

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE VIDRIOS FLUOROINDATOS DOPADOS CON Sm^{3+}

Herrera A.¹, Flórez A.², Rueda P J.E.¹

¹ Departamento de Física,
Grupo Optica Moderna, Universidad de Pamplona, Colombia, A.A. 1046,
alvarocarrillo@unipamplona.edu.co
jruedap2003@unipamplona.edu.co

² Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos, UIS, Colombia
aflorez@uis.edu.co

Recibido Enero 24 de 2006

Aceptado Abril 26 de 2006

RESUMEN

En este trabajo se prepararon, en una cámara seca, vidrios fluoroindatos con la siguiente composición: $(40-x)\text{In}-20\text{Sr}-16\text{Ba}-20\text{Zn}-2\text{Gd}-2\text{Na}-x\text{M}$, con $x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4$ y 5 mol % de Sm^{3+} . A cada muestra se le determinó el espectro de absorción a temperatura ambiente, la densidad, el índice de refracción y el camino óptico. Se calcularon los parámetros espectroscópicos característicos: tiempo de vida media de emisión, probabilidad de transición entre multipletes, sección transversal para la emisión estimulada y la probabilidad de decaimiento no radiativo.

PALABRAS CLAVES

Vidrios fluoroindatos, índice de refracción, multipletes.

ABSTRACT

In this work Fluoridated glasses were prepared in a dry chamber. The absorption spectrum at room temperature was determined with each sample for density, the refractive index and the optical aspect. The characteristic spectroscopic parameters calculated showed an average lifetime emission with the probability of transition between multiplets and transversal sections for the stimulated emission and the probability of non-radioactive decay.

KEY WORDS:

Fluoridated glasses, Refractive index, multiplets.

INTRODUCCIÓN

Los vidrios dopados con iones tierras raras han venido surgiendo en las últimas décadas por tener múltiples aplicaciones tecnológicas especialmente en dispositivos láser y fibra óptica (De Souza, 1999), y en este sentido, se busca obtener vidrios con características ópticas, térmicas y mecánicas (Reisfeld, 1977) apropiadas para tales aplicaciones. Los vidrios fluoruros de metales pesados, los fluorindatos (Messaddeq, 1992) han venido emergiendo como buenos candidatos para aplicaciones en láseres de estado sólido, sensores, entre otras, debido a su amplia transmitancia espectral, que se extiende desde la región del infrarrojo hasta el ultravioleta, además, presentan un baja energía fonónica, del orden de 510 cm^{-1} , comparada con los vidrios de sílica que son del orden de 1100 cm^{-1} .

El espectro del ion Sm^{+3} ha sido estudiado en cristales y diferentes matrices vítreas (Sharma, 2005; Lin, 2002; Mahato, 2003; Judd, 1962). Tentativas han sido hechas para resolver la estructura hiperfina de algunas de las líneas espectrales de este ion en diferentes matrices (Judd, 1962). También es conocido que las matrices basadas en metales pesados realza la producción fluorescente de la tierra rara debido a su baja energía fonónica (Carnall, 1987).

En este trabajo, presentamos los resultados del crecimiento y caracterización óptica de vidrios fluorindatos con diferentes concentraciones del ion Sm^{+3} ; se determinaron los espectros de absorción de este ion y fueron analizados por la teoría de Judd-Ofelt (Saisudha, 1996). Por otro lado, se calculó la fuerza de oscilador experimental f_{Exp} y la teórica f_{cal} , y los parámetros espectroscópicos probabilidad de transición $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempo de vida radiactivo τ_R , la sección transversal de emisión ρ_p y la probabilidad de decaimiento no radiactivo W_{NR} ; así, se obtuvieron las características más importantes de las

diferentes transiciones involucradas.

EXPERIMENTAL

La composición química de los vidrios fluorindatos con diferentes concentraciones de Sm^{+3} en el presente trabajo de investigación es la siguiente:

$(40-x)\text{InF}_3-20\text{SrF}_2-16\text{BaF}_2-20\text{ZnF}_2-2\text{GdF}_3-2\text{NaF}-x\text{M}$, donde M es el ion Sm^{+3} , para las concentraciones 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0 mol%. El proceso de la elaboración fue realizado a través de varias etapas; pesaje, fluoración, fusión, vertido, recosido y pulido. El pesaje de los reactivos fue hecho a través de una balanza analítica, Mettler Toledo AB204, la fluoración se realizó agregando NH_4FHF en exceso, este proceso se hizo debido a que estas muestras fueran realizadas con óxidos de In, Gd, y Sm. La fusión fue hecha con cámaras secas, con atmósfera controlada, evitando así la humedad y otros contaminantes. Fue calculada la densidad usando una balanza electrónica Mettler Toledo, modelo AB204, utilizando el principio de Arquímedes. También fue calculado el índice de refracción medido con un refractómetro Abbe 3L. Los espectros de absorción para las diferentes concentraciones fue obtenido a través de un espectrofotómetro Cary 17D para los rangos entre 300 y 2200 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de absorción en vidrios fluorindatos, dopados con las concentraciones 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 4.0%, y 5.0% del ion Sm^{3+} a temperatura ambiente, se muestra en la figura 1. Fueron identificadas diez bandas, y han sido asignadas comparando sus posiciones con los esquemas de niveles de energía de $\text{LaF}_3:\text{Sm}^{+3}$, publicado por Carnall y otros (Saisudha, 1996). Todas las transiciones en el espectro de absorción del Sm^{+3} comienzan desde el estado base ${}^6\text{H}_{5/2}$ hacia los estados excitados. Los parámetros

de intensidad derivados de la teoría de Judd-Ofelt, Ω_t son contribuciones de la fuerza de oscilador experimental y se obtuvieron a través del método de ajuste de mínimos cuadrados.

Las medidas y cálculos de la fuerza de oscilador de los vidrios fluorindatos dopados con el ion Sm^{+3} , para las diez bandas

observadas en la concentración 2.5 mol%, se muestran en la Tabla 1.

El problema posiblemente se debe al hecho de que exista transferencia de carga entre los estados $4f$ y $4f^{N-1}$ ya que los desdoblamientos de los niveles $4f$ en esta región son muy cercanos, y por lo tanto, la diferencia de energía entre éstas configuraciones son

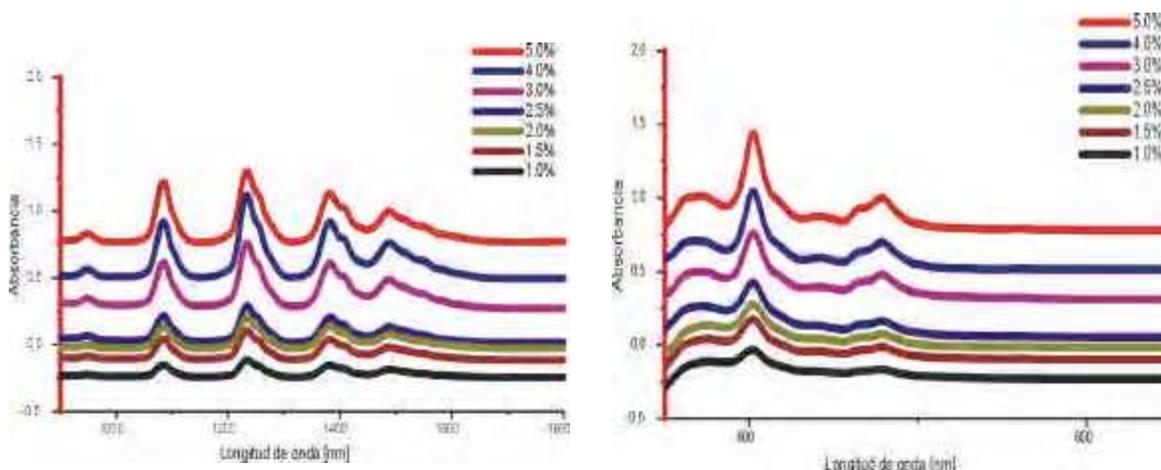


Fig 1. Espectro de absorción del ion Sm^{+3} en vidrios fluorindatos para diferentes concentraciones.

Tabla 1. Energía, fuerza de oscilador f_{exp} y f_{cal} del ion Sm^{+3} en vidrios fluorindatos

Absorción desde $^6H_{5/2}$	Energía [cm^{-1}]	$f_{exp} (*10^{-5})$	$f_{cal} (*10^{-5})$
$^4F_{5/2}, ^4K_{13/2}, ^4L_{11/2}, ^6P_{7/2}$ $^4D_{1/2}, ^4G_{11/2}, ^4L_{15/2}, ^4F_{9/2}$	27207	6.57	0.04
$(^6P^4P)_{5/2}, ^4L_{13/2}, ^6P_{3/2}$ $^4K_{11/2}, ^4L_{15/2}, ^4G_{11/2}$	24752	11.49	0.08
$^4F_{5/2}, ^4M_{17/2}, ^4G_{9/2}, ^4I_{15/2}$	22850	0.28	0.08
$^4G_{7/2}, ^4I_{9/2}, ^4M_{15/2}, ^4I_{11/2},$ $^4I_{13/2}$	20996	3.95	0.23
$^4G_{5/2}$	17924	0.06	0.01
$^6F_{11/2}$	10517	0.43	0.56
$^6F_{9/2}$	9136	3.15	3.40
$^6F_{7/2}$	7900	4.35	4.65
$^6F_{5/2}$	7131	2.14	2.04
$^6F_{3/2}$	6641	1.21	1.23

Tabla 2. Energía, fuerza de oscilador experimental y calculada del ion Sm^{+3} en vidrios fluorindatos para "bajas energías"

Absorción desde $^6H_{5/2}$	Energía [cm^{-1}]	$f_{exp} *10^{-5}$	$f_{cal} *10^{-5}$
$^6F_{11/2}$	10548	0.43	0.51
$^6F_{9/2}$	9211	3.15	3.11
$^6F_{7/2}$	8065	4.35	4.38
$^6F_{5/2}$	7211	2.14	2.13
$^6F_{3/2}$	6642	1.21	1.22

razonablemente grandes, lo que da lugar, a que la teoría de Judo-Ofelt no sea aplicable a esta región de "altas energías" (Lin, 2002). Para corroborar este hecho, se hizo el ajuste para esta región, encontrándose que el parámetro de intensidad Ω_λ es negativo (-0.0002×10^{-20}).

Este resultado está en contradicción de la definición de los parámetros Ω_λ . Esto también ha sido verificado para el ion Sm^{+3} dopado en matrices vítreas, por lo tanto los Ω_λ son obtenidos de las bandas de absorción en la región de "baja energía", Tabla 2. El rms para este ajuste fue de 0.06×10^{-6} . Los parámetros de intensidad Ω_λ son importantes para el estudio de la estructura y propiedades de transición de los iones tierras raras. Los valores calculados de Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 para el Sm^{+3} en vidrios fluorindatos son: 1.36×10^{-20} , 4.13×10^{-20} , y 3.83×10^{-20} .

En vidrios dopados con Sm^{+3} , el parámetro Ω_2 esta asociado con la simetría del campo ligante en el sitio ocupado por este ion (Florez, 1997), para verificar lo anteriormente mencionado, hicimos un estudio comparativo de los Ω_2 del ion Sm^{+3} en diferentes matrices. En la tabla 3 podemos observar que el valor de Ω_2 del ion Sm^{+3} en este trabajo es pequeño comparado con los vidrios boratos, fosfatos, fluorofosfatos, ZBLAN, y ZBLAN, pero más grande que el cristal LaF_3 . Este comportamiento sugiere que la

Tabla 3. Parámetros de intensidad Ω_2 en diferentes matrices

Matriz	Ω_2
Boratos	6,36
Fosfatos	4,31
Fluorofosfato	2,18
ZBLAN	2,06
Fluoroboratos	1,55
Fluorindatos*	1,36
LaF_3	1

simetría del sitio ocupado por el ion Sm^{+3} en vidrios fluorindatos es grande comparados con los demás vidrios y bajo con el cristal, indicando que las mezclas de las configuraciones electrónicas de paridad opuesta es pequeña, que es la responsable de las intensidades espectrales.

CONCLUSIONES

Para el ion Sm^{+3} solo se estudio las transiciones de bajas energías, debido a que el modelo Judd-Ofelt no explica el rango de altas energías. Observando la fuerza de oscilador experimental notamos que algunas líneas espectrales no son del orden de 10^{-6} , mas evidente se observa para la ${}^4G_{5/2}$, que tiene magnitud del orden de 10^{-8} , siendo esta transición cuadropolar eléctrica y no una intensidad dipolar eléctrica forzada. Debido a los inconvenientes anteriormente mencionados fue necesario realizar un ajuste adecuado para realizar la caracterización óptica del ion Sm^{+3} , siendo la concentración 2.5 mol% en la región infrarroja comprendida entre 10548 cm^{-1} y 6642 cm^{-1} , la que mejor se ajustó.

Las transiciones ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ y ${}^6F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ son las que mejores características presentan para una emisión láser. Teniendo en cuenta que el tiempo de vida en la línea espectral ${}^4G_{5/2}$ es muy grande (86,595 ms) en estos vidrios fluorindatos, comparado con el de otras matrices vítreas, estimamos la existencia de un posible estado metaestable cuando es codopado con otros iones, primordialmente con el Eu^{+3} .

Por otro lado, se hizo un estudio comparativo del parámetro Ω_2 del ion Sm^{+3} en diferentes matrices, de donde se deduce que este parámetro tiene un comportamiento que corresponde con la simetría del sitio ocupado por este ion.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio del Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos, de la Universidad Industrial de Santander.

Tabla 4. Parámetros espectroscópicos

Transición	ΔE [cm^{-1}]	A_{JJ} [s^{-1}]	β_{JJ}	τ_R [ms]	ρ_P [10^{-20}cm^2]	W_{NR} [s^{-1}]	Tiempo de vida [ms]
${}^6F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	6605	119,241	1,0000	8,4	0,41	$8,77 \times 10^{-5}$	8,39
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	569	0,081	0,0005		0,00035	$9,4 \times 10^5$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	7175	163,318	0,9995	6,1	0,71	$5,16 \times 10^{-6}$	0
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	854	0,380	0,0012		0,0011	$2,28 \times 10^8$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	1423	1,760	0,0055		0,0052	$1,35 \times 10^7$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	8029	316,196	0,9933	3,1	0,93	$7,39 \times 10^{-8}$	0
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	1146	0,457	0,0019		0,0012	$5,34 \times 10^7$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	2000	2,431	0,0100		0,0066	$7,65 \times 10^5$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	2569	5,152	0,0212		0,014	$4,52 \times 10^4$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	9175	234,702	0,9669	4,1	0,64	$2,48 \times 10^{-10}$	0
${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	1337	0,104	0,0019		0,00021	$2,07 \times 10^7$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	2483	0,667	0,0120		0,0013	$6,94 \times 10^4$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	3337	1,620	0,0291		0,0032	995	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	3906	2,598	0,0467		0,0052	58,8	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	10512	50,642	0,9103	18	0,1	$3,23 \times 10^{-13}$	0
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	7223	0,433	0,0375		0,0004	$4,06 \times 10^{-6}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	8560	0,720	0,0625		0,00067	$5,28 \times 10^{-9}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	9706	1,049	0,0911		0,00098	$1,77 \times 10^{-11}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	10560	1,355	0,1177		0,0013	$2,54 \times 10^{-13}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	11129	1,584	0,1376		0,0014	$1,50 \times 10^{-14}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	17735	6,407	0,5564	87	0,006	$8,24 \times 10^{-29}$	86,595
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$	3171	0,240	0,0016		0,00003	2270	
$\rightarrow {}^6F_{11/2}$	10394	8,428	0,0573		0,0015	$5,80 \times 10^{-13}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	11731	12,145	0,0825		0,0017	$7,54 \times 10^{-16}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	12877	16,065	0,1092		0,0022	$2,53 \times 10^{-18}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	13731	19,489	0,1325		0,0027	$3,63 \times 10^{-20}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	14300	22,002	0,1496		0,003	$2,14 \times 10^{-21}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	20906	68,752	0,4673	6,8	0,0094	$1,18 \times 10^{-35}$	0,4141
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1632	0,014	0,0002		0,000002	$4,77 \times 10^6$	
$\rightarrow {}^4G_{5/2}$	4807	0,363	0,0045		0,00007	0,67	
$\rightarrow {}^6F_{11/2}$	12030	0,569	0,0070		0,00011	$1,70 \times 10^{-16}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	13367	7,809	0,0960		0,0015	$2,22 \times 10^{-19}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	14513	9,993	0,1229		0,002	$7,44 \times 10^{-22}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	15367	11,867	0,1460	12,3	0,0023	$1,07 \times 10^{-23}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	15936	13,234	0,1628		0,0025	$6,30 \times 10^{-25}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	22542	37,456	0,4607	12,3	0,0074	$3,46 \times 10^{-39}$	0,0002
$\rightarrow {}^4G_{9/2}$	2205	0,023	0,0003		0,000002	$2,76 \times 10^5$	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	3841	0,124	0,0015		0,00001	81,2	
$\rightarrow {}^4G_{5/2}$	7012	0,752	0,0090		0,00009	$1,16 \times 10^{-5}$	
$\rightarrow {}^6F_{11/2}$	14235	6,292	0,0753		0,0008	$2,96 \times 10^{-21}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	15575	8,238	0,0986		0,001	$3,79 \times 10^{-24}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	16718	10,192	0,1220		0,0013	$1,29 \times 10^{-26}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	17572	11,834	0,1417		0,0015	$1,85 \times 10^{-28}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	18141	13,020	0,1559		0,0017	$1,10 \times 10^{-29}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	24747	33,042	0,3956	12	0,0042	$6,01 \times 10^{-44}$	0,0036
${}^4K_{13/2} \rightarrow {}^4K_{11/2}$	2479	0,015	0,0003		0,0000006	$7,08 \times 10^4$	
$\rightarrow {}^4G_{9/2}$	4684	0,101	0,0018		0,000004	1,23	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	6630	0,285	0,0052		0,00001	$7,74 \times 10^{-5}$	
$\rightarrow {}^6G_{5/2}$	9491	0,836	0,0153		0,00003	$5,16 \times 10^{-11}$	
$\rightarrow {}^6F_{11/2}$	16714	4,568	0,0835		0,00019	$1,32 \times 10^{-26}$	
$\rightarrow {}^6F_{9/2}$	18051	5,753	0,1052		0,00024	$1,71 \times 10^{-29}$	
$\rightarrow {}^6F_{7/2}$	19197	6,920	0,1266		0,0003	$5,75 \times 10^{-32}$	
$\rightarrow {}^6F_{5/2}$	20051	7,885	0,1442		0,00033	$8,25 \times 10^{-34}$	
$\rightarrow {}^6F_{3/2}$	20620	8,576	0,1568		0,00036	$4,87 \times 10^{-35}$	
$\rightarrow {}^6H_{5/2}$	27226	19,739	0,3610	18,3	0,00084	$2,67 \times 10^{-49}$	0,0141

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- D. F. De Souza, L. F. C. Zonnety, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. M. Miranda, Appl. Phys. Lett. 74, 908 (1999).
- R. Reisfeld and C. K. Jorgensen. Laser and Excited States of Rare Earths (Springer-Verlag. Berlin. 1977).
- Messaddeq, A. Soufine and M. Poulain, New Fluoridate Glass Compositions, J. Non - Crystalline Solids, 161, 210-212 (1992).
- M. Canalejo, R. Cases, R. Alcalá, Phys. Chem. Glasses 29 (1988) 187.
- C. K. Jayansankar, P. Babu, Th. Tröster, W. B. Holzapfel, High-Pressure Fluorescence Study of Sm³⁺: Lithium Fluoroborate Glass.
- Y. K. sharma, S. S. L. Surana, R. P. Dubedi, V. Joshi, Spectroscopic and Radiative Properties of Sm³⁺ Doped Zinc Fluoride Borophosphate Glasses, Material Science Eng. B, 119, 131-135 (2005).
- H. Lin, E. Y. B. Pun, L. H. Huang, X. R. Lui, Optical and Luminescence Properties of Sm³⁺ Doped Cadmium-Aluminum- Silicate Glasses, Appl. Phys. Letters, 80, 2642-2644 (2002).
- K. K. Mahato, D. K. Rai, S.B. Rai, Solid State Commun. 108 (1998) 671.
- K, D. K. Rai, S.B. Rai, Spectr. Act. Part. A 59 (2003) 917- 925.
- B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare Earths Ions. Phys. Rev. 127, 3, 750-761 (1962).
- W. T. Carnall, P. R. Fields, And K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, And Tm³⁺, J. Chem. Phys. 49, 4424-4442 (1987).
- M. B. Saisudha, J. Ramakrishna, Effect of Host Glass on the Optical Absorption Properties of Nd³⁺, Sm³⁺, And Dy³⁺ in Lead Borate Glasses, Phys. Rev. B, 53, 6186-6196 (1996).
- H. Lin, E. Y. B. Pun, L. H. Huang, X. R. Lui, Optical and Luminescence Properties of Sm³⁺ Doped Cadmium-Aluminum- Silicate Glasses, Appl. Phys. Letters, 80, 2642-2644 (2002).
- Florez, O. L. Malta. Y. Messaddeq, M. A. Aegerter, Judd-Ofelt Analysis of Pr³⁺ Ions in Fluoroindate Glasses: Influence of Tirad - Order Intensity Parameters, Journal of Non- Crystalline Solids, 213 & 214, 315-320 (1997).