W_{rad} (s^{-1})	β (%)	τ_{rad} (ms)
7F_0	580	0	0	1,65
7F_1	593	87,12	14,35	
7F_2	611	488,67	80,47	
7F_3	651	0	0	
7F_4	710	29,12	4,79	
7F_5	743	0	0	
7F_6	801	2,39	0,39	

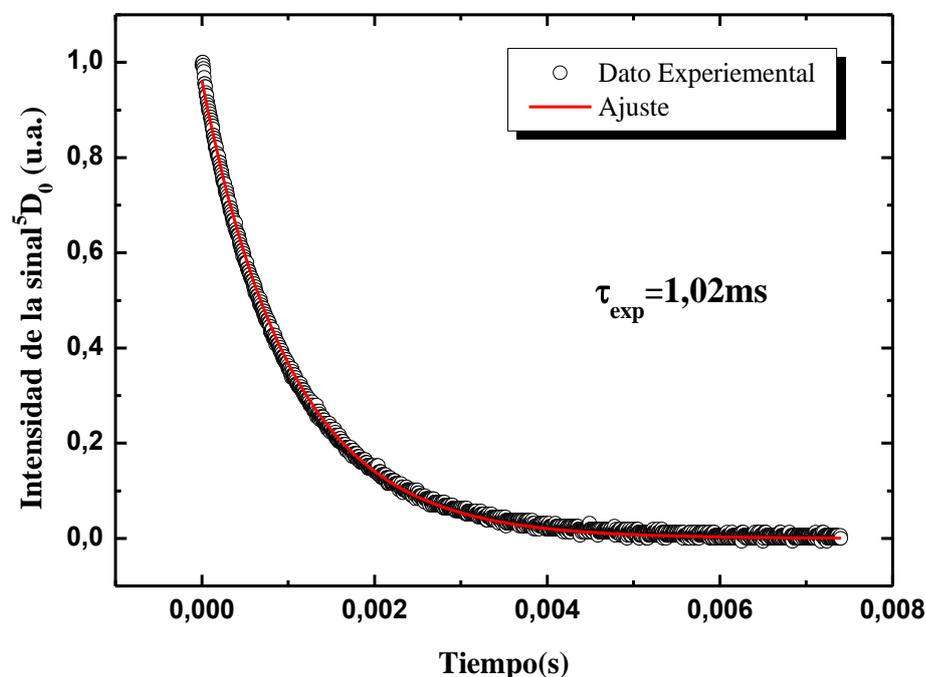
Fuente: Elaborada por la autora.

Para continuar analizando la cerámica transparente $Y_2O_3:Eu^{3+}$, es necesario calcular el tiempo de vida, por lo que se midió el decaimiento de fluorescencia del nivel 5D_0 del ion Eu^{3+} excitando con el láser Argón en 465 nm, obteniéndose un decaimiento exponencial, como se muestra en la Figura 4.5., esta curva exponencial fue ajustada por la siguiente ecuación:

$$I_i(t) = I_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right) \quad (4.12)$$

Como resultado, el tiempo de vida experimental fue de $\tau_{exp} = 1,02$ ms. Este valor está en excelente concordancia con la literatura al ser comparado con un cristal (WEBER M., 1968).

Figura 4. 5– Tiempo de vida del nivel 5D_0 para cerámica de Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% Eu^{3+} . La longitud de onda de emisión observada fue 628 nm y la longitud de onda de excitación fue 465 nm.



Fuente: Elaborada por la autora.

Una vez obtenidos los tiempos de vida radiactivo y experimental, ahora se puede calcular la eficiencia cuántica de fluorescencia, que está dada por la razón de los tiempos de vida según la siguiente relación:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} = \frac{1,02}{1,65} = 0,62 \quad (4.13)$$

Así, la eficiencia cuántica de fluorescencia del nivel 5D_0 para el sistema $Y_2O_3: Eu^{3+}$ fue obtenida, siendo de $\eta = 0,62$.

Para finalizar el análisis, se calcula la fracción de energía absorbida que es convertida en calor, para sistemas con un único estado/nivel emisor, como es el caso del Eu^{3+} es dada por la siguiente relación (OLIVEIRA S., 2004):

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (4.14)$$

Con

$$\frac{1}{\langle \lambda_{em} \rangle} = \sum_i \frac{\beta_i}{\lambda_i} \quad (4.15)$$

Para nuestro sistema, la longitud de onda de excitación fue de $\lambda_{exc} = 465$ nm y la longitud de onda de emisión calculada fue $\langle \lambda_{em} \rangle = 613$ nm, por lo tanto sustituyendo estos valores y el valor de η en la Ec. (4.10), la fracción de energía absorbida convertida en calor de la cerámica $Y_2O_3: Eu^{3+}$ es de $\varphi = 0,53$.

4.2. Espectroscopia de Lente Térmica

Con la técnica de Lente Térmica (LT) se obtiene algunas propiedades térmicas, como la difusividad térmica, e algunas propiedades termo-ópticas, como la variación de camino óptico con la temperatura (ds/dT) entre otros. La Figura 4.6(a) representa la señal de LT de la cerámica bajo excitación en 457 nm con una potencia de 295 mW. La línea sólida es ajustada utilizando la ecuación de lente térmica descrita en la Sección 3.6 (**JACINTO C.** et al., 2006b), siendo:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (4.16)$$

Donde m y V son valores calculados en la Tabla 3.1, así, la ecuación arriba nos brinda los valores de t_c e θ .

El t_c , es llamado de tiempo crítico y este nos da la difusividad térmica, que para la cerámica $Y_2O_3: Eu^{3+}$ fue de $D = 26,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, el cual es el valor medio obtenido de muchas curvas, como puede ser observado en la Figura 4.6 (b). Este valor es aproximadamente la mitad del valor reportado para un monocristal dopado con 1,0 mol% de Nd ($59 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) (**MUN J.** et al., 2011, **KLEIN P.**, 1967). El valor reducido de la difusividad térmica para estas cerámicas es un indicador que la cerámica en estudio contiene granos de tamaños muy pequeños en su estructura, aumentando así la densidad de contorno de los granos (**JACINTO C.** et al., 2008). Este aumento de la densidad de contorno de granos puede actuar como un centro dispersor de fonón propagándose en el interior de la estructura del Y_2O_3 , reduciendo así, el camino libre medio, que debe ser el responsable por la reducción de la difusividad térmica (D) de la cerámica en estudio (**JACINTO C.** et al., 2008, **FAN T.** et al., 2007, **YAGI H.** et al., 2007, **KANSUWAN P.** and Rickman, 2007).

En la sección 3.6, también mostramos una ecuación analítica que describe la variación temporal de la señal de LT en el detector, que es usada para obtener algunos parámetros termo-ópticos de la muestra, siendo:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{k\lambda_P} \frac{ds}{dT} \varphi \quad (4.17)$$

No en tanto, se redefine la Ec. (4.17) como una variación de fase normalizada por la potencia absorbida, en que $P_{abs} = P_e A_e L$, así la ecuación sería:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e L} = -\frac{1}{k\lambda_P} \frac{ds}{dT} \cdot \varphi \quad (4.18)$$

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e L} = -C \cdot \varphi \quad (4.19)$$

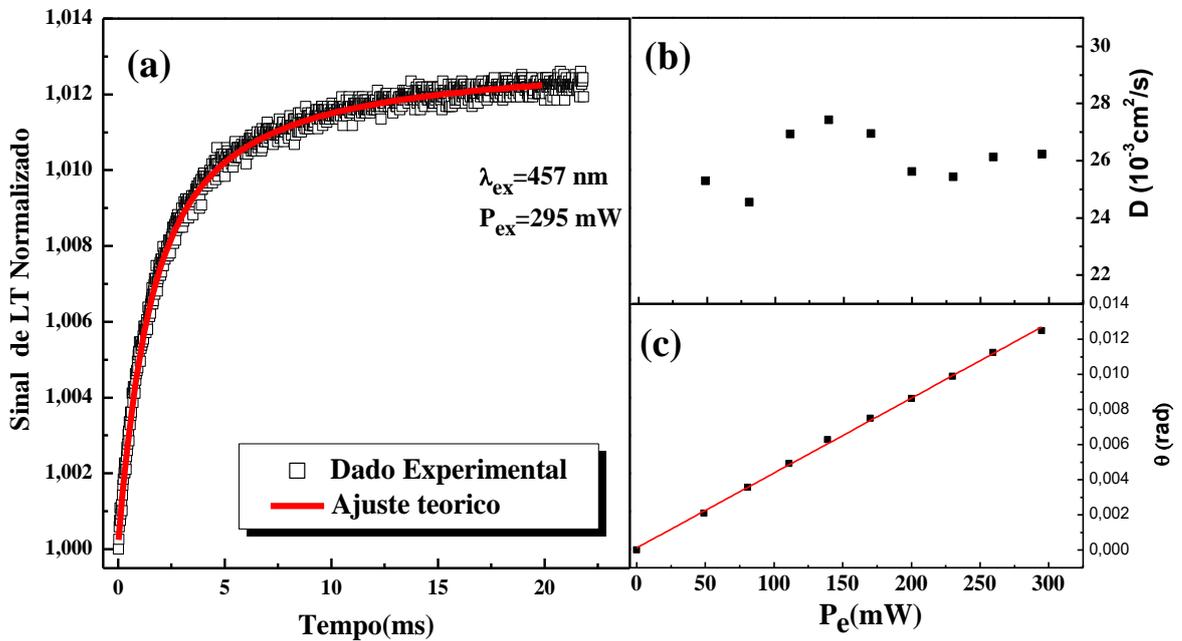
Donde, $C = \frac{1}{k\lambda_P} \frac{ds}{dT}$ es una constante que solo depende de la matriz hospedera y de la longitud de onda del haz de prueba, quiere decir que, en principio este es un parámetro de la matriz y que es independiente del ion dopante y de la concentración de este, desde que estos iones no se han modificadores o formadores de la red cristalina (JACINTO C. *et al.*, 2006a).

Por otro lado, en la Figura 4.6 (c) es mostrado el comportamiento lineal de Θ con la potencia de excitación, siendo $\theta/P_e = 0,044 \text{ W}^{-1}$. Entonces, sabiendo que el coeficiente de absorción lineal en 457 nm es de $A_e=1,437 \text{ cm}^{-1}$, obtenido de la Figura 4.1, es posible calcular el parámetro fototérmico (Θ) para la muestra de Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} , de Ec. (4.18), así:

$$\Theta_{Eu} = \frac{\theta}{P_e A_e L} = 0,433 \text{ W}^{-1} \quad (4.20)$$

De la sección anterior, nosotros encontramos que $\varphi = 0,53$, entonces sustituyendo el valor de φ y Θ_{Eu} en la Ec. (4.19), se tiene el valor de $C = 0,816 \text{ W}^{-1}$, que es un valor característico de la matriz hospedera Y_2O_3 e independiente del ion dopante.

Figura 4. 6 (a) Señal de Lente térmica para la cerámica Y_2O_3 dopada con 1,0 mol% de Eu^{3+} con excitación en 457 nm. b) Difusividad térmica y (c) fase de la lente térmica versus la potencia de excitación.



Fuente: Elaborada por la autora.

Recordando que la difusividad térmica es definida por $D = k/c_p \rho$, entonces usando los valores conocidos de la densidad $\rho = 5,03\text{ g/cm}^3$ y el calor específico $c_p = 0,44\text{ J/g.K}$ de la matriz Y_2O_3 (MUN J. *et al.*, 2007), y sustituyendo el valor de la difusividad mencionado anteriormente, se obtiene la conductividad térmica de la cerámica, siendo de $k = 5,8\text{ W/m.K}$. Este valor es también pequeño comparado a lo que es reportado en la literatura para un monocristal de Y_2O_3 dopados con 1,0 mol% de Nd^{3+} y 3,0 mol% de Yb^{3+} cuyos valores son de aproximadamente 13 W/m.K (MUN J. *et al.*, 2007, KLEIN P., 1967).

El coeficiente de variación del camino óptico con la temperatura también fue calculado a partir del parámetro C , con $\lambda_p = 632,8\text{ nm}$, así, $ds/dT = 2,98 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, que es un valor pequeño y excelente cuando es comparado con otros materiales, como cerámica, cristal y vidrios (JACINTO C *et al.*, 2006b, ANDRADE A. *et al.*, 2003), siendo solamente comparable con los vidrios fosfatos. El valor pequeño de ds/dT hace de esta matriz hospedera un excelente material atérmico con gran potencialidad para sistemas láseres de alta potencia, o para dispositivos que exijan distorsiones ópticas mínimas (ASTRATH N. *et al.*, 2009).

Otra característica muy importante es el valor de la constante C que se espera que sea lo menor posible, ya que muestra la razones de ds/dT , el cual es deseado un valor próximo de cero (atérmico); con k , deseándose que sea el mayor valor posible. En este contexto, nuestra matriz hospedera Y_2O_3 presenta mejores propiedades térmicas que la cerámicas y cristales YAG, vidrios fluoruros (como ZBLAN) y aluminosilicatos (como LSCAS) (**JACINTO C.** *et al.*, 2006b, **MESSIAS D.** *et al.*, 2007).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Una caracterización completa de la cerámica transparente de Y_2O_3 dopada con Eu^{3+} fue realizada utilizando las técnicas de Luminiscencia y Lente Térmica, y a partir de este análisis fue posible obtener las propiedades ópticas y térmicas de la cerámica transparente en estudio.

Para obtener algunas propiedades ópticas como el tiempo de vida radiactivo (τ_{rad}) entre otras, fue necesario calcular los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt, lo cual aplicamos inicialmente la Teoría tradicional de Judd-Ofelt, sin embargo, los resultados fueron erróneos al ser comparados con la literatura, por lo que fue necesario usar el espectro de emisión de la muestra $Y_2O_3:Eu^{3+}$, utilizando una expresión que relaciona las áreas de cada transición del espectro de emisión con los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt.

Con las medidas de luminiscencia y los parámetros de intensidad de Judd-Ofelt, fue posible obtener las propiedades ópticas de la cerámica transparente $Y_2O_3:Eu^{3+}$, tales como la eficiencia cuántica, $\eta = 0,62$; y la fracción de energía absorbida convertida en calor, $\varphi = 0,53$.

Con las medidas de Lente Térmica fue posible obtener las propiedades térmicas del matriz hospedera Y_2O_3 , tales como la difusividad térmica, $D=26,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$; conductividad térmica, $k=5,8 \text{ W/m.K}$; y el coeficiente de variación de camino óptico con la temperatura, $ds/dT=2,978 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Un valor relativamente pequeño comparado con la literatura fue obtenido para la difusividad térmica y esto fue atribuido a que el tamaño pequeño de grano en la estructura de la muestra, presentando así una mayor densidad de contorno en los granos, que actúan como dispersores de fonones, reduciendo el camino libre.

Esta cerámica transparente de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, mostró propiedades ópticas y térmicas atractivas para aplicaciones en láseres de alta potencia, para sistemas de protección y dispositivos fotónicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADADUROV, A., ZHMURIN, P. N., LEBEDEV, V. & KOVALENKO, V. N.** 2011. Fluorescence and Judd Ofelt analysis of phenyl-containing europium chelate complexes in polystyrene. *Functional Materials*, 18, 315-319.
- ANDRADE, A. A., CATUNDA, T., BODNAR, I., MURA, J. & BAESSO, M. L.** 2003. Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials. *Review of Scientific Instruments*, 74, 877-880.
- APETZ, R. & VAN BRUGGEN, M. P. B.** 2003. Transparent alumina: A light-scattering model. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 480-486.
- ARESTEGUI, O.** 2011. *Dissertação de Mestrado: Caracterização Termo-Óptica de Polímeros em função da temperatura via Espectroscopia de Lente Térmica e Espelho Térmico*. Mestre, Universidade Estadual de Maringá.
- ASTRATH, N. G. C., BARBOZA, M. J., MEDINA, A. N., BENTO, A. C., BAESSO, M. L., SILVA, W. F., JACINTO, C. & CATUNDA, T.** 2009. Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd³⁺-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements. *Journal of Applied Physics*, 106.
- BAHAA, E. A. S. & MALVIN, C. T.** 1998. *Fundamentals of Photonics*, New York, John Wiley & Sons.
- BARSOUM, M.** 2003. *Fundamentals of Ceramics (Series in Materials Science and Engineering)*, New York, Taylor & Francis Group.
- BRETON, C., SIEGMUND, K. D., KONG, H., QIU, W., ISLAM, K. T. S., SALAM, M. T., CAREY, V. J., LONDON, S. J., WEISS, S. T., GILLILAND, F. D., RABY, B. & CONSORTIUM, F. A. B.** 2011. The Epigenetic Impact Of In Utero Smoke Exposure In Later Life: A Genome-Wide Survey Of Site-Specific CPG Methylation In Asthmatics. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 183.
- BÜNZLI, J. C. G. & MILICIC TANG, A.** 1995. *Solvation and anion interaction in organic solvents.*, Amsterdam, Eds. Elsevier.
- CAPEK, P., MIKA, M., OSWALD, J., TRESNAKOVA, P., SALAVCOVA, L., KOLEK, O., SCHROFEL, J. & SPIRKOVA, J.** 2004. Effect of divalent cations on properties of Er³⁺-doped silicate glasses. *Optical Materials*, 27, 331-336.
- CARNALL, W. T.** 1979. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam.
- CARNALL, W. T., FIELDS, P. R. & RAJNAK, K.** 1968a. Electronic Energy Levels of Trivalent Lanthanide Aquo Ions .4. Eu³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 49, 4450-&.
- CARNALL, W. T., FIELDS, P. R. & RAJNAK, K.** 1968b. Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution .2. Pm³⁺ Sm³⁺ Eu³⁺ Gd³⁺ Tb³⁺ Dy³⁺ and Ho³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 49, 4412-&.
- CHAPMAN, M. G., MARCHEWKA, M. R., ROBERTS, S. A., SCHMITT, J. M., MCMILLEN, C., KUCERA, C. J., DEVOL, T. A., BALLATO, J. & JACOBSON, L. G.** 2015. Luminescence and scintillation enhancement of Y₂O₃:Tm transparent ceramic through post-fabrication thermal processing. *Journal of Luminescence*, 165, 56-61.
- COBLE, R. L.** 1961. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of Applied Physics*, 32, 787-792.
- CUSANO, D. A., GRESKOVICH, C. D. & DIBIANCA, F. A.** 1984a. in US Patent Nr 4421671-A *General Electric Co.*
- CUSANO, D. A., GRESKOVICH, C. D. & DIBIANCA, F. A.** 1984b. in US Patents Nrs. EP97295-A; JP59030883-A; US4466930-A; US4518545-A; IL68641-A; EP97295-B; DE3369004-G; JP88059436-B. *General Electric Co.*
- CUSANO, D. A., GRESKOVICH, C. D. & DIBIANCA, F. A.** 1984c. in USA Patent Nrs EP97296-A; JP59030882-A; US4466929-A; US4473513-A; IL68676-A; EP97296-B;

DE3368773-G; US4747973-A; JP88059435-B; JP1038491-A; JP90062596-B *General Electric Co.*

DÍAZ, M. & ROING, M. A. 1997. *Química Física I*, Madrid-España, Albhama.

DOSEV, D., GUO, B. & KENNEDY, I. M. 2006. Photoluminescence of as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, 37, 402-412.

EBENDORFF-HEIDPRIEM, H. & EHRT, D. 1996. Spectroscopic properties of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 205-216.

EINSTEIN, A. 1905. On a Heuristic Viewpoint Concerning the production and Transformation of Light *Annalen der Physik*, 17, 132-148.

FAN, T. Y., RIPIN, D. J., AGGARWAL, R. L., OCHOA, J. R., CHANN, B., TILLEMANN, M. & SPITZBERG, J. 2007. Cryogenic Yb³⁺-doped solid-state lasers. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 13, 448-459.

FUKABORI, A., AN, L. Q., ITO, A., CHANI, V., KAMADA, K., YOSHIKAWA, A., IKEGAMI, T. & GOTO, T. 2012. Correlation between crystal grain sizes of transparent ceramics and scintillation light yields. *Ceramics International*, 38, 2119-2123.

FUKABORI, A., CHANI, V., KAMADA, K., MORETTI, F. & YOSHIKAWA, A. 2011. Growth of Tm³⁺-Doped Y₂O₃, Sc₂O₃, and Lu₂O₃ Crystals by the Micropulling down Technique and Their Optical and Scintillation Characteristics. *Crystal Growth & Design*, 11, 2404-2411.

FUKABORI, A., YANAGIDA, T., PEJCHAL, J., MAEO, S., YOKOTA, Y., YOSHIKAWA, A., IKEGAMI, T., MORETTI, F. & KAMADA, K. 2010. Optical and scintillation characteristics of Y₂O₃ transparent ceramic. *Journal of Applied Physics*, 107.

GORDON, J. P., LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S. & WHINNERY, J. R. 1964. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Bull Am. Phys. Soc.*, 9, 501.

GORDON, J. P., LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S. & WHINNERY, J. R. 1965. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics*, 36, 3-&.

GORLLER-WALRAND, C. & BINNEMANS, K. 1998. Spectral intensities of f-f transitions. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*.

GRESKOVICH, C. & DUCLOS, S. 1997. CERAMIC SCINTILLATORS. *Annual Review of Materials Science*, 27, 69-88.

HOU, X., ZHOU, S., JIA, T., LIN, H. & TENG, H. 2011a. Effect of Nd concentration on structural and optical properties of Nd:Y₂O₃ transparent ceramic. *Journal of Luminescence*, 131, 1953-1958.

HOU, X., ZHOU, S., JIA, T., LIN, H. & TENG, H. 2011b. White light emission in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tri-doped Y₂O₃ transparent ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2793-2796.

HOU, X. R., ZHOU, S. M., LI, Y. K. & LI, W. J. 2010a. Effect of ZrO₂ on the sinterability and spectral properties of (Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃ transparent ceramic. *Optic. Mater.*, 32, 920-923.

HOU, X., ZHOU, S., LI, W., LI, Y., LIN, H., TENG, H. & JIA, T. 2010b. Investigation of the spectroscopic properties of highly transparent Yb:(Y_{0.97}Zr_{0.03})₂O₃ ceramic. *Optical Materials*, 32, 1435-1440.

HUANG, C. 2010. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Application. China: John Wiley & Sons.

IKESUE, A. & KAMATA, K. 1995. Fabrication of transparent Ce:Y₂O₃ ceramics using a HIP. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, 103, 1155-1159.

IKESUE, A., KINOSHITA, T., KAMATA, K. & YOSHIDA, K. 1995. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 1033-1040.

IMBUSCH, G. F. & HENDERSON, B. 1989. *Optical spectroscopy of inorganics solids*.

- ITO, Y., YAMADA, H., YOSHIDA, M., FUJII, H., TODA, G., TAKEUCHI, H. & TSUKUDA, Y.** 1988. Hot isostatic pressed Gd₂O₂S:Pr, Ce, F translucent scintillator ceramics for X-ray computed tomography detectors. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 27, L1371-L1373.
- JACINTO, C.** 2006. *Tese de Doutorado: Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers usando a Técnica de Lente Térmica*. Doctor, Universidade de São Paulo.
- JACINTO, C., BENAYAS, A., CATUNDA, T., GARCIA-SOLE, J., KAMINSKII, A. A. & JAQUE, D.** 2008. Microstructuration induced differences in the thermo-optical and luminescence properties of Nd:YAG fine grain ceramics and crystals (vol 129, art no 104705, 2008). *Journal of Chemical Physics*, 129, -.
- JACINTO, C., FEITOSA, C. A. C., MASTELARO, V. R. & CATUNDA, T.** 2006a. Thermal properties of barium titanium borate glasses measured by thermal lens technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3577-3581.
- JACINTO, C., MESSIAS, D. N., ANDRADE, A. A., LIMA, S. M., BAESSO, M. L. & CATUNDA, T.** 2006b. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3582-3597.
- JACOBSON, L. G., BENNETT, B. L., MUENCHHAUSEN, R. E., SMITH, J. F. & COOKE, D. W.** Optical and structural characterization of nanostructured Y₂O₃:Tb. 2006. 63210J-63210J-9.
- JACOBSON, L. G., SPRINKLE, K. B., ROBERTS, S. A., KUCERA, C. J., L., J. T., YUKIHAR, E. G., DEVOLT, A. & BALLATO, J.** 2011. Fluoride Nanoscintillators. *Journal of Nanomaterials*, 1-6.
- JOHNSON, R., BISWAS, P., RAMAVATH, P., KUMAR, R. S. & PADMANABHAM, G.** 2012. Transparent Polycrystalline Ceramics: An Overview. *Trans. of the Indian Ceram. Soc.*, 71, 73-85.
- JONES, A. P., WALL, F. & WILLIAMS, C. T.** 1996. *Rare Earth Minerals. Chemistry, Origin and Ore Deposits.*, London, Chapman & Hall.
- JUDD, B. R.** 1962. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127, 750-&.
- KANSUWAN, P. & RICKMAN, J. M.** 2007. The Role of Segregating Impurities in Grain-Boundary Diffusion. *J. Chem. Phys.*, 126, 094707.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. & UHLMANN, D. R.** 1976. *Introduction to ceramics*.
- KLEIN, P. H.** 1967. Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Solids from a Single Experiment, with Application to Y_{1.98}Nd_{0.02}O₃. *Journal of Applied Physics*, 38, 1598-1603.
- KRELL, A., HUTZLER, T. & KLIMKE, J.** 2009. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 207-221.
- LEFEVER, R. A. & MATSKO, J.** 1967. Transparent yttrium oxide ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2, 865-869.
- LEZHNINA, M. M., KAETKEE, R. H. & KYNAST, U. H.** 2007. Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides. *Optical Material*, 30, 264-272.
- LI, J., PAN, Y., ZENG, Y., LIU, W., JIANG, B. & GUO, J.** 2013. The history, development, and future prospects for laser ceramics: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39, 44-52.
- LU, J. R., LU, J. H., MURAI, T., TAKAICHI, K., UEMATSU, T., UEDA, K., YAGI, H., YANAGITANI, T. & KAMINSKII, A. A.** 2001. Nd³⁺:Y₂O₃ ceramic laser. *J. Appl. Phys.*, 40, 1277-1279.
- LU, J. R., TAKAICHI, K., UEMATSU, T., SHIRAKAWA, A., MUSHI, M., UEDA, K., YAGI, H., YANAGITANI, T. & KAMINSKII, A. A.** 2002. Yb³⁺: Y₂O₃ ceramics - a novel solid-state laser material. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 41, L1373-L1375.
- LUPEI, V., LUPEI, A. & IKESUE, A.** 2008. Transparent polycrystalline ceramic laser materials. *Optical Materials*, 30, 1781-1786.

- MCKEEVER**, S. W. S. 1988. *Thermoluminescence of solids*, Oklahoma State, Department of Physics.
- MESSIAS**, D. N., **JACINTO**, C., **BELL**, M. J. V. & **CATUNDA**, T. 2007. Thermal and optical properties of Yb³⁺- and Nd³⁺-doped phosphate glasses determined by thermal lens technique. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 43, 751-757.
- MICHEL**, J. F. & **DIGONNET** 1993. *Rare Earth Doped Fiber Lasers and amplifiers*, New York, Marcel Dekker.
- MUN**, J. H., **JOUINI**, A., **NOVOSELOV**, A., **GUYOT**, Y., **YOSHIKAWA**, A., **OHTA**, H., **SHIBATA**, H., **WASEDA**, Y., **BOULON**, G. & **FUKUDA**, T. 2007. Growth and characterization of Tm-doped Y₂O₃ single crystals. *Optical Materials*, 29, 1390-1393.
- MUN**, J. H., **JOUINI**, A., **NOVOSELOV**, A., **YOSHIKAWA**, A. & **FUKUDA**, T. 2011. Crystal growth and thermal conductivity of an Tm³⁺-doped Y₂O₃ for IR eye-safe laser. *Journal of Ceramic Processing Research*, 12, 169-172.
- OFELT**, G. S. 1962. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 37, 511-&.
- OLIVEIRA**, S. L. 2004. *Tese de Doutorado: Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com Tm³⁺, Ho³⁺ e Nd³⁺*. PhD., IFSC/USP.
- PAIVA**, M. 1995. Resolução de un sistema linear através de determinantes: Teorema de Cramer. *Matemática* 2. 1 ed. ed. São Paulo.
- PAN**, Y. H., **SU**, Q. & **AL.**, E. 2003. Synthesis and red luminescence of Pr³⁺ doped CaTiO₃ nanophosphor from polymer precursor. *J. Solid. State Chem.*, 174, 69-73.
- PATEL**, P. J., **GILDE**, G. A., **DEHMER**, P. G. & **MCCAULEY**, J. W. Transparent ceramics for armor and EM window applications. 2000. 1-14.
- PEDREIRA**, P. R. B. 2005. *Tese de Doutorado: Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real*. Doutorado, Universidade Estadual de Maringá.
- PETERMANN**, K., **HUBER**, G., **FORNASIERO**, L., **KUCH**, S., **MIX**, E., **PETERS**, V. & **BASUN**, S. A. 2000. Rare-earth-doped sesquioxides. *Journal of Luminescence*, 87-89, 973-975.
- PHAOMEI**, G. 2011. *Tese of Doctor: Studies on Physicochemical and Structural properties of some doped La-compounds in mixed aqueous media*. Doutor, Manipur University
- POMA**, P. 2011. *Dissertação de Mestrado: Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com Tm₂O₃*. Mestre, UEM.
- QUIMBY**, R. S. & **MINISCALCO**, W. J. 1994. Modified Judd-Ofelt Technique and Application to Optical-Transitions in Pr³⁺-Doped Glass. *Journal of Applied Physics*, 75, 613-615.
- ROBERT**, E. K. 2006. *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, USA, Greenwood Press.
- SANDS**, J. M., **FOUNTZOULAS**, C. G., **GILDE**, G. A. & **PATEL**, P. J. 2009. Modelling transparent ceramics to improve military armour. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 261-266.
- SERIVALSATIT**, K., **KOKUOZ**, B., **YAZGAN-KOKUOZ**, B., **KENNEDY**, M. & **BALLATO**, J. 2010. Synthesis, processing, and properties of submicrometer-grained highly transparent yttria ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 1320-1325.
- SERIVALSATIT**, K., **KOKUOZ**, B. Y., **KOKUOZ**, B. & **BALLATO**, J. 2009. Nanograined highly transparent yttria ceramics. *Optics Letters*, 34, 1033-1035.
- SHELDON**, S. J., **KNIGHT**, L. V. & **THORNE**, J. M. 1982. Laser-Induced Thermal Lens Effect - a New Theoretical-Model. *Applied Optics*, 21, 1663-1669.
- SHEN**, J., **LOWE**, R. D. & **SNOOK**, R. D. 1992. A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry. *Chemical Physics*, 165, 385-396.
- SILVA**, W. F. 2011. *Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos*. UFAL.
- SIMPSON**, D. A. 2003. *Tese of Doctor: Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass*. Doctor, Victoria University.

- SONG, H.**, CHEN, B., SUN, B., ZHANG, J. & LU, S. 2003. Ultraviolet light-induced spectral change in cubic nano-crystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Chemical Physics Letters*, 372, 368-372.
- SOUZA, A. D. V. D.** 2012. *Disertação em: Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y2O3 transparente*. Mestre, Universidade de São Paulo.
- UDO, P. T.** 2008. *Tese de Doutorado: Estudo das luminescência de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio*. Doutorado, UEM.
- UMA, M. D.**, SURESH KUMAR, J., MOORTHY, L. R., JANG, K. & JAYASIMHADRI, M. 2008. Emission properties of Eu^{3+} ions in alkali tellurofluorophosphate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 403, 1690-1694.
- WEAST, R. C.** 2003-2004. *Handbook of Chemistry and Physics* Florida, USA, CRC PRESS.
- WEBER, M. J.** 1967. Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 . *Physical Review*, 157, 262-&.
- WEBER, M. J.** 1968. Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y_2O_3 . *Physical Review*, 171, 283-291.
- WEI, G. C.** 2005. Transparent ceramic lamp envelope materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 3057-3065.
- WEN, L.**, SUN, X. D., QI, L. & XU, G. X. 2006. Solution-based processing of Y_2O_3 nanopowders yielding transparent ceramics. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, 21, 539-546.
- WERTS, M. H. V.**, JUKES, R. T. F. & VERHOEVEN, J. W. 2002. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 1542-1548.
- YAGI, H.**, YANAGITANI, T., NUMAZAWA, T. & UEDA, K. 2007. The physical properties of transparent $Y_3Al_5O_{12}$ elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature. *Ceramics International*, 33, 711-714.
- ZHANG, K.**, A. K. PRADHAN & LOUITS, G. B. 2004. Enhanced luminescence and size effects of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles and ceramics revealed by x rays and Raman scattering. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21, 1804.