



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

Efecto sinérgico de nanopartículas bimetálicas Au @ Ag en las propiedades espectroscópicas del ion Tb^{3+} dopado en el sistema vítreo $GeO_2 - PbO$ para aplicaciones en láser

Autora

Alexandra Maria Cardona Loaiza

Universidad de Antioquia

**Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de
Materiales**

Medellin, Colombia

2021



Efecto sinérgico de nanopartículas bimetálicas Au @ Ag en las propiedades espectroscópicas del ion Tb³⁺ dopado en el sistema vítreo GeO₂ -PbO para aplicaciones en láser

Autora

Alexandra María Cardona Loaiza

Informe final de trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de

Ingeniería de Materiales

Asesores

Álvaro Herrera Carrillo

Marco Antonio Giraldo

Grupo de investigación

Biofísica

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Medellín, Colombia

2021

Contenido

1. RESUMEN.....	5
2. INTRODUCCIÓN.....	6
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	7
4. OBJETIVOS.....	8
Objetivo general	8
Objetivos específicos.....	8
5. MARCO TEÓRICO.....	9
5.1. Definición de vidrio.....	9
5.2. Diferencia entre un cristal y un vidrio.....	11
6. Materiales policristalinos	14
7. Iones lantanidos	15
7.1. El ion Tb^{3+}	19
8. Propiedades opticas de los vidrios.....	20
8.1. Ley de lambert Beer	20
8.2. Indice de refracción	20
8.3. Teoria de Judd-Ofelt	21
8.3.1. Parametros espectroscopicos	22
8.3.2. Probabilidad de emision espontanea	23
8.3.4. Probabilidad de relajación radiativa total.....	23
8.3.5. Canales de relajación	23

8.3.6. Tiempo de vida radiativo	23
9. Aplicaciones de iones tierras raras en optoelectrónica (láser y amplificadores ópticos)..	23
10. Plasmónica	24
11. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
11.1 Preparación de los vidrios	26
11.2. Etapa de la fabricación de los vidrios	26
11.3 Propiedades físicas	27
11.3.1. Densidad	27
11.3.2. Índice de refracción	27
12. Caracterización.....	27
12.1 Difracción de Rayos X (DRX)	28
12.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA)	28
12.3. Microscopía electrónica de transmisión	29
12.4. Espectroscopía de emisión.....	29
13. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
13.1 Difracción de rayos x (DRX).....	30
13.2. Espectroscopía de Absorción.....	31
13.3. Microscopía electrónica por transmisión (TEM)	35
13.4. Medidas de ATD.....	35
13.5. Espectroscopía de emisión	37
14. CONCLUSIONES	38
15. ANEXOS.....	39
16. REFERENCIAS.....	42

1. Resumen

En este trabajo se investigó el efecto de las nanopartículas bimetálicas (NPBs) de Au y Ag en el sistema vítreo $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopado con el ion Tb^{3+} sintetizado mediante la técnica de fusión, seguido de un tratamiento térmico. La estequiometría empleada para la obtención del sistema vítreo fue $59\text{GeO}_2\text{-41PbO -1Tb}_2\text{O}_3$ en mol%. Las NPBs de Au y Ag fueron obtenidas utilizando la técnica de implantación iónica empleando energía de 500 KeV con una dosis de $1 \cdot 10^{16}$ iones/cm². Las muestras obtenidas fueron caracterizadas estructural y espectroscópicamente mediante difracción de rayos x (DRX), análisis térmico diferencial (DTA) y espectroscopía de absorción y de emisión. El difractograma de las muestras obtenidas evidenciaron su carácter amorfo. Las curvas obtenidas por DTA muestran un aumento de la temperatura de transición vítrea como consecuencia de la incorporación del ion Tb^{3+} . A partir de los espectros de absorción obtenidos en la región visible fue posible verificar la banda de resonancia de plasmón de superficie característica de la NPBs. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró la presencia de nucleación de NPBs de Au y Ag distribuidas homogéneamente en la matriz vítrea sintetizada, con un tamaño aproximado de $(8,4 \pm 2)$ nm. Se utilizó la teoría de Judd-Ofelt para estimar teóricamente las propiedades espectroscópicas del ion Tb^{3+} tales como: La probabilidad de emisión ($A_{JJ'}$), tiempo de vida radiativo (τ_R) y razón de ramificación ($\beta_{JJ'}$). Los resultados observados en los espectros de emisión muestran un aumento en la eficiencia de las intensidades del ion Tb^{3+} en la región del visible, bajo excitación de 488 nm atribuido a la resonancia de plasmón de las nanopartículas.

Los resultados evidencian una sinergia entre las NPBs y el ion Tb^{3+} de manera eficiente siendo estos materiales así obtenidos, candidatos para el desarrollo de láseres de estado sólido.

2. Introducción

A lo largo de los últimos años, la incorporación de iones de tierras raras trivalentes (TR^{3+}) en diferentes matrices vítreas ha venido tomando gran importancia para la fabricación de nuevos dispositivos con propiedades luminiscentes, particularmente en aplicaciones láser. Dentro de las diferentes matrices hospederas, encontramos el sistema vítreo GeO_2-PbO , que gracias a sus propiedades físico-químicas se caracteriza por tener un alto índice de refracción ($\approx 1,9$), amplia ventana de transmitancia (400-500 nm), baja frecuencia de fonón ($\approx 700\text{ cm}^{-1}$) y alta transparencia en las regiones visibles del infrarrojo lo hace relevantes frente a otras familias vítreas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [1][2]. No obstante, la importancia de estas características, mejorar la sección transversal de las emisiones y de esta manera mejorar la eficiencia cuántica que ha sido un problema desafiante en las últimas décadas. Diferentes métodos han sido propuestos con esta finalidad, como lo son la reducción de centros de extinción, incorporación de iones TR^{3+} secundarios sintetizadores, la incorporación de puntos cuánticos, entre otras alternativas [3]. En este contexto, estudios recientes demuestran que la incorporación de nanopartículas metálicas como Au y Ag mejora las secciones transversales de absorción, debido al fenómeno de resonancia del plasmón de superficie que conduce a un aumento del campo eléctrico alrededor de los iones TR^{3+} actuando como una “nanoantena” y mejorando la eficiencia en la luminiscencia [4].

Dentro de los iones de tierras raras, el ion Tb^{3+} generalmente muestra emisiones en el visible debido a transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$) bajo excitación de longitudes de onda UV. La transición más relevante es la $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, correspondiente al color verde del espectro electromagnético lo que la hace importante para aplicaciones en dispositivos láser [5][6].

La teoría de Judd-Ofelt (J-O) permite estimar teóricamente las propiedades espectroscópicas de los iones TR^{3+} a través de los espectros de absorción y calcular parámetros espectroscópicos tales como: probabilidad radiativa ($A_{J'J''}$), razón de ramificación ($\beta_{J'J''}$) y tiempo de vida radiativo (τ_{rad}).

En este trabajo se realizó una investigación a través de la caracterización de las propiedades físico-químicas del sistema vítreo GeO_2-PbO con y sin dopaje del ion Tb^{3+} y se estudió el efecto de la

incorporación de NPBs de Au y Ag vía implantación iónica en las propiedades espectroscópicas del ion Tb^{3+} , destacando su importancia de trabajo inédito, ya que no hay reporte de síntesis de este tipo de nanoestructurados (hibrido de NPBs) en sistemas vítreos GeO_2-PbO .

A través del espectro de absorción, los valores de fuerza del oscilador experimental f_{exp} fueron encontrados. Utilizando un código de programación se obtuvieron los parámetros fenomenológicos de J-O y las fuerzas del oscilador teórico f_{cal} . Posteriormente los efectos de la incorporación de NPBs de Au y Ag en los parámetros espectroscópicos A_{JJ} , β_{JJ} , τ_{rad} del ion Tb^{3+} fueron estudiados y analizando. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) revelan la presencia de NPBs híbridas en las muestras vítreas estudiadas en este trabajo. Espectroscopia de emisión bajo excitación de 488 nm muestra la eficiente sinergia de las NPBs de Au y Ag y el ion Tb^{3+} , observándose una mejoría en las intensidades de las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$).

3. Planteamiento del problema

Los vidrios a base de SiO_2 han sido pioneros en la elaboración de diferentes dispositivos optoelectrónicos como la fibra óptica y el láser [2]. Sin embargo, estos vidrios poseen alta energía de fonón (1100 cm^{-1}) que limitan la eficiencia en las transiciones radiativas de los iones TR^{3+} . Otro aspecto limitante de estos vidrios es que los valores más altos de las secciones transversales de absorción y emisión han sido alcanzados [7][8][9]. Por lo tanto, surge la necesidad de estudiar y sintetizar nuevos materiales vítreos que resuelvan estos limitantes.

En este trabajo se sintetizó una familia de vidrios GeO_2-PbO con y sin dopado con el ion Tb^{3+} . Un estudio de sus características estructurales y ópticas fueron realizadas a través de diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), espectroscopía de absorción y de emisión. Los efectos de la incorporación de nanopartículas bimetalicas (NPBs) de $Au@Ag$ vía implantación iónica fueron estudiados con el objetivo de analizar los efectos plasmónicos en las propiedades espectroscópicas del ion Tb^{3+} , proyectando los resultados obtenidos en aplicaciones optoelectrónicas, particularmente para dispositivos láseres.

4. Objetivos

General

Evaluar los efectos de las nanopartículas bimetálicas de Au@Ag en las propiedades espectroscópicas del sistema vítreo GeO₂-PbO dopados con el ion Tb³⁺.

Específicos

- Sintetizar el vidrio GeO₂-PbO con y sin dopaje del ion Tb³⁺.
- Incorporar átomos de Au, Ag y Au@Ag vía implantación iónica utilizando dosis de $1 \cdot 10^{16}$ iones /cm² y energía de 450 KeV y posteriormente formar NPBs con un tratamiento térmico adecuado.
- Caracterizar físico-químicamente la matriz con y sin dopaje del ion Tb³⁺ con análisis térmico diferencias DTA.
- Evidenciar la presencia de nanopartículas de Au@Ag utilizando la técnica de espectroscopía UV-Vis para observar la posición del plasmón de resonancia superficial.
- Encontrar los parámetros fenomenológicos de J-O de las muestras sintetizadas y estudiar los efectos plasmónicos de las NPBs en el ion Tb³⁺.
- Evaluar las características morfológicas de las NPBs de Au@Ag a través de (TEM).
- Evaluar el efecto sinérgico de las nanopartículas NPBs de Au@Ag en las emisiones del vidrio GeO₂-PbO dopado con el ion Tb³⁺.
- Analizar las posibles aplicaciones optoelectrónicas en dispositivos láser.

5. Marco teórico

5.1. Definición de vidrio

El vidrio es considerado un material sólido amorfo, debido a que no posee un ordenamiento de sus átomos, iones y/o moléculas. La presencia o ausencia de periodicidad y simetría en la red es lo que distingue un cristal de un vidrio [9] (Fig. 1).

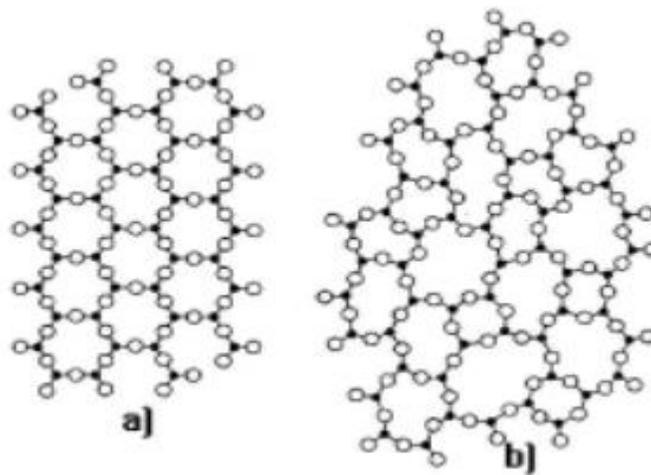


Figura 1. Esquema de la disposición de átomos en un material cristalino (a) y no cristalino (b) [10].

Debido a las características intermedias del vidrio entre sólido cristalino y líquido, la diversidad de estados físicos y aplicaciones tecnológicas, dificulta dar una definición generalizada y concisa. A continuación, se enuncian algunas definiciones que en algunos casos suelen ser muy extensas y en otros incompletas.

Tammann (1396), en el primer estudio sobre el estado vítreo, definió “*los vidrios como líquidos subenfriados*”, con esta definición intentó plantear un paralelismo entre el estado líquido y el estado sólido cristalino, indicando que los vidrios no se encuentran en equilibrio interno, mientras que los líquidos, aun siendo subenfriados como el agua a -3°C , si lo están [11].

Morey (1335) plantea: *“un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y continúa diciendo que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida a efectos prácticos”* [9].

La definición A.S.T.M (C-162-92) afirma que *“un vidrio es un material inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”* [9][12].

Las dos últimas definiciones anteriores restringen la denominación del vidrio a productos inorgánicos, sin argumentos químicos. Lo que ha delimitado la aceptación de las definiciones. El tema de las sustancias orgánicas no cristalinas incluidas en los vidrios ha sido de mucha controversia. Estados Unidos no lo acepta mientras Europa da una opinión positiva incluyéndolas entre los vidrios. La afirmación en contra de la aceptación europea se manifiesta ya que entre sustancias inorgánicas se encuentran el selenio, el tiosulfato sódico, cloruro de cinc, entre otros. Estas pueden ser preparadas en estado vítreo y no necesariamente deben tener aplicaciones en los vidrios. En esta misma forma se encuentran polímeros orgánicos (e.g. polimetacrilatos, polietileno, poliésteres), materiales de gran importancia que han emergido y han sido remplazados por vidrios inorgánicos en muchas de sus aplicaciones [9].

La academia rusa de ciencias (año 1310) plantea *“la denominación de vidrio se designa todos los sólidos amorfos obtenidos por enfriamiento de una masa fundida. Cualquiera que sea su composición química y la zona de temperatura en la que tenga lugar su solidificación. Debido al aumento de la viscosidad durante el enfriamiento, los vidrios adquieren algunas propiedades de los sólidos. La transición del estado vítreo ha de ser reversible”*. Esta definición es muy específica por lo tanto no es admitida actualmente, pues excluye otras formas de preparación del vidrio [9].

Dietel (234) lo define: *“Un vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme que se encuentra en un estado no cristalino, que a temperaturas bajas se vuelve rígida y frágil y a temperaturas elevadas reblandece”*. Con esta definición de compactibilidad se excluye los polvos amorfos y la de físicamente homogéneo (geles) [9].

No obstante, un vidrio se puede definir como *“un material que presenta un intervalo térmico de transición continuo entre el estado fundido y su estado rígido, el cual se puede recorrer reversiblemente en ambos sentidos sin que se produzca un cambio de fase”* [9].

Para el proceso del vidrio, podemos decir que un vidrio se forma fundiendo a elevadas temperaturas diversos minerales; entre los cuales tenemos los carbonatos (o sales) y varios tipos de arena. El material fundido luego pasa a ser enfriado de forma rápida y por último es procesado por medio de diferentes técnicas hasta obtener un sólido con características amorfas. Dependiendo de la composición química, los vidrios pueden clasificarse en inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos pueden contener elementos no metálicos, aleaciones metálicas, sulfuros, óxidos, calcogenuros, oxisales, oxinitruros, etc. Sin embargo, el grupo de mayor importancia en investigación son los óxidos, debido a sus excelentes propiedades como formadores de vidrios. En este grupo encontramos los siguientes formadores de vidrio: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , V_2O_5 , SeO_2 , MoO_3 , TiO_2 y Bi_2O_3 . [8]

Los sistemas SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 tienen la característica de formar vidrios por sí solos y pertenecen al grupo de sistemas multicomponentes. A este grupo pertenecen los vidrios convencionales que se conocen en la actualidad (vidrios de silicato, borato, fosfato, germanato). Los otros sistemas de óxidos mencionados son considerados vidrios condicionales, incapaces de vitrificar por sí solos y por lo tanto reciben el nombre de vidrios no convencionales [8][13][14].

5.2. Diferencia entre un cristal y un vidrio

La diferencia entre un cristal y un vidrio radica esencialmente en su ordenamiento atómico. En el cristal, sus componentes, átomos y moléculas, están dispuestos conforme a un sistema ordenado siguiendo unas leyes perfectamente establecidas; lo que da lugar a formas definidas con ejes y planos de simetría. Un vidrio no posee un ordenamiento atómico. Sus átomos están dispuestos de forma aleatoria con características amorfas. No obstante, los vidrios pueden ser similares a los cristales en propiedades mecánicas, termodinámicas o en su densidad [14][15]. La relación entre vidrios y cristales se explica en la Figura 2, donde se puede observar que en el punto A el material se comporta

como un líquido estable y a medida que se enfría lentamente se presenta una disminución en el volumen que da origen a la formación de cristales (C). Sin embargo, cuando un líquido con alta viscosidad es enfriado rápidamente, no ocurre la temperatura de cristalización T_f , sino que el superenfriamiento continúa desde B hacia E, el cual alcanza una temperatura de transición vítrea T_g , característica de la formación vítrea. A esta temperatura el material sufre cambios de expansión térmica y por debajo de ésta el material se puede comportar como un sólido [14].

La temperatura de transición vítrea T_g de un vidrio es la temperatura por debajo de la cual los átomos de un líquido superenfriado se congelan temporalmente sin cristalizar. Es decir, T_g es la temperatura más abajo en la que el vidrio se transforma en un material rígido no cristalino. Llegar a conocer la T_g de un vidrio facilita los procesos de fabricación, como el recocido, templado térmico (proceso que permite la eliminación del estrés interno) y permiten prevenir la desvitrificación secundaria [16].

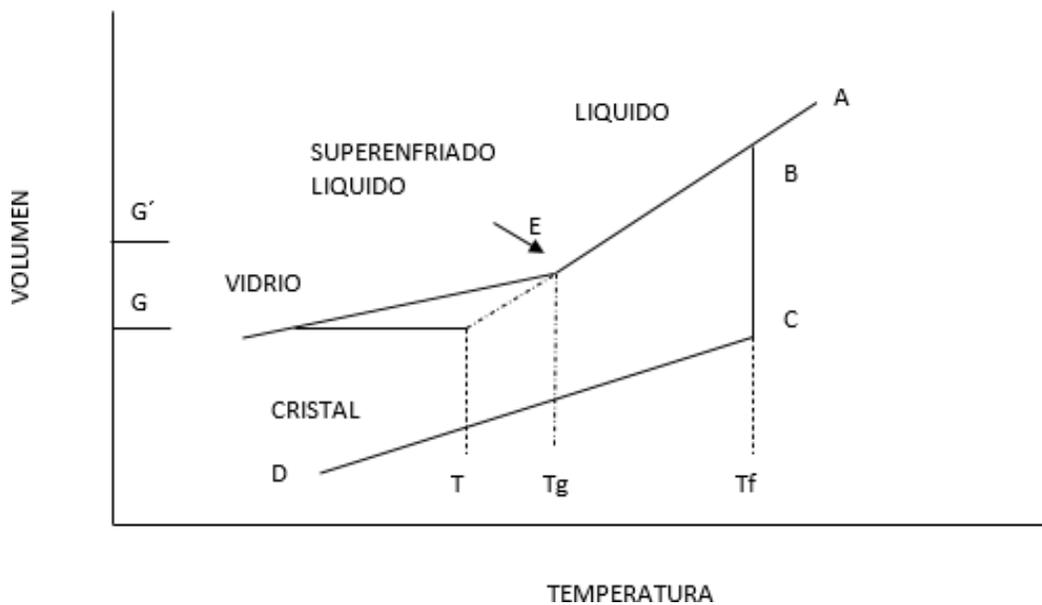


Figura 2. Curva de enfriamiento para formación del vidrio.

Las principales leyes de la cristalización para líquidos o fundidos formadores de vidrios fueron fundadas por Tammann [2]. El fundamento se basa en dos parámetros: *i*) número de centros de cristalización formados por unidad de tiempo y *ii*) tasa lineal de cristalización, como se muestra en la Figura 3 [17]. De acuerdo a lo anterior, si la cristalización se produce en un área donde la tasa lineal es alta, el número de centros de cristalización por unidad de tiempo es bajo y por lo tanto se obtendría un número pequeño de cristales con dimensiones grandes. No obstante, si la velocidad de formación de núcleos de cristalización es alta y la velocidad de crecimiento es baja, se obtendría un número mayor de cristalitas con dimensionalidad pequeña. La cristalización primaria de los vidrios es el proceso más importante en la preparación de la cerámica del vidrio y a diferencia de los sistemas de un componente, cuando los vidrios multicomponentes presentan cristalización, la composición de la fase y de matriz vítrea son diferentes. En este proceso, cada núcleo de cristal está rodeado por la capa agotada de los componentes del cristal en formación, y siempre va acompañado y limitado por el proceso de difusión como es observado en la Figura 3.

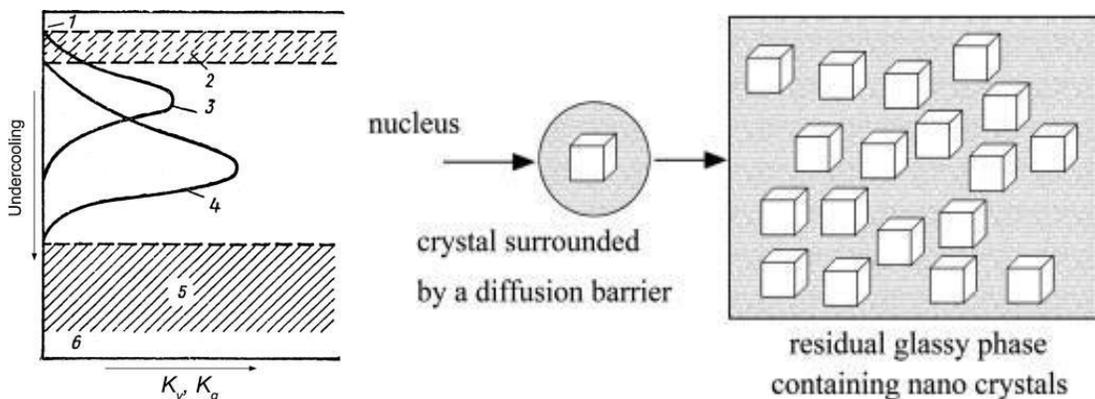


Figura 3. Izquierdo: Tasas de formación homogénea de centros de cristalización (K_v) y crecimiento de cristales (K_g) en función del grado de sobreenfriamiento para líquidos viscosos (curvas de Tamman): punto de fusión (1), área metaestable de sobreenfriamiento (2), tasa de crecimiento de cristales (3), velocidad de formación homogénea de centros de cristalización (4),

área metaestable de alta viscosidad (5), temperatura ambiente (ambiente) **Derecho:** Esquema del mecanismo de nanocrystalización en vidrios homogéneos con nucleación homogénea [17].

Los cristales son generados durante el proceso de cristalización, a partir del cual un gas, un líquido, iones, moléculas y átomos se relacionan hasta formar lo que llamamos una red cristalina (unidad básica de un cristal) [15].

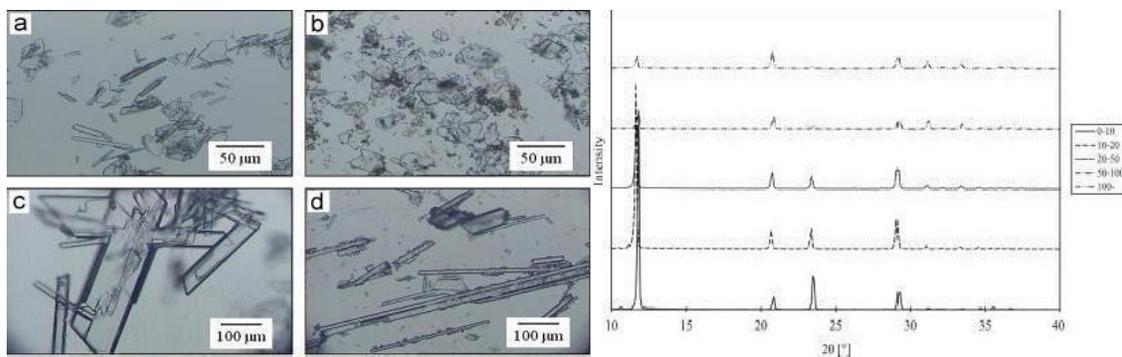


Figura 4. Izquierda: (a-d) ejemplos de cristales de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Derecha: difractograma de los cristales correspondientes [15].

6. Materiales policristalinos

Un material policristalino es un conjunto de cristales pequeños con diversas orientaciones, los cristales pequeños son llamados granos y crecen por una adición sucesiva en la estructura de átomos del líquido subenfriado. Al finalizar la solidificación los extremos de los granos interaccionan y forman los límites de los cristales que es lo que se denomina límite de grano, Figura 5 [9]. En este contexto, se puede decir que si está conformado por granos pequeños, se comportará como un material duro y resistente, y si los granos son grandes, el material será frágil [9].

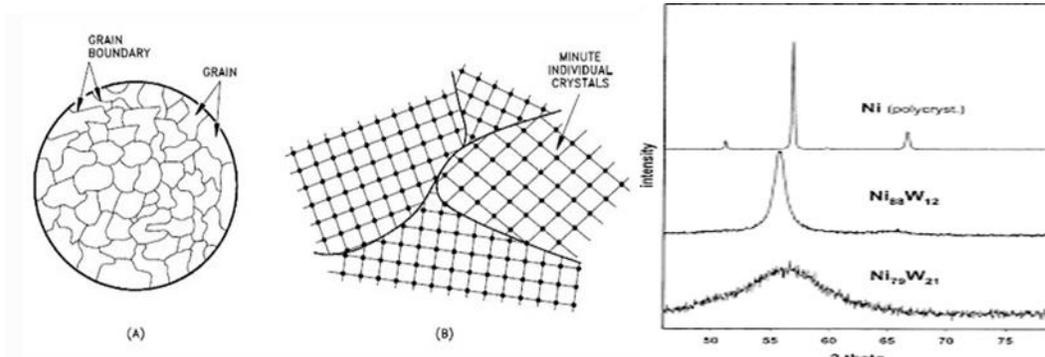


Figura 5. Izquierda: (A) Grano de estructura policristalina. (B) Límite de estructura policristalina. Derecha: difractograma policristalino [9][18].

Para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, una diversidad de sistemas vítreos con iones TR^{3+} han sido estudiados; entre los más destacados podemos mencionar los vidrios silicatos, fluoruros, fosfatos y teluretos. Últimamente han venido emergiendo vidrios a base de GeO_2 como formador y PbO como modificador creando un sistema vítreo con potenciales aplicaciones en la industria de la optoelectrónica. En la presente investigación se sintetizaron vidrios con la composición $59GeO_2-41PbO$ (mol%), que posee características amorfas verificadas por difracción de rayos X y con temperaturas características de vidrios observadas en DTA. Estos vidrios, como se ha mencionado, poseen mejores propiedades físico-químicas que otros sistemas vítreos.

7. Iones lantánidos

La familia de los lantánidos o más conocidos como “tierras raras” TR^{3+} tienen su mayor campo de aplicación en el diseño de materiales fotoluminiscentes, tales como láseres y amplificadores ópticos, entre otros. Los lantánidos están constituidos por los elementos de la tabla periódica empezando desde el lantano con número atómico $Z=57$, hasta el lutecio ($Z=71$). Los lantánidos poseen un comportamiento químico muy similar; su química pertenece a su estado de oxidación más importante (LN^{+3}), pero también puede tener estados de valencia +2 y +4 [19].

En los lantánidos, el llenado del orbital empieza gradualmente desde el orbital $4f$ hasta el orbital

$4f^{14}$ (Tabla 1). Transiciones electrónicas f-f de la capa $4f^n$, protegida por las capas $5s^2$ y $5p^6$, en donde se les otorga a los lantánidos propiedades de luminiscencia [19].

Nº atómico	Nombre	Símbolo	Configuración Ln^{3+}	Estado fundamental Ln^{3+}
57	Lantano	La	[Xe]	1S_0
58	Cerio	Ce	[Xe]4f ¹	$^2F_{5/2}$
59	Praseodimio	Pr	[Xe]4f ²	3H_4
60	Neodimio	Nd	[Xe]4f ³	$^4I_{9/2}$
61	Prometio	Pm	[Xe]4f ⁴	5I_4
62	Samario	Sm	[Xe]4f ⁵	$^6H_{5/2}$
63	Europio	Eu	[Xe]4f ⁶	7F_0
64	Gadolinio	Gd	[Xe]4f ⁷	$^8S_{7/2}$
65	Terbio	Tb	[Xe]4f ⁸	7F_6
66	Disprosio	Dy	[Xe]4f ⁹	$^6H_{15/2}$
67	Holmio	Ho	[Xe]4f ¹⁰	5I_8
68	Erbio	Er	[Xe]4f ¹¹	$^4I_{15/2}$
69	Tulio	Tm	[Xe]4f ¹²	3H_6
70	Yterbio	Yb	[Xe]4f ¹³	$^2F_{7/2}$
71	Lutecio	Lu	[Xe]4f ¹⁴	1S_0

Tabla 1. Estructura electrónica de los iones lantánidos trivalentes [19].

La probabilidad de emisiones radiativas depende de los estados metaestables de cada ion TR^{3+} . Si la diferencia energética entre el estado de menor energía y el fundamental es mínima, es más fácil la desactivación por procesos no radiativos, como por ejemplo las vibraciones de alta energía, enlaces O-H. La Figura 6 muestra el diagrama de los niveles energéticos de los iones TR^{3+} . Los puntos en rojo son los diferentes estados metaestables.

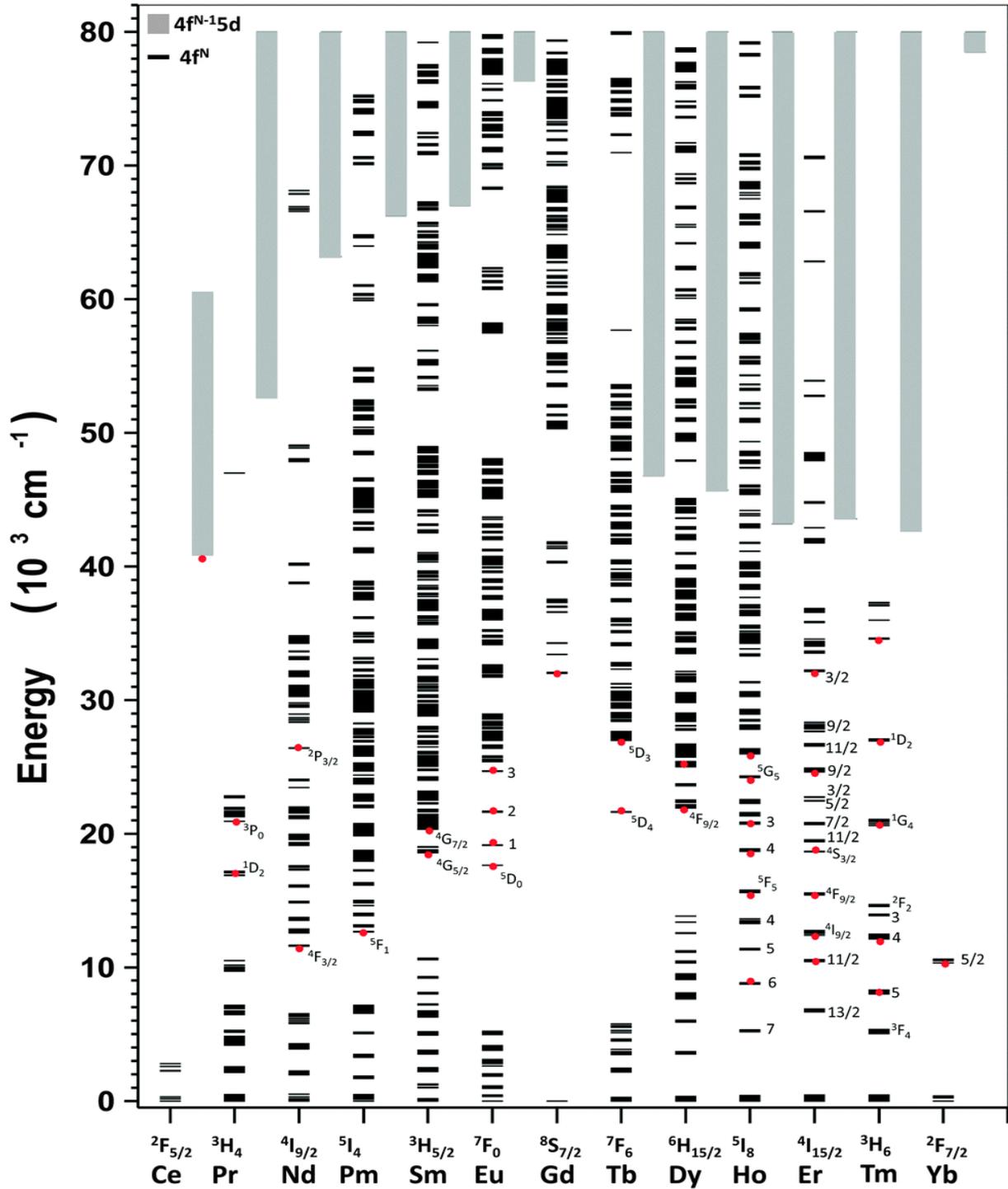


Figura 6. Niveles de energía de los iones TR^{3+} , en rojo se enmarcan los estados metaestables para emisiones radiativas [20].

Los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} muestran las mayores diferencias energéticas ($\Delta E = 12.300, 14.800 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). En este contexto, los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} son utilizados como materiales altamente luminiscentes en la región espectral visible para aplicaciones en láser y como termómetro de auto calibración para aplicaciones de detección térmica [6][5].

Cuando los iones de tierras raras se encuentran en una matriz hospedero como un cristal o un vidrio, están sometidos a un campo eléctrico o lo que realmente denominamos campo cristalino. Gráficamente, en los espectros de absorción o fluorescencia, los picos se caracterizan por ser más estrechos en cristales que en vidrios. La presencia de defectos en la matriz hospedera, tanto en cristales como vidrios, juega un papel importante en la probabilidad de emisiones radiativas, ya que estos pueden interactuar muy enérgicamente con el campo eléctrico alrededor del ion TR^{3+} . A este último lo rige el efecto más importante en que los niveles energéticos anteriormente degenerados ($2J+1$), son divididos por el número de multipletes no degenerados que depende de la simetría y del valor J [19].

En la Figura 7 se puede observar la división de dos niveles de energía en subniveles. Cuando un ion es excitado hacia un nivel de energía superior, éste logra realizar transiciones hacia otros subniveles dentro del mismo nivel de energía, antes de caer a un nivel de energía inferior [19]. Existen varios mecanismos para que se produzca una transición radiativa de iones TR^{3+} al interactuar la radiación con la materia:

- Mecanismo dipolar eléctrico
- Mecanismo dipolar magnético
- Mecanismo cuadrupolar eléctrico.

Por la regla de Laporte de la mecánica cuántica, las transiciones de tipo dipolar eléctrico en iones TR^{3+} están prohibidas por paridad, ya que estas transiciones corresponden a la capa $4f$. No obstante, experimentalmente son observadas. Para entender este fenómeno, la teoría de Judd- Ofelt [20] explica convenientemente las transiciones radiativas de los iones TR^{3+} siempre y cuando estos

estén ubicados en un sitio sin centro de inversión. La Figura 7 representa un esquema de emisión desde un estado metaestable excitado $|\alpha\rangle$ hasta un estado de menor energía $|\beta\rangle$.

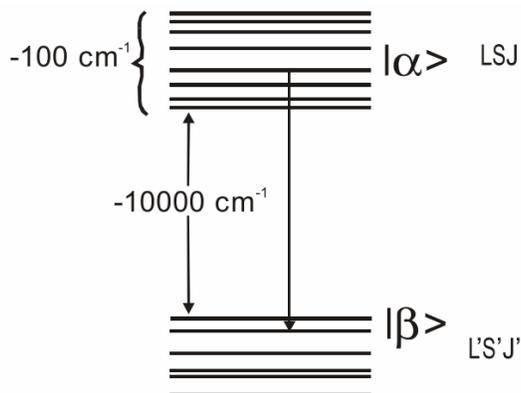


Figura 7: Diagrama parcial de niveles de energía para un cristal activado con iones de tierras raras el cual muestra la división de dos niveles JLS en varios subniveles “Stark”. [21]

7. 1 Ion Tb^{3+}

El Terbio, elemento químico con número atómico $z=65$ y símbolo Tb, posee un peso atómico 158,924. El isótopo ^{159}Tb constituye el 100% de este elemento en la naturaleza.

Dentro de los iones tierras raras, el ion Tb^{3+} emite en la región del visible para las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,3$), particularmente, muestra una alta emisión en el verde debido a la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ bajo excitación de longitudes de onda UV. Esta transición tiene una diferencia energética (entre el nivel excitado y el estado fundamental) necesaria para presentar tiempos de vida radiativo y fluorescentes largos, que la hacen importante para aplicaciones en dispositivos láser [22][23]. La Figura 8 muestra el esquema energético de las emisiones del ion Tb^{3+} .

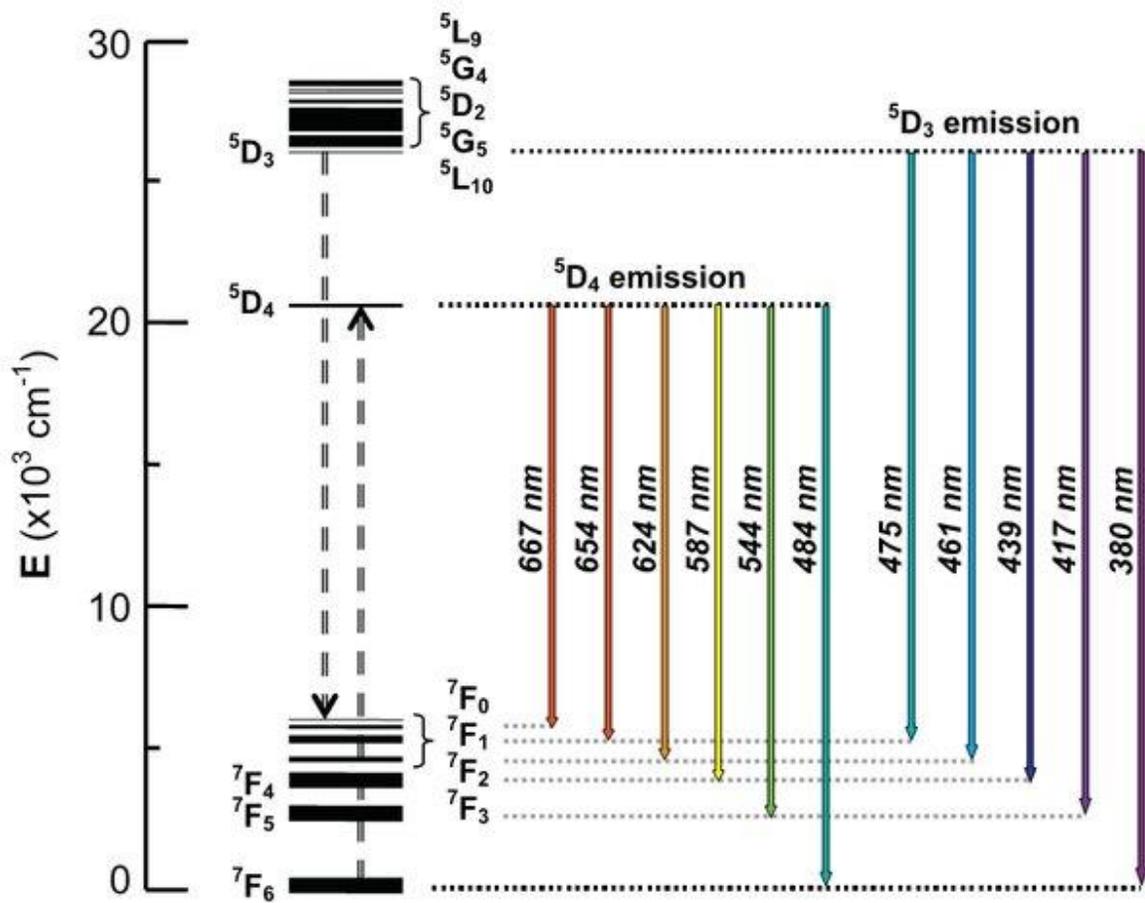


Figura 8. Esquema de niveles de energía y emisiones del ion Tb^{3+} [24].

8. Propiedades ópticas de los vidrios

8.1. Ley de Lambert-Beer (Espectroscopía de absorción)

El parámetro de caracterización para la determinación de la energía en espectrometría de absorción es la absorbancia, que se rige por la ley de Lambert-Beer. Ésta establece que la absorbancia se relaciona con las propiedades intrínsecas del analito (concentración, longitud de trayectoria y absorptividad). La expresión matemática es:

$$A = \varepsilon * b * c \quad (1)$$

A = Absorbancia de la muestra (adimensional)

ε = coeficiente de extinción molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

c = Concentración del cromóforo

b = Longitud del paso óptico que contiene la muestra [25].

8.2. Índice de refracción

La refracción es el cambio de dirección que experimenta una onda al pasar por un espacio muy estrecho o un obstáculo, lo cual solo se produce si la onda incide oblicuamente o si los índices de refracción son diferentes. Estos índices relacionan la velocidad de la luz en el vacío (c) con la velocidad de la luz en el medio (v) [25][26]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2)$$

8.3. Teoría de Judd-Ofelt (espectroscopía de tierras raras)

Judd y Ofelt mostraron independientemente en 1962 que los términos extraños de la expansión del campo cristalino pueden conectar la configuración $4f$ con $5d$ y $5g$. A partir de esto, pudieron explicar las intensidades de las transiciones de dipolos eléctricos. Una característica importante de la teoría de Judd-Ofelt es que una vez que se ha obtenido un conjunto de tres parámetros de intensidad para un ion de tierras raras dado en una red de huésped determinada, pueden usarse para calcular las probabilidades de absorción y emisión entre cualquier nivel f^n del sistema. Esta teoría considera que las transiciones $f - f$ se pueden describir en una suma de pocos términos, que tiene en cuenta la contribución de los mecanismos de dipolo eléctrico forzado y dipolo magnético. Así, la fuerza del oscilador calculada es:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m}{3he^2n^2} \frac{v}{(2J+1)e^2n^2} \left[e^2 \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |(aJ|u^{\lambda}|bJ')|^2 + n^3 \left(\frac{eh}{2cm}\right)^2 |(aJ|L + 2S|bJ')|^2 \right] \quad (3)$$

donde ν es la frecuencia de transición, h la constante de Planck, J el número cuántico del momento angular total del estado fundamental, J' el número cuántico del momento angular total del estado excitado, U^λ el operador tensorial unitario, $L + 2S$ el operador dipolo magnético, m la masa del electrón, e la carga del electrón, $\left(\frac{n(n^2+2)}{9}\right)^2$ (X_{DE} el factor de corrección de Lorentz) y n es el índice de refracción del medio. El primer término entre paréntesis representa la intensidad de línea para los mecanismos de dipolo eléctrico y el segundo término describe la intensidad de línea para el mecanismo de dipolo magnético. Ω_λ son parámetros fenomenológicos de la intensidad de Judd-Ofelt, con $\lambda = 2, 4, 6$; sin embargo, el desarrollo de la teoría de Judd-Ofelt requiere un trabajo matemático arduo e innumerables aproximaciones que no se presentan aquí, ya que no es el foco de este trabajo[4] [18].

8.3.2. Parámetros espectroscópicos

Después de haber obtenido los parámetros fenomenológicos Ω_λ , se obtienen los parámetros espectroscópicos necesarios para evaluar las aplicaciones de los materiales dopados con TR^{3+} . Los parámetros se describirán a continuación.

8.3.3. Probabilidad de emisión espontánea: Se denota como $A_{JJ'}$, se expresa con la siguiente ecuación:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)} \left[n^3 S_{DM}(aJ; bJ') + \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE}(aJ; bJ') \right] \quad (4)$$

Donde S_{de} y S_{dm} son las intensidades de la línea espectral, como se muestran en las ecuaciones siguientes (5), (6), e es la carga del electrón.

$$S_{JJ'}^{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle f^n \Psi_J | U^\lambda | f^n \Psi'_{J'} \rangle|^2 \quad (5)$$

8.3.4 Probabilidad de relajación radiativa total

$$A_{JJ'}^T = \sum_{J'} A_{JJ} \quad (6)$$

8.3.5. Canales de relajación

Los canales de relajación, desde el multiplete J a un estado inferior J', están dados por

$$B_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{A_{JJ}^T} \quad (7)$$

8.3.6. Tiempo de vida radiativo

El tiempo de vida radiativo está dado por:

$$\tau_R = \frac{1}{A_{JJ}^T} \quad (8)$$

9. Aplicaciones de iones tierras raras para aplicaciones optoelectrónicas (láser y amplificadores ópticos)

Las propiedades ópticas de los iones TR^{3+} han hecho posible el desarrollo de muchas aplicaciones fotónicas, entre estos láseres de estados sólidos, amplificadores de fibras ópticas, dispositivos de almacenamiento óptico y pantallas entre otras [23]. La gran mayoría de materiales para estas aplicaciones han sido fabricados teniendo como materiales hospederos los vidrios óxidos y no óxidos. Las emisiones de longitudes de ondas en las regiones del visible e infrarrojas dependen de las propiedades estructurales y ópticas de estos vidrios y de los diferentes mecanismos de excitación de los iones TR^{3+} . De esta manera, diferentes estudios se encaminan en obtener nuevos sistemas vítreos con excelentes propiedades fisicoquímicas que logren mejorar la eficiencia luminiscente de

estos iones. En este contexto, el ion Tb^{3+} es una fuente potencial de láser en la región del visible ya que presenta alta eficiencia, potencia y calidad del haz de luz coherente que podrían ser empleadas en áreas de la medicina, comunicaciones marítimas, almacenamiento, impresiones de excelente resolución, sensores remotos y procesamiento de materiales a condiciones de temperaturas críticas de humedad y últimamente viene emergiendo para aplicaciones en terapia para combatir el cáncer[25][27][28].

10. Plasmónica

En las últimas décadas, la nanotecnología está siendo estudiada en todas las áreas de investigación logrando una diversidad de aplicaciones y avances tecnológicos. Una de estas áreas de la nanotecnología es la Plasmónica.

La Plasmónica consiste en el estudio de la interacción de la luz con partículas menores que la longitud de onda de la luz que incide, normalmente, estas nanopartículas son metálicas menores que 100 nm.

El estudio de la Plasmónica existe desde tiempos atrás, a principios del siglo (XIII-XV) en el que los vidrios se coloreaban para catedrales góticas. El término “plasmón” se refiere a una oscilación de la nube de electrones libres en la superficie del metal cuando este es excitado bajo cierta longitud de onda electromagnética[2]. Desde su descubrimiento en 1956 por David una diversidad de nuevas aplicaciones ha sido realizadas para mejorar y obtener nuevos dispositivos para usos tecnológicos. Cuando una onda electromagnética(luz) interactúa con una nanopartícula metálica, los electrones que están en la nube electrónica localizados en la superficie de esta comienzan a oscilar colectivamente, estas oscilaciones son llamadas de resonancia de plasmón superficial (RPS)[2].

La RPS puede ser entendida a través de las ecuaciones de Maxwell, fenómeno que es bastante complejo y que no trataremos a fondo en este trabajo.

La frecuencia de esta oscilación depende de diversos factores como el tamaño de las nanopartículas propiedades estructurales y ópticas del material huésped.

La figura 9 muestra el efecto de oscilación de los electrones superficiales cuando es excitado bajo una onda electromagnética

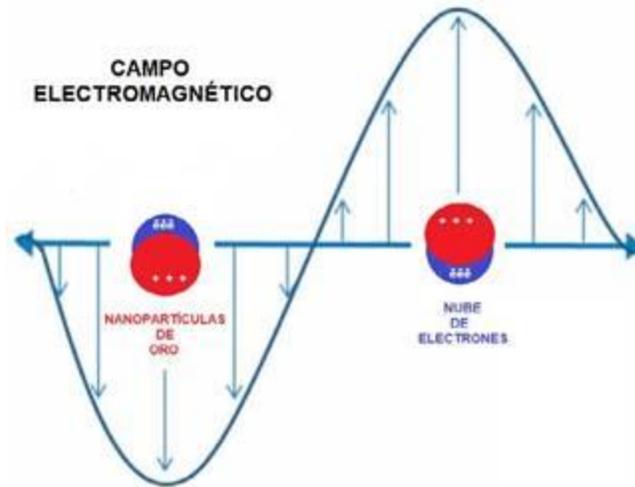


Figura 9. Resonancia de plasmón de superficie localizada. Adaptado de Willets (2007).

Las nanopartículas metálicas generan una RPS en el espectro de absorción en la región visible que depende del índice de refracción del material huésped, del metal, tamaño y distribución de las nanopartículas [2]. Esto se traduce en una mayor eficiencia en la absorción de luz, la cual es posible cuantificar a través de su sección de absorción transversal que no es nada más que la cantidad de fotones que absorbe una partícula al incidir sobre una superficie (Figura 10).

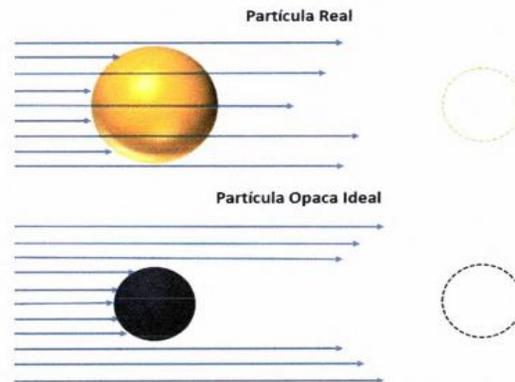


Figura 10. Dibujo ilustrativo de la sección transversal de absorción (línea punteada) para una partícula real y para una partícula opaca ideal de igual sección transversal de absorción [2].

Diferentes estudios reportados en la literatura muestran que la presencia de nanopartículas metálicas genera un efecto de nano-antena que puede influenciar en el mejoramiento de la eficiencia, en las propiedades luminiscentes de los iones TR^{3+} a través de mecanismos de aumento del campo local,

la transferencia de energía y el aumento de las tasas radiativas. Para el caso de NPBs, objeto de estudio en este trabajo, la sinergia existente entre estas NPBs híbridas de Au y Ag vía implantación iónica y el ion Tb^{3+} no ha sido estudiada.

11. Metodología y desarrollo experimental

11.1. Preparación de los vidrios

La composición química del vidrio se dio de la siguiente manera:

(59-X) GeO_2 -48PbO-XTb₂O₃; X=1,0 Mol%

Los reactivos (GeO_2 , PbO y Tb_2O_3) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados sin alteraciones posteriores y con una pureza del 99,9%.

La preparación consistió de las siguientes etapas: Pesado de los reactivos estequiométricamente establecidos, fusión, vertido, recocido y pulido.

En la Tabla 2 se relacionan los reactivos químicos para la fabricación de los vidrios y su grado de pureza.

Tabla 2. Reactivos usados y grado de pureza.

Reactivos	Grado de pureza
GeO_2	99,99%
PbO	99,99%
Tb_2O_3	99,99%

11.2. Etapa de la fabricación de los vidrios

Se pesó cada uno de los reactivos para obtener las concentraciones deseadas y se dio lugar a la reacción química entre sus precursores (calcinación), luego se procedió a una homogenización en un mortero de ágata por un tiempo de 50 min y se precalentó a 1200°C por una hora evitando contaminación del plomo. Se precalentó el molde a 350°C sosteniéndolo por 2 h (para evitar el choque térmico). Finalmente, el sistema ternario fue implantando con átomos de Au y Ag.

La implantación se realizó dentro de la matriz huésped, que denominaremos GP, y en la matriz dopado con el ion Tb^{3+} , denominada GP: Tb. Se usó una energía de 450 KeV con una dosis de $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$. Por último, las muestras fueron recocidas hasta que alcanzó una temperatura de transición vítrea ($\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$) por tiempos de $\sim 15\text{h}$, con la finalidad de evitar tensiones internas y obtener las NPBs. Las muestras obtenidas fueron denominadas GPAu, GPAg, GPAu @ Ag, GPTbAu, GPTbAg y GPTbAu @ Ag.

Para la caracterización espectroscópica de las muestras obtenidas se obtuvieron espectros de absorción en la región VIS-NIR utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 1050 y una resolución de 0,05 nm. Las NPBs fueron observadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEM 1200 EXII) y se complementó con espectros de absorción en la región visible, donde se observaron las respectivas RPS. Todas las muestras vítreas sintetizadas muestran su carácter amorfo obtenido a través de DRX utilizando un difractómetro Siemens D500, operado con una longitud de onda de radiación correspondiente a $K_{\alpha 1}$ del Cu ($1,54056 \text{ \AA}$). Medidas DTA fueron realizadas a través de un aparato DTA-50 Shimadzu en un intervalo de temperatura de 20-1000 $^\circ\text{C}$ con una tasa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sobre flujo de Ar y finaliza con una medición de termogravimetría (DTA). La adquisición de los espectros de emisión fue a través de un detector CCD modelo PIXIS 256BRUV bajo excitación de longitud de onda 488 nm de un láser CW a temperatura ambiente.

Todas las medidas fueron realizadas en colaboración con la Universidad de Federal do Rio Grande do Sul Porto Alegre, Brasil).

11.3 Propiedades físicas

11.3.1. Densidad

La densidad se calculó con el método de Arquímedes, para el cual se utilizó una balanza analítica Shimadzu AUW220D (0.1mg/0.01 mg) y agua destilada para la inmersión del líquido.

11.3.2. Índice de refracción

Fueron medidos utilizando un elipsómetro Sopra GES- 5E.

Propiedades ópticas:

Índice de refracción :1.9

camino óptico :0,26mm

12. Caracterización

El vidrio es un material amorfo y sólido a temperatura ambiente, que puede ser transparente o no, que presenta ciertas propiedades ópticas. Su caracterización estructural se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

12.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La espectroscopía de rayos X se basa en la medida de emisión, absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Los métodos de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X son muy utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio ($Z_{\text{Na}} = 11$). Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se producen cuando se desaceleran los electrones de alta energía, o por transiciones de electrones que se dan en orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre 0.01-10 nm, pero la espectroscopía de rayos X ordinaria se limita a la región $0.1-25^\circ \text{A}$ ($1^\circ \text{A} = 0,1 \text{nm} = 10^{-10} \text{ m}$). Esta técnica nos permite hallar la naturaleza amorfa del material (vidrio) e identificar las diferentes fases en que se puede segregar [28].

12.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlada. Por lo regular el programa de temperatura requiere el calentamiento de la muestra y el material de referencia, de tal manera que la temperatura de la muestra aumente linealmente con el tiempo. La diferencia ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_s - T_r$), se controla

y se grafica como se muestra en la Figura 11. Esta técnica nos permite realizar un análisis térmico de las transiciones endotérmicas y exotérmicas del vidrio.

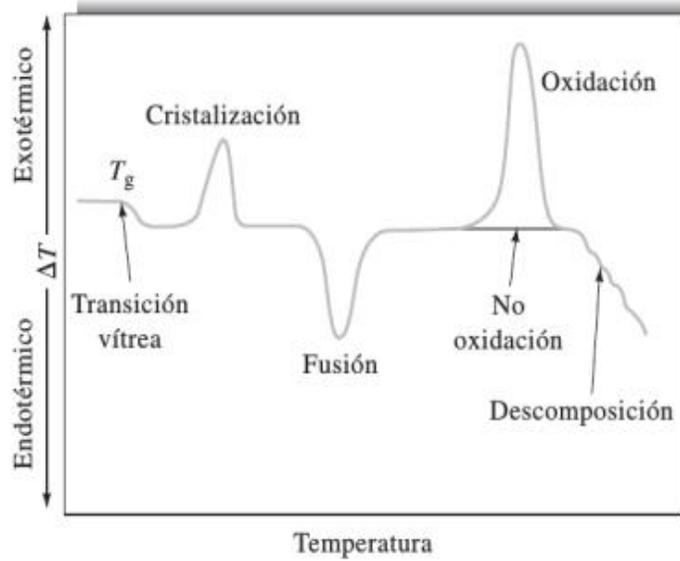


Figura 11. Termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos [29].

12.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que ofrece imágenes de alta resolución que no suelen verse con un microscopio óptico. Permite la observación a nivel nanométrico del espécimen o muestra, de sus estructuras y morfologías. Esta tecnología utiliza un haz de electrones acelerado, que pasa a través de un corte muy fino que se hace de la muestra (típicamente < 100 nm). El lente objetivo, que es una bobina electromagnética, enfoca el haz sobre la porción que se quiere observar. La sombra del corte fino del espécimen se proyecta sobre una pantalla que muestra una imagen detallada con intensidades en escala de grises que dependen de la técnica de contraste usada en el pretratamiento de la muestra [30].

12.4. Espectroscopía de emisión

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de

la tabla periódica, a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles, algunas tierras raras y otros elementos poco frecuentes. El proceso de emisión de radiación se presenta cuando el átomo (ion o molécula) excitada regresa a su estado fundamental (estado de mínima energía). La fluorescencia y la fosforescencia son procesos de emisión; el primero ocurre con más rapidez que la fosforescencia y se completa después de 10^{-5} s a partir del tiempo de excitación. La emisión de fosforescencia tiene lugar en períodos mayores y, de hecho, puede continuar durante minutos e incluso horas después de que la radiación haya cesado.

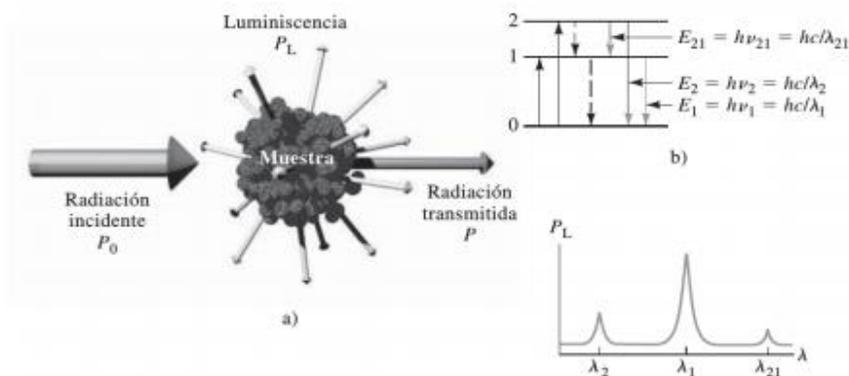


Figura 11. Métodos de fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia). **(a)** Ambos procesos son el resultado de la absorción de la radiación electromagnética y la disipación posterior de la emisión energética de radiación. **(b)** La absorción causa la excitación de la muestra para que pase del estado 1 al estado 2 [31].

13.Resultados y análisis

13.1. Difracción de rayos (DRX)

La Figura 12 muestra DRX para las muestras GP, GP: Tb y GP: Tb Au@Ag. El difractograma obtenido revela la naturaleza amorfa de las muestras obtenidas.

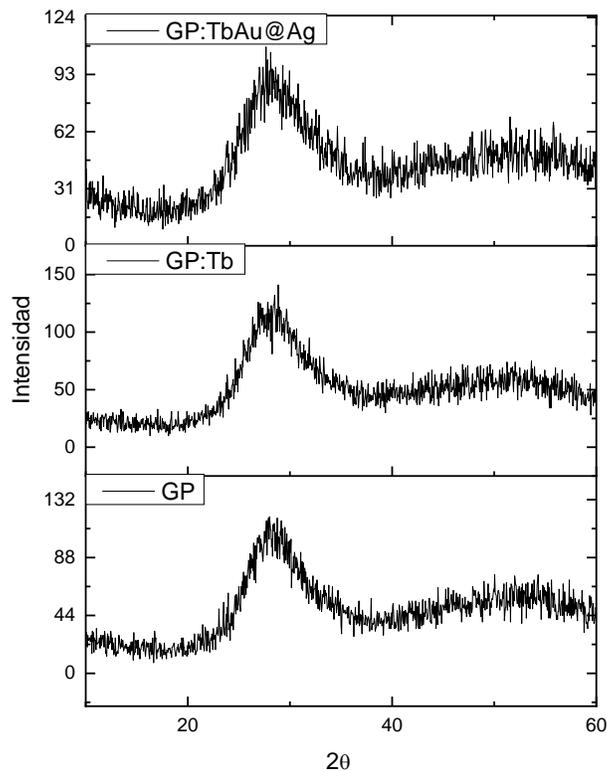


Figura 12. DRX para las muestras GP, GP: Tb y GP: Tb Au@Ag.

13.2. Espectroscopía de Absorción

Los espectros de absorción óptica de los vidrios GP: Tb, GP: TbAu, GP: TbAuAg y GP: TbAg se muestra en el rango 480-2500 nm. Los picos de absorción se encuentran ubicados aproximadamente en 484, 1805, 1891, 1943, 2208 nm, correspondiente a las transiciones ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, 7F_J ($J=0, 1, 2, 3$).

En el espectro de absorción se observa que la banda más débil está relacionada con la transición al estado metaestable 5D_4 para los vidrios dopados con Tb^{3+} . Para este mismo pico también se observa una superposición de esta banda con la RPS para el vidrio GP: TbAg atribuido a la presencia de nanopartículas de Ag.

Los parámetros de J-O fueron calculados utilizando la teoría de Judd-Ofelt, la cual nos permite predecir la probabilidad de transición radiativa ($A_{J'}$), relación de ramificación (β_R) y vida útil radiativa (τ_R). La fuerza del oscilador experimental (f_{exp}) y la fuerza teórica del oscilador (f_{cal}) de las transiciones fueron calculadas y se muestran en la Tabla 3. El parámetro Ω_2 es un indicador de

simetría alrededor del ion Tb^{3+} y Ω_4 , Ω_6 representan las propiedades de viscosidad y rigidez de los vidrios estudiados.

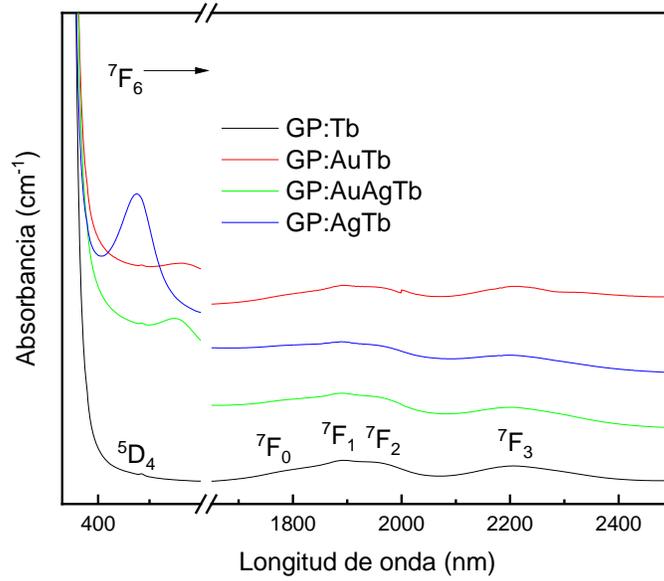


Figura 13. Espectro de absorción para los vidrios GP: Tb, GP: AuTb, GP: AuAgTb y GP: AgTb.

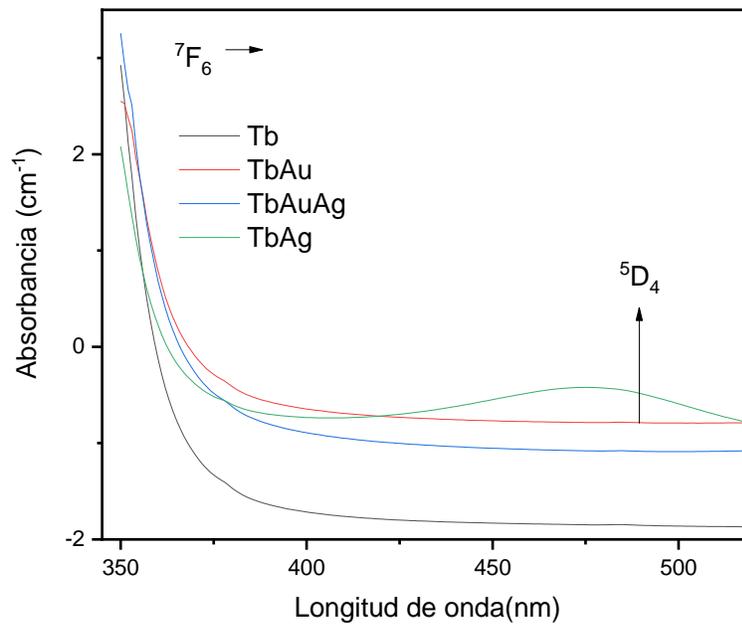


Figura14. Ampliación del espectro de absorción en la region UV-VIS

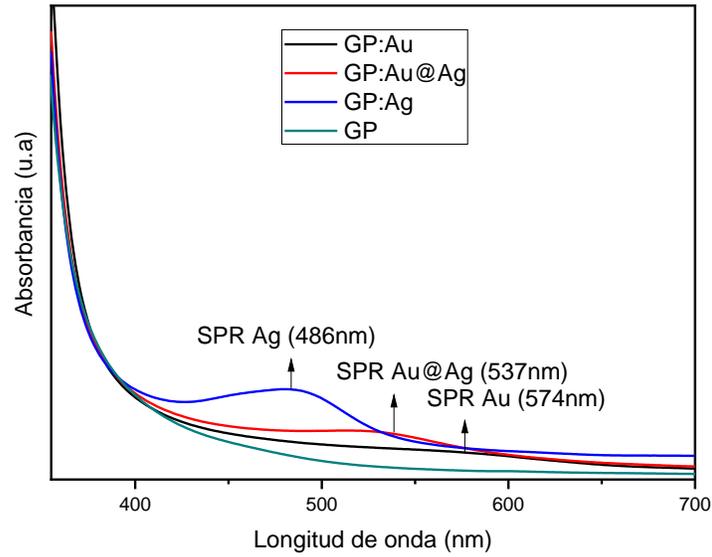


Figura 15. RPS observada en los espectros de absorción para los vidrios GP: Au, GP: AuAg y GP: Ag

Tabla 3. Fuerzas del oscilador experimentales f_{exp} y teóricas f_{cal} ($\cdot 10^{-6}$), δ_{rms} ($\cdot 10^{-6}$), y parámetros Judd-Ofelt ($\Omega_{\lambda} \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) GP: Tb, GP: TbAu, GP: TbAuAg, GP: TbAg

7F_6 to	λ (nm)	GP: Tb		GP: Tb-Au		GP: Tb-Au-Ag		GP: Tb-Ag	
		f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}
5D_4	484,68	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
7F_0	1804,3	0,25	0,68	0,35	0,75	0,32	0,72	0,36	0,83
7F_1	1881,3	0,63	1,18	0,88	1,31	0,79	1,19	0,88	1,23
7F_2	1944,6	0,98	0,21	1,08	0,47	0,98	0,42	1,17	0,62
7F_3	2205,2	1,28	1,45	0,97	1,11	0,85	0,98	1,23	1,36
		$\delta_{rms} = \pm 0,12$		$\delta_{rms} = \pm 0,10$		$\delta_{rms} = \pm 0,09$		$\delta_{rms} = \pm 0,09$	
		$\Omega_2 = 14,03$		$\Omega_2 = 20,40$		$\Omega_2 = 20,76$		$\Omega_2 = 16,60$	
		$\Omega_4 = 4,31$		$\Omega_4 = 9,85$		$\Omega_4 = 6,75$		$\Omega_4 = 2,48$	
		$\Omega_6 = 2,05$		$\Omega_6 = 2,83$		$\Omega_6 = 2,58$		$\Omega_6 = 2,91$	

Con la incorporación de NPBs se obtiene un incremento del parámetro Ω_2 , debido al aumento del campo local alrededor del ion Tb^{3+} .

La desviación cuadrática media (δ_{rms}) indica un buen ajuste entre f_{exp} y f_{cal} .

La presencia de NPBs puede evidenciarse en los espectros de absorción de los vidrios GP: Au, GP: Ag GP: AuAg. En la Figura 5 se puede observar la banda RPS característica de las nanopartículas formadas.

La banda con mayor intensidad de absorción corresponde a la banda ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$, que corresponde a una transición hipersensitiva (HST), ya que posee mayor intensidad en comparación con las otras. La Tabla 4 muestra un comparativo de los parámetros de J-O y su tendencia para las muestras obtenidas. La tendencia es diferente para el vidrio GP: TbAg, debido a la superposición de la transición ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ con la banda RPS. Los cálculos realizados fueron hechos haciendo una de convolución.

Tabla 4. Comparación de los parámetros de intensidad J-O y su tendencia.

N°	Vidrio	Parámetros de intensidad JO ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)			
		Ω_2	Ω_4	Ω_6	Tendencia
1	GP: Tb	14,03	4,31	2,05	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
2	GP: TbAu	20,40	9,85	2,83	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
3	GP: TbAuAg	20,76	6,75	2,58	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
4	GP: TbAg	16,60	2,48	2,91	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$

Los parámetros de J-O nos permiten calcular parámetros espectroscópicos como la probabilidad de transición radiativa $A_{JJ'}$ (s^{-1}), la razón de ramificación $\beta_{JJ'}$ y el tiempo de vida radiativo τ_{rad} . Estos parámetros nos permiten predecir emisiones características de los iones TR^{3+} importantes para aplicaciones como el láser. La Tabla 8 muestra los valores obtenidos para tres emisiones importantes del ion Tb^{3+} correspondientes a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=5,4,3$). Los valores de $A_{JJ'}$ obtenidos nos permiten predecir que los vidrios obtenidos tienen una gran emisión para la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ correspondiente a la longitud de onda de 550 nm. Lo vidrios GP: AuTb y GP: AuAgTb presentan un alto incremento del valor de $A_{JJ'}$, comparado con los vidrios GP: AgTb y GP: Tb.

Tabla 5. Probabilidad de transición radiativa $A_{JJ'}$ (s^{-1}), tiempo de vida radiativa τ_{rad} (μs) y razón de ramificación de emisión $\beta_{JJ'}$ (%) de los vidrios GP: Tb, GP: TbAu, GP: TbAuAg GP: TbAg.

$J'-J$	GP: Tb			GP: Tb-Au			GP: Tb-Au-Ag			GP: Tb-Ag		
	$A_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}$	τ_R	$A_{JJ'}$	β_{JJ}	τ_R	$A_{JJ'}$	β_{JJ}	τ_R	$A_{JJ'}$	β_{JJ}	τ_R
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	113	72	643	167	71	428	167	73,0	435	133	74	557
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	7	4		13	6		10	4		6	4	
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	12	8		18	8		18	8		13	7	

12.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la imagen TEM por contraste mostrada en la Figura 17, se observan nanopartículas NPBs híbridas que corresponden a núcleos de Au y coraza de Ag. Las nanopartículas de color más oscuro corresponden a las nanopartículas de Au y las más claras corresponden a las nanopartículas de Ag. La escala de la imagen es de 100 nm y el diámetro promedio de la nanopartícula es de ($\sim 8,4 \pm 2$ nm), con una distribución normal; este último dato que hace referencia a la distribución Gaussiana es realizado con ayuda de software imagen J.

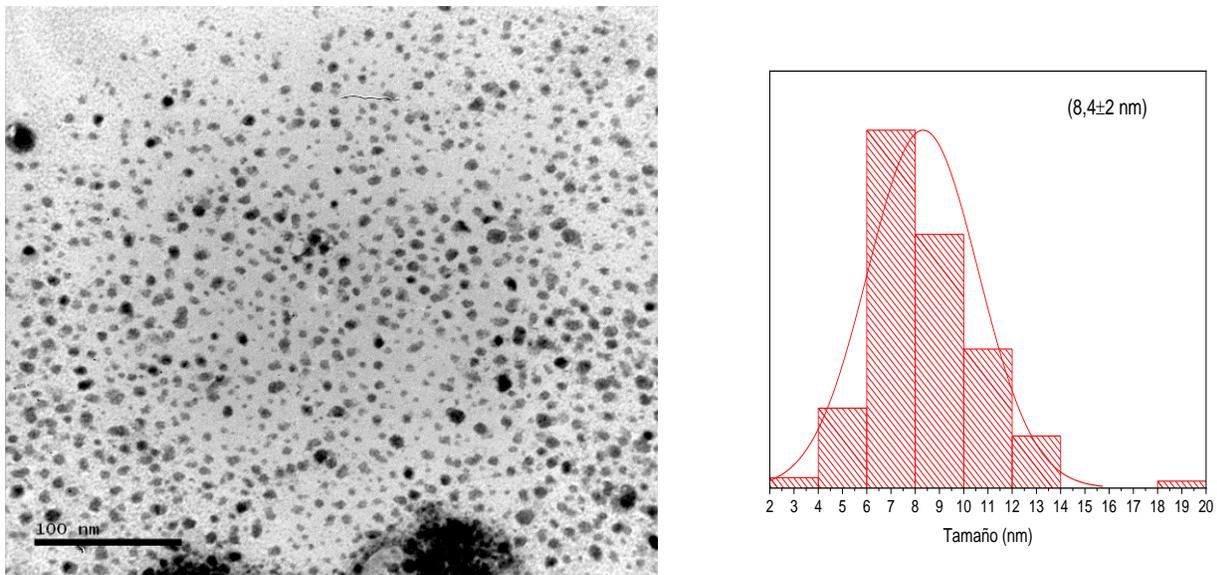


Figura 16. Micrografía (TEM) y distribución gaussiana del tamaño de partícula

12.4. Medidas de DTA

El diagrama de DTA se observa en la Figura 18. La curva va en un rango de 20-800 °C del vidrio GP y de 0-900 °C del vidrio GP dopado con Tb^{3+} . Los valores de T_c (temperatura de cristalización), T_g (transición vítrea) y T_m (temperatura de fusión) se encuentran en la Tabla 9. Se observa un aumento en los valores de T_g y T_c para el vidrio dopado con Tb^{3+} . La literatura afirma que un vidrio se considera estable frente a la desvitricación cuando la temperatura T_g se incrementa; por lo tanto,

en nuestro caso la incorporación del ion Tb^{3+} en el vidrio GP mejora las propiedades termodinámicas. Esto se da debido al cambio estructural a expensas de la disminución en porcentaje molar del GeO_2 . También se observa cambios en las fases de cristalización.

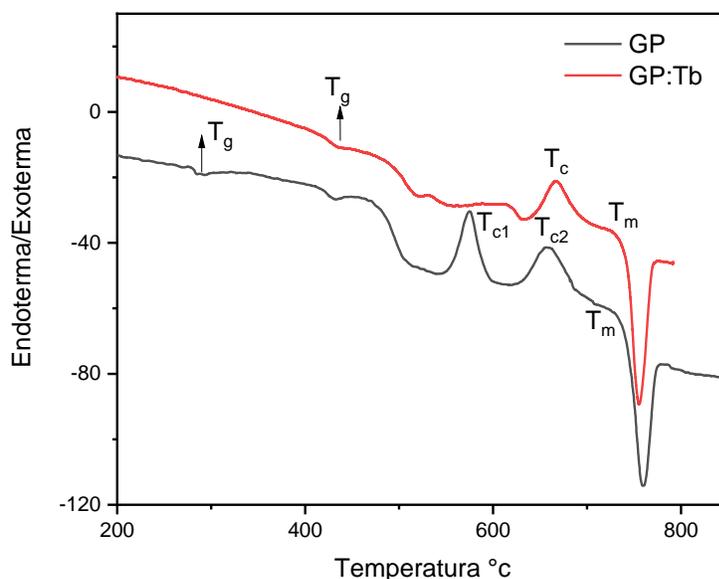


Figura 17. Medidas de DTA para los vidrios: GP, GP: Tb^{3+} .

Tabla 6. Propiedades térmicas del vidrio GP y GP: Tb.

Vidrio	T_g	T_c	T_m	T_s
GP	280	1)575	737	1)295
		2)649		2)369
GP: Tb	421	665	726	246

13.5. Espectroscopia de emision.

El espectro de emisión para los vidrios GP: Tb, GP: TbAu, GP: TbAuAg GP: TbAg bajo excitación de longitud de onda 488 nm cercana a las bandas RPS es mostrado en la Figura 18. Las transiciones

observadas corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=5,4,3$). Como se puede observar, la incorporación de NPBs híbridas mejora notablemente la eficiencia en la luminiscencia del ion Tb^{3+} . Las predicciones teóricas calculadas utilizando la teoría de J-O se correlacionan con las emisiones obtenidas.

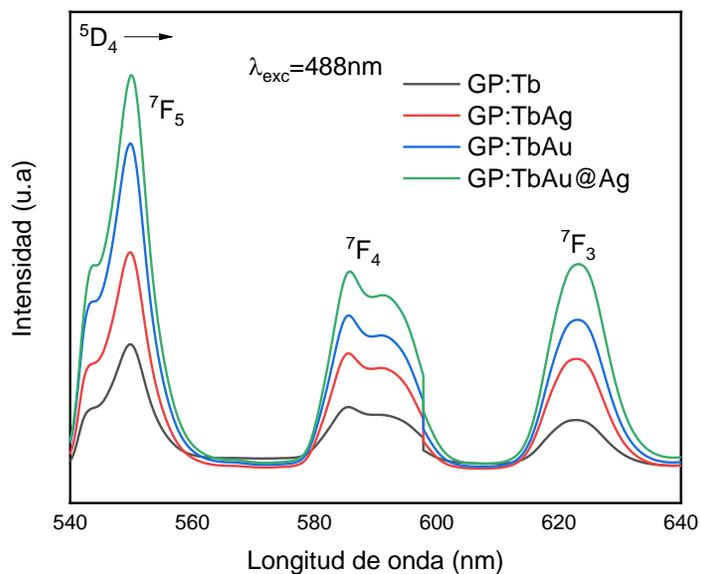


Figura 18. Espectro de emisión de los vidrios GP: Tb, GP: TbAu, GP: TbAuAg GP: TbAg bajo excitación de 488 nm.

Conclusiones

- Se sintetizó el sistema vítreo $59\text{GeO}_2\text{-}41\text{PbO-}1\text{Tb}_2\text{O}_3$
- Se implantó átomos de Au^+ y Ag^+ con una energía de 500 KeV y dosis de $1 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 en los sistemas vítreos sintetizados y con un tratamiento térmico adecuado nanopartículas bimetálicas de Au y Ag fueron obtenidas
- La formación de NPBs de Au y Ag fueron confirmadas por espectroscopía de absorción y micrografías TEM; se observa una distribución homogénea en toda la matriz vítrea con un diámetro nominal de $\sim (8,4 \pm 2)$ nm.
- En el análisis termogravimétrico obtenido por ATD, se evidencia el efecto de la incorporación del ion Tb^{3+} reflejándose en un cambio en la estructura interna y de esta misma forma cambios en la temperatura de la transición vítrea.
- Los resultados observados en los espectros de emisión muestran un aumento en la eficiencia de las intensidades del ion Tb^{3+} en la región del visible bajo excitación de 488 nm, atribuida a la presencia de NPBs.
- El parámetro J-O Ω_2 aumentó en presencia de NPs de Au y Ag, lo que indica un mayor grado de simetría y covalencia alrededor del ion Tb^{3+} .
- Se considera interesante la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ debido a el valor óptimo del parámetro A_{JJ} ; esto nos permite predecir que los vidrios obtenidos tienen una gran emisión, correspondiente a la longitud de onda 550 nm. Los vidrios GP: AuTb y GP: AuAgTb presentan un alto incremento el valor de A_{JJ} comparado con los vidrios GP: AgTb y GP: Tb.
- Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de NP de Au y Ag mediante implantación iónica puede ser útil para aplicaciones como ganancia en aplicaciones láser.

Anexos

Cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt, para ilustrar el procedimiento se usó el Tb^{3+} como hospederos en la matriz vítrea Ge_2O-PbO .

Primero se empieza por realizar el cálculo de los parámetros de Ω_λ ; para esto es necesario el espectro de absorción que contenga las transiciones correspondientes.

La fuerza del oscilador es dada por la siguiente expresión:

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (9)$$

Donde m es la masa del electrón ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), c la velocidad de la luz ($2,9979 \times 10^8$ m/s), e la carga del electrón ($4,8063 \cdot 10^{-10}$ stc, $1 \text{ stc}^2 = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^3/\text{s}^2$), N el número de iones, y la $\int \alpha(\nu) d\nu$ está dada por la integral de la banda de transición donde α está relacionada con la sección del choque, σ ; por lo tanto, $n\alpha = N$. Se realiza cambio de unidades de variable, para espectro de absorción; de esta forma se garantiza un sistema de unidades C.G.M. utilizando la ley de Lambert Beer para absorción.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (10)$$

Donde I es la intensidad de la radiación al pasar por la muestra, I_0 es la intensidad inicial, α coeficiente de expansión y x el espesor de la muestra. Para que la coordenada Y sea expresada en el coeficiente de absorción, es necesario también debe hacerse la transformación a unidades de α con unidades de cm^{-1} .

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \rightarrow \log \frac{I_0}{I} = \alpha x \rightarrow \frac{\log \frac{I_0}{I}}{x \cdot 0,434} = \alpha \quad (11)$$

Para el espectro de absorción es necesario que la coordenada Y sea dividida por $x = 0,434$. La escala x obtenida en nm, y es transforma en coordenadas de frecuencia $\mathcal{V}(\text{s}^{-1})$, la transformación de x esta dada por:

$$\mathcal{V} = \frac{c}{\lambda} \quad (12)$$

Donde c es la velocidad de la luz y λ es el ensanchamiento de la onda.

Analizando las dimensiones de la fuerza del oscilador experimental se tiene la fuerza del oscilador experimental adimensional.

$$F_{exp} = g \frac{cm \, s^2 \, cm^3}{s \, g \, cm^3} \, cm^{-1} s^{-1}$$

Para obtener la fuerza del oscilador experimental se calcula el número del ion Tb^{3+} en ion/cm²

El paso a seguir es calcular la fuerza del oscilador calculada (F_{cal}), para cada una de las transiciones. Para llevar a cabo estos cálculos se requiere saber el índice de refracción, de la frecuencia de transición, y del número cuántico del momento angular total J del estado del fundamental del ion Tb^{3+} .

La fuerza del oscilador calculada es obtenida utilizando la siguiente expresión:

$$f_{cal} = \frac{8 \pi^2 m}{3h} \frac{v}{(2J+1)e^2 n^2} [x_{DE} S_{DE}(aJ', bJ')] \quad (9)$$

Donde $x_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$, $x_{DM} = n^3$

$$S_{DE}(aJ', bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega \lambda_{|<aJ' || U^\lambda || bJ'>|^2} \quad (10)$$

Donde los elementos de matriz U_2 , U_4 , U_6 para el ion Tb^{3+} se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Elemento de matriz para la transición del ion Tb^{3+} [32].

Transición	U2 10 ⁻³	U4 10 ⁻³	U6 10 ⁻³
⁷ F ₆ → ⁷ F ₄	90,0	515,8	265,3
⁷ F ₆ → ⁷ F ₃	-	232,3	412,6
⁷ F ₆ → ⁷ F ₂	-	48,18	469,4
⁷ F ₆ → ⁷ F ₁	-	-	376,1
⁷ F ₆ → ⁷ F ₀	-	-	144,2
⁷ F ₆ → ⁵ D ₄	2,061	0,795	1,310
⁷ F ₆ → ⁵ D ₃	-	0,228	1,421
⁷ F ₆ → ⁵ G ₆	2,314	4,543	11,84
⁷ F ₆ → ⁵ L ₁₀	-	0,363	59,20
⁷ F ₆ → ⁵ G ₅	1,608	1,866	13,53

Análisis dimensional

A partir de un análisis dimensional, se concluyen parámetros Ω_λ en unidades de cm², teniendo estos datos se obtiene una matriz y ésta se diagonaliza a través del método de mínimo cuadrados. Para analizar los parámetros espectroscópicos como: probabilidad de transición, tiempo de vida radiativo y razón de ramificación. Se utiliza el espectro de emisión que contenga las mismas transiciones.

La probabilidad de transición tiene la siguiente expresión:

$$A = \frac{64 \pi^4 E^3}{3(2J+1)hc^3} [x_{DE} S_{DE}(aJ', bJ')] \quad (12)$$

Después se puede acceder a calcular el tiempo de vida radiativo, que está dada por la siguiente ecuación.

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(aJ; bJ')} \quad (13)$$

Donde el denominador es la sumatoria de todas las probabilidades de transición de todos niveles abajo del nivel emisor.

Referencias

- [1] A. Polman and F. C. J. M. van Veggel, "Broadband sensitizers for erbium-doped planar optical amplifiers: review," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 21, no. 5, p. 871, 2004, doi: 10.1364/josab.21.000871.
- [2] D. D. E. Ciencias, E. Y. Naturales, S. Dopados, C. O. N. Eu, and Y. C. O. N. Adición, "Departamento de Física," 2019.
- [3] H. Hao, H. Lu, G. Ao, Y. Song, Y. Wang, and X. Zhang, "Enhanced green emissions of Er(3+) /Yb(3+) co-doped Gd(2) (MoO(4))₃ by co-excited up-conversion processes.," *Luminescence*, vol. 33, no. 1, pp. 4–9, Feb. 2018, doi: 10.1002/bio.3364.
- [4] S. Q. Mawlud, "A comparative enhancement of Au and Ag NPs role on radiative properties in Sm³⁺ doped zinc-sodium tellurite glass: Judd-Ofelt parameter," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 209, pp. 78–84, 2019, doi: 10.1016/j.saa.2018.10.032.
- [5] Maiti and Bidinger, "濟無No Title No Title," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 1981.
- [6] D. T. Khan *et al.*, "Study on luminescent properties of Tb³⁺ and Sm³⁺ co-doped CaSiO₃ phosphors for white light emitting diodes," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab5ab8.
- [7] D. Con, "Índice," 2019.
- [8] P. Emmanuel, "Secretaría General de Posgrado y Educación Continua," 2010.
- [9] J. M. F. Navarro, *El vidrio*, vol. 6. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [10] I. D. E. Vicente, "Estudio de los mecanismos de nucleación y cristalización en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias," *Tesis*, p. 244, 1992.
- [11] E. Gutiérrez Padilla, "Formulación de vidrio sodo - cálcicos con bajo contenido de óxido de magnesio y estudio de propiedades físicas para su aplicación en procesos de prensa y sople - prensa," p. 178, 2014.
- [12] F. R. M. Ii, "С. Однако Такой Нетермостабильный Фермент Не Удовлетворяет Жестким Требованиям (80- 100," p. 100.
- [13] L. O. S. V. Generalidades and C. G. D. E. L. O. S. Vidrios, "Capitulo 1 los vidrios. generalidades 1.1."
- [14] M. Inoue and I. Hirasawa, "The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on CaSO₄·2H₂O," *J. Cryst. Growth*, vol. 380, pp. 169–175, 2013, doi:

- 10.1016/j.jcrysgro.2013.06.017.
- [15] D. R. Cassar, A. C. P. L. F. de Carvalho, and E. D. Zanotto, "Predicting glass transition temperatures using neural networks," *Acta Mater.*, vol. 159, no. August, pp. 249–256, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.08.022.
- [16] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, and A. I. Popov, "Transparent oxyfluoride glass ceramics," *J. Fluor. Chem.*, vol. 172, pp. 22–50, 2015, doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
- [17] T. Masuko, "Structures and properties of polyorganophosphazenes.," *Kobunshi*, vol. 34, no. 11, pp. 932–935, 1985, doi: 10.1295/kobunshi.34.932.
- [18] "Arturo Gamonal Ruiz-Crespo," 2015.
- [19] K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bunzli, and V. K. Pecharsky, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths: optical spectroscopy*. Elsevier, 2011.
- [20] D. L. Fay, "濟無No Title No Title No Title," *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., pp. 1–62, 1967.
- [21] D. Talavera, "Láseres basados en fibras dopadas con Tm³⁺ y Ho³⁺ para emisión en azul e infrarrojo," p. Tese Doutoral, 2006.
- [22] A. D. E. Fibras, Ó. Dopadas, and C. O. N. Er, "Aplicación de fibras ópticas dopadas con er³⁺ para medición de temperatura," pp. 2–110.
- [23] P. Porcher, R. Sáez Puche, P. Maestro, and C. Cascales, "Tierras raras: materiales avanzados," *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, no. 4. pp. 11–26, 2000.
- [24] Boruc, Z., et al. "Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals." *Journal of alloys and compounds* 532 (2012): 92-97.
- [25] A. P. Soares, "濟無No Title No Title," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [26] R. Pedrós and D. Mas, "DEMO 67 Descripción Comentarios y sugerencias Advertencias," no. 2.
- [27] F. Xia *et al.*, "Fast and intense green emission of Tb³⁺ in borosilicate glass modified by Cu⁺," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1038/srep15387.
- [28] J. Perez, "Difracción de rayos X. Introducción," *Univ. Politec. Cart.*, pp. 8–11, 2012.
- [29] "3 2 2 5.," 2016.
- [30] J. E. Alfonso and D. E. Corredor, "Teoría Básica de Microscopía Electrónica de Transmisión," pp. 1–106, 2010.

- [31] E. E.- Standard, "Chapter 6 An Introduction to Spectrometric Methods," pp. 1–23, 2018.
- [32] P. Loiko *et al.*, "Judd-Ofelt modelling and stimulated-emission cross-sections for Tb³⁺ ions in monoclinic KYb(WO₄)₂ crystal," *J. Lumin.*, vol. 190, no. May, pp. 37–44, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.05.031.
- [33] S. A. Shah *et al.*, "Synthesis of Au doped Ag nanoclusters and the doping effect of Au atoms on their physical and optical properties," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab5bde.