

Curso 2010/11
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/42
I.S.B.N.: 978-84-15287-75-9

PATRICIA HARO GONZÁLEZ

**Obtención y caracterización de nanocristales
de SBN para aplicaciones ópticas**

Directores

**INOCENCIO R. MARTÍN BENENZUELA
NÉSTOR E. CAPUJ RODRÍGUEZ**



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

A mis padres, mi hermano y Andrés.

AGRADECIMIENTOS

Durante el tiempo que hemos pasado juntas esta tesis y yo hay muchas personas a las que debo agradecer el que me hayan soportado tanto en los días buenos como en los malos.

En primer lugar a mis directores de tesis, tan distintos el uno del otro que me han hecho tirarme de los pelos en alguna ocasión, pero que sin los cuales esta tesis no sería posible. A Chenchi por ese chorro de horas que hemos pasado en el laboratorio, por todo lo que me has enseñado, por tener en cuenta mis opiniones... y en definitiva ser el jefe que necesitaba que fueras en cada momento. A Néstor por saber transmitirme su entusiasmo en el laboratorio, por sentarte a discutir conmigo y ayudarme a entender todos los problemas con que nos íbamos encontrando por el camino.

A los demás profesores del grupo Fernando, Victor y Ulises por estar tanto pendientes de mí como dispuestos a ayudarme en mis experimentos, de quienes además he recibido clases tanto fuera como dentro de las aulas.

Al departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas que proporcionó recursos e infraestructura para la realización de este trabajo, y a la Agencia Canaria de Investigación del Gobierno de Canarias por la financiación recibida.

A Pepe Cáceres por su buena disposición a encender el horno para cocinar las muestras de esta tesis y por su ayuda junto con Mariano al empezar con la aventura del XPS.

Al resto de profesores que me han aportado durante estos años. A Manolo y Cristina por su entusiasmo y esfuerzo en que pudiéramos hacer cosas juntos. A los “teóricos” por estar siempre dispuestos a teorizar sobre lo que medimos en el laboratorio.

Además, a todos mis compañeros/amigos de laboratorio con los que he podido disfrutar de largas horas de medida y largos cafés. A Sara y Fernando, los primeros en llegar. Gracias Perte por tu amistad y por ayudarme en todos esos congresos en los que

pudimos disfrutar juntas y para los que “trabajamos” tanto. A Fernando por tu amistad y conversación de la que siempre puede salir una nueva teoría física.

A los últimos en llegar, Sergio, Leo y Carla, por la ilusión con la que han llegado y que ponen en las cosas. A mis amigos Carla y Leo porque me han dado mucho más de lo que yo podría darles, por todo lo que he podido aprender de ellos en este poco tiempo y por soportar mi cambiante estado de ánimo. A mi “compañero” Sergio por poner el caos necesario en mi vida para hacerla más interesante.

A mis amigos de las otras puertas, José, Victor, Etain, Diego, por su amistad y todos los almuerzos, cafés, cenas, partidos y demás que hemos pasado juntos que han hecho estos años mucho más agradables.

Además, a los profesores Daniel Jaque y Marco Bettinelli por tener siempre la puerta abierta para mí y darme siempre el mejor de los consejos cuando lo he necesitado.

Grazie anche ai miei amici italiani per l'ospitalità durante il periodo che sono stata con loro. Grazie Marco, Adolfo, Fabio, Tiz e Pedro per avermi accolta come una del loro gruppo.

A Ivan, Betsi, Fátima, Yure, Fernando, Sara, Ruth B, por su verdadera amistad durante todos estos años.

A mi familia por apoyarme en todo lo que he querido hacer en mi vida aunque no lo entendieran del todo. Y por supuesto a Andrés, el verdadero sufridor de esta tesis, que sabe mejor que nadie lo que significa para mí.

“Hasta aquí me ha ayudado el Señor” – 1º Samuel 1:7

INDICE

0. INTRODUCCIÓN.....	1
0.1 Motivación.....	1
0.2 Contenido	2
0.3 Referencias	3
0. INTRODUCTION.....	5
0.1 Motivation	5
0.2 Contents.....	6
0.3 References	7
1. VIDRIO Y VITROCERAMICO.....	9
1.1 El vidrio	10
1.2. Cristalización.....	13
1.3. El Vitrocerámico	17
1.4 Referencias	21
2. PROCESOS DE MODIFICACION DE MATERIALES.	23
2.1 Procesos de cristalización mediante el uso de hornos eléctricos.....	24
2.2 Mecanismos de cristalización controlados y localizados mediante el uso de láser continuo	26
2.2.1 Proceso de Difusión.....	29
Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional.	31
Mecanismos de difusión intersticial.	32
2.3 Procesos de modificaciones en vidrios controlados mediante el uso de láser pulsado.....	33
2.4 Referencias	36
3. PROPIEDADES OPTICAS DE LOS IONES LANTANIDOS.....	39
3.1 Espectroscopia de tierras raras	40
3.1.1. Iones de tierras raras	40
3.2 Transiciones 4f - 4f.....	45
3.2.1 Reglas de selección.....	45

3.2.2	Análisis de intensidades: parámetros de Judd-Ofelt.....	45
3.2.3	Secciones Eficaces.....	48
	Obtención experimental de la sección eficaz de absorción.....	52
	Obtención experimental de la sección eficaz de emisión.....	52
	Obtención experimental del tiempo de vida.....	53
3.2.4	Procesos de relajación multifonónica.....	54
3.2.5	Procesos de transferencia de energía.....	55
	Procesos de relajación cruzada.....	56
	Procesos de migración o de relajación por difusión.....	58
	Procesos de upconversion.....	61
3.3	Referencias.....	64
4.	EQUIPOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES.....	67
4.1.	Propiedades ópticas.....	68
	4.1.1. Absorción Óptica.....	68
	4.1.2. Luminiscencia.....	69
	4.1.3. Montajes experimentales.....	71
	Microscopía confocal.....	73
	Amplificación Óptica.....	76
4.2.	Propiedades ferro-eléctricas.....	77
5.	EL SBN.....	79
5.1	Introducción.....	80
5.2	Cristales de SBN puros.....	80
	5.2.1 Crecimiento y estructura cristalina del SBN.....	80
	5.2.2 Propiedades ferro-eléctricas.....	82
	5.2.3 Propiedades Ópticas.....	84
5.3	Cristales de SBN dopados.....	88
5.4	Muestras empleadas.....	90
5.5	Referencias.....	92
6.	PROPIEDADES OPTICAS DEL SBN.....	95
6.1	Erbio.....	96
	6.1.1 Caracterización de vitrocerámicos Er-SBN obtenidos por tratamiento térmico.....	96

6.1.2	Formación de nanocristales de Er-SBN bajo excitación continua	102
6.1.3	Modificaciones estructurales en vidrios de Er-SBN mediante láser pulsado	108
6.1.4	Procesos de conversión de energía infrarroja a visible.....	116
6.2	Neodimio	122
6.2.1	Caracterización de vitrocerámicos Nd-SBN obtenidos por tratamiento térmico.....	122
6.2.2	Formación de nanocristales de Nd-SBN bajo excitación continua	123
6.3	Holmio	132
6.3.1	Caracterización de vitrocerámicos Ho-SBN obtenidos por tratamiento térmico.....	132
6.3.2	Formación de nanocristales de Ho-SBN bajo excitación continua	138
6.3.3	Distribución de nanocristales en el interior de una línea escrita por irradiación láser.....	141
6.4	Tulio-Yterbio	151
6.4.1	Caracterización de vitrocerámicos de TmYb-SBN obtenidos por tratamiento térmico.....	151
6.5	Referencias	160
7.	PROPIEDADES FERROELECTRICAS DEL SBN	163
7.1	Introducción.....	164
7.2	Teoría de Landau de la transición de fase	166
7.2.1	Transición de segundo orden.....	167
7.2.2	Transición de primer orden	167
7.3	Determinación de la transición de fase.....	168
7.3.1	Determinación de la transición de fase por medidas ópticas en función de la temperatura	169
7.4	Referencias	175
8.	APLICACIONES OPTICAS DEL SBN: AMPLIFICACION OPTICA	177
8.1	Introducción.....	178
8.2	Principios de amplificación	179
8.2.1	Fundamento Teórico.....	180
8.2.2	Amplificador de 4 niveles.....	181

8.3 Amplificación del SBN dopado con Er ³⁺	183
8.3.1 Proceso experimental.....	184
8.3.2 Modelización de los resultados experimentales	186
8.3.3 Resultados experimentales	187
8.4 Resultados de amplificación óptica en otras matrices	189
8.5 Referencias	191
CONCLUSIONES.....	193
CONCLUSIONS	197
ANEXO 1: LISTA DE PUBLICACIONES.....	201

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación esquemática estructural en dos dimensiones	10
Figura 1.2. Variación del volumen de un determinado vidrio y cristal en función de la temperatura.....	11
Figura 1.3. Espectros de transmisión para diferentes vidrios.....	13
Figura 1.4. Dependencia con la temperatura de la velocidad de crecimiento (U) y de nucleación (I).....	14
Figura 1.5. Curva típica de análisis térmico obtenida en un vidrio.	17
Figura 2.1. Diagrama convencional del tratamiento térmico.	24
Figura 2.2. Patrones de Difracción de Rayos-X para el vidrio precursor y la muestra tratada térmicamente en función de la duración este tratamiento	25
Figura 2.3. Modelo para la cristalización en un vidrio.....	28
Figura 2.4. Movimiento de los átomos en un material mediante procesos de difusión..	32
Figura 2.5. Absorción multifotónica e ionización por avalancha.....	34
Figura 2.6. Esquema del efecto de un láser de Femtosegundo en un material.....	35
Figura 3.1. Función de onda radial para los orbitales atómicos en las tierras raras	42
Figura 3.2. Desdoblamiento de los niveles de energía para las tierras raras	43
Figura 3.3. Transiciones de emisión y absorción en un sistema de dos niveles.....	49
Figura 3.4. Relajación Cruzada	56
Figura 3.5. Migración de Energía.....	58
Figura 3.6. Mecanismos de upconversion por transferencia de energía entre dos iones	62
Figura 3.7. Procesos de absorción de estados excitados.....	63
Figura 4.1. Láser continuo de Argón acoplado a un láser continuo de Titanio: zafiro. .	69
Figura 4.2. Láser pulsado de Nd: YAG con doblador de frecuencia.....	70
Figura 4.3. Oscilador paramétrico óptico, OPO	70

Figura 4.4. Esquema experimental del montaje utilizado en las medidas de luminiscencia.....	72
Figura 4.5. Ejemplo de montaje utilizado.....	72
Figura 4.6. Montaje experimental desarrollado para las medidas de microscopía confocal.	74
Figura 4.7. Montaje experimental de microscopía confocal.	75
Figura 4.8. Montaje experimental para las medidas de amplificación óptica.	76
Figura 4.9. Horno eléctrico tubular	77
Figura 5.1. Proyección de la estructura del SBN sobre el plano c.	81
Figura 5.2. Detalle de los sitios A1, A2 y C.....	82
Figura 5.3. Dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica.....	83
Figura 5.4. Variación del índice de refracción ordinario y extraordinario.....	85
Figura 5.5. Transmitancia para una muestra de SBN50.....	86
Figura 5.6. Espectro de absorción para una muestra de SBN.....	87
Figura 5.7. Temperatura de transición de un cristal de SBN50.....	88
Figura 5.8. Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica en una muestra pura de SBN61 y SBN61 dopado con 1wt% de Ni	89
Figura 5.9. Espectro de difracción de rayos X obtenidos a temperatura ambiente en un vidrio y vitroceramicos de SBN dopado con Er^{3+}	91
Figura 6.1. Patrón de difracción de rayos X para las muestras vitrocerámicas de SBN dopadas con iones Er^{3+} en diferentes concentraciones y para la muestra de vidrio	96
Figura 6.2. Espectro de emisión para la muestra dopada con 5 mol%. La figura insertada muestra el esquema de niveles de energía del ion Erblio	97
Figura 6.3. Medida de los decaimientos de la luminiscencia para el nivel $^4I_{13/2}$ de los iones de Er^{3+}	99

Figura 6.5. Espectros de emisión para la transición del nivel ${}^4I_{13/2}$ al estado fundamental de los iones de Er^{3+} obtenidos inmediatamente después del pulso y el ajuste para la fase cristalina	102
Figura 6.6. Imagen de microscopía óptica de la zona irradiada	103
Figura 6.7. Dependencia del tiempo de vida del nivel ${}^4I_{13/2}$ en función de la potencia incidente del láser.	104
Figura 6.8. Espectro de micro-luminiscencia	105
Figura 6.9. Espectro de emisión en función de la distancia al centro de la zona irradiada bajo excitación continua a 488 nm.	106
Figura 6.10. Representación del área encerrada bajo la emisión correspondiente a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y Representación del ratio de los picos de emisión en 550 nm y 560 nm en función de la distancia a la zona irradiada.....	107
Figura 6.11. Imagen de microscopía óptica de la zona irradiada.	108
Figura 6.12. Espectro de micro-luminiscencia confocal correspondiente a la transición $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ medida dentro del área irradiada para diferente número de pulsos a una fluencia de 5.6 J/cm^2 . La figura insertada muestra una imagen óptica del área irradiada.....	109
Figura 6.13. Espectro de emisión correspondiente a $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	110
Figura 6.14. Espectro de micro-luminiscencia confocal medidos dentro del área irradiada para diferente número de pulsos a una fluencia de 2.6 J/cm^2 . La figura insertada muestra una imagen óptica del área irradiada.....	111
Figura 6.15. Espectro de micro-luminiscencia confocal para la zona irradiada para 5 pulsos y 10 pulsos a una fluencia de 5.6 J/cm^2 y para fuera de la zona irradiada	112
Figura 6.16. Decaimiento de la emisión para el nivel ${}^4I_{11/2}$	113
Figura 6.17. Espectro Raman para las zonas irradiadas	115

Figura 6.18. Espectro de emisión de upconversion para las diferentes concentraciones de las muestras vitrocerámicas	117
Figura 6.19. Diagrama de niveles para los procesos de upconversion bajo excitación en 980 nm.	118
Figura 6.20. Evolución temporal de la emisión de 542 nm. La figura insertada muestra las intensidades experimentales de emisión en función de la concentración.	119
Figura 6.21. Patrón de difracción de rayos X para diferentes muestras de Nd-SBN. ..	122
Figura 6.22. Espectro de emisión obtenido para una muestra dopada con 5 mol% de iones de Nd ³⁺	123
Figura 6.23. Esquema de niveles del ion Nd ³⁺	124
Figura 6.24. Espectros de emisión obtenidos para la zona local irradiada de una muestra vítrea de SBN. Área integrada de los dos picos obtenidos en el espectro de emisión durante el proceso de desvitrificación controlad	125
Figura 6.25. Espectros de emisión para la muestra vítrea a temperatura ambiente (300 K) dado por la línea continua y a alta temperatura (680 K). La figura insertada muestra la relación entre las bandas de emisión y el ajuste realizado.....	127
Figura 6.26. Espectro de emisión obtenido dentro de la zona irradiada y en la muestra vitrocerámica	128
Figura 6.27. Curva de decaimiento de la luminiscencia del nivel ⁴ F _{3/2} para la muestra vitrocerámica y vidrio. Curva de decaimiento de la luminiscencia del nivel ⁴ F _{3/2} dentro de la zona irradiada para dos longitudes de onda de detección.....	129
Figura 6.28. Bandas de emisión de la transición ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2} obtenidas a partir de las curvas de decaimiento dentro de la zona irradiada.....	131
Figura 6.29. Patrón de difracción de rayos X para diferentes muestras de SBN.....	132
Figura 6.30. Imagen de AFM (1 x 1 μm ²).....	134

Figura 6.31. Esquema de niveles de energía del ion Ho^{3+}	135
Figura 6.32. Espectros de luminiscencia obtenidos para el vidrio y para el vitrocerámico y, dentro y fuera de la zona irradiada.	136
Figura 6.33. Decaimiento de la luminiscencia para el vidrio, vitrocerámico y dentro de la zona irradiada.....	137
Figura 6.34. Espectro de emisión obtenido en la zona a desvitrificar de la muestra de Ho^{3+} - SBN durante el proceso de irradiación láser.	139
Figura 6.35. Imagen de microscopía óptica de la muestra tras la irradiación con el láser de Argón.	141
Figura 6.36. Espectro de fluorescencia confocal obtenido en diferentes posiciones de la zona modificada con el láser. En la figura insertada se muestra un esquema de la línea escrita de la misma forma que en la figura 6.35.....	142
Figura 6.37. Intensidad de emisión del pico de 750 nm en función de la distancia tal y como se muestra en la figura insertada.....	144
Figura 6.38. Imagen SEM y mapa de distribución de los iones de Nb^{5+} en el borde de la zona irradiada.	145
Figura 6.39. Imágenes de AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$).....	149
Figura 6.40. Patrón de difracción de rayos X para el vidrio, vidrio precursor tras un tratamiento térmico de 1 hora, 2 horas y 3 horas.....	151
Figura 6.41. Diagrama de niveles para los iones Tm^{3+} e Yb^{3+} , y mecanismo de upconversion bajo excitación de los iones de Yb^{3+}	152
Figura 6.42. Espectro de emisión para la muestra codopada con 1 mol% de Yb^{3+} y 1 mol% de Tm^{3+} en estado vítreo y vitrocerámico.....	153
Figura 6.43. Curvas de decaimiento de la emisión para el nivel ${}^2\text{F}_{5/2}$	154
Figura 6.44. Curva de decaimiento de la luminiscencia para el nivel ${}^3\text{H}_4$	156

Figura 6.45. Curva de decaimiento de la luminiscencia para el nivel 1G_4	157
Figura 6.46 Representación de la celda unidad para un cristal de SBN.....	158
Figura 6.47 Espectro emisión de upconversion en el vitrocerámico de SBN codopado con iones de Tm^{3+} - Yb^{3+}	159
Figura 7.1. Espectro de emisión para la transición del ion Er^{3+} : $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a 295 K y 355 K. La grafica insertada muestra el valor del área integrada de esta emisión en función de la temperatura.	170
Figura 7.2. Espectro de emisión para la transición del ion Er^{3+} : $^4S_{3/2} (^2H_{11/2}) \rightarrow ^4I_{13/2}$ a 295 K y 355 K. La grafica insertada muestra el valor del área integrada de esta emisión en función de la temperatura.	171
Figura 7.3. Espectro de emisión para la transición del ion Er^{3+} : $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a 295 K y 355 K. La grafica insertada muestra el valor del área integrada de esta emisión en función de la temperatura.	171
Figura 7.4. Área integrada de los espectros de emisión obtenidos para la transición $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para diferentes concentraciones en función de la temperatura.....	174
Figura 7.5. Temperatura de transición en función de la cantidad de dopante de erbio. La línea es el ajuste lineal a los datos experimentales.....	174
Figura 8.1. Esquema de niveles energético correspondiente a un amplificador de cuatro niveles.....	182
Figura 8.2. Espectro de emisión para el SBN dopado con 1 mol% de Er^{3+}	184
Figura 8.3. Evolución temporal de la población de los niveles E_3 y E_2 según las expresiones (8.11), (8.12) y (8.13).	187
Figura 8.4. Ganancia óptica en función de la densidad de energía de bombeo con una densidad de potencia de probe de $230 \mu W/cm^2$	188

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Valores de los coeficientes de Padé para distintas interacciones	60
Tabla 5.1. Parámetros de Sellmeier para distintos cristales de SBN.	86
Tabla 5.2. Composición en mol% de las muestras estudiadas con un único dopante de tierra rara.	90
Tabla 5.3. Composición en mol% de las muestras codopadas con Yb^{3+}	90
Tabla 6.1. Proporción de la distribución química dentro de la zona irradiada, en el borde de la línea y en el vidrio.	146
Tabla 8.1. Valores experimentales de ganancia óptica (cm^{-1}) para una densidad de energía de bombeo de 15 mJ/cm^2	190

0. INTRODUCCIÓN

0.1 Motivación

El estudio de nuevos materiales útiles para dispositivos ópticos ha sido siempre un tema de gran interés dentro de la comunidad científica. Tanto la síntesis y el crecimiento como los diversos métodos de modificación de las propiedades locales han sido el objeto de múltiples estudios debido a la posibilidad de combinar ambas en una única matriz sólida. Estos materiales generalmente son transparentes en el rango de ultravioleta a infrarrojo cercano. La introducción controlada de iones ópticamente activos permite disponer de las transiciones electrónicas que resultan muy útiles debida a su aplicación en el diseño de dispositivos ópticos (**Capítulo 3**). La modificación controlada del entorno de los iones activos permite adecuar estas transiciones a medida de la demanda debido a la aparición de nuevos procesos ópticos. Es por esto, que la caracterización óptica completa de nuevos materiales se debe de realizar tanto en los obtenidos por métodos convencionales como en las modificaciones inducidas.

Para el desarrollo de esta tesis, se ha elegido como matriz de estudio el estroncio de bario y niobato (SBN). Los cristales de SBN han sido históricamente crecidos por métodos de Czochralski [1] o Bridgman [2] y dopados con diferentes tipos de iones como tierras raras [3] o metales de transición [4]. Las características de los cristales de SBN dopados han sido objeto de múltiples estudios ya que se ha considerado como un material muy prometedor para aplicaciones ópticas [5-7] (**Capítulo 5**).

Para diferenciarnos de estos trabajos ya realizados, hemos elegido como método de síntesis el fundido. La ventaja principal de este método es que permite obtener vidrios precursores de nanocristales de SBN por un método económico y sencillo. Los nanocristales de SBN se pueden obtener mediante el tratamiento térmico adecuado del vidrio precursor, obteniéndose muestras vitrocerámicas (**Capítulo 1**). Durante el

desarrollo de esta tesis, se estudiarán las propiedades ópticas de los iones de tierras raras (Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) en los vidrios precursores y en los vitrocerámicos obtenidos. En este punto, la caracterización óptica de los nanocristales de SBN dopados cobra un gran protagonismo ya que estas características nos permitirá concluir si nuestro material es útil o no como medio activo en un dispositivo óptico.

Los procesos de modificación localizada se llevarán a cabo en las muestras vítreas con el objetivo de inducir la formación de nanocristales de forma local. Se utilizaron dos métodos de irradiación por láser con diferentes características: irradiación mediante el uso de láser continuo e irradiación mediante el uso de láser de femtosegundo. En ambos casos, los procesos de inducción a la cristalización son diferentes y se presentan en esta memoria (**Capítulo 2**).

0.2 Contenido

Este trabajo se ha estructurado en 8 capítulos donde los 5 primeros proveen todos los conocimientos teóricos necesarios para la presentación de los resultados experimentales de los 3 finales.

- El capítulo 1 realiza una introducción a los materiales vítreos y vitrocerámicos, incluyendo el proceso de cristalización.
- El capítulo 2 presenta los procesos de modificación de las muestras vítreas utilizados en esta tesis.
- El capítulo 3 analiza las propiedades ópticas de los iones $4f$ interactuando con la matriz.
- El capítulo 4 describe las técnicas experimentales y los equipos utilizados.
- El capítulo 5 se centra en la caracterización de los cristales de SBN.

- El capítulo 6 recoge todos los resultados experimentales de las muestras vítreas, vitrocerámicas y modificadas con láser de las muestras de SBN dopado con iones de tierras raras.
- El capítulo 7 expone las propiedades ferro-eléctricas del SBN obtenidas en las muestras vitrocerámicas dopadas con iones de Er^{3+} .
- El capítulo 8 presenta los resultados de las aplicaciones del SBN dopado con Er^{3+} como amplificador óptico.

Finalmente se presenta el apartado de conclusiones generales de esta memoria.

0.3 Referencias

- [1] A. A. Ballman and H. Brown, *Journal of Crystal Growth*, 1 (1967) 311
- [2] Ming-Hua Li, T.C. Chong, X.W. Xu and H. Kumagai, *Journal of Crystal Growth*, 225 (2001) 479
- [3] J. J. Romero, D. Jaque, L. E. Bausá, A. A. Kaminskii, and J. García Solé, *Journal of Luminescence*, 87–89 (2000) 877
- [4] M. Gao, S. Kapphan and R. Pankrath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1959
- [5] M. R. Kruer, L. Esterowitz, F. J. Bartoli, and R. E. Allen, *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 1074
- [6] S. Redfield and L. Hesselink, *Optical Letter*, 13 (1988) 880
- [7] A. S. Kewitsch¹, M. Segev, A. Yariv, G. J. Salam, T. W. Towe, E. J. Sharp, and R. R. Neurgaonkar, *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 3068

0. INTRODUCTION

0.1 Motivation

The study of new materials to develop optical devices has received much attention in the research community. The synthesis, the growth and diverse methods of the local properties modification have been the object of multiple studies due to the possibility of combining both in one solid matrix. These materials are generally transparent in the ultraviolet to near infrared range. The controlled introduction of optically active ions let to have electronic transitions that are very useful due to their applications in the design of optical devices (**Chapter 3**). The controlled modification of the active ions environment can adapt these electronic transitions as demand to the emergence of new optical process. For that reason, the complete optical characterization of new materials must be done so much in the obtained ones for conventional methods as in the induced modifications.

To develop this thesis, we have selected such as matrix the strontium barium niobate (SBN). The SBN crystals have been historically grown by Czochralski [1] or Bridgman [2] methods and doped with different kinds of rare earth ions [3] or transition metals [4]. The properties of the SBN doped crystals have been the object of much research because they have been considered very promising materials for optical applications [5-7] (**Chapter 5**).

In order to differentiate with the works which have been carried out, we have selected the melt quenching as growth method. The main advantage of this method is that let to obtain SBN nanocrystals from the precursor glasses by an easy and economy way. The SBN nanocrystals can be grown by an adequate thermal treatment from the precursor glass, obtaining glass ceramic samples (**Chapter 1**). During the develop of this thesis, we have studied the optical properties of the rare earth ions (Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} and

Yb^{3+}) in the precursor glass and in the glass ceramic samples. In this point, the optical characterization of the SBN –doped nanocrystals played main role in order to conclude whether our materials are useful or not as active medium in an optical devices.

The localized modification process will be carried out in the glasses samples in order to induce the nanocrystals local formation. We have used to irradiation process with different features: irradiation process by using a cw laser and irradiation process by using a pulsed Femtosecond laser. In both cases, the crystallization processes are different and they are presented in this memory (**Chapter 2**).

0.2 Contents

This work has been structured in 8 chapters where the first five gives the background to present the experimental results in the last three chapters.

- The chapter 1 gives an introduction of the glass and glass ceramics materials, including the crystallization process.
- The chapter 2 shows the process to induce the modification in glass samples used in this thesis.
- The chapter 3 analyses the optical properties of the $4f$ ions interacting with the matrix.
- The chapter 4 describes the equipment experimental techniques.
- The chapter 5 is focused in the characterization of the SBN crystals.
- The chapter 6 collects the experimental results of the SBN doped glass, glass ceramics and laser irradiated samples.
- The chapter 7 shows the ferro-electric properties of SBN glass ceramic samples doped with Er^{3+} ions.

- The chapter 8 gives the results of the application of Er³⁺ doped SBN glass ceramic as an optical amplifier.

Finally, it is presented the section of general conclusions of this memory.

0.3 References

- [1] A. A. Ballman and H. Brown, *Journal of Crystal Growth*, 1 (1967) 311
- [2] Ming-Hua Li, T.C. Chong, X.W. Xu and H. Kumagai, *Journal of Crystal Growth*, 225 (2001) 479
- [3] J. J. Romero, D. Jaque, L. E. Bausá, A. A. Kaminskii, and J. García Solé, *Journal of Luminescence*, 87–89 (2000) 877
- [4] M. Gao, S. Kapphan and R. Pankrath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1959
- [5] M. R. Kruer, L. Esterowitz, F. J. Bartoli, and R. E. Allen, *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 1074
- [6] S. Redfield and L. Hesselink, *Optical Letter*, 13 (1988) 880
- [7] A. S. Kewitsch¹, M. Segev, A. Yariv, G. J. Salam, T. W. Towe, E. J. Sharp, and R. R. Neurgaonkar, *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 3068

1. VIDRIO Y VITROCERAMICO

Las principales propiedades y características de los vidrios y vitrocerámicos en general son presentados como primer capítulo de esta memoria. Primeramente, se hace una revisión del estado vítreo partiendo desde su definición. Se exponen sus características y diferencias con respecto a otro tipo de materiales como los cristales. Se muestra la clasificación habitual de los vidrios atendiendo a su composición, comentando alguna de las aplicaciones de éstos. A continuación, se presenta de forma general el proceso de nucleación de cristales tras el cuál se introducen los vitrocerámicos. Finalmente, se hace un recorrido histórico desde la fabricación de los primeros vitrocerámicos y sus aplicaciones hasta llegar a los estudiados actualmente.

1.1 El vidrio

Un vidrio se define como “un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”. Las diferentes definiciones que se encuentran en la literatura coinciden en considerar los vidrios como materiales con unas propiedades comunes, entre los que cabe destacar la ausencia de estructura cristalina de largo alcance [1]. En la figura 1.1 se presenta un esquema de la estructura de un cristal y de un vidrio del mismo compuesto, donde destaca la distribución ordenada de los iones del cristal frente a la del vidrio [2-3].

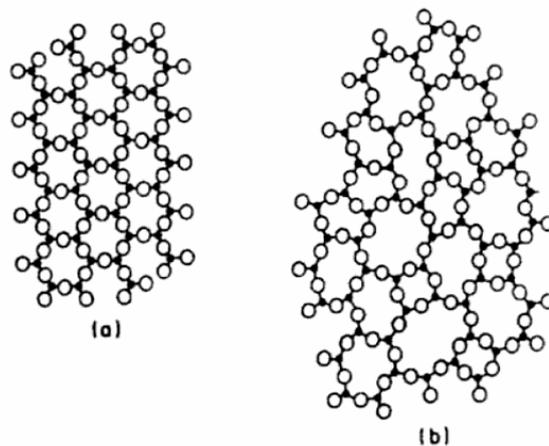


Figura 1.1. Representación esquemática estructural en dos dimensiones (a) de un hipotético cristal y (b) de un vidrio del mismo compuesto [2].

La transición desde una fase fundida hasta un vidrio sólido se llama transición vítrea y la temperatura que lo representa se escribe T_g . Esta transición reversible desde un vidrio hasta un fluido viscoso (o fundido) tiene lugar cuando el vidrio se calienta a una temperatura superior a T_g . La figura 1.2 representa el diagrama volumen-temperatura típico de formación de un vidrio [3].

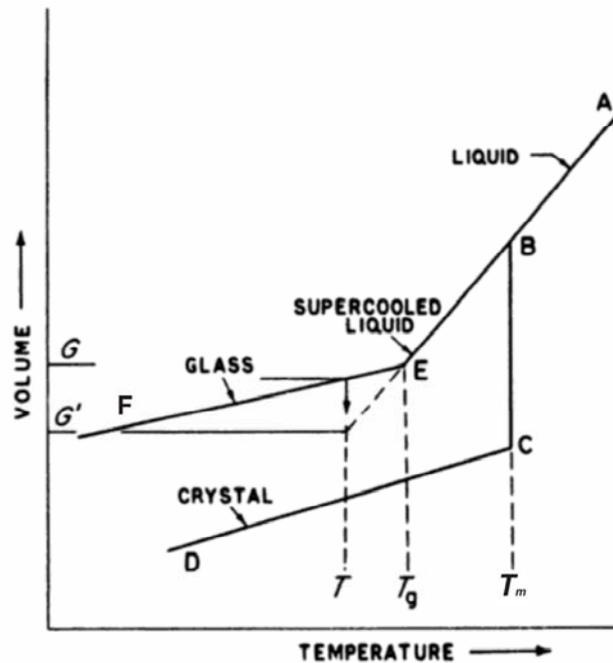


Figura 1.2. Variación del volumen de un determinado vidrio y cristal en función de la temperatura [3].

Durante el proceso de enfriamiento de un material fundido se observa una disminución continua del volumen (AB). Cuando se alcanza la temperatura T_m se produce la cristalización del material que viene acompañada de una brusca disminución del volumen (BC), seguido de una etapa de equilibrio termodinámico (CD). Este proceso tiene lugar cuando la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente lenta. Ésta proporciona suficiente tiempo para que la estructura atómica del fundido se ordene liberando la mínima energía.

En cambio, cuando el proceso de enfriamiento es rápido, ciertos materiales pueden sobrepasar la temperatura T_m sin que se produzca la cristalización (BE). De esta forma se obtiene un líquido subenfriado llamado fundido. El material se encuentra en un estado metaestable en el que basta una pequeña perturbación para que se produzca la cristalización. Si en este estado se aumenta el grado de subenfriamiento se llega a la temperatura de transición vítrea T_g , que se caracteriza por un aumento en la viscosidad de la sustancia que impide la agrupación ordenada de sus elementos. A partir de este

punto el proceso sigue una pendiente similar a la del cristal (EF), aunque ahora la energía interna del vidrio es mayor que la del cristal, por lo que no se encuentra en equilibrio termodinámico.

Los materiales vítreos basados en materiales inorgánicos pueden clasificarse generalmente en: óxidos, calcogenuros, halogenuros, oxisales, oxinitruros y fluoruros. A nivel histórico e industrial, el grupo más importante es el de los óxidos ya que pueden prepararse ilimitadas muestras combinando dos o más de ellos en distintas proporciones. Los basados en SiO_2 son los de mayor interés debido a la resistencia a ataques químicos, el pequeño coeficiente de dilatación térmica y la transparencia en el IR-cercano. Los vidrios de boratos presentan aplicaciones en la electrónica [4], en el tratamiento de desechos radiactivos [4], en láseres de estado sólido [5-6] y en materiales magnéticos [7].

En 1974, Poulain y Lucas [8] descubren los vidrios basados en ZrF_4 . Debido a su alta transparencia, durante mucho tiempo fueron considerados como los materiales más apropiados para el uso en componentes láser [9-10].

A partir del descubrimiento de los vidrios fluorozirconatos muchas otras familias de vidrios basadas en elementos de transición [11] o en metales pesados [12] han sido analizadas. Estos vidrios se han convertido en la segunda generación de vidrios de fluoruros para aplicaciones ópticas debido principalmente a su rango de transparencia en el IR (9-10 μm) [13]. En la figura 1.3 se muestra el espectro de transmisión para diferentes vidrios [14].

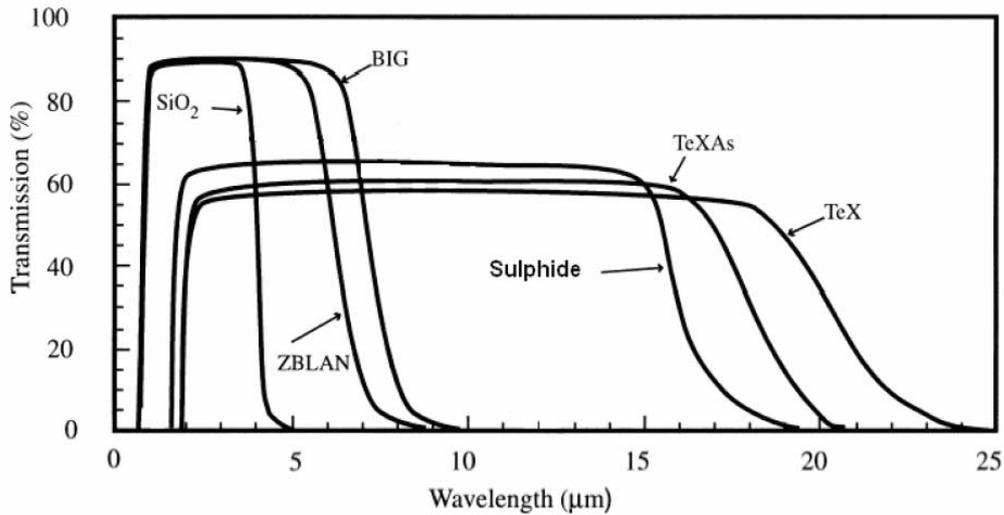


Figura 1.3. Espectros de transmisión para diferentes vidrios [14].

1.2. Cristalización

La transformación de vidrio a cristal se produce vía nucleación o formación de gérmenes cristalinos de la nueva fase en equilibrio con el fundido. La nucleación puede ser homogénea, en la que la formación de los núcleos se produce por acumulación local y ordenada de un número suficiente de moléculas del propio fundido para formar núcleos de cristalización, o heterogénea, en la que la presencia de impurezas, dopantes o defectos en el material favorecen la nucleación estable con más facilidad que en el caso homogéneo.

Estos procesos tienen unas curvas de velocidades de nucleación y de cristalización que dependen de la capacidad de transporte y agrupamiento de los componentes. Los máximos de estas curvas no suelen coincidir, estando la primera situada a temperaturas más bajas (Figura 1.4). Esto puede dar lugar a diferentes tipos de núcleos según el tratamiento térmico seguido en el proceso.

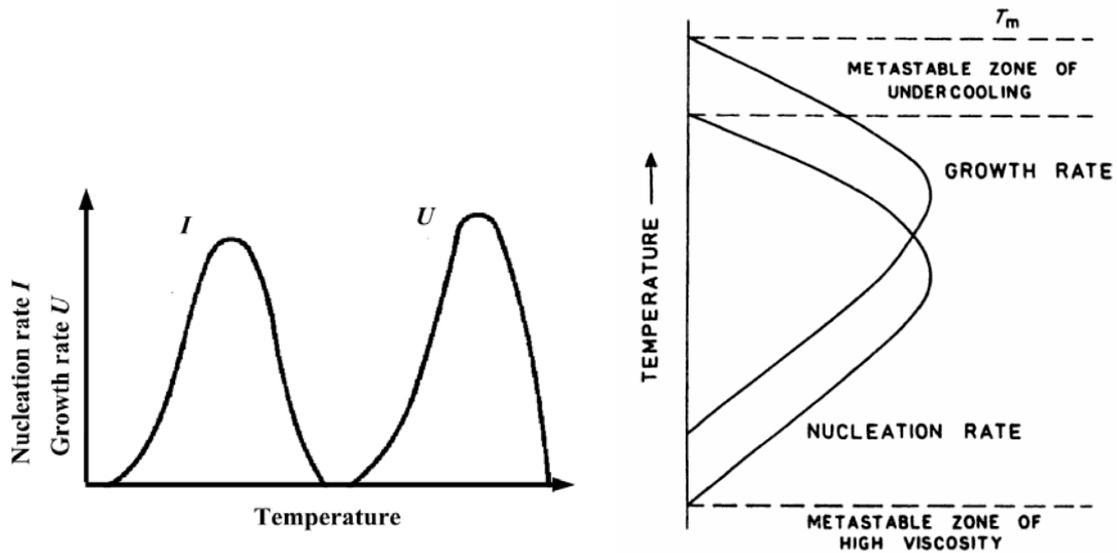


Figura 1.4. Dependencia con la temperatura de la velocidad de crecimiento (U) y de nucleación (I).

Normalmente, la nucleación se describe en términos del balance de energía libre entre la creación de un cristal nuevo y la nueva superficie asociada a este cristal. La formación de un núcleo más pequeño que un tamaño crítico causa un incremento inicial de la energía libre debido a la necesidad de crear una superficie y, por lo tanto, no es termodinámicamente favorable. A medida que los núcleos crecen, la energía libre alcanza un máximo y se vuelve negativa, dejando núcleos estables. Tanto la velocidad de nucleación I y de cristalización U dependen de la viscosidad η y de la energía libre ΔG_v . La velocidad de nucleación se describe con la siguiente formula:

$$I = \frac{k_1}{\eta} \exp\left(-\frac{g\alpha^3\beta}{T_r\Delta T_r^2}\right) \quad (1.1)$$

Donde k_1 es una constante (valor típico 10^{30} dyne cm) y g es un factor relativo a la forma del núcleo ($g = 16\pi/3$ para un núcleo esférico). La temperatura reducida T_r se define como:

$$T_r = \frac{T}{T_m} \quad (1.2)$$

y

$$\Delta T_r = \frac{T_m - T}{T_m} \quad (1.3)$$

Donde T_m es la temperatura de cristalización (figura 1.4). Los parámetros α y β vienen dados por;

$$\alpha = \frac{(N_A V_C^2)^{1/3} \sigma}{\Delta H_{fM}} \quad \beta = \frac{\Delta H_{fM}}{RT_m} \quad (1.4)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, V_C es el volumen molar del cristal, σ es la interfase liquido-cristal y ΔH_{fM} es la entalpía molar de fusión. Para no metales $(\alpha\beta)^{1/3}$ toma valores entre 0.5 - 0.7.

En el crecimiento de los cristales, inicialmente se forma una gran cantidad con un pequeño tamaño. A medida que transcurre el tiempo, algunos de ellos forman cristales mayores a expensas de los de menor tamaño. Como los cristales mayores crecen, el área alrededor de ellos se acota por los de menor tamaño. A este proceso se le denomina “Ostwald ripening” [15-16], por el que se favorece el crecimiento de los cristales de mayor tamaño frente a los menores y es un proceso espontáneo. Aunque cinéticamente la formación de los cristales de menor tamaño es más propicio, ya que nuclean más rápidamente, el crecimiento de cristales de mayor tamaño predomina ya que este proceso es más favorable termodinámicamente. Los cristales mayores, cuyo volumen sea superior a su superficie, representan un estado de mínima energía. Muchos cristales pequeños alcanzan el estado de mínima energía al agruparse para formar un cristal mayor que es lo que se observa en el proceso “Ostwald ripening”.

La velocidad de crecimiento se expresa mediante la relación:

$$U = f \left(\frac{RT}{3N_A \pi \lambda^2 \eta} \right) \left(1 - \exp \left(- \frac{\Delta H_{fM} \Delta T}{RTT_m} \right) \right) \quad (1.5)$$

Donde f es la fracción de área a la que se produce la transición de vidrio a cristal en la superficie del cristal y $\Delta T = T_m - T$. El proceso de nucleación puede ser completamente controlado si la velocidad de crecimiento y de nucleación están separadas tal y como se ve en la figura 1.4. Experimentalmente, es muy complicado estimar las velocidades de nucleación y crecimiento ya que muchos de los parámetros necesarios son difíciles de obtener.

El conocimiento de la temperatura de transición de fase vítrea es uno de los parámetros fundamentales para la obtención de cristales en una muestra. En este sentido, el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial (DSC) es una herramienta útil para el estudio de reacciones o transformaciones de fases que tienen lugar en determinadas sustancias a alta temperatura.

En la figura 1.5 se presenta una curva típica de análisis térmico propia de un vidrio. Primero se observa una pequeña depresión endotérmica provocada por una ligera absorción de calor a la temperatura correspondiente a la transición vítrea, T_g . A medida que aumenta la temperatura se encuentra un pico estrecho exotérmico indicativo de la cristalización, T_c . El número de picos que se encuentren de este tipo indican las posibles varias fases del material. A temperaturas mayores se encuentra una curva endotérmica correspondiente a la temperatura de fundido del material, T_m . De esta manera, el análisis térmico se presenta como un elemento esencial para la planificación de tratamientos térmicos, ya que no sólo indica el intervalo de temperatura en el que ocurre la cristalización sino también indica la máxima temperatura a la que puede ser calentado

para la formación del vitrocerámico sin que tenga lugar una cristalización total del material o el fundido de las fases cristalinas precipitadas.

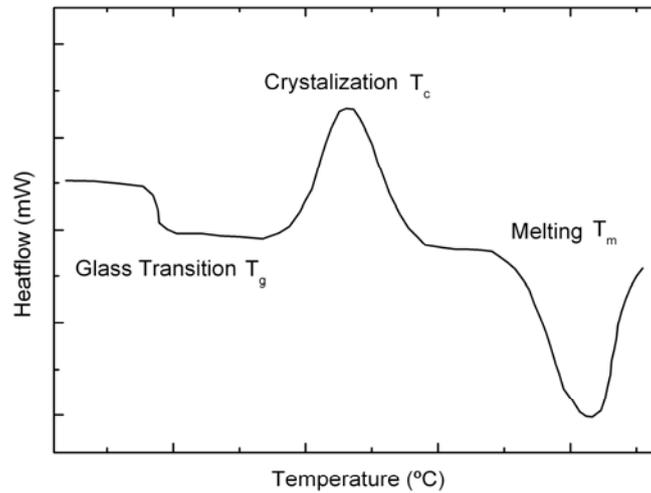


Figura 1.5. Curva típica de análisis térmico obtenida en un vidrio. Se muestra la temperatura de transición vítrea, de cristalización y de fundido.

1.3. El Vitrocerámico

Un vitrocerámico es “un sólido policristalino que contiene nano o micro cristales sumergidos en una matriz vítrea que se preparan mediante una cristalización controlada del vidrio”.

En 1739, Raumer publicó un estudio sobre la cristalización en vidrios basados en sílica obteniendo un material policristalino (porcelanas Raumer) mostrando bajas tensiones para aplicaciones prácticas. A pesar de que Raumer había logrado convertir el vidrio en un material policristalino, no pudo controlar el proceso de cristalización. Productos fabricados a partir de basaltos fundidos también pueden ser considerados como los antepasados de los vitrocerámicos, debido a que en el enfriamiento de estos materiales aparecían cristalizaciones espontáneas. Los efectos de la estructura de grano fino sobre

las propiedades también fueron establecidos para estos materiales y se introdujo el término "el activador de cristalización".

El desarrollo de los vitrocerámicos fue promovido por un estudio sistemático de los cristales fotosensibles que era el objeto de la investigación conducida por Stookey (1949-1954) en "Corning Glass Works" en Estados Unidos [17-18]. En estos laboratorios, Stookey realizó un importante descubrimiento al calentar un vidrio fotosensible. Encontró que el vidrio, en lugar de fundirse se convirtió en un material opaco cerámico policristalino que presentaba una dureza y resistibilidad mecánica superior a la del vidrio precursor.

Los vitrocerámicos basados en silicatos pertenecen a una clase de materiales de importante uso tecnológico. Por ejemplo, β -cuarzo es usado por su baja expansión térmica, gran rigidez y conductividad térmica [19]. Gran parte de los vitrocerámicos son usados debido a estas propiedades, además de poseer interesantes propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas [20-22].

Desde mediados de los años sesenta se estudian los vitrocerámicos basados en SiO_2 [20-21], mientras que a partir de los años ochenta se han intensificado los estudios de los procesos de desvitrificación en fluoruros de metales pesados. Ya en los noventa se han estudiado los procesos de desvitrificación controlada. Choi [23] y Szabó [24] caracterizaron una familia de vidrios fluorozirconatos denominada ZBYA. Santa Cruz [25] y Ribeiro [26] han trabajado en la desvitrificación controlada de la familia ZBLA dopada con iones lantánidos trivalentes. El proceso térmico produce un vitrocerámico en el que se mejoran las propiedades ópticas del dopante con respecto al vidrio original.

Vitrocerámicos transparentes producidos a partir de aluminosilicatos fueron primeramente usados para la fabricación de displays y medios de almacenamiento. Pero en los últimos años se ha incrementado el interés en otras aplicaciones ópticas. Los vitrocerámicos de fluoruros transparentes de tierras raras (FROGS), combinando la baja energía de los fonones de los fluoruros con la estabilidad térmica de los óxidos, muestran una mayor eficiencia en los procesos de conversión de energía infrarroja al visible que los vidrios precursores, debido a la incorporación de los iones de tierras raras a los cristales de fluoruros [27-28]. Wang y Ohwaki [27] reportaron la alta eficiencia de conversión de energía infrarroja a visible de este material 100 veces superior a la de su vidrio precursor.

La proliferación en el estudio de los materiales vitrocerámicos responde a un creciente interés en la búsqueda de materiales adecuados para el desarrollo de dispositivos optoelectronicos que utilizan las transiciones intra- $4f$ de los iones de tierras raras. El desarrollo de guías de onda de fibra óptica se perfila como una de las principales aplicaciones para materiales dopados con iones de tierras raras. En su trabajo, Tick [29] ha desarrollado un método de obtención una guía de onda monomodo con muy bajas pérdidas (~ 10 dB/Km) en la ventana de telecomunicaciones situadas entre 1,3 y 1,6 μm . Con estas pérdidas tan pequeñas los vitrocerámicos de oxyfluoruros se presentan como legítimos candidatos para su utilización y aplicación en dispositivos fotónicos. Además, ha sido posible obtener acción láser en vitrocerámicos de oxifluoruros. Samson [30] obtuvo acción láser eficiente en fibras ópticas basadas en estos vitrocerámicos dopados con iones de Nd^{3+} .

Recientemente, el estudio de los vitrocerámicos se ha centrado en conocer la disposición final de los iones de tierras raras tras el tratamiento térmico, discerniendo la fracción de dopante que permanece en fase vítrea de la que reside en los nanocristales precipitados [31].

En los capítulos siguientes, se estudian los diferentes métodos de obtención de los vidrios y vitrocerámicos para la elaboración de esta tesis doctoral.

1.4 Referencias

- [1] M. Yamane and Y. Asahara, "Glasses for Photonics", Cambridge University Press, (Cambridge) 2000
- [2] K. J. Rao, "Structural chemistry of glasses", Elsevier, 2002
- [3] A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall, Ed. Springer, 1990
- [4] PJ Bray, LD Pye, VD Frechette, NJ Kreidl, "Borate Glasses: Structure, Properties, applications", Ed. Plenum Press, New York, 1978
- [5] D. Jaque, J. Capmany, F. Molero, Z.D. Luo and J. Garcia-Sole, Optical Materials, 10 (1998) 211
- [6] K.A. Gschneidner and L. Eyring, "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth", North Holland Publishing Company, 1979
- [7] R.C. Woodward, "Material Science Forum", Trans Tech Publication, Switzerland, 1999
- [8] M. Poulain and J. Lucas, Verres Réfract, 32 (1978) 505
- [9] M.J. Weber, Journal of Non-Crystalline Solids, 73 (1985) 351
- [10] R. Cases, D.L. Griscom and D.C. Tran, Journal of Non-Crystalline Solids, 110 (1989) 279
- [11] C. Jacononi, A. Le Bail and R. De Pape, Glass Technology, 24 (1983) 167
- [12] A. Bouaggad, G. Fonteneau and J. Lucas, Material Researcher Bull, 22 (1987) 685
- [13] Y. Miyajima, T. Komukai and T. Suguwa, "Topical Meeting on Optical Amplifiers and amplification", OAA'01, paper OWB4, Optical Society of America, Washington DC, 2001
- [14] J. Lucas, Journal of Material Science, 24 (1989) 1
- [15] W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2 (1896) 1
- [16] Lorenz Ratke and Peter W. Voorhees, "Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing", Springer, 2002
- [17] S. Donald Stookey, "Journey to the Center of the Crystal Ball: An Autobiography", American Ceramic Society, 1985

- [18] S. Donald Stookey, "Explorations in Glass: An Autobiography", Wiley-Blackwell, 2000
- [19] G. H. Beall. "Property and process development in glass-ceramics materials", Corning Glass Works, 1953
- [20] P.W. McMillan, "Glass ceramics", Academic Press, London-New York, 1979
- [21] G.H. Beall and D.A. Duke, "Glass Ceramic Technology", Academic Press, New York, 1983
- [22] J.M. Jewel, J. Jonathagan and I.D. Aggarwal, Journal American Ceramic Society, 74 (1991) 788
- [23] S.Y. Choi and G.H. Frischat, Journal of Non-Crystalline solids, 129 (1991) 133
- [24] I. Szabó and G.H. Frischat, Journal of Non-Crystalline solids, 140 (1992) 16
- [25] P. Santa Cruz, F. Auzel, A. Sadoc, J. Dexpert-Ghys and P. Henoc, Journal of Non-Crystalline solids, 161 (1993) 70
- [26] S.L.J. Ribeiro, Ph. Goldner and F. Auzel, Journal of Non-Crystalline solids, 219 (1997) 176
- [27] Y. Wang and J. Ohwaki, Applied Physics Letters, 63 (1993) 3268
- [28] P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius and M. A. Newhouse, Journal of Applied Physics, 78 (1995) 6367
- [29] P.A. Tick, Optics Letters, 23 (1998) 1904
- [30] B.N. Samson, P.A. Pick, and N.F. Borrelli, Optics Letters, 26 (2001) 145
- [31] F. Lahoz, I.R. Martin, J. Mendez-Ramos, P. Nuñez, Journal of chemical physics, 120 (2004) 6180

2. PROCESOS DE MODIFICACION DE MATERIALES.

En este capítulo se abordan los diferentes procesos que se han realizado en la elaboración de esta tesis para la modificación estructural de materiales. Se introducen los procesos de cristalización de materiales por el uso de horno eléctrico e irradiación por láser continuo, cuyos resultados serán expuestos en capítulos posteriores. Además, se presenta el proceso de difusión térmica en sólidos, ya que es uno de los procesos que afecta en la cristalización inducida por irradiación láser. Los procesos de irradiación por láser pulsado también son introducidos en este capítulo como método de micro-modificación de materiales.

2.1 Procesos de cristalización mediante el uso de hornos eléctricos

La típica secuencia para la preparación de un vitrocerámico comienza con la nucleación de un pequeño volumen del vidrio seguido del crecimiento de cristales. Un ejemplo de tratamiento térmico convencional se describe en la figura 2.1. El vidrio inicial para la preparación del vitrocerámico se obtiene a partir del enfriado rápido del fundido de los componentes iniciales, como se comentó en el capítulo anterior.

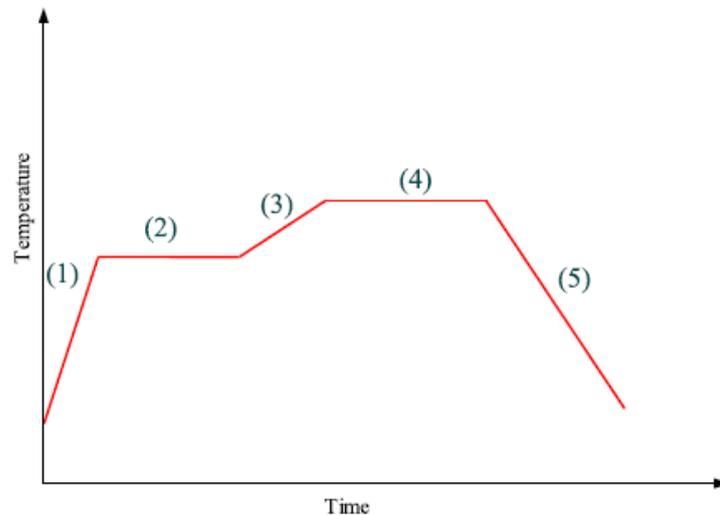


Figura 2.1. Diagrama convencional del tratamiento térmico. (1) Calentamiento del vidrio desde temperatura ambiente, (2) etapa de nucleación, (3) incremento de temperatura, (4) etapa de cristalización y (5) enfriamiento hasta temperatura ambiente.

A continuación se realiza un tratamiento térmico como el mostrado en la figura 2.1 para la obtención del vitrocerámico que consta de varios pasos: (1) primeramente, se calienta el vidrio desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de nucleación. (2) En esta segunda etapa, la muestra permanece un tiempo a la temperatura de nucleación con el fin de aumentar la fuerza motriz. (3) Se incrementa la temperatura hasta la temperatura de cristalización. (4) En esta etapa, la muestra se encuentra a la temperatura de cristalización, superior a la de nucleación, para obtener una mayor velocidad de

crecimiento debido a una difusión mayor. (5) Finalmente, la muestra sufre un enfriamiento paulatino hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El tratamiento térmico es la etapa fundamental para la obtención de un vitrocerámico. La temperatura, la duración de este proceso y las velocidades de calentamiento son los factores importantes que se deben de controlar para la optimización de este proceso. En este sentido, el DTA es una potente herramienta para el estudio de reacciones o transformaciones de fases (ver figura 1.5), tal y como se comentó en el capítulo anterior. Para la formación de vitrocerámicos de SBN, primeramente se fijó la temperatura de desvitrificación en 620 °C y a continuación se estudió en función del tiempo de tratamiento la formación de nanocristales. La transición de fase que se espera tras el tratamiento térmico puede observarse por difracción de rayos X como se muestra en la figura 2.2. Además de las dos bandas anchas típicas de estructuras desordenadas vítreas, existen varios picos intensos que corresponden al patrón de difracción de una fase cristalina.

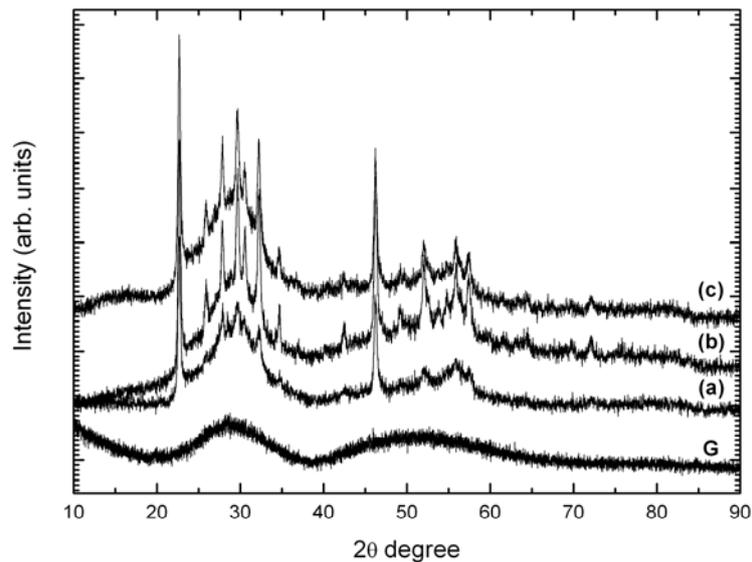


Figura 2.2. Patrones de Difracción de Rayos-X para el vidrio precursor y la muestra tratada térmicamente en función de la duración este tratamiento; (G) vidrio, (a) 1 hora, (b) 2 horas y (c) 3 horas.

Del análisis de estos patrones de difracción se puede concluir que las muestras que fueron sometidas a un tratamiento térmico de 2 y 3 horas completaron la formación de la fase cristalina, pudiendo identificarse todos los picos de difracción con la estructura típica del SBN, que se expondrá en capítulos posteriores. Finalmente, a partir de los patrones de rayos X se fijó el tratamiento a realizar en los vidrios precursores para obtener el vitrocerámico. Éste consiste en un proceso de 2 h a 620 °C.

2.2 Mecanismos de cristalización controlados y localizados mediante el uso de láser continuo

Los procesos de irradiación láser sobre materiales han recibido mucha importancia debido a que esta técnica se considera como un nuevo proceso para inducir modificaciones o cristalizaciones en zonas localizadas de los materiales [1-3]. Para muchas aplicaciones ópticas resulta útil desarrollar técnicas para la micro-modificación de las propiedades de fluorescencia de los vidrios debido a un cambio en la distribución de los elementos combinado con un cambio en el entorno de los iones dopantes de los vidrios. Sato [4] indujo por irradiación, utilizando un láser continuo de Nd:YAG operando en 1064 nm, líneas cristalinas que consistían en una fase de $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ sobre un sustrato vítreo de $\text{RO-Sm}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (R: Mg, Ba). Honma [5-6], utilizando un láser similar, generó puntos y líneas de cristales en vidrios de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Este mecanismo se basa en la absorción por parte del dopante de la energía proporcionada por el láser. Ésta es transferida a la matriz por desexcitaciones no radiativas por parte de los iones dopantes, que causan un aumento en la densidad local de fonones lo que produce el calentamiento de la matriz [5].

En este tipo de experimento es importante conocer la fluencia de energía suministrada por el láser. Para ello es necesario conocer primero el tamaño del spot del láser focalizado. Se utiliza la siguiente expresión:

$$d_1 = \frac{\lambda f}{\pi d_2} \quad (2.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de excitación, f la focal de la lente utilizada, d_2 es el diámetro del spot del láser a la entrada de la lente y d_1 es el diámetro del láser focalizado. Con este resultado y la energía suministrada por el láser se obtiene la fluencia utilizada. Típicamente, en este tipo de experimento se usarán lentes de baja focal (20 mm) con el fin de conseguir que la zona irradiada sea lo más pequeña posible ($\sim 22 \mu\text{m}$), proporcionando una fluencia de 22 MW/cm^2 a una potencia de 3.5 W.

La temperatura que alcanza la muestra debido a la irradiación láser depende de varios factores como son la potencia del láser, el tiempo de irradiación, el calor específico, la conductividad térmica de la muestra y la concentración de dopante en la muestra [6]. Además, la cristalización inducida puede estar controlada por procesos de difusión de los iones constituyentes [7]. La cinética del crecimiento cristalino y la nucleación de los cristales de SBN es un problema complicado. Estos mecanismos han sido estudiados por T. T. Komatsu [8] que ha propuesto un modelo de cristalización opuesto al convencional. En la figura 2.3 se muestra este modelo.

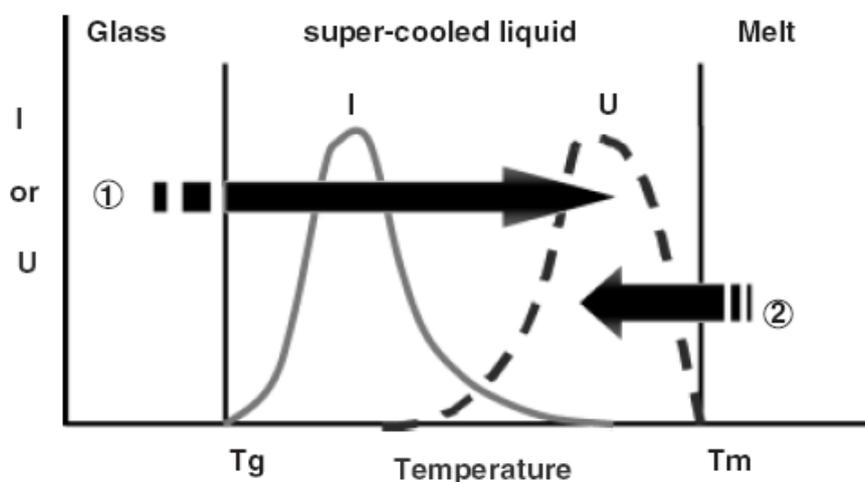


Figura 2.3. Modelo para la cristalización en un vidrio. Proceso ①, cristalización usual. Proceso ②, modelo propuesto por T. T. Komatsu inducido por irradiación láser [8]. I y U son las velocidades de nucleación y cristalización respectivamente.

En esta figura se muestra el modelo convencional de cristalización, indicado como proceso ①, y el propuesto por T. T. Komatsu [8], indicado como procesos ②. El primer proceso de cristalización es el descrito en apartados anteriores, donde la muestra se calienta desde baja a alta temperatura. El segundo proceso consiste en un proceso contrario al primero donde la muestra partiría de una zona de alta temperatura a otra de baja temperatura. En este caso, la cristalización se produciría por este proceso de enfriado.

Como se ha comentado anteriormente, los procesos de cristalización pueden estar inducidos por el mecanismo de difusión de iones que es de origen térmico. En el siguiente apartado se expondrá la teoría de este proceso.

2.2.1 Proceso de Difusión

La difusión es un fenómeno de transporte que ocurre espontánea e irreversiblemente cuando un gradiente de concentración se presenta en un sistema desequilibrado. La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia es transportada a través de ella misma. Como es un proceso físico espontáneo, que trata de llevar al sistema a un estado de equilibrio uniforme, está asociado con un incremento en la entropía y un decrecimiento de la energía libre de Gibbs. La variable física que sufre el transporte durante la difusión es la masa. Macroscópicamente, la materia es transportada desde una región de alta concentración hacia zonas de menor concentración resultado de un movimiento térmico, también conocido como movimiento Browniano en escala microscópica.

Matemáticamente, la difusión puede ser descrita por la ecuación de difusión, que es una ecuación diferencial en derivadas parciales que describe las fluctuaciones en un material sometido a difusión y proviene de la “primera ley de Fick” enunciada en 1855. Esta ley expresa que el flujo de masa en una dimensión debido a la difusión es proporcional al gradiente espacial de la correspondiente concentración de soluto. Esta ley puede ser aplicada para cada variable espacial independientemente. Por lo tanto, el flujo de masa en tres dimensiones, que se describe con el vector \mathbf{J} [mol/m²s], puede ser calculado utilizando el gradiente espacial de la concentración de soluto c [mol/m³] de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\vec{J} = -D \left(\vec{e}_x \frac{\partial c}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial c}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) = -D \nabla c \quad (2.2)$$

La constante de proporcionalidad D es el coeficiente de difusión en unidades de m²/s. El signo negativo refleja el hecho de que el flujo de masa se dirige hacia menores concentraciones. Como se sabe del análisis vectorial, la divergencia de un vector

describiendo el flujo de una magnitud está relacionada con el cambio dependiente del tiempo de esta magnitud en un volumen infinito de elementos. Por lo tanto, como \mathbf{J} describe el flujo de masa M en unidades de mol durante el proceso de difusión, la divergencia de \mathbf{J} está relacionada con el cambio de masa M con respecto al tiempo. Este cambio también se expresa en términos del cambio local en la concentración según la siguiente expresión:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} dV \quad (2.3)$$

Siendo:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} dV \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} \quad (2.4)$$

El flujo de \mathbf{J} puede ser expresado por la expresión 2.5 conocida como “segunda ley de Fick” o “ecuación de difusión”, la cual describe la dependencia temporal de la difusión de una sustancia con la concentración molar c .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 c \quad (2.5)$$

Esta es una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden y relaciona el cambio en la concentración con la segunda derivada con respecto a las variables espaciales expresadas por el operador Laplaciano ∇^2 .

El coeficiente de difusión D es una constante que describe cuanto de rápido o despacio puede un objeto difundirse a través de un fluido. Éste depende del tamaño y de la forma del objeto, además de la viscosidad η y la temperatura T del medio cercano. Este coeficiente de difusión puede ser calculado utilizando la ecuación Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (2.6)$$

Donde R_h es el radio hidrodinámico de la partícula y k es la constante de Boltzman. El coeficiente de difusión es dependiente de la temperatura y esta dependencia puede ser descrita en aproximación por la ecuación de Arrhenius, por:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.7)$$

Donde E_A es la energía de activación para la difusión, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. D_0 es una constante para un sistema de difusión dado. Al incrementar la temperatura, el coeficiente de difusión aumenta, incrementándose el flujo de átomos.

Los procesos de difusión en sólidos están más restringidos que en los líquidos y gases, debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio. Sin embargo, las vibraciones térmicas permiten que algunos de ellos se muevan. Existen dos mecanismos principales de difusión atómica en una estructura cristalina: el mecanismo de vacantes o sustitucional y el mecanismo intersticial.

Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional.

Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si hay suficiente energía de activación proporcionada por la vibración térmica de los átomos, y si hay vacantes u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen. En la Fig. 2.4.a se ilustra el ejemplo de difusión por vacantes de un material en la estructura cristalina del mismo. Si un átomo cercano a la vacante posee suficiente energía de activación, podrá moverse hacia esa posición, y contribuirá a la difusión propia de los átomos en la estructura. Esa energía de activación para la auto-difusión es igual a la

suma de la energía de activación necesaria para formar la vacante y la energía de activación necesaria para moverla.

La difusión por vacantes también puede darse en soluciones sólidas. En este caso, la velocidad de difusión depende de las diferencias en los tamaños de los átomos y de las energías de enlace.

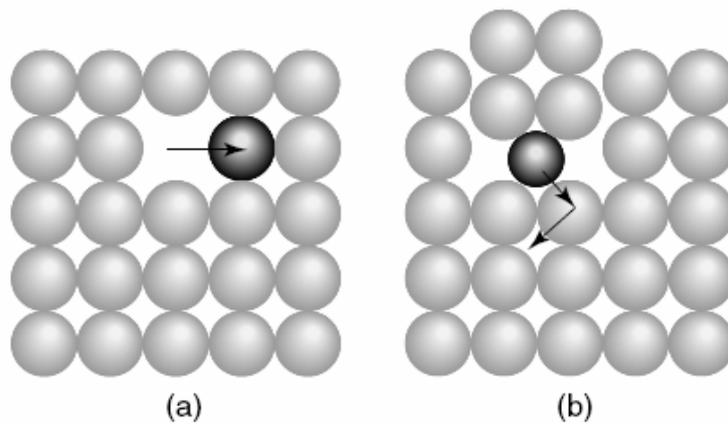


Figura 2.4. Movimiento de los átomos en un material mediante procesos de difusión (a) por vacantes e (b) intersticial.

Mecanismos de difusión intersticial.

La difusión intersticial de los átomos en las redes cristalinas tiene lugar cuando éstos se trasladan de un intersticio a otro contiguo sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la matriz de la red cristalina (Fig. 2.4.b). Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunden debe ser relativamente pequeño comparado con los de la red. Por ejemplo los átomos de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, boro y carbono pueden difundirse intersticialmente en la mayoría de las redes cristalinas.

En general, los procesos de difusión de iones dependen de varios factores:

1. El mecanismo de difusión. Los átomos pequeños pueden difundirse intersticialmente en la red cristalina de solventes de átomos mayores, por ejemplo, el carbono en el hierro con estructura BCC o FCC. Los átomos de cobre pueden difundirse sustitucionalmente en una red solvente de aluminio ya que son aproximadamente del mismo tamaño.
2. La temperatura a la cual tiene lugar la difusión afecta en gran manera al valor de la difusividad. Según aumenta la temperatura, ésta se ve también incrementada.
3. Las imperfecciones cristalinas presentes en la región: la mayoría de las estructuras abiertas permiten una difusión más rápida de los átomos, por ejemplo, los límites del grano. Las vacantes en exceso incrementan las velocidades de difusión en metales y aleaciones.
4. Otro aspecto muy complejo es la influencia de la concentración de los elementos que se difunden, ya que altas concentraciones de átomos de soluto afectarán la difusión en estado sólido.

2.3 Procesos de modificaciones en vidrios controlados mediante el uso de láser pulsado

Varios años han transcurrido desde que se reportó por primera vez la modificación permanente del índice de refracción de un material vítreo inducida por la acción de un láser de femtosegundo [2,9]. En 1996, Davis [9] mostró que focalizando los pulsos de un láser de femtosegundo provenientes de un láser amplificado de Ti: zafiro se podían obtener directamente guías de onda escritas dentro de una matriz vítrea. En este mismo año, Mazur [10-11] encontró que la acción de un láser de femtosegundo podía inducir cambios en el índice de refracción del material para la construcción de dispositivos ópticos en 3 dimensiones. Desde ese momento hasta ahora, numerosas investigaciones

se han centrado en la modificación de materiales por la acción de láser de femtosegundo.

Los procesos no lineales con pulsos de láser ultra-cortos han resultado ser una herramienta excelente para modificar una gran variedad de materiales transparentes permitiendo aplicaciones como la formación de memorias ópticas de tres dimensiones [10, 12] e imágenes multicolor [13], además escritura directa de guías de onda [14-16], acopladores de guías de onda y splitter [17-18], amplificadores de guías de onda [19] y redes de difracción [20-21].

Cuando un láser de femtosegundo es focalizado en un material transparente, la energía es depositada en un volumen limitado alrededor del foco debido a la combinación de la absorción multifotónica y a una ionización por avalancha (Figura 2.5). Posteriormente, el fotoelectrón transfiere su energía a la red (Figura 2.6). Este proceso puede provocar un aumento de la presión y de la temperatura en la zona irradiada [22].

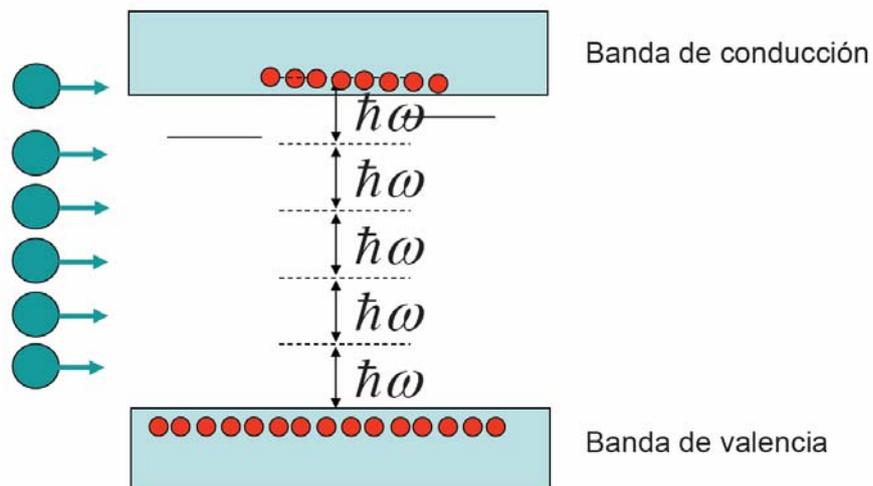


Figura 2.5. Absorción multifotónica e ionización por avalancha.

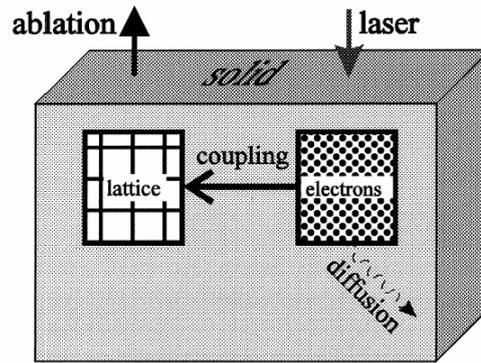


Figura 2.6. Esquema del efecto de un láser de Femtosegundo en un material.

Cuando se compara el resultado de un láser continuo con un láser pulsado [23], se comprueba que un láser pulsado de femtosegundo permite reducir efectos de difusión térmica debido a la cantidad de energía depositada en un periodo de tiempo muy pequeño, además se induce una gran variedad de procesos no-lineales asociados a la alta localización de los fotones del láser tanto en el espacio como en el tiempo. Como consecuencia de la deposición de energía por procesos de absorción no-lineales, se inducen modificaciones estructurales en el volumen irradiado. En el caso particular de los materiales vítreos, la cristalización puede ser inducida debido al exceso de energía proveniente del plasma en los alrededores del medio [24]. Como el fotoelectrón es generado sólo en la región focal, los procesos de cristalización inducidos por irradiación por láser de femtosegundo pueden ser considerados superiores en términos del control sobre la región del volumen modificada cuando se compara con la cristalización inducida por métodos convencionales (vía absorción lineal o tratamiento térmico [25]).

2.4 Referencias

- [1] K.O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D.C. Johnson and J. Albert, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 1035
- [2] K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuya and K. Hirao, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 3329
- [3] T. Fujiwara, R. Ogawa, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Komatsu and J. Nishii, *Physics Chemistry of Glasses*, 43C (2002) 213
- [4] R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289 (2001) 228
- [5] P. Haro-González, I.R. Martín, E. Arbelo-Jorge, S. González-Pérez, J. M. Cáceres, P. Núñez, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 013112
- [6] N. Chayapiwut, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3507
- [7] S. Kawasaki, T. Honna, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 (2003) 61
- [8] T. Komatsu, R. Ihara, T. Honna and Y. Benino, *J. American Ceramic Society*, 90 (2007) 699
- [9] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto and K. Hirao, *Optics Letters*, 21 (1996) 1729
- [10] E.N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R.J. Finlay, T.-H. Her, J.P. Callan and E. Mazur, *Optics Letters*, 21 (1996) 2023
- [11] E.N. Glezer and E. Mazur, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 882
- [12] J. Qiu, K. Miura and K. Hirao, *Japanese J. Applied Physics*, 37 (1998) 2263
- [13] J. Qiu, K. Miura, H. Inouye, Y. Kondo, T. Mutsuyu and K. Hirao, *Applied Physics Letter*, 73 (1998) 1763
- [14] Y. Kondo, T. Suzuki, H. Inouye, K. Miura, T. Mutsuyu and K. Hirao, *Japanese J. Applied Physics*, 37 (1998) 94
- [15] M. Will, S. Nolte, B.N. Chichkov and A. Tunnermann, *Applied Optics*, 41 (2002) 4360

- [16] S. Taccheo, G. Della Valle, R. Osellame, G. Cerullo, N. Chiodo, P. Laporta and O. Svelto, *Optics Letter*, 29 (2004) 2626
- [17] D.N. Fittinghoff, C.B. Schaffer, E. Mazur and J.A. Squier, *IEEE J. Seltec Topic Quantum Electronic*, 7 (2001) 559
- [18] K. Minoshima, A.M. Kowalevicz, I. Hartl, E.P. Ippen and J.G. Fujimoto, *Optics Letter*, 26 (2001) 1516
- [19] Y. Sikorski, A.A. Said, P. Bado, R. Maynard, C. Florea and K.A. Winick, *Electronic Letter*, 36 (2000) 226
- [20] K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu and K. Hirao, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, 141 (1998) 726
- [21] Y. Kondo, K. Nouchi, T. Mitsuyu, M. Watanabe, P.G. Kazansky and K. Hirao, *Optics Letter*, 24 (1999) 646
- [22] R. Martínez-Vázquez, R. Osellame, G. Cerullo, P. Laporta, R. Ramponi, N. Chiodini, A. Paleari and G. Spinolo, *J. Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 1855
- [23] Yasuhiko Shimotsuma, Kazuyuki Hirao, Jianrong Qiu and Kiyotaka Miura, *J. Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 646
- [24] S.K. Sundaram, C.B. Schaffer and E. Mazur, *Applied Physics A*, 76 (2003) 379
- [25] Yoshinori Yonesaki, Kiyotaka Miura, Ryuhei Araki, Koji Fujita, Kazuyuki Hirao, *J. Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 885

3. PROPIEDADES OPTICAS DE LOS IONES LANTANIDOS

En este capítulo se presentan las aproximaciones y los modelos utilizados para la interpretación de los espectros ópticos de las tierras raras. Comenzando con una introducción sobre las características de los iones f^n , estudiando su comportamiento al introducirlos en una matriz. Se analizan el tipo de interacciones posibles entre la tierra rara y el material, introduciendo los conceptos de probabilidad de transición, sección eficaz y tiempo de vida, entre otros. Se presenta la teoría de Judd-Ofelt para el análisis de estas transiciones. A continuación, se estudian las interacciones posibles del tipo ion-ion, considerando diferentes procesos como son los procesos de transferencia de energía y upconversion.

3.1 Espectroscopia de tierras raras

3.1.1. Iones de tierras raras

Los iones f^n están divididos en dos grupos; lantánidos y actínidos. Los lantánidos son un grupo de elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica. Estos elementos son llamados *tierras raras* debido a que se encuentran en forma de óxidos. El nombre procede del elemento químico lantano, que suele incluirse dentro de este grupo, dando un total de 15 elementos, desde el número atómico 57 (el lantano) al 71 (el lutecio). Aunque se suele incluir en este grupo, el lantano no tiene electrones ocupando ningún orbital f , mientras que los catorce siguientes elementos tienen el orbital $4f$ parcial o totalmente lleno. Estos elementos son químicamente bastante parecidos entre sí puesto que los electrones situados en orbitales f son poco importantes en los enlaces que se forman, en comparación con los p y d . También son bastante parecidos a los lantánidos los elementos itrio y escandio, debido a que tienen un radio similar y, al igual que los lantánidos, su estado de oxidación más importante es el +3. Éste es el estado de oxidación más importante de los lantánidos, pero también presentan el estado de oxidación +2 y +4. La abundancia de estos elementos en la corteza terrestre es relativamente alta, en minerales como por ejemplo la monazita, en la cual se encuentran distintos lantánidos e itrio.

Los actínidos son un grupo de elementos que forman parte del periodo 7 de la tabla periódica. Estos elementos, junto con los lantánidos, son llamados *elementos de transición interna*. El nombre procede del elemento químico actinio, que suele incluirse dentro de este grupo, dando un total de 15 elementos, desde el número atómico 89 (el actinio) al 103 (laurencio). Estos elementos presentan características parecidas entre sí. Los de mayor número atómico no se encuentran en la naturaleza y tienen tiempos de

vida media cortos; todos sus isótopos son radiactivos. En la tabla periódica, estos elementos se suelen situar debajo del resto dando una tabla más compacta.

Los iones lantánidos son utilizados como dopantes en las matrices sólidas de este estudio ya que son unos excelentes candidatos para la construcción de dispositivos para comunicaciones. Para caracterizar los niveles de energía asociados a las órbitas electrónicas $4f$ en las que se encuentran los electrones libres se utiliza la notación espectroscópica $^{(2S+1)}L_J$ donde $2S+1$ da cuenta de la multiplicidad del spin, L momento orbital y J momento angular total.

La interacción entre los electrones f y el entorno del ion es débil, debido al apantallamiento que producen los electrones de las capas $5s$ y $5d$ más externas (figura 3.1). Como consecuencia los niveles de energía de las tierras raras son poco dependientes de la matriz en la que se encuentra el ion [2].

En 1964, Dieke publicó el diagrama energético de todos los iones trivalentes de tierras raras en tricloruro de lantano, lo que supuso un trabajo de 11 años de investigación. Este resultado se conoce como “diagrama de Dieke” y se utiliza en el estudio de la espectroscopía óptica para identificar los estados electrónicos de los iones en cualquier matriz.

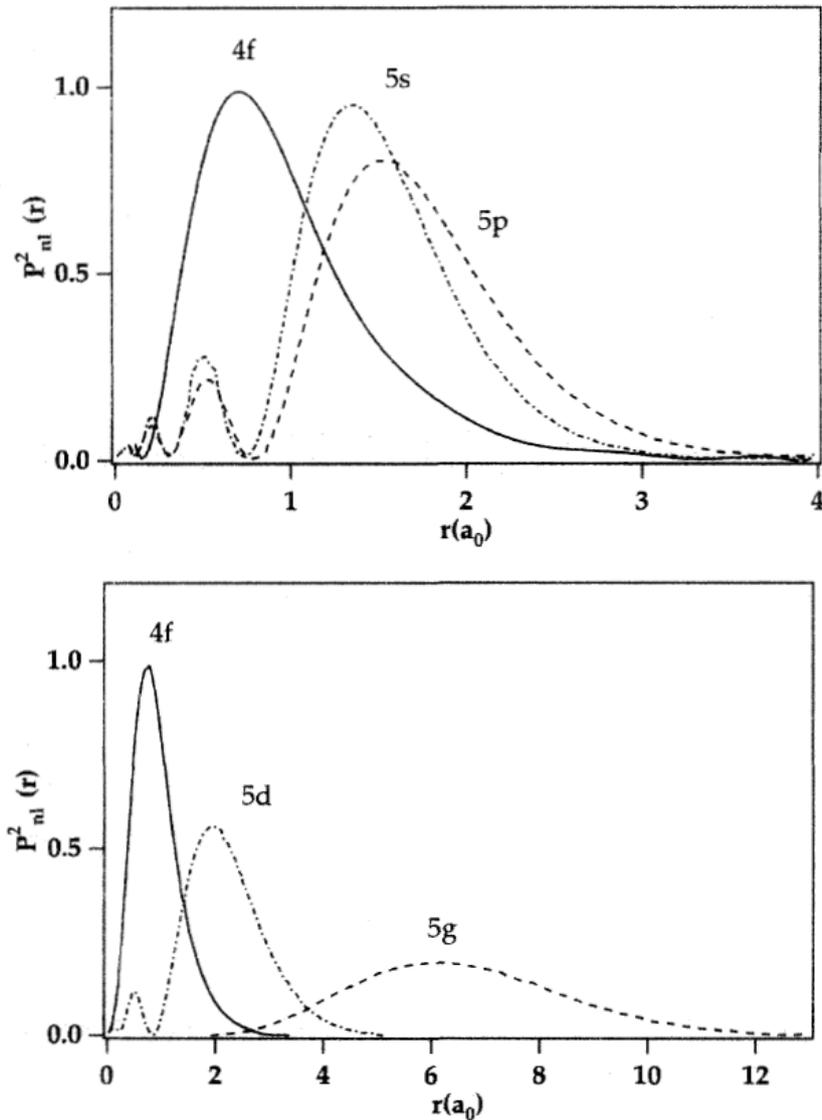


Figura 3.1. Función de onda radial para los orbitales atómicos en las tierras raras [1]. El orbital ópticamente activo en las tierras raras es el $4f$.

Muchas de las transiciones radiativas entre sus niveles de energía están prohibidas por paridad del orden dipolar eléctrico, sin embargo, al ser introducidos los iones en material sólido, los entornos del mismo producen una perturbación en las funciones de onda asociadas a los estados $4f$. Como resultado, se tiene que las emisiones se corresponden con líneas estrechas y la estructura del nivel varía muy ligeramente cuando se pasa de una matriz a otra para un mismo dopante. Por esto, el efecto del campo cristalino es tratado como una perturbación desde el punto de vista cuántico.

El Hamiltoniano que describe los efectos en un ion lantánido ópticamente activo que se introduce en una matriz de estado sólido, viene dado por [3]:

$$H = H_0 + H' + H_{so} + H_{cc} \quad (3.1)$$

Los tres primeros términos corresponden al ion libre y representan la energía de los electrones en aproximación de campo central (H_0), H' describe las interacciones electrón-electrón y H_{so} las interacciones espín-órbita. El término H_{cc} es el hamiltoniano de campo cristalino que contiene la interacción del ion con la matriz. El hamiltoniano de interacción coulombiana electrón-electrón da lugar a una serie de estados (denominados términos) caracterizados por los números cuánticos L y S . Cuando se considera el hamiltoniano de interacción espín-órbita, éstos dejan de ser una buena base de representación y se introduce el número cuántico J para designar los nuevos estados (multipletes).

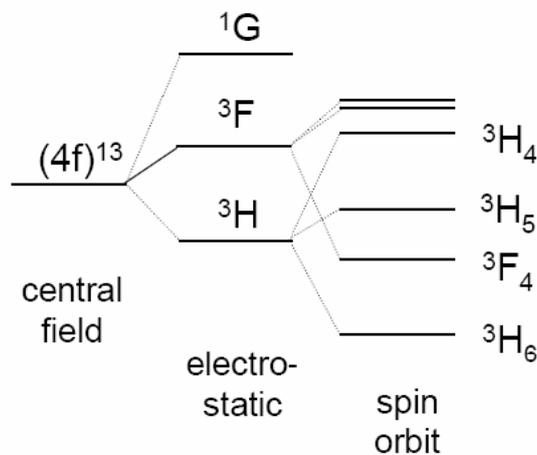


Figura 3.2. Desdoblamiento de los niveles de energía para las tierras raras

El entorno cristalino que siente el ion en el sólido, representado por H_{cc} , produce una pequeña perturbación que se traduce en un desdoblamiento de los estados J en los llamados niveles Stark. El número de estos niveles depende de la simetría del entorno y

puede ser determinado mediante teoría de grupos [4]. Este hamiltoniano, H_{cc} , se puede expresar en función de las coordenadas electrónicas, r_i , y nucleares, R_j como;

$$H_{cc} = \sum_i \sum_j H_{cc}(r_i, R_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (3.2)$$

H_{cc} describe la influencia del campo cristalino inducido por los ligandos sobre los electrones de valencia del ion. El primer sumatorio se extiende sobre los electrones (i) y el segundo sobre los iones vecinos (j). Z_j es la carga del ligando.

Para obtener los valores propios del hamiltoniano de la expresión (3.1) se distinguen tres casos:

- (a) *Campo cristalino débil*; $H', H_{so} \gg H_{cc}$. El hamiltoniano del campo cristalino es tratado como una perturbación. Tanto H' como H_{so} se diagonalizan sin tener en cuenta la influencia del campo cristalino. Se utiliza la representación $|LSJM_J\rangle$ para obtener los elementos de matriz de H_{cc} . Esta aproximación es válida para los iones de las tierras raras donde los electrones $4f$ se encuentran apantallados por las capas electrónicas externas completas.
- (b) *Campo cristalino intermedio*; $H' > H_{cc} > H_{so}$. En esta aproximación, el hamiltoniano de campo cristalino se considera una perturbación sobre los términos ^{2S+1}L del ion libre. Se utiliza la representación $|LSM_s M_J\rangle$ para obtener los elementos de matriz de H_{cc} . El efecto de H_{so} se introduce como una perturbación de las anteriores.
- (c) *Campo cristalino fuerte*; $H_{cc} \gg H_{so}$. En este esquema y dentro de la teoría de campo cristalino, la base que se utiliza se forma mediante combinaciones lineales de $|nlm_s m_l\rangle$ que forman base irreducible del grupo puntual de simetría al que pertenece H_{cc} . Posteriormente se aplica la teoría de perturbaciones para calcular el efecto de la interacción de Coulomb entre los electrones dentro de las

configuraciones electrónicas. Se introduce el efecto de H_{so} como otra perturbación. Esta aproximación se utiliza para los metales de transición $3d$ y las transiciones configuracionales $4f \leftrightarrow 5d$ de las tierras raras.

3.2 Transiciones $4f - 4f$

3.2.1 Reglas de selección

Peacock recopiló en 1975 los distintos mecanismos que entran en juego para las transiciones dipolares eléctricas y se pueden resumir en los siguientes apartados [5].

- En los casos donde los sitios de simetría no son centros de inversión, el hamiltoniano de campo cristalino puede contener términos de paridad impar. Estas transiciones son dipolares eléctricas forzadas y se presentan por la mezcla de la configuración $4f$ con otra configuración de distinta paridad.
- Las transiciones dipolares magnéticas están permitidas cuando no hay cambios en la paridad involucrada en el proceso. La intensidad de las transiciones dipolares magnéticas son comparables a las obtenidas por transiciones dipolares eléctricas forzadas. Algunas transiciones magnéticas dipolares satisfacen las siguientes reglas de selección.

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1\end{aligned}\tag{3.3}$$

(Transición prohibida $J = 0 \rightarrow J' = 0$)

3.2.2 Análisis de intensidades: parámetros de Judd-Ofelt

A partir de la absorción óptica (y la emisión) es posible determinar los niveles de energía del ion libre e identificarlos con ayuda del diagrama de Dieke. A través de un

análisis de las intensidades de absorción, se puede describir la influencia de la red sobre un ion mediante el uso de los parámetros de Judd-Ofelt [6-7].

Este análisis permite determinar las intensidades de línea para transiciones dipolares eléctricas forzadas, S_{DE} , entre los estados J y J' pertenecientes a la configuración fundamental $4f^n$. Para ello, se parte de tres aproximaciones básicas;

- Las configuraciones excitadas están degeneradas. En general, estas configuraciones están desdobladas, pero la complejidad de las configuraciones valida la aproximación.
- La diferencia de energía entre cada uno de los estados del sistema $|\alpha J\rangle$ y las configuraciones excitadas es igual. Esta aproximación es tanto válida cuanto mayor sea la energía de la configuración excitada.
- Todos los niveles Stark del estado fundamental están igualmente poblados.

Bajo estas condiciones, la intensidad de línea se puede expresar en función de los tres parámetros o coeficientes de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , y de los elementos reducidos de matriz de los operadores tensoriales U de rango t para el ion libre, mediante la expresión;

$$S_{DE}(\alpha J; \alpha' J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \alpha J \| U^{(t)} \| \alpha' J' \rangle \right|^2 = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U_t^2 \quad (3.4)$$

Los coeficientes de Judd-Ofelt son dependientes del sistema ion-matriz, mientras que los elementos de matriz son prácticamente independientes de la matriz en la que se encuentre el ion. Los elementos de matriz del operador $U^{(t)}$ para el ion libre se pueden encontrar en la literatura [8-10]. Las reglas de selección que resultan de la teoría de Judd-Ofelt para las transiciones dipolares eléctricas entre estados de la configuración $4f$ son [3]:

$$|\Delta J| \leq 6; |\Delta L| \leq 6; \Delta S = 0 \quad (3.5)$$

En las tierras raras también son posibles las transiciones dipolares magnéticas entre los estados $4f^n$. Para estas transiciones la intensidad de línea viene dada por:

$$S_{DM}(\alpha J; \alpha' J') = \frac{h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \times \left| \langle \alpha J \| L + 2S \| \alpha' J' \rangle \right|^2 \quad (3.6)$$

Los elementos de matriz del operador dipolar magnético $L + 2S$ entre los estados $|\alpha J\rangle$ están tabulados por Carnall [8-9] para todas las transiciones de las tierras raras desde el estado fundamental. Las reglas de selección para las transiciones dipolares magnéticas vienen dadas por:

$$|\Delta J| \leq 1; \Delta L = 0; \Delta S = 0 \quad (3.7)$$

Una característica importante de la teoría de Judd-Ofelt es que una vez obtenidos los tres parámetros de intensidad Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , para un ion lantánido, se pueden usar para calcular las probabilidades de absorción y emisión entre cualquier par de niveles del sistema.

El cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt a partir de su definición es un problema complicado. El procedimiento normal para obtener estos coeficientes parte de las fuerzas de oscilador experimentales, calculadas mediante la expresión:

$$f(\alpha J; \alpha' J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 Nd} \frac{n^2}{\chi} \int \frac{2.303 DO(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad (3.8)$$

Donde m y e son la masa y la carga del electrón, c la velocidad de la luz, N es el número de iones por cm^3 , d el espesor de la muestra, $DO(\lambda)$ es la densidad óptica en la longitud de onda λ y χ el factor de corrección para el índice de refracción de la matriz. En general, una transición intraconfiguracional no será de naturaleza dipolar eléctrica y magnética, sino que tendrá contribución de ambas. Por tanto, la fuerza de oscilador para una transición electrónica $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$ se puede expresar en función de las contribuciones dipolares eléctrica y magnética de las intensidades de línea.

$$f(\alpha J; \alpha' J') = \frac{8\pi^2 m \nu}{h e^2} \frac{1}{3(2J+1)} [\chi_{DE} S_{DE}(\alpha J; \alpha' J') + \chi_{DM} S_{DM}(\alpha J; \alpha' J')] \quad (3.9)$$

Los parámetros de Judd-Ofelt se obtienen finalmente mediante un ajuste que minimiza la desviación cuadrática media entre la fuerza de oscilador experimental y la calculada,

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [f_{\text{exp}_i} - f(\alpha J; \alpha' J')_i]^2}{m-3}} \quad (3.10)$$

Siendo m el número de fuerzas de oscilador analizadas. Usando las intensidades de los parámetros de Judd-Ofelt muchas de las características espectroscópicas pueden ser determinadas como la probabilidad de emisión espontánea, los tiempos de vida radiativos, las fuerzas de oscilador, los “branching ratios” y la eficiencia cuántica de un nivel. La probabilidad de emisión espontánea $A(\alpha J; \alpha' J')$ de la transición electrónica $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$ viene dada por:

$$A(\alpha J; \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)c^3} [\chi_{DE} S_{DE}(\alpha J; \alpha' J') + \chi_{DM} S_{DM}(\alpha J; \alpha' J')] \quad (3.11)$$

y el tiempo de vida radiativo se puede expresar como:

$$\tau_{\text{rad}}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(\alpha J; \alpha' J')} \quad (3.12)$$

3.2.3 Secciones Eficaces

La espectroscopia óptica estudia las transiciones entre estados electrónicos del ion activo debida a la irradiación en el rango óptico. Entre los distintos procesos que pueden tener lugar, hay que destacar la absorción, por la que los átomos absorben energía para pasar a un nivel energético superior, y la emisión, donde el estado final es de menor energía que el inicial cediendo energía. La absorción y emisión de luz en un sistema de dos niveles, puede ser tratada según los principios de la mecánica cuántica [11]. Los

intercambios entre las poblaciones de los niveles 1 y 2 están gobernados por las fuerzas de oscilador entre los niveles individuales. En la figura 3.3, se presenta la absorción y las transiciones de emisión de un sistema degenerado de dos niveles, donde el nivel 1 tiene la degeneración g_1 y el nivel 2 tiene la degeneración g_2 .

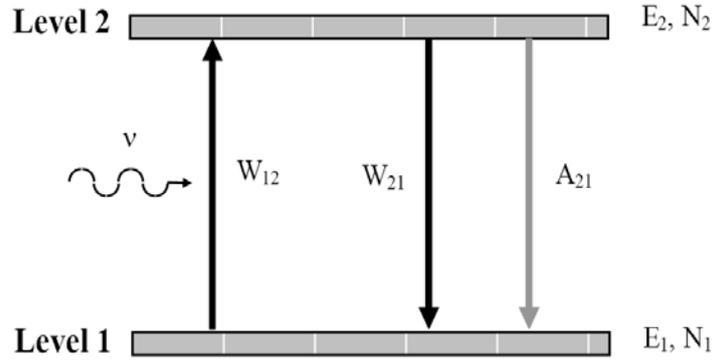


Figura 3.3. Transiciones de emisión y absorción en un sistema de dos niveles. A_{21} representa la probabilidad de emisión espontánea, W_{12} de absorción y W_{21} de emisión estimulada.

Con el objetivo de simplificar el resultado, se supone que tanto las probabilidades de transición como las poblaciones de los sub-niveles son iguales. Con estas consideraciones los coeficientes de Einstein se usan en la forma;

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 + A_{21}N_2 + B_{21}\rho(\nu)N_2 \quad (3.13)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 - B_{21}\rho(\nu)N_2 + B_{12}\rho(\nu)N_1 \quad (3.14)$$

Donde N_1 y N_2 son las poblaciones del nivel 1 y 2, y $\rho(\nu)$ es la densidad de flujo de fotones [11]. B_{12} el coeficiente de Einstein para la absorción inducida, B_{21} es el coeficiente de Einstein para la emisión inducida y A_{21} el coeficiente de Einstein para la emisión espontánea.

En el caso general, cuando estos niveles están degenerados, g_1 y g_2 veces (m_1 y m_2 sub-niveles, respectivamente), estas expresiones se extienden a la suma de cada uno de estos

sub-niveles. Con lo que la población del nivel 2 (Eq. 3.14) se puede expresar como suma de las siguientes contribuciones:

$$\left[\frac{dN_2}{dt} \right]_{abs} = \sum_{m_1 m_2} R(m_1, m_2) N_{m_1} \quad (3.15)$$

$$\left[\frac{dN_2}{dt} \right]_{emis} = - \sum_{m_1 m_2} (A(m_1, m_2) + R(m_1, m_2)) N_{m_2} \quad (3.16)$$

Donde $A(m_1, m_2)$ y $R(m_1, m_2)$ es la probabilidad de emisión espontánea y de transición inducida entre los sub-niveles m_1 y m_2 , respectivamente. Si ambos sub-niveles están igualmente poblados, lo que implica que para el nivel 1, $N_{m_1} = N_1/g_1$ es similar para el nivel 2, $N_{m_2} = N_2/g_2$, donde N_1 y N_2 son las poblaciones totales del nivel 1 y 2, se puede comprobar que:

$$B_{21} \rho(\nu) = \frac{1}{g_2} \sum_{m_1, m_2} R(m_1, m_2) \quad (3.17)$$

$$B_{12} \rho(\nu) = \frac{1}{g_1} \sum_{m_1, m_2} R(m_1, m_2) \quad (3.18)$$

Lo que permite escribir directamente:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (3.19)$$

El coeficiente de Einstein de emisión espontánea A_{21} se relaciona con B_{21} en la forma [12]:

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3 n^3}{c^3} B_{21} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} B_{21} \quad (3.20)$$

Esta expresión implica que la emisión espontánea aumenta con el cubo de la frecuencia frente a la emisión estimulada.

La sección eficaz de emisión y absorción se pueden relacionar con los coeficientes de Einstein de la siguiente forma [12]:

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{h\nu n}{c} B_{12} g_{12}(\nu) = \frac{h}{\lambda} B_{12} g_{12}(\nu) \quad (3.21)$$

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{h\nu n}{c} B_{21} g_{21}(\nu) = \frac{h}{\lambda} B_{21} g_{21}(\nu) \quad (3.22)$$

Donde g_{12} y g_{21} es la forma de línea de absorción y emisión, respectivamente [11].

Cuando la desexcitación radiativa es espontánea, la medida de la evolución temporal de la luminiscencia permite obtener información directa acerca de A_{21} . Considerando que en el instante inicial $t = 0$ el número de centros en el nivel excitado 2 es cero, la población $N_2(t)$ en cualquier otro instante entre t y $t + dt$ se escribe:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A_{21} \quad (3.23)$$

$$N_2(t) = N_2(0) e^{-\frac{t}{\tau_{rad}}} \quad (3.24)$$

Siendo τ_{rad} el tiempo de vida radiativo correspondiente a la emisión espontánea del nivel 2 al 1.

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (3.25)$$

Combinando las ecuaciones (3.20), (3.21), (3.22) y (3.25), debido a la reciprocidad de los coeficientes de Einstein, el tiempo de vida radiativo se puede expresar en función de las secciones eficaces de emisión y absorción.

$$\frac{1}{\tau_{21}} = A_{21} = \frac{8\pi n^2}{\lambda^2} \int \sigma_{21}(\nu) d\nu = \frac{8\pi n^2}{\lambda^2} \frac{g_1}{g_2} \int \sigma_{12}(\nu) d\nu \quad (3.26)$$

La sección eficaz de absorción o de emisión para una transición particular entre dos estados de un ion representa la probabilidad de que se produzca esa transición con la correspondiente absorción o emisión de luz. En términos de los coeficientes de Einstein, la sección eficaz de absorción viene dada por la expresiones anteriores (3.21) y (3.22).

Obtención experimental de la sección eficaz de absorción

La probabilidad de la transición para un fotón es proporcional a la sección eficaz de absorción σ_{abs} . La variación de la esta intensidad al atravesar un área desde z a $z + dz$ es:

$$\frac{dI}{I(z)} = -\sigma_{abs} N dz \quad (3.27)$$

Donde N es la concentración de iones por cm^3 . Integrando en la variable z , la intensidad de la luz incidente es $I(z) = I_0 \exp(-\sigma_{abs} Nz)$ donde I_0 es la intensidad inicial. La intensidad del haz de luz después de atravesar un área de una longitud d se conoce como la ley de Beer-Lambert;

$$I(d) = I_0(0) e^{(-\sigma_{abs} Nd)} = I_0(0) e^{(-\alpha d)} \quad (3.28)$$

Donde $\alpha = \sigma_{abs} N$ es el coeficiente de absorción que tiene dimensión de inversa de longitud.

Obtención experimental de la sección eficaz de emisión

Existen dos técnicas principales para determinar la sección eficaz de emisión. El primero de estos métodos está relacionado con la absorción del estado fundamental y la fuerza de oscilador calculada. Se conoce como formula de Ladenburg – Füchtbauer. El segundo método se obtiene a partir de la relación de reciprocidad que existe entre los coeficientes de Einstein que describen las probabilidades de absorción y emisión. Éste es el método de McCumber.

Las ecuaciones (3.22) y (3.26) constituyen la relación Ladenburg – Füchtbauer y permiten el cálculo de la sección eficaz de emisión y del tiempo de vida radiativo a través de la medida de la sección eficaz de absorción y del espectro de la transición.

[13]. También se puede expresar en la forma [14];

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{rad} \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (3.29)$$

La relación Ladenburg – Füchtbauer requiere que todos los subniveles de un multiplete correspondientes a un estado superior o inferior estén igualmente poblados o que la fuerza de oscilador entre estos subniveles sean iguales. En el caso concreto de los niveles del ion erbio, esta relación no se cumple para los niveles Stark. Las fuerzas de oscilador en los vidrios son sensibles a los niveles Stark involucrados [15].

Una mejora al modelo de Einstein fue introducida por McCumber [16-17]. Esta teoría se basa en dos principios. La primera consiste en asumir que existe una distribución de población entre los niveles Stark debido a efectos térmicos. La segunda se relaciona con la energía de cada subnivel Stark, ésta debe de ser pequeña comparada con $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La relación entre la sección eficaz de absorción y de emisión acorde con la teoría de McCumber, se escribe:

$$\sigma_{em} = \sigma_{abs} \exp((E - h\nu)/KT) \quad (3.30)$$

Donde E es la energía de la transición entre los niveles de energía involucrados. Miniscalco y Quimby [15] demostraron la validez de la teoría de McCumber comparando las secciones eficaces de emisión calculadas según la ecuación (3.30) y las medidas experimentalmente en vidrios silicatos y fluorofosfatos dopados con erbio.

Obtención experimental del tiempo de vida

Los electrones que se encuentren en un estado excitado pueden decaer a los niveles inferiores de forma radiativa o no radiativa. A partir de los decaimientos temporales de la emisión se puede obtener la vida media de la población en este estado excitado. Este tiempo de vida se puede expresar como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (3.31)$$

Donde τ_{rad} es la vida media radiativa y τ_{NR} es el tiempo de vida de desexcitación no radiativa.

El tiempo de vida radiativo se calcula a partir de la teoría de Judd-Ofelt (3.12) e incluye procesos de transiciones electrónicas. Al tratarse de transiciones dipolares forzadas son del orden de micro- o mili- segundos [13].

Los tiempos de vida no radiativos pueden incluir procesos de generación de fonones, transferencia de energía entre iones... En general, son procesos dependientes de la temperatura. Además, dependen del acoplamiento entre las vibraciones de la red y de los estados del ion de tierra rara, por lo que influye la naturaleza de la muestra.

3.2.4 Procesos de relajación multifonónica

El estudio de las relajaciones multifonónicas implica emisiones simultáneas de uno o varios fonones. Cuando la energía de separación entre dos niveles cualesquiera se incrementa, el número de fonones requerido para esa transición se incrementa también y las probabilidades no radiativas decrecen. Estos procesos se pueden analizar por medio de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. El modelo presentado se basa en la teoría de perturbaciones desarrollada por Risenberg y Moos [18] y sigue siendo aplicada por muchos investigadores. Ésta asume que sólo un tipo de fonones predominan en las transiciones no radiativas. La expresión para la dependencia con la energía del gap para 0 K es:

$$W(0K) = C \cdot \exp(-\alpha\Delta E) \quad (3.32)$$

Donde C y α son constantes positivas que dependen de la matriz y son independientes de la tierra rara y ΔE es la energía del gap entre los dos niveles involucrados.

La cantidad de fonones p requeridos para conservar la energía en un proceso de decaimiento multifonónico entre los niveles de energía i y j de energías E_i y E_j , respectivamente, viene dada por [18-20]:

$$p = \frac{E_i - E_j}{\hbar\omega} = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (3.33)$$

Y la probabilidad multifonónica W_{NR} se escribe [18-20];

$$W_{NR}(\Delta E, T) = C \exp(-\alpha\Delta E)(1 + n(T))^p \quad (3.34)$$

Donde el primer término de la ecuación determina la probabilidad de la emisión espontánea de fonones mientras que el segundo determina la fuerza de la transición no-radiativa estimulada por las vibraciones en la red de los iones a una temperatura distinta a 0 K. El parámetro $n(T)$ es el número de ocupación de Bose-Einstein y da cuenta de la dependencia con la temperatura:

$$n(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.35)$$

3.2.5 Procesos de transferencia de energía

Una de las características más importantes de los materiales dopados con tierras raras son los fenómenos de interacción ion-ion. Cuando la concentración de dopante se incrementa, el espacio entre iones se reduce lo que favorece estas interacciones. Estos procesos se producen entre los mismos o distintos tipos de iones y dan lugar a diferentes interacciones.

La interacción ion-ion debido a interacciones multipolares entre iones vecinos ha sido estudiada a lo largo de los años. El formalismo de la transferencia de energía entre iones incluyendo la interacción dipolo-dipolo fue introducido por Forster [21], mientras que

Dexter (1953) y Kushida (1973) derivaron las expresiones para las probabilidades de transición en función de la concentración [22, 23]. En este modelo, un ion es llamado donador (D) y otro aceptor (A). El donador es el ion en el estado excitado y el aceptor inicialmente se encuentra en un estado no excitado. La eficiencia de la transferencia entre el donador y el aceptor se define como [24];

$$\eta_D = \frac{W_{DA}\tau_D}{1 + W_{DA}\tau_D} \quad (3.36)$$

Donde W_{DA} es la probabilidad para el proceso de transferencia y τ_D es el tiempo de vida del ion donador. Hay que señalar que uno de los efectos de la interacción ion-ion es la reducción del tiempo de vida;

$$\tau_{obs} = \tau_D(1 - \eta_D) \quad (3.37)$$

Donde τ_{obs} es el tiempo de vida medido experimentalmente. Existen diferentes tipos de interacción ion-ion, los cuales serán estudiados en los siguientes apartados.

Procesos de relajación cruzada

En los procesos de relajaciones cruzadas la energía de decaimiento de un ion desde un estado excitado puede transferirse a un ion cercano que se encuentre en el estado fundamental [25-28] (figura 3.4).

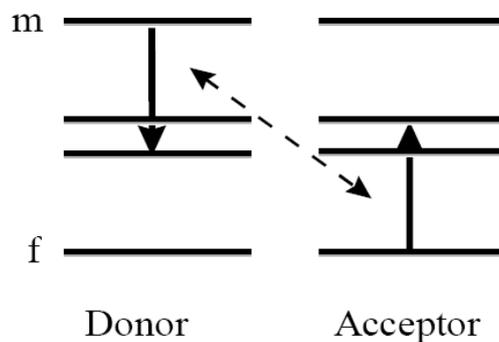


Figura 3.4. Relajación Cruzada

Este proceso fue también descrito por Dexter en su teoría de transferencia de energía [22], pero una descripción más completa la introdujo Inokuti y Hirayama [28]. La probabilidad de que se produzcan relajaciones cruzadas, depende de dos condiciones. La primera condición concierne a la cantidad de donores y aceptores. Un exceso de aceptores tiene como resultado una transferencia de energía directa del donador al aceptor. Con un exceso de donores, la energía es transferida principalmente por migración (se analizará posteriormente).

La segunda condición para que se produzca este proceso tiene que ver con la temperatura de la muestra. Las relajaciones cruzadas pueden ser procesos asistidos por fonones [29-31]. Los fonones proporcionan una energía adicional para compensar el intercambio de energía en la transición. Una reducción de la temperatura reduce el número de fonones disponibles, lo que reduce la probabilidad de que se produzcan procesos de transferencia de energía.

Tras el instante inicial en que han sido excitados una serie de donores en el material, la probabilidad de que el donador en la posición \vec{r} esté excitado en el tiempo t viene dada por la función $\rho(\vec{r}, t)$;

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = - \sum_a v [|\vec{r} - \vec{r}_a|] \rho(\vec{r}, t) - \frac{1}{\tau} \rho(\vec{r}, t) \quad (3.38)$$

Siendo \vec{r}_a la posición del aceptor. Desarrollando la expresión (3.38) para una distribución aleatoria de aceptores Inokuti y Hirayama [28] obtuvieron la evolución temporal de la emisión de donores $I(t)$, proporcional a $\rho(\vec{r}, t)$, tras un pulso de excitación:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} - Q \left(\frac{t}{\tau} \right)^{3/5} \right] \quad (3.39)$$

Donde

$$Q = \frac{4\pi}{3} C_A \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) (C_{DA} \tau)^{3/S} \quad (3.40)$$

Siendo $\Gamma(x)$ la función gamma, con $S = 6, 8$ o 10 . La expresión (3.39) fue obtenida por Inokuti y Hirayama [28], aunque anteriormente Forster [32] había analizado el caso de interacción dipolo-dipolo ($S = 6$) y había obtenido la solución a dicho problema expresándola en términos de la función error. Blumen [33] demostró que esta expresión obtenida por Inokuti y Hirayama para interacciones multipolares es válida sólo para tiempos largos y para concentraciones pequeñas de aceptor.

Procesos de migración o de relajación por difusión

Un ion en un estado metastable puede interactuar con un ion cercano en el estado fundamental (figura 3.5).

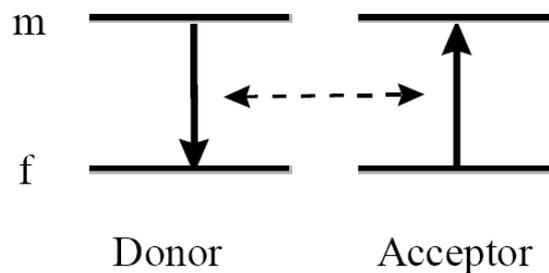


Figura 3.5. Migración de Energía

Atendiendo a la manera en la que un donador se desexcita, se pueden distinguir tres casos límites.

- Relajación directa (sin difusión) o relajación cruzada
- Difusión rápida
- Difusión-limitada por relajación

Los procesos de relajación directa o relajación cruzada, han sido analizados anteriormente. Los procesos de difusión rápida son mecanismos donde hay transferencia de energía entre un donor excitado y otro en el estado fundamental. Se repite la migración entre los donores hasta que llega a un aceptor y se relaje de forma directa. Estos procesos pueden ser rápidos si la separación entre donores es pequeña por lo que se favorece la transferencia de energía. Finalmente, en los procesos de difusión limitada la concentración de aceptores es pequeña. La velocidad de difusión de energía entre el sistema donor-aceptor es lenta pero comparable al tiempo de decaimiento intrínseco.

En el modelo de difusión se estudia la densidad de donores excitados, $\rho(\vec{r}, t)$, en el tiempo t y en la posición \vec{r} [34]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) - \sum_a \nu(\vec{r} - \vec{r}_a) \rho(\vec{r}, t) - \frac{1}{\tau} \rho(\vec{r}, t) \quad (3.41)$$

Donde D es el coeficiente de difusión que caracteriza la migración entre los donores, τ el tiempo de vida de los donores, $\nu(\vec{r} - \vec{r}_a)$ es la probabilidad de transferencia de energía entre un donor excitado hacia un aceptor en la posición \vec{r}_a .

La solución general para la ecuación (3.41) no ha sido encontrada y, por tanto, se han desarrollado diferentes aproximaciones. En el límite $t \rightarrow \infty$, el modelo de difusión predice que $I(t)$ es de la forma;

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} - W_{DIF} t \right] \quad (3.42)$$

Donde [35];

$$W_{DIF} = 4\pi C_A D a_s \quad (3.43)$$

Siendo C_A la concentración de aceptores y a_s una constante denomina longitud de “scattering”.

Conociendo la solución para $t \rightarrow \infty$ dada por (3.42) y utilizando aproximantes de Padé, Yokota y Tanimoto obtuvieron para el decaimiento de la luminiscencia para una interacción donor-aceptor de tipo dipolo-dipolo (S=6):

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} - \frac{4\pi}{3} C_a (\pi)^{1/2} (C_{DA} t)^{1/2} \left(\frac{1 + 10.87X + 15.50X^2}{1 + 8.743X} \right)^{3/4} \right] \quad (3.44)$$

Donde $X = DC_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$.

Una generalización de la expresión de Yokota y Tanimoto para interacciones donor-aceptor de tipo dipolo-cuadrupolo (S=8) y cuadrupolo-cuadrupolo (S=10) fue obtenida por Martín [36] partiendo del modelo propuesto por Allinger y Blumen [37] y utilizando aproximantes de Padé al igual que en el desarrollo de Yokota y Tanimoto. Esta expresión viene dada por:

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} - \frac{4\pi}{3} C_a \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) (C_{DA} t)^{-3/S} \left(\frac{1 + a_1 X + a_2 X^2}{1 + b_1 X} \right)^{\frac{S-3}{S-2}} \right] \quad (3.45)$$

Como se puede comprobar, para la interacción dipolo-dipolo (S=6) se llega a la expresión (3.44) obtenida por Yokota y Tanimoto. Los coeficientes obtenidos para el aproximante de Padé están expresados en la tabla 3.1 [36].

S	a ₁	a ₂	b ₁
6	10.866	15.500	8.743
8	17.072	35.860	13.882
10	24.524	67.909	20.290

Tabla 3.1. Valores de los coeficientes de Padé para distintas interacciones.

Procesos de upconversion

Los procesos de upconversion permiten convertir de forma eficiente radiación incidente en luz de mayor energía [38]. Este fenómeno fue descubierto independientemente por Auzel [39, 40] y Ovsyankin y Feofilov [41] a mediados de los años 60. Sin embargo, el estudio de nuevos mecanismos de upconversion y el desarrollo de nuevos materiales donde este fenómeno está presente, continúa siendo una rama de investigación que posee una gran actividad y atrae un gran interés por sus posibles aplicaciones. Entre ellas hay que destacar su utilización como materiales láser [42], marcador biológico [43], fósforos [44], dispositivos de imagen [45], mejora en eficiencia de células solares [46]. Sin embargo, para algunas aplicaciones como lograr un buen amplificador óptico, estos procesos constituyen un mecanismo de pérdidas, puesto que los fotones absorbidos por el material pueden ser “perdidos” como calor o emitidos en una longitud de onda diferente a la deseada, por lo que son procesos que se tratan de reducir al mínimo.

Los mecanismos de upconversion dan lugar a las emisiones de fotones con una energía superior a la cual se excita. Consisten en la acumulación de fotones que inducen sucesivas excitaciones en los iones los cuales se desexcitan de manera radiativa emitiendo fotones de mayor energía. Existen diferentes mecanismos que dan lugar a esta conversión de energía;

- Transferencia de energía desde un ion excitado por radiación hacia otro ion activador vecino. De este modo, el ion excitado pueden transferir su energía a un ion aceptor excitándolo a un estado de energía superior. Este mecanismo es conocido como upconversion por transferencia de energía (ETU). En la figura 3.6 se muestran algunos posibles procesos de transferencia de energía entre

iones cercanos. En estos ejemplos un primer ion cede su energía a otro que se encuentra en un estado excitado para promocionar los electrones hasta un nivel superior.

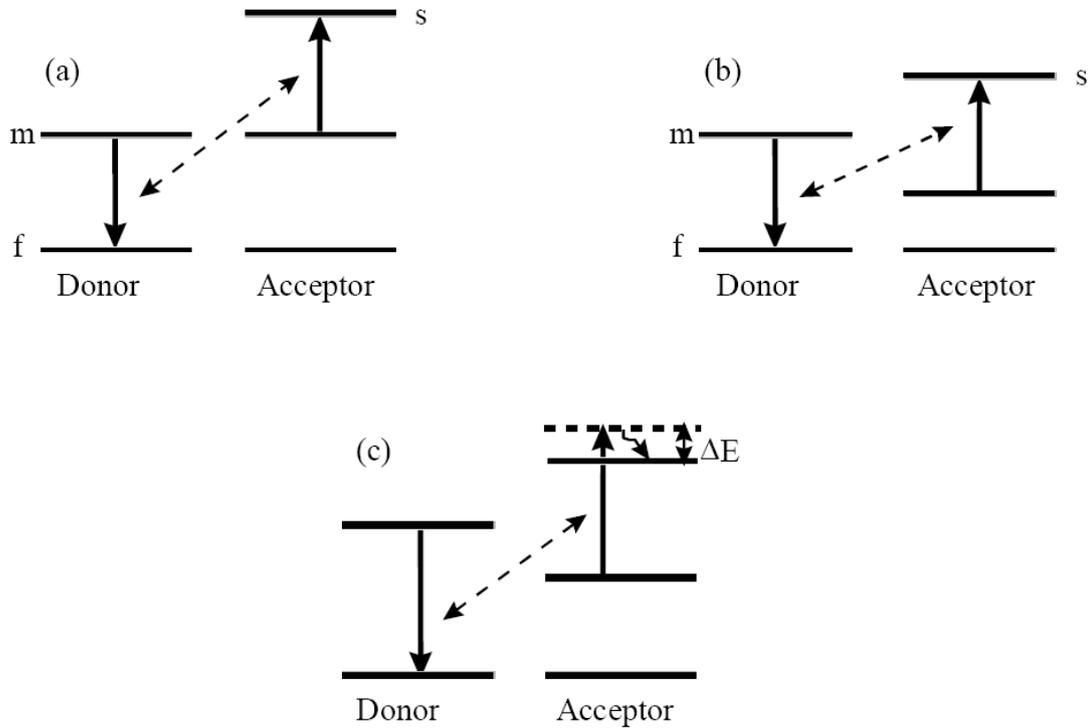


Figura 3.6. Mecanismos de upconversion por transferencia de energía entre dos iones

- Absorción de fotones incidentes por parte de un mismo ion. Mediante este mecanismo, un fotón incidente excita al ion y seguidamente absorbe otro fotón que provoca una segunda excitación. Este mecanismo es conocido como absorción de estados excitados (ESA). Este proceso requiere que el tiempo de vida de este nivel energético intermedio sea lo suficientemente largo para que los electrones puedan ser promovidos a un estado superior resonante con la energía del fotón incidente (figura 3.7).

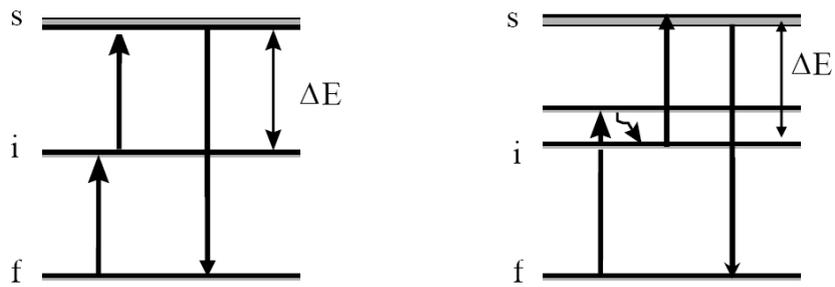


Figura 3.7. Procesos de absorción de estados excitados

- Procesos cooperativos de luminiscencia por los cuales dos iones excitados dan su energía a otro o se desexcitan simultáneamente emitiendo un fotón con una energía equivalente a la suma de ambos procesos individuales.

La importancia de los procesos cooperativos frente a la transferencia de energía ha sido analizada teóricamente por Miyakawa [47] y Kushida [23]. De estos trabajos se concluye que las transiciones cooperativas son mucho menos eficientes que los procesos de upconversion por transferencia de energía, dándose éstos en los casos en los que la absorción de estados excitados y la transferencia sean despreciables.

3.3 Referencias

- [1] A.J. Freeman and R.E. Watson, *Physical Review*, 127 (1962) 2058
- [2] G.H. Dieke, "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals" Ed. Wiley Interscience, New York, 1968
- [3] B. Henderson and G.F. Inmbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Oxford Science Publications, Clarendon Press, 1989
- [4] H. Inoue, K. Soga, and A. Makishima, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306 (2002) 17-29
- [5] R.D. Peacock, *Structure and bonding*, 22 (1975) 83
- [6] B.R. Judd, *Physical Review*, 127 (1962) 750
- [7] G.S. Ofelt, *J. Chemistry Physics*, 37 (1962) 511
- [8] W.T. Carnall, H. Crosswhite and H.M. Crosswhite, Special Report "Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃", Chemistry Division, Argonne National Laboratory (Argonne, IL, USA), 1978
- [9] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *J. Chemistry Physics*, 49 (1968) 4424
- [10] H.M. Crosswhite and H. Crosswhite, F.W. Kaseta and R.J. Sarup, *J. Chemistry Physic*, 64 (1976) 1981
- [11] P. W. Milonni and J. H. Eberly, "Lasers" Ed. Wiley, New York, 1988
- [12] T.C. Brunold and H.U. Güdel, "Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy" Ed. John Willey and Sons, New York, 1999
- [13] P. C. Becker, N. A. Olsson, and J. R. Simpson, "Erbium-Doped Fiber amplifiers: Fundamentals and Technology", Academic Press, San Diego, USA, 1999
- [14] C. Li, Y. Guyot, C. Linares, R. Moncorge and M.F. Joubert, *Proceedings on Advanced Solid-State Lasers* 5 (1993) 91
- [15] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, *Optics Letter*, 16 (1991) 258
- [16] D. E. McCumber, *Physics Review*, 136 (1964) A954

- [17] D. E. McCumber, *Physics Review*, 134 (1964) A299
- [18] L.A. Riseberg and H. Moos, *Physical Review*, 174 (1968) 429
- [19] M.J. Weber, *Physical Review*, 157 (1967) 262
- [20] M. J. Weber, *Physical Review B*, 8 (1973) 54
- [21] Th. Förster, *Annales de Physique*, 2 (1948) 55
- [22] D.L. Dexter, *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 83
- [23] T. Kushida, *Journal of the Physical Society of Japan*, 34 (1973) (5) 1318
- [24] A.J. Kenyon, *Progress in Quantum Electronics*, 26 (2002) 225
- [25] G. Armagan, A. Buoncristiani, B. Di Bartolo, *Journal of Luminescence*, 48–9 (1991) 17
- [26] C. Xueyuan, L. Zundu, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9 (1997) (38) 7981
- [27] A. Brenier, J. Rubin, R. Moncorge, C. Pedrini, *Journal de Physique*, (Paris) 50 (1989) (12) 1463
- [28] M. Inokuti, F. Hirayama, *Journal of Chemical Physics*, 43 (1965) 1978
- [29] Lester J. Richardson, Carl E. Bonner Jr., Jasper Lewis, George B. Loutts, Waldo J. Rodriguez, Brian M. Walsh, *Journal of Luminescence*, 109 (2004) 129
- [30] J.S. Han, D.J. Lee, J. Heo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321 (2003) 210
- [31] J.S. Han, J. Heo, Y.B. Shin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003) 302
- [32] T. Förster. *Z. Naturforschg*, 4a (1949) 321
- [33] A. Blumen, J. Manz, *Journal Chemistry Physics*, 71 (1979) 4694
- [34] M. Yokota, O. Tanimoto, *Journal of Physical Society of Japan*, 22 (1967) (3) 779
- [35] P.G. De Gennes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 7 (1958) 345
- [36] I.R. Martín, V.D. Rodriguez, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, D. Jaque, *Journal of Chemistry Physics*, 111 (1999) 1191
- [37] K. Allinger, A. Blumen, *Journal of Chemistry Physics*, 72 (1980) 4608

- [38] J.C. Wright, "Topic in Applied Physics: Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases", Springer, Berlin, 1976
- [39] F. Auzel, Academia Science, 263 B (1966) 765
- [40] F. Auzel, Academia Science, 262 B (1966) 1016
- [41] V.V Ovsyankin and P.P. Feofilov, Jetp Letter, 3 (1966) 322
- [42] M.F. Joubert, Optical Material, 11 (1999) 181
- [43] V.M. Mukkala, M. Helenius, I. Hemmila, J. Kankare and H. Takalo, Hel. Chim. Acta, 76 (1993) 1361
- [44] M.P. Hehlen, M.L.F. Phillips, N.J. Cockroff and H.U. Güdel , "Upconversion Phosphors", Pergamon Press, Elsevier Science, Oxford, 2001
- [45] M.P. Hehlen, M.L.F. Phillips, S.C. Rand and M.A. Tischler, Journal Chemistry Physics, 107 (1997) 4886
- [46] J.F. Suywer, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Krämer, C. Reinhard and H.U. Güdel, Optical material, 27 (2005) 1111
- [47] T. Miyakwa and D.L. Dexter, Physical Review B, 1 (1970) 70

4. EQUIPOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan las principales técnicas de medida utilizadas en esta tesis junto con los equipos utilizados en función de las propiedades a determinar en la muestra. Además, se presentan detalladamente dos de los montajes desarrollados como son el de microscopía confocal y el de amplificación óptica.

4.1. Propiedades ópticas

4.1.1. Absorción Óptica

Los espectros de absorción se obtuvieron con ayuda de un espectrofotómetro. La medida experimental viene dada en función de la transmitancia, T , o de la densidad óptica, $D.O.$, de la muestra. Estas magnitudes están relacionadas a través de la expresión:

$$D.O. = \log \frac{I_0(\lambda, \varepsilon)}{I(\lambda, \varepsilon)} = \log \frac{1}{T} \quad (\text{Adimensional}) \quad (4.1)$$

Donde I_0 y I son las intensidades de la radiación electromagnética a la entrada y salida de la muestra, respectivamente. En general, estas intensidades dependen no sólo de la longitud de onda, sino también de la polarización de la radiación incidente, ε , aunque si la muestra es amorfa (vidrio) se utiliza luz isótropa. Se pueden relacionar entre sí en función del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda, \varepsilon)$, y del espesor de la muestra, d .

$$I(d) = I_0(0) \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (4.2)$$

Con lo que la relación entre la densidad óptica y la transmitancia queda de la forma:

$$D.O. = \log \frac{1}{T} = \frac{\alpha \cdot d}{2.303} \quad (4.3)$$

Las medidas de absorción óptica en el rango UV-visible-IR cercano fueron realizadas en un espectrofotómetro de doble haz (PERKIN ELMER LAMBDA 9). Este equipo cubre un rango de longitudes de onda desde 190 nm hasta 3200 nm con una resolución de 0.5 Å en UV-visible, y permite medir directamente valores de densidad óptica, entre 0 y 5, con una sensibilidad de 1×10^{-3} utilizando uno de los haces como referencia para medir la intensidad incidente.

4.1.2. Luminiscencia

Conocida la energía necesaria para producir una absorción determinada, se puede promocionar un gran número de iones lantánidos ópticamente activos a un estado excitado. En esta situación, se pueden estudiar cuales son los canales de desexcitación de estos iones hasta el nivel fundamental. Se utilizaron diversas fuentes de energía para estos propósitos que se comentarán a continuación.

Para las medidas de emisión en excitación estacionaria se utilizó un láser continuo de Argón (BEAMLOK) de 10 W de potencia tanto en configuración de monolínea como multilínea. Este láser también se utilizó en los procesos de irradiación láser debido a las altas potencias que se pueden alcanzar. Para este tipo de medidas, también se utilizaron diversos diodos láser de 532 nm de 2 W de potencia máxima.



Figura 4.1. Láser continuo de Argón acoplado a un láser continuo de Titanio: zafiro.

Para las medidas de upconversion se excitaron las muestras con un láser continuo de Titanio: zafiro (3900S) bombeado por el láser de Argón, con una emisión sintonizable en el rango de 720 a 960 nm. Además, de diversos diodos láser de 800, 950 y 980 nm de 2 W de potencia máxima.

Las medidas en régimen de excitación pulsada se realizaron con un láser Nd: YAG (CONTINUUM SURELITE I-20) con pulsos de 5 ns y 100 mJ de energía máxima, con

un doblador de frecuencia para obtener radiación de 532 nm a partir de radiación a 1064 nm (figura 4.2). Este láser, a su vez, también se utilizó como fuente de bombeo para un láser de flujo de colorante (LAMBDA PHYSIK: SCANMATE 1) con resolución de 0.15 cm^{-1} . Utilizando diferentes colorantes es posible abarcar el rango desde 550 nm hasta 1030 nm con una eficiencia que varía entre 10 y 30%, dependiendo del colorante utilizado.



Figura 4.2. Láser pulsado de Nd: YAG con doblador de frecuencia.

También se utilizó un oscilador paramétrico óptico, OPO (EKSPLA NT-342/3/UVE) que permite obtener luz láser pulsada de alta potencia desde 210 nm hasta 2300 nm con pulsos de 9 ns.



Figura 4.3. Oscilador paramétrico óptico, OPO

La radiación emitida por las muestras principalmente se recogió utilizando un monocromador (TRIAx 180) que posee diferentes redes de difracción para el intervalo

UV-VISIBLE-NIR. Acoplado a este monocromador se tiene como sistema de detección diferentes fotomultiplicadores dependiendo del rango necesario para la realización de la medida. Se utilizó un fotomultiplicador modelo HAMAMATSU R928 para el rango comprendido entre 185-900 nm y para detectar señales en el rango 400-1100 nm otro fotomultiplicador modelo HAMAMATSU R406. Para cubrir el rango desde 800-1700 nm se utilizó un detector de InGaAs (HAMAMATSU).

En las medidas de decaimiento de la luminiscencia, la señal recogida por el tubo fotomultiplicador se amplifica (Pre-amplificador de corriente ORIEL 70710) y se mide en un osciloscopio digital (TEKTRONIX 2432 y LECROY-WAVESURFER 424). En este tipo de medidas es necesario disponer de un detector de silicio que se encargó de activar el *trigger* del osciloscopio enviando una señal de referencia.

La señal de luminiscencia obtenida se envía al ordenador que mediante un software desarrollado en Labview permite controlar todo el sistema de detección.

Además de estos equipos, se utilizó un espectrómetro OCEAN OPTICS de alta resolución y un monocromador (ANDOR TECHNOLOGY) con CCD incorporada (NEWTON). Ambos para el rango de 200-1100 nm. Estos dos dispositivos se controlaron mediante un software específico dado por el fabricante.

4.1.3. Montajes experimentales

En la siguiente figura se muestra a modo de esquema el montaje realizado para la obtención de medidas de luminiscencia tanto en estacionario como en régimen pulsado.

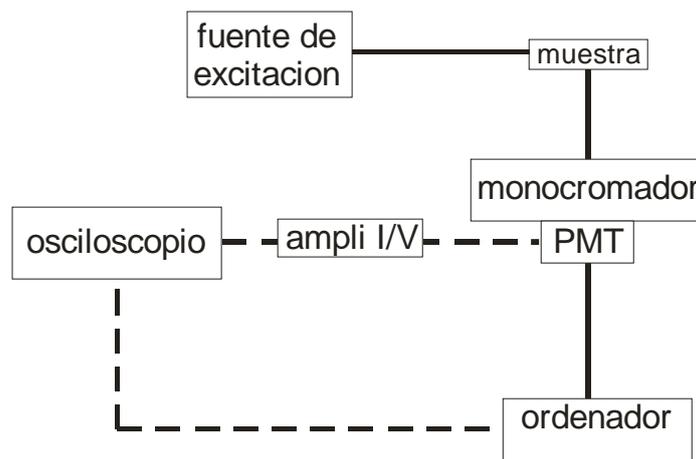


Figura 4.4. Esquema experimental del montaje utilizado en las medidas de luminiscencia.

Tanto la fuente de excitación, como el detector utilizado, dependerá del tipo de experimento que se este realizando y del ion que se pretenda analizar.

A continuación, se presentarán dos montajes específicos como son el diseñado para microscopía confocal y para las medidas de amplificación óptica.

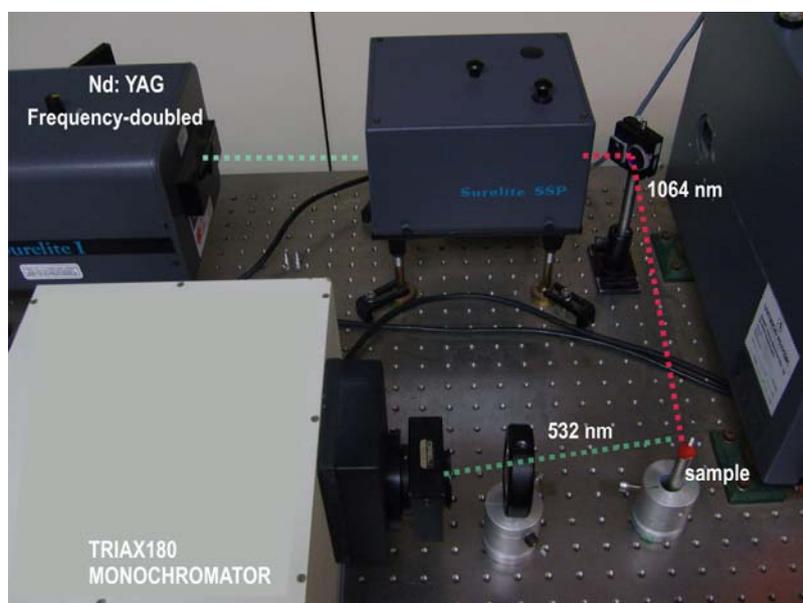


Figura 4.5. Ejemplo de montaje utilizado

Microscopía confocal.

La microscopía Confocal es una mejora sustancial de las técnicas clásicas de microscopía óptica (campo claro y fluorescencia), resultando de gran interés para diversas ramas de la ciencia tales como medicina, biología, materiales, geología, etc. Su éxito se debe a la obtención de imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal y a la posibilidad de obtener “secciones ópticas” de la muestra, permitiendo su estudio tridimensional. En las técnicas clásicas de observación en microscopía óptica, la luz interacciona con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que llega al observador presenta áreas borrosas debido a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen.

El concepto de imagen confocal fue patentado por Marvin Minsky en 1957. El principio de la microscopía Confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores. De esta forma, un microscopio confocal utiliza iluminación puntual y un "pinhole" en un plano óptico conjugado en frente del detector para eliminar la información que está fuera del plano focal. Sólo la luz que está dentro de este plano puede ser detectada, de modo que la calidad de imagen es mucho mejor que las de campo amplio.

El montaje utilizado se muestra en la figura 4.6.

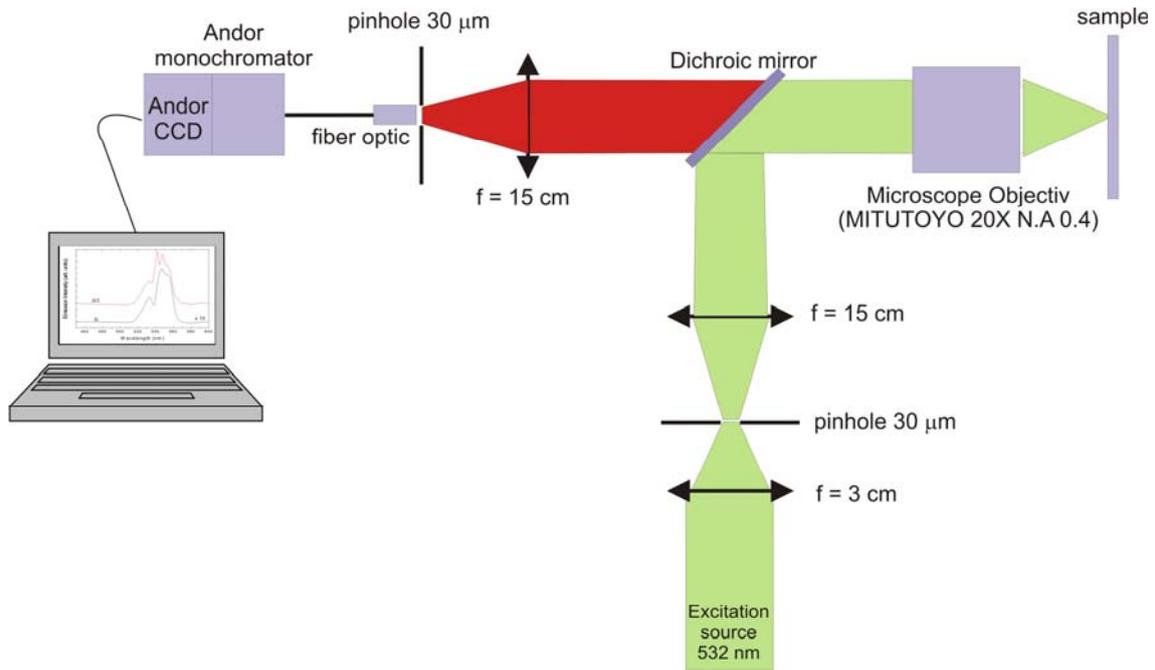


Figura 4.6. Montaje experimental desarrollado para las medidas de microscopía confocal.

Se utilizó como fuente puntual un láser de diodo de 532 nm con una potencia de 60 mW. Por medio de un sistema de lentes, este haz se expandió y se focalizó al infinito, a la vez que se hizo pasar por el primer pinhole de 30 μm . Se utilizó un espejo dicróico para reflejar la luz hacia el objetivo de microscopio (MITUTOYO 20X, N.A = 0.4) que hacía incidir el láser sobre la muestra. Ésta se situó en un micro-posicionador XYZ que permitía mover la muestra con un paso mínimo de 1.25 μm . La emisión de la muestra recorría el mismo camino de la entrada, siendo transparente para el espejo dicróico. Utilizando una lente, ésta emisión se focalizaba en el segundo pinhole conjugado del anterior y se recogía a través de una fibra óptica que era llevada a un monocromador para su posterior análisis.

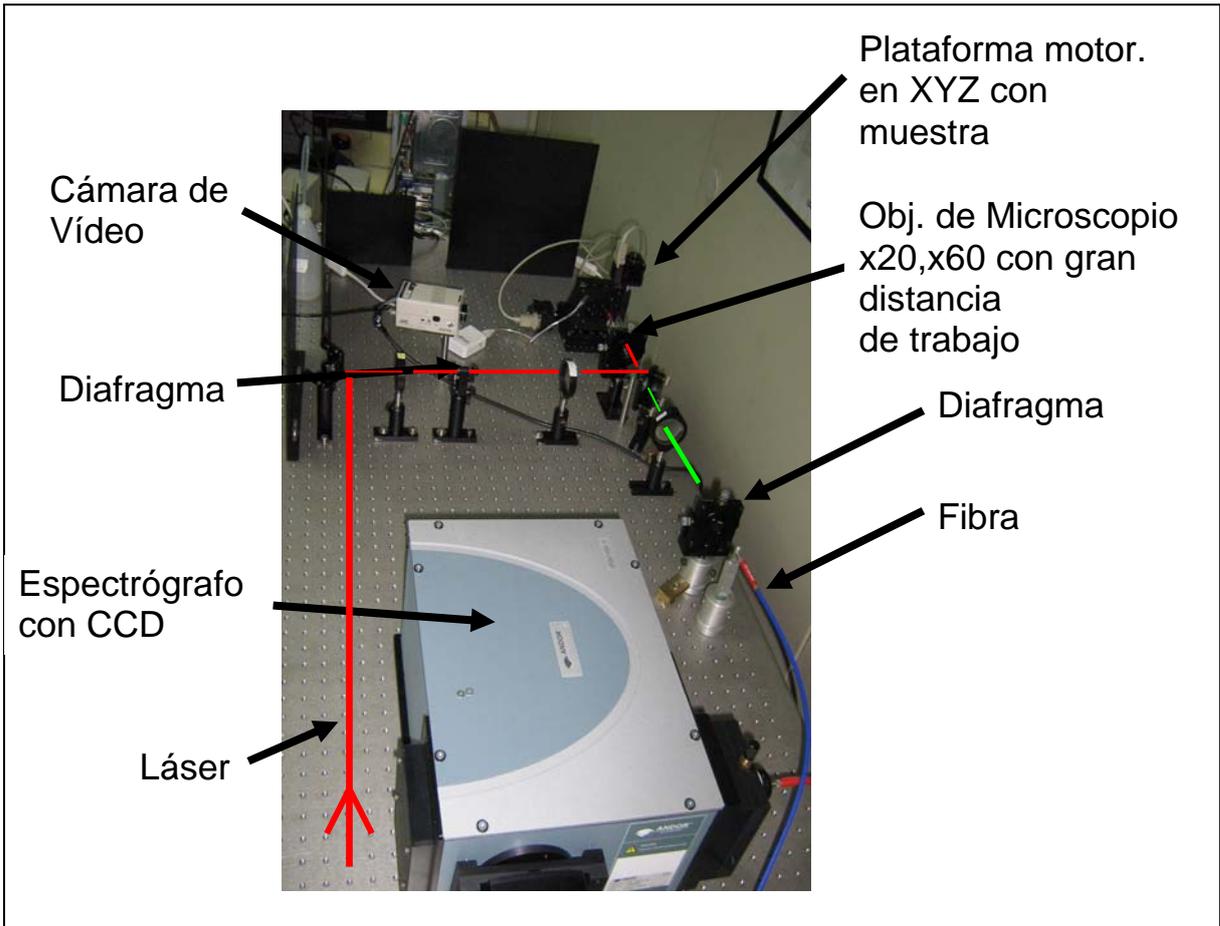


Figura 4.7. Montaje experimental de microscopía confocal.

Amplificación Óptica.

La posible aplicación de las muestras fabricadas como amplificador óptico fue uno de los principales experimentos que se diseñaron. El montaje experimental se representa en la figura 4.8. Se utilizaron como fuentes de excitación el láser continuo de Titanio: zafiro sintonizado a 850 nm y el láser pulsado de Nd: YAG en 532 nm. Ambos láser fueron alineados utilizando un espejo dicróico y se hicieron incidir en la muestra.

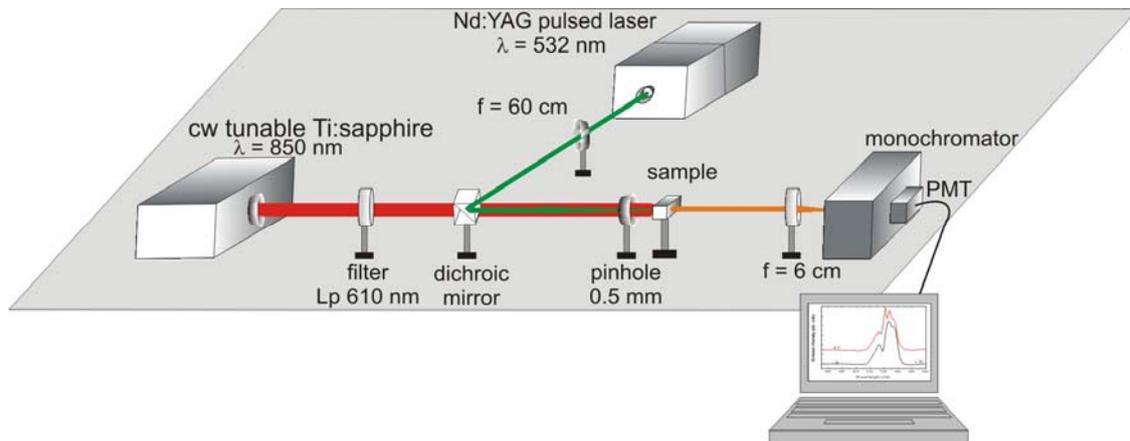


Figura 4.8. Montaje experimental desarrollado para las medidas de amplificación óptica.

La muestra se colocó justo detrás de un pinhole de 0.5 mm de diámetro y la emisión fue recogida utilizando una lente convergente para focalizarla en el sistema de detección.

4.2. Propiedades ferro-eléctricas

Las propiedades ferro-eléctricas del SBN, en concreto transición de fase ferro-eléctrica, se analizaron empleando medidas ópticas mediante el análisis de los cambios producidos en la luminiscencia de la muestra en su respuesta con la temperatura. Para ello, se usó el mismo esquema representado en la figura 4.4, introduciendo la muestra en un horno eléctrico tubular (GERO- EUROTERM) que permite variar la temperatura hasta 1100 °C, utilizando los diodos láser como fuente de excitación y los sistemas de detección descritos en los apartados anteriores.

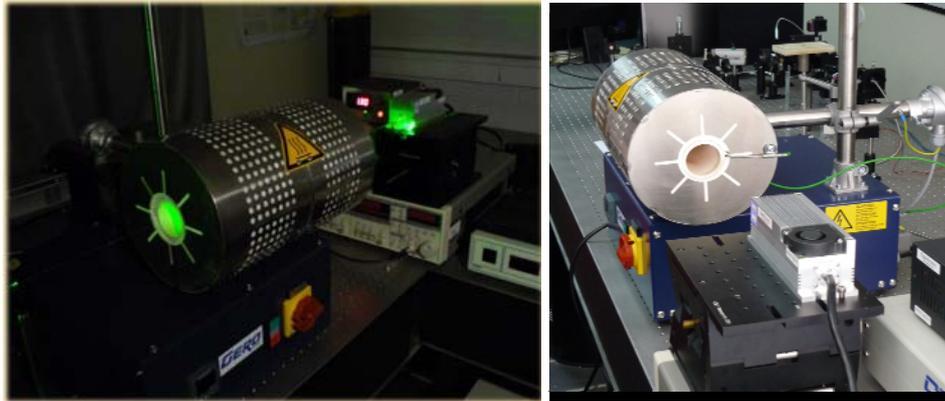


Figura 4.9. Horno eléctrico tubular

5. EL SBN

En este capítulo se exponen las principales características y aplicaciones del estroncio de bario y niobato (SBN). Se presentan los distintos métodos de crecimiento para la obtención de monocristales de SBN. A continuación, se expone una visión general de la estructura cristalina y se introducen las principales propiedades ópticas y dieléctricas de los cristales de SBN. Se señalarán los principales cambios producidos en estas propiedades al introducir un dopante (o impureza) en la estructura de los cristales de SBN. Finalmente, se presentan las muestras empleadas para la elaboración de este trabajo siendo analizadas sus propiedades ópticas y dieléctricas en los capítulos posteriores.

5.1 Introducción

El estroncio de bario y niobato, con fórmula química $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, fue sintetizado e identificado como un cristal ferro-eléctrico en los años 60 [1]. Sus excelentes propiedades dieléctricas, electro-ópticas y de óptica no lineal, lo convierten en un material muy atractivo para aplicaciones tecnológicas. Por esto, el SBN es usado en diversas aplicaciones como detector piro-eléctrico [2, 3], sistemas de almacenamientos de datos holográficos [4-7], conjugación de fase [8], generación de solitones foto-refractivos [9], generación de segundo armónico [10] y en modulación electro-óptica [11]. Además, este material pertenece al grupo de ferro-eléctricos de carácter relaxor [12-13], cuyas características en la transición de fase y, por extensión, la mayoría de sus parámetros, viene gobernado por su composición, según la relación Sr/Ba.

La notación utilizada para indicar la estequiometría del cristal será mediante la adición del tanto por ciento de Sr del cristal, es decir, SBN25 se corresponde con $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

5.2 Cristales de SBN puros

5.2.1 Crecimiento y estructura cristalina del SBN

Se han empleado gran variedad de métodos para el crecimiento de monocristales de SBN, siendo el más empleado el crecimiento por Czochralski [1, 14-15]. Utilizando velocidades de crecimiento típicas del orden de 10 mm/h se hacen crecer cristales de buena calidad de hasta 30-40 mm de diámetro. En este caso, es común la aparición de estrías en el cristal debido a fluctuaciones térmicas por el método de crecimiento. Otro método utilizado es el crecimiento Bridgman [14]. En este caso, la forma del cristal viene determinada por el crisol utilizado. Además, se reducen las fluctuaciones térmicas al no ser necesario rotar el cristal durante el crecimiento.

La estructura de los cristales de SBN ha sido ampliamente investigada a lo largo de los años [16-19]. Todos los cristales de SBN presentan a temperatura ambiente la misma estructura cristalina, denominada tungsteno-bronce tetragonal, con simetría 4mm (grupo espacial P4bm). La figura 5.1 muestra la proyección de la estructura del SBN sobre el plano c propuesta por Jamieson et al [16].

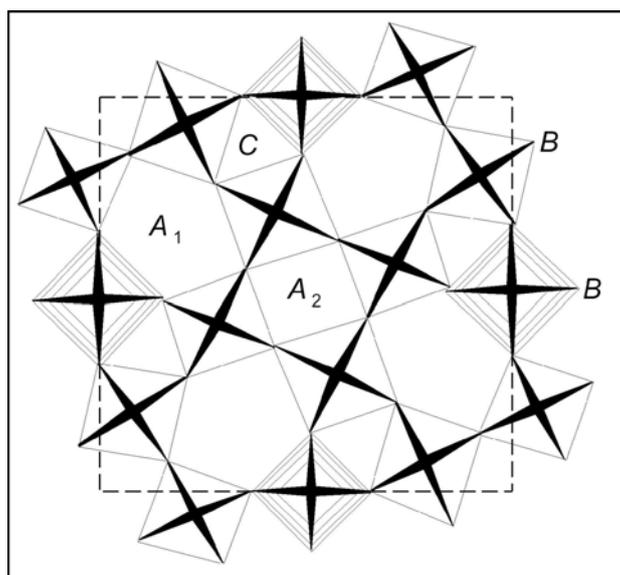


Figura 5.1. Proyección de la estructura del SBN sobre el plano c [3].

La estructura del SBN a temperatura ambiente esta formada por dos tipos de octaedros NbO₆ cristalograficamente independientes, unidos por oxígenos en los vértices formando una red tridimensional. Los dos tipos de octaedros, B1 y B2, se diferencian en las distancias y posiciones a las que los oxígenos se sitúan con respecto al Nb⁵⁺ central. Los iones de oxígeno azimutales pueden colocarse en dos juegos de posiciones con igual probabilidad en ambos tipos de octaedros. Esta red de octaedros define tres tipos de canal de formas cuadrada (señalados como A2), pentagonal (A1) y triangular (C) que recorren el cristal paralelamente al eje c.

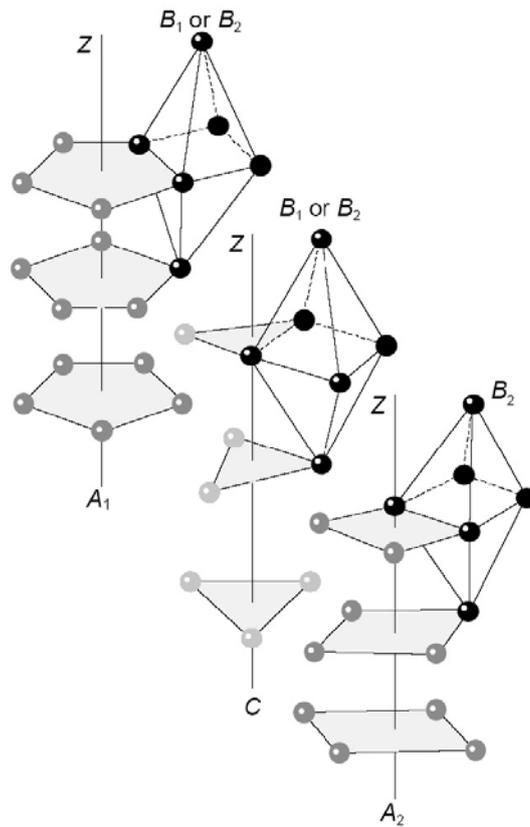


Figura 5.2. Detalle de los sitios A1, A2 y C, en relación a los canales presentes y los octaedros NbO₆ [3].

En el canal pentagonal se encuentra el sitio llamado A1. La coordinación de este sitio A1 es un prima trigonal, por lo que se puede considerar como un canal triangular consistente en nueve iones de oxígeno coordinados con el ion central. En el canal cuadrado se localiza un sitio denominado A2. El catión que ocupa este sitio, está rodeado por doce átomos de oxígeno formando una estructura similar a un cubo-octaedro. En el canal triangular, se encuentra el sitio C, que forma un prisma trigonal similar al sitio A1, con coordinación 9.

5.2.2 Propiedades ferro-eléctricas

A temperatura ambiente los cristales de SBN presentan una fase ferro-eléctrica con simetría 4mm. A temperaturas superiores, dependiendo de la relación Sr/Ba, se encuentra una transición a fase para-eléctrica, acompañada de un cambio de estructura a

la simetría 4/mmm. La variación de la temperatura de transición de fase ferro-eléctrica en función de la estequiometría del cristal fue estudiada en 1969 por Glass [3]. Este investigador comprueba que la temperatura de la transición cambia fuertemente con la estequiometría, aumentado desde 320K hasta 470K en distintas muestras de SBN. Este efecto va acompañado por un estrechamiento de la transición de fase a medida que disminuye la proporción de Sr. En la figura 5.3 reportada por Glass [3], se presenta la variación de la constante dieléctrica en función de la temperatura, para dos composiciones distintas de SBN, obtenidas a distintas frecuencias.

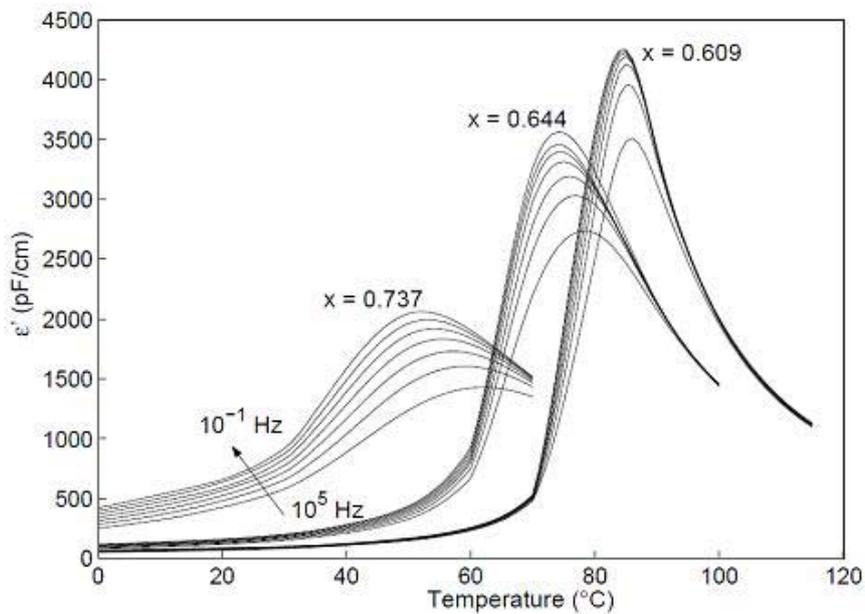


Figura 5.3. Dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica (parte real ϵ') de un cristal de composición SBN variando la frecuencia desde 10^{-1} a 10^5 Hz para distintas composiciones de Sr indicadas con x .

Como se aprecia, la curva con mayor proporción de Sr no tiene un pico estrecho, como se espera de un ferro-eléctrico normal, sino una banda ancha que hace difícil la determinación de la temperatura de transición.

Esto es característico de los ferro-eléctricos relaxores, cuya transición de fase se obtiene para un rango de temperaturas.

A partir de los resultados publicados, [3, 16-19], se obtienen importantes conclusiones acerca de la estructura del SBN en función de la relación Sr/Ba del cristal que tienen consecuencias en sus propiedades ferro-eléctricas.

Para altas concentraciones de Sr, el material presenta una estructura más desordenada. Los sitios A2 están ocupados únicamente por Sr y los sitios A1 por Sr y Ba simultáneamente. Los octaedros de NbO_6 se encuentran ligeramente rotados al azar con respecto a su posición original. Este grado de desorden da lugar a transiciones ferro-eléctricas relaxoras, la temperatura de transición de fase no está bien definida.

En cambio, cuando la concentración de Sr es baja, el cristal presenta una estructura ordenada y el material se comporta como un ferro-eléctrico normal con una temperatura de fase bien definida.

5.2.3 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de los sólidos proporcionan una herramienta importante para el estudio de la estructura de los niveles de energía, localización de defectos e impurezas.

Una de las principales características de un material óptico es el valor del índice de refracción. Venturini realizó en 1968 la primera determinación de los índices de refracción del SBN [20]. A temperatura ambiente, el SBN es un cristal ópticamente negativo ($n_e < n_o$), mientras que a temperaturas superiores a la transición de fase pasa a ser un cristal ópticamente activo ($n_e > n_o$).

A partir de los resultados obtenidos por Venturini [20] y Woike [21] se concluye que el índice de refracción extraordinario depende de la estequiometría del cristal, en cambio, el índice ordinario es independiente de ésta. La figura 5.4 muestra los resultados

obtenidos por estos dos autores para el caso de cristales no polarizados. La curva azul representa el índice de refracción extraordinario para distintas composiciones de SBN. Los valores del índice de refracción n_e decrecen juntamente con la concentración de estroncio (desde $x = 0.79$ hasta $x = 0.32$), en cambio, se observa que el valor del índice de refracción ordinario no varía con ella. Estos autores realizaron el ajuste de los valores de los índices de refracción usando el método de 4 parámetros de Sellmeier dado por:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (5.1)$$

donde la longitud de onda viene dada en micrómetros y A, B y C son parámetros dependientes del cristal. En la tabla 5.1 se muestran los valores obtenidos por Venturini y Woike al ajustar las curvas mostradas en la figura 5.4.

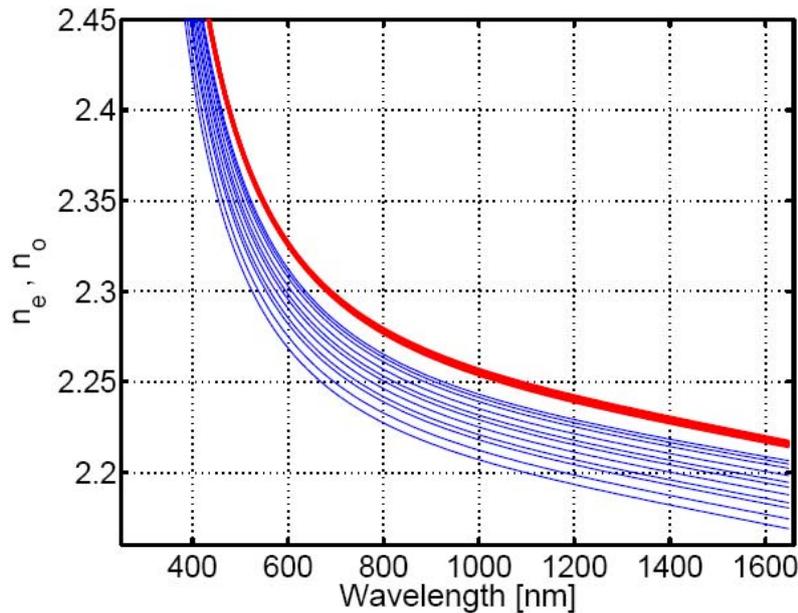


Figura 5.4. Variación del índice de refracción ordinario y extraordinario para $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La curva roja representa la dispersión del índice ordinario para las concentraciones de $0.32 < x < 0.79$. El resto de las curvas muestran la variación del índice extraordinario siendo la curva inferior correspondiente a $x = 0.32$ [20-21].

	Índice	A (μm^2)	B (μm^2)	C (μm^2)	D (μm^2)	
SBN50	n_e	4.829	0.119	0.054	0.014	[20]
	n_o	4.963	0.143	0.031	0.016	
SBN61	n_e	4.859	0.123	0.056	0.025	[21]
	n_o	4.966	0.134	0.058	0.027	

Tabla 5.1. Parámetros de Sellmeier para distintos cristales de SBN.

La capacidad que tiene un material para absorber la energía incidente, es otra de las propiedades importantes que se debe conocer. La figura 5.5 muestra la transmitancia de una muestra de SBN obtenida por Glass [3]. Este material es transparente en el rango desde 0.4 μm hasta 10 μm , lo que lo convierte en un material óptimo para detectar la radiación de 10.6 μm (láser de CO_2).

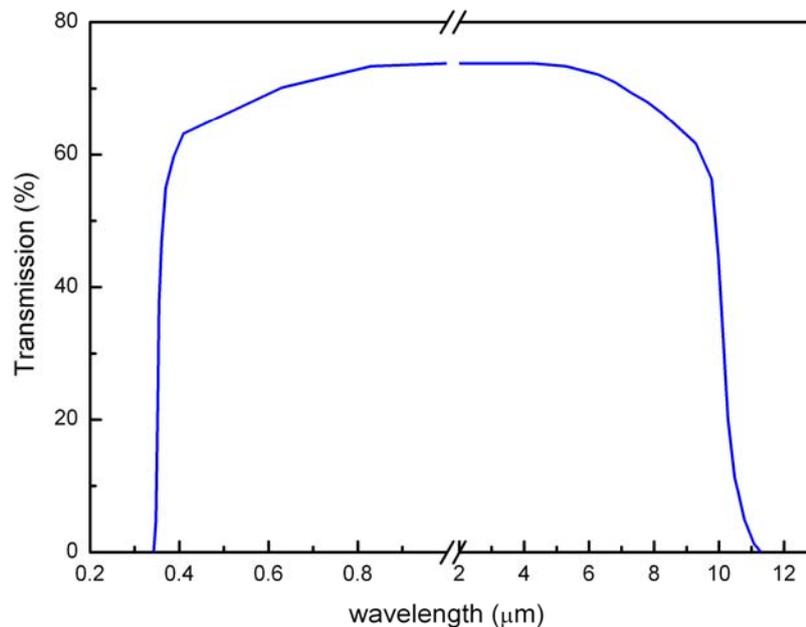


Figura 5.5. Transmitancia para una muestra de SBN50 de 0.003 cm de espesor [3].

Como se presentó en capítulos anteriores, al atravesar un haz de luz de intensidad inicial I_0 un material de espesor d , la atenuación de la señal viene dada por la ley de Lambert-Beer:

$$I(d) = I_0(0)e^{-\alpha \cdot d} \quad (5.2)$$

donde $I(d)$ es la intensidad de la luz transmitida después de atravesar una longitud d y α es el coeficiente de absorción. El valor de este coeficiente, corregido de las múltiples reflexiones a incidencia normal usando el índice de refracción medido, viene dado por [22];

$$\alpha = -\frac{1}{d} \text{Ln} \left(-g + \sqrt{g^2 + \frac{1}{R^2}} \right), \quad g = \frac{(1-R)^2}{2TR} \quad (5.3)$$

donde $T = I / I_0$ y $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$. En la figura 5.6 se muestra el espectro de absorción de un cristal de SBN a temperatura ambiente para luz polarizada [23]. En este caso, la diferencia en el valor del coeficiente de absorción para ambas polarizaciones es de $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$.

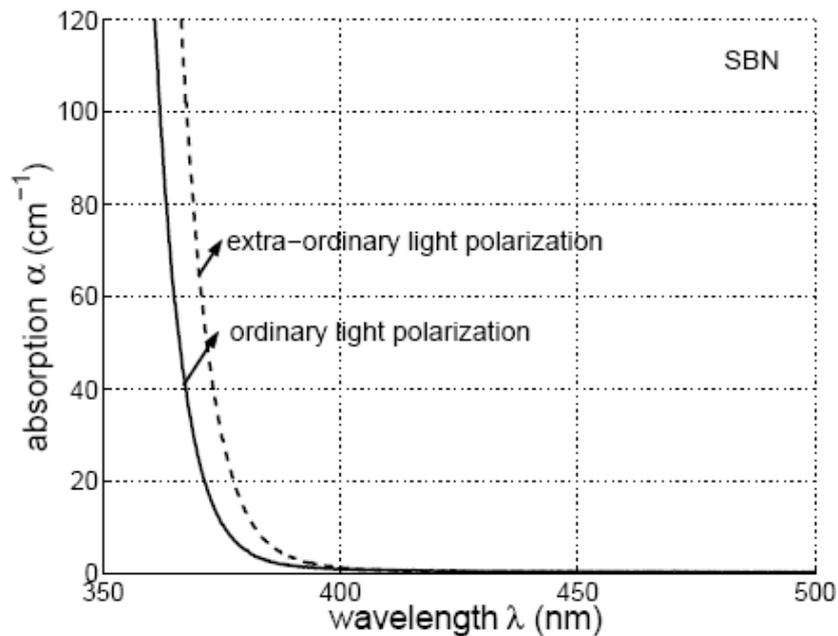


Figura 5.6. Espectro de absorción para una muestra de SBN con luz polarizada [23].

5.3 Cristales de SBN dopados

El SBN ha sido dopado con diferentes tipos de iones, tanto de tierras raras [24-30] como metales de transición [31-34]. Estos iones entran como impurezas en la red cristalina y muchas de las propiedades de los cristales se ven afectadas por ellas. Estructuralmente, estos iones ocupan diferentes posiciones en la red, o bien sustituyendo alguno de los elementos de la red, o bien entrando en los sitios A1 y/o A2. Los metales de transición tienen predilección por sustituir los sitios de los iones de Nb^{5+} [32-33]. En cambio, para las tierras raras, considerando que el radio iónico es de aproximadamente ~ 0.10 nm, generalmente ocupa los sitios del Sr^{2+} (radio iónico = 0.113 nm) [28, 35-37]. La presencia de impurezas en el material tiene consecuencias principalmente en la temperatura de transición de fase. En 1975, Lui y Maciolek [38] demostraron que esta temperatura decrecía fuertemente cuando era dopado con iones de tierras raras, siendo la disminución en temperatura dependiente del radio iónico del ion dopante. Esto se muestra en la figura 5.7.

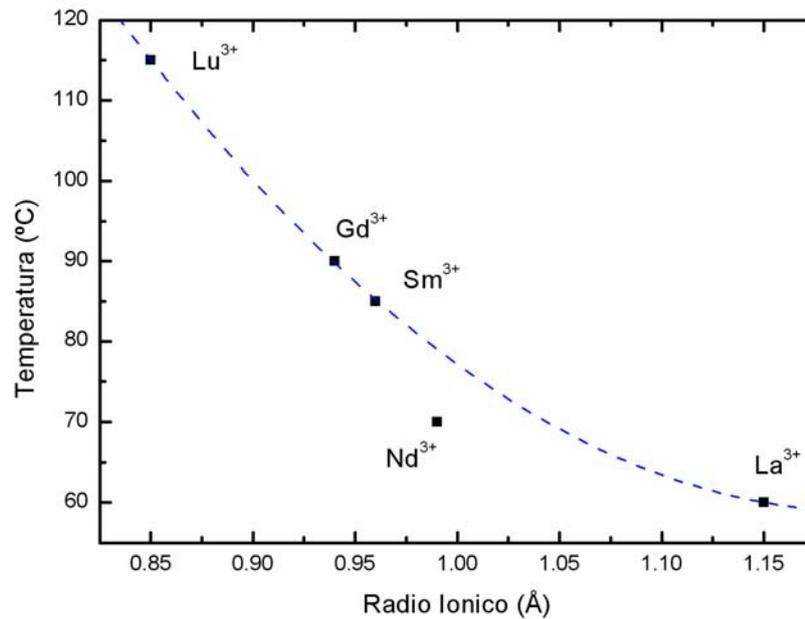


Figura 5.7. Temperatura de transición de un cristal de SBN50 dopado con distintos iones de tierras raras en concentración de 2 at. % [38]. La línea ha sido añadida como guía.

Como consecuencia, todas las propiedades que dependen de este cambio de fase (constante dieléctrica, generación de segundo armónico...) se ven afectadas por la concentración de dopante. Diversos trabajos se han publicado relatando los cambios en estas propiedades debido a la concentración de iones [25-26, 39]. Por ejemplo, en la figura 5.8 se presenta la dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica de una muestra pura de SBN y otra dopada con iones de níquel. En la gráfica se aprecia el cambio en la temperatura de transición de fase desde los 80 °C para la muestra sin dopar a los 40 °C para la dopada.

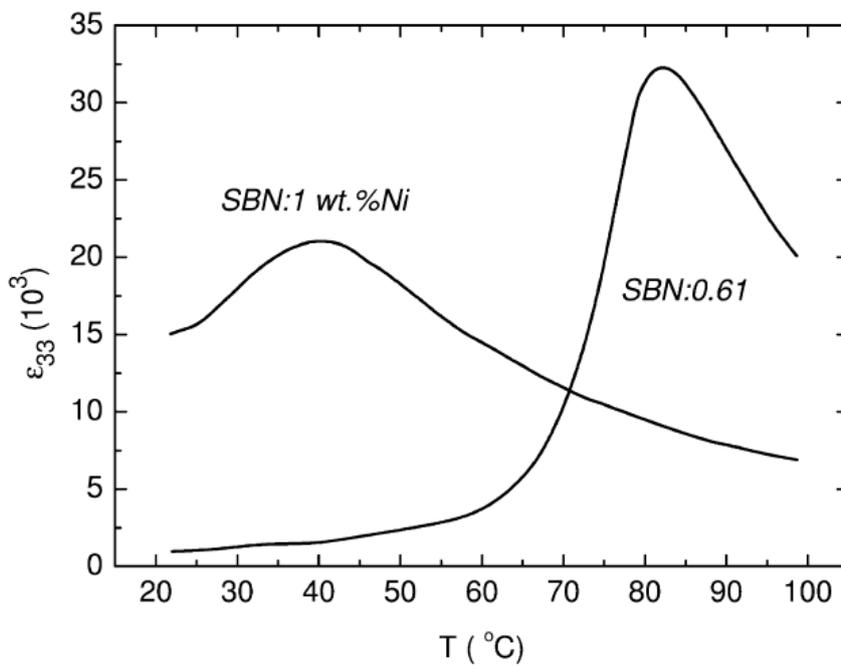


Figura 5.8. Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica en una muestra pura de SBN61 y SBN61 dopado con 1wt% de Ni [39].

En los sucesivos capítulos de esta memoria, se presentarán los resultados obtenidos para la temperatura de transición de fase en función de la concentración de dopante.

5.4 Muestras empleadas

En este trabajo se han analizado vidrios y vitrocerámicos dopados con diferentes iones de tierras raras. Las muestras han sido fabricadas por el método de fundido convencional. Los elementos de partida se mezclaron y se depositaron en un crisol de platino para introducirlos durante una hora en un horno de resistencia a una temperatura de 1500 °C. Para obtener el vidrio final se vertió el fundido sobre un molde de acero inoxidable a temperatura ambiente [28, 30]. La tabla 5.2 y 5.3 indican la composición de las muestras con un solo dopante y codopadas respectivamente, utilizadas en la elaboración de esta tesis.

B₂O₃	Nb₂O₅	BaO	SrO	(Er, Ho, Nd, Tm)₂O₃	
54	22.5	11.25	11.25	1	[42]
52.5	22.5	11.25	11.25	2.5	[41]
50	22.5	11.25	11.25	5	[30, 40]

Tabla 5.2. Composición en mol% de las muestras estudiadas con un único dopante de tierra rara.

B₂O₃	Nb₂O₅	BaO	SrO	Yb₂O₃	RE₂O₃	
51.5	22.5	11.25	11.25	1	2.5 Er ₂ O ₃	[43]
53	22.5	11.25	11.25	1	1 Tm ₂ O ₃	[42]

Tabla 5.3. Composición en mol% de las muestras codopadas con Yb³⁺

Para la obtención de las muestras vitrocerámicas se emplearon los métodos descritos en el capítulo 2 de esta memoria que serán objeto de estudio en los sucesivos capítulos. La temperatura de tratamiento para los procesos de desvitrificación convencionales se determinó por DTA, fijándose en 620 °C [28]. Tras estos procesos de desvitrificación, las curvas de difracción de Rayos X efectuadas en las muestras revelan claramente la

transición de vidrio a vitrocerámico (figura 5.9). El vidrio precursor muestra una curva de difracción ancha, carente de picos, característica de un estado amorfo. La muestra desvitrificada presenta estructura que ha sido atribuida a la formación de nanocristales de SBN.

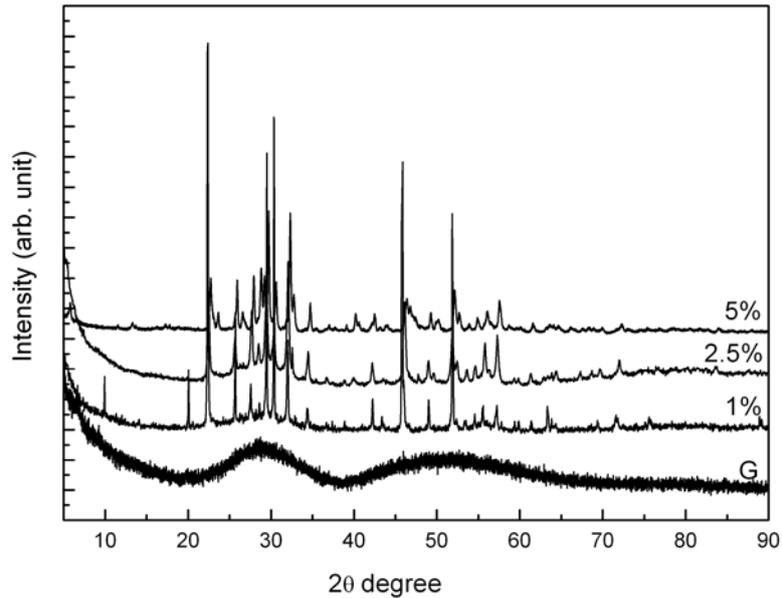


Figura 5.9. Espectro de difracción de rayos X obtenidos a temperatura ambiente en un vidrio (G) y vitrocerámicos de SBN dopados con Er^{3+} .

En este caso, a partir del ancho de los picos de difracción y usando la formula de Scherrer se ha estimado un tamaño medio de 50 nm para los nanocristales obtenidos.

Se obtuvo la densidad de las muestras utilizando un picnómetro de Helio, que permite medir la densidad absoluta mediante la tecnica de desplazamiento de gas helio. Para los vidrios, se encontró un valor de 4.0532 g/cm^3 , mientras que para el vitrocerámico 4.1518 g/cm^3 . A partir de este dato, se calculó el valor de la concentración de iones de las muestras vitrocerámicas, dando como resultado 1.8×10^{21} , 9×10^{20} y 3.6×10^{20} iones/ cm^3 , respectivamente para las muestras de 5, 2.5 y 1 mol%.

5.5 Referencias

- [1] A. A. Ballman and H. Brown, *Journal of Crystal Growth*, 1 (1967) 311
- [2] M. R. Kruer, L. Esterowitz, F. J. Bartoli, and R. E. Allen, *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 1074
- [3] A.M. Glass, *J. Applied Physics*, 40 (1969) 4699
- [4] J. B. Thaxter, *Applied Physics Letters*, 15 (1969) 210
- [5] J. B. Thaxter and M. Kestigian, *Applied Optics*, 13 (1974) 913
- [6] F. Micheron, C. Mayeux, and J. C. Trotier, *Applied Optics*, 13 (1974) 784
- [7] S. Redfield and L. Hesselink, *Optical Letter*, 13 (1988) 880
- [8] H. Y. Zhang, X. H. He, Y. H. Shih, and L. Yan, *Journal of Modern Optics*, 41 (1994) 669
- [9] M. Wesner, C. Herden, R. Pankrath, D. Kip, and P. Moretti, *Physical Review E*, 64 (2001) 36613
- [10] A. S. Kewitsch¹, M. Segev, A. Yariv, G. J. Salam, T. W. Towe, E. J. Sharp, and R. R. Neurgaonkar, *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 3068
- [11] J. M. Marx, Z. Tang, O. Eknoyan, H. F. Taylor, and R. R. Neurgaonkar, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 274
- [12] L. E. Cross, *Ferroelectric*, 76 (1987) 241
- [13] J. R. Oliver, R. R. Neurgaonkar, and L. E. Cross, *Journal Applied Physics*, 64 (1988) 37
- [14] Ming-Hua Li, T.C. Chong, X.W. Xu and H. Kumagai, *Journal of Crystal Growth*, 225 (2001) 479
- [15] E. Kubota, H. Yamazaki, M. Ono, M. Sasaura, S. Yagi, T. Imai and A. Tate, *Journal of Cristal Growth*, 229 (2001) 217
- [16] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chemical Physics*, 48 (1968) 5048

- [17] A. E. Andreichuk, L. M. Dorozhkin, Yu. S. Kuzminov, I. A. Maslyanitsun, V. N. Molchanov, A. A. Rusakov, V. I. Simonov, V. D. Shigorin, and G. P. Shipulo, *Soviet Physics-Crystallography*, 29 (1984) 641
- [18] T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, I. V. Verin, L. I. Ivleva, and V. I. Simonov, *Crystallography Report*, 42 (1997) 375
- [19] M. P. Trubelja, E. Ryba, and D. K. Smith, *J. Material Science*, 31(1996) 1435
- [20] E.L. Venturini, E.G. Spencer, P.V. Lenzo and A.A. Ballman, *Journal Applied Physics*, 39 (1968) 343
- [21] T. Woike, T. Granzow, U. Dörfler, Ch. Petsch, M. Wöhlecke and R. Panckrath, *Physics State Solid*, 186 (2001) R13
- [22] L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, and M. Wöhlecke, *Applied Physics Letter*, 70 (1997) 2801
- [23] C. David, A. Tunyagi, K. Betzler, and M. Wöhlecke, *physics state solid b*, 244 (2007) 2127
- [24] J. J. Romero, D. Jaque, L. E. Bausá, A. A. Kaminskii, and J. García Solé, *Journal of Luminescence*, 87–89 (2000) 877
- [25] T. Volk, L. Ivleva, P. Lykov, N. Polozkov, V. Salobutin, R. Pankrath, M. Wöhlecke, *Optical Material*, 18 (2001) 179
- [26] L.I. Ivleva, T.R. Volk, D.V. Isakov, V.V. Gladkii, N.M. Polozkov, P.A. Lykov, *Crystal Growth*, 237–239 (2002) 700
- [27] D. Jaque and J.J Romero, *Optical Material*, 24 (2003) 411
- [28] N. Chayapiwut, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3507
- [29] M. Bettinelli, A. Speghini, A. Ródenas, P. Molina, M.O. Ramírez, B. Capote, D. Jaque, L.E. Bausá and J. García Solé, *Journal of Luminescence*, 122–123 (2007) 307

- [30] P. Haro-González, F. Lahoz, J. González-Platas, J. M. Cáceres, S. González-Pérez, D. Marrero-López, N. Capuj and I. R. Martín, *Journal of Luminescence*, 128, (2008) 908
- [31] M. Gao, S. Kapphan and R. Pankrath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1959
- [32] M. Li, X. Xu, D. Qiu, T. Chong, H. Kumagai, M. Hirano, *Journal Crystal Growth*, 221(2000) 225
- [33] T. Woike, U. Dörfler, L. Tsankov, G. Weckwerth, D. Wolf, M. Wöelecke, T. Grazow, R. Pandrath, M. Imlau and W. Keemann, *Applied Physics B*, 72 (2001) 661
- [34] T.P.J. Han, F. Jaque, D. Jaque, J. García-Sole and L. Ivleva, *Journal of Luminescence*, 119–120 (2006) 453
- [35] K. Masuno, *J. Physics Society Japan*, 19 (1964) 323
- [36] N. Wakiya, J.K. Wang, A. Saiki, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. European Ceramic Society*, 19 (1999) 1071
- [37] W. Sakamoto, M. Mizuno, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano, *Japan Journal Applied Physics*, 42 (2003) 5913
- [38] S.T. Liu and R.B. Maciolek, *Journal of Electronic Materials*, 4 (1975) 91
- [39] T. Volk, D. Isakov, V. Salobutin, L. Ivleva, P. Lykov, V. Ramzaev, M. Wöhlecke, *Solid State Communications*, 130 (2004) 223
- [40] P. Haro-González, I.R. Martín, E. Arbelo-Jorge, S. González-Pérez, J. M. Cáceres, P. Núñez, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 013112
- [41] P. Haro-González, I.R. Martín, Alberto Hernandez Creus, *Optics Express*, 18 (2) (2010) 582
- [42] P. Haro-González, I.R. Martín, L.L. Martín, D. Kowalska and J. M. Cáceres, *Optical Materials*, 32 (2010) 1385
- [43] L.L. Martín, I.R. Martín, P. Haro-González, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Accepted Manuscript (2011)

6. PROPIEDADES OPTICAS DEL SBN

En el presente capítulo se exponen los resultados de espectroscopía óptica de los vidrios y vitrocerámicos de SBN dopados con iones de tierras raras. La formación tanto del vidrio como del vitrocerámico se realizó mediante tratamientos térmicos e irradiación por láser. En ambos casos se analizan y comparan las propiedades ópticas.

6.1 Erbio

6.1.1 Caracterización de vitrocerámicos Er-SBN obtenidos por tratamiento térmico

El estado vítreo y el vitrocerámico de las muestras fue analizado primeramente por difracción de rayos X tanto, para corroborar la formación de nanocristales en el vitrocerámico, como la ausencia de ellos en la muestra de vidrio, tal y como se muestra en la figura 6.1.

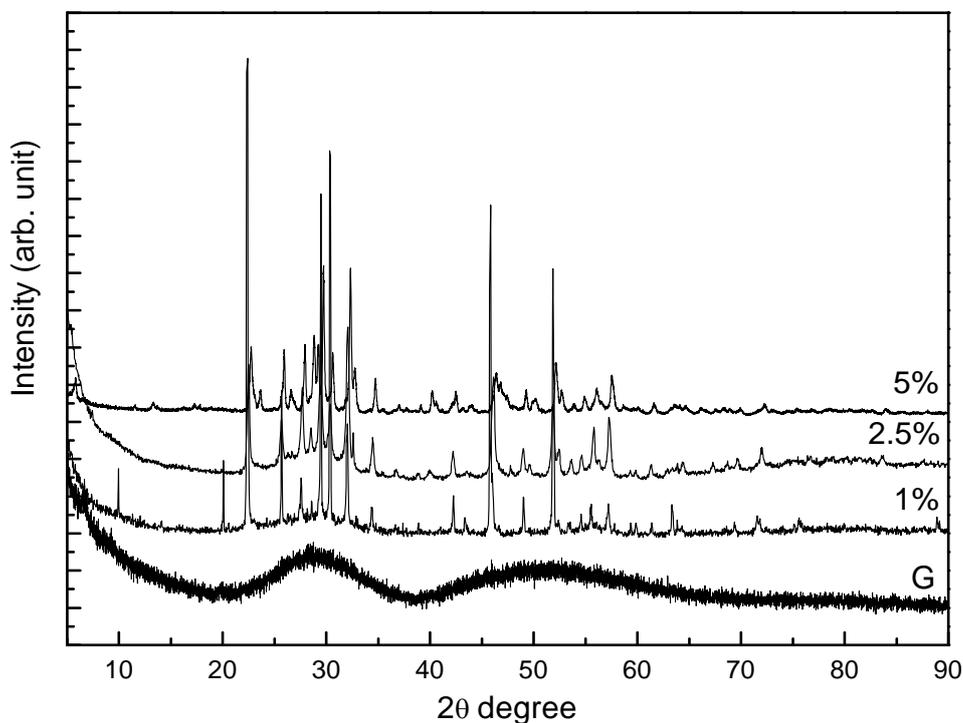


Figura 6.1. Patrón de difracción de rayos X para las muestras vitrocerámicas de SBN dopadas con iones Er^{3+} en diferentes concentraciones (5, 2.5 y 1 mol%) y para la muestra de vidrio (G).

El patrón de difracción de la muestra de vidrio presenta dos curvas anchas, carente de picos de difracción, lo cuál indica que no existe estructura cristalina. En cambio, los patrones obtenidos para las diferentes muestras tratadas térmicamente y con diferentes concentraciones de los iones Er^{3+} se identifican como una estructura tungsteno-bronce

tetragonal, fase cristalina del SBN [1-2]. A través de la ecuación de Scherrer [3] se estimó el tamaño de nanocrystal siendo éste de alrededor de 50 nm.

En la figura 6.2 se presenta el espectro obtenido para la emisión de las muestras vitrocerámica y vítrea dopadas con 5 mol% de iones de Er^{3+} mediante excitación a 488 nm. La figura insertada en esta gráfica muestra un esquema de los niveles de energía de ion Er^{3+} donde se representan los niveles más importantes para estos análisis. Se observan diferentes bandas de emisión en 550 nm, 650 nm y 975 nm que se corresponden con las transiciones desde los niveles $^2\text{H}_{11/2}$ ($^4\text{S}_{3/2}$), $^4\text{F}_{9/2}$, y $^4\text{I}_{11/2}$ al estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ y una banda en 850 nm que se corresponde con la transición del nivel $^2\text{H}_{11/2}$ ($^4\text{S}_{3/2}$) al primer estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$.

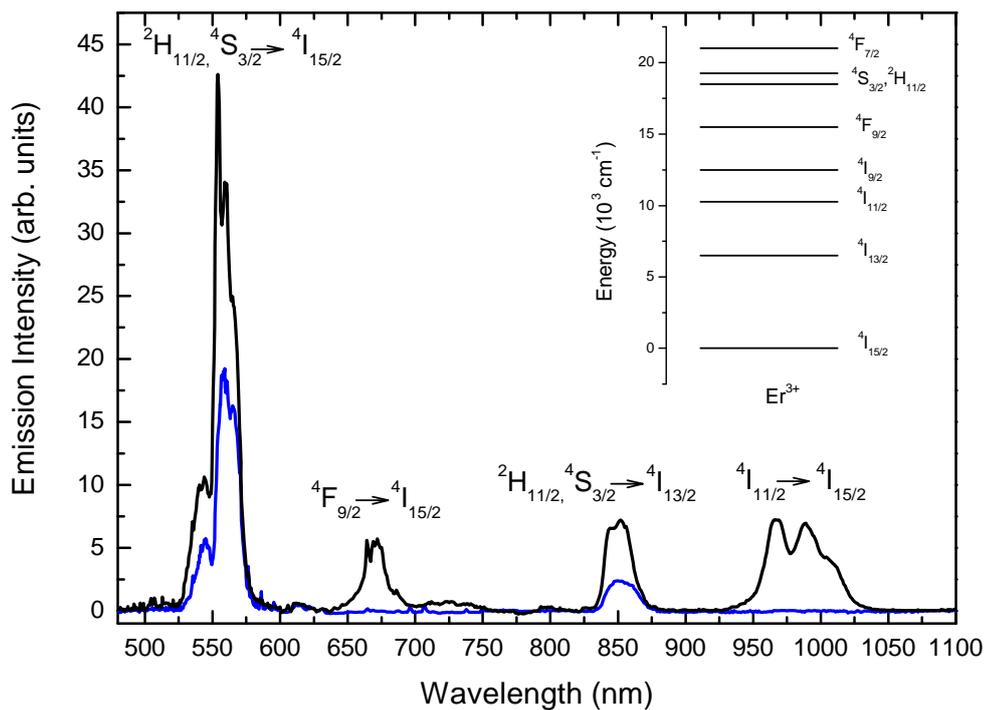


Figura 6.2. Espectro de emisión para la muestra dopada con 5 mol% bajo excitación a 488 nm a temperatura ambiente. La línea negra (—) se corresponde con el vitrocerámico y la azul (—) con el vidrio. La figura insertada muestra el esquema de niveles de energía del ion Erblio

Tal y como se aprecia en la figura 6.2, existen cambios apreciables entre el espectro correspondiente a la muestra vítrea con respecto a la vitrocerámica. El espectro de la muestra vitrocerámica presenta estructuras más resueltas y de mayor intensidad, propia de los iones de Er^{3+} en un entorno cristalino. En cambio, la emisión correspondiente al vidrio presenta bandas más anchas, de menor intensidad, también propias de entornos vítreos.

Los iones de erbio presentan varios niveles emisores tal y como se ha visto en los apartados anteriores. Una de estas emisiones, correspondiente a la transición ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ha resultado ser de mucha importancia debido a sus aplicaciones en los dispositivos de telecomunicaciones. Por ello, en este apartado se lleva a cabo un estudio de esta emisión por luminiscencia resuelta en tiempo con el fin de demostrar la presencia de los iones de Er^{3+} en los nanocristales de SBN.

Los decaimientos de la emisión del nivel ${}^4\text{I}_{13/2}$ del SBN en función de la concentración de iones de Er^{3+} para las muestras de vidrio y vitrocerámico se obtuvieron y se presentan en la figura 6.3. Este decaimiento, en el caso de las muestras de vidrio, presenta un comportamiento de exponencial simple obteniéndose los valores de 0.65 ms, 0.48 ms y 0.30 ms para las muestras de 1, 2.5 y 5 mol%, respectivamente. El tiempo de decaimiento decrece en función de la concentración debido a una eficiente migración entre los iones de Er^{3+} en el nivel ${}^4\text{I}_{13/2}$ y que finalmente transfieren a diferentes trampas en la matriz.

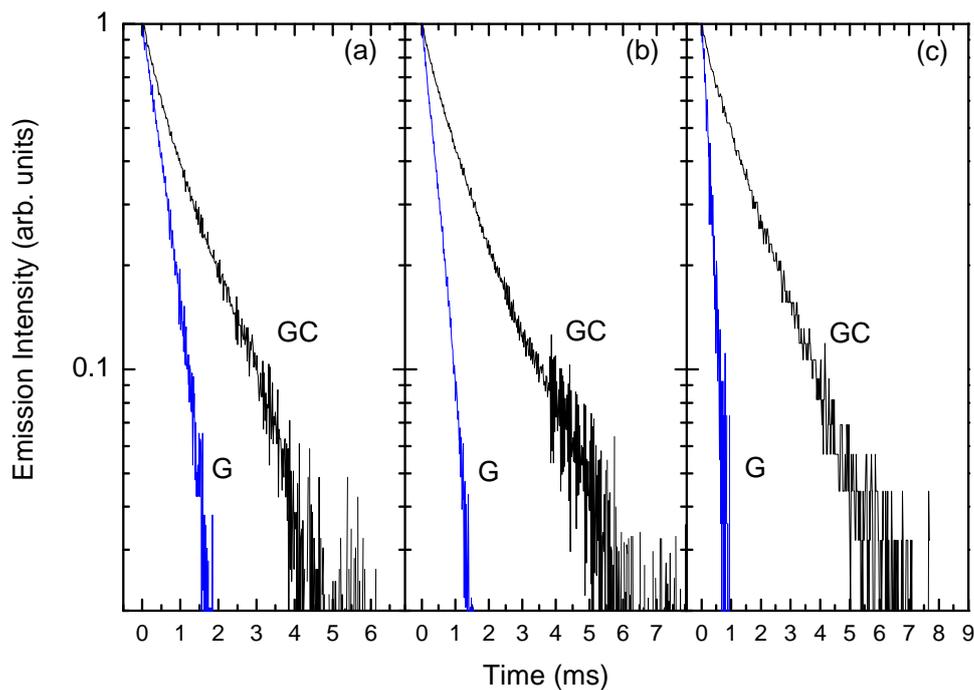


Figura 6.3. Medida de los decaimientos de la luminiscencia para el nivel $^4I_{13/2}$ de los iones de Er^{3+} para las distintas concentraciones (a) 1 mol%, (b) 2.5 mol% y (c) 5 mol%.

Para las muestras vitrocerámicas, las curvas de decaimiento de la luminiscencia se ajustan a una doble-exponencial. Esta función está compuesta por la suma de dos exponenciales. La primera de ellas da cuenta de la parte inicial de la curva, mientras que la segunda exponencial se refiere a tiempos más largos. Al realizar el ajuste de la parte inicial de la curva se consiguió un valor “comparable” al obtenido para las muestras vítreas. La diferencia que se aprecia gráficamente puede deberse un cambio en la distribución de iones al formarse los nanocristales. Parte de los iones han entrado a formar parte de los nanocristales y otra parte permanece en estado vítreo por lo que la distancia media entre ellos aumentan. Este resultado sugiere que la componente rápida de estas curvas de decaimiento para la muestra de vitrocerámico se corresponde con los iones de Er^{3+} que permanecen en la fase vítrea, mientras que la componente lenta de la curva es debida a los iones que están en un entorno cristalino. Para la componente lenta,

el tiempo de vida medido tiene un valor de 1.93 ms, 1.84 ms y 1.72 ms para 1, 2.5 y 5 mol%, respectivamente, que parece ligeramente independiente de la concentración. Estos valores indican que los procesos de migración en los nanocristales no decrecen apreciablemente el tiempo de vida del nivel ${}^4I_{13/2}$ debido a la baja presencia de trampas en comparación con la matriz vítrea. Este resultado es muy interesante con el fin de obtener amplificadores ópticos eficientes alrededor de 1.5 μm debido a que se pueden preparar muestras con altas concentraciones de iones de erbio con bajas pérdidas relativas a la transferencia a trampas.

Acorde con este resultado, es de esperar que el espectro de emisión correspondiente a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para las muestras vitrocerámicas tenga la contribución de los iones de Er^{3+} que se encuentran tanto en estado vítreo como cristalino. Con el fin de distinguir ambas fases en el material, se llevaron a cabo medidas de luminiscencia resuelta en tiempo.

Las contribuciones relativas de la fase cristalina y vítrea en estas emisiones pueden ser estimadas en base al método siguiente. Las curvas de decaimiento pueden ser ajustadas a la suma de dos exponenciales:

$$I(t) = I_G(0)\text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau_G}\right) + I_{GC}(0)\text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau_{GC}}\right) \quad (6.1)$$

Donde τ_G y τ_{GC} son los tiempos de vida de la fase vítrea y cristalina, respectivamente. Para las tres concentraciones, los valores de τ_G son inferiores a 0.65 ms, por lo tanto, las componentes largas de las curvas de decaimiento experimentales se corresponden con la fase cristalina. Estas curvas de decaimiento se han ajustado a esta expresión en el rango de 1425 a 1675 nm. Para aplicar este método, se ajusta la contribución lenta de la curva de decaimiento a una exponencial simple con su tiempo de vida. El factor pre-exponencial I_{GC} obtenido da el peso de esta contribución en función de la longitud de

onda. Este parámetro permite extrapolar la curva de decaimiento hasta el tiempo cero. A partir de ahí se obtiene el contenido de la fase cristalina comparando con el total de la curva de decaimiento. La figura 6.4 ilustra este método.

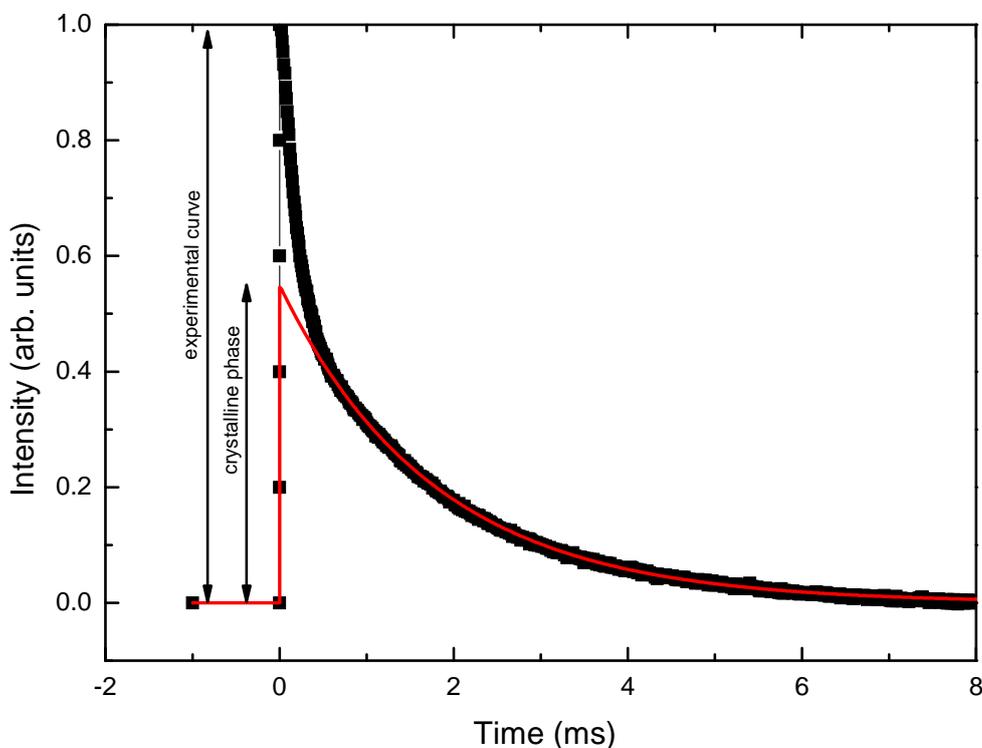


Figura 6.4. Esquema del procedimiento seguido para el ajuste de las curvas de decaimiento donde los datos experimentales están representados por los símbolos (■) y la línea continua roja representa el ajuste realizado.

En la figura 6.5 se presentan los resultados de fluorescencia resuelta en tiempo inmediatamente después del pulso y tras realizar el ajuste descrito. El espectro obtenido después del pulso, en tiempo cero, incluye la contribución de ambas fases (la cristalina y la vítrea). Tras realizar el ajuste de la componente lenta de la curva y extrapolado su contribución para tiempo cero (Figura 6.4) se obtiene el espectro resuelto para la fase cristalina, incluido en la figura 6.5.

Como se puede ver en la gráfica 6.5 el espectro correspondiente a la fase cristalina presenta una estructura más resuelta, lo que es esperable para un ion localizado en un entorno cristalino. Comparando ambos espectros, es posible estimar el porcentaje de la

contribución cristalina en la muestra, lo que implica saber el porcentaje de los iones de Er^{3+} que se encuentran en un entorno cristalino. Los valores obtenidos son 75%, 75% y 65% para las concentraciones de 1, 2.5 y 5 mol% de iones de Er^{3+} respectivamente.

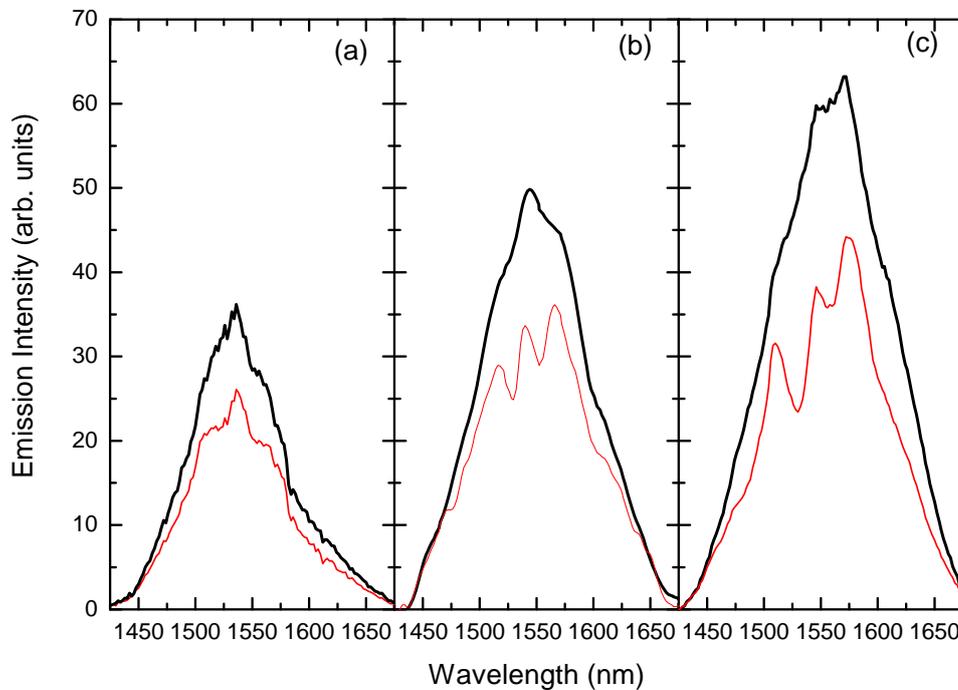


Figura 6.5. Espectros de emisión para la transición del nivel ${}^4I_{13/2}$ al estado fundamental de los iones de Er^{3+} para las distintas concentraciones (a) 1 mol%, (b) 2.5 mol% y (c) 5 mol% obtenidos inmediatamente después del pulso, 0 ms (línea negra), y el ajuste para la fase cristalina (línea roja).

6.1.2 Formación de nanocristales de Er-SBN bajo excitación continua

Se irradió la muestra vítrea dopada con un 5 mol% de iones de Er^{3+} en una zona localizada para obtener nanocristales en ella, mediante el uso del láser de Argón en configuración multilínea. Las líneas más energéticas de este láser son absorbidas por los iones produciendo el incremento de temperatura en la matriz. Como se explicó en los capítulos anteriores, la acción del láser produce altas temperaturas, alcanzando la temperatura de desvitrificación de la muestra. La figura 6.6 muestra una imagen de microscopía óptica de la zona irradiada.

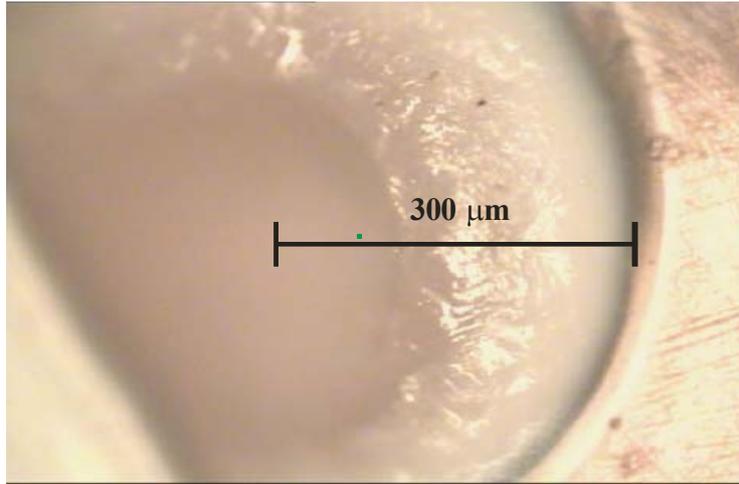


Figura 6.6. Imagen de microscopía óptica de la zona irradiada.

En este experimento, se midió, simultáneamente al proceso de calentamiento, el tiempo de vida del nivel ${}^4I_{13/2}$ (1545 nm). Los resultados se muestran en la figura 6.7. Al producirse la cristalización en la muestra, estas curvas de decaimiento tienen un comportamiento no exponencial debido a la contribución de la fase vítrea y cristalina, por lo que se define un tiempo de vida promedio por la expresión:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{I(0)} \quad (6.2)$$

Estos resultados son comparados con los medidos en la muestra de vitrocerámico obtenido mediante calentamiento en un horno eléctrico para corroborar la formación del vitrocerámico. En la grafica se aprecia un salto en el valor del tiempo de vida al pasar 1.5 W a 1.6 W, incrementándose éste de 320 μs a 1.4 ms. Al comparar este último valor con el obtenido para el vitrocerámico (1.72 ms) se observa que están en buen acuerdo, lo que indica que el umbral de potencia de excitación para producir la desvitrificación es de 1.6 W [4]. La pequeña diferencia entre ambos valores puede estar relacionada con la diferente proporción de nanocristales inducidos por ambos métodos. En este caso,

utilizando una lente de 100 mm de focal, a la potencia de desvitrificación de la muestra de 1.6 W, se obtiene una energía de fluencia de 0.4 MW/cm².

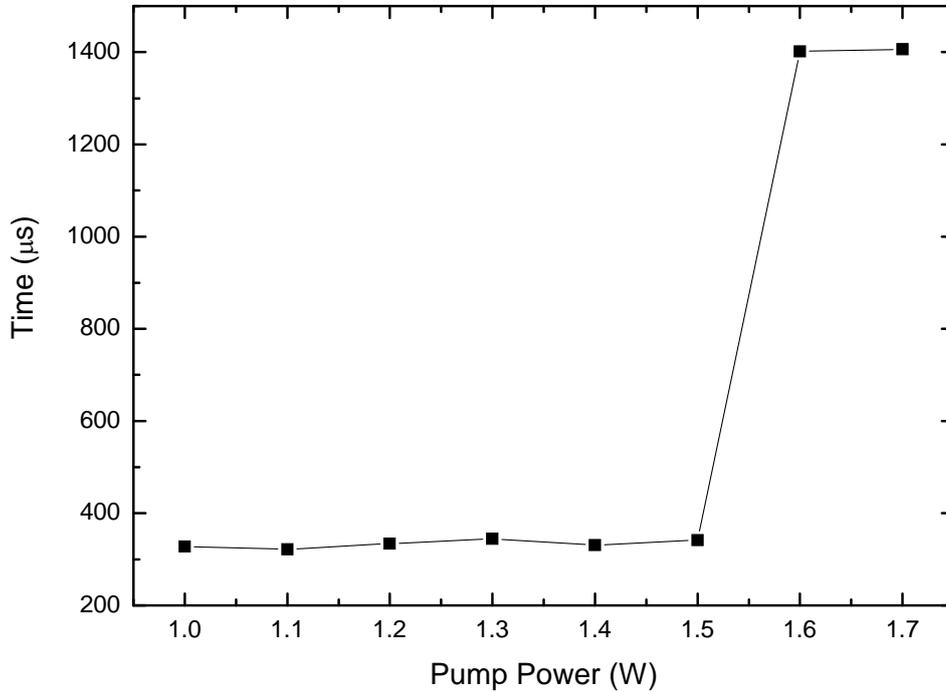


Figura 6.7. Dependencia del tiempo de vida del nivel ${}^4I_{13/2}$ en función de la potencia incidente del láser.

Utilizando medidas de luminiscencia confocal, se obtuvo el espectro de emisión para los iones de Er^{3+} en el rango visible y se muestra en la figura 6.8 bajo excitación en 488 nm. La línea negra se corresponde con la zona irradiada mientras que la línea azul con una región exterior a ella. A 488 nm, se excita el nivel ${}^4F_{7/2}$, el cual, por des-excitaciones no-radiativas puebla los niveles inferiores ${}^2H_{11/2}$ (${}^4S_{3/2}$) que a su vez, se des-excitan al nivel fundamental emitiendo en 550 nm. Fuera de la zona irradiada, las bandas de emisión son anchas y sin estructura. En cambio, dentro del área dañada, se revela una estructura de sub-bandas típica de los cristales [3-5]. Además, la banda de emisión correspondiente a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ es despreciable fuera de la zona irradiada.

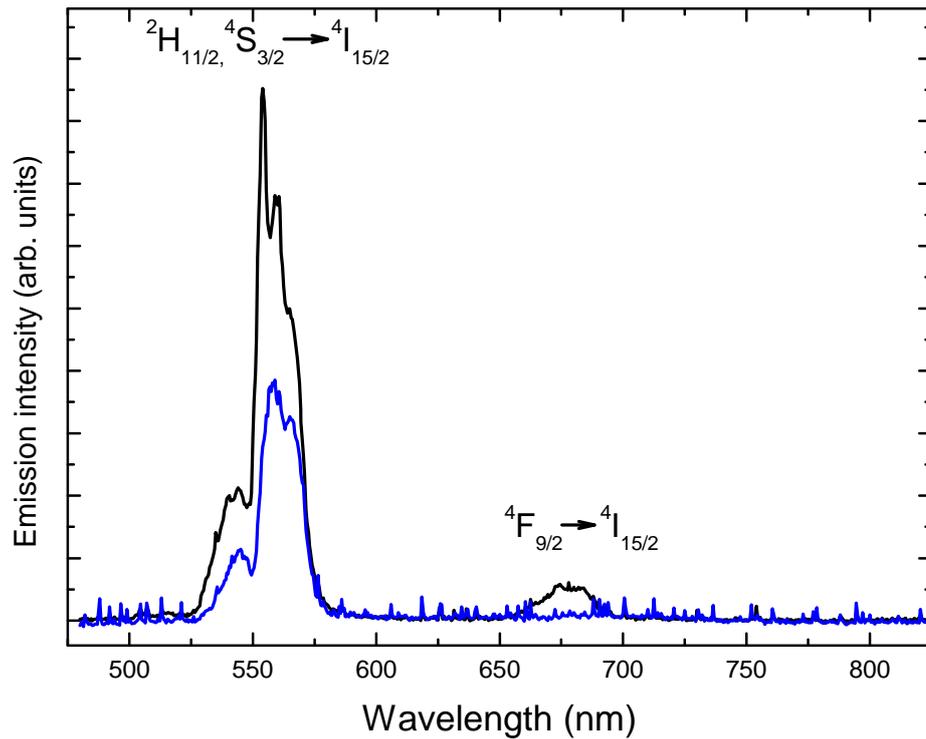


Figura 6.8. Espectro de micro-luminiscencia dentro de la zona irradiada (línea negra) y fuera de ella (línea azul).

Estos resultados nos permiten concluir que se ha inducido con éxito la formación de nanocristales de SBN dopados con iones Er^{3+} en una zona localizada de una muestra en estado vítreo.

Con el fin de comprender mejor los cambios producidos en la muestra después del proceso de irradiación, se midió el espectro de emisión en función de la distancia al centro de la zona irradiada. Se realizaron medidas de luminiscencia confocal cada $50 \mu\text{m}$ desde el centro hasta el exterior del área dañada (ver figura 6.6). Estas emisiones se muestran en la grafica 6.9 y se aprecian cambios en ellas. En la zona irradiada, se observa una estructura mejor resuelta y se encuentra el desdoblamiento de los picos en 550 nm indicando una posible fase cristalina.

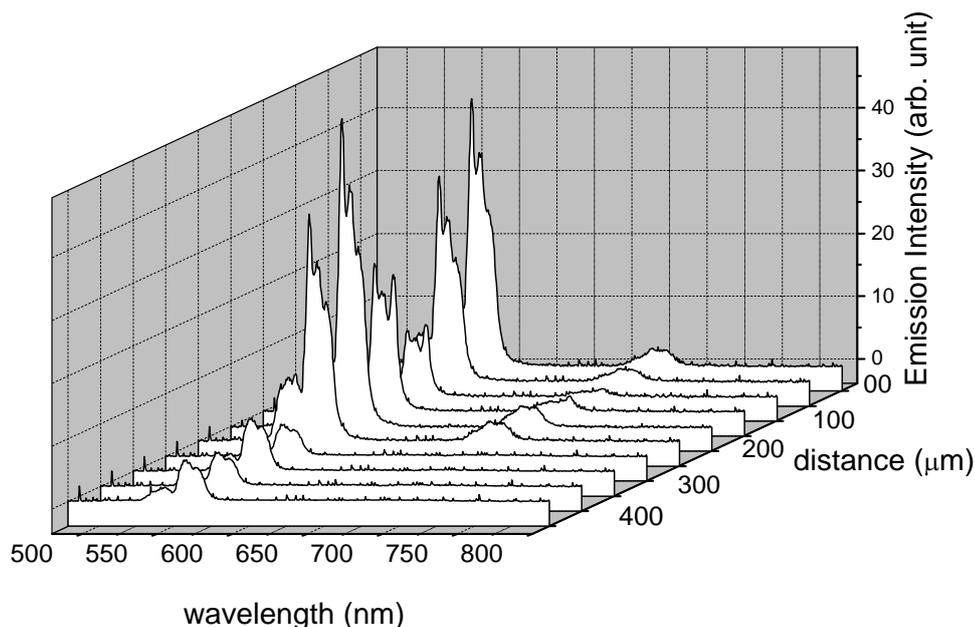


Figura 6.9. Espectro de emisión en función de la distancia al centro de la zona irradiada bajo excitación continua a 488 nm.

La intensidad de estas emisiones cambia a medida que se desplaza hacia fuera de la zona irradiada. El análisis de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ se muestra en la figura 6.10.a. Se representa el área encerrada bajo la curva de esta emisión en función de la distancia desde el medio hasta fuera de la zona irradiada. Como se puede observar, la intensidad de la emisión decrece drásticamente fuera del área dañada. El spot del láser de Argón no produce un calentamiento homogéneo en toda la superficie de la muestra. Se produce un gradiente de temperatura entre el centro de la zona de incidencia del láser y los alrededores. Esto causa que en toda esta zona no se haya alcanzado la misma temperatura y puede provocar que aparezcan zonas diferentes en la región irradiada y sus alrededores. Estas diferencias se pueden observar claramente en la figura 6.6. Tras el proceso de irradiación, el análisis de los espectros mostrados en la figura 6.9 permite distinguir dos zonas con propiedades ópticas claramente cristalinas. Éstas están comprendidas entre 0-50 μm y 150-300 μm desde el centro del spot del láser, tal y

como se aprecia en la figura 6.10. La similitud de los espectros dentro de estas dos regiones con las medidas obtenidas en las muestras vitrocerámicas permite concluir que se ha inducido la formación de una zona cristalina en la superficie de la muestra. Pero además, la irradiación láser puede producir amorfización de los materiales debido aun exceso de energía. Esta zona se puede apreciar a 150 μm . El resultado obtenido a esta distancia muestra un decrecimiento de la intensidad similar al valor obtenido en la zona vítrea de la muestra. La figura 6.10.b da la representación del cociente entre las intensidades de los picos de 550 nm y 560 nm en función de la distancia. Se encuentra el mismo comportamiento que el descrito anteriormente para la intensidad total.

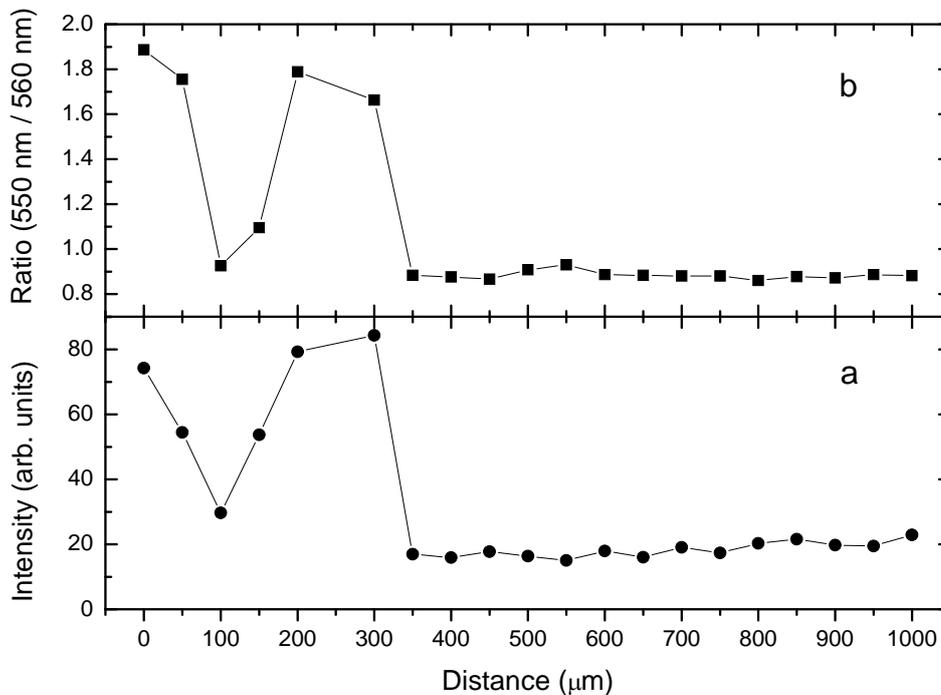


Figura 6.10. (a) Representación del área encerrada bajo la emisión correspondiente a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y (b) Representación del ratio de los picos de emisión en 550 nm y 560 nm en función de la distancia a la zona irradiada

La amorfización inducida por la acción del láser ha sido investigada también por otros autores [6-8]. Todos estos trabajos indican que con procesos de calentamiento se puede

producir difusión de iones y amorfización de la zona irradiada en las muestras. Este proceso será discutido en profundidad en la sección correspondiente al ion holmio.

6.1.3 Modificaciones estructurales en vidrios de Er-S BN mediante láser pulsado

En este caso, se irradió a la muestra con un láser pulsado de femtosegundo para estudiar las modificaciones y cambios en la luminiscencia inducidos tras la acción del láser. Se utilizaron dos potencias distintas del láser (2.6 y 5.6 J/cm^2), variando el número de pulsos que incidían en la muestra de 1 a 50 pulsos. Tras este proceso, se estudiaron los espectros de emisión de las distintas transiciones de la muestra utilizando microscopía confocal [9]. La imagen de la figura 6.11 muestra el efecto de uno de estos pulsos sobre la superficie de la muestra.

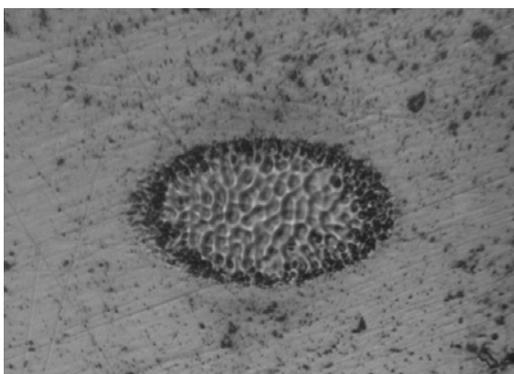


Figura 6.11. Imagen de microscopía óptica de la zona irradiada.

En la figura 6.12 se presentan los resultados para 5.6 J/cm^2 para la transición de los iones de Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (en torno a 975 nm) para los diferentes números de pulsos por spot. El espectro correspondiente a 1 y 2 pulsos presenta una emisión débil y ancha con un máximo en 975 nm que es similar al observado fuera del área irradiada como se expondrá en la figura 6.13. Esto sugiere que para esta fluencia y número de pulsos, la estructura de la zona irradiada no se ve alterada.

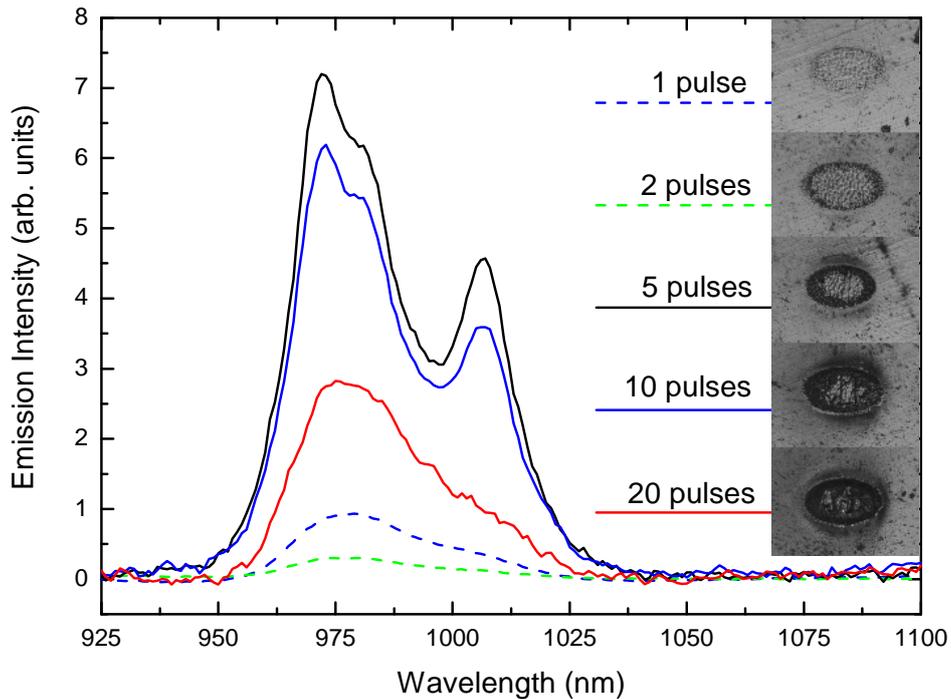


Figura 6.12. Espectro de micro-luminiscencia confocal bajo excitación por láser de Argón correspondiente a la transición $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ medida dentro del área irradiada para diferente número de pulsos a una fluencia de 5.6 J/cm^2 . La figura insertada muestra una imagen óptica del área irradiada.

La emisión correspondiente a 5 y 10 pulsos muestra claramente que ha habido un cambio estructural en la muestra con el desarrollo de dos picos diferentes bien separados y centrados en 975 nm y 1005 nm. Como se mostrará a continuación, esto se puede considerar como un indicativo de la presencia de una nueva fase en el material, posiblemente cristalina. En la figura 6.13 se muestra a modo de comparación este espectro de 5 pulsos a 5.6 J/cm^2 juntamente con el obtenido para el vitrocerámico y el vidrio bajo las mismas condiciones experimentales. En el primer apartado de este capítulo ya se comentó que en la formación de nuestro vitrocerámico por tratamiento térmico, una fracción de los iones de Er^{3+} se introduce en los nanocristales de SBN, mientras que el resto permanece en la fase vítrea [2, 4, 10]. El espectro de la zona

irradiada se parece mucho al correspondiente vitrocerámico. Ambos, muestran hombros centrados en 975 y 1005 nm, aunque peor resueltos en el caso del vitrocerámico.

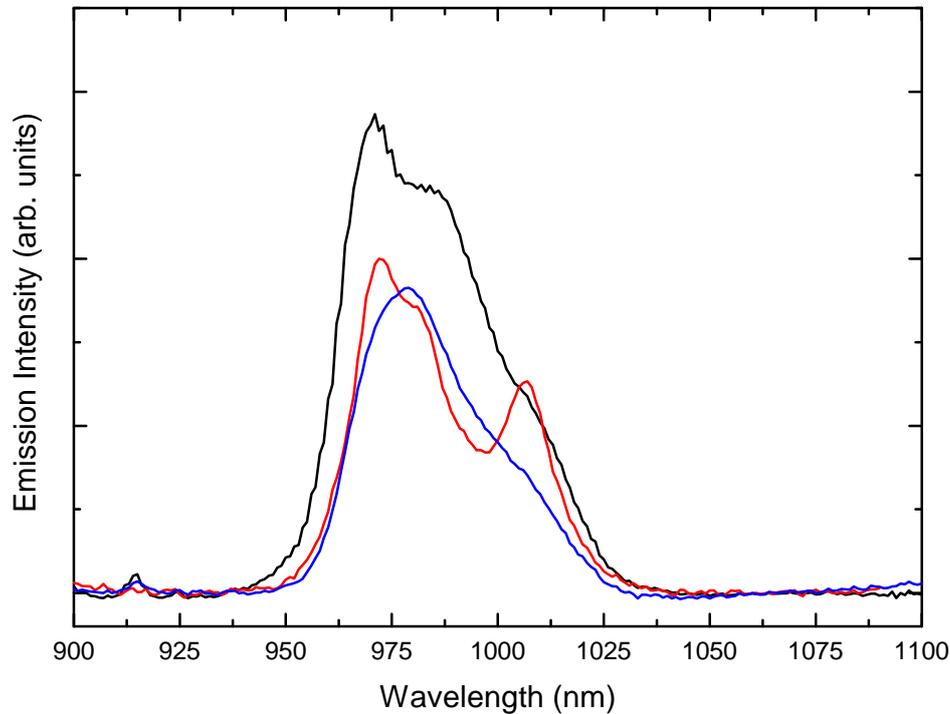


Figura 6.13. Espectro de emisión correspondiente a la transición $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para el vidrio (línea azul), vitrocerámico (línea negra) y zona irradiada (línea roja).

Este resultado puede ser explicado en base a los procesos de transferencia radiativa que pueden cambiar la forma de las bandas de emisión. Ninguna de las bandas que se han indicado se observan en el vidrio (el cual muestra un máximo de emisión en torno a 983 nm) indicando que éstas están relacionadas con la presencia de una fase cristalina.

En este sentido, hay que señalar que para un número de pulsos superior a éste, la intensidad de la emisión empieza a decrecer y el espectro se vuelve desestructurado (la banda se vuelve similar al vidrio). Este resultado es consistente con el proceso comentado anteriormente, donde un material parcialmente cristalizado (tras los 5 primeros pulsos) se re-amorfiza debido a la incidencia de un número mayor de pulsos.

Este hecho ha sido estudiado por diversos autores en diferentes matrices debido a la irradiación por un láser de femtosegundo [7-8].

En la figura 6.14 se muestra el espectro correspondiente a las transiciones del $\text{Er}^{3+}: ^4\text{S}_{3/2} (^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ y $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para la fluencia de 2.6 J/cm^2 y diferente número de pulsos.

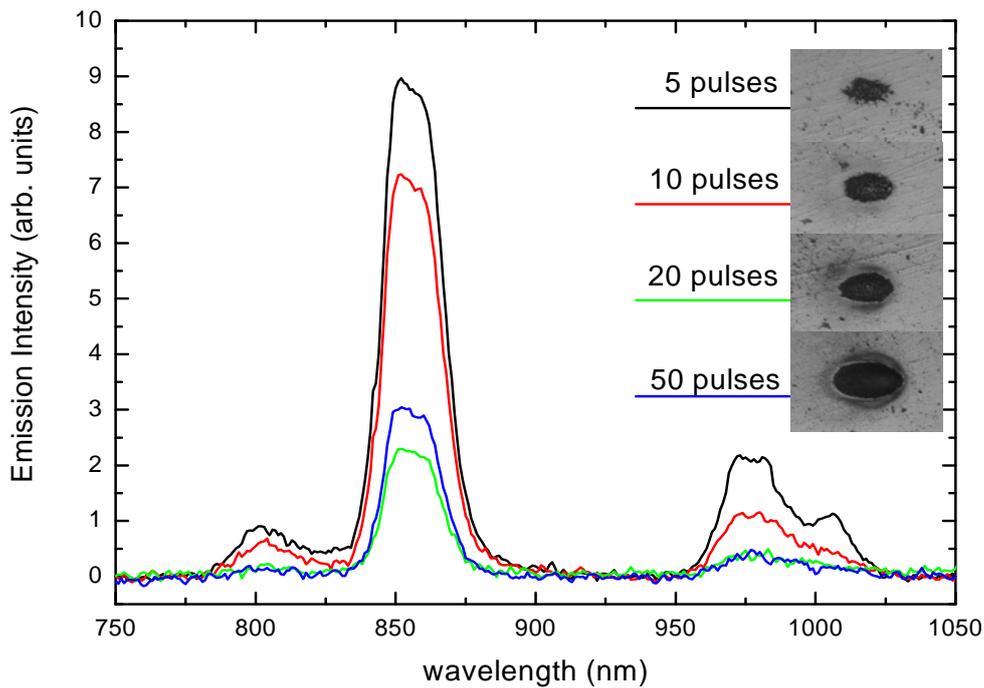


Figura 6.14. Espectro de micro-luminiscencia confocal bajo excitación por láser de Argón correspondiente a la transición $\text{Er}^{3+}: ^4\text{S}_{3/2} (^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ y $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ medidos dentro del área irradiada para diferente número de pulsos a una fluencia de 2.6 J/cm^2 . La figura insertada muestra una imagen óptica del área irradiada.

En este caso, el efecto de 1 y 2 pulsos sobre el material es despreciable. En estas condiciones no se produce ningún daño en el material y los espectros que se obtuvieron se corresponden con el obtenido para el vidrio, por lo que se concluye que esta cantidad de pulsos a esta energía no induce ningún cambio en la muestra. Al igual que en el caso

de la fluencia anterior, el espectro de emisión correspondiente a los 5 pulsos muestra claramente cambios estructurales. En cambio, para 10, 20 y 50 pulsos, los espectros se vuelven relativamente más anchos y menos intensos.

Las bandas de emisión a 1550 nm correspondiente a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para una zona de vidrio y en las regiones irradiadas con 5 y 10 pulsos a la fluencia de 5.6 J/cm^2 se muestran en la figura 6.15. Atendiendo a esta gráfica, se encuentran diferencias entre las emisiones de dentro de la zona irradiada en comparación con la muestra de vidrio, aunque éstas son más débiles que las observadas para otras bandas de emisión.

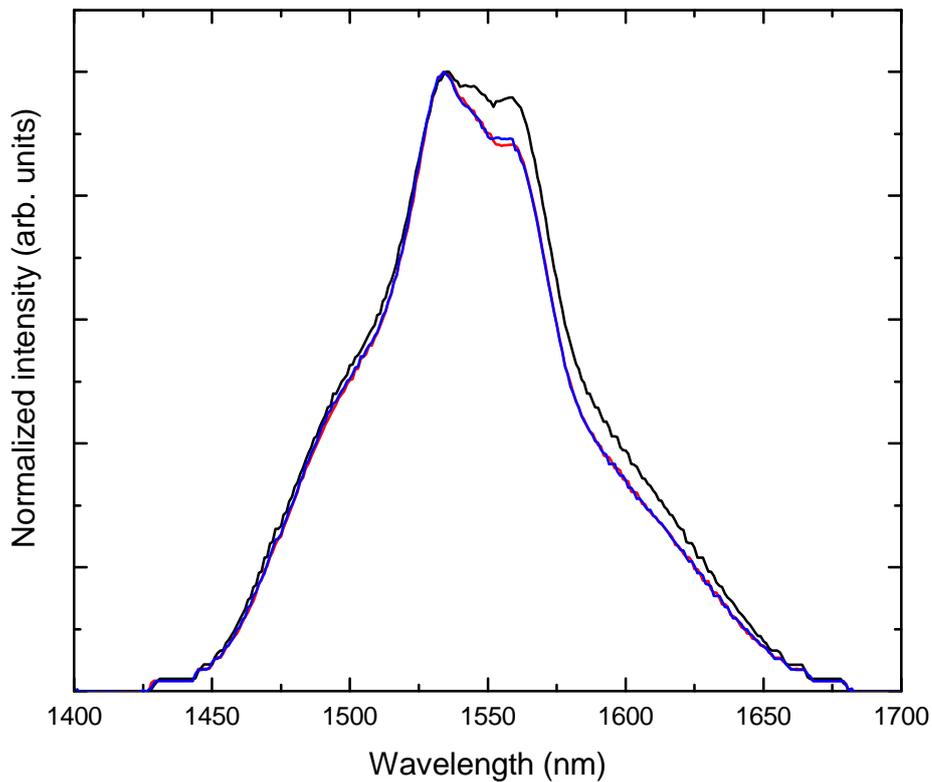


Figura 6.15. Espectro de micro-luminiscencia confocal para la transición $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para la zona irradiada para 5 pulsos (línea azul) y 10 pulsos (línea roja) a una fluencia de 5.6 J/cm^2 y para fuera de la zona irradiada (línea negra).

Considerando globalmente las bandas de emisión analizadas, este resultado sugiere que ha habido cambios estructurales en la muestra tras la irradiación con 5 y 10 pulsos en las dos fluencias utilizadas. Para ambas, la evolución de las bandas de luminiscencia con el número de pulsos tiene un comportamiento similar. Un bajo número de pulsos no afecta a la estructura de la muestra. A una cantidad de pulsos intermedia se ha inducido la formación de nuevas fases, posiblemente cristalinas en la muestra. En cambio, para un número alto de pulsos se produce daño sobre la muestra (re-amorfización), suprimiendo estas estructuras formadas con una cantidad intermedia de pulsos.

Con el fin de investigar si los cambios observados se corresponden con un proceso de desvitrificación en la muestra, se midió el tiempo de vida del nivel ${}^4I_{11/2}$. El decaimiento de la luminiscencia fue medido dentro y fuera del área irradiada por 5 pulsos para las dos fluencias (figura 6.16).

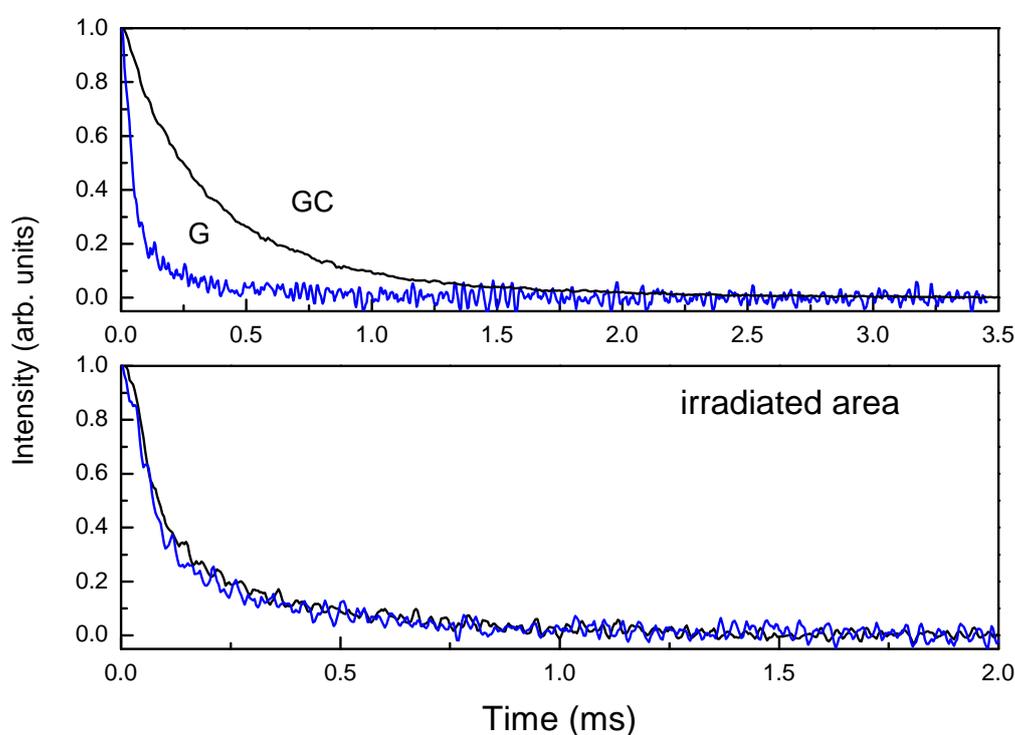


Figura 6.16. Decaimiento de la emisión para el nivel ${}^4I_{11/2}$ para las muestras de vidrio (G- línea azul), vitrocerámico (GC- línea negra) y para dentro de la zona irradiada con 5 pulsos a 2.6 J/cm^2 (línea negra) y 5.6 J/cm^2 (línea azul).

Para comparar estos decaimientos, se ha añadido a la grafica los correspondientes decaimientos del mismo nivel para la muestra vitrocerámica obtenida mediante tratamiento térmico y el vidrio. La muestra vitrocerámica, de manera similar a la región irradiada muestra dos componentes en la curva de decaimiento. De la misma manera que se ha comentado en los apartados anteriores de esta memoria, la componente rápida de este decaimiento se atribuye a la fase vítrea de la muestra y la componente lenta a la fase cristalina [2, 4]. Dentro del área irradiada, las curvas de decaimiento presentan también un comportamiento de doble exponencial. La componente lenta de la curva de decaimiento del nivel ${}^4I_{11/2}$ procedente del entorno cristalino del ion, tiene un tiempo de vida de 395 μs y 420 μs para 5.6 J/cm² y 2.6 J/cm², respectivamente. Para la muestra vitrocerámica toma un valor de 289 μs . Estos resultados podrían indicar la presencia de una fase cristalina tras la irradiación con un láser de femtosegundo. La comparación de las componentes rápidas no se puede realizar debido a las limitaciones de resolución temporal de nuestro experimento.

Una herramienta útil a la hora de corroborar la formación de esta fase cristalina en pequeñas regiones son las medidas de espectroscopía Raman. Ésta proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto inorgánico permitiendo así su identificación.

El espectro Raman de los cristales SBN ha sido estudiado ampliamente por diferentes investigadores [1, 11]. Los cristales de SBN tienen un significativo desorden intrínseco en su disposición atómica, lo que le da el comportamiento de ferro-eléctrico relaxor, como se comentó en el capitulo 5. Por este mismo motivo, los espectros de “scattering” Raman son anchos [11]. Un típico espectro de Raman para el SBN esta formado por picos de $[\text{NbO}_6]^{7-}$, en torno a 260 cm⁻¹, 630 cm⁻¹ y 850 cm⁻¹, asociados a vibraciones de

flexión O–Nb–O, de tensión Nb–O y deformaciones del octaedro NbO₆, respectivamente. De todos éstos, el pico característico en el espectro de Raman para el SBN es el localizado entre 610-650 cm⁻¹ (A₁ (TO) fonón), que revela la formación de cristales de SBN [1]. La evolución de este pico en función del número de pulsos del láser se muestra en la figura 6.17 para la fluencia de 2.6 J/cm². Este mismo pico Raman para el vitrocerámico se ha incluido en esta gráfica.

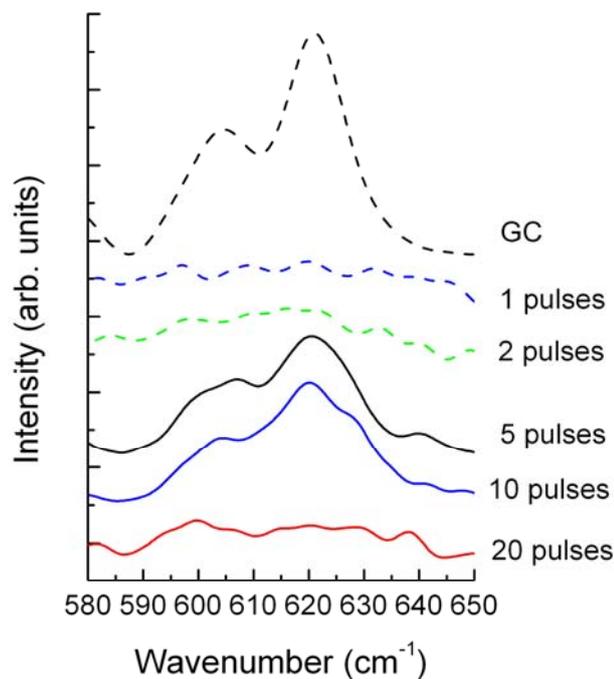


Figura 6.17. Espectro Raman para las zonas irradiadas con distinto número de pulsos. El espectro Raman de la muestra vitrocerámica se ha añadido para comparar.

Al comparar el espectro Raman para las zonas irradiadas con 5 y 10 pulsos con el obtenido para el vitrocerámico se puede explicar la presencia de una fase cristalina de SBN. Con este resultado se demuestra la formación de cristales de SBN en una zona localizada por irradiación de láser de femtosegundo. Además, en buen acuerdo con los resultados mostrados, cuando el número de pulsos se incrementa estos picos Raman

desaparecen y el espectro se vuelve desestructurado. Para un número pequeño de pulsos (1 y 2 pulsos) el material se muestra inalterado, obteniéndose también un espectro sin estructura.

En conclusión, tal y como se ha dicho anteriormente, un bajo número de pulsos no afecta a la estructura de la muestra. A una cantidad de pulsos intermedia se ha inducido la formación de cristales de SBN. Y para un número alto de pulsos se produce daño sobre la muestra (re-amorfización) [7-8], suprimiendo estas estructuras formadas con una cantidad intermedia de pulsos.

6.1.4 Procesos de conversión de energía infrarroja a visible

Bajo excitación infrarroja, tanto en 800 nm como en 980 nm, pueden obtenerse emisiones en el visible en 550 nm y 650 nm mediante procesos de upconversion. Estos procesos consisten en la acumulación de fotones que inducen sucesivas excitaciones en los iones que se des-excitan de manera radiativa emitiendo fotones de mayor energía. En este apartado se estudian los procesos de upconversion que envuelven a los iones de erbio bajo excitación en 980 nm.

Las muestras vítreas y vitrocerámicas fueron excitadas a 980 nm utilizando un diodo láser. En la figura 6.18 se muestran los espectros de upconversion para las transiciones $^4S_{3/2} (^2H_{11/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm) y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (650 nm). Se encontró una emisión importante de las muestras vitrocerámicas dopadas con 1, 2.5 y 5 mol% de iones de Er^{3+} en 550 nm y 650 nm. Los espectros correspondientes a las muestras vítreas no se muestran en esta figura ya que son despreciables (un factor 500 en la intensidad en la muestra dopada con 5 mol%). La forma y la posición de los picos para las emisiones en upconversion son consistentes con los obtenidos bajo excitación en 488 nm. La

incorporación de los iones de Er^{3+} en los nanocristales produce estructuras más resueltas que los espectros obtenidos bajo las mismas condiciones en los vidrios.

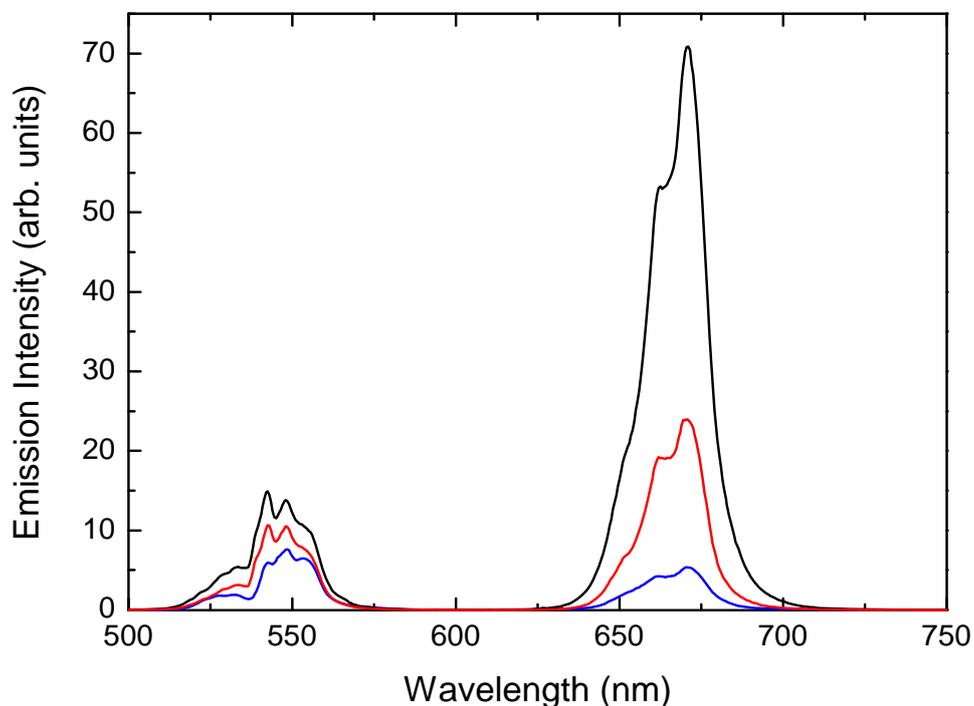


Figura 6.18. Espectros de emisión de upconversion bajo excitación en 980 nm para las diferentes concentraciones de las muestras vitrocerámicas dopadas con iones de Er^{3+} : 5 mol% (—), 2.5 mol% (—) y 1 mol% (—).

Los mecanismos que producen estas emisiones vienen presentados en la figura 6.19. De acuerdo con esta figura, existen diferentes mecanismos de upconversion que pueden producir emisión en el visible:

- (i) ESA (absorción de estados excitados): un primer fotón excita el ion hasta el nivel $^4\text{I}_{11/2}$. Un segundo fotón es absorbido por el mismo ion y se vuelve a excitar promocionando hasta el nivel $^4\text{S}_{3/2}$ ($^4\text{H}_{11/2}$) (ver figura 6.19a).
- (ii) ETU (upconversion por transferencia de energía): un ion es excitado por la absorción de un primer fotón y se desexcita transfiriendo su energía a otro

ion también en un estado excitado siguiendo el canal (${}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2}$) \rightarrow (${}^4I_{15/2}, {}^4S_{3/2} ({}^4H_{11/2})$) (ver figura 6.19b).

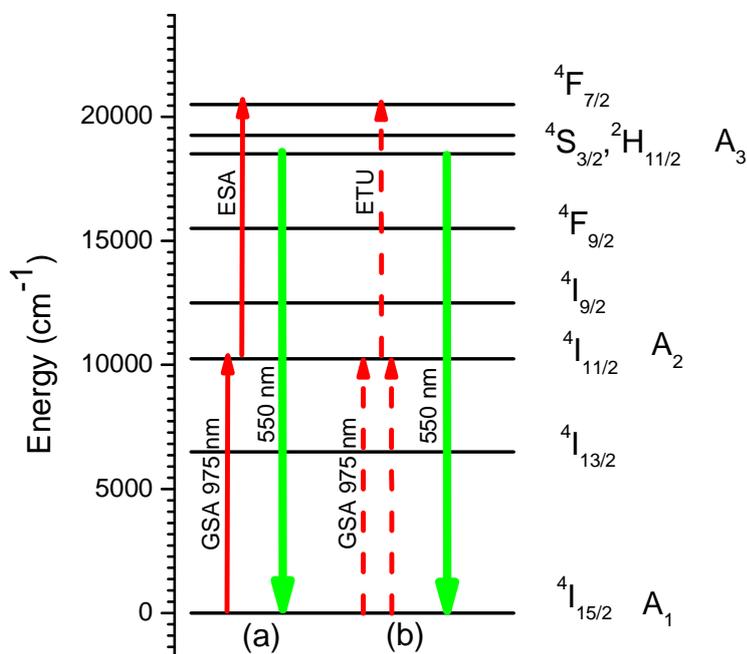


Figura 6.19. Diagrama de niveles para los procesos de upconversion bajo excitación en 980 nm.

Con el fin de distinguir el proceso de upconversion que predomina, se realizaron experimentos resueltos en tiempo bajo excitación pulsada en 980 nm. Como se puede ver en la curva de la figura 6.20, la evolución temporal de la emisión de 550 nm alcanza su máximo en el instante inicial del pulso del láser, indicando que ESA es el mecanismo predominante. En esta gráfica, se ha añadido la curva de decaimiento para este mismo nivel bajo excitación directa. Ambos tiempos de decaimiento coinciden lo que también indica que ESA es el mecanismo predominante. La figura insertada muestra la dependencia entre las intensidades de emisión con la concentración de iones, donde se encuentra una dependencia lineal que confirma que el mecanismo para el proceso de upconversion requiere la participación de solo un ion. Esto es propio de un proceso de ESA.

Durante los procesos de cristalización en materiales, en general, los dopantes o impurezas tienden a ser segregados fuera de la matriz cristalina, favoreciendo su presencia en la fase vítrea. Al obtener una dependencia lineal de la luminiscencia indica que también la concentración de nanocristales en la matriz vitrocerámica es proporcional a su concentración en el vidrio precursor, es decir que la segregación a la fase vítrea es despreciable.

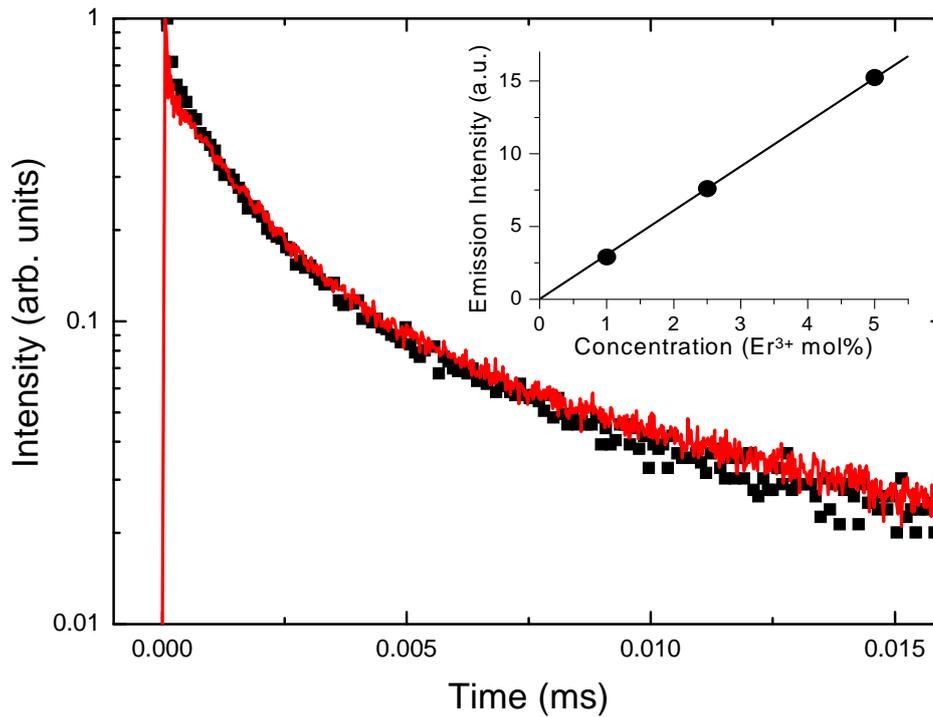


Figura 6.20. Evolución temporal de la emisión de 542 nm bajo excitación a 532 nm (■) y a 980 nm (—) de la muestra vitrocerámica dopada con 2.5 mol% de iones de Er³⁺. La figura insertada muestra las intensidades experimentales de emisión a 542 nm en función de la concentración de iones de Er³⁺ bajo excitación a 980 nm.

Este mecanismo de upconversion puede ser descrito considerando el siguiente modelo simplificado con el fin de analizar la dependencia de la excitación con la concentración de iones de Er³⁺.

$$\frac{dA_3}{dt} = -\left[\frac{1}{\tau_3}\right]A_3 + \sigma_{23}\phi A_2 + W_{UP}A_2A_2 \quad (6.3)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = \sigma_{12}\phi A_1 - \left[\frac{1}{\tau_2}\right]A_2 - \sigma_{23}\phi A_2 - 2W_{UP}A_2A_2 + W_{32}A_3 \quad (6.4)$$

Donde A_1 , A_2 y A_3 representan las poblaciones de los niveles ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2}$ y ${}^4S_{3/2}$ (${}^4H_{11/2}$), respectivamente. Los tiempos de vida intrínsecos de los niveles 2 y 3 vienen dados por τ_2 y τ_3 . σ_{ij} es la sección eficaz de absorción entre los niveles i y j . El flujo incidente de bombeo se representa por ϕ y W_{32} es la probabilidad de desexcitación del nivel 3 al 2. Finalmente, el término $\sigma_{23}\phi A_2$ describe el proceso de ESA y W_{UP} es la probabilidad de upconversion por ETU.

El número de iones de Er^{3+} excitado por upconversion es muy bajo comparado con la concentración total de iones en el estado fundamental (A_1) o en el primero estado excitado (A_2), por lo que los términos $\sigma_{23}\phi A_2$, $2W_{UP}A_2A_2$ y $W_{32}A_3$ en la ecuación 6.4 son despreciables. En esta situación, la dependencia de la población (A_3) con la fuente de excitación bajo excitación estacionaria viene dada por:

$$A_3 = \tau_3\tau_2\left(\sigma_{12}\sigma_{23}\phi^2 A_1 + W_{UP}\tau_2\sigma_{12}^2\phi^2 A_1^2\right) \quad (6.5)$$

Como se puede ver en esta ecuación, la población del nivel 3 es la suma de dos contribuciones. Una dependencia cuadrática con el bombeo, ϕ , y una dependencia lineal con la concentración, A_1 , para un proceso de upconversion debido a un mecanismo de ESA (primer término de la ecuación 6.5). En el segundo término de esta ecuación se encuentra una dependencia cuadrática con el bombeo y con la concentración, que es propia de un proceso de ETU. El tiempo de vida τ_3 puede depender de la concentración debido a los procesos de relajaciones cruzadas que despueblan el nivel ${}^4S_{3/2}$ (${}^2H_{11/2}$), que toma valores de 20, 15 y 10 μs (1, 2.5 y 5 mol% respectivamente). De acuerdo con la ecuación 6.5, bajo excitación estacionaria la dependencia con la concentración del erbio

puede ser inferior a la lineal para el proceso de ESA. Experimentalmente se encuentra que cuando la concentración se incrementa un factor 5 (de 1 a 5%), la luminiscencia a 550 nm sólo se incrementa un factor 2. Este resultado puede indicar una posible saturación en el proceso de emisión de upconversion debido a una despoblación del nivel $^4S_{3/2}$ ($^2H_{11/2}$) por procesos de relajaciones cruzadas hacia niveles inferiores ($^4I_{13/2}$). En los resultados de la figura 6.20 no se observa esto porque la intensidad fue adquirida mediante medidas resueltas en tiempo y en el instante $t = 0$ s.

6.2 Neodimio

6.2.1 Caracterización de vitrocerámicos Nd-SBN obtenidos por tratamiento térmico

El estado vítreo y vitrocerámico de las muestras fue analizado primeramente por difracción de rayos X tanto, para corroborar la formación de nanocristales en el vitrocerámico, como la ausencia de ellos en la muestra de vidrio, tal y como se muestra en la figura 6.21.

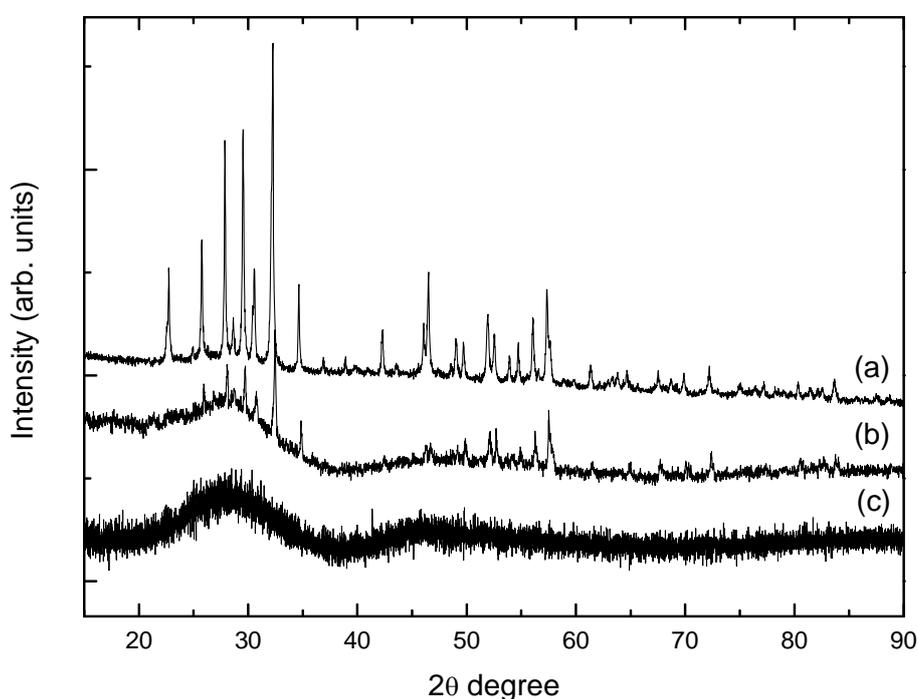


Figura 6.21. Patrón de difracción de rayos X para diferentes muestras de Nd-SBN. (a) vitrocerámico (b) dentro de la zona irradiada por calentamiento láser y (c) muestra de vidrio dopado con 5 mol% de iones de Nd^{3+} .

La ausencia de picos de difracción para la muestra de vidrio confirma que no se ha formado ninguna estructura cristalina en la muestra. Está formado por dos bandas anchas características de muestras vítreas. El patrón de difracción obtenido para el vitrocerámico se identificó como la estructura tungsteno-bronce tetragonal, fase

crystalina del SBN [1-2]. A través de la ecuación de Scherrer [3] se estimó el tamaño de los nanocristales siendo éste de alrededor de 50 nm, al igual que en el caso de los vitrocerámicos dopados con iones de Er^{3+} .

En la figura 6.22 se presentan los espectros obtenidos para las muestras vitrocerámica y vítrea a temperatura ambiente dopadas con 5 mol% de iones de Nd^{3+} centrados en la banda de 880 nm, correspondiente a la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Tal y como se observa, el espectro de la muestra vítrea se presenta como una banda ancha, carente de picos de emisión bien localizados. En cambio, el vitrocerámico presenta un espectro más estrecho y definido, propio de los iones que se encuentran en un entorno cristalino [10].

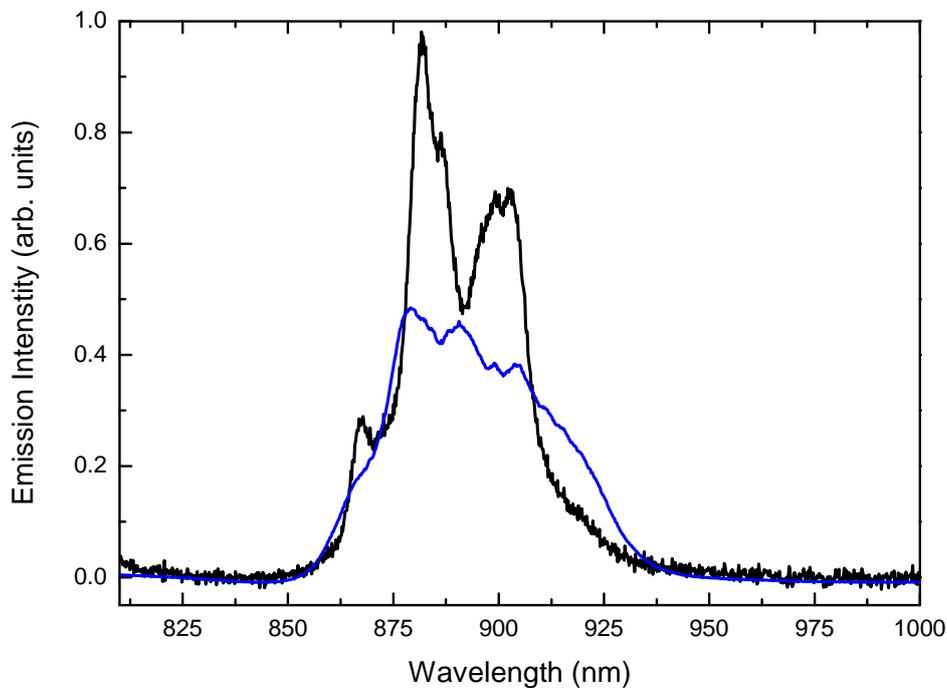


Figura 6.22. Espectro de emisión obtenido mediante excitación a 532 nm para una muestra dopada con 5 mol% de iones de Nd^{3+} . La línea negra (—) se corresponde con la muestra vitrocerámica y la azul (—) con el vidrio.

6.2.2 Formación de nanocristales de Nd-SBN bajo excitación continua

Se irradió la muestra dopada con 5 mol% de iones de Nd^{3+} en una zona localizada mediante un láser de Argón incrementando su potencia desde 0.4 a 1.5 W. En la figura

6.23 se muestra el esquema de los niveles de energía de los iones de Nd^{3+} . Cuando la muestra es irradiada con el láser continuo de Argón, el nivel $^4\text{F}_{3/2}$ se puebla por procesos de des-excitación no radiativos desde los niveles superiores. Se estudió la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ para analizar el proceso de desvitrificación.

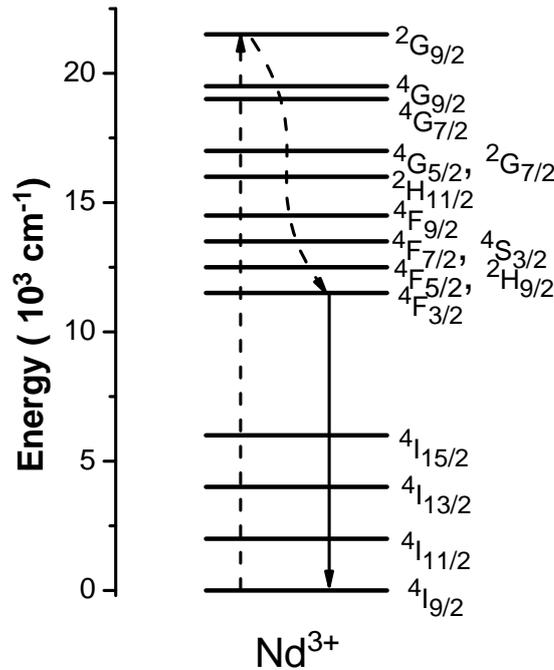


Figura 6.23. Esquema de niveles del ion Nd^{3+} .

Los iones de Nd^{3+} tienen una banda de absorción que coincide con la longitud de onda del láser de Argón usado como excitación. Esta energía, es absorbida por los iones y transferida a la matriz en forma de fonones por procesos de decaimiento no-radiativos. Lo que produce un aumento local de la temperatura en el punto focal del láser [12]. Durante el proceso de irradiación, se midieron las bandas de emisión correspondientes a las transiciones $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ y $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ de los iones de Nd^{3+} . Estos espectros se muestran en la figura 6.24.a donde la flecha indica la dirección del incremento de la potencia del láser.

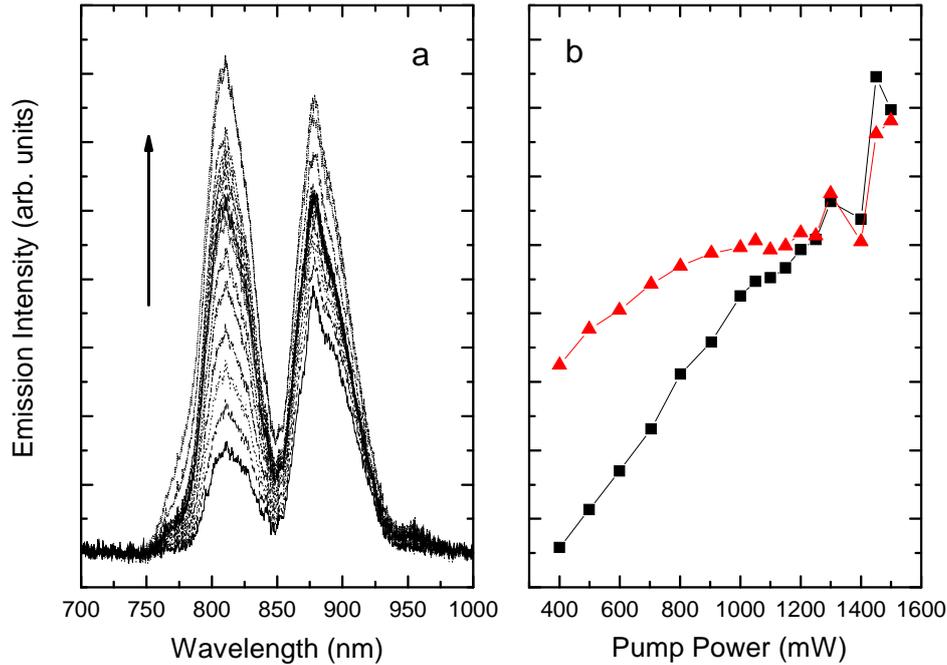


Figura 6.24. (a) Espectros de emisión obtenidos para la zona local irradiada de una muestra vítrea de SBN dopada con 5 mol% de iones de Nd^{3+} utilizando un láser de Argón incrementando la potencia desde 400 a 1500 mW. La flecha indica el sentido creciente de energía. (b) Área integrada de los dos picos obtenidos en el espectro de emisión durante el proceso de desvitrificación controlado, donde el símbolo (\blacktriangle) representa el área de la emisión de 880 nm y el símbolo (\blacksquare) la de 810 nm.

Cuando la muestra es irradiada, el nivel ${}^4\text{F}_{3/2}$ se puebla dando lugar a la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ centrada en 880 nm. A medida que la potencia del láser se incrementa, la intensidad de esta emisión aumenta. En la gráfica también se puede apreciar un pico centrado en 810 nm que se corresponde con la transición ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Cuando la potencia de bombeo se incrementa, la relación entre estas bandas cambia debido a la temperatura que se alcanza en el punto de focalización, permitiendo al nivel ${}^4\text{F}_{5/2}$ poblarse por termalización desde el ${}^4\text{F}_{3/2}$. La evolución de las intensidades cambia a medida que se incrementa la potencia del láser, tal y como se muestra en la figura 6.24.b. Inicialmente, la banda de emisión de 810 nm es claramente mucho más pequeña que la de 880 nm debido a la baja energía de excitación. Cuando la intensidad de irradiación se

incrementa, la banda de emisión a 810 nm empieza a crecer a un ritmo superior a la de 880 nm hasta que alcanzan la misma intensidad con una potencia de 1200 mW. A 1300 mW hay un cambio en la pendiente, lo que puede ser un indicativo de que la estructura de la muestra ha cambiado. Al final de este proceso, se ha producido una zona de desvitrificación de 300 μm . El tamaño de esta zona ha resultado ser superior al esperado teóricamente, 11 μm (obtenido según la ecuación 2.1), debido al régimen de calentamiento continuo, lo que ha producido un gradiente de temperatura en la superficie de la muestra (desde el centro del láser hasta el borde).

Con el fin de comprobar cual es la temperatura de la muestra en función de la potencia del láser, resulta interesante estudiar la termalización que se produce entre los dos niveles mencionados anteriormente, $^4\text{F}_{5/2}$ y $^4\text{F}_{3/2}$. El análisis se basa en considerar un sistema simple de tres niveles compuesto por $^4\text{F}_{5/2}$ (nivel 3), $^4\text{F}_{3/2}$ (nivel 2) and $^4\text{I}_{9/2}$ (nivel 1). El cociente de intensidades entre las áreas de las emisiones de 810 nm y 880 nm se relaciona con la temperatura mediante la expresión:

$$\frac{I_{31}}{I_{21}} = \frac{\omega_{31}^R g_3 h \nu_3}{\omega_{21}^R g_2 h \nu_2} \exp\left(\frac{-E_{32}}{KT}\right) \quad (6.6)$$

Donde K es la constante de Boltzmann, E_{32} es el gap de energía entre estos dos niveles excitados, g_3 y g_2 son las degeneraciones $(2J+1)$ de estos niveles, ω_{31}^R y ω_{21}^R son las probabilidades de emisión espontánea de los niveles $^4\text{F}_{5/2}$ y $^4\text{F}_{3/2}$ al nivel $^4\text{I}_{9/2}$, respectivamente. Esta relación fue chequeada, a partir de los espectros de emisión a diferentes temperaturas desde 300 K hasta 700 K para la muestra de vidrio. El espectro de emisión obtenido a temperatura ambiente (300 K) y a alta temperatura (680 K) se muestra en la figura 6.25. En la figura adjuntada se representa el cociente de las emisiones obtenidas en función de la temperatura. A partir del ajuste de estos datos a la

ecuación anterior, se obtuvo un valor del gap entre estos niveles de 953 cm^{-1} y un factor pre-exponencial de 4.4.

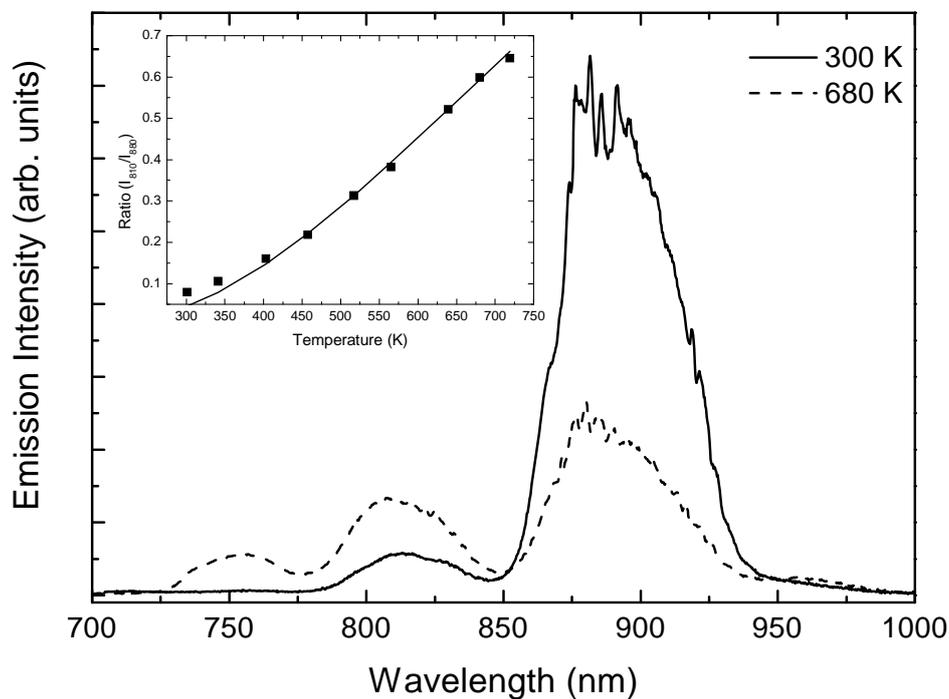


Figura 6.25. Espectros de emisión para la muestra vítrea a temperatura ambiente (300 K) dado por la línea continua y a alta temperatura (680 K) representado por la línea discontinua. La figura insertada muestra la relación entre las bandas de emisión de 810 y 880 nm y con el ajuste realizado según la expresión 6.6.

A partir de este resultado y de los espectros obtenidos simultáneamente al calentamiento por láser, se puede estimar la temperatura que alcanza la muestra para una determinada potencia de irradiación. A la potencia de 1.3 W, donde se produce un cambio en las pendientes de las intensidades de emisión, se encontró una temperatura de 920 K. Este resultado está en buen acuerdo con la temperatura de tratamiento para obtener una muestra vitrocerámica (900 K), lo que permite concluir que la irradiación láser ha producido una transición de fase en la muestra, pasando de un estado vítreo a una fase cristalina.

La naturaleza de este estado cristalino inducido en la muestra se estudió mediante difracción de rayos X, cuyo patrón se muestra en la figura 6.21. Los picos obtenidos

para la zona irradiada se identifican como una estructura tungsteno-bronce tetragonal, fase cristalina del SBN [1-2]. Este resultado permite concluir que se ha llevado con éxito la desvitricación de la muestra de vidrio por irradiación láser, obteniéndose nanocristales de 50 nm. Además, se presenta en la figura 6.26 el espectro correspondiente a la zona irradiada juntamente con el de la muestra vitrocerámica. Tal y como se observa, ambos espectros presentan la misma anchura y estructura de picos, lo que también indica la cristalización en la zona irradiada.

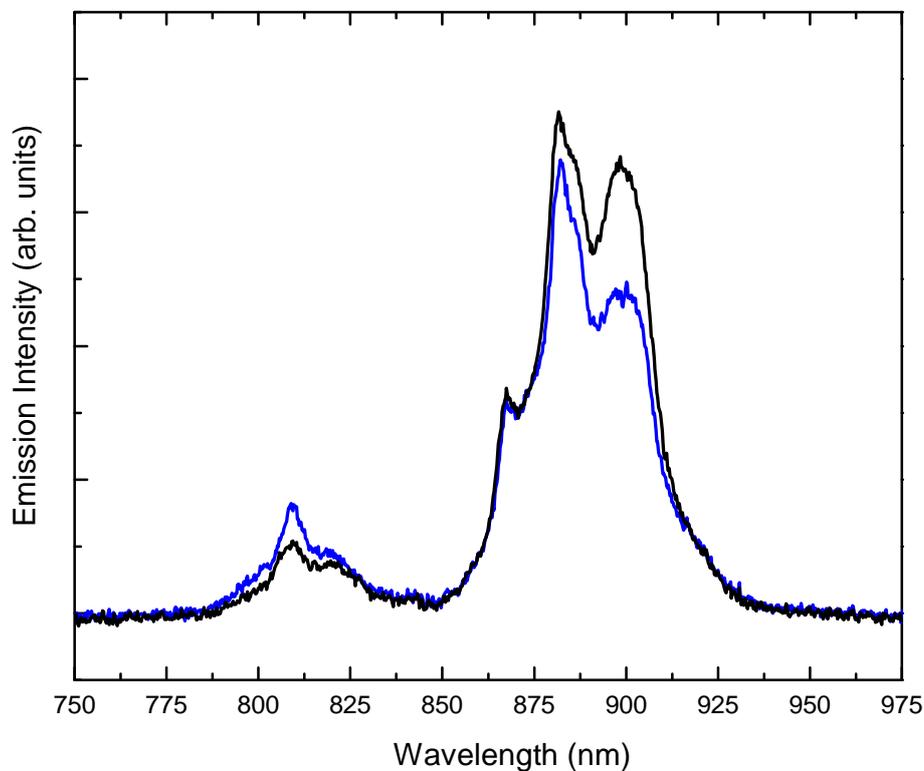


Figura 6.26. Espectro de emisión obtenido dentro de la zona irradiada (—) y en la muestra vitrocerámica obtenida por tratamiento térmico (—).

Tras el proceso de irradiación, el tiempo de vida del nivel $^4F_{3/2}$ fue medido dentro y fuera del área irradiada y comparado con el obtenido para la muestra vitrocerámica (ver figura 6.26). El análisis de estas curvas proporcionará información acerca de la distribución final de los iones de tierra rara tras el proceso de desvitricación. Con el fin

de comparar los diferentes decaimientos, resulta útil calcular el tiempo de vida promedio según la expresión:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} I(t) t dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (6.7)$$

En la figura 6.27.a se presenta la curva de decaimiento para el nivel $^4F_{3/2}$ del vidrio y vitrocerámico. Utilizando la expresión 6.7, se obtiene un tiempo de vida para el nivel $^4F_{3/2}$ de 5.6 μ s en el caso del vidrio y de 14.2 μ s para el vitrocerámico. Ambas curvas presentan un comportamiento no-exponencial.

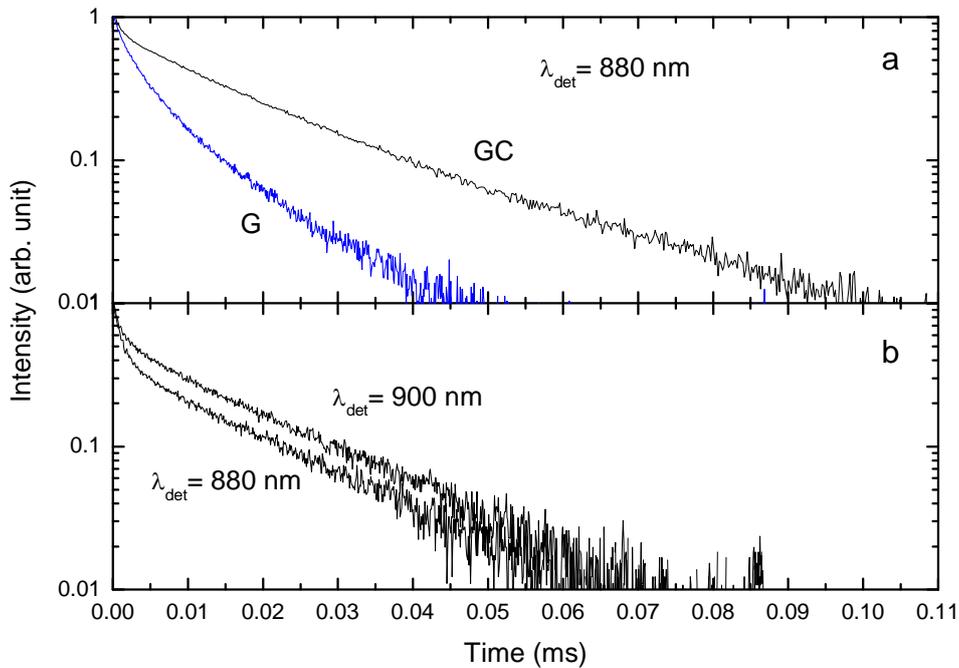


Figura 6.27. (a) curva de decaimiento de la luminiscencia del nivel $^4F_{3/2}$ de los iones de Nd^{3+} detectando en 880 nm para la muestra vitrocerámica (GC) y vidrio (G). (b) curva de decaimiento de la luminiscencia del nivel $^4F_{3/2}$ dentro de la zona irradiada para dos longitudes de onda de detección distintas 880 nm y 900nm.

Para el vidrio, debido a la alta concentración de iones de Nd^{3+} , los procesos de transferencia de energía entre los iones dan el carácter no-exponencial a la curva. En el

caso del vitrocerámico, además de los procesos de transferencia de energía, existe otra contribución que se debe de tener en cuenta. Las muestras vitrocerámicas están formadas por una fracción de los iones que permanece en la fase vítrea, mientras que otros se han incorporado a la fase cristalina [2]. En la figura 6.27.b. se muestra la curva de decaimiento de la luminiscencia para las longitudes de onda de detección de 880 nm y 900 nm dentro de la zona irradiada. La longitud de onda de 880 nm se corresponde con el máximo de emisión tanto de la muestra vítrea como vitrocerámica, mientras que la longitud de onda de 900 nm se identifica con un máximo de emisión para el vitrocerámico y un mínimo para el vidrio. Estas curvas pueden ser ajustadas a una doble exponencial. Comparando estas curvas con las presentadas en la figura 6.27.a se observa que ambas presentan el mismo decaimiento lento. Esto hace posible concluir que la componente rápida de estos decaimientos se corresponde con la fase vítrea de la muestra, en tanto que la componente lenta es debida al entorno vitrocerámico. Las curvas de decaimiento del nivel ${}^4F_{3/2}$ fueron obtenidas en función de la longitud de onda de detección desde 800 nm a 1000 nm dentro de la zona irradiada. A partir de las intensidades de estas curvas es posible obtener el espectro resuelto en tiempo correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. En la zona irradiada las curvas de decaimiento se pueden ajustar a una doble exponencial (ecuación (6.1)). Considerando el peso de cada una de las dos contribuciones se puede sustraer la parte correspondiente a la fase vítrea de la fase cristalina, lo que permite obtener separadamente el espectro de emisión para cada uno de los entornos por separado, como se realizó para los vitrocerámicos de erbio (ver figura 6.5). En la figura 6.28 se presentan los espectros de emisión obtenidos a partir de las curvas de decaimiento en la zona irradiada inmediatamente después del pulso y tras realizar este ajuste. El espectro obtenido después del pulso, al que llamaremos experimental, incluye la contribución de ambas

fases (la cristalina y la vítrea). El ajustado por este método se corresponde sólo con la fase cristalina del material. Al comparar el espectro experimental con el obtenido dentro de la zona irradiada (ver figura 6.26), se puede apreciar que ambos tienen el mismo ancho y la estructura de los picos es similar. Estos resultados están en buen acuerdo y evidencian la formación del vitrocerámico. Comparando ambas curvas es posible estimar el porcentaje de iones de Nd^{3+} que residen en cada fase, al igual que en el caso de los iones de Er^{3+} . De esta forma, se ha obtenido que el 45% de los iones de Nd^{3+} se encuentran en fase vitrocerámica mientras que el resto reside en fase vítrea. Además, se encuentra que la banda situada en 810 nm que se aprecia en la figura 6.26 no aparece en el espectro obtenido resuelto en tiempo (figura 6.28). Ya que estas medidas se han realizado utilizando un láser pulsado que no produce tanto calentamiento en la muestra como un láser de continuo.

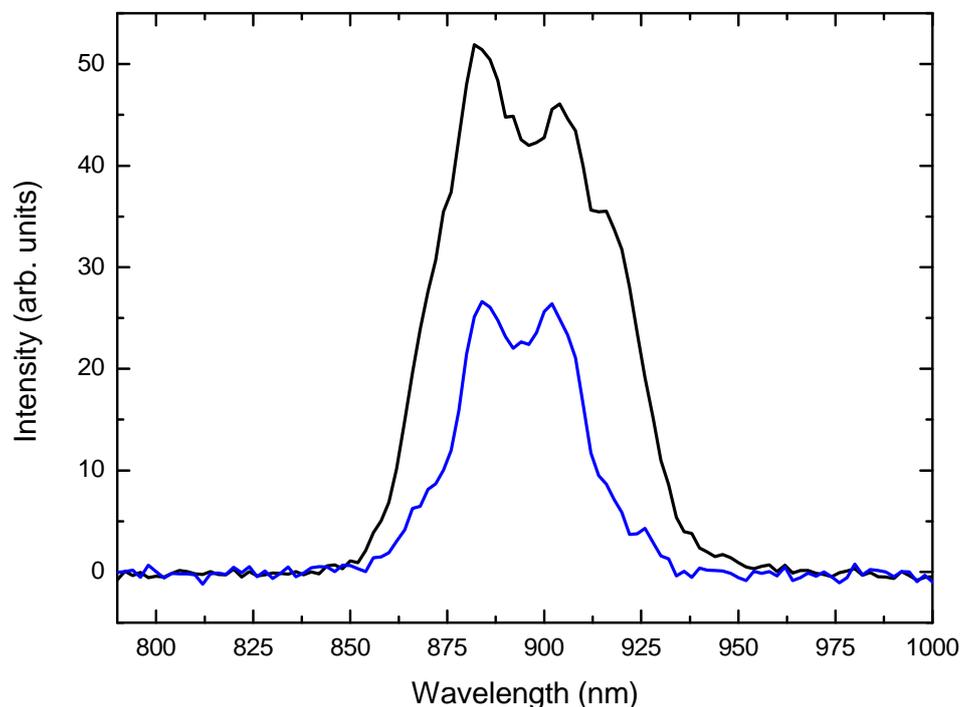


Figura 6.28. Bandas de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ obtenidas a partir de las curvas de decaimiento dentro de la zona irradiada. La línea continua negra (—) muestra los resultados experimentales y la línea azul (—) da la emisión correspondiente a la fase cristalina tras el ajuste.

6.3 Holmio

6.3.1 Caracterización de vitrocerámicos Ho-SBN obtenidos por tratamiento térmico

Al igual que en los apartados anteriores, se llevó a cabo el tratamiento térmico en un horno eléctrico con el fin de obtener la fase cristalina del SBN. La formación de nanocristales se pudo confirmar por difracción de rayos X tras un tratamiento térmico de 2 h a 620 °C tal y como se muestra en la figura 6.29.

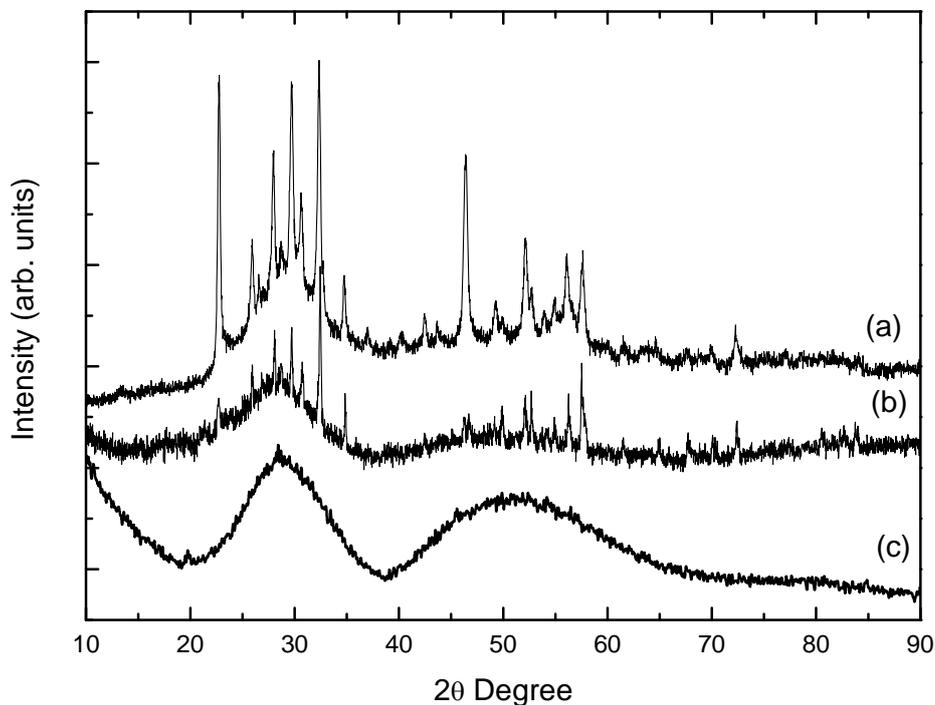


Figura 6.29. Patrón de difracción de rayos X para diferentes muestras de SBN. (a) vitrocerámico (b) dentro de la zona irradiada por calentamiento láser y (c) muestra de vidrio dopado con 2.5 mol% de iones de Ho^{3+} .

El espectro de difracción para el vidrio es completamente amorfo, sin picos de difracción. Tras el tratamiento térmico, aparecen algunos picos que han sido atribuidos a la formación de nanocristales de SBN. A partir de este espectro, se obtuvo el tamaño del nanocristal utilizando la fórmula de Scherrer [3]. El tamaño medio de los nanocristales

obtenidos es de 60 nm. Además, la formación de nanocristales fue corroborada a través de topografía de superficies (ver figura 6.30.A) obtenida por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La figura 6.30.A2 muestra esta misma zona en modo de contraste de fase y la A3 en modo de realzado de contraste. Con estos modos de representación, las fronteras entre granos resultan especialmente destacadas y permiten una mejor visión del tamaño y forma de las partículas. Se encuentran partículas con tamaños comprendido entre 70-100 nm de longitud y un alto de 30-33 nm, con una rugosidad de 2.3 nm.

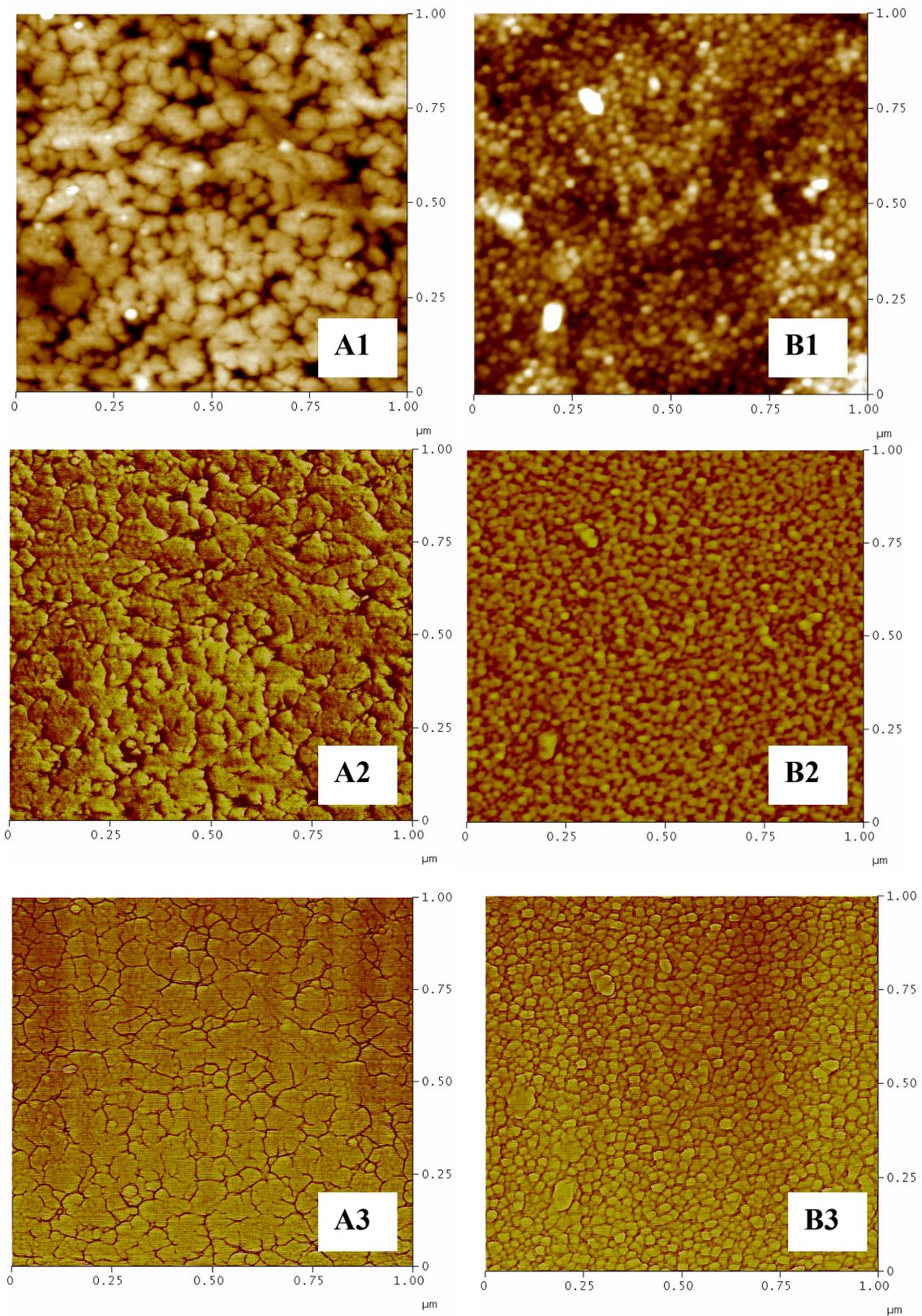


Figura 6.30. Imagen de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) correspondiente a la muestra vitrocerámica (A) y dentro de la zona irradiada (B) en diferentes modos de representación: (1) topografía, (2) modo de contraste de fase y (3) modo realzado de contraste.

En la figura 6.31 se muestra un esquema de los niveles de energía del Ho^{3+} . Los espectros en el visible y en el infrarrojo cercano se obtuvieron bajo excitación en 488 nm utilizando el láser de Argón. Tal y como se ve en este esquema, con esta longitud de onda de excitación se pueblan los niveles superiores $^5\text{F}_3$, $^3\text{K}_8$, $^5\text{F}_2$ del Ho^{3+} . Estos, se desexcitan de forma no radiativa a los niveles inferiores de los cuales se obtienen los espectros de emisión dados en la figura 6.32.

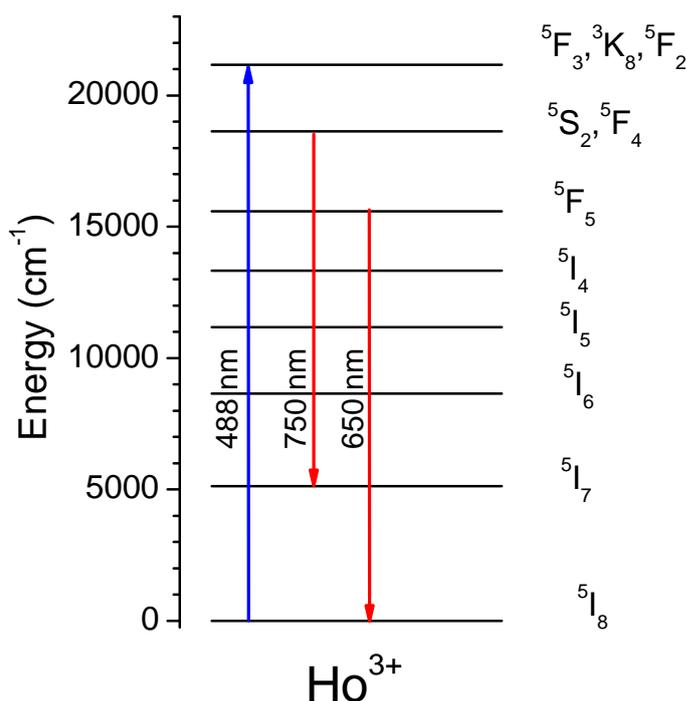


Figura 6.31. Esquema de niveles de energía del ion Ho^{3+} .

Las bandas de emisión centradas en 750 nm y 650 nm, se corresponden con las transiciones $(^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2) \rightarrow ^5\text{I}_7$ y $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ respectivamente. Tal y como se puede ver en esta figura, las bandas de emisión del vidrio son más anchas y de menos intensidad. En cambio, con la formación de los nanocristales en la muestra, la intensidad de los espectros se ha incrementado y los picos son más estrechos.

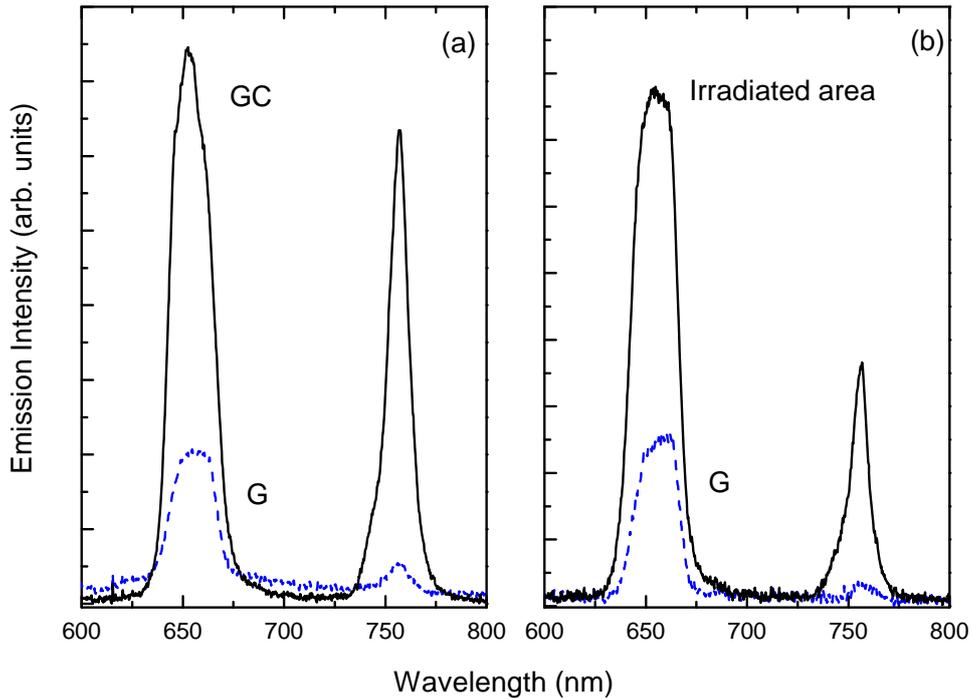


Figura 6.32. Espectros de luminiscencia obtenidos para (a) el vidrio (línea discontinua azul) y para el vitrocerámico (línea continua) y, (b) dentro (línea continua) y fuera (línea discontinua azul) de la zona irradiada.

También se ha observado experimentalmente que la emisión de 750 nm se ha incrementado un factor 20 con respecto al vidrio. Todo esto, es un indicativo de que los iones de Ho^{3+} han entrado a formar parte de los nanocristales en la fase cristalina del SBN lo que produce un aumento de la luminiscencia debido a la disminución de la energía de los fonones en cristales de SBN con respecto al vidrio.

El tiempo de decaimiento del nivel (${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2$) ha sido obtenido para el vidrio y el vitrocerámico bajo excitación pulsada en 532 nm con el fin de corroborar los cambios espectroscópicos producidos por el tratamiento térmico. Estos resultados se presentan en la figura 6.33.

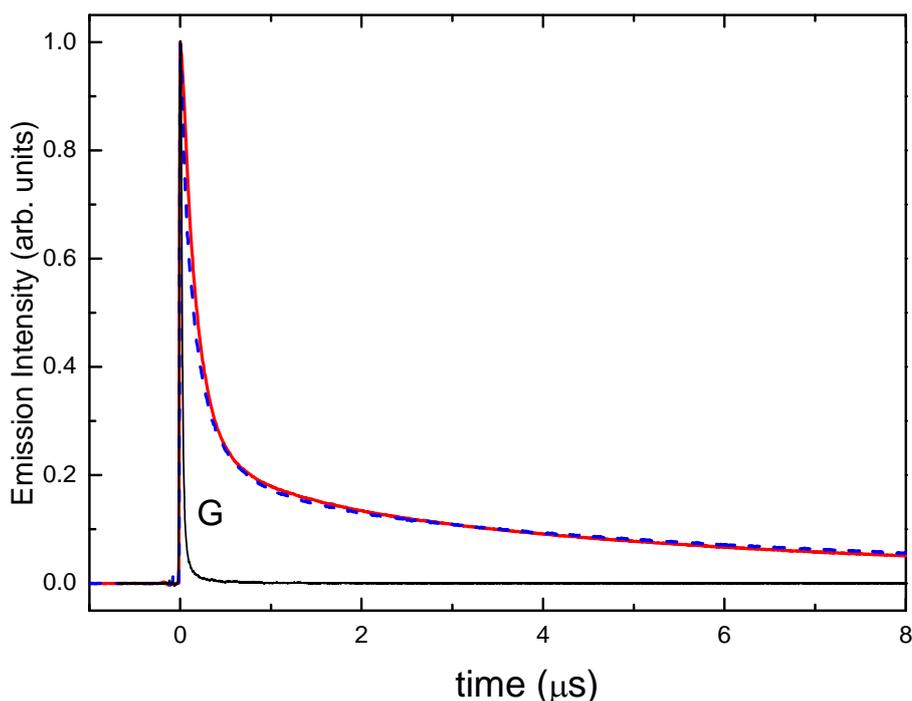


Figura 6.33. Decaimiento de la luminiscencia para el nivel ($^5F_4, ^5S_2$) bajo excitación a 532 nm para el vidrio (línea negra - G), vitrocerámico (línea azul discontinua) y dentro de la zona irradiada (línea roja).

La interpretación de los resultados obtenidos es similar a la expuesta anteriormente para los iones de Er^{3+} [4] y Nd^{3+} [10], donde la curva de decaimiento para el vidrio es puramente lineal en escala logarítmica mientras que para la muestra vitrocerámica se tiene la contribución de dos exponenciales. En este caso, la curva de decaimiento del vidrio es muy rápida debido a procesos de relajación multi-fonónica en la matriz vítrea. Sin embargo, para la muestra vitrocerámica la incorporación de los iones de Ho^{3+} en los nanocristales de SBN reduce la energía de los fonones activos y el tiempo de vida se incrementa como se puede ver en la componente larga de la figura 6.33. Hay que señalar, que además los iones que residen en los nanocristales pueden tener un comportamiento no-exponencial debido a los procesos de transferencia de energía entre ellos. Por lo tanto, la componente rápida de este decaimiento es debida a este proceso de

transferencia además de la contribución debida a los iones que permanecen en fase vítrea.

6.3.2 Formación de nanocristales de Ho-SBN bajo excitación continua

Se irradió una zona localizada del vidrio precursor con el láser de Argón incrementando la potencia desde 0.4 W hasta 3.5 W. En esta zona se produjo un incremento de la temperatura la cuál induce a la nucleación y al crecimiento de nanocristales de SBN dopados con iones de Ho^{3+} cerca del punto focal [13]. Los iones de Ho^{3+} tienen una banda de absorción que coincide con la longitud de onda del láser. Cuando la muestra es irradiada con el láser de Argón, los niveles ($^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$) y $^5\text{F}_5$ son poblados por la desexcitación de los niveles superiores (ver figura 6.31). Al igual que en el apartado anterior, nos centramos en la espectroscopía de estos niveles para entender el proceso de desvitrificación.

Simultáneamente al proceso de irradiación, se midió la evolución de las transiciones ($^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$) \rightarrow $^5\text{I}_7$ y $^5\text{F}_5 \rightarrow$ $^5\text{I}_8$ en función de la potencia del láser. Este resultado se muestra en la figura 6.34.

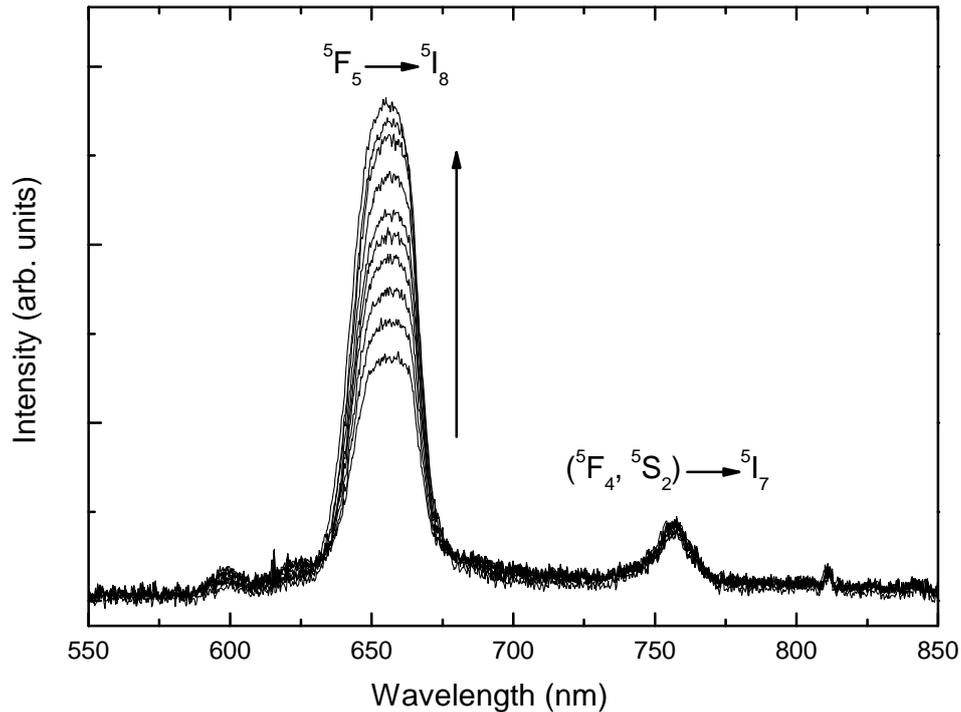


Figura 6.34. Espectro de emisión obtenido en la zona a desvitrificar de la muestra de Ho^{3+} -SBN durante el proceso de irradiación láser. La flecha muestra la dirección del incremento de la potencia del láser desde 0.4 a 3.5 W.

Tal y como se aprecia, la intensidad de la emisión de 650 nm se va incrementando juntamente con la potencia del láser, en cambio, la emisión de 750 nm no se ve afectada debido a que los procesos no radiativos (multi-fonónicos y transferencia de energía) del nivel $(^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2)$ tienen especial importancia. Cuando el láser alcanza la potencia de 3.5 W, la relación de intensidades cambia drásticamente y no es posible su medición simultánea. Al final de este proceso, se ha obtenido un área dañada de 300 μm de radio. Aunque la estimación teórica del tamaño del spot focalizado resultó ser de 22 μm , el tamaño de la zona irradiada es superior debido a que la excitación se ha producido en un régimen continuo, lo que produce un gradiente de temperatura en la superficie de la muestra.

En la figura 6.29, se muestra el espectro de difracción de rayos X obtenido dentro de la zona irradiada que confirma la formación de la estructura de SBN. El tamaño promedio de nanocristales ha sido obtenido a partir de la formula de Sherrer [3], dando como resultado 40 nm. La formación de nanocristales ha sido también confirmada por medidas de topografía de superficie utilizando el medidas de AFM que se muestran en la figura 6.30.B. En estas imágenes se encuentran tamaños de partícula de 50-90 nm de longitud y 40-80 nm de altura, con una rugosidad de 22.4 nm.

El espectro de emisión de la zona irradiada fue medido a baja potencia de excitación con el fin de comprobar los cambios producidos en el entorno de los iones de Ho^{3+} . Este resultado se presenta en la figura 6.32.b. Tal y como se aprecia en esta figura, con la formación de nanocristales la intensidad de la emisión se ha incrementado en esta zona, del mismo modo que en la muestra vitrocerámica.

Al igual que en la muestra obtenida a partir del vidrio precursor por tratamiento térmico, se obtuvo el tiempo de decaimiento del nivel ($^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$) dentro de la zona irradiada (figura 6.33). Al comparar esta curva de decaimiento con la obtenida para la muestra vitrocerámica, se puede observar que está en buen acuerdo, confirmando que tras el procesos de irradiación con el láser, las propiedades ópticas han cambiado de la misma forma que las obtenidas por tratamiento térmico.

Estos resultados confirman la formación de nanocristales de Ho^{3+} - SBN a partir de un proceso de irradiación láser. La energía absorbida por los iones Ho^{3+} es transferida en forma de calor por procesos no radiativos a la matriz, y como consecuencia los alrededores de los iones Ho^{3+} son calentados, produciéndose una cristalización efectiva del vidrio. La temperatura que alcanza la muestra debido a la irradiación láser depende de varios factores como son la potencia del láser, el tiempo de irradiación, el calor específico, la conductividad térmica de la muestra y la concentración de dopante en la

muestra [1]. Además, la cristalización inducida puede estar controlada por procesos de difusión de los iones constituyentes [14].

6.3.3 Distribución de nanocristales en el interior de una línea escrita por irradiación láser

En este apartado, uno de los focos de atención ha sido la distribución final de los iones tras el proceso de irradiación. Recientemente, Shimotsuna [13] presentó un trabajo sobre la morfología de las estructuras inducidas en vidrios de silicatos y teluritas por irradiación con un láser de femtosegundo. Yin Lui [15] demostraron la migración de los iones de Eu^{3+} inducida por irradiación con un láser de femtosegundo.

Al igual que en el apartado anterior, la muestra se irradió utilizando el láser de Argón con una potencia fija de 3.5 W. En esta ocasión, la muestra se colocó sobre un posicionador mecánico y se movió durante el proceso de irradiación para construir líneas con una velocidad de 0.5 mm/s. Tras este proceso, se pudieron observar cambios en la matriz vítrea, que se muestran en la figura 6.35 en una imagen de microscopía óptica.

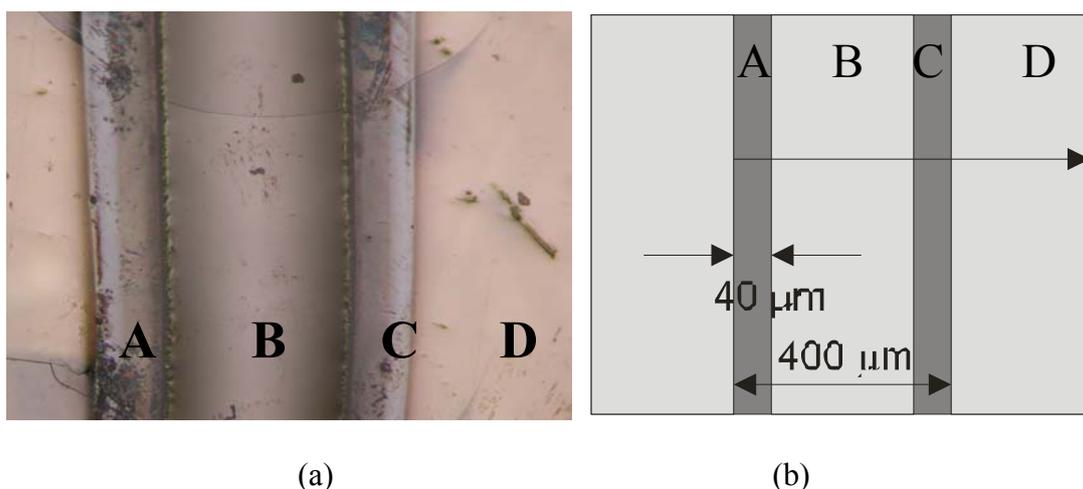


Figura 6.35. (a) Imagen de microscopía óptica de la muestra tras la irradiación con el láser de Argón. Las zonas A y C se corresponden con los bordes de la línea escrita, y B y D son dentro y fuera de la línea, respectivamente. (b) Esquema de la línea escrita.

Bajo excitación en 532 nm, el espectro de emisión muestra bandas a 650 y 750 nm correspondientes a las transiciones ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ y $({}^5F_4, {}^5S_2) \rightarrow {}^5I_7$, respectivamente. En este estudio, se utilizó la microscopía confocal para analizar las diferencias que existe en la transición ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ en 650 nm en diferentes posiciones de la línea modificada con el láser. Estos espectros se muestran en la figura 6.36.

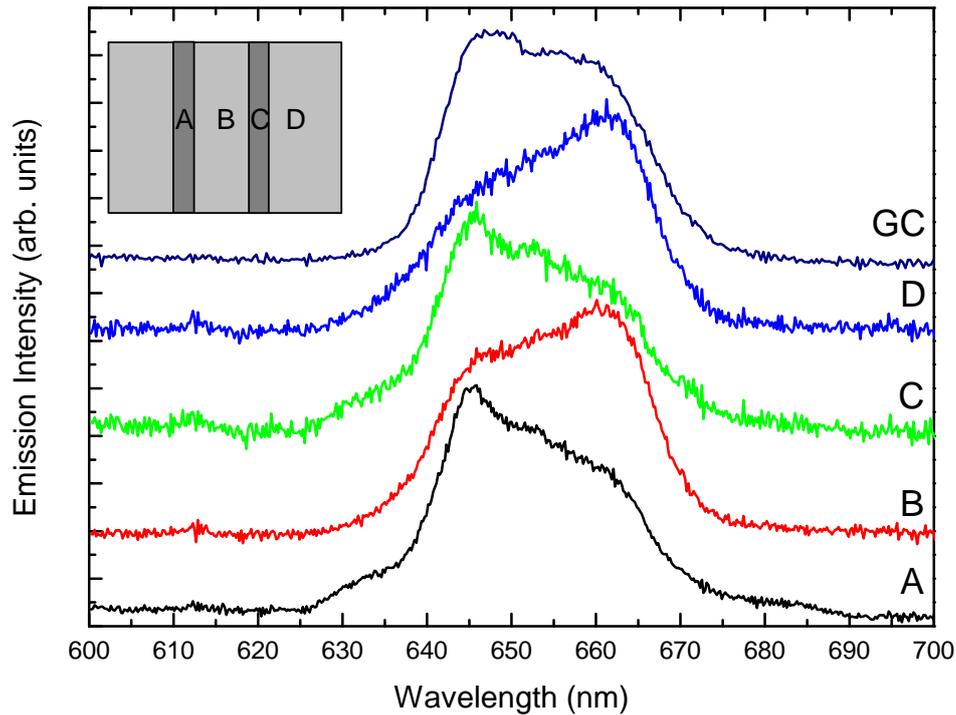


Figura 6.36. Espectro de fluorescencia confocal obtenido en diferentes posiciones de la zona modificada con el láser. En la figura insertada se muestra un esquema de la línea escrita de la misma forma que en la figura 6.35. El espectro del vitrocerámico (GC) se ha incluido para comparar.

Estos espectros han sido obtenidos perpendicularmente a la línea escrita (ver figura insertada en 6.36), normalizados y desplazados para una mejor comparación. Como se puede ver en esta figura hay importantes cambios estructurales en la forma de las bandas dependiendo de la posición en la muestra. Este comportamiento es comparado con la emisión de la muestra vitrocerámica para concluir si es debido a un proceso de desvitrificación en la muestra. Este espectro también ha sido incluido en la figura 6.36.

En dicha figura, los puntos A y C se corresponden con los bordes de la línea escrita, B es la zona interior y D la zona exterior a la línea. Tal y como se puede apreciar, el espectro de emisión de las zonas A y C son similares al obtenido en la muestra vitrocerámica. En cambio, el obtenido en la zona B, localizado en el medio de la zona irradiada, presenta la misma estructura que en la zona D, fuera de la zona irradiada, donde solo hay vidrio. Recientemente, Honna [16] ha tenido éxito en la escritura de líneas cristalinas utilizando un láser de Nd:YAG en 1064 nm en una matriz vítrea de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Durante este proceso de irradiación localizó una fase líquida en la región focal del láser. Esta fase líquida tiene un coeficiente de expansión térmica grande comparado con el de la fase de estado sólido del vidrio. Luego, la fase líquida se expande libremente en la superficie. Finalmente, la nucleación de cristales ocurre en algún lugar de la fase líquida y los nanocristales empiezan a crecer [14]. En apartados anteriores [4], se ha encontrado la re-amorfización de algunas zonas debido al gradiente de temperatura establecido por la acción del láser. La amorfización inducida por la acción del láser ha sido investigada también por otros autores [6-8]. Todos estos trabajos indican que con procesos de calentamiento se puede producir difusión de iones y amorfización de la zona irradiada en las muestras. Como se mostrará a continuación, estos aspectos son muy importantes a la hora de explicar nuestros resultados experimentales.

En la figura 6.37 se muestra la intensidad de emisión asociada a la transición ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$) $\rightarrow ^5\text{I}_7$ de los iones de Ho^{3+} en función de la distancia desde el borde de la línea modificada obtenidas con espectroscopía confocal. Este resultado ha sido obtenido a partir de los espectros medidos perpendicularmente a la superficie de la muestra cada 5 pasos ($6.25 \mu\text{m}$) atravesando la zona irradiada. Analizando esta figura, hay varios aspectos importantes que comentar. La intensidad de los espectros a través de la línea

escrita cambia. Los máximos de intensidad que se detectan se corresponden con los bordes de las líneas escritas (zonas A y C), mientras que las zonas menos intensas pertenecen a la zona entre ambas líneas (zona B) y a la zona exterior a la modificada (zona D). Como se aprecia, la intensidad en el interior de la línea (zona B) es similar a la obtenida fuera (zona D) donde solo hay contribución del vidrio. Además, las intensidades encontradas en los bordes son similares a las obtenidas para la muestra vitrocerámica.

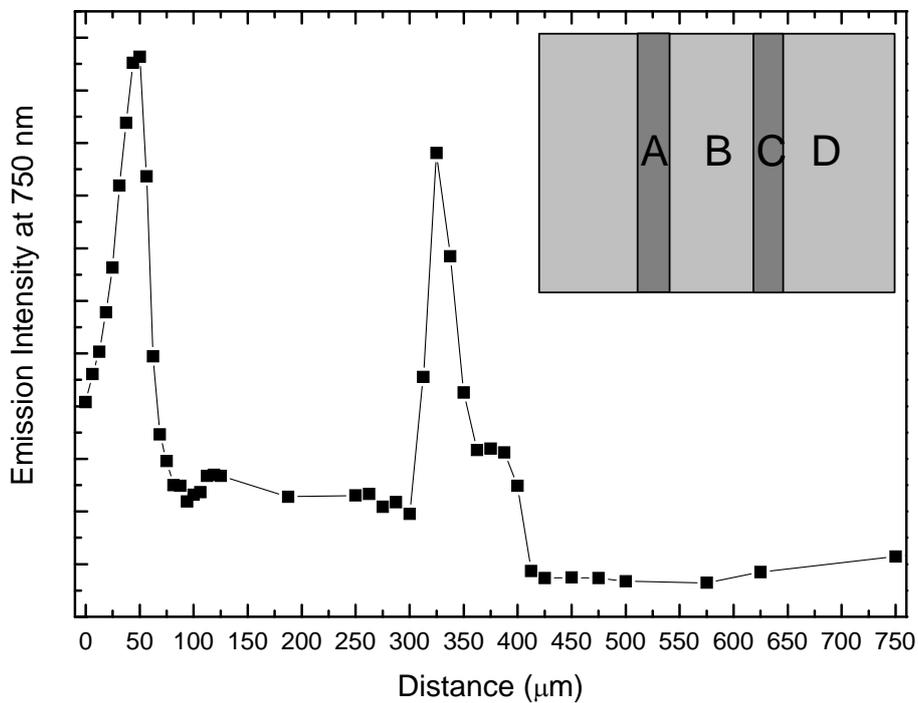


Figura 6.37. Intensidad de emisión del pico de 750 nm en función de la distancia desde el borde de la línea (zona C) tal y como se muestra en la figura insertada.

Este resultado permite concluir que la estructura de la muestra ha cambiado tras el proceso de irradiación por láser. Tanto la figura 6.36 como la 6.37 dan cuenta del cambio producido y en una primera aproximación parecen ser similares a los obtenidos en las muestras vitrocerámicas.

La morfología de superficie obtenida por microscopía electrónica de escaneo (SEM) revela la formación de una estructura en los bordes de la línea (ver figura 6.38). Del análisis realizado por la microsonda de rayos-X se observa un incremento en la concentración de los iones de Nb^{5+} en dicho borde, zona C, (figura 6.38.2), mientras que la distribución de los iones de O^{2-} muestra la tendencia opuesta. Los resultados obtenidos para los iones de Sr^{2+} y Ba^{2+} parecen tener el mismo comportamiento que los iones de O^{2-} , pero debido a la baja concentración de estos elementos no es posible obtener una buena imagen.

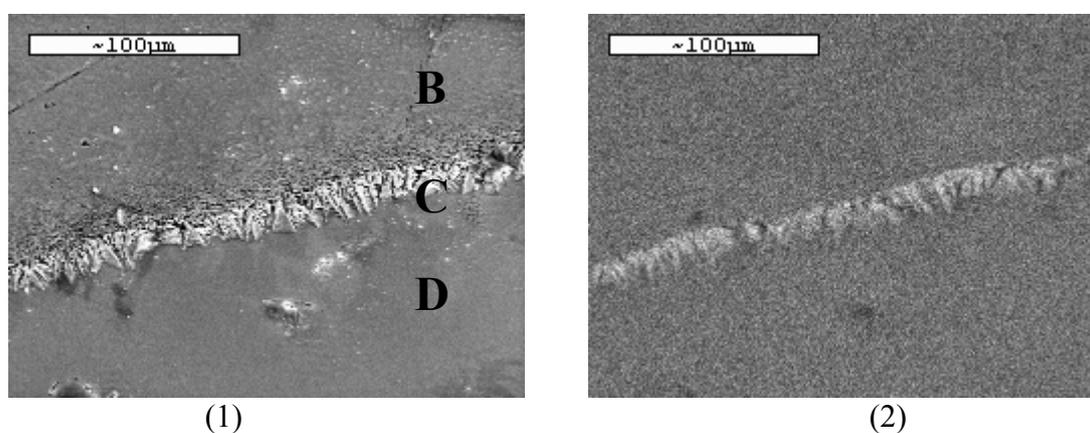


Figura 6.38. (1) Imagen SEM y (2) mapa de distribución de los iones de Nb^{5+} en el borde de la zona irradiada.

Del mismo modo, la concentración de iones de Ho^{3+} en el vidrio es muy baja, comparada con los otros iones, y la imagen obtenida en este caso no permite distinguir si existe redistribución de estos iones.

Tal y como se observa en la tabla 6.1, existe una distribución similar de los iones localizados dentro de la línea irradiada (zona B) y los que permanecen en el vidrio original (zona D). A partir de la composición del vidrio se puede obtener la composición relativa de cada ion con respecto al total. Hay un factor 4 entre el porcentaje de iones de Nb^{5+} con respecto al Ba^{2+} y Sr^{2+} y un factor 10 con respecto a los

iones de Ho^{3+} . Como se puede observar en la tabla 6.1, los iones constituyentes mantienen estos porcentajes dentro de la línea irradiada (zona B). Este resultado confirma la formación de una fase vítrea dentro de la línea irradiada.

Elemento (% atómico)	Línea irradiada (B)	Vidrio (D)	Borde irradiado (C)
Sr^{2+}	15.68	13.98	9.07
Nb^{5+}	63.65	66.34	79.44
Ba^{2+}	17.85	17.36	10.05
Ho^{3+}	2.82	2.32	1.44

Tabla 6.1. Proporción de la distribución química dentro de la zona irradiada, en el borde de la línea y en el vidrio.

Para el borde de la línea irradiada, la distribución de los iones difiere de la encontrada en el vidrio y dentro de la línea irradiada. Para explicar los cambios producidos en la distribución de estos iones hay que tener algunas cosas en cuenta. En el punto focal del láser, la temperatura local puede alcanzar más de 1500 °C, que es una temperatura superior a la de fusión del vidrio. Desde este punto focal a los bordes se establece un gradiente de temperatura. Esta alta temperatura induce la difusión de los iones con coeficientes de difusión altos [15]. Estos iones se pueden mover desde el punto focal del láser hacia regiones con temperaturas inferiores. Por lo tanto, se produce una redistribución de los elementos en función del gradiente de temperatura inducido por el láser.

Lifshitz y Slyozov [17] desarrollaron un modelo para la decomposición por difusión de una solución sólida súper-saturada:

$$R_{av} = \left(\frac{8Dc_{eq}\sigma}{9c_{\alpha}^2kT} t \right)^{1/3} \quad (6.8)$$

donde R_{av} es el radio promedio de alcance máximo de la partícula al difundirse, t es el tiempo, D es el coeficiente de difusión, σ es la energía interfacial, c_{eq} es la concentración de equilibrio, c_{α} es la concentración dentro del cristal, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. De acuerdo con este modelo, bajo las mismas condiciones, los iones con un coeficiente de difusión mayor alcanzan un tamaño de radio mayor, lo que significa que se pueden acumular a una distancia mayor del centro de la zona irradiada. Además, el coeficiente de difusión de los iones depende del radio iónico del mismo. Como consecuencia, las partículas con menor radio iónico se difunden más rápido que otros iones debido a su pequeño tamaño. En este caso, el coeficiente de difusión de los iones de Nb^{5+} es mayor que en el caso del Sr^{2+} , Ba^{2+} y O^{2-} , por lo que los bordes de la zona irradiada se enriquecen de iones de Nb^{5+} , tal y como se encuentra experimentalmente (ver figura 6.38.2) y predice la expresión 6.8. En el punto focal del láser, al disminuirse la concentración de iones de Nb^{5+} , se incrementa la concentración del resto de los iones, Sr^{2+} , Ba^{2+} y O^{2-} , cuya difusión es menor [18]. Aunque no se pudo obtener un mapa de imagen de esta distribución, la tabla 6.1 corrobora este decrecimiento de los iones Sr^{2+} , Ba^{2+} y O^{2-} en el borde de la línea, donde la proporción de iones de Nb^{5+} se ha incrementado.

Los espectros de fluorescencia de la figura 6.36 y 6.37 predicen cambios en las intensidades de emisión de los iones de Ho^{3+} en los bordes de la zona modificada. Existen dos posibles explicaciones de esto. El incremento de la luminiscencia podría implicar una alta concentración de iones de Ho^{3+} en esta zona. El coeficiente de difusión de los iones de Ho^{3+} es grande comparado con el resto de los elementos, lo que hace

posible que se acumule en los bordes de la zona irradiada con el láser, del mismo modo que los iones de Nb^{5+} . Yin Lui [15] reportó la re-distribución de iones de Eu^{3+} por irradiación por láser de femtosegundo debido al coeficiente de difusión de estos iones, que tiene el mismo orden que los iones de Ho^{3+} . Debido a la baja concentración de iones de Ho^{3+} en la muestra, el micro-análisis de rayos-X realizado no permite distinguir si esta acumulación ha tenido lugar.

La otra posibilidad de explicar este incremento de la luminiscencia se basa en considerar que los iones de Ho^{3+} se encuentran en un entorno distinto. Los resultados obtenidos por espectroscopía óptica y SEM parecen confirmar esta explicación. En la figura 6.36 existen muchas similitudes entre el espectro correspondiente a la muestra vitrocerámica y el obtenido en los bordes de la zona irradiada (zona A y C). La presencia de nanocristales en éste área explicaría este incremento de la luminiscencia.

Para corroborar la formación de nanocristales, la topografía de la muestra se caracterizó por microscopía de fuerza atómica (AFM) (ver figura 6.39). Dentro de la línea (zona B), no existe formación de nanocristales, la imagen de AFM muestra un estado vítreo debido a las altas temperaturas alcanzadas por el láser en esta área, en modo similar al obtenido para el vidrio (figura 6.39.1). Esta superficie está formada por partículas de aproximadamente 20 nm de largo y 1-2 nm de alto, con una rugosidad de 1.15 nm. Este resultado juntamente con lo obtenido por espectroscopía óptica (figura 6.36) y las proporciones químicas de los elementos (tabla 6.1) nos permite concluir que en esta zona se ha producido una re-vitrificación debida a la acción del láser, donde la temperatura ha alcanzado la temperatura de fusión del vidrio.

Cuando este análisis se lleva a cabo en la zona C, se encuentran diferentes tamaños de partículas. Cerca del borde de la zona C, cerca de la zona D (vidrio), la imagen de AFM

muestra nanopartículas con un tamaño de 33 nm y 3 nm de alto, con una rugosidad de 2.84 nm (figura 6.39.2). En cambio, dentro de esta misma zona C pero en el borde contrario (cerca de la zona B), la superficie muestra un fuerte cambio en la topografía (figura 6.39.3). El tamaño de partícula se ha incrementado hasta 60-120 nm de largo y de 40-80 nm de alto, dando una rugosidad de 22.44 nm, un orden de magnitud superior comparado con la figura 6.39.2.

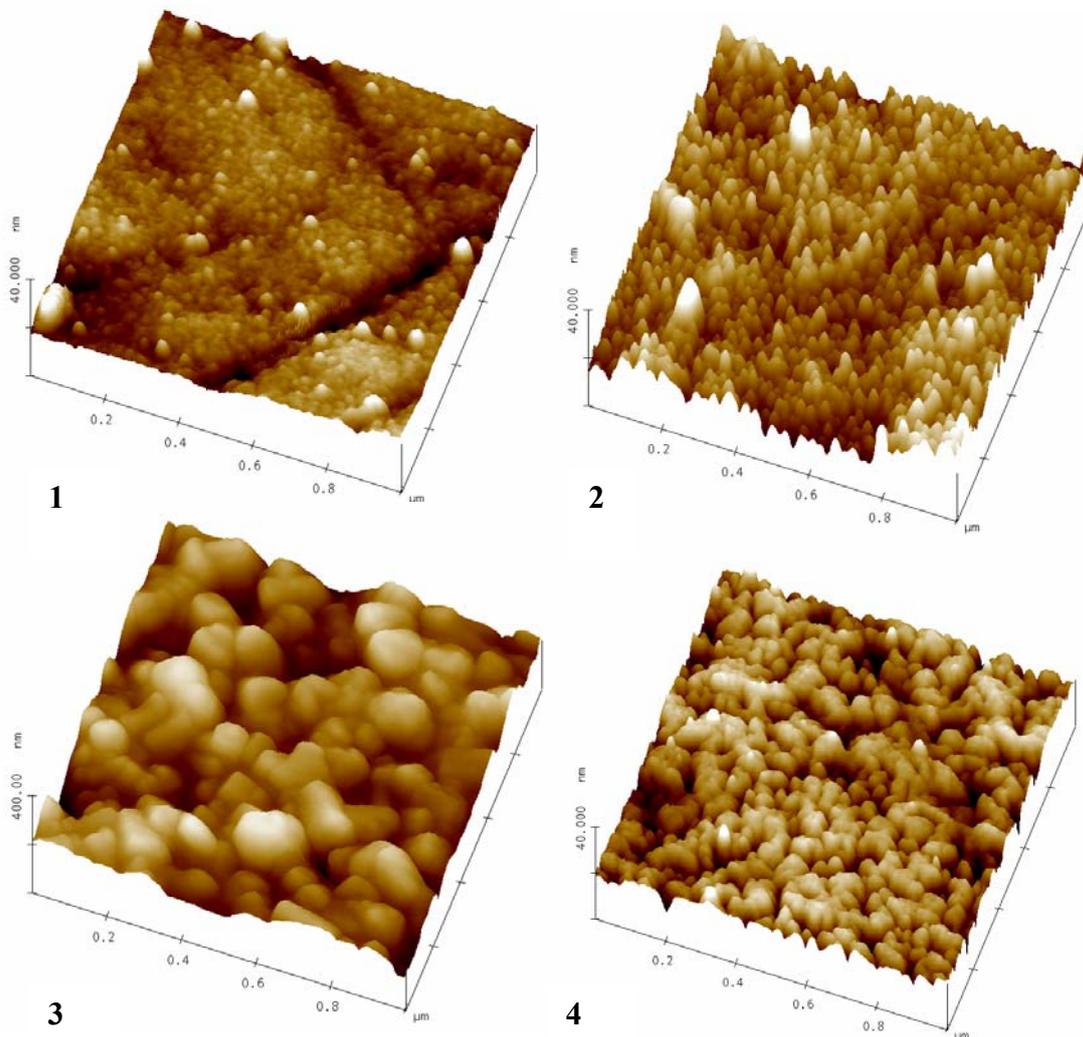


Figura 6.39. Imágenes de AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$), obtenidas en las diferentes zonas de la muestra: (1) vidrio, zona D, (2) dentro de la zona C, borde derecho de la línea, (3) dentro de la zona C, borde izquierdo de la línea; y (4) vitrocerámico.

La imagen de AFM para la muestra vitrocerámica, obtenida por tratamiento térmico (figura 6.39.4), muestra partículas en el rango de 70-100 nm de largo y alrededor de 30-33 nm de alto, con una rugosidad de 2.33 nm. Se conoce que el tamaño de las partículas puede ser controlado por el tratamiento térmico de la muestra [19]. En este sentido, las diferencias en los tamaños de partículas encontradas a lo largo de la zona C puede ser explicado debido al gradiente de temperatura que se ha establecido en la muestra. Por esto, es posible encontrar partículas de diferentes tamaños al desplazarse a lo largo de la zona C.

La energía del láser absorbida por los iones de Ho^{3+} es transferida a la matriz por procesos de relajación no-radiativos, por lo que los alrededores de los iones de Ho^{3+} son calentados. Como consecuencia, se induce una cristalización efectiva en el vidrio. Se sabe, que la temperatura que alcanza el láser de Argón en la zona irradiada depende de la cantidad de iones activos, la potencia del láser, el tiempo exposición, el calor específico y la conductividad térmica de la matriz vítrea [1]. El crecimiento de cristales por inducción láser también puede estar controlada por los procesos de difusión de los iones constituyentes, tal y como se ha demostrado en esta parte [20].

Finalmente, para corroborar la existencia de nanocristales de SBN se realizaron medidas de difracción de Rayos-X (figura 6.29). Los espectros obtenidos son similares a los obtenidos para el vitrocerámico, que confirman la formación de nanocristales de SBN.

6.4 Tulio-Yterbio

6.4.1 Caracterización de vitrocerámicos de TmYb-SBN obtenidos por tratamiento térmico

Al igual que en las muestras anteriores, tanto el estado vítreo como el vitrocerámico de las muestras fue analizado primeramente por difracción de rayos X para corroborar la formación de nanocristales en el vitrocerámico. Éstos se muestran en la figura 6.40.

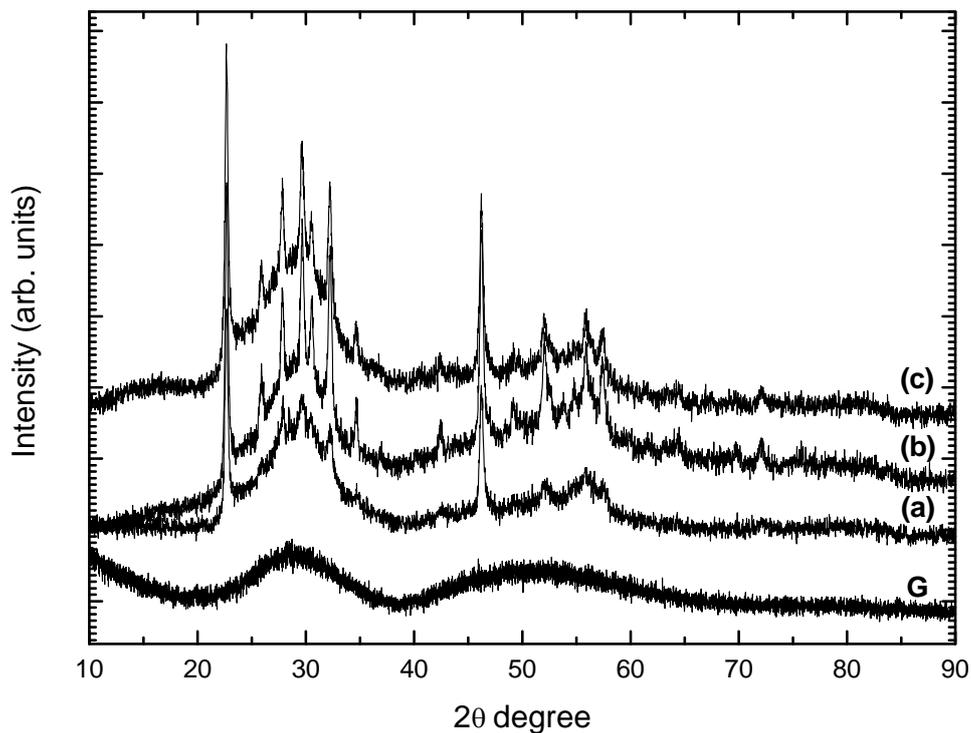


Figura 6.40. Patrón de difracción de rayos X para (G) el vidrio, (a) vidrio precursor tras un tratamiento térmico de 1 hora, (b) 2 horas y (c) 3 horas.

De acuerdo con estos resultados, el patrón de rayos X perteneciente al vidrio, carece de picos de difracción y sigue la curva característica de una muestra vítrea. Sobre este vidrio precursor, se realizó el tratamiento térmico en condiciones isotérmicas a 620 °C durante 1, 2 y 3 horas. Al incrementar el tiempo del tratamiento térmico, aparecen una serie de picos en el espectro característicos de la fase cristalina del SBN. El número de

picos y su intensidad se incrementan a medida que se amplía el tiempo del tratamiento térmico. Transcurridas las 2 horas, se ha formado completamente la estructura típica de la fase cristalina del SBN, obteniéndose nanocristales de un diámetro de 50 nm [3]. Los experimentos de espectroscopía realizados, fueron llevados a cabo en la muestra vitrocerámica tratada durante 2 horas, éstos se presentan a continuación.

La figura 6.41 muestra un esquema del diagrama de niveles del ion Yb^{3+} y Tm^{3+} , donde sólo se presentan los niveles de interés para este estudio. El láser continuo de Argón, usado como fuente de excitación a 488 nm, puebla el nivel $^1\text{G}_4$ para las muestras de vidrio y vitrocerámico.

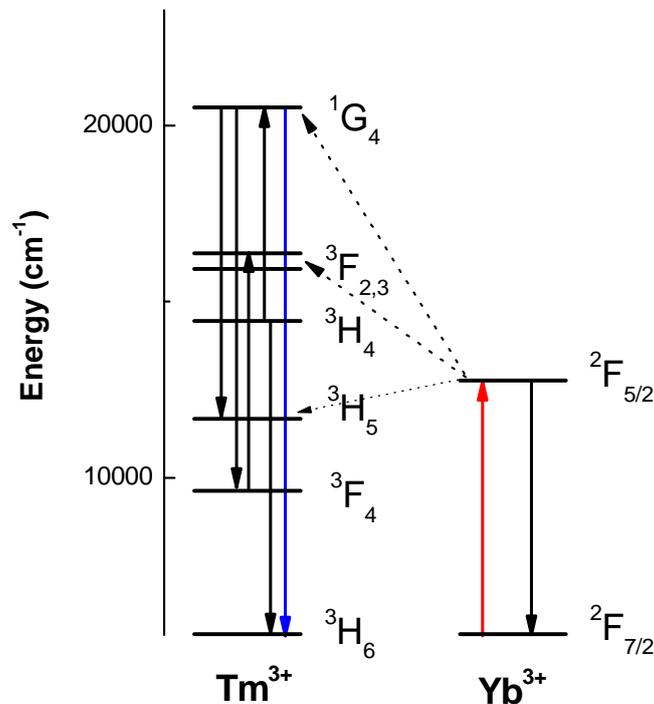


Figura 6.41. Diagrama de niveles para los iones Tm^{3+} e Yb^{3+} , y mecanismo de upconversion bajo excitación de los iones de Yb^{3+} .

La fluorescencia tanto en el visible como en el infrarrojo, se observó a temperatura ambiente tal y como se muestra en la figura 6.42. La emisión centrada en el rojo se asignó a la transición del Tm^{3+} : $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ y las bandas de emisión en el infrarrojo se

atribuyeron a las transiciones ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ del ion Tm^{3+} y ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ del ion Yb^{3+} . En la gráfica se observan cambios en los espectros de emisión entre la muestra vítrea y vitrocerámica para la transición ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$. Además, para la muestra vitrocerámica se observa la banda de emisión correspondiente al ion Yb^{3+} , que no se observa en la muestra vítrea.

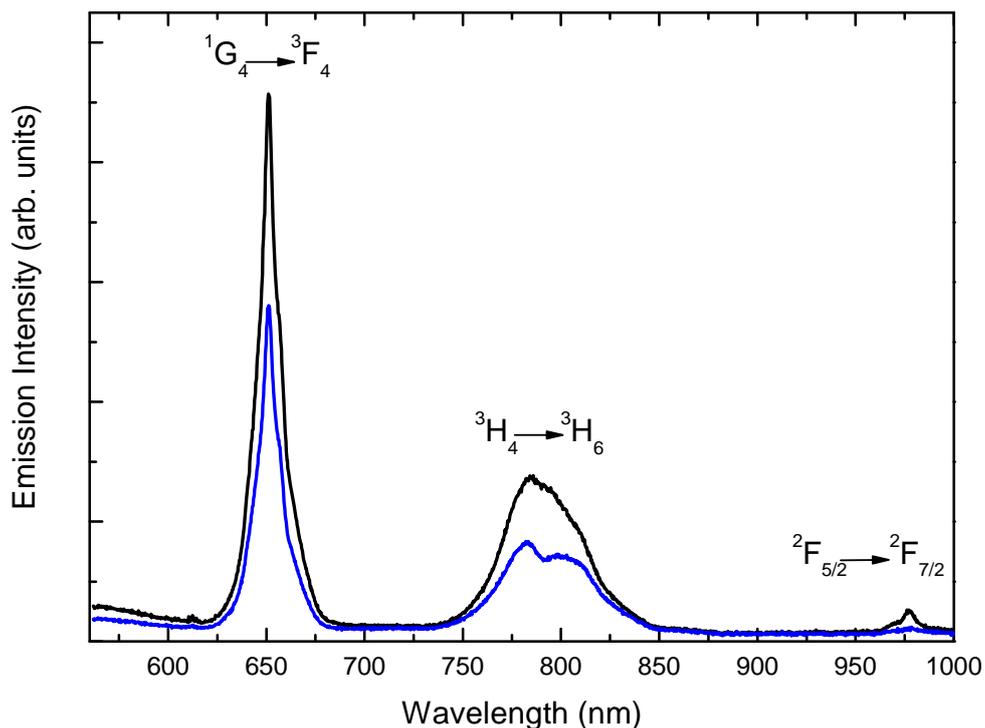


Figura 6.42. Espectro de emisión para la muestra codopada con 1 mol% de Yb^{3+} y 1 mol% de Tm^{3+} en estado vítrea (línea azul) y vitrocerámico (línea negra) bajo excitación a 488 nm.

Las curvas de decaimiento de la fluorescencia para el nivel ${}^2F_{5/2}$ para el vidrio y el vitrocerámico de la muestra dopada solo con iones de Yb^{3+} y la muestra codopada con iones de Yb^{3+} y Tm^{3+} se presentan en la figura 6.43.

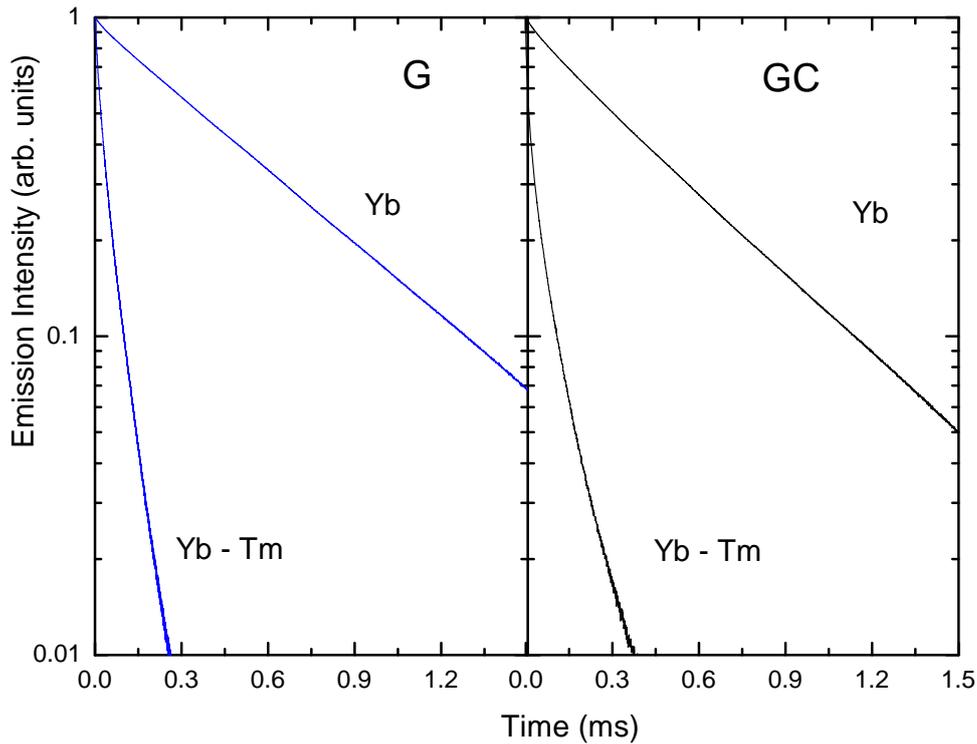
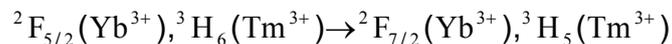


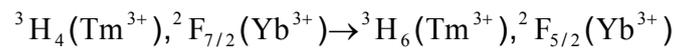
Figura 6.43. Curvas de decaimiento de la emisión para el nivel ${}^2F_{5/2}$ obtenidas para el (G) vidrio y (GC) vitrocerámico dopadas con 1 mol% de iones de Yb^{3+} y para las muestras codopadas con 1 mol% de Yb^{3+} y 1 mol% de Tm^{3+} bajo excitación a 920 nm.

El tiempo de decaimiento para el vidrio y el vitrocerámico dopado solo con iones de Yb^{3+} es significativamente más largo que el obtenido para las muestras codopadas. Esto indica que los procesos de transferencia de energía entre estos iones juega un rol importante en el “quenching” de los tiempos de decaimiento del nivel ${}^2F_{5/2}$ de los iones de Yb^{3+} . Este proceso de transferencia de energía viene dado por el canal [21]:



Este mecanismo es un proceso no-resonante de transferencia de energía y requiere de la emisión de varios fonones a la matriz. De acuerdo con las curvas de decaimiento experimentales, este proceso es más eficiente para las muestras vítreas que para las vitrocerámicas, probablemente debido a la mayor energía de fonones en la matriz óxida vítrea [22].

Un comportamiento distinto se obtiene para las curvas de decaimiento para el nivel 3H_4 obtenidas para las mismas muestras vítreas y vitrocerámicas (ver figura 6.44). Como es de esperar, cuando la muestra vítrea es codopada con iones de Yb^{3+} , el tiempo de decaimiento del nivel 3H_4 decrece debido a los procesos de transferencia de energía entre estos dos iones. Este proceso se puede explicar debido al siguiente canal de transferencia de energía:



Este mecanismo es un proceso no-resonante de transferencia de energía y requiere de la participación de más fonones. Respecto de la muestra vitrocerámica, se debe de tener en cuenta que ésta contiene una fase cristalina y otra vítrea. Por lo tanto, la parte inicial de estos decaimientos de la emisión se asigna a la fase vítrea, y la componente larga a la emisión de los iones que residen en los nanocristales, tal y como se ha encontrado con otros iones [2, 10]. Es interesante notar que en la muestra codopada, la curva de decaimiento es ligeramente más lenta que en la simplemente dopada.

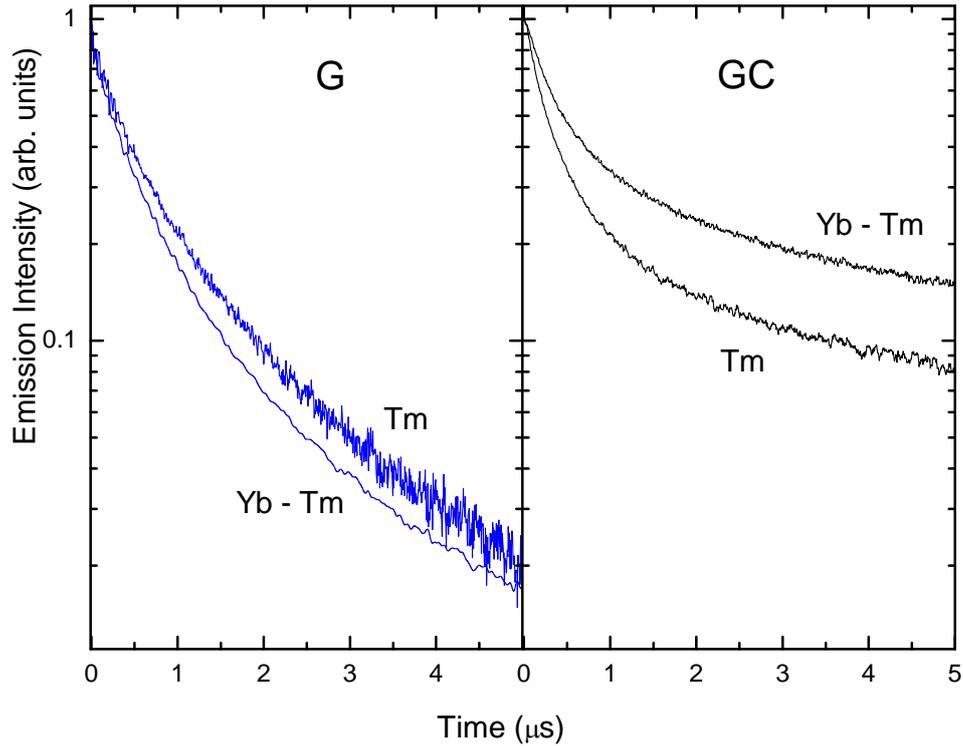
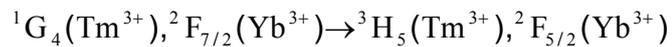


Figura 6.44. Curva de decaimiento de la luminiscencia para el nivel 3H_4 obtenida para el (G) vidrio y (GC) vitrocerámico dopadas con 1 mol% de iones de Tm^{3+} y para las muestras codopadas con 1 mol% de Yb^{3+} y 1 mol% de Tm^{3+} bajo excitación a 800 nm.

Este resultado previo es diferente de lo esperado y en orden de obtener una explicación se han medido las curvas de decaimiento del nivel 1G_4 (figura 6.45). En esta figura, como es de esperar, las curvas de decaimiento para el vidrio son más rápidas cuando la muestra esta codopada con iones de Yb^{3+} . Este proceso de transferencia de energía ocurre debido al siguiente canal:



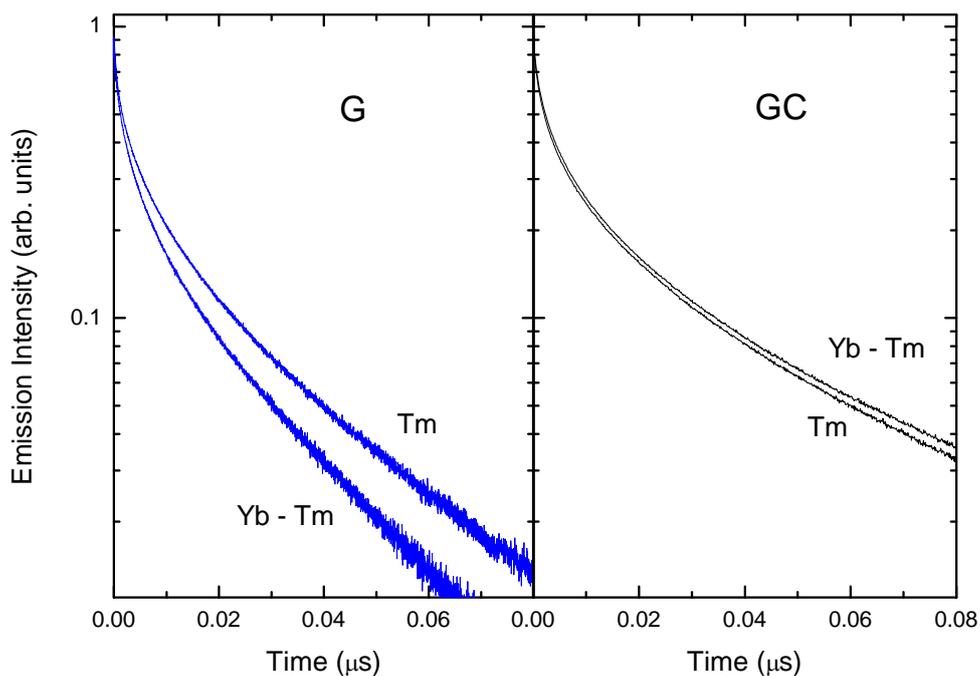


Figura 6.45. Curva de decaimiento de la luminiscencia para el nivel 1G_4 obtenida para el (G) vidrio y (GC) vitrocerámico dopadas con 1 mol% de iones de Tm^{3+} y para las muestras codopadas con 1 mol% de Yb^{3+} y 1 mol% de Tm^{3+} bajo excitación a 475 nm.

En el caso de las muestras vitrocerámicas, tal y como se muestra en la figura 6.45, la curva de decaimiento para la muestra codopada es un poco más lenta que para la dopada simple. Este sorprendente comportamiento es el mismo que se encontró para el nivel 3H_4 de los iones de Tm^{3+} (figura 6.44).

Con el fin de explicar este comportamiento no usual en los procesos de transferencia de energía, se muestra una proyección de la estructura del SBN sobre el plano c [1, 23] en la figura 6.46. Considerando el radio iónico del Ba^{2+} (0.136 nm), Sr^{2+} (0.113 nm) y RE^{3+} (~ 0.10 nm), la tierra rara puede entrar en la matriz sustituyendo en los sitios del Sr^{2+} de los cristales de SBN [1, 23] como se muestra en la figura. En los nanocristales codopados, los iones de Yb^{3+} pueden estar localizados en posiciones intermedias entre los iones de Tm^{3+} . En esta situación, la distancia promedio entre los iones de Tm^{3+} se

incrementa y los procesos de relajaciones cruzadas entre estos iones decrecen. Por lo tanto, este comportamiento sorprendente obtenido en las figuras 6.44 y 6.45, donde las curvas de decaimiento son más largas en las muestras codopadas, es debido a un decrecimiento de los procesos de relajaciones cruzadas entre estos iones [24]. En tanto que las curvas de decaimiento para los iones de Yb^{3+} (figura 6.43) no se ven afectadas, ya que estos iones no presentan procesos de relajación cruzada.

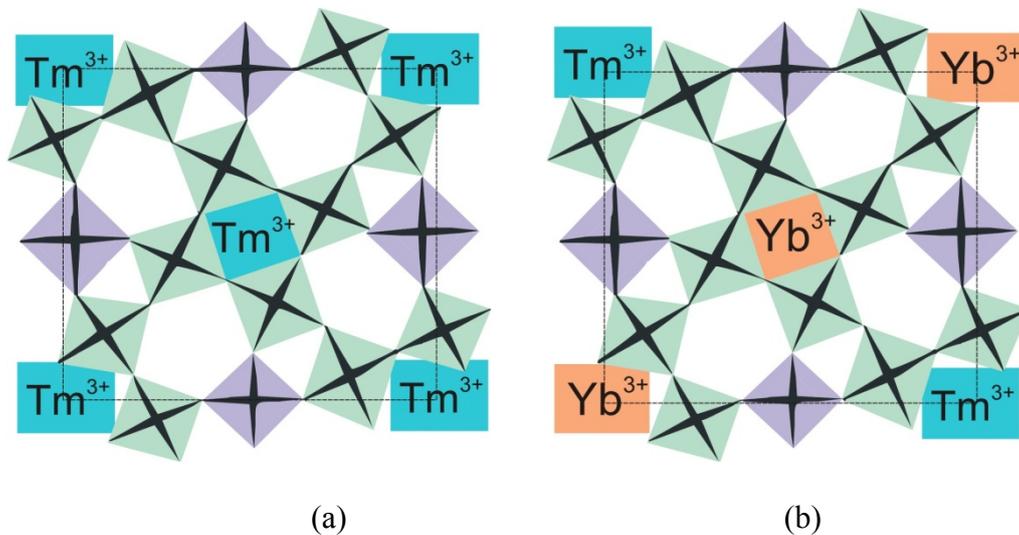


Figura 6.46 Representación de la celda unidad para un cristal de SBN (a) dopado con iones de Tm^{3+} y (b) codopado con iones de Tm^{3+} y Yb^{3+} .

Finalmente, en la figura 6.47 se presenta el espectro de upconversion bajo excitación en 950 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) para la muestra vitrocerámica. Las bandas de emisión de upconversion centradas en 482 nm, 650 nm y 975 nm se atribuyen a las transiciones ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ y ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, respectivamente. Es interesante notar que para el vidrio se encontró una emisión de upconversion despreciable. Este resultado se puede explicar en base al papel principal de los niveles intermedios en este proceso de upconversion (${}^3\text{H}_4$ y ${}^3\text{F}_4$) esquematizado en la figura 6.41. Por ejemplo, la componente larga del decaimiento del nivel ${}^3\text{H}_4$ asignada a los iones que residen en los nanocristales (ver

figura 6.44). Este nivel meta-estable juega un papel importante para obtener una emisión de upconversion eficiente en el azul, tal y como se indica en la figura 6.47.

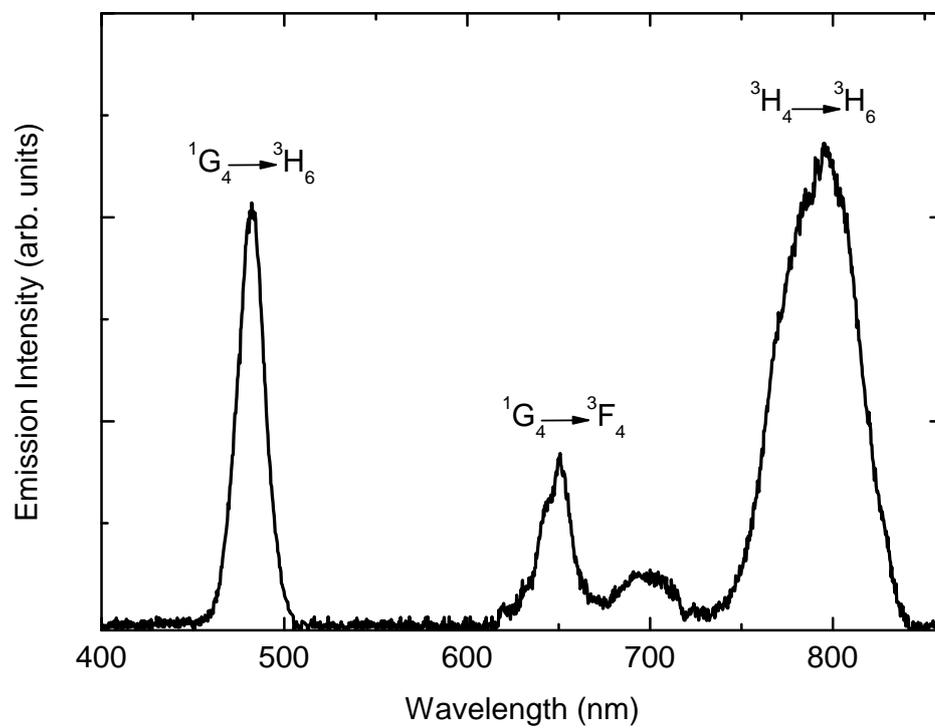


Figura 6.47 Espectro emisión de upconversion bajo excitación a 950 nm en el vitrocerámico de SBN codopado con iones de Tm^{3+} - Yb^{3+} .

6.5 Referencias

- [1] N. Chayapiwut, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, *Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3507
- [2] P. Haro-González, F. Lahoz, J. González-Platas, J. M. Cáceres, S. González-Pérez, D. Marrero-López, N. Capuj and I. R. Martín, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 908
- [3] P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedure", Wiley, New York, 1954
- [4] P. Haro-González, S. González-Pérez, I.R. Martín, F. Lahoz, N.E. Capuj and D. Jaque, *Applied Physics A*, 93 (2008) 977
- [5] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche and D. Vivien, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1995
- [6] V.P. Veiko, Q.K. Kieu, N.V. Nikonorov, V.Ya. Shur, A. Luches and S. Rho, *Applied Surface Science*, 248 (2005) 231
- [7] P. Galinetto, D. Ballarini, D. Grando and G. Samoggia, *Applied Surface Science*, 248 (2005) 291
- [8] D.C. Deshpande, A.P. Malshe, E.A. Stach, V. Radmilovic, D. Alexander, D. Doerr, D. Hirt, *Journal Applied Physics*, 97 (2005) 074316
- [9] P. Haro-González, I. R. Martín, S. González-Pérez, L. L. Martín, F. Lahoz, D. Puerto, J. Solís, *Applied Physics A*, 98 (2010) 879
- [10] P. Haro-González, I.R. Martín, E. Arbelo-Jorge, S. González-Pérez, J. M. Cáceres, P. Núñez, *Journal Applied Physics*, 104 (2008) 013112
- [11] E. Amazallag, T.S. Chang, R.H. Pantell, R.S. Feigelson, *Journal Applied Physics*, 42 (1971) 3254
- [12] V. K. Tikhomirov, A. B. Seddon, J. Koch, D. Wandt and B. N. Chichkov, *Rap. Research Letter*, 202 (2003) 2295

- [13] Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu and K. Miura, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 352 (2006) 646
- [14] S. Kawasaki, T. Honna, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu, *J Journal of Non-Crystalline Solid*, 325 (2003) 61
- [15] Yin Liu, Masahiro Shimizu, Bin Zhu, Ye Dai, Bin Qian, Jianrong Qiu, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyokata Miura and Kazuyuki Hirao, *Optics Letters*, 34 (2009) 136
- [16] T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu and R. Sato, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 892
- [17] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Physics Chemistry Solids*, 19 (1961) 35
- [18] H. Behrens and M. Haack, *J. Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 4743
- [19] J.E. Kim, Ken-ichi Ohshima, Y.H. Rim, Y.S. Yang, *Journal of Crystal Growth*, 311 (2009) 3749
- [20] P. Haro-González, I.R. Martín and Alberto Hernández Creus, *Optics Express*, 18 (2) (2010) 582
- [21] J. Mendez-Ramos, F. Lahoz, I. R. Martin, A. B. Soria, A. D. Lozano-Gorrin and V. D. Rodriguez, *Molecular Physics*, 101 (2003) 1057
- [22] T.P.J. Han, Jaque, D. Jaque, J. Garcia-Sole and L. Ileva, *Journal of Luminescence*, 119 (2006) 453
- [23] W. Sakamoto, M. Mizuno, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano, *Japan Journal Applied Physics*, 42 (2003) 5913
- [24] I. R. Martin, V. D. Rodriguez, R. Alcalá and R. Cases, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161 (1993) 294

7. PROPIEDADES FERROELECTRICAS DEL SBN

En este capítulo se han abordado las propiedades ferro-eléctricas del SBN. Se realiza una introducción a los cristales ferro-eléctricos y a los fundamentos teóricos teniendo en cuenta el tipo de transiciones que se pueden encontrar. A continuación, se presentan los resultados experimentales para las propiedades ferro-eléctricas de las muestras de SBN obtenidas a partir de medidas ópticas.

7.1 Introducción

Todos los cristales con estructura tungsteno-bronce presentan transición de fase ferro-eléctrica. En el SBN la transición de fase se produce a temperaturas en el rango de 50-200 °C. Esto es debido a que esta estructura cristalina es no centrosimétrica y muestra la posibilidad de que los iones se desplacen de sus posiciones ideales entre dos posiciones de equilibrio equivalentes [1-3]. Esta fase ferro-eléctrica se caracteriza por la presencia de polarización espontánea en el material. Cuando se supera la temperatura de transición de fase, desaparece esta polarización espontánea y se dice que el material se encuentra en la fase para-eléctrica.

La transición al estado ferro-eléctrico es un fenómeno cooperativo que se acompaña por un calor específico anómalo o por un calor latente. A la temperatura de transición la red se distorsiona espontáneamente hacia una estructura más complicada y de más baja simetría que posee un momento dipolar permanente. Los cristales ferro-eléctricos despiertan un alto interés científico y técnico, ya que poseen valores de ϵ muy altos (entre 100 y 10.000) y fuertemente dependientes de la temperatura, y exhiben efecto piezoeléctrico y electro-óptico.

Se define la temperatura de transición T_c como la temperatura por encima de la cual desaparece la ferro-electricidad, generalmente asociada con un cambio de estructura cristalina, y el cristal se vuelve para-eléctrico con una disminución rápida de ϵ al aumentar T según una ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (7.1)$$

Con C del orden de 10^2 - 10^4 K.

La ferro-electricidad fue observada por primera vez en la sal de Rochelle en 1920. Desde entonces se ha observado en otro tipo de materiales destacando el descubrimiento de ferro-eléctricos en materiales con una estructura perovskita tipo titanato de bario. Desde el siglo XVII se venía observando en ciertos materiales, como por ejemplo la turmalina, la detección de carga superficial al calentar el material, fenómeno denominada piroelectricidad. Estos materiales presentan polarización espontánea pero, a diferencia de los ferro-eléctricos, la dirección de esta polarización en condiciones normales no cambia al aplicar un campo eléctrico alto. Sólo al aumentar la temperatura se observa polarización espontánea debido a la desabsorción de iones superficiales neutralizantes que en un principio no permitían la detección de carga superficial. Un ejemplo de este comportamiento sería el LiNbO_3 que es piro-eléctrico a temperatura ambiente y tiene una $T_c = 1470 \text{ K}$.

Se pueden distinguir dos grupos principales de materiales ferro-eléctricos:

- transición orden-desorden: transición asociada a la ordenación de iones y suele presentarse en cristales con enlaces de Hidrógeno en los que el movimiento de los protones está relacionado con las propiedades ferro-eléctricas. Un ejemplo clásico es el KH_2PO_4 y sales isomorfas donde se observa que la sustitución de Hidrógeno por Deuterio casi dobla T_c .
- transición de desplazamiento: transición asociada al desplazamiento de una sub-red de iones de un tipo con respecto a otra sub-red. Esta transición se da en estructuras muy similares a la perovskita. Ejemplos típicos son el CaTiO_3 , FeTiO_3 ó BaTiO_3 .

7.2 Teoría de Landau de la transición de fase

Un ferro-eléctrico con una transición de fase de primer orden entre el estado ferro- y para-eléctrico se distingue por un cambio discontinuo de la polarización de saturación a la temperatura de transición. Considerando la forma del desarrollo de la energía en función de la polarización P , se obtiene una teoría formal termodinámica consistente con el comportamiento de un cristal ferro-eléctrico. La densidad de energía libre de Landau en una dimensión puede desarrollarse en la forma:

$$\hat{F}(P; T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2} g_2 P^2 + \frac{1}{4} g_4 P^4 + \dots \quad (7.2)$$

Donde los coeficientes g_n dependen de la temperatura.

El valor de P en el equilibrio térmico viene dado por el mínimo de \hat{F} como una función de P ; el valor de \hat{F} a este mínimo define la energía libre de Helmholtz, $F(T, E)$. La polarización de equilibrio de un campo eléctrico E , satisface;

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = 0 = -E + g_2 P + g_4 P^3 + g_6 P^5 + \dots \quad (7.3)$$

Para obtener un estado ferro-eléctrico hay que suponer que el coeficiente del término P^2 de la ecuación (7.2), pasa por cero a alguna temperatura T_0 :

$$g_2 = \gamma(T - T_0) \quad (7.4)$$

Donde γ es una constante positiva y T_0 puede ser igual o menor que la temperatura de transición. Un pequeño valor positivo de g_2 significa que la red es blanda y esta próxima a la inestabilidad. Un valor negativo implica que la red no polarizada es inestable. La variación de g_2 con la temperatura debe ser tenida en cuenta en la expansión térmica y otros efectos de interacciones inarmónicas de red.

7.2.1 Transición de segundo orden

Si g_4 es positivo, nada nuevo añade el término g_6 que puede ser despreciado. La polarización para un campo eléctrico aplicado cero se encuentra a partir de (7.3):

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4P_s^3 = 0 \quad (7.5)$$

De forma que, $P_s = 0$ ó $P_s^2 = (\gamma / g_4) (T_0 - T)$. Para $T \geq T_0$, la única raíz real de (7.5) es $P_s = 0$, porque γ y g_4 son positivos. Así, T_0 es la temperatura de Curie. Para $T < T_0$, el mínimo de la energía libre de Landau para un campo eléctrico aplicado cero tiene lugar para:

$$|P_s| = (\gamma / g_4)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2} \quad (7.6)$$

La transición de fase es de segundo orden porque la polarización cae continuamente a cero a la temperatura de transición.

7.2.2 Transición de primer orden

La transición es de primer orden cuando g_4 en (7.2) es negativa. La condición de equilibrio para $E = 0$ viene dada por (7.3):

$$\gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0 \quad (7.7)$$

De forma que $P_s = 0$ ó:

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6P_s^4 = 0 \quad (7.8)$$

A la temperatura de transición T_c las energías libres de los estados ferro-eléctricos y para-eléctricos son iguales. La constante dieléctrica calculada a partir de la polarización de equilibrio en un campo eléctrico E , viene dada por (7.3). En el equilibrio y temperaturas superiores a la de Curie, los términos P^4 y P^6 pueden normalmente despreciarse, de forma que:

$$E = \gamma(T - T_0)P \quad (7.9)$$

Este resultado se puede aplicar tanto si la transición es de primero o segundo orden, siendo entonces respectivamente $T_0 < T_c$ ó $T_0 = T_c$.

Las transiciones de segundo orden se han asociado siempre a cambios estructurales, es decir, a transiciones de tipo orden-desorden. Por otro lado, las transiciones de primer orden se asocian fundamentalmente a cambios de estructura cristalina o procesos desplazativos, en los que alguno o algunos de los átomos que forman la red cristalina se desplaza a lo largo del eje ferro-eléctrico del material. Mientras que en las transiciones de segundo orden los dipolos elementales son permanentes, cambiando poco de tamaño entre la fase para-eléctrica y la ferro-eléctrica, en las transiciones de primer orden los dipolos inducidos son más deformables, pudiendo cambiar de tamaño.

La ferro-electricidad del SBN se ha asociado con desplazamiento de los cationes de la red (Sr^{2+} , Ba^{2+} y Nb^{5+}) con respecto al plano de simetría de la celda unidad, por lo que, se espera que la transición de fase sea de primer orden.

7.3 Determinación de la transición de fase

En la fase ferro-eléctrica el SBN presenta una estructura de tungsteno-bronce con un grupo espacial $P4bm$ [1-2]. De forma general, la fórmula se puede escribir como $(A1)_4(A2)_2(B1)_2(B2)_8O_{30}$. Al dopar el SBN con iones de tierra rara, ésta puede ocupar cualquiera de estos cuatro sitios. En la fase polar, los sitios A1, A2, B1 y B2 tienen simetría local C_4 , C_s , C_{2v} y C_1 , respectivamente. De acuerdo con los modelos usados para describir la fase no polar [1-3], los sitios A1, A2 y B1 adoptan simetría C_{4h} , C_{2v} y D_{2h} respectivamente, mientras que los sitios B2 permanecen con la misma simetría C_1 . Teniendo en cuenta que los grupos C_{4h} y D_{2h} presentan inversión de simetría al cambiar de fase, los iones de tierra rara que se encuentren en los sitios A1 y B1

ocuparan posiciones centro-simétricas. Lo que significa que se convierten en “sitios muertos”, su emisión se reduce (se “*quenchea*”). Esta reducción de la luminiscencia de los iones de tierras raras en las posiciones A1 y B1 en la fase para-eléctrica induce un fuerte decrecimiento de la luminiscencia a temperaturas superiores a T_c . La luminiscencia remanente puede ser atribuida a los iones que residan en las posiciones A2 y B2 [1-3].

7.3.1 Determinación de la transición de fase por medidas ópticas en función de la temperatura

La transición de fase de ferro-eléctrico ha sido ampliamente estudiada en los últimos años [5-8]. Una gran variedad de técnicas experimentales han sido usadas para seguir la transición de fase en los cristales de SBN como medidas ópticas y eléctricas [1-3, 8-12]. Sin embargo, la transición de fase nunca ha sido reportada en una muestra vitrocerámica de SBN. El comportamiento relaxor y la orientación aleatoria de los nanocristales de SBN son la principal dificultad en este tipo de experimentos [13].

Tal y como se comentó en los capítulos anteriores, la temperatura del cambio de fase también depende del dopante. La temperatura de Curie puede ser variada dopando con diferentes concentraciones de iones, aunque muy poco se sabe acerca de los cambios en la luminiscencia de estos iones [1, 3]. A continuación se presentan los resultados obtenidos para la evolución de la luminiscencia de los iones de Er^{3+} en torno a la transición de fase.

En las figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se muestran los espectros de emisión correspondientes a diferentes transiciones ópticas, a una temperatura inferior (295 K) y superior (355 K) a la temperatura de Curie, para la muestra de SBN dopada con 5 mol% de iones de Er^{3+} . Estas emisiones fueron obtenidas excitando con 532 nm y sistemáticamente

investigadas en función de la temperatura. Como se puede apreciar, la intensidad de esta emisión es sensible a los cambios estructurales ocurridos en los nanocristales de SBN debido a la transición de fase. La intensidad de las emisiones se reduce claramente en la fase para-eléctrica. En la figura insertada, se muestra el valor del área integrada para cada una de estas emisiones en función de la temperatura. En esta grafica, se aprecia claramente el cambio en las intensidades a la temperatura de Curie.

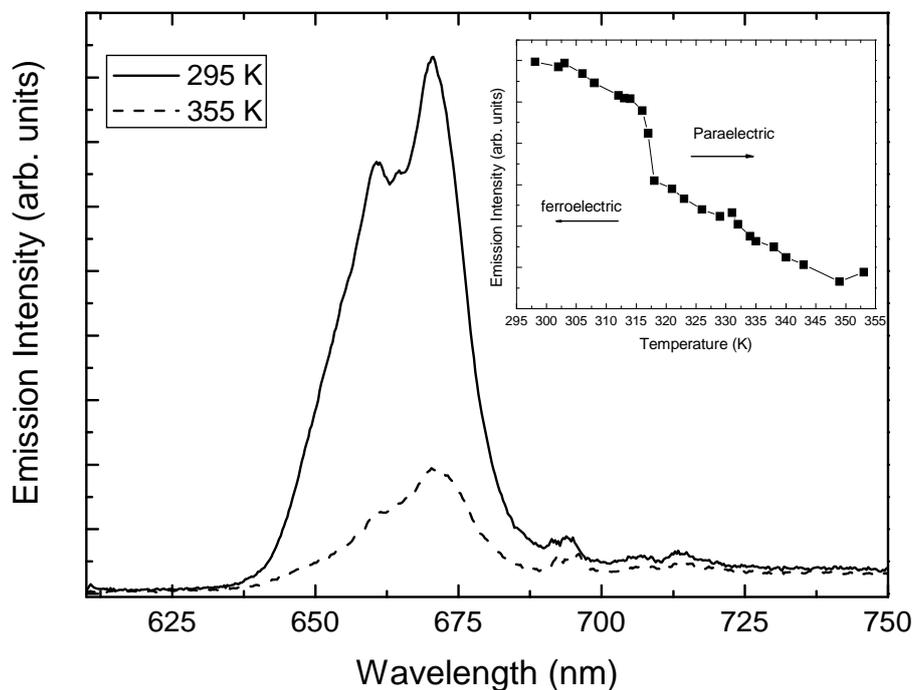


Figura 7.1. Espectro de emisión para la transición del ion Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (650 nm) a 295 K y 355 K.

La grafica insertada muestra el valor del área integrada de esta emisión en función de la temperatura.

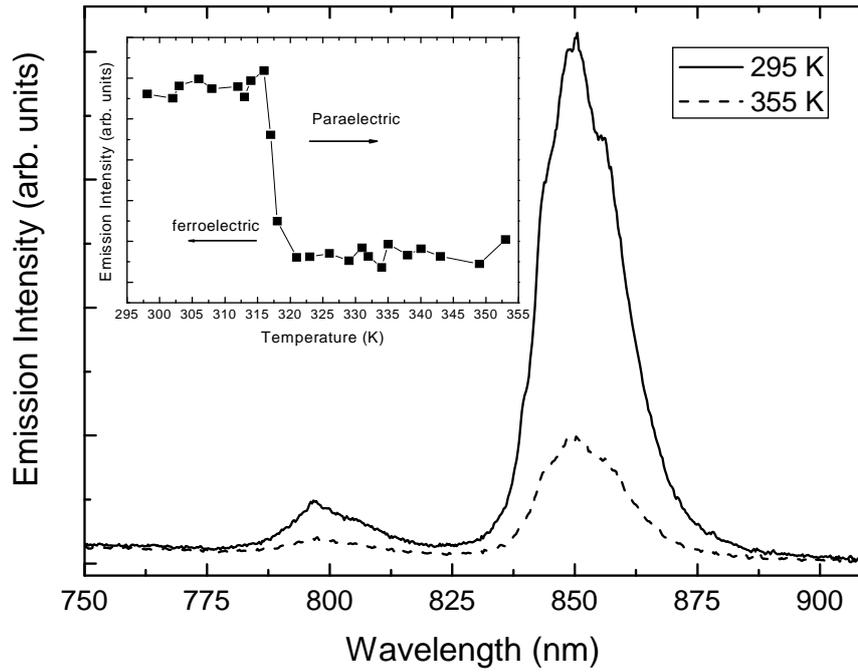


Figura 7.2. Espectro de emisión para la transición del ion Er^{3+} : ${}^4\text{S}_{3/2}({}^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (850 nm) a 295 K y 355 K. La grafica insertada muestra el valor del área integrada de esta emisión en función de la temperatura.

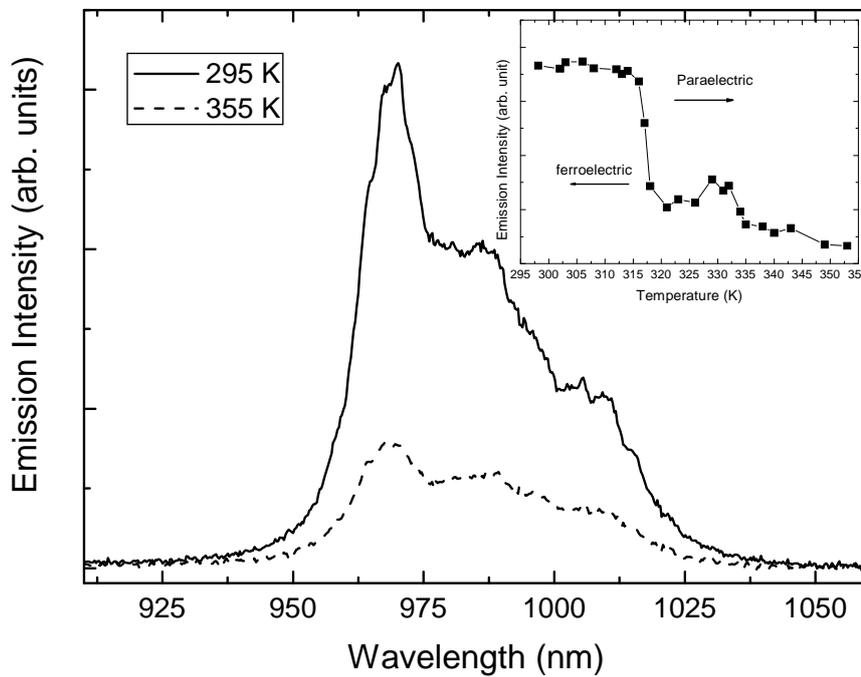


Figura 7.3. Espectro de emisión para la transición del ion Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (975 nm) a 295 K y 355 K. La grafica insertada muestra el valor del área integrada de esta emisión en función de la temperatura.

Como se aprecia en estas gráficas, las intensidades de las bandas de emisión a temperatura superior a la transición de fase se han reducido drásticamente, pero sin llegar a ser nulas. Esto es debido a dos causas principales;

- Primeramente, de los 4 sitios A1, A2, B1 y B2 posibles para los cristales de SBN, sólo los iones de Er^{3+} que se encuentren en posiciones A1 y B1 verán reducida su luminiscencia, mientras que los que ocupen posiciones A2 y B2 se verán inalterados.
- Además, al tratarse de una muestra vitrocerámica, coexisten dos fases distintas en las muestras: una fase cristalina y una fase vítrea. Por lo que los iones de Er^{3+} que se encuentren en fase vítrea también tienen la posibilidad de emitir al no sentir la transición de fase.

En el capítulo 6 de esta memoria se estudiaron las diferencias entre los vidrios y vitrocerámicos de SBN dopados con Er^{3+} . Por medidas de luminiscencia se obtuvo el porcentaje de iones que se encuentran en un entorno cristalino (75%, 75% y 65% para las concentraciones de 1, 2.5 y 5 mol% de iones de Er^{3+} respectivamente). Además, el espectro de luminiscencia del vitrocerámico con respecto al vidrio muestra que algunas emisiones son más difíciles de encontrar en las muestras vítreas debido a la diferencia de la energía del fonón en ambos entornos (ver figura 6.2). Teniendo en cuenta estas consideraciones, se concluye que el remanente de la luminiscencia obtenido en las figuras 7.1, 7.2 y 7.3 tendrá una pequeña componente debida a la fase vítrea, pero mayoritariamente se debe a iones del entorno cristalino.

Esto nos lleva a analizar la primera de las causas descritas. Según lo reportado por Daldosso [14], en una muestra de SBN60 y SBN50 los iones de Er^{3+} ocupan las posiciones B1 y B2 (ocupado por los iones de Nb^{5+}) donde debido a la diferencia de carga entre estos iones se induce un gran desorden local en la estructura del cristal.

Según este resultado, es de esperar que los iones de Er^{3+} también hayan ocupado las posiciones B1 y B2. Estas posiciones, como se comentó anteriormente, tienen simetría local C_{2v} y C_1 , respectivamente. A temperaturas superiores a la transición de fase, la posición B1 adopta simetría D_{2h} (centro-simétrica), mientras que los sitios B2 permanecen con la misma simetría C_1 . Como consecuencia, la emisión correspondiente a los iones de Er^{3+} que se encuentran en la posición B1 está “quencheada”. A temperaturas superiores a la transición de fase, la emisión de los iones de Er^{3+} está dominada por los iones en las posiciones B2. En conclusión, el remanente de luminiscencia que se aprecia en los espectros a estas temperaturas es debido por una parte a los iones que se encuentran en estado vítreo en la muestra, y por otro lado a los iones de Er^{3+} que ocupan las posiciones B2.

Es conocida la influencia de los dopantes en la temperatura de transición de fase. Andersen [1] caracterizó la transición de fase en cristales de SBN dopados con iones de Eu^{3+} . En este trabajo, encontró la relación entre la concentración de dopante de la muestra y la temperatura de Curie. En la figura 7.4 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de las muestras de Er^{3+} para la transición ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Como se puede apreciar, la temperatura de Curie disminuye con el incremento del contenido de iones de Er^{3+} . Un resumen de estos resultados se muestra en la figura 7.5. La temperatura de transición, T_i , depende de forma lineal con la concentración de Erblio, c_{Er} .

$$T_i = -2.4c_{\text{Er}} + 327.9 \quad (c_{\text{Er}} \text{ en mol\%, } T_i \text{ en K})$$

Debido a que las propiedades ópticas del Er^{3+} se ven afectadas por la temperatura de Curie, se puede considerar como una herramienta efectiva para desplazar la transición de fase del SBN.

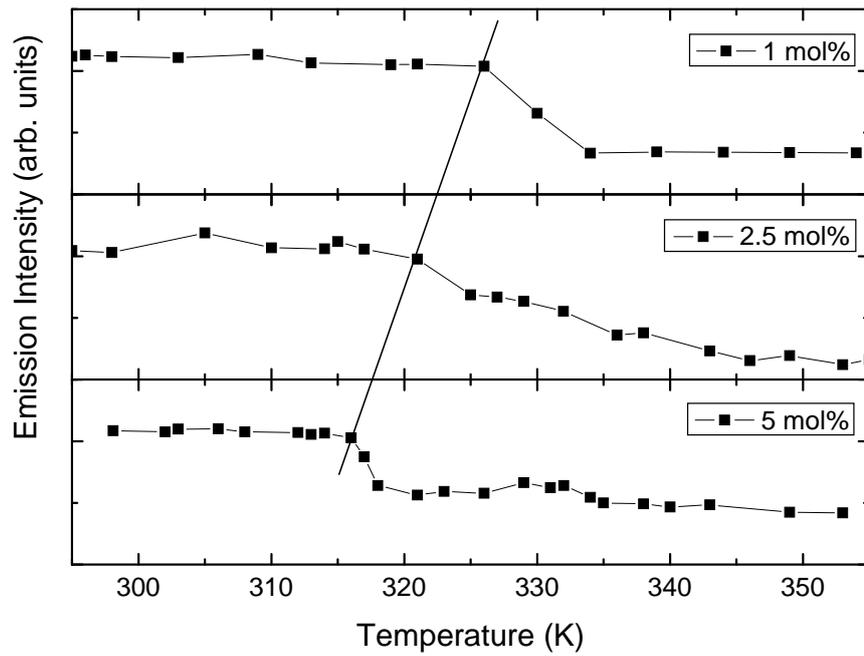


Figura 7.4. Área integrada de los espectros de emisión obtenidos para la transición ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del ion Er^{3+} para diferentes concentraciones en función de la temperatura.

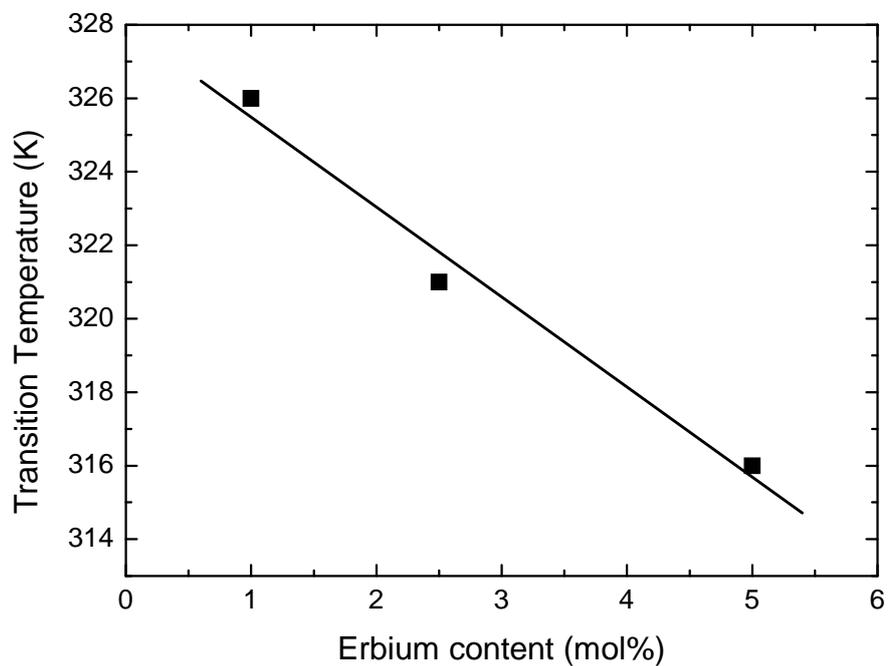


Figura 7.5. Temperatura de transición en función de la cantidad de dopante de erbio en las muestras de SBN vitrocerámicas. La línea es el ajuste lineal a los datos experimentales.

7.4 Referencias

- [1] Ä. Andersen, A-N. Bahar, D. Conradi, I-I. Oprea, R. Pankrath, U. Voelker, K. Betzler and Wöhleck, *Physical Review B*, 77 (2008) 214102
- [2]. P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chemical Physics*, 48 (1968) 5048
- [3] U. Caldiño, P. Molina, M.O. Ramirez, D. Jaque, L.E. Bausa, C. Zaldo, L. Ivleva, M. Bettinelli and J. Gacia-Solé, *Ferroelectrics*, 363 (2008) 150
- [4] M. Gao, S. Kapphan and R. Pankrath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 1959
- [5] Y. Y. Zhu, J. S. Fu, R. F. Xiao, and G. K. L. Wong, *Applied Physics Letter*, 70 (14) (1997) 1793
- [6] C. Arago, J. J. Romero, J. Garcia Sole, and J. A. Gonzalo, *Ferroelectrics*, 273 (2002) 2545
- [7] J. J. Romero, C. Arago, J.A. Gonzalo, D. Jaque, and J. Garcia Sole, *Journal Applied Physics*, 93 (2003) 3111
- [8] A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, M. O. Ramirez, D. Jaque, L. E. Bausa, and J. Garcia Sole, *J. Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 4930
- [9] T. Volk, D. Isakov, N. Ivanov, L. Ivleva, K. Betzler, A. Tungyagi, and M. Wöhlecke, *Journal Applied Physics*, 97 (2005) 74102
- [10] T. Volk, D. Isakov, V. Salobutin, L. Ivleva, P. Lykov, V. Ramzaev, M. Wöhlecke *Solid State Communications* 130 (2004) 223
- [11] Anthony S. Kewitsch, Terrence W. Towe and Gregory J. Salamo, Amnon Yariv and Min Zhang, *Applied Physics Letter*, 66 (15) (1995) 1865
- [12] Yong-Quan Qu, Ai-Dong Li, Qi-Yue Shao, Yue-Feng Tang, *Material Research Bulletin*, 37 (2002) 503
- [13] S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, A. B. Kulinkin, R. I. Zakharchenya, *Physics Letters A*, 372 (2007) 60

[14] Matteo Daldosso, Adolfo Speghini, Paolo Ghigna, Maria de la O. Ramirez, Daniel Jaque, Luisa E. Bausá, José García Solé and Marco Bettinelli, *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (1-2) (2008) 12

8. APLICACIONES OPTICAS DEL SBN: AMPLIFICACION OPTICA

En este capítulo se estudia la posible aplicación de las muestras de SBN dopado con iones de erbio como amplificador óptico. Partiendo desde la definición de un amplificador óptico, se exponen las características principales de los amplificadores y se presentan los principios para conseguir la amplificación óptica. A continuación, nos centramos en el amplificador óptico de 4 niveles, que será el esquema seguido para la amplificación del ion Er^{3+} . Se presentarán los resultados experimentales cotejados con los esperados teóricamente. Finalmente, se compararan estos resultados con los obtenidos en otras matrices.

8.1 Introducción

El amplificador óptico es un dispositivo que incrementa el número de fotones de una señal óptica; es decir, amplifica directamente en el dominio óptico sin necesidad de convertir la señal óptica en eléctrica.

Hasta la aparición del amplificador óptico, los sistemas de comunicaciones ópticas eran principalmente instalados en la red telefónica (enlaces de larga distancia y alta velocidad), empleando repetidores intermedios electrónicos. En cada uno de estos repetidores la señal óptica era convertida en electrónica, regenerada y vuelta a convertir en señal óptica para ser enviada al siguiente tramo. Las velocidades de transmisión eran moderadas (hasta 565 Mb/s), muy por debajo de las posibilidades que ofrecía la fibra monomodo. Dichos repetidores eran caros debido al uso de electrónica de alta frecuencia y poco flexibles frente a ampliaciones de capacidad del canal.

El rápido desarrollo de las fuentes de luz, detectores y fibras ópticas, hacía necesario buscar nuevos repetidores que dieran mayor velocidad y amplitud a los canales que se estaban empleando. La solución más factible consistió en trasladar el máximo de tareas de procesado de la señal al dominio óptico para evitar el empleo de la electrónica. Una de dichas tareas era la regeneración de la potencia perdida por las señales debido a la atenuación de la fibra.

El amplificador óptico permite dicha regeneración, directamente en el dominio óptico, pero además, puede trabajar como cualquier otro amplificador, de forma que puede emplearse para compensar no sólo las pérdidas introducidas por la fibra en enlaces de larga distancia y gran capacidad, sino también las debidas a otros elementos como por ejemplo los componentes pasivos que realizan tareas de división de señal [1-3].

Los materiales dopados con iones de Erblio han demostrado ser muy interesantes para las comunicaciones ópticas, la medicina y las aplicaciones láser. Las transiciones más

ampliamente estudiadas son las de infrarrojo cercano entorno a 1540 nm y en la región verde (550 nm), ya que estas transiciones pueden ser obtenidas fácilmente utilizando fuentes de bombeo en 800 y 980 nm [4-5].

Sin embargo, el continuo incremento de la transmisión de datos a través de fibra óptica ha provocado que se estén buscando nuevas longitudes de onda de transmisión de datos acorde con reducir las pérdidas en la fibra. En este sentido, las fibras ópticas de silica presentan bajas pérdidas en la zona de 850 nm. Por lo tanto, nuevos esfuerzos se están realizando para obtener dispositivos ópticos en esta longitud de onda [6].

Además, la continua mejora en las técnicas de fabricación de las fibras ópticas de polímeros ha resultado en la reducción de estas pérdidas por absorción. Por ejemplo, se han encontrado unas pérdidas de entorno a 2 dB/m a 850 nm en fibras microestructuradas de polímero [7]. Este avance, juntamente con la demanda de incrementar la amplitud de banda para las aplicaciones en telecomunicaciones requiere el desarrollo de nuevos amplificadores ópticos útiles para la comunicación a través de polímeros de fibra óptica.

8.2 Principios de amplificación

La amplificación óptica puede conseguirse bien mediante inversión de población en un medio láser, o bien mediante scattering estimulado de un medio no lineal [1,3]. Al primer grupo pertenecen los amplificadores de láser de semiconductor y los amplificadores de fibra dopada, mientras que al segundo pertenecen los amplificadores de efecto Raman y Brillouin. En este apartado estudiaremos el primero de estos casos, ya que es el que incumbe a nuestro experimento.

8.2.1 Fundamento Teórico

Para simplificar, se supone un proceso de amplificación que involucra solo dos niveles de energía E_1 y E_2 . El número de átomos, moléculas o electrones por unidad de volumen en dichos niveles se representa como N_1 y N_2 respectivamente. Las ecuaciones de emisión pueden expresarse como;

$$\frac{dn_1}{dt} = W_i(\nu)n_1 \quad (8.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_i(\nu)n_2 \quad (8.2)$$

Donde $W_i(\nu) = B_{12}\rho(\nu) = B_{21}\rho(\nu)$ representa la probabilidad de transición, que viene expresada en s^{-1} . Según la relación que existe entre los coeficientes de Einstein, la probabilidad de transición puede expresarse como:

$$W_i(\nu) = \frac{Ac^3}{8\pi m^3 h \nu^3} \rho(\nu) \quad (8.3)$$

El coeficiente de Einstein para la emisión espontánea A puede expresarse como $A = 1/\tau$, siendo τ el tiempo de vida medio de los átomos, moléculas o electrones en el nivel E_2 debido a la emisión espontánea. Por otra parte, la densidad espectral de energía $\rho(\nu)$ viene dada por:

$$\rho(\nu) = \rho_\nu l(\nu) \quad (8.4)$$

Donde ρ_ν (J/m^3) es la densidad de energía del campo a la frecuencia ν y $l(\nu)$ es una función normalizada denominada función de línea que cumple:

$$\int_{-\infty}^{\infty} l(\nu) d\nu = 1 \quad (8.5)$$

Introduciendo (8.4) en (8.3), teniendo en cuenta que la intensidad del campo I_ν (W/m^2) se puede expresar como $I_\nu = c\rho_\nu/n$, se obtiene finalmente:

$$W_i(\nu) = \sigma_g(\nu) \left(\frac{I_\nu}{h\nu} \right) \quad (8.6)$$

Donde $\sigma_g(\nu)$ es la sección de ganancia del medio amplificador.

Despreciando la contribución de la emisión espontánea a la generación de fotones en el interior de un medio amplificador, la potencia generada por unidad de volumen puede obtenerse a partir de (8.1), (8.2) y (8.6).

$$\frac{\text{Potencia}}{\text{Volumen}} = h\nu \left(\frac{dn_2}{dt} - \frac{dn_1}{dt} \right) = (n_2 - n_1) \sigma_g(\nu) I_\nu \quad (8.7)$$

Dicha potencia generada por unidad de volumen es simplemente la variación que sufre la intensidad del campo por unidad de longitud dentro del amplificador.

$$\frac{dI_\nu}{dz} = \Gamma(n_2 - n_1) \sigma_g(\nu) I_\nu - \alpha I_\nu \quad (8.8)$$

Donde se ha añadido el término αI_ν que da cuenta de las posibles pérdidas por absorción y scattering dentro del medio amplificador. El factor de confinamiento Γ representa la fracción del perfil modal de la señal que se propaga por la zona activa. Al resolver esta ecuación diferencial se obtiene:

$$I_\nu(z) = I_\nu(0) e^{(\Gamma g(\nu) - \alpha)z} \quad (8.9)$$

y:

$$g(\nu) = \sigma_g(\nu)(n_2 - n_1) \quad (8.10)$$

Es el denominado coeficiente de ganancia interna (m^{-1}).

8.2.2 Amplificador de 4 niveles

El funcionamiento de un conjunto importante de amplificadores ópticos puede explicarse a partir de las transiciones entre cuatro niveles energéticos significativos. En la figura 8.1 se muestra el esquema de niveles energéticos correspondiente a este caso.

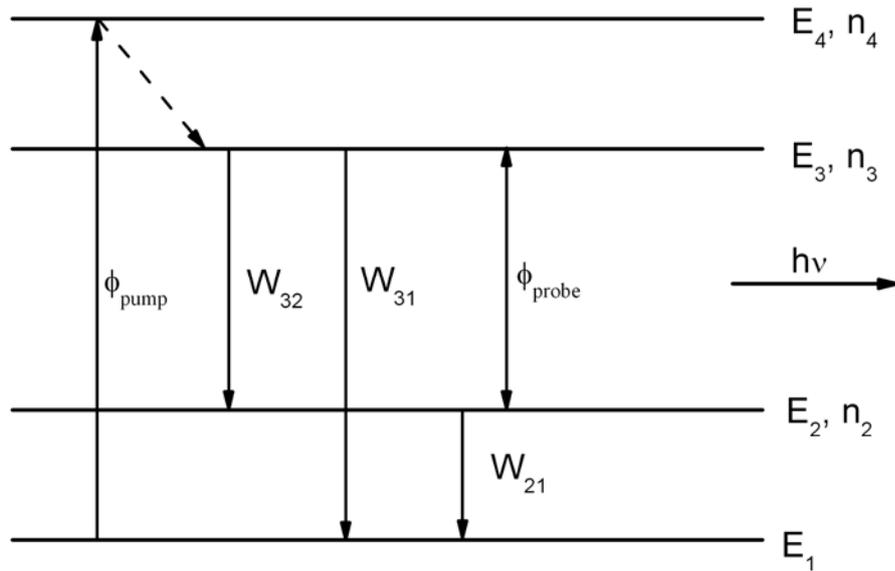


Figura 8.1. Esquema de niveles energético correspondiente a un amplificador de cuatro niveles.

La amplificación se produce por emisión estimulada entre los niveles E_3 y E_2 , mientras que el bombeo de partículas para producir inversión de población se realiza entre los niveles E_1 y E_4 . Las partículas que acceden al nivel E_4 pasan al nivel E_3 a través de transiciones no radiativas. El bombeo al nivel E_4 viene representado por ϕ_{pump} , mientras que la señal o “probe” utilizada para causar la emisión estimulada se representa como ϕ_{probe} . W_{ij} representa las probabilidades de transición entre los estados i y j . El tiempo de vida total de las partículas en el nivel superior con energía E_i viene dado por τ_i . En ausencia de radiación incidente, depende casi exclusivamente de la emisión espontánea caracterizada por un tiempo de vida $\tau_{i,\text{rad}}$. Las ecuaciones de emisión para el amplificador de cuatro niveles se pueden escribir [8]:

$$\frac{dN_3}{dt} = \phi_{\text{pump}} \sigma_{ab} N_1 - W_3 N_3 - \phi_{\text{probe}} \sigma_{em} (N_3 - N_2) - W_{\text{non-rad}} N_3 \quad (8.11)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_3 b_{32} N_3 - W_2 N_2 + \phi_{\text{probe}} \sigma_{em} (N_3 - N_2) + W_{\text{non-rad}} N_3 \quad (8.12)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\phi_{pump} \sigma_{ab} N_1 + b_{31} W_3 N_3 + W_2 N_2 \quad (8.13)$$

El número de iones promovidos desde el nivel fundamental E_1 al E_4 se representa por el término $\phi_{pump} \sigma_{ab} N_1$ donde σ_{ab} es la sección eficaz de absorción para la longitud de onda de bombeo. $W_{non-rad}$ es la probabilidad de emisión no radiativa, W_i es la probabilidad radiativa total par el nivel i -ésimo y b_{ij} son los factores de distribución de las emisiones desde el nivel i al j . El número de iones estimulados por el haz del “*probe*” viene dado por el término $\phi_{probe} \sigma_{em} N_3$ donde σ_{em} es la sección eficaz de emisión para la transición $N_3 \rightarrow N_2$. El coeficiente de ganancia se relaciona con los niveles E_3 y E_2 mediante la expresión:

$$g = \sigma_{em} (N_3 - N_2) \quad (8.14)$$

Las expresiones (8.11), (8.12) y (8.13) forman un sistema de ecuaciones acoplado que no tiene solución analítica, por lo que se recurrirá a métodos numéricos para su solución.

8.3 Amplificación del SBN dopado con Er^{3+}

Para el estudio de las posibles aplicaciones del SBN como amplificador óptico se emplearon las muestras dopadas con iones de erbio. Los niveles de energía de los iones de erbio involucrados para este estudio se pueden ajustar a un sistema de 4 niveles como el descrito anteriormente. Los estados E_i ($i = 1, 2, 3, 4$) según la figura 8.1 se corresponden con los niveles de energía $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^2H_{11/2}$, respectivamente.

Para la realización de este experimento se utilizó el montaje para las medidas de amplificación óptica descrito en el capítulo 4 de esta memoria (Figura 4.8). Se utilizó el láser pulsado de Nd: YAG como fuente de bombeo o “*pump*” a 532 nm y el láser continuo de titanio sintonizado a 850 nm como señal o “*probe*”. Se realizaron las

medidas oportunas primero con ambas fuentes funcionando, a las que llamaremos de “*pump and probe*”, y luego sólo con la fuente de bombeo, “*pump*”.

8.3.1 Proceso experimental

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, se obtuvieron dos espectros de emisión. El primero bajo la incidencia solo del bombeo (I_p) y el segundo, en condiciones de “*pump and probe*” (I_{pp}). Estos espectros son comparados en la figura 8.2 donde el fondo continuo debido al “*probe*” se ha sustraído.

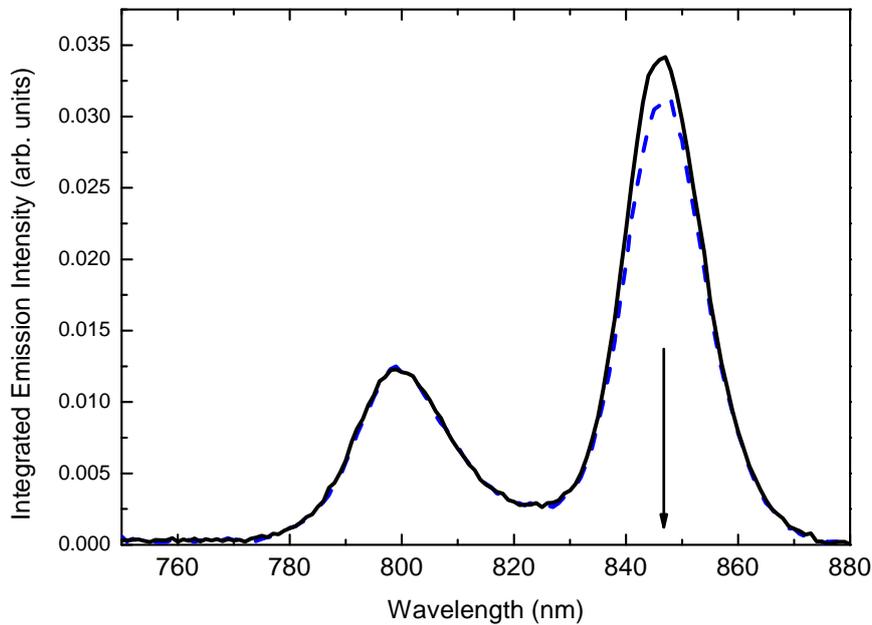


Figura 8.2. Espectro de emisión para el SBN dopado con 1 mol% de Er^{3+} . La línea continua negra (—) se corresponde con I_{pp} y la discontinua azul (---) con I_p . La flecha indica la longitud de onda del probe.

En esta gráfica aparecen dos bandas de emisión bien definidas. La primera centrada en 800 nm debida a la transición Er^{3+} : ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y la segunda en 850 nm correspondiente a la transición Er^{3+} : ${}^4S_{3/2}({}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Ambos espectros son idénticos en forma y en intensidad salvo a la longitud de onda de paso por el “*probe*”, 850 nm (indicado con una flecha en la figura), donde se aprecia un incremento en la

señal. Este incremento es debido a la emisión estimulada asociada a la transición ${}^4S_{3/2}({}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{13/2}$ que ocurre a la longitud de onda del “*probe*” y es la base física para la amplificación de la señal. En los experimentos de “*pump and probe*”, los pulsos de alta energía a 532 nm son absorbidos para poblar de electrones el estado excitado ${}^4S_{3/2}({}^2H_{11/2})$ cuya absorción esta centrada en 540 nm. Por lo que se espera producir inversión de población entre los niveles ${}^4S_{3/2}({}^2H_{11/2})$ y ${}^4I_{13/2}$ ya que este último se encuentra des poblado en los instantes iniciales. El paso de la señal o “*probe*” de 850 nm produce procesos de relajación de la emisión estimulada de un fotón de la misma frecuencia.

La ganancia óptica en la muestra se estima teniendo en cuenta las siguientes consideraciones. Cuando un haz atraviesa un medio sólido, la intensidad decrece desde un valor inicial I_0 hasta un valor final, al que llamaremos $I_{probe}(L)$ de acuerdo con la ley de Beer-Lambert:

$$I_{probe}(L) = I_o e^{-\alpha L} \quad (8.15)$$

Donde α y L son el coeficiente de absorción y la longitud de la muestra respectivamente. Cuando el bombeo y la señal inciden en la muestra simultáneamente, la intensidad obtenida tras la muestra a la longitud de onda de la señal, I_{pp} , se escribe:

$$I_{pp} = I_p + I_o e^{(g-\alpha)L} \quad (8.16)$$

Donde I_p es la emisión espontánea inducida en la muestra por la radiación de bombeo y g es el coeficiente de ganancia interna (ver Eq. (8.10)). La mejora de la señal (“*signal enhancement*”, SE) se define como [8-10]:

$$SE = \frac{I_{pp} - I_p}{I_{probe}} \quad (8.17)$$

Utilizando las expresiones (8.15), (8.16) y (8.17), el SE se escribe directamente como:

$$SE = \exp((g - \alpha)L) \quad (8.18)$$

Considerando que normalmente para el ion erbio, el coeficiente de absorción a 850 nm es despreciable, esta expresión se reescribe como:

$$SE = \exp(gL) \quad (8.19)$$

Las intensidades I_p , I_{pp} e I_{probe} pueden ser obtenidas experimentalmente. Luego, utilizando las expresiones (8.17) y (8.19) se obtiene el valor de la ganancia interna del material.

8.3.2 Modelización de los resultados experimentales

El uso de las ecuaciones (8.11), (8.12) y (8.13) describe el comportamiento teórico del amplificador óptico de 4 niveles. Aplicando estas ecuaciones a los nanocristales de SBN dopados con 1 mol% de iones de Er^{3+} se obtiene la grafica 8.3 donde esta representada la evolución temporal del nivel E_3 ($^4S_{3/2}$) y E_2 ($^4I_{13/2}$). En el instante inicial, el nivel E_3 se puebla por la absorción del estado fundamental de la energía del láser y no hay ningún ion en el estado E_2 . A medida que el tiempo transcurre, la población del nivel E_2 aumenta debido a los iones que decaen de E_3 .

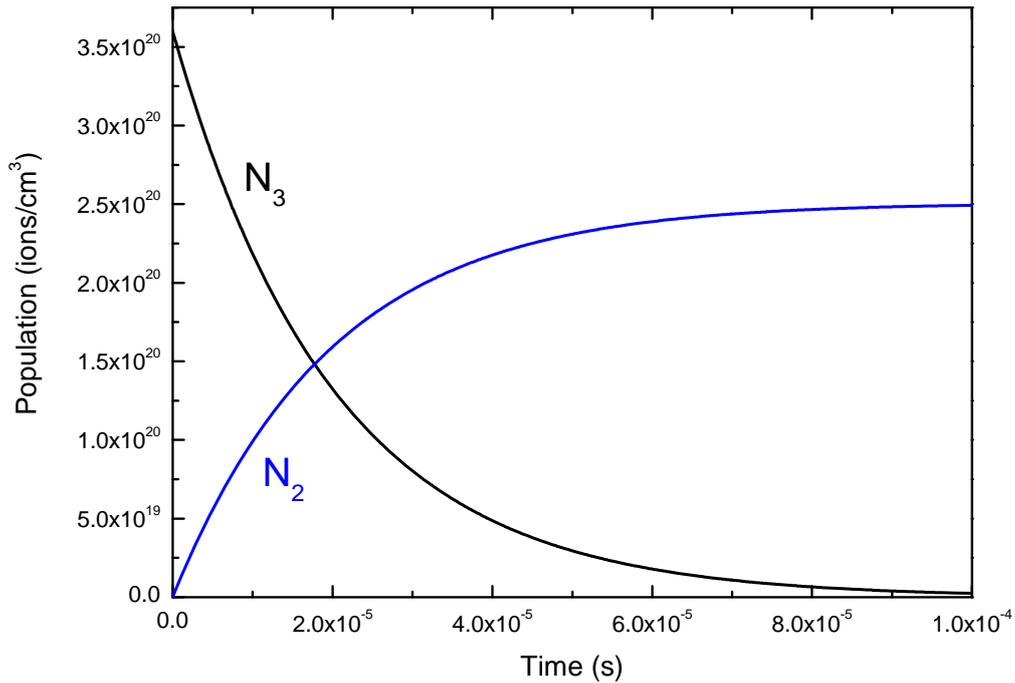


Figura 8.3. Evolución temporal de la población de los niveles E_3 y E_2 según las expresiones (8.11), (8.12) y (8.13).

El coeficiente de ganancia se relaciona con las poblaciones N_3 y N_2 , de los niveles E_3 y E_2 respectivamente, según la relación (8.14). De acuerdo con esta ecuación, se obtendrán valores positivos de ganancia óptica cuando N_3 sea superior a N_2 . Según la grafica 8.4, esto sucede durante aproximadamente los primeros 20 μ s. Transcurrido este tiempo la población N_2 es superior a N_3 por lo que no se encuentran valores de ganancia positivos.

8.3.3 Resultados experimentales

Los resultados experimentales de este experimento se muestran en la figura 8.4 donde se muestra un crecimiento continuo de la ganancia en función de la potencia de bombeo alcanzando un valor máximo de 2.5 cm^{-1} ($\sim 10.85 \text{ dB/cm}$).

Al utilizar una fuente de excitación pulsada, I_p e I_{pp} son curvas experimentales que decaen tras el pulso de excitación. Los valores de esta gráfica se han obtenido promediando el valor de la ganancia, obtenido según las expresiones (8.17) y (8.19), desde $10 \mu\text{s}$ después del pulso inicial hasta los $20 \mu\text{s}$. Al tratarse de una muestra vitrocerámica esta curva de decaimiento tiene un comportamiento de doble exponencial, tal y como se estudió en el capítulo 6 de esta memoria. Por lo que la luminiscencia proveniente de la muestra $10 \mu\text{s}$ después del pulso inicial es debida a los iones de Er^{3+} en la fase cristalina del SBN. Además, en buen acuerdo con los resultados simulados en el apartado anterior, es posible encontrar valores positivos de ganancia durante los primeros $20 \mu\text{s}$ de la evolución temporal de los nanocristales de Er^{3+} : SBN. Estos resultados avalan la posibilidad de utilizar el SBN como medio activo a la hora de diseñar un amplificador óptico.

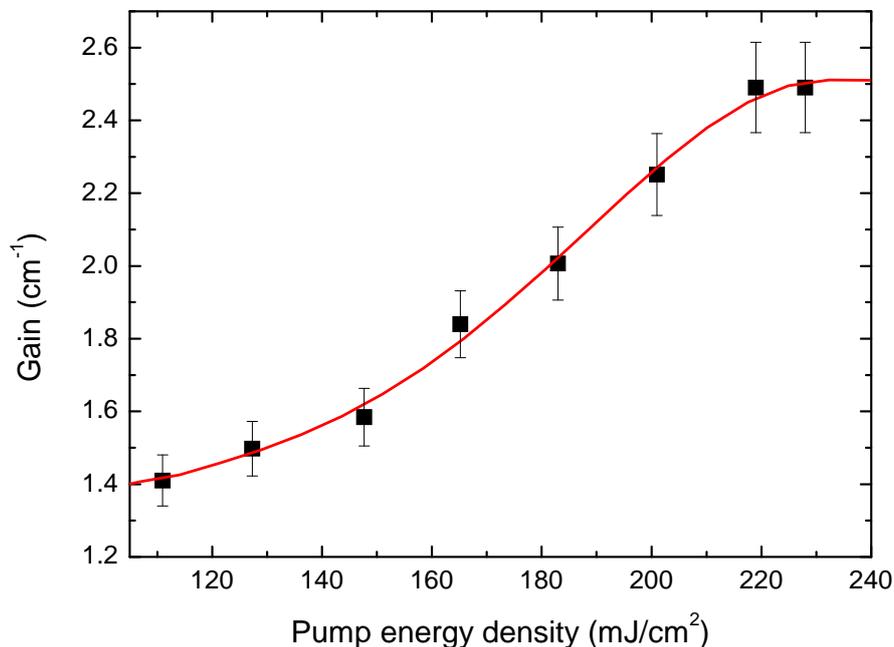


Figura 8.4. Ganancia óptica en función de la densidad de energía de bombeo con una densidad de potencia de probe de $230 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

8.4 Resultados de amplificación óptica en otras matrices

Este mismo proceso para obtener amplificación óptica ha sido también utilizado en otras matrices cristalinas ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (ó BNN) y LuVO_4) y vítreas (fluoroindato) dopadas con iones de Er^{3+} [8-10] tanto para comprobar la validez del experimento como para comparar los resultados. Estos resultados de ganancia óptica se muestran en la tabla 8.1 para una misma densidad de energía de bombeo (15 mJ/cm^2). Estas matrices han sido elegidas debido a sus diferentes características:

- Los vidrios de fluoroindato han sido muy utilizados debido a su alta transparencia desde 200 nm a $8 \mu\text{m}$ y a su baja energía de fonones. Debido a esto, sus aplicaciones como conversores de energía infrarrojo-visible han sido ampliamente estudiadas con distintos iones dopantes [11-13]. El uso de esta matriz, además, permitirá una comparación de diferentes estados del material como son una estructura vítrea con otra cristalina.
- Los cristales de LuVO_4 son atractivos desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades físicas favorables como el alto índice de refracción, birrefringencia, coeficientes ópticos no lineales y la alta transparencia en el infrarrojo desde 2.5 a $15 \mu\text{m}$ [14]. Los cristales de vanadato dopados con elementos de tierras raras cristalizan en estructura de zirconia a condiciones ambientales. Los resultados en esta matriz permitirán una comparación entre dos estructuras cristalinas diferentes.
- Los cristales de BNN poseen buenas propiedades electro-ópticas y de óptica no lineal que los incluye como cristales útiles para aplicaciones tecnológicas. Además, estos cristales tienen la misma estructura cristalina que los cristales de SBN, tungsteno-bronce tetragonal [15-19], lo que permitirá comparar el resultado de dos cristales de la misma estructura.

Ganancia Óptica (cm⁻¹)		
Fluoroindato	1.3	[9]
LuVO₄	2	[10]
BNN	3	[8]
SBN	2.5	[esta memoria]

Tabla 8.1. Valores experimentales de ganancia óptica (cm⁻¹) para una densidad de energía de bombeo de 15 mJ/cm².

En general, el coeficiente de ganancia máximo que puede alcanzar un material depende de la concentración de iones dopantes según la ecuación (8.14). Esto significa que en las matrices con altas concentraciones de dopantes se puede obtener un valor de ganancia superior. Esto hace que la comparación de los valores en esta tabla no sea tan directa. De todas maneras, por tratarse de valores de concentración similares para todas las muestras dopadas hay algunos comentarios que sí se pueden realizar.

En primer lugar, hay que destacar que las tres muestras cristalinas han dado valores de ganancia superiores a la muestra de fluoroindato (vítrea). Esto puede indicar que el entorno cristalino es más favorable a la hora de obtener ganancia óptica positiva.

Comparando las tres muestras cristalinas y teniendo en cuenta que estos valores no se pueden comparar exactamente entre si debido a las pequeñas diferencias en la concentración de iones dopantes, se encuentra que las muestras con la misma estructura cristalina, el SBN y el BNN, alcanzan un valor más alto de ganancia.

Tanto el SBN como el BNN se pueden considerar como buenos candidatos a la hora de obtener un amplificador óptico a 4 niveles.

8.5 Referencias

- [1] S. Shimada and H. Ishio, "Optical amplifiers and their application", John Wiley & Sons, (New York) 1994
- [2] C.R. Giles and E. Desurvire, *Journal of IEEE, Lighthwave and Technology*, 9 (1991) 52
- [3] J. Campany, F.J. Fraile-Peláez and J. Matí, "Dispositivos de Comunicaciones Opticas", Ed. Síntesis (Madrid) 1999
- [4] Becker, N. Ollson and J. Simpson, "Erbium Doped Fiber Amplifiers, Fundamentals and Technology", Academic (New York) 1999
- [5] M. O. Ramírez, A. Lira C., J. A. Sanz García, L. E. Bausá and U. Caldiño, *Journal of Alloys and Compounds*, 341 (2002) 275
- [6] P. Westbergh, J.S. Gustavsson, A Haglund, M. Skold, A. Joel, A. Larsson, *Journal of IEEE Selected Topics in Quantum Electronics*, 15 (2009) 694
- [7] M. A. van Eijkelenborg, A. Argyros, A. Bachmann, G. Barton, M. C. J. Large, G. Henry, N. A. Issa, *Electron Letter*, 40 (2004) 592
- [8] P. Haro-González, I. R. Martín, F. Lahoz, S. González-Pérez, E. Cavalli and N. E. Capuj, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 113108
- [9] P. Haro-González, F. Lahoz, I.R. Martín, S. González-Pérez, F. Rivera and N.E. Capuj, *Optical Materials*, 31 (2009) 1370
- [10] P. Haro-González, M. Bettinelli, N.E. Capuj, F. Lahoz, I.R. Martín, E. Cavalli, S. González-Perez, *Optical Materials*, 32 (2010) 475
- [11] A.S. Oliveira, E.A. Gouveia, M.T. De Araujo, A.S. Gouveia-Neto, C.B. De Araujo, Y. Messaddeq, *J. Applied Physics*, 87 (2000) 4274
- [12] I.R. Martín, J. Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, J.J. Romero, J. Garcia-Sole, *Optical Materials*, 22 (2003) 327
- [13] D.J. Rativa, C.B. de Araujo, Y. Messaddeq, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 83505

- [14] Y. Terada, K. Shimamura, V.V. Kochurikhin, L.V. Barashov, M.A. Ivanov, T. Fukuda, J. Crystal Growth, 167 (1996) 369
- [15] K. Lebbou, H. Itagaki, A. Yoshikawa, T. Fukuda, F. Carillo-Romo, G. Boulon, A. Brenier and M. Th. Cohen-Adad, J. Crystal Growth, 210 (2000) 655
- [16] J. J. Romero, A. Brenier, L. E. Bausá, G. Boulon, J. García Solé and A. A. Kaminskii, Optics Communications, 191 (2001) 371
- [17] F. Carrillo Romo, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. Th. Cohen-Adad, G. Boulon, K. Lebbou, A. Yoshikawa and T. Fukuda, Optical Materials, 16 (2001) 199
- [18] E. Cavalli, G. Calestani, E. Bovero, A. Belletti and A. Migliori, J. Physics: Condensed. Matters, 16 (2004) 729
- [19] S. Bigotta, G. Gorini, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli and E. Bovero, Optical Materials, 28 (2006) 395

CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en este trabajo son los siguientes:

- Se han sintetizado muestras vítreas de SBN dopadas con iones de Er^{3+} . A partir de éstas, se han obtenido muestras vitrocerámicas primero mediante un tratamiento convencional (calentamiento por horno), luego mediante irradiación con láser continuo de Argón y finalmente por irradiación láser de femtosegundo. En estos tres casos, la formación de nanocristales se corroboró a partir de difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía óptica. Se obtuvo un tamaño de nanocristal de alrededor de 50 nm. Se analizaron las propiedades ópticas del ion Er^{3+} en esta matriz en entorno vítreo, vitrocerámico y en las muestras irradiadas por láser (continuo y pulsado). En los vitrocerámicos obtenidos mediante tratamiento convencional se analizaron las curvas de decaimiento del nivel $^4\text{I}_{13/2}$ y se estimó el porcentaje de la contribución cristalina a partir de la luminiscencia de este nivel. De esta forma se obtuvo que el mayor porcentaje de los iones de Er^{3+} está localizado en los cristales de SBN y el resto permanece en fase vítrea, obteniéndose valores de 75%, 75% y 65% para la proporción de iones en fase cristalina para las muestras dopadas con 1, 2.5 y 5 mol% de iones de Er^{3+} respectivamente. Además, se analizaron los procesos de conversión de energía infrarrojo-visible bajo excitación a 980 nm concluyendo que el mecanismo predominante es ESA. El estudio de todas estas propiedades ópticas conjuntamente permiten considerar a los vitrocerámicos de SBN dopados con Er^{3+} como un buen candidato a la hora de desarrollar un amplificador óptico. Asimismo, el éxito a la hora de inducir la formación de

nanocristales en regiones pequeñas del material mediante irradiación láser (continua y pulsada) permitirá el uso de estos materiales para el desarrollo de amplificadores ópticos de baja dimensionalidad y de diversas geometrías.

- Se han fabricado muestras vítreas de SBN dopado con iones de Nd^{3+} . Al igual que en el caso de los iones de erbio, se obtuvieron nanocristales de SBN mediante tratamiento térmico convencional y mediante irradiación con láser continuo de Argón. El proceso de calentamiento con el láser se analizó primeramente realizando una calibración con la temperatura de la muestra vítrea y utilizando la relación obtenida con la muestra calentada con láser. Se concluyó que la muestra irradiada con el láser continuo de Argón alcanzó la temperatura de desvitrificación, con lo que la formación de nanocristales se produjo con éxito. Se utilizó la difracción de rayos X para confirmar la formación de nanocristales de SBN tanto en la muestra vitrocerámica obtenida mediante tratamiento térmico convencional como en la muestra irradiada por láser continuo con un tamaño promedio de 50 nm. Las propiedades ópticas fueron estudiadas tanto en el vidrio precursor como en las muestras cristalinas (por tratamiento térmico e irradiadas por láser). Los cambios en la estructura se manifiestan en las medidas de luminiscencia, obteniéndose espectros anchos y carentes de picos de emisión bien localizados en el caso del vidrio. Las muestras vitrocerámicas presentan un espectro más estrecho y definido, propio de los iones que se encuentran en un entorno cristalino.
- Se han obtenido muestras vítreas precursoras de SBN dopadas con iones de Ho^{3+} . La elaboración de las muestras vitrocerámicas también se realizó primero

usando un tratamiento térmico convencional y luego por irradiación de láser continuo con Argón. Tanto la muestra vitrocerámica como la irradiada se analizaron por difracción de rayos X y por microscopía de fuerza atómica donde se confirmó la presencia de nanocristales de SBN con un tamaño de 60 nm en la muestra vitrocerámica y de 40 nm en el caso de las irradiadas con láser. Las medidas ópticas en ambos casos muestran que los iones de Ho^{3+} se encuentran en un entorno cristalino. Además, mediante irradiación láser se escribió una línea de la muestra en la que se analizó la distribución de los iones en la superficie. De este estudio se concluye que en los procesos de inducción a la cristalización mediante el uso de láseres continuos, el mecanismo dominante es la difusión de los iones constituyentes.

- La formación de nanocristales de SBN dopados con iones de Tm^{3+} y co-dopados con iones de Yb^{3+} , a partir del tratamiento térmico sobre el vidrio precursor, se corroboró primero por medidas de difracción de rayos X, donde se obtuvo un tamaño de nanocristal de 50 nm, y luego a partir de medidas de luminiscencia. Se analizaron las curvas de decaimiento para los diferentes niveles de los iones Tm^{3+} e Yb^{3+} donde se encontró un comportamiento no usual en los procesos de transferencia de energía. Las curvas de decaimiento en las muestras co-dopadas resultaron más largas que en las muestras dopadas. En los nanocristales co-dopados, los iones de Yb^{3+} pueden estar localizados en posiciones intermedias entre los iones de Tm^{3+} . En esta situación, la distancia promedio entre los iones de Tm^{3+} se incrementa y los procesos de relajaciones cruzadas entre estos iones decrecen. Por lo tanto, este comportamiento sorprendente obtenido es debido a un decrecimiento de los procesos de relajaciones cruzadas entre estos iones. En

tanto que las curvas de decaimiento para los iones de Yb^{3+} no se ven afectadas, ya que estos iones no presentan procesos de relajación cruzada.

- Se han estudiado las propiedades ferro-eléctricas del SBN dopado con iones de Er^{3+} mediante medidas ópticas. El comportamiento relaxor y la orientación aleatoria de los nanocristales de SBN han sido la principal dificultad en este experimento, donde se ha determinado exitosamente la temperatura de Curie para el material en función de la concentración de dopante. Debido a que las propiedades ópticas del Er^{3+} se ven afectadas por la temperatura de Curie, se puede considerar como una herramienta efectiva para desplazar la transición de fase del SBN.
- Se analizó la posibilidad de utilizar esta matriz dopada con iones de Er^{3+} como medio activo para un amplificador óptico. Se llevaron a cabo medidas de amplificación óptica obteniéndose un valor máximo de ganancia positiva de 2.5 cm^{-1} ($\sim 10.85 \text{ dB/cm}$). Este resultado se comparó con diferentes matrices dopadas con concentraciones similares de iones de Er^{3+} . Finalmente, estos resultados permiten incluir a los vitrocerámicos de SBN dopado con iones de Er^{3+} como un buen candidato a la hora de diseñar un amplificador óptico a 4 niveles.

CONCLUSIONS

The main results obtained in this work are summarized in the following points:

- It was synthesized SBN glass doped with Er^{3+} ions. From this sample, it was obtained glass ceramic samples, by a conventional thermal treatment, by cw Argon laser irradiation or by femtosecond laser irradiation. In all of these cases, the nanocrystals formations were confirmed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and optical spectroscopy. It was obtained nanocrystals with a medium size around 50 nm. The optical properties of the Er^{3+} ions were analyzed in glass, glass ceramic and irradiated samples (by cw and pulsed laser). In the glass ceramic samples obtained by conventional thermal treatment, the ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ fluorescence decays and time-resolved emission spectra were studied to distinguish two different environments attributed to the glassy and crystalline phases. The majority percentage of the Er^{3+} ions are located in the SBN nanocrystals and the rest remain in the glassy phase. Values of about 75%, 75% and 65% were obtained for the proportion of ions in the nanocrystalline phase for the samples doped with 1, 2.5 and 5 mol% of Er^{3+} -ion concentration, respectively. Moreover, the upconversion emission at 542 nm obtained upon 975 nm excitation is improved by about a factor 500 in the glass ceramic samples. By analyzing the upconversion results under temporal excitation, it is confirmed that an excited state absorption mechanism is responsible for the upconversion emission from the ${}^4\text{S}_{3/2}$ (${}^2\text{H}_{11/2}$) levels at 542 nm. These properties together with the easy fabrication of these materials make them good candidates for optical amplification at 1.5 μm . Likewise, the successful in the formation of SBN

nanocrystals in localized region by laser irradiation techniques (cw and pulsed) permit its use to develop low dimension optical amplifiers with different geometries.

- It was synthesized SBN glass doped with Nd^{3+} ions. In the same way than the Er^{3+} ions, it was obtained SBN nanocrystals by conventional thermal treatment and by cw laser irradiation. The heating process with the cw laser was analysed, first by calibrating the glass temperature behaviour and then by using this calibration with the laser irradiated sample. It was concluded that the laser irradiated samples reached the desvitrification temperature and the formation of SBN nanocrystals were successfully. The presence of SBN nanocrystals in the glass ceramic and laser irradiated samples were corroborated by X-ray diffraction giving a nanocrystals size of 50 nm. The optical properties were studied in the precursor glass and in the crystalline samples (by thermal treatment and by laser irradiation). The structural changes were appreciated in the luminescence measurements, where the emission spectrum was broadened without structure in the glass samples. Whereas, the glass ceramic and laser irradiated samples showed sharp sub-band structures due Stark splitting, which is generally obtained in a crystal host.
- It was synthesized SBN glass doped with Ho^{3+} ions. The elaboration of the glass ceramic samples was realized by a conventional thermal treatment and by cw laser irradiation process. The glass ceramic and laser irradiated samples were analyzed by X-ray diffraction and atomic force microscopy where it was confirmed the presence of nanocrystals of SBN with a medium size of 60 nm in

the glass ceramic sample and 40 nm in the irradiated sample. The optical measurements confirm, in both cases, that the Ho^{3+} ions have a crystalline environment. Moreover, by using cw laser irradiation process it was written a line in the glass sample where it was studied the distribution of the ions on the surface. From this study, it was concluded that in the crystallization process induced by cw laser irradiation, the dominant mechanism is the diffusion of the constituent ions.

- The formation of SBN nanocrystals doped with Tm^{3+} ions and co-doped with Yb^{3+} ions, from a thermal treatment of the precursor glass, were corroborated first by X-ray diffraction, where was obtained a nanocrystals size of 50 nm, and then by optical spectroscopy. It was analyzed the decay curves for the different Tm^{3+} and Yb^{3+} levels where it was found an un-usual behaviour of the energy transfer process. In the glass ceramics samples the decays of Tm^{3+} levels for the Yb^{3+} - Tm^{3+} codoped samples were longer than in the Tm^{3+} single doped samples. This surprising result could be explained in basis to the localisation of the active ions in the SBN nanocrystals. In codoped nanocrystals the Yb^{3+} ions could be located in intermediate positions between Tm^{3+} ions. In this situation the average distance between the Tm^{3+} ions is increasing and the cross relaxation processes between these ions are decreasing. Therefore, the surprising behaviour obtained where the decay curves are longer in codoped samples, is due to a decreasing of the cross relaxation processes between these ions. However, the decay curves obtained for Yb^{3+} ions do not show this effect because these ions have not cross relaxation processes among them.

- It was studied the ferro-electric properties of the SBN doped with Er^{3+} ions by using optical measurements. The relaxor behaviour and the random orientation of the SBN nanocrystals were the main difficult in this experiment, where it was determined usefully the Curie temperature as a function of the dopant concentration. Thus erbium concentration, besides affecting the optical properties, turns out to be an effective tool for tailoring the phase transition of SBN.
- It was studied the possibility to use the Er^{3+} doped SBN glass ceramic as active medium for an optical amplifier. It was carried out optical amplification measurements, where it was obtained a maximum gain value of 2.5 cm^{-1} ($\sim 10.85 \text{ dB/cm}$). This result was compared with the obtained values in different doped matrix with a similar concentration of Er^{3+} ions. Finally, these results let us to include the Er^{3+} doped SBN glass ceramic in the list of candidates to develop a 4 levels optical amplifier.

ANEXO 1: LISTA DE PUBLICACIONES

1. *AUTHORS:* B. González- Díaz, R. Guerrero-Lemus, **P. Haro-González**, D. Borchert, C. Hernández-Rodríguez
TITLE: DOWN-CONVERSION PROPERTIES OF LUMINESCENT SILICON NANOSTRUCTURES FORMED AND PASSIVATED IN HNO₃ -BASED SOLUTIONS
JOURNAL/BOOK TITLE: THIN SOLID FILMS, 511, p. 473-477
DATE OF PUBLICATION: 2006
MOST OUTSTANDING ASPECTS: 4th position in MATERIALS SCIENCE, COATINGS & FILMS category, First quartile.

2. *AUTHORS:* **P. Haro-González**, I. R. Martín, S. González-Pérez, M. Liu, S.W. Wang, N. Capuj and F. Lahoz
TITLE: INCREASE OF THE BLUE UPCONVERSION EMISSION IN YAG:TM³⁺ NANOPOWDERS BY CODOPING WITH YB³⁺ IONS
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL OF LUMINESCENCE, 128, p. 924-926
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS: First quartile in OPTICS category

3. *AUTHORS:* **P. Haro-González**, F. Lahoz, J. González-Platas, J. M. Cáceres, S. González-Pérez, D. Marrero-López, N. Capuj and I. R. Martín
TITLE: OPTICAL PROPERTIES OF ER³⁺-DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE NANO-CRYSTALS OBTAINED BY THERMAL TREATMENT IN GLASS
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL OF LUMINESCENCE, 128, p. 908-910
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS: First quartile in OPTICS category

4. *AUTHORS:* S. González-Pérez, I.R. Martín, **P. Haro-González**, F. Lahoz, D. Jaque, N. Capuj
TITLE: DESVITRIFICATION ON AN OXYFLUORIDE GLASS DOPED WITH Tm³⁺ AND Yb³⁺ IONS UNDER ARGON LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL OF LUMINESCENCE, 128, p. 905-907
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS: First quartile in OPTICS category

5. *AUTHORS:* I.C. Palmero, M.E. Torres, D. Marrero-López, F. Rivera-López, **P. Haro-González**, C. González-Silgo, X. Solans
TITLE: EFFECT OF Er³⁺ AND Yb³⁺ DOPING ON STRUCTURAL AND NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF LiNaSO₄
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL OF LUMINESCENCE, 128, p. 905-907
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS: First quartile in OPTICS category

6. *AUTHORS:* S. González-Pérez, I. R. Martín, D. Jaque and **P. Haro-González**
TITLE: GROWTH OF NANOCRYSTALS IN A Nd³⁺- Yb³⁺ CODOPED OXYFLUORIDE GLASS BY LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, 81, p.1-4
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

7. *AUTHORS*: F. Lahoz, **P. Haro-González**, F. Rivera, S. González-Pérez, I. R. Martín, N.E. Capuz, C. N. Afonso, J. Gonzalo, J. Fernández, R. Balda
TITLE: UPCONVERSION EMISSION IN Er³⁺ DOPED LEAD NIOBIUM GERMANATE THIN FILM GLASSES PRODUCED BY PULSED LASER DEPOSITION
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS A, 93, p. 621-625
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

8. *AUTHORS*: S. González-Pérez, I.R. Martín, F. Lahoz, **P. Haro-González**, J. Herreros
TITLE: LOCAL CRYSTALLINATION IN AN OXYFLUORIDE GLASS DOPED WITH Er³⁺ IONS USING A CONTINUOUS ARGON LASER
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS A, 93, p. 983-986
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

9. *AUTHORS*: **P. Haro-González**, S. González-Pérez, I.R. Martín, F. Lahoz, N.E. Capuj, D. Jaque
TITLE: LOCALIZED DESVITRIFICATION IN Er³⁺ DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE GLASS BY LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS A, 93, p. 977-981
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

10. *AUTHORS*: **P. Haro-González**, I.R. Martín, E. Arbelo-Jorge, S. González-Pérez, J. M. Cáceres, P. Núñez
TITLE: LASER IRRADIATION IN Nd³⁺ DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE GLASS
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL APPLIED PHYSIC, 104, p. 013112
DATE OF PUBLICATION: 2008
MOST OUTSTANDING ASPECTS: Journal impact factor, 2.07, First quartile in APPLIED PHYSICS category.

11. *AUTHORS*: S. González-Pérez, I.R. Martín, **P. Haro-González**
TITLE: LOCAL DESVITRIFICATION ON AN OXYFLUORIDE GLASS DOPED WITH Ho³⁺ IONS UNDER ARGON LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 31, p. 1373-1375
DATE OF PUBLICATION: 2009
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

12. *AUTHORS*: **P. Haro-González**, F. Lahoz, I.R. Martín, S. González-Pérez, F. Rivera-López, N.E. Capuj
TITLE: OPTICAL AMPLIFICATION IN Er³⁺ DOPED FLUOROINDATE GLASS AT 840nm AND 1550nm
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 31, p. 1370-1372
DATE OF PUBLICATION: 2009
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

13. *AUTHORS*: **P. Haro-González**, I. R. Martín, E. Cavalli, F. Lahoz, N.E. Capuj and S. González-Pérez
TITLE: OPTICAL AMPLIFICATION IN Er³⁺-DOPED TRANSPARENT Ba₂NaNb₅O₁₅ SINGLE CRYSTAL AT 850 nm
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL APPLIED PHYSIC, 106, p. 013108
DATE OF PUBLICATION: 2009
MOST OUTSTANDING ASPECTS: Journal impact factor, 2.07, First quartile in APPLIED PHYSICS category

14. **AUTHORS:** P. Haro-González, F. Rivera-Lopez, I.R. Martin, A.D. Lozano-Gorin, C. Gonzalez-Silgo, V.M. Sanchez-Fajardo, C. Guzmán-Afonso, M.E. Torres
TITLE: SECOND HARMONIC GENERATION IN Er³⁺-Yb³⁺:YBO₃
JOURNAL/BOOK TITLE: MATERIALS LETTERS, 64 (6), p. 650-653
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: First quartile in MATERIALS SCIENCE, COATINGS & FILMS category

15. **AUTHORS:** P. Haro-González, F. Lahoz, I.R. Martin, S. González-Pérez, N.E. Capuj
TITLE: OPTICAL GAIN BY UPCONVERSION IN Tm-Yb OXYFLUROIDE GLASS CERAMIC
JOURNAL/BOOK TITLE: CERAMIC TRANSACTION, 210, p. 567-571 **KEY: CB**
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: American Ceramic Society (Westerville, OH)

16. **AUTHORS:** P. Haro-González, I.R. Martin, S. González-Pérez, L.L. Martin, F. Lahoz, D. Puerto, J. Solís
TITLE: FEMTOSECOND LASER MODIFICATION ON STRONTIUM BARIUM NIOBATE GLASSES DOPED WITH Er IONS
JOURNAL/BOOK TITLE: CERAMIC TRANSACTION, 210, p. 573-578 **KEY: CB**
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: American Ceramic Society (Westerville, OH)

17. **AUTHORS:** S. González-Pérez, P. Haro-González, I.R. Martin
TITLE: MICROCRYSTALLIZATION IN OXYFLUORIDE Nd³⁺ DOPED GLASS DUE TO LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: CERAMIC TRANSACTION, 210, p. 561-565 **KEY: CB**
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: American Ceramic Society (Westerville, OH)

18. **AUTHORS:** P. Haro-González, I. R. Martín, S. González-Pérez, L. L. Martin, F. Lahoz, D. Puerto, J. Solís
TITLE: STRUCTURAL CHANGES INDUCED ON STRONTIUM BARIUM NIOBATE GLASS BY FEMTOSECOND LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS A, 98, p. 879-884
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

19. **AUTHORS:** P. Haro-González, Marco Bettinelli, N.E. Capuj, F. Lahoz, I. R. Martín, E. Cavalli, S. González-Pérez
TITLE: OPTICAL GAIN IN Er³⁺-DOPED TRANSPARENT LuVO₄ CRYSTAL AT 850 nm
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 32 (10), p. 475-478
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

20. **AUTHORS:** P. Haro-González, I. R. Martín, L. L. Martin, D. Kowalska and J. M. Caceres
TITLE: CRYSTALLIZATION EFFECT ON Tm³⁺-Yb³⁺ CODOPED SBN GLASS CERAMICS
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 32 (10), p. 1385-1388
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

21. **AUTHORS:** P. Haro-González, I. R. Martín, N.E. Capuj, F. Lahoz
TITLE: OPTICAL AMPLIFICATION BY UPCONVERSION IN Tm-Yb FLUOROINDATE GLASS
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 32 (10), p. 1349-1351
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

22. *AUTHORS*: P. Haro-González, L. L. Martín, S. González-Pérez and I. R. Martín
TITLE: FORMATION OF Nd³⁺ DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE NANOCRYSTALS BY TWO DIFFERENT METHODS
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 32 (10), p. 1389-1392
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

23. *AUTHORS*: P. Haro-González, I.R. Martín, Alberto Hernandez Creus
TITLE: NANOCRYSTALS DISTRIBUTION INSIDE THE WRITING LINES IN A GLASS MATRIX USING ARGON LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICS EXPRESS, 18 (2), p. 582-590
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: 3rd position in OPTICS category, Journal impact factor, 3.27, First quartile.

24. *AUTHORS*: D. Kowalska, P. Haro-González, I. R. Martín and J. M. Cáceres
TITLE: ANALYSIS OF THE OPTICAL PROPERTIES OF ER³⁺ DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE NANOCRYSTALS USING TIME RESOLVED LASER SPECTROSCOPY
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS A, 99, p. 771-776
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

25. *AUTHORS*: P. Haro-González, I. R. Martín, F. Lahoz and N.E. Capuj
TITLE: OPTICAL GAIN BY UPCONVERSION IN Tm-Yb OXYFLUORIDE GLASS CERAMIC
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS B: LASER AND OPTICS, 10.1007/s00340-010-4283-4
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: Journal impact factor, 1.99, First quartile in OPTICS category

26. *AUTHORS*: P. Haro-González, L. L. Martín, I. R. Martín, G. Grazyna Dominiak-Dzik and W. Ryba-Romanowski
TITLE: PUMP AND PROBE MEASUREMENTS OF OPTICAL AMPLIFICATION AT 584 nm IN DYSPROSIUM DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTAL
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 33, p. 196-199
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

27. *AUTHORS*: L. L. Martín, P. Haro-González, I. R. Martín, D. Puerto, J. Solís, J. M. Cáceres, N.E. Capuj
TITLE: LOCAL DEVITRIFICATION OF Dy³⁺ DOPED Ba₂TiSi₂O₈ GLASS BY LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIALS, 33, p. 186-190
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

28. *AUTHORS*: S. González-Pérez, I. R. Martín, D. Jaque, P. Haro-González and N. Capuj
TITLE: CONTROL OF THE LOCAL DEVITRIFICATION ON OXYFLUORIDE GLASS DOPED WITH Er³⁺ IONS UNDER DIODE LASER IRRADIATION
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL APPLIED PHYSIC, 108, p. 103103
DATE OF PUBLICATION: 2010
MOST OUTSTANDING ASPECTS: Journal impact factor, 2.07, First quartile in APPLIED PHYSICS category

29. *AUTHORS*: P. Haro-González, I.R. Martín, Alberto Hernández Creus
TITLE: NANOCRYSTALS FORMATION ON Ho³⁺ DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE GLASS
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL OF LUMINESCENCE, 131, p. 657-661
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS: First quartile in OPTICS category

30. *AUTHORS*: P. Haro-González, I.R. Martín, L.L. Martín, Sergio F. León-Luis, C. Pérez-Rodríguez and V. Lavín
TITLE: CHARACTERIZATION OF Er³⁺ AND Nd³⁺ DOPED STRONTIUM BARIUM NIOBATE GLASS CERAMIC AS TEMPERATURE SENSOR
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIAL, 33, p. 742-745
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

31. *AUTHORS*: L. L. Martín, P. Haro-González and I. R. Martín
TITLE: OPTICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT Dy³⁺ DOPED Ba₂TiSi₂O₈ GLASS-CERAMIC
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICAL MATERIAL, 33, p. 738-741
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

32. *AUTHORS*: P. Haro-González, L. L. Martín, I. R. Martín, M. Berkowski and W. Ryba-Romanowski
TITLE: OPTICAL AMPLIFICATION PROPERTIES OF Dy³⁺ DOPED SINGLE CRYSTALS
JOURNAL/BOOK TITLE: APPLIED PHYSICS B: LASER AND OPTICS, 10.1007/s00340-011-4378-6
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS: Journal impact factor, 1.99, First quartile in OPTICS category

33. *AUTHORS*: L. L. Martín, P. Haro-González, I. R. Martín, D. Navarro-Urrios, D. Alonso, C. Pérez-Rodríguez, D. Jaque, N. E. Capuj
TITLE: WHISPERING GALLERY MODES IN GLASS MICROSPHERE: OPTIMIZATION OF PUMPING IN A MODIFIED CONFOCAL MICROSCOPE
JOURNAL/BOOK TITLE: OPTICS LETTER, 36 (5), p. 615-617
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS: 6th position in OPTICS category, Journal impact factor, 3.06, First quartile

34. *AUTHORS*: P. Haro-González, S F Leon-Luis, S. González-Pérez, I.R. Martín
TITLE: ANALYSIS OF Er³⁺ AND Ho³⁺ CODOPED FLUOROINDATE GLASSES AS WIDE RANGE TEMPERATURE SENSOR
JOURNAL/BOOK TITLE: MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 10.1016/j.materresbull.2011.03.010
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS:

35. *AUTHORS*: F. Lahoz, N.E. Capuj, P. Haro-González, I.R. Martín, C. Pérez-Rodríguez, J.M. Cáceres
TITLE: STIMULATED EMISSION IN THE RED, GREEN AND BLUE IN A NANOSTRUCTURED GLASS-CERAMICS
JOURNAL/BOOK TITLE: JOURNAL APPLIED PHYSIC, 109, p. 043102
DATE OF PUBLICATION: 2011
MOST OUTSTANDING ASPECTS: Journal impact factor, 2.07, First quartile in APPLIED PHYSICS category
