

Fabricación y caracterización óptica de vidrios Fluoroindatos dopados con el ion Tb⁺³

Plata O. P¹, Flórez Londoño A¹, Herrera Carrillo A²

¹ Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos.

² Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Física, Grupo de Investigación Integrar, Universidad de Pamplona.

alvarocarillo@unipamplona.edu.co

Recibido 23 Febrero 2007

Aceptado 16 Abril 2007

ABSTRACT

In this work fluoroindated glasses were prepared with the following composition: (40-x)In-20Sr-16Ba-20Zn-2Gd-2Na-xM, with X= 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, mol% of Tb⁺³ in one dry box. The absorption spectra at room temperature in the range 300-6000 nm was obtained. The experimental oscillator strengths were determined from the areas under the absorption bands. The following was measured for all the samples with physical parameters: density, refractive index and optical path. The standard Judd- Ofelt theory and least- squares fit was used to obtain the intensity parameters, $\Omega_{\lambda}(\lambda=2,4,6)$, as well as the spectroscopical parameters; transition probabilities, branching ratios, radiative lifetimes, cross- section, and multiphonon rate, through which the potential applications were evaluated.

KEY WORDS

Judd Ofelt, Rare earth, Terbium, Optical properties, Fluoroindated glass

RESUMEN

En este trabajo se prepararon vidrios fluoroindatos con la siguiente composición: (40-x)In-20Sr-16Ba-20Zn-2Gd-2Na-xM, con x = 1, 1.5, 2, 3, mol % de Tb⁺³ en una cámara seca. A partir de las muestras preparadas se obtuvieron los espectros de absorción a temperatura ambiente en el rango espectral de 300 a 6000 nm. Las fuerzas de oscilador experimental F_{exp} fueron determinadas a partir del área bajo la curva de todas las bandas de absorción. A todas las muestras se le midieron los siguientes parámetros físicos: densidad, índice de refracción y camino óptico. A partir de la fuerza del oscilador experimental F_{exp} , y utilizando la teoría de Judd Ofelt y el método de mínimos cuadrados (RMS) se obtuvieron los parámetros de intensidad fenomenológicos $\Omega_{\lambda}(\lambda=2,4,6)$, se calcularon los parámetros espectroscópicos característicos: tiempo de vida media radiativa, probabilidad de transición entre multipletes, sección transversal para la emisión estimulada y canales de relajación y probabilidad de decaimiento no radiativo, a través de las cuales se evaluaron las potenciales aplicaciones.

PALABRAS CLAVES

Modelo de Judd Ofelt, tierras raras, Terbio, propiedades ópticas, vidrioFluoroindato.

INTRODUCCIÓN

Los vidrios a base de fluoruros (N. Poulain, M. Poulain and G. Maze, 1980) dopados con iones tierras raras trivalentes han venido siendo en las últimas décadas de gran importancia para el desarrollo de dispositivos optoelectronicos, y son ampliamente empleados en amplificadores en fibra óptica, lasers de estado sólido entre otros.

Los iones tierras raras son caracterizados por su llenado parcial de la capa $4f^N$, siendo esta capa apantallada por los electrones $5s^2$ y $5p^6$. Los vidrios Fluoroindatos (M. Poulain, et al 1975). han adquirido un lugar especial dentro de los materiales vítreos, por su gran aplicabilidad en dispositivos ópticos, debido a que presentan una ventana de transmisión grande del orden de $8\frac{1}{4}\mu\text{m}$, una frecuencia fonónica del orden de 510 cm^{-1} ; además, mayor estabilidad frente a la cristalización, hasta el punto de convertirse potencialmente en los posibles sustitutos de los silicatos para aplicaciones especiales.

El estudio del terbio es reciente y se han realizado estudios es espectroscopia para evaluar sus parámetros ópticos, también se han estudiados sus características magnéticas.

Una característica de este elemento es, que por poseer más de la mitad de electrones $4f$ los multipletes se ordenan de forma inversa a la normal, es decir, correspondiendo el mayor valor de J al menor de los términos.

Para este trabajo se tomaron los espectros de absorción de este ion y fueron analizados por la teoría de Judd- Ofelt (B. R. Judd, 1962). Se encontró la fuerza de oscilador experimental, f_{Exp} , calculada o teorica, 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 probabilidad de decaimiento no radiactivo W_{NR} , por los cuales

se obtienen las características más importantes de las diferentes transiciones involucradas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La preparación de las muestras se prepararon bajo las siguientes etapas: Pesado de reactivos, fluoración, fusión, vertido, recocido y pulido. En cada etapa se requiere el máximo cuidado para obtener muestras de buena calidad.

Los reactivos utilizados son de alta pureza y el manejo de estos requiere gran cuidado debido a su toxicidad e higroscopia.

Se prepararon vidrios fluoroindatos con la siguiente composición química (Messaddeq, et al 1992); (Ahmed Boutarfaia, et al 2002). **(40-X) InF3 20SrF2-16BaF2-20ZnF2-2GdF3-2NaF-XTbF3**, con **X=1.0, 1.5, 2.0, 3.0**, donde X es la concentración del dopante.

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 Tb. 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 fueron obtenidos a través de un espectrofotómetro Cary 17D para los rangos entre 1000 y 2500 nm, y un espectrofotómetro Cary 50 para un intervalo de 300 a 1000nm, y un espectrofotómetro Bruker (FTIR), para un rango de 2500 a 6000nm, para una temperatura aproximada de 300 K.

RESULTADO Y DISCUSION

Los espectros de absorción en vidrios fluoroindatos dopados con las diferentes concentraciones del ion Tb^{3+} a temperatura ambiente, es mostrado en la figura 1.

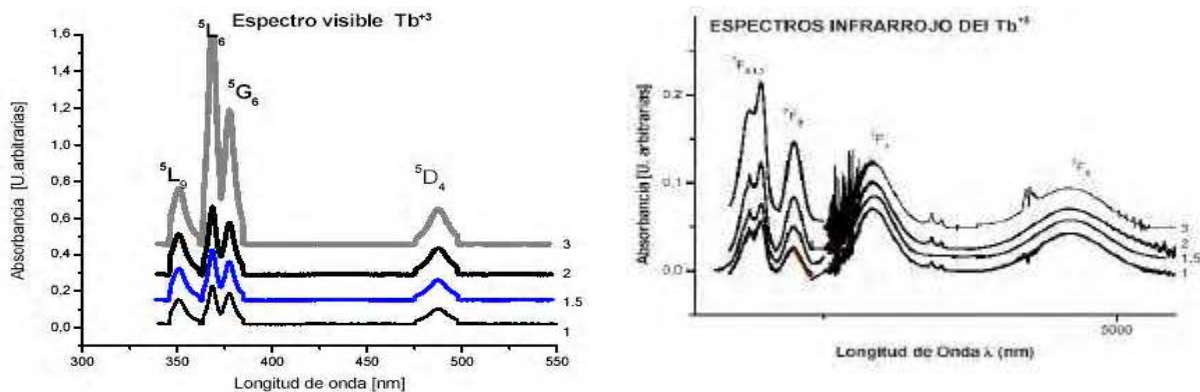


FIGURA 1. ESPECTRO DE ABSORCION DEL ION Tb⁺³ EN VIDRIOS FLUOROINDATOS PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES.

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

Las medidas y cálculos de la fuerza de oscilador de los vidrios fluoroboratos dopados con el ion Tb⁺³ para las diferentes bandas observadas son mostrados en la tabla 1.

Se realizó un estudio comparativo de estas fuerzas de oscilador con otras matrices, como se muestra en la tabla 2.

De la tabla 1 y 2 se observa que la fuerza de oscilador del ion está en el rango esperado de [10⁻⁶], los valores de la fuerza de oscilador experimental en los fluoroboratos son más altos que en los fosfatos, lo que indica que hay

mayor probabilidad de transición, por lo cual la matriz de fluoroborato es mejor para alojar al ion de Terbio que la matriz de fosfato.

Se encontraron los parámetros de intensidad Ω_λ ($\lambda = 2,4,6.$), estos parámetros representan el desplazamiento del cuadrado de la carga debido a la transición dipolo eléctrico inducido.

Estos parámetros de intensidad involucran las partes radiales de las funciones de onda f^N , $4f^{N-1}(nl)$ y la interacción entre el ion central y sus más próximos vecinos.

La fuerza del oscilador experimental está dada por:

$$f_{exp} = [4.13 * 10^{-9} / cl\lambda^2] \int \epsilon(\sigma) d\sigma$$

y utilizando la teoría de Judd-Ofelt, se obtiene

Tabla 1. Fuerzas de oscilador experimental $f_{exp} * 10^{-6}$ en vidrios fluoroboratos dopados con Tb⁺³ para varias concentraciones. Estado Base $7F_6$

Fuerza oscilador Experimental(10-6)				
Estados	Tb 1%	Tb1,5%	Tb 2%	Tb 3%
⁵ L ₉	0,588	1,307	0,696	1,07
⁵ L ₁₀ , ⁵ G ₅	0,545	0,524	0,301	0,363
⁵ D ₃ , ⁵ G ₆	0,675	0,666	0,399	0,388
⁵ D ₄	0,157	0,132	0,086	0,129
⁷ F ₀₁₂	11,289	11,14	9,51	12,1
⁷ F ₃	2,272	2,233	1,694	2,13
⁷ F ₄	5,324	4,123	2,655	2,61
⁷ F ₅	2,689	2,058	1,51	1,72

Tabla 2. Fuerzas de oscilador experimental del Tb^{+3} para diferentes matrices

Estados	HClO ₇ ⁶ F _{exp} [10 ⁻⁶]	Fosfato ²⁶ F _{exp} [10 ⁻⁶]	Fluoroindato F _{exp} [10 ⁻⁶]
⁵ L ₉	0.74	0.94	1.307
⁵ L ₁₀ ⁵ G ₅ *	0.84	0.94	0.524
⁵ D ₃ ⁵ G ₆ *	0.84	0.85	0.666
⁵ D ₄	0.52	0.06	0.132
⁷ F _{0,1,2}	-	2.15	11.14
⁷ F ₃	-	1.02	2.233
⁷ F ₄	-	1.13	4.123
⁷ F ₅	-	-	2.058

un sistema de ecuaciones con tres incógnitas. Se resolvió este sistema y se obtuvieron los parámetros de intensidad Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$), tomando como coeficiente el baricentro de cada banda y los elementos de matriz $[U^\lambda]^2$, reportados por Carnall (T. Carnall, et al 1965) y como términos independientes las fuerzas de oscilador experimental.

En las tablas 3 y 4 se muestran los elementos de matriz y los parámetros de intensidad respectivos:

En la tabla 4 los valores de Ω_2 dieron negativos, lo que esta en contradicción con la

definición de los Ω_λ , que establece que las constantes fenomenológicas de ajuste deben ser positivas, sin embargo otras tierras raras como el Pr^{+3} y el Sm^{+3} también presenta esta particularidad.

En consecuencia para este trabajo se unieron las dos bandas ubicadas entre 1700 y 2100 nm. en una sola, pues en el espectro de absorción (figura 1) se observa que están casi totalmente superpuestas dichas bandas, entonces los elementos de matriz de cada una de las transiciones contribuyen a la superposición como una banda compleja y podemos sumar los elementos de matriz (A. Gschneidner, L. Eyring, 1998); por ejemplo si las transiciones

Tabla 3. Valores de los elementos de matriz

$$[U^{(\lambda)}]^2 = (f^N J \| U^\lambda \| f^N J)^2, \text{ CON } \lambda = 2,4,6$$

Estados	$[U_2]^2$	$[U_4]^2$	$[U_6]^2$	$\lambda(\text{cm}^{-1})$
⁵ L ₉	0	0,0021	0,047	28498
⁵ L ₁₀ ⁵ G ₅ *	0,001	0,0022	0,073	27137
⁵ D ₃ ⁵ G ₆ *	0,002	0,0047	0,013	26490
⁵ D ₄	0,001	0,0008	0,001	20597
⁷ F _{0,1,2} *	0	0,0482	0,99	5247
⁷ F ₃	0	0,2324	0,413	4444
⁷ F ₄	0,089	0,5159	0,265	3410
⁷ F ₅	0,538	0,6418	0,118	2170

Tabla 4. parámetros de intensidad Ω_λ

Concentración	1	1.5	2	3
Ω_2	-2.02	-6.28	-6.73	-2.98
Ω_4	1.22	2.77	2.36	1.18
Ω_6	3.21	2.76	2.24	2.44

A y B se superponen se encuentra:

$$S_{de}(A+B) = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda [U_A^\lambda + U_B^\lambda]$$

Para un mejor ajuste se debe aplica la teoria de Judo-Ofelt modificada (A. Flórez, et al 1998), la cual esta basada en la consideración de adicionar el mecanismo de dipolo eléctrico forzado, el mecanismo de acople dinámico, incluye los parámetros Ω_λ impares, sin embargo este procedimiento es muy complejo para detallarlo aquí, por lo que se tendrá en cuenta para trabajos posteriores.

En la tabla 5 se muestra el valor del parámetro de intensidad Ω_2 con el ajuste. El parámetro

Ω_2 ha sido asociado con la simetría alrededor de la tierra rara, en general diferentes grupos de investigación reportan valores pequeños para este parámetro de intensidad, lo que significa que los valores encontrados para en este trabajo se encuentra en concordancia con lo reportado.

También se calculó la relación $\frac{\Omega_4}{\Omega_6}$ conocida

Tabla 5. Parámetros de intensidad Ω_λ

PARÁMETROS DE INTENSIDAD $\Omega_{2,4,6}$				
Ω_λ /concentración	1	1,5	2	3
$\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{cm}^2$				
Ω_2	5,4	6,0	7,6	1,15
Ω_4	11,5	6,6	1,6	1,23
Ω_6	15,3	15,7	13,4	17,4
Ω_4/Ω_6	0,8	0,4	0,1	0.1

Tabla 6. Fuerza de oscilador experimental F_{exp} del terbio trivalente Tb^{+3} de las muestras estudiadas y su R.M.

Estados	1%			1.5%			2%			3%		
	F_{exp}	F_{cal}	Δ	F_{exp}	F_{cal}	Δ	F_{exp}	F_{cal}	Δ	F_{exp}	F_{cal}	Δ
5L_9	0,588	2,341	-1,753	1,307	0,276	1,031	0,696	1,998	-1,302	1,07	2,566	-1,496
$^5L_{10} \ ^5G_5$	0,545	3,46	-2,915	0,524	0,411	0,113	0,301	2,991	-2,69	0,363	3,857	-3,494
$^5D_3 \ ^5G_6$	0,675	0,78	-0,105	0,666	0,182	0,484	0,399	0,582	-0,183	0,388	0,716	-0,328
5D_4	0,157	0,079	0,078	0,132	0,03	0,102	0,086	0,06	0,0256	0,129	0,076	0,053
$^7F_{012}$	11,289	9,156	2,133	11,14	1,092	10,048	9,51	7,801	1,709	12,1	10,007	2,093
7F_3	2,272	4,442	-2,17	2,233	1,078	1,155	1,694	2,933	-1,239	2,13	3,409	-1,279
7F_4	5,324	3,971	1,353	4,123	1,652	2,471	2,655	1,933	0,722	2,61	1,901	0,709
7F_5	2,689	2,914	-0,225	2,058	1,852	0,206	1,51	1,621	-0,111	1,72	1,802	-0,082
R.M.S.*(10 ⁻⁶)	2.13			4.7			1.7			2.05		

como factor de calidad espectroscópica Q.

En la tabla 6 se comparan la fuerza de oscilador calculada y la experimental, donde se encuentran que los valores del R.M.S. de todas las muestras son < 4.7 lo cual demuestra que el ajuste hecho es bueno, aunque si se aplica el modelo de la teoría de Judd-Ofelt modificada se espera que el R.M.S. sea menor.

Las transiciones 5D_4 , 5D_3 y 7F_5 son las que presentan una calidad de ajuste óptimo comparado con las otras bandas.

Con los parámetros de intensidad encontrados en la tabla 5 se calcularon los parámetros espectroscópicos: probabilidad de transición radiativa $A_{JJ'}$, canales de relajación $\beta_{JJ'}$, tiempo de vida radiativo τ_R , sección transversal de emisión estimulada σ_p . En la tabla 7 se incluyen los resultados de estos parámetros y la probabilidad de decaimiento no radiativo W_{NR} .

$\beta_{JJ'}$, TIEMPO DE VIDA RADIATIVO
 τ_R , SECCION DE EMISIÓN ESTIMULADA
 σ_p , DECAIMIENTO NO RADIATIVO W_{NR} DE
 LA MUESTRA 1.5 %.

De la tabla 6 se concluye que las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$; ${}^7F_4 \rightarrow {}^7F_6$; ${}^7F_5 \rightarrow {}^7F_6$ tienen tiempos de vida de 520, 1400 y 6770 μs

respectivamente que los hace interesantes para transiciones láser, sin embargo, al tener en cuenta otro parámetro como es el delta de energía de cada transición se escoge como posible transición láser la ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, pues las otras dos transiciones se ocupan con la vibraciones fonónicas de la matriz. Esta transición ya fue reportada en diferentes artículos sobre luminiscencia como posible transición láser (C.H. Kam, S. Buddhudu, 2003); (N. Duhamel, J.L. Adam, 1996)

CONCLUSIONES

- La transición que se considera interesante para transición láser es ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ debido a sus valores óptimos de tiempo de vida radiativa, probabilidad de relajación radiativa alta, y delta de energía grande. La longitud de onda es en visible 485nm.
- Los valores de Ω_2 pequeños para las diferentes muestras están relacionados con simetría local alrededor del ion.
- Se hizo un estudio comparativo de las fuerzas de oscilador experimental para el terbio en diferentes medios, de donde se deduce que los valores obtenidos para la matriz fluorindata es mejor que para fosfatos y sus valores están dentro del mismo orden de magnitud que reporta la literatura.
- Las muestras obtenidas fueron de buena calidad, ya que sus espectros de absorción tanto de la matriz como las dopadas exhibieron buenas cualidades ópticas, como la transparencia y homogeneidad.

Tabla 6. Valores de los parámetros espectroscópicos: Probabilidad de transición radiativa $A_{JJ'}$, canales de relajación

Transición	ΔE	$A_{JJ'}$	$B_{JJ'}$	$\tau_{r(ms)}$	$C_p [x10^{-20} cm^2]$	$W_{NR} [s^{-1}]$
$^5L_9 \rightarrow ^5L_{10} ^5G_5$	1361	1.93	0.00003	15.54	0.0003	$1.83 \cdot 10^7$
	2008	6.20	0.00010		0.0010	$7.35 \cdot 10^6$
	7901	377.87	0.00587		0.0581	$1.40 \cdot 10^7$
$^7F_{0,1,2}$	23268	9645.98	0.14994	6.80	1.4827	$9.37 \cdot 10^{41}$
	24054	10666.90	0.16565		1.6381	$1.88 \cdot 10^{42}$
	25088	12091.14	0.18794		1.8586	$1.10 \cdot 10^{44}$
	26336	13989.99	0.21746		2.1504	$2.21 \cdot 10^{47}$
	28413	17563.87	0.27301		2.6990	$7.33 \cdot 10^{52}$
	$^5L_{10} ^5G_5 \rightarrow ^5G_6$	647	0.56		0.00000	40.85
6540		577.26	0.00393	0.1564	$1.21 \cdot 10^4$	
21907		21696.49	0.14763	5.8779	$8.12 \cdot 10^{38}$	
22693		24116.62	0.16410	6.5336	$1.63 \cdot 10^{39}$	
23727		27565.71	0.18758	7.4680	$9.57 \cdot 10^{42}$	
24977		32155.97	0.21880	8.7116	$1.92 \cdot 10^{44}$	
27052		40864.41	0.27798	11.0581	$6.35 \cdot 10^{49}$	
$^5D_3 ^5G_6 \rightarrow ^5D_4$	5893	76.32	0.00312	0.52	0.0216	$3.02 \cdot 10^3$
	21260	3584.00	0.14640		1.0142	$2.02 \cdot 10^{30}$
	22046	3996.39	0.16325		1.1309	$4.07 \cdot 10^{28}$
	23080	4585.49	0.18731		1.2975	$2.38 \cdot 10^{40}$
	24330	5371.61	0.21943		1.5200	$4.76 \cdot 10^{43}$
	26405	6866.53	0.28049		1.9430	$1.58 \cdot 10^{47}$

Transición	$\Delta E [cm^{-1}]$	$A_{JJ'} [s^{-1}]$	$B_{JJ'}$	$\tau_{r(ms)}$	$C_p [x10^{-20} cm^2]$	$W_{NR} [s^{-1}]$
$^7D_4 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$	15367	249.667	0.13045	0.09	0.0910	$1.07 \cdot 10^{23}$
	16153	289.854	0.15151		0.1057	$2.14 \cdot 10^{25}$
	17187	349.156	0.18251		0.1273	$1.26 \cdot 10^{27}$
	18437	431.013	0.22529		0.1572	$2.51 \cdot 10^{28}$
	20512	593.531	0.31024		0.2165	$8.34 \cdot 10^{28}$
$^7F_{0,1,2} \rightarrow ^7F_3$	786	30.062	0.00283	0.47	0.1050	$3.20 \cdot 10^7$
	1820	373.218	0.03512		1.3032	$1.87 \cdot 10^{11}$
	3070	1791.281	0.16857		5.2546	$3.75 \cdot 10^9$
	5145	8431.500	0.79347		29.4402	$1.24 \cdot 10^4$
$^7F_3 \rightarrow ^7F_4$	1034	24.680	0.01153	1.47	0.3036	$9.32 \cdot 10^7$
	2284	265.994	0.12431		3.2720	$1.87 \cdot 10^8$
	4359	1049.031	0.26415		22.7451	6.19
$^7F_4 \rightarrow ^7F_5$	1250	34.300	0.05045	8.77	0.4176	$3.18 \cdot 10^7$
	3325	645.568	0.94958		7.8593	$1.06 \cdot 10^3$
$^7F_5 \rightarrow ^7F_6$	2075	147.656	1	6.77	6.1769	$5.27 \cdot 10^9$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Flórez, M. Flórez, S.A. Lopez-Rivera, J. Martin, P. Porcher, O. L. Malta, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, 4f-4f Intensities of the Tm³⁺ Ions in Fluoroindate Glasses: the Influence of Tirad - order Effects Through Odd Intensity Parameters, *Journal Of Alloys and Compounds* 275 - 277, 333 -337 (1998).
- Ahmed Boutarfaia, M. Legouera, M Poulain. Nucleation and crystallization in fluoroindate glasses. *Int. J. Therm. Sci.* 41 (2002) 157–162
- T. Carnall, P. R. Fields, G. Wybourne, Spectra Intensities Of the Trivalent Lanthanides Actinides in Solution, I, Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺, *J. Chem. Phys.* 42, 11 3797-3806 (1965).
- N. Duhamel, J.L. Adam, Photoluminescence of new fluorophosphates glasses containing a high concentration of terbium III Ions. *Optical material.* 5(1996)197-27.
- A. Gschneidner, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 168 (1998).
- B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare Earths Ions. *Phys. Rev.* 127, 3, 750-761 (1962)
- C.H. Kam, S. Buddhudu, Luminescence and decay behaviour of Tb³⁺ optical glasses, *Physica B.* 337 (2003)242-243.
- Messaddeq, A. Soufine and M. Poulain, New Fluoridate Glass Compositions, *J. Non - Crystalline Solids*, 161, 210-212 (1992).
- M. Poulain, N. Poulain, J. Lucas, and P. Brun, *Mater. Res. Bull.* 10, 243 (1975).
- N. Poulain, M. Poulain and G. Maze, Fluoride Glasses, *Fr. Pat.* 2478, 618 (1980).