

Propiedades termo-ópticas y procesos de transferencia de energía en vidrios con Erblio preparados vía sol-gel

Joel Medina Monares , Keren-Hapuc Gutiérrez Acosta, Alberto Duarte Moller,
Alejandro Apolinar Iribe, Mario Enrique Álvarez R
Departamento de Física. Universidad de Sonora (UNISON)
Apdo. Postal 1621, CP. 83000, Hermosillo, Sonora, México

Santos Jesús Castillo
Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora
Apdo. Postal 5-088, CP. 83000, Hermosillo, Sonora, México
(Recibido: 7 de diciembre de 2006; Aceptado: 10 de septiembre de 2007)

Se presenta un estudio de las propiedades ópticas de matrices vítreas con impurezas de erbio trivalente, que fueron sintetizadas mediante la técnica sol-gel. Los experimentos de absorción óptica, de emisión y de excitación se realizaron a temperatura ambiente en el intervalo de 300 a 1000 nm. Se identifica y discute la existencia de un proceso de transferencia de energía radiativa entre la red \rightarrow Er³⁺ y las características de termo-ópticas bajo la condición resonante a la absorción del ion Er³⁺, para diferentes concentraciones de erbio. Se observó el efecto de Lente Térmica, misma que fue analizada en términos de un modelo teórico sencillo que permite explicar los resultados experimentales.

Palabras clave: Silica; sol-gel; Absorción óptica y fotoluminiscencia; Técnica de lente térmica

We present a study of the optical properties of glass matrices with Erbium trivalent impurities, which were synthesized by Sol-Gel technology. The experiments of optical absorption, emission and excitation were carried out at room temperature between range 300 to 1000 nm. It identifies and discusses the existence of a radiative energy transfer process between the network and the Er³⁺ ions. It also presents the characteristics of thermo-optic on condition of resonant absorption of the ion Er³⁺, for different concentrations of Erbium. The effect of Thermal Lens noticed is discussed in terms of theoretical model.

Keywords: Silica; Sol-gel; Optical absorption and photoluminescence; Thermal lensing

1. Introducción

En los últimos años la técnica de síntesis sol-gel ha atraído la atención de investigadores debido a la ventaja que posee sobre las técnicas tradicionales de preparación de materiales de estado sólido, las cuales involucran generalmente procesos a alta temperatura [1]. El proceso Sol-Gel es una técnica de bajo costo que utiliza bajas temperaturas y vía húmeda a través de reacciones químicas que permite obtener sólidos inorgánicos, cerámicos y vítreos con un alto grado de homogeneidad. Además ofrece un alto grado de flexibilidad en la composición de la matriz vítrea y de sus impurificaciones [2-3]

Los vidrios de Erblio con nuevas propiedades ópticas son útiles para aplicaciones en dispositivos ópticos. El interés por el estudio de las matrices vítreas sol-gel radica en sus diversas características ópticas que presentan y muy particularmente de la luminiscencia [2-5]. Cuando un material es expuesto a una fuente de luz láser de alta potencia, efectos adicionales a la fluorescencia pueden ocurrir, entre los que se encuentra el calentamiento local debido a la absorción de la radiación que incide sobre la matriz, produciendo un cambio local de su índice de refracción conocido como Efecto de lente térmica. Debido a la importancia y sus aplicaciones en el campo de la óptica no lineal, dispositivos de guías de onda, sensores ópticos, láseres, etc., dicho efecto ha sido estudiado en un gran número de vidrios ópticos. [6-11].

En este trabajo presentamos los resultados del estudio de las propiedades espectroscópicas y termo-ópticas de vidrios sol-gel con impurezas de erbio trivalentes en diferentes concentraciones, y se explica los resultados experimentales del efecto de lente térmica observada con un modelo teórico sencillo.

2. Síntesis de las muestras y desarrollo experimental

2.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras sol-gel se realizaron mezclando Tetraetilortosilicato (TEOS), etanol y una solución acuosa de iones de erbio (+3), con una razón molar de 1:1:1, respectivamente. Esta mezcla final fue utilizada como solución precursora para preparar las matrices de SiO₂ impurificadas con iones de erbio. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en la presencia de catalizadores ácidos o bases mediante reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas [12] y con este propósito se le agregaron unas gotas de ácido clorhídrico o nítrico, dependiendo de la fuente de iones utilizada. Posteriormente la mezcla fue colocada en pequeños recipientes, ya que en la gelación la viscosidad se incrementa de manera notable, para formar los monolitos mediante secado a temperatura ambiente.

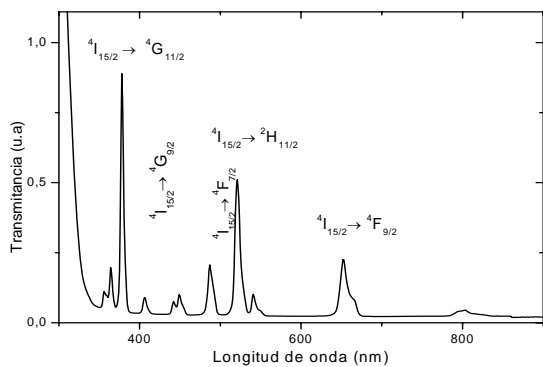


Figura 1. Espectro de absorción óptica en una muestra de vidrio sol-gel SiO₂:Er 3+ (5%).

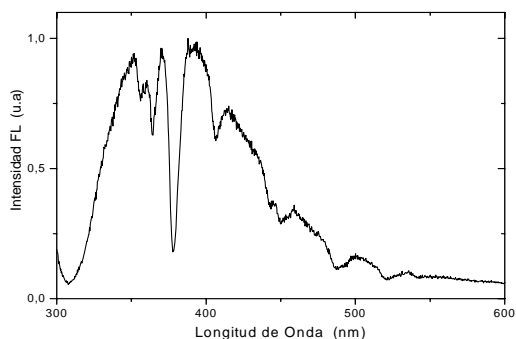


Figura 2. Espectro de emisión de SiO₂:Er3+ (5%) excitando en 280 nm.

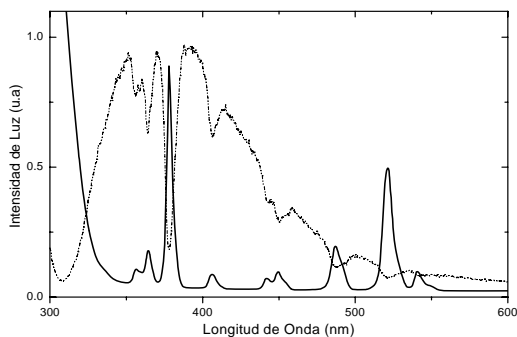


Figura 3. Comparación del espectro de absorción con la emisión observada al excitar en 280 nm.

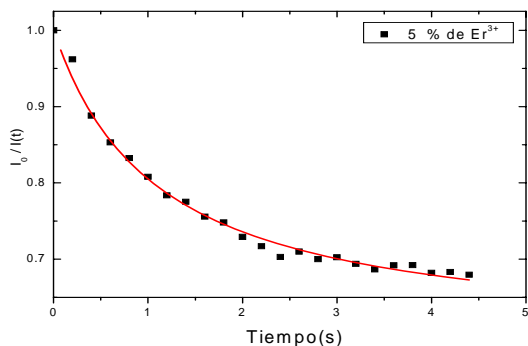


Figura 4. Evolución temporal de la intensidad I(t) del centro del haz de prueba transmitido en la muestra de SiO₂: Er3+ (5%) bajo excitación resonante a 488 nm y una potencia de 70mW.

Las cantidades de Er(NO₃)₃ · 5H₂O y TEOS fueron ajustadas para obtener las composiciones SiO₂:Er³⁺ (1 % y 5 %). Las muestras se prepararon con los porcentajes mencionados a presión y temperatura ambiente, lo que permite concluir que no hay pérdida de átomos de Si ni de Er, es decir, el porcentaje relativo en las muestras permanece constante. El material obtenido después de 150 horas de secado es un vidrio rosado ópticamente transparente y homogéneo, cuyo volumen representa aproximadamente el 10% del volumen de la solución líquida inicial.

2.2 Espectroscopía experimental

Las mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia (FL), fueron llevadas a cabo usando un espectrofotómetro UV-VIS marca Perkin Elmer lambda 9 y un fluorómetro Fluorolog Marca Jobin Yvon.

Para el estudio del efecto de autoenfocamiento se utilizó el arreglo experimental similar al usado por Durville y Powell [7]. El montaje está formado por un láser de Argón multilinea, marca Melles Griot, modelo 35 LAP 431-220, con selector de longitud de onda y potencia, que se usó como fuente de excitación, y que se utilizó para realizar experimentos en y fuera de resonancia con transiciones electrónicas con los iones del Er. El láser de He-Ne ($\lambda = 633$ nm, Marca Melles Griot) fue utilizado como haz de prueba para detectar los cambios en el índice de refracción inducidos por el haz de excitación, mismo que fue atenuado con un filtro de densidad neutra, con el propósito de que no produzca ninguna perturbación al índice de refracción. El haz de excitación y el de prueba fueron colimados y enfocados dentro de la muestra por medio de una lente de 10 cm de longitud focal y separados por medio de un filtro interferencial. Posteriormente la intensidad del centro del haz de prueba fue detectado por medio de un fotomultiplicador marca Hamamatsu R943-03. La señal fue procesada mediante un promediador Boxcar marca EGG 6Par y registrada mediante una graficadora. El espesor de la muestra fue de 2.6 mm.

3. Resultados y discusión:

Se realizó la caracterización de las muestras obteniendo los espectros de absorción óptica, emisión y excitación, en el rango de 300 a 1000 nm. La figura 1 presenta el espectro de absorción de una muestra de SiO₂ Er³⁺ con 5% de erbio, donde se observan varias bandas angostas las cuales se asocian a las transiciones del estado base ⁴I_{15/2} a los diferentes estados excitados de la configuración 4f¹² del ion Er³⁺ [13].

En la Figura 2 se muestra el espectro normalizado característico de la fotoluminiscencia cuando es excitada en la región UV ($\lambda = 280$ nm). Se observa que la emisión consiste de una banda ancha con estructura y abarca desde los 320 a 545 nm. Bajo las mismas condiciones de excitación, estos resultados ya han sido previamente reportados para el tetraetilortosilicato (TEOS) y en vidrios

Tabla 1.

Muestra	α (cm ⁻¹)	τ_c (s)	θ
1 % (mol) Er ³⁺	11.7535	11.7535	0.4353
5 % (mol)Er ³⁺	2.4858	2.4858	0.4610

sol-gel puros [14,15] una banda de emisión ancha y localizada en la misma región del espectro electromagnético, pero sin estructura alguna. Para determinar el origen de la estructura de la emisión, se comparó el espectro de absorción con el de fotoluminiscencia excitando en 280 nm y el resultado se presenta en la figura 3. Puede observarse la buena correlación que existe entre los máximos de absorción de los iones de erbio con los mínimos de la emisión intrínseca de la matriz vítrea y viceversa, este resultado es indicativo de que un proceso de transferencia de energía radiativa entre la matriz vítrea y los iones de erbio presentes en las muestra.

Por otra parte, no se detecto emisión alguna al excitar de manera resonante en las diferentes bandas de absorción del Er³⁺ en la región 300 – 1000 nm por lo que se infiere que existe un proceso de interacción no radiativo entre los iones de Er³⁺ y la red vítrea y/o posiblemente con los residuos de la síntesis del material. Las implicaciones de este resultado en las propiedades termo-ópticas se discutirán más adelante.

Para el estudio de los efectos ópticos auto-inducidos se utilizó como haz de excitación la línea láser de $\lambda = 488$ nm, la cual es resonante a la absorción del erbio, utilizándose un láser de He-Ne atenuado como haz de prueba para detectar cambios en el índice de refracción. Cuando la muestra es colocada justo después del foco y el haz de excitación es puesto en operación, se observó una expansión del haz de prueba transmitido. Esto indica que el haz de excitación provoca que la muestra actúe como una lente negativa [16, 17]. En la figura 4 se presenta los resultados típicos para la evolución temporal de la intensidad del centro del haz transmitido.

La modificación de índices de refracción inducidos por luz láser pueden ser asociados a varios tipos de mecanismos, por ejemplo: Lente Térmica (LT) [18] o efecto Kerr, entre otros [19].

Por otra parte las características generales y las respuestas temporales observadas durante la primera etapa, en nuestros experimentos indican que le efecto de LT es el mecanismo dominante causante de los cambios de índice de refracción inducidos por luz láser, que ocurren en nuestras muestras utilizando potencias moderadas ($10^2 - 10^3$ Wcm⁻²).

Durante la excitación láser, la temperatura varía sobre la sección transversal de la muestra donde incide el haz, debido a la absorción de radiación por parte del material, valor finito de la conductividad térmica del material y a la no-uniformidad del haz de bombeo. Cuando ocurre un cambio en la temperatura en el material este provoca un cambio en el índice de refracción.

Para nuestra configuración experimental, el cambio relativo de la intensidad del centro del haz de prueba transmitido durante la primera etapa, puede ser determinado en términos del análisis de rayos utilizando las matrices de transferencia, bajo la aproximación de un haz gaussiano. Las consideraciones teóricas para este análisis han sido desarrolladas por Durville, et.al [7] y St John, et.al [8] y la razón de $I_0 / I(t)$ esta dada por la siguiente ecuación:

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

donde: I_0 es intensidad inicial del haz de prueba, $\tau_c = (\omega^2 / 4D)$, ω es radio del haz de excitación dentro de la muestra, D es el coeficiente de difusión térmica del material (cm²-seg⁻¹) y es igual a $D = k/\rho C_p$, donde k es la conductividad térmica en unidades de cal-cm-seg-C. El parámetro θ es adimensional y puede ser considerado como una medida del fenómeno de autoenfocamiento [17].

Los resultados experimentales pueden ser ajustados a esta ecuación manteniendo como parámetros de ajuste a ω y τ_c . La figura 4 muestra un ajuste para los datos experimentales. Una buena concordancia es obtenida entre la teoría y los resultados experimentales, lo que indica que el mecanismo principal es el efecto de Lente térmica, el cual se ve favorecido por procesos de decaimiento no radiativos de los iones de erbio. Los valores de los parámetros de ajuste para las diferentes concentraciones de erbio, son mostrados en la tabla I.

Puede observarse que los parámetros termo-ópticos muestran una dependencia en la concentración erbio, la cual puede ser explicada en el siguiente contexto: dado que la potencia del haz de excitación (488 nm) permanece constante para las muestras vítreas contaminadas con de 1 % y 5 % de erbio, la variación de parámetro θ puede asociarse a la concentración de Er. Al excitar con luz de 488 nm, los iones de erbio presentan transiciones del estado base $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, sin embargo dado que no se observa emisión alguna, los iones de Er³⁺, regresan al estado base mediante transiciones no radiativas. La conversión de energía electromagnética a la energía térmica es mediante transiciones no radiativas. En este sentido se ha reportado en la literatura que impurezas de Lantánidos trivalentes en matrices vítreas, pueden presentar transiciones no radiativas multifónicas de alta energía hacia le estado base [20,21]. Como la difusión térmica en los vidrios de óxidos es típicamente lento, los fonones generados en los procesos no radiativos permanecen localizados, mientras se crean un nivel alto de energía vibracional alrededor de cada ion de Tierras Raras. Esto puede producir un incremento local de temperatura favoreciendo el efecto de Lente Térmica.

4. Conclusiones

Se estudiaron las propiedades luminiscentes y termo-ópticas de matrices sol-gel de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ en el rango UV – IR. Se determinó la existencia de un proceso de transferencia de energía radiativo red \rightarrow Erbio, efecto que hasta donde conocemos no ha sido reportado previamente y se obtuvo evidencia de la presencia de una interacción no radiativa Er \rightarrow red que inhibe las propiedades luminiscentes de los iones de Er^{3+} . Los resultados de las propiedades termo-ópticas (parámetros τ y θ) muestran que el efecto de lente térmica depende de la concentración de erbio en las muestras.

Referencias

- [1] R. Reisfeld, T. Saraidarov. *Optical Materials* **28**, 64 (2006).
- [2] L. Lucas, M. Chanthasinh, M Poulain, P. Brun. *MJ Weber. J.Non-Cryst. Solids* **27**, 273(1978).
- [3] Y. Zhou, S. S. Wang, H. L. Liu, Y. L. Lam, Y. C. Chan, and C. H. Kam, *EEE J.* **8**, 109(1996)
- [4] L. Lee and D. S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 615(1994)
- [5] S. Biswal, S. P. O'Connor and S. R. Bowman, *Appl. Opt.* **44**, 3093 (2005)
- [6] E.A. Falcao, A. Steimacher, A.N. Medina, J.R.D. Perreira, A.C. Bento, M.L. Baesso, C.M.R. Remédios and J.M. Sasaki. *J. Phys. IV France*, **125**, 391(2005)
- [7] F.M. Durville and R.C.Powell. *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 1934(1987)
- [8] W.D. St. John, B. Taheri, J.P. Wicksted and R. C. Powell. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 610(1992)
- [9] S. Taminuizu, T. Suzuki, M. Shiiki, C. Okazaki, **LS-9**, Ithaca, NY, USA, 393 (2001)
- [10] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, and L. C. M. Mirandaa, J. A. Sampaio and T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra, *J. Appl Phys.* **85**, 8112(1999)
- [11] Silva KC, Sakai OA, Steimacher A, et al.,*J. of Appl.Phys* **102** (7): 073507 (2007)
- [12] J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles, F. Ruiz, J. R. Martínez, *Superficies y Vacío*, **11**, 1(2000)
- [13] R. Sosa Fonseca, M. Flores, R. Rodríguez T., J. Hernández and A. Muñoz F., *Journal of Luminescence*, **93**, 327(2001)
- [14] M. Shafer, V. Casta Ro, W. Krokow, R. Figat and G. Ruben, *Mater Rex Sot. Symp. Procc.*, **73**, 331(1986)
- [15] J. Garcia M., M.A. Mondragón, C. Tellez S., A. Camper, V.M. Castaiao, *Mat.s Chem. and Phy.* **41**, 1 S-17(1995)
- [16] C. Hu, J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, 72(1973)
- [17] Jun Lin, K. Baerner, *Matt. Letters* **46** (2000) 86
- [18] J.P. Gordon, R.C. Leitte, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36**, 3, (1965).
- [19] A Feldman, D. Horowitz and R. Wexler, *IEEE J. QUANUM Electron. QE-9*, 1054 (1973)
- [20] F. Durville, E.G. Behrens and RC Powell, *Phys. Phys. B* **34**, 4213(1986)
- [21] E.G. Behrens, R.C. Powell, D.H. Blackburn and D.C. Cranmer, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 6083.