

**Trabajo de Fin de Grado:
Aplicaciones de microesferas transparentes en
sensores de temperatura y presión**

**Autor:
Pablo Estévez Alonso**

**Tutores:
Inocencio Rafael Martín Benenzuela
Susana Ríos Rodríguez**

14 septiembre 2020



Índice

1. Resumen	4
2. Introducción	6
3. Objetivo de este trabajo	9
4. Fundamentos teóricos	10
4.1. Iones de tierras raras: neodimio	10
4.2. <i>Whispering Gallery Modes</i> (WGM)	11
4.3. Relación de intensidades de fluorescencia (Fluorescence Intensity Ratio, FIR)	17
5. Metodología	21
5.1. Producción de microesferas 1 % dopadas de Nd ³⁺ con la matriz de vidrio TGC-2 (vidrio oxifluorado)	21
5.2. Desplazamiento de las resonancias WGM y el cálculo experimental del FIR con la potencia del láser	22
5.3. Calibración del FIR con la temperatura	24
5.4. Medida de los efectos del vacío (presión hidrostática)	25
6. Resultados y discusión	27
6.1. Emisión espectral de la microesfera	27
6.2. La microesfera como sensor de temperatura	28
6.3. La microesfera como sensor de presión	33

7. Conclusiones	35
8. Bibliografía	38

1. Resumen

The results of this study are focused on analyzing the changes of certain phenomena that occur in a transparent microsphere of oxyfluoride glass doped with neodymium with the temperature and pressure to find out if it is possible to develop sensors of both magnitudes.

In recent years, several studies have been carried out on different new materials to exploit their particular properties. Such is the case of materials doped with rare earths, whose optical and magnetic properties make them very useful in fields such as medicine or condensed matter physics. But for the case at hand, the interest of this study lies in the viability of transparent neodymium-ion-doped oxyfluoride glass microspheres for the creation of optical temperature and pressure sensors.

For such purpose, two phenomena were studied: the displacement of the Whispering Gallery Modes (WGM) peaks and the variation of the intensities of thermally coupled levels through the relationship between fluorescence intensities (FIR):

-WGM is a phenomenon of resonance of electromagnetic radiation within a cavity by multiple internal reflections within the cavity, in this case, the microsphere. As this phenomenon depends on the geometry and the difference of refractive index between the material and the environment, a change in the refractive index and/or the size of the microsphere modifies the wavelengths of the WGM resonances, a fact that can be used to study how a change in the environment affects the material.

-On the other hand, the FIR technique consists in calculate the temperature of a material by using the thermal coupling between two populations of two excited levels that can be very close energetically. This last case is interesting because the ratio for the intensity of both populations would depend exclusively on the temperature of the system that has those two levels through Boltzmann's function. This technique only needs the emission of two energy levels, then it is independent of the geometry used to observe them.

The uncertainty of these parameters and the relative sensitivity are used to evaluate the quality of the microspheres as temperature and pressure sensors.

Los resultados de este trabajo están enfocados en analizar los cambios de unos determinados fenómenos que suceden en una microesfera transparente de vidrio oxifluorado dopado con neodimio con la temperatura y la presión para averiguar si es posible el desarrollo de sensores de ambas magnitudes.

En los últimos años se han estudiado las propiedades de nuevos materiales con el objetivo de determinar sus posibles aplicaciones. Es el caso de los materiales dopados con tierras raras, cuyas propiedades ópticas y magnéticas los hacen muy atractivos para diversos campos desde la medicina hasta la física de la materia condensada. El interés de este trabajo es el estudio de la viabilidad de microesferas transparentes de vidrio oxifluoradas dopadas de iones de neodimio para su uso como sensores ópticos de temperatura y presión.

Para llevar a cabo este trabajo, se estudiaron dos fenómenos: el desplazamiento de los picos Whispering Gallery Mode (WGM) y la variación de las intensidades de niveles térmicamente acoplados mediante la relación entre intensidades de fluorescencia (FIR):

-El WGM es un fenómeno de resonancia de la radiación electromagnética dentro de una cavidad al producirse múltiples reflexiones internas dentro la misma, en este caso, la microesfera. Como este fenómeno depende de la geometría y de la diferencia de índice de refracción entre el material y el entorno, un cambio en el índice de refracción y/o el tamaño de la microesfera modifica las longitudes de onda de las resonancias WGM, hecho que se puede aprovechar para estudiar como un cambio en el entorno afecta al material.

-Por otro lado, la técnica FIR consiste en hallar la temperatura de un material usando el acoplamiento térmico entre dos poblaciones de dos niveles excitados que pueden estar energéticamente muy cercanos. Este último caso resulta interesante porque la razón de la intensidad de ambas poblaciones dependería exclusivamente de la temperatura del sistema que tenga esos dos niveles mediante la función de Boltzmann. Esta técnica solo necesita la emisión de dos niveles energéticos, luego es independiente de la geometría que se use para observarlos.

Se usaron la incertidumbre en las mismas y la sensibilidad relativa para evaluar la calidad de las microesferas como sensores de temperatura y presión.

2. Introducción

This part contextualizes the study to be carried out, first, naming the industrial and pharmaceutical applications of the microspheres, then introducing some concepts about oxyfluoride glasses (precedents and properties) and, finally, describing the fundamental aspects of WGM resonances and FIR.

En esta parte, se contextualiza el estudio que se va a realizar, primero, nombrando las aplicaciones industriales y farmacéuticas de las microesferas, luego, introduciendo algunas concepciones sobre los vidrios oxifluorados (precedentes y propiedades) y, por último, describiendo los aspecto fundamentales de las resonancias WGM y el FIR.

Las microesferas, tal y como dice su nombre, son esferas de radio que van de unos cientos a pocos micrómetros que pueden tener distintas composiciones según la finalidad para la cual se vayan a usar. Si son microesferas de vidrio, se podrán utilizar para la limpieza de superficies metálicas [1], destacar las marcas en el pavimentos [2] o como antideslizantes en pinturas [3]. Si están hechas de nutrientes o medicamentos, en términos generales, serán destinadas para un uso farmacológico y medicinal [4]. Estas pueden fabricarse de cualquier tipo del mismo, incluido el vidrio oxifluorado, del cual estarán hechas las microesferas de este estudio.

Antes de exponer las propiedades del vidrio oxifluorado que interesan, se dará una mención a los precedentes del mismo. Los vidrios fluorados fueron las primeras estructuras amorfas en usarse para estudiar los mecanismos de formación de vidrios y los principios holísticos que rigen la estructura de los materiales amorfos. Sin embargo, se ha documentado que al añadir ciertos óxidos a las estructuras fluora-
das, estas adquieren una mayor estabilidad vítrea, pues aumenta la tasa de cristalización y la conectividad del sistema. Este hecho resulta interesante desde el punto de vista óptico porque permite experimentar en el rango ultravioleta y con láseres [5].

Luego, como los vidrios oxifluorados tienen una relativa baja energía de fonones por la presencia de óxidos y una estabilidad química y mecánica por los fluo-

ruos, este material es adecuado para ser dopado, en concreto, con tierras raras. La concentración de tierras raras en este tipo de vidrios puede alcanzar el 30 %. Además se ha observado que este dopaje aumenta la estabilidad térmica, es decir, la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea y de cristalización [5]. Las propiedades ópticas de los vidrios oxifluorados dopados de tierras raras vienen dadas por las interacciones electrónicas dentro de la subcapa $4f$ de los iones de tierras raras, ya que no se dan efectos de campo cristalino y estos iones constituyen centros activos de luminiscencia dentro del material [5].

Con microesferas de vidrio oxifluorado dopado de tierras raras se podrían estudiar dos magnitudes que cambian con la temperatura y la presión que son el desplazamiento de las resonancias WGM y el FIR. Del estudio de estas magnitudes se podría concluir si estos materiales servirían como sensores de temperatura y presión.

Las resonancias WGM se producen dentro de cavidades dieléctricas por atrapamiento de la radiación electromagnética por continuas reflexiones internas en las paredes de la cavidad. Para que se produzcan tales reflexiones internas es imprescindible que el contraste entre el índice de refracción del material y el entorno sea alto. Pero esta condición si bien es necesaria, no es suficiente; las resonancias WGM también dependen de la geometría del material. Es más, se ha constatado que a alto contraste de índices de refracción y radio de curvatura de unos pocos órdenes por encima de la longitud de onda de la radiación, la calidad de las resonancias WGM solo dependen de la atenuación y la dispersión por imperfecciones [7]. Como las resonancias WGM dependen en gran medida del índice de refracción del material y del radio de la microesfera y como éstas a su vez, como se verá más adelante, dependen de la temperatura y de la presión a las que está sometido el material mediante dilataciones/contracciones, excitación de fonones y modificación de las posiciones en el sólido, entonces, las resonancias WGM pueden usarse para medir temperatura y presión.

El FIR es una magnitud de uso común en muchos sensores ópticos de temperatura, ya que esta magnitud da una medida directa de la temperatura. Si el FIR es de dos emisiones procedentes de dos niveles energéticos acoplados térmicamente entre ellos y muy cerca energéticamente entre sí, este FIR tiene una dependencia con la temperatura que sigue la función de Boltzmann. También como se puede ver en la bibliografía, la amplia mayoría de los sensores ópticos de temperatura basados en FIR se construyen a partir de dopados de tierras raras, ya que estos ele-

mentos suelen tener niveles energéticos térmicamente acoplados y cercanos entre sí [6]. Con lo cual, un material como un vidrio oxifluorado dopado de tierras raras es un candidato adecuado para utilizar el FIR para medir, al menos, temperatura. El problema de usar esta técnica para medir presión, es que como, se puede comprobar en la bibliografía, apenas tiene una sensibilidad significativa con la misma y es debida, en todo caso, a un efecto indirecto sobre la temperatura del material mediante la alteración de la conductividad del entorno.

3. Objetivo de este trabajo

In this work, attention was focused on the displacements of the WGM resonances and the variation of the FIR with temperature and pressure in order to know how viable it is to make optical sensors with oxifluoride neodymium-doped glass microspheres.

En este trabajo se centró la atención en los desplazamientos de las resonancias WGM y la variación del FIR con la temperatura y la presión para saber cuánto de viable es hacer sensores ópticos con microesferas de vidrio oxifluorado dopados de neodimio.

Este estudio se llevó a cabo mediante la realización de las siguientes tareas:

- Observar la banda de emisión mediante la excitación con un láser de 532 nm.
- Detectar las resonancias WGM en una microesfera de vidrio oxifluorado dopado de neodimio.
- Caracterizar la dependencia de los desplazamientos de los picos WGM del espectro con la potencia del láser.
- Caracterizar la dependencia del FIR con la potencia del láser.
- Estudiar el efecto de termalización en la muestra original de vidrio oxifluorado dopado de neodimio usando la técnica FIR.
- Caracterizar la dependencia de los desplazamientos de los picos WGM del espectro con diferentes grados de vacío.
- Caracterizar la dependencia del FIR con diferentes grados de vacío.

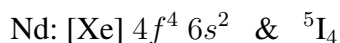
4. Fundamentos teóricos

To be able to work with relative ease in this study, it is essential to handle well the theoretical foundations of the WGM and the FIR technique and what dependence these have on temperature and pressure, apart from knowing how sensitive these two phenomena are to thermodynamic variables and the uncertainty of these if measured with those. Before starting, some electronic properties of neodymium will be exposed in order to understand its spectrum.

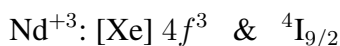
Para poder trabajar con relativa soltura en este estudio, resulta imprescindible manejar bien los fundamentos teóricos del WGM y la técnica FIR y qué dependencia tienen estas con la temperatura y la presión, aparte de saber cuánto de sensible son estos dos fenómenos a las variables termodinámicas y la incertidumbre de estas si se miden con aquellos. Antes de comenzar, se expondrán algunas propiedades electrónicas del neodimio para comprender su espectro.

4.1. Iones de tierras raras: neodimio

Como se ha comentado brevemente en la sección de Introducción, las tierras raras varían sus propiedades ópticas y magnéticas en función de los estados electrónicos de la subcapa $4f$ [5]. Para el caso del neodimio, su configuración electrónica y estado fundamental son las siguientes [9]:



Sin embargo, como solamente puede doparse la microesfera oxifluorada con sales de neodimio, resulta más interesante conocer la configuración electrónica y el estado fundamental del ión neodimio [17]:



Las interacciones electrónicas, que se traducen en transiciones internas electrónicas entre estados de la subcapa $4f$, se debilitan en un sólido por la mezcla de estados $4f$ y otras subcapas. Con lo cual, el tiempo de vida de estas transiciones

$4f$ se reducen al orden de micro- o milisegundos, por lo que las líneas de absorción y emisión se volverán finas y prácticamente no habrá desplazamiento Stokes. También debido al apantallamiento de los ligandos, los iones de neodimio tienen carácter de iones libres y, por lo tanto, los mecanismos de decaimiento no radiativo no serán frecuentes. Esto implica que la microesfera tendrá una alta eficiencia radiativa al predominar precisamente los mecanismos de decaimiento radiativo dentro de los estados electrónicos del ión neodimio [10].

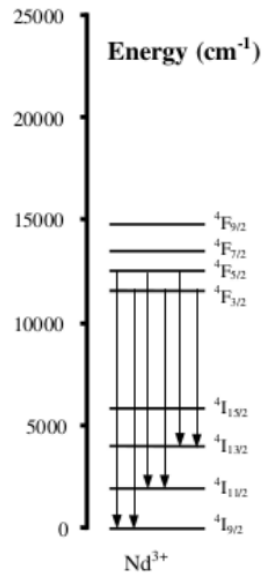


Figura 1: Diagrama de Dieke de las transiciones electrónicas. Se señalan los decaimientos posibles del ión neodimio mediante emisión de fotones [17].

4.2. *Whispering Gallery Modes (WGM)*

Como se ha presentado en la Introducción, los WGM son un caso particular de resonancia electromagnética en el interior de un material; se trata de un circuito circular de luz que se produce por múltiples reflexiones internas dentro del material, con lo cual lo que se tiene es una onda estacionaria [7]. Este WGM se puede presentar en distintos órdenes dentro del material y su espectro viene determinado por la geometría y la composición del resonador. Sin embargo, dado la gran cantidad de estructuras que producen WGMs, no se puede encontrar una

solución analítica general, aunque hay un número reducido de métodos analíticos para resonadores de alta simetría como los cilíndricos (fibras ópticas) o esféricos (microesferas). Luego, las resonancias de un resonador esférico para una sola frecuencia ω_0 pueden ser encontradas mediante la determinación de las raíces de los denominadores de los coeficientes de dispersión, es decir, mediante la resolución de la ecuación trascendental [12]:

$$\frac{[n_h x y_l(n_h x)]'}{y_l(n_h x)} = N \frac{[n_r x j_l(n_r x)]'}{j_l(n_r x)} \quad (1)$$

donde $j_l(x)$ y $y_l(x)$ son las funciones esféricas de Bessel de primera y segunda especie, $x = n_h \omega_0 R/c$ es la variable conocida como parámetro de forma, $n_r(n_h)$ es el índice de refracción del resonador en función del índice de refracción del ambiente, c es la velocidad de la luz, N es una constante que se definirá más adelante y R es el radio del resonador. De las soluciones de (1), emergen de forma natural familias de modos indexados por tres índices: para el conjunto de modos azimutal y radial se tienen los índices m y s , mientras que el índice $l = -|m|, -|m| + 1, \dots, |m|$ denota el orden polar de los modos. Los WGMs correspondientes a este estudio tienen modos de orden radial bajo y orden azimutal y polar altos, del orden $\sim nx$, siendo $n = n_r/n_h$. Desde el punto de vista de la óptica geométrica, estos modos corresponden con los rayos que inciden de forma casi tangencial sobre la superficie interna del resonador, sometiéndose estos mismos a múltiples reflexiones internas. Aparte de los índices, los WGMs se distinguen también por su polarización y el parámetro que se usa para tal distinción es N : si $N = 1$, es polarización eléctrica transversal (TE) y si $N = n_h^2/n_r^2$ es polarización magnética transversal (TM), siendo tanto el vector campo eléctrico como magnético tangenciales a la superficie del resonador, este siendo isotrópico (que, en términos generales, será la aproximación que se utilice para cualquier resonador óptico salvo se indique lo contrario) [12].

Sin embargo, cada WGM ocurre a una frecuencia discreta determinada con su correspondiente ancho de banda. Esto implica que realmente no es posible encontrar una solución analítica exacta de (1) si hay que buscar dichas frecuencias, con lo cual hay que recurrir a métodos numéricos o aproximaciones analíticas como la de Lam, que establece que los WGMs que ocurren a las frecuencias de resonancia ω_0 que satisfacen [12]:

$$nx \approx \nu + \frac{\alpha_s \nu^{1/3}}{2^{1/3}} - \frac{P}{(n^2 - 1)^{1/2}} + \frac{3}{10} \frac{\alpha_s^2}{2^{2/3} \nu^{1/3}} - \frac{P(n^2 - 2P/3)}{(n^2 - 1)^{3/2}} \frac{\alpha_s}{2^{1/3} \nu^{2/3}} + \dots \quad (2)$$

Notar que esta aproximación se aplica solo a los resonadores esféricos. $\nu = l + 1/2$, α_s son las raíces de la función de Airy $Ai(-z) = 0$ y $P = n$ si es TE o $P = 1/n$ si es TM. Teniendo en cuenta que los WGMs que se consideran tienen un orden polar de $\sim nx$, se puede sacar una aproximación a primer orden de (2), que da la dependencia de la longitud de onda de resonancia con el índice polar, el índice de refracción del resonador y la longitud de la circunferencia en la que se produzcan las múltiples reflexiones internas. Así pues,

$$nx \approx l \Rightarrow \frac{n_r \omega_0 R}{c} \approx l \Rightarrow 2\pi R n_r \frac{\nu_0}{c} \approx l \Rightarrow L n_r \approx l \lambda_0 \quad (3)$$

La ecuación (3) es la condición para interferencia constructiva de la onda estacionaria atrapada en la circunferencia del resonador. Pero esta ecuación pierde la dependencia de la longitud de onda de resonancia con el índice de refracción del ambiente que rodea al resonador, lo que limita algunas predicciones para unos escenarios concretos [12].

El primer paso en el diseño de un sensor óptico basado en WGMs es la elección del material de las microesferas, pues las variaciones de temperatura producen cambios en el índice de refracción y provocan expansiones/contracciones en el resonador [12]. Esto es,

$$\frac{d\lambda_0}{dT} = \frac{2\pi}{l} \left(n_r \frac{dR}{dT} + R \frac{dn_r}{dT} \right) \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que,

$$\frac{2\pi}{l} = \frac{\lambda_0}{R n_r} \quad (5)$$

Entonces,

$$\frac{d\lambda_0}{dT} = \lambda_0 \left(\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} + \frac{1}{n_r} \frac{dn_r}{dT} \right) \quad (6)$$

Por tanto, los parámetros clave en el diseño son: el coeficiente termoóptico ($\beta = n_r^{-1} dn_r/dT$) y el de expansión térmica ($\alpha = R^{-1} dR/dT$). Haciendo una aproximación a primer orden, se puede dilucidar como se desplazan las longitudes de resonancia con la temperatura:

$$\Delta\lambda_0 = (\alpha + \beta)\lambda_0\Delta T \quad (7)$$

Como se ve, la pendiente del desplazamiento cambia con la longitud de onda; a mayor longitud de onda, más grande es el desplazamiento con la temperatura [13],

[14]. Aparte, materiales con unos altos α y β , resultarán en un mayor desplazamiento de las resonancias y se podrá mejorar la precisión en las medidas de la temperatura. Sin embargo, típicamente el coeficiente de expansión térmica es un orden de magnitud menor que el coeficiente termoóptico, por lo que este último determina la elección de un material u otro. Por otro lado, existen efectos que no se consideran en esta formulación como los térmicos (debidos al calentamiento del resonador durante la excitación del WGM) o las perturbaciones de cavidad (debidas a la potencia del haz) [12].

Según la propagación de errores, la incertidumbre en la temperatura que se obtiene con el WGM es:

$$\delta T = \frac{dT}{d\lambda_0} \delta \lambda_0 \quad (8)$$

Sin embargo, es preferible poner esta incertidumbre en función de la sensibilidad relativa que se define para este caso como:

$$S_{WGM}^{(T)} = \frac{1}{\lambda_0} \frac{d\lambda_0}{dT} \quad (9)$$

Que sustituyendo (6) en (9), se tiene que:

$$S_{WGM}^{(T)} = \alpha + \beta \quad (10)$$

Es decir, como ya se había comentado anteriormente, la precisión en la temperatura aumenta con ambos coeficientes, pues mejora la precisión de la temperatura vía a aumento del desplazamiento con la temperatura y ello se manifiesta en una alta sensibilidad relativa del material (el material es más sensible a los cambios de temperatura). Luego, la incertidumbre en la temperatura queda:

$$\delta T = \frac{\delta \lambda_0}{\lambda_0 S_{WGM}^{(T)}} \Rightarrow \delta T = \frac{\delta \lambda_0}{\lambda_0 (\alpha + \beta)} \quad (11)$$

En efecto, un aumento en la sensibilidad relativa (o en los coeficientes) del material y una longitud de onda resonante alta, disminuye directamente la incertidumbre en la temperatura. Pero, aún así, para poder reducir aún más la incertidumbre en la temperatura, hay que reducir la incertidumbre en la longitud de onda resonante, de la cual es directamente proporcional. Para ello, el equipo de instrumentación que se use tiene que resolver todo lo que pueda las longitudes de onda resonantes [14]. Notar que (11) precisamente es (7), ya que este último no es más

que una aproximación lineal de la ecuación diferencial (6), cuyas soluciones son del tipo:

$$\lambda_0 = C e^{\int \alpha dT + \int \beta dT} \quad (12)$$

Aparecerán claramente efectos no lineales a grandes rangos de temperatura, ya no solo por la propia naturaleza del fenómeno, sino porque ni α ni β son constantes con la temperatura, aparte de otros efectos que no se han considerado, porque hay que recordar que (3) es una aproximación lineal de (2).

Los efectos de la presión, que se estudiarán a continuación, están deducidos de la referencia [15], que parte del mismo principio de la presión hidrostática ejercida sobre una microesfera, aunque en su caso es sobre una esfera hueca de PMMA. Hay que tener en cuenta que el análisis previo de estrés al que está sometido la esfera es genérico y puede extrapolarse con tan solo considerar que no hay hueco (diámetro interno nulo). Por lo tanto, la microesfera está sometida a una presión externa P . Debido a la simetría de la geometría esférica y la distribución del estrés, no existe estrés o presión de cizalladura (la presión se ejerce de manera uniforme sobre toda la superficie). Con lo cual, solo habrán desplazamientos en la dirección radial. Bajo estas condiciones, las ecuaciones de elasticidad en coordenadas esféricas dan lugar a las siguientes soluciones para las distribuciones principales de estrés en la componente radial r , tangencial θ y polar ϕ [15]:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = -P \quad (13)$$

Luego, el desplazamiento radial para cualquier punto dentro de la microesfera es:

$$u(r) = -\frac{Pr}{2G} \frac{1-2\nu}{1+\nu} \quad (14)$$

donde G es el módulo de cizalladura y ν es el coeficiente de Poisson del material de la microesfera. Con lo cual, la variación relativa del radio de curvatura es:

$$\frac{u(R)}{R} = \frac{dR}{R} = -\frac{P}{2G} \frac{1-2\nu}{1+\nu} \quad (15)$$

Para hallar la variación en el índice de refracción debido a un estrés mecánico se usan las ecuaciones de Neumann-Maxwell:

$$n_r = n_{0r} + C_1 \sigma_{rr} + C_2 (\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}) \quad (16)$$

$$n_\theta = n_{0\theta} + C_1 \sigma_{\theta\theta} + C_2 (\sigma_{\phi\phi} + \sigma_{rr}) \quad (17)$$

$$n_\phi = n_{0\phi} + C_1 \sigma_{\phi\phi} + C_2 (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \quad (18)$$

Como todas las distribuciones principales de estrés son iguales, entonces,

$$n_i = n_{0i} - P(C_1 + 2C_2) \quad (19)$$

donde n_i es el índice de refracción en la dirección de estrés i , n_{0i} es el índice de refracción en el estado de reposo en la dirección i y C_1 y C_2 son las constantes elastoópticas. Como la microesfera es un sólido isótropo, las constantes elastoópticas son iguales [16] y $C_1 = C_2 = C$, con lo cual,

$$n_i = n_{0i} - 3CP \quad (20)$$

Ahora se calcula la desviación relativa del índice de refracción:

$$\frac{dn_r}{n_r} = -\frac{3CP}{n_r} \quad (21)$$

Teniendo las variaciones relativas del radio de curvatura y el índice de refracción, solo queda hallar la variación relativa de la longitud de onda. Para ello, simplemente se diferencia (3), se aplica (5) y se obtiene:

$$\frac{d\lambda_0}{\lambda_0} = \frac{dR}{R} + \frac{dn_r}{n_r} = -P \left(\frac{1}{2G} \frac{1-2\nu}{1+\nu} + \frac{3C}{n_r} \right) \quad (22)$$

Con lo cual, el desplazamiento de las resonancias WGM con la presión es:

$$\Delta\lambda_0 = -\lambda_0 P \left(\frac{1}{2G} \frac{1-2\nu}{1+\nu} + \frac{3C}{n_r} \right) \quad (23)$$

Notar que esta ecuación es también una aproximación lineal, puesto que lo único que se ha hecho ha sido tomar diferencias finitas del índice de refracción y del radio de curvatura y, por lo tanto, a grandes rangos de presión, pueden aparecer efectos no lineales tanto por la propia naturaleza del fenómeno (es otra exponencial como la anterior) como por que las constantes realmente no se mantengan constantes.

La incertidumbre en la presión se define de forma análoga a (8):

$$\delta P = \frac{dP}{d\lambda_0} \delta\lambda_0 \quad (24)$$

Y la sensibilidad relativa como (9):

$$S_{WGM}^{(P)} = \frac{1}{\lambda_0} \frac{d\lambda_0}{dP} \quad (25)$$

Luego,

$$S_{WGM}^{(P)} = \frac{1}{2G} \frac{1-2\nu}{1+\nu} + \frac{3C}{n_r} \quad (26)$$

$$\delta P = \frac{\delta \lambda_0}{\lambda_0 S_{WGM}^{(P)}} = \frac{\delta \lambda_0}{\lambda_0 \left(\frac{1}{2G} \frac{1-2\nu}{1+\nu} + \frac{3C}{n_r} \right)} \quad (27)$$

Como se ve hay tres parámetros que modifican la sensibilidad que son G (el módulo de cizalladura), el coeficiente de Poisson ν y C (el coeficiente elastoóptico o los coeficientes elastoópticos si $C_1 \neq C_2 \neq C$). El índice de refracción en reposo n_r no sirve para modificar la sensibilidad, ya que tiene que ser lo suficientemente alto para que se produzcan reflexiones internas de los rayos de luz (pues de lo contrario no se tendría WGM), con lo que nunca bajaría de 1 (que es el valor mínimo posible, es el vacío). Por lo tanto, para aumentar la sensibilidad del desplazamiento de las resonancias WGM para el vacío se necesita que el material tenga el módulo de cizalladura lo más pequeño posible, el coeficiente de Poisson cerca de 0 y el coeficiente elastoóptico lo más alto posible. Esto tiene sentido, ya que el módulo de cizalladura y el coeficiente de Poisson muestran como de fácil es deformar un material en determinadas direcciones; si G es muy alto y/o ν es 0.5, con una pequeña fuerza basta para deformar el material, hecho que no interesa si lo que se quiere es ver como la presión afecta a la dilatación/contracción del material como es este caso, y el coeficiente elastoóptico da cuenta de como afecta una tensión externa al índice de refracción del material, luego a alto coeficiente elastoóptico, alto será la variación en el índice de refracción. Añadir que, como en el caso de la temperatura, no solo una alta sensibilidad reduce la incertidumbre, sino también una longitud de onda resonante alta la reduce.

4.3. Relación de intensidades de fluorescencia (Fluorescence Intensity Ratio, FIR)

La intensidad de fluorescencia de un nivel de energía determinado en un material dopado de iones depende de la composición del material, del nivel de energía que se excita, las dimensiones y el método de excitación. Mediante la intensidad de fluorescencia puede inferirse la temperatura de dicho material, pero las pérdidas por transmisiones energéticas pueden interpretarse incorrectamente como cambios de temperatura. Para evitar este hecho, se puede optar por medir las

intensidades de dos niveles energéticos distintos con dependencias en temperatura distintas y luego calcular su razón, es la relación de intensidades de fluorescencia (FIR); esta cantidad es independiente de las pérdidas y fluctuaciones en la intensidad de excitación [17].

Un caso especial de técnica FIR es aquella que involucra las intensidades de fluorescencia de dos niveles energéticamente muy cercanos para medir la temperatura. Para niveles energéticos separados del orden de la energía térmica (unos 200 cm^{-1}) se puede tener una ocupación térmica de los niveles por encima del estado fundamental o un estado excitado metaestable. Puede demostrarse que la población relativa de dichos niveles acoplados térmicamente siguen una distribución de Boltzmann (es decir, que este sistema es de cuasiequilibrio). Si las intensidades emitidas son proporcionales a la población de cada nivel energético, entonces la FIR de los dos niveles energéticos acoplados térmicamente es:

$$FIR = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = B e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (28)$$

N_i , I_{ij} , g_i , σ_{ij} , ω_{ij} son, respectivamente, la población de iones, la intensidad de fluorescencia, la degeneración, la sección eficaz de emisión y la frecuencia angular de las transiciones fluorescentes desde los niveles energéticos termalizados más alto ($i = 2$) y más bajo ($i = 1$) a un nivel terminal j ; ΔE es la diferencia de energía entre los dos niveles unidos térmicamente, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta [17].

Las ventajas del uso de niveles térmicamente acoplados para el FIR sobre los niveles no acoplados son las siguientes:

- El comportamiento del FIR en niveles térmicamente acoplados es más fácil de predecir, debido a su relativa sencillez teórica [17].
- La población individual de cada nivel acoplado térmicamente es proporcional a la población total. Por eso, cualquier cambio en la población total debida a la variación en la potencia de excitación, afectará de la misma manera a los dos niveles individuales. Esto ayuda a reducir la dependencia de la técnica de medida con la potencia de excitación, necesario para darle estabilidad al sensor [17].
- Que los niveles energéticos estén muy cerca, implica que las longitudes de onda de fluorescencia también lo estarán, luego esto significa que se reducirá la depen-

dencia con los efectos de longitud de onda [17].

La relación definida en la ecuación (28) puede sufrir una desviación de la distribución de Boltzmann debido a varios efectos que incluyen el solapamiento entre los dos picos de fluorescencia de los niveles energéticos acoplados térmicamente y la luz parásita proveniente de otras fuentes de excitación u otros niveles energéticos. Para ambos casos, la forma en la que se comporta el FIR es similar, siendo del tipo:

$$FIR = a \cdot B e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + b \quad (29)$$

donde a y b las constantes que contemplan los efectos nombrados [17].

Como ya se ha comentado, con la técnica FIR se puede inferir directamente la temperatura del material, por lo que puede utilizarse como sensor de temperatura. Pero para saber como de sensible es esta técnica, se necesita conocer la incertidumbre en la temperatura y la sensibilidad relativa, que para este caso son:

$$S_{FIR}^{(T)} = \frac{1}{FIR} \frac{dFIR}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (30)$$

$$\delta T = \frac{dT}{dFIR} \delta FIR = \frac{\delta FIR}{FIR S_{FIR}^{(T)}} = \frac{kT^2}{B \Delta E} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \delta FIR \quad (31)$$

Todo está referido a la distribución de Boltzmann referida en la ecuación (28), es decir, con $b = 0$ y $a = 1$. Como puede observarse, para aumentar la sensibilidad hay que tener una diferencia energética lo más grande posible y escoger temperaturas lo más bajas posibles. El problema está en que una diferencia energética grande puede imposibilitar el acoplamiento térmico entre niveles, con lo cual ya no se estaría ante una distribución de Boltzmann, aparte de que a medida que se hace más grande la diferencia energética, más efectos van apareciendo y cambia el comportamiento del FIR [17]. Si ahora se analiza la incertidumbre en la temperatura, queda patente que realmente no se puede tener una diferencia energética muy grande ni escoger unas muy bajas temperatura; en este caso, una alta sensibilidad no garantiza una baja incertidumbre, pues si el ancho energético es muy alto y/o la temperatura muy baja, lo que se tiene es una incertidumbre en la temperatura muy alta y una sensibilidad también alta. Lo único que puede reducir por completo la incertidumbre es $B = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}}$, la amplitud de la función de Boltzmann; cuanto más alto es B , menos incertidumbre habrá sobre la temperatura.

Muchas de las técnicas diseñadas para medir la temperatura mediante FIR tienen sensibilidad a los cambios en presión. Por eso, cualquier cambio en la presión aplicada puede interpretarse incorrectamente como un cambio en la temperatura. Luego, debido a que el sensor de temperatura puede emplearse en ambientes donde hay continuos cambios de presión, hay que averiguar cuánto afectan al dispositivo estos cambios. Los resultados de las investigaciones realizadas muestran que la sensibilidad cruzada de la dependencia en temperatura y presión de la FIR es aproximadamente un orden de magnitud menor que la de cualquier otro método de medida de temperatura, incluso anulándose dicha dependencia cruzada en algunos casos reportados, lo que sugiere que la técnica FIR virtualmente es independiente de la presión aplicada [17].

5. Metodología

This part of the work describes, firstly, how were the oxyfluoride glass microspheres generated to be used for the study , secondly, how is the experimental set-up for which is obtained the spectra used to observe the displacements of the WGM resonances and calculate the FIR at different powers of a laser; thirdly, how is the process of experimental calibration of the FIR with temperature and, finally, how are the experimental dependencies of the displacements of the WGM resonances and the FIR with pressure obtained.

En esta parte del trabajo se describe, en primer lugar, cómo se generaron las microesferas de vidrio oxifluorado dopado que se van a usar para el estudio, en segundo lugar, cómo es el montaje experimental para el cual se obtienen los espectros que sirven para observar los desplazamientos de las resonancias WGM y calcular el FIR a diferentes potencias de un láser, en tercer lugar, cómo es el proceso de calibración experimental del FIR con la temperatura y, en último lugar, cómo se obtienen las dependencias experimentales de los desplazamientos de las resonancias WGM y del FIR con la presión.

5.1. Producción de microesferas 1 % dopadas de Nd³⁺ con la matriz de vidrio TGC-2 (vidrio oxifluorado)

La composición característica de la muestra utilizada en % mol es la siguiente: 30 SiO₂, 15 Al₂O₃, 29 CdF₂, 22 PbF₂, 3 YF₃ y 1 NdF₃ [18]. El vidrio se fabricó fundiendo los componentes a 1050 °C, manteniéndolos así durante dos horas en un crisol de platino. Luego, el fundido se vertió en una placa de acero inoxidable a temperatura ambiente para su solidificación; el resultado de este proceso es un vidrio macizo de unos pocos milímetros de tamaño, pero listo para ser estudiado.

Para obtener las microesferas se procedió de la manera descrita a continuación: se molió a mano un trozo del vidrio macizo en un mortero de ágata hasta que se convirtió en un polvo fino y blanco. Luego, se puso este polvo en una jeringa y, con el soplete encendido, se introdujo la aguja hipodérmica de la jeringa en un

pequeño agujero del soplete que conectaba con la salida del gas. Después y con cuidado, se empujó el polvo al soplete bajando el émbolo, mientras éste apuntaba a una placa hecha de papel de aluminio. Las microesferas se formaron por el rápido enfriamiento: el polvo se fundió casi al instante y, luego, el efecto de la tensión superficial de las gotitas de fundido conformaron esferas mientras éstas caían en la placa de aluminio.

5.2. Desplazamiento de las resonancias WGM y el cálculo experimental del FIR con la potencia del láser

Ambos métodos usaron un microscopio confocal como el que aparece representado en la Figura 2.

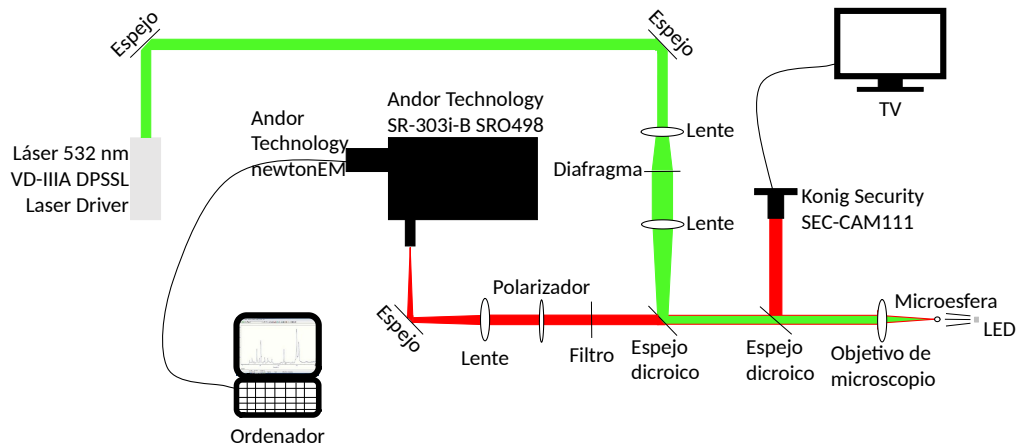


Figura 2: Microscopio confocal.

El microscopio confocal se monta sobre un banco óptico. El haz láser se refleja en dos espejos y atraviesa dos lentes que están en posición confocal, es decir, sus posiciones coinciden con los respectivos planos focales de ambas lentes. En medio de estas lentes se coloca un filtro. Después de atravesar las lentes, el haz se refleja en un espejo dicroico y con una lente se focaliza en la microesfera. Al excitar la microesfera, esta emite radiación y parte es recogida por el mismo objetivo y di-

rigida hacia el monocromador: pasa por la lente, traspasa el espejo dicroico, otro filtro, el polarizador y otra lente y, por último, se refleja en otro espejo antes de pasar la abertura del monocromador.

Para capturar los espectros de radiación de la microesfera a distintas potencias: primero, se cogieron muchas microesferas al azar de la placa de aluminio con una aguja de acupuntura barnizada con una capa de grasa. Se utilizó un microscopio estereoscópico Nikon SMZ800 para visualizar y seleccionar las microesferas. Se colocó la aguja en un soporte y se situó delante del microscopio confocal. Con una cámara de video Konig Security SEC-CAM111 conectada a un monitor y una luz LED, se buscó una microesfera en la aguja que no tuviera esquirlas pegadas y fuese transparente y relativamente pequeña. Una vez encontrada, se encendió el láser continuo de 532 nm VD-III A DPSSL Laser Driver y se alineó la microesfera y el rayo láser moviendo los tornillos micrométricos del soporte en los tres ejes X, Y y Z. Se sabe que está bien hecho el alineamiento cuando se ve la banda de emisión del ión neodimio en el ordenador conectado al espectrógrafo Andor Technology SR-303i-B SR0498.

Para tomar las intensidades de la banda de emisión de los dos niveles acoplados térmicamente, se observó la región de longitud de onda 750-1100 nm. Para observar los picos del WGM, hubo que cerrar casi toda la ranura del monocromador y enfocar el láser en un borde de la microesfera, moviendo la misma con los tornillos micrométricos del soporte y moviendo el espejo cerca del monocromador para enfocar mejor la imagen. También se podía girar el polarizador para asegurar que eran las resonancias WGM; se vería un cambio en la intensidad de las resonancias debido al cambio en el modo de polarización. Posteriormente, se configuró el *software* para tomar mejor la imagen de la banda de emisión que se capturó con el modo *Full Vertical Binning* (FVB).

Por último, para obtener los archivos de datos con los que hacer los cálculos necesarios, se utilizó el método *Step & Glue*, que consiste en sacar capturas consecutivas de segmentos del rango para obtener una mejor resolución del espectro en un rango amplio. Usando la rendija que tuviera mayor número de líneas (para mejorar la resolución espectral) y una captura acumulada para cada segmento de unos 1.5 s tres veces (para reducir el ruido), se procedió a grabar los espectros a distintas potencias del láser. Estos espectros capturados, como se verán más adelante, son el resultado de la superposición de las resonancias WGM al espectro de excitación del neodimio, con lo cual de un mismo espectro se pueden extraer el

desplazamiento de las resonancias y el FIR.

5.3. Calibración del FIR con la temperatura

Para esto, se usó el montaje que se esquematiza en la Figura 3.

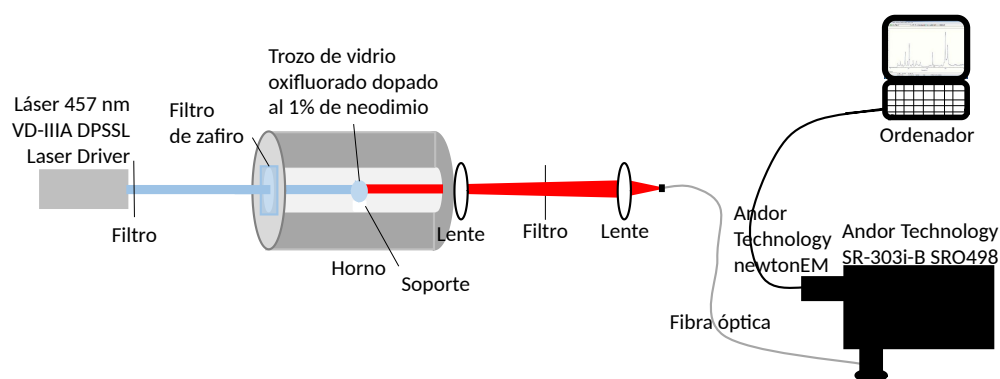


Figura 3: Horno para calibrar la temperatura con el FIR.

En este caso, se utiliza un láser de 457 nm de longitud de onda, que también resulta eficiente para excitar los iones de neodimio. El haz del láser atraviesa dos filtros: uno normal y otro de zafiro. Después, incide sobre un trozo macizo del vidrio que se usó para la producción de las microesferas, que se encuentra dentro del horno cilíndrico sellado por los orificios, por un lado, con el filtro de zafiro y, por el otro lado, con una lente. Entonces, la radiación resultante de la excitación atraviesa la lente y un filtro y se focaliza en el extremo de la fibra óptica con otra lente. La radiación llega hasta el monocromador mediante la fibra óptica.

Para capturar los espectros a distintas temperaturas: primero, se apoyó la muestra original de vidrio sobre una pieza aislante de calor. Después, se colocó en torno a la mitad del horno para estar lo más alejado posible de los orificios. A continuación, se taparon los orificios con el filtro de zafiro y la lente. Por último, se

encendió el láser, se apuntó con él a la muestra que esta en el horno y se alineó el sistema óptico para filtrar la radiación restante del láser y que no pase al monocromador, enfocándola bien en el extremo de la fibra óptica. Con ayuda del ordenador, se puede proceder a capturar los espectros de la misma banda de emisión con el mismo método anterior (reduciendo el tiempo de acumulación y el número de tomas) a diferentes temperaturas. Con esto, se calculará el FIR de cada temperatura. Notar que en este caso como no es una microesfera, los espectros solo mostrarán la emisión del neodimio, sin resonancias WGM.

5.4. Medida de los efectos del vacío (presión hidrostática)

Para realizar las medidas de presión se utilizó el mismo montaje que en la sección 5.2, sustituyendo el soporte por una caja de metacrilato sellada con un agujero en la parte superior por el que se pudieron introducir objetos y que hizo de cámara de vacío (ver Figura 4).

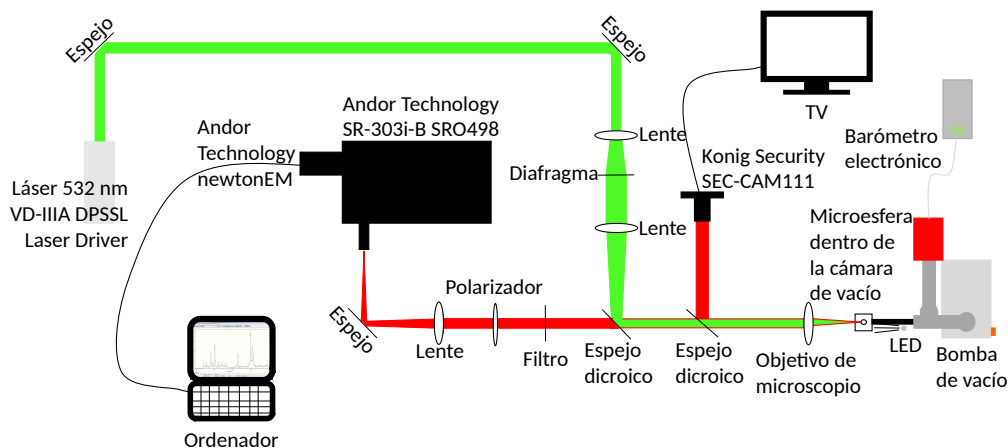


Figura 4: Microscopio confocal con la cámara de vacío.

El procedimiento de preparación de la muestra fue el mismo que el descrito en la sección 5.2, salvo en que para colocar la aguja con las microesferas dentro de la caja hubo que, primero, pegarla a un trozo de placa sólida que soportara la presión

a la que se iba a someter y, después, introducirla con cuidado por el orificio a través de la goma circular engrasada que lo rodeaba, de tal manera que la placa quedaba apoyada sobre la goma y se pudiera producir un sellado óptimo de la cámara de vacío. La cámara de vacío se colocó encima de la plataforma X-Y-Z y se alineó de la misma forma que en la sección 5.2. Sin embargo, dado que el sellado no fue perfecto, no se pudo tener la bomba de vacío mucho tiempo encendida, pues se podía recalentar el motor. Pero, esto tiene la ventaja de que se pudo modular el vacío con la llave del tubo que conecta la cámara con la bomba de vacío. Una vez la caja estuvo debidamente alineada, se procedió a capturar espectros a distintas presiones. Estos espectros fueron los mismos que se obtuvieron en la sección 5.2.

6. Resultados y discusión

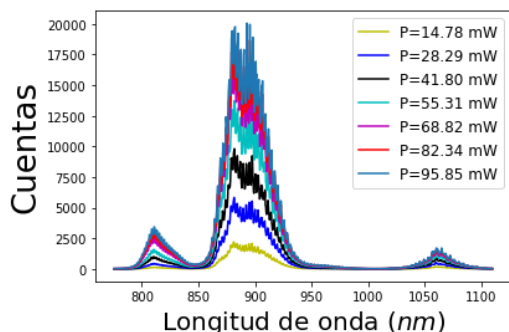
This section presents the following results obtained from the experimental procedure described. The neodymium-doped oxyfluoride glass microsphere has three transition bands, ${}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ at 820 nm, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ at 890 nm and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ at 1064 nm which can be clearly seen in its spectrum. The displacements of the WGM resonances and the FIR technique as a function of the power of the laser allow us to predict that they can be used in some way to indicate the temperature from a previous calibration, such as that obtained by the FIR technique in a furnace when the solid from which the microspheres come out is heated. Also the displacements of the WGM resonances and the FIR technique during the variation of the vacuum allow to elucidate that these phenomena can be used as indicators of pressure.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental descrito. Se han observado tres bandas de transición en el espectro del vidrio: ${}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 820 nm, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 890 nm y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1064 nm que se pueden observar claramente en su espectro. Se han medido los desplazamientos de las resonancias WGM y las variaciones de la FIR en función de la potencia del láser. Se ha calibrado la variación del FIR con la temperatura, lo que se utilizará para relacionar los valores de potencia y temperatura en las medidas anteriores, obteniendo la dependencia de los desplazamientos con la temperatura típica de un sensor. Los desplazamientos de las resonancias WGM y la modificación de la FIR durante la variación del vacío permiten concluir que pueden usarse estos fenómenos como indicadores de presión.

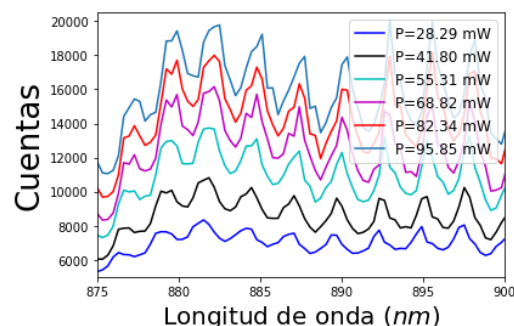
6.1. Emisión espectral de la microesfera

En el procedimiento descrito en la metodología, el primer paso es el análisis del espectro de la banda de emisión entre 750 y 1100 nm de longitud de onda. Como se puede observar en la Figura 5, hay tres picos de fluorescencia que corresponden con las siguientes transiciones y longitudes de onda: ${}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 820 nm, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 890 nm y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1064 nm. De estos tres picos, solo se van a escoger los correspondientes a 820 y 890 nm para el estudio

del FIR en función de la potencia de excitación a 532 nm de longitud de onda. Está claro con la Figura 5 que existe una variación de la intensidad de fluorescencia debida a la variación de la potencia del láser, que será analizada en la sección 6.2.



(a) Figura 5: espectros de emisión a distintas potencias del láser.



(b) Figura 6: el desplazamiento de las resonancias WGM con la variación de la potencia del láser.

En lo que respecta al desplazamiento de las resonancias WGM con la temperatura, no es fácil distinguirlo en la Figura 5, ya que los picos resonantes no se observan bien y este desplazamiento puede rondar los 1 o 2 nm dependiendo de la longitud de onda (como se dijo anteriormente). En la Figura 6, se muestra una ampliación en la que se observan bien los picos resonantes, pero no el desplazamiento que se estudiará en detalle en la sección 6.2. Es recomendable sin embargo, si se quiere ver mejor el fenómeno, comparar el espectro tomado a 28.29 mW de potencia del láser con el espectro tomado a 95.85 mW.

6.2. La microesfera como sensor de temperatura

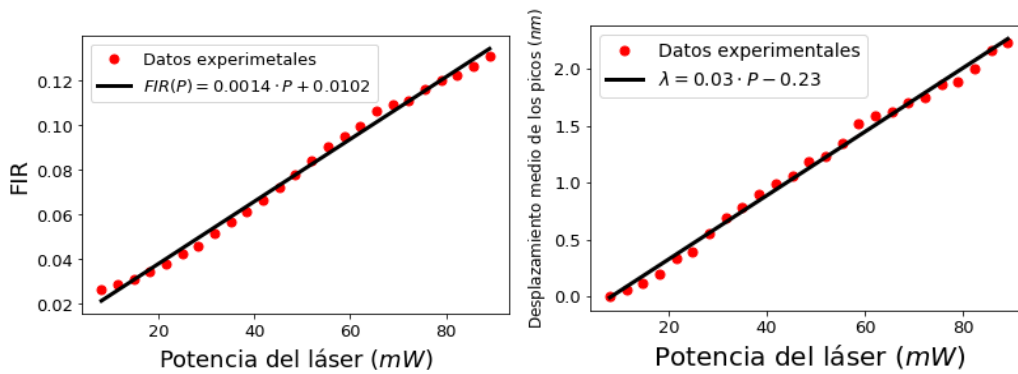
Para la extracción de los datos necesarios para los cálculos pertinentes del FIR y el desplazamiento de las resonancias WGM, se ha procedido de la siguiente manera:

- En el caso del FIR, simplemente se calcularon las áreas bajo la curva del espectro de los anchos de banda correspondientes a 820 y 890 nm, usando para ello la regla del trapecio con los puntos del espectro. Una vez calculadas estas áreas,

se obtuvo el FIR como la división del área de 820 nm (el de mayor energía) entre el área de 890 nm (el de menor energía). Se ha realizado esta operación para cada potencia del láser considerada.

- En el caso de los desplazamientos de las resonancias, para obtener las posiciones de los picos resonantes se calcularon los centroides mediante el método de interpolación *spline* cúbica, un método de interpolación más estable que los ordinarios que usa funciones cúbicas a trozos que interpolan los valores de los nodos de los subintervalos y dos valores más que pueden ser las derivadas en los extremos de esos subintervalos [19]. Esta interpolación sirvió para obtener una curva aproximada del pico resonante. El máximo de esta curva era el centroide aproximado del pico, por lo que hallando el máximo se tenía la longitud de onda resonante aproximada. Esta operación se repite para cada potencia del láser.

Estos dos procedimientos se utilizarán a lo largo del estudio para calcular el FIR y el desplazamiento de las resonancias WGM. El resultado de estos procedimientos se muestran en las Figuras 7 y 8.



(a) Figura 7: variación del FIR con la potencia del láser.

(b) Figura 8: desplazamientos de las resonancias WGM con la potencia del láser.

Notar que en el caso de los desplazamientos se ha hecho la media de cuatro desplazamientos para eliminar ruido que pudiera haber. En ambos casos se ha incluido una recta de regresión.

Estos resultados están referidos a distintas potencia del láser, pero este estudio está orientado al desarrollo de sensores de temperatura, por lo tanto se necesita

una relación entre la potencia del láser y la temperatura para poder llevar a cabo el estudio. Sabiendo que para medir el FIR solo se necesita el trozo de vidrio dopado (es independiente de la geometría), se puede obtener en un montaje como el descrito en la sección 5.3 una calibración del FIR con la temperatura, para posteriormente tener una equivalencia entre potencia del láser y temperatura y así sacar una gráfica con los desplazamientos de las resonancias WGM en función de la temperatura.

La Figura 9 muestra el resultado de obtener el FIR (como se calculó anteriormente) para cada temperatura a partir de los espectros grabados con el vidrio en el horno. Se realizó un ajuste de mínimos cuadrados a la función de Boltzmann que permitirá, utilizando los datos de la Figura 7, relacionar potencia y temperatura.

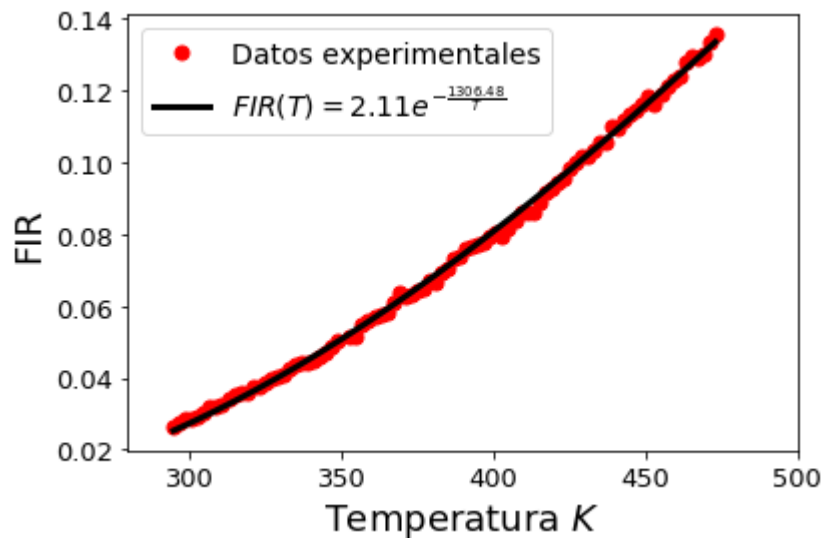


Figura 9: Calibración del FIR con la temperatura.

Una vez obtenida la calibración del FIR con la temperatura, se procedió a calibrar los desplazamientos de las resonancias WGM dados en la Figura 7. Los resultados de este proceso se presentan en la Figura 10. Notar que se ha realizado un ajuste lineal de los desplazamientos de las resonancia WGM con la temperatura.

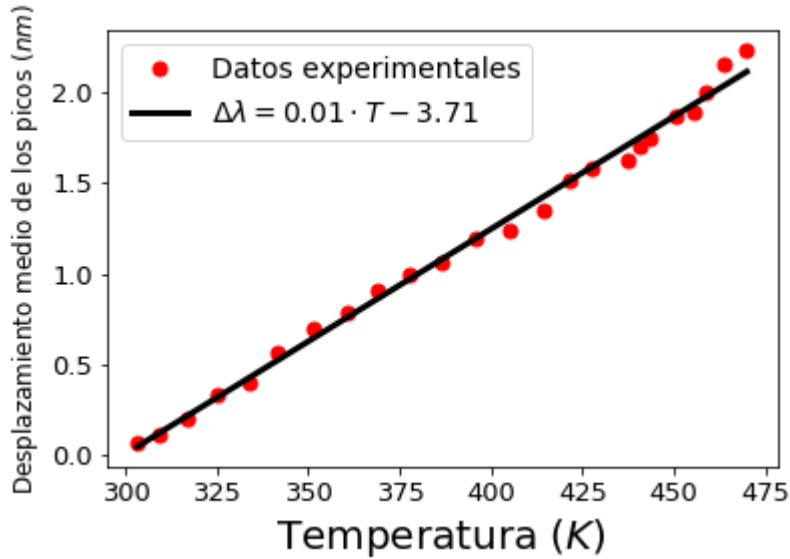


Figura 10: Desplazamiento de los WGM en función de la temperatura.

Llegados a este punto, resulta conveniente tener una noción de cuán de sensible es el desplazamiento medio de las resonancias y el FIR a la temperatura. Para ello se usarán los datos de los ajustes. En lo que respecta al FIR, su sensibilidad y la incertidumbre en la temperatura están dados por:

$$S_{FIR}^{(T)} = \frac{1306,48}{T^2} \quad (32)$$

$$\delta T = \frac{T^2}{3938100} e^{\frac{1306,48}{T}} \quad (33)$$

Para hallar la incertidumbre del FIR, se ha extrapolado la obtenida en la referencia [14] mediante la incertidumbre relativa. Esto se puede hacer, partiendo de que las condiciones experimentales en las que se calculó el FIR en la referencia [14] son las mismas que las actuales, aunque no se tengan los mismos compuestos. Luego, con una incertidumbre relativa del 1.7 % en la referencia [14], la incertidumbre en el FIR es $\delta FIR = 7 \cdot 10^{-4}$. Entonces, la sensibilidad del cociente de áreas es desde aproximadamente un 0.01 K^{-1} en 300 K hasta los 0.006 K^{-1} en 450 K, que si se traduce en incertidumbre, se sitúa en 2 K para los 300 K (tolerancia del 0.7 %) y 0.9 K para los 450 K (tolerancia del 0.2 %), lo cual lo hace una incertidumbre aceptable. Esto es un ejemplo claro de que la sensibilidad no siempre determina la incertidumbre final de la magnitud que se esté midiendo; depende de otros

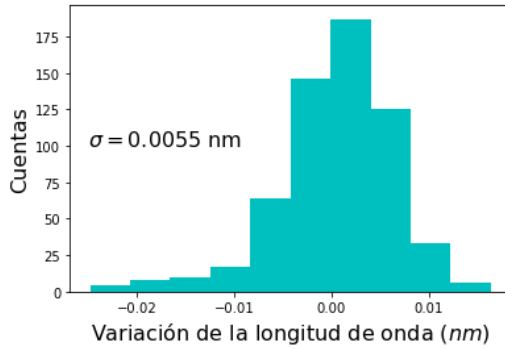
factores intrínsecos de la naturaleza del fenómeno. De todas formas, esto es solo una estimación de incertidumbre, realmente habría que ser mas riguroso: tener en cuenta la resolución espectral del monocromador y la incertidumbre aleatoria de las cuentas.

En lo que respecta al desplazamiento medio de las resonancias WGM, su sensibilidad y la incertidumbre en la temperatura vienen dados por:

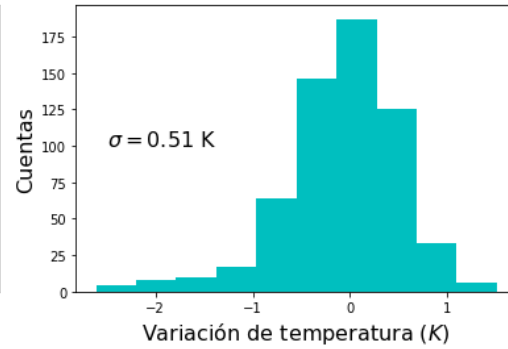
$$S_{WGM}^{(T)} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (34)$$

$$\delta T = \frac{\delta \lambda_0}{0,01} \quad (35)$$

Como método alternativo a la fórmula de la incertidumbre, se puede hallar esta de forma experimental. Primero, se capturan 100 espectros a una misma potencia del láser. Después, se escogen 6 resonancias y se calculan para cada espectro las longitudes de onda resonante correspondiente a esas 6 resonancias; se tendrían 600 centroides calculados en total, 100 centroides por cada pico resonante. A continuación, se generan histogramas de 100 centroides correspondientes a cada una de las resonancias y se ajustan estas a una gaussiana. Con el ajuste gaussiano, se obtiene la media, la cual se utilizará para calcular las desviaciones de los 100 centroides respecto a la correspondiente por cada resonancia. Con las desviaciones de los 100 centroides por cada resonancia, se realiza un nuevo histograma que contenga las 600 desviaciones. Este se ajusta a una gaussiana y ya se tendría la desviación estándar, es decir, la incertidumbre en la longitud de onda (ver Figura 11). Ahora, usando el ajuste de lineal de la Figura 10, se hallan los 600 valores de temperatura correspondientes a las 600 desviaciones y se colocan en un histograma. Se ajusta a una gaussiana y con la media se calculan las desviaciones de temperatura. Se colocan las 600 desviaciones de temperatura en otro histograma y se ajusta a una gaussiana; se extrae la desviación estándar y con ello ya se tiene la incertidumbre en la temperatura (ver Figura 12). Notar que aproximadamente la ecuación (35) se cumple, por lo que resulta indiferente calcular la incertidumbre mediante este método o mediante la fórmula.



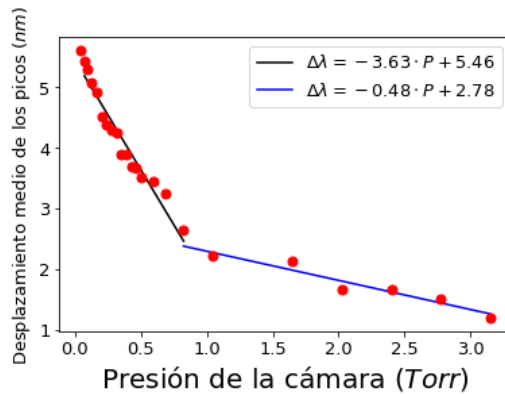
(a) Figura 11: Histograma de las desviaciones de la longitud de onda.



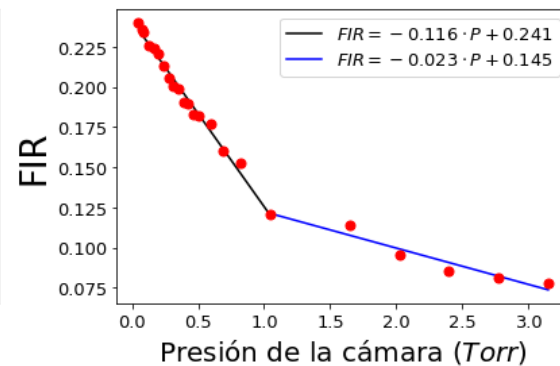
(b) Figura 12: Histograma de las desviaciones de la temperatura.

6.3. La microesfera como sensor de presión

Siguiendo el mismo método descrito al principio de la sección 6.2 se pueden obtener los desplazamientos y el FIR frente a la presión. Los resultados están representados en las Figuras 13 y 14.



(a) Figura 13: Desplazamiento de la resonancias WGM con la presión.



(b) Figura 14: Evolución del FIR con la presión.

Notar que esto es presión hidrostática; al extraer el aire de la cámara con una bomba de vacío (disminución del número de partículas), manteniendo fijo el volumen y la temperatura, la presión disminuye atendiendo a que, al disminuir el número de partículas, el camino libre medio de las partículas en el aire aumenta, con lo que disminuye las colisiones con las paredes. También se puede dar una

explicación termodinámica y es que simplemente se cumple la ecuación de estado de los gases ideales. Dicho esto, resulta evidente que se observa un fenómeno no lineal tanto para el desplazamiento de las resonancias como para la dependencia del FIR, en contra del carácter lineal de la ecuación (23) para el desplazamiento de las resonancias WGM y la insensibilidad del FIR a los cambios de presión. Aunque esto tiene una explicación muy simple y es la naturaleza del vacío según el rango de presión en el que se esté; de los resultados presentados en la referencia [20], se puede concluir que existe un comportamiento diferenciado entre el bajo vacío y el medio vacío, ya que precisamente, tal y como se ve en las imágenes, los dos fenómenos experimentan un cambio de pendiente brusco (la pendiente cambia en un factor 10), siendo ambos completamente independientes el uno del otro, en torno a 1 Torr de presión. Aparte de que, como se ha comentado, es una aproximación lineal, realmente no tienen que ser las constantes números fijos con la presión, aunque así se hallan tratado. Sin embargo, si se usan aproximaciones lineales para ambos rangos, se puede tener una idea de la sensibilidad y la incertidumbre de los desplazamientos del WGM. Luego, la sensibilidad y la incertidumbre en la presión para el rango de bajo vacío son:

$$S_{WGM}^{(P)} = 5,38 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}^{-1} \quad (36)$$

$$\delta P = 0,01 \text{ Torr} \quad (37)$$

Y para el rango de medio vacío:

$$S_{WGM}^{(P)} = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1} \quad (38)$$

$$\delta P = 0,002 \text{ Torr} \quad (39)$$

Como se ve, la precisión en la presión, al igual que su sensibilidad, con los desplazamientos del WGM aumenta con la disminución de la presión hidrostática de la cámara en un factor 10, aumenta en un orden. Si se atiende la sensibilidad de ambos casos, se ve que la única forma de que este parámetro haya cambiado, es que el módulo de cizalladura, el coeficiente de Poisson y el coeficiente elastoóptico hayan variado sus respectivos valores de un rango a otro, hecho en concordancia con que los dos tipos de vacíos tengan comportamientos completamente diferenciados y que realmente el fenómeno no es lineal para rangos altos de presión (como lo podría haber sido para la temperatura).

7. Conclusiones

In this section the conclusions of the results will be presented, starting with the spectra and their variation with the power of the laser, continuing with the study of the FIR and the displacement of the WGM resonances and their dependence on the temperature, the sensitivity of the parameters and the uncertainty of the temperature, and, finally, finishing with the study of these parameters with the pressure, their corresponding sensitivities and uncertainty of the pressure

En este apartado se van a presentar las conclusiones de los resultados, empezando por los espectros y su variación con la potencia del láser, siguiendo con el estudio del FIR y del desplazamiento de las resonancias WGM y su dependencia con la temperatura, la sensibilidad de los parámetros y la incertidumbre en la temperatura, y, por último, acabando con el estudio de estos parámetros con la presión, sus correspondientes sensibilidades e incertidumbre de la presión.

Como se ha visto, el espectro de la microesfera oxifluorada dopada al 1 % de neodimio es resultado de una superposición de las resonancias WGM a la excitación de las transiciones electrónicas del neodimio $^2H_{9/2}, ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (820 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (890 nm) y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1064 nm). También se ha observado que variando la potencia del láser las intensidades de fluorescencia del neodimio y las resonancias WGM se modifican, lo que quiere decir que el sistema tiene una cierta sensibilidad a la temperatura, ya que la potencia del láser lo que hace también es calentar la microesfera. Con lo cual, se puede comenzar a estudiar esta sensibilidad en base a este resultado preliminar.

De los resultados de la sección 6.2, se puede concluir que en el intervalo escogido de potencia del láser el desplazamiento de las resonancias WGM y el FIR presentan un comportamiento lineal como se pueden apreciar en las gráficas de las Figuras 7 y 8. Esto no estaba previsto, puesto que los cálculos de los fundamentos teóricos están todos referenciados a la temperatura del sistema. De hecho, sabiendo que el FIR tiene una dependencia conocida con la temperatura se aprovecho el montaje de la sección 5.3 para calibrar el FIR con la temperatura. De esta calibración se obtuvo la Figura 9, que como se ve ajusta bien a la función de Boltzmann y es que la separación de energía hallada a partir del ajuste entre los ni-

veles emisores es de 69 nm, aproximadamente la misma que la que se observó en el espectro (70 nm). Hecho esta calibración, se estableció una equivalencia entre la potencia del láser y la temperatura usando el ajuste de las Figuras 7 y 9. Hecha esta equivalencia, ya se tenían los desplazamientos en función de la temperatura (ver Figura 10). Esta gráfica, como se ve, muestra un comportamiento lineal de los desplazamientos con la temperatura, hecho que se predijo en la sección 4.2. Una vez comprobado que el FIR y los desplazamientos siguen los modelos presentados en los fundamentos teóricos, estos se pueden usar para estudiar la sensibilidad de los métodos y la incertidumbre de la temperatura. Entonces, se concluye que la sensibilidad del FIR es mayor que la sensibilidad del desplazamiento de las resonancias WGM; desde los 0.01 K^{-1} a 300 K a los 0.006 K^{-1} a 450 K la sensibilidad del FIR no baja de los $1.12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ de la sensibilidad de los desplazamientos de las resonancias WGM. Pero, este resultado era esperable en base a los valores típicos que toman el coeficiente de expansión térmica ($\alpha = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [21] y el coeficiente termoóptico ($\beta = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y la sensibilidad del FIR a temperatura ambiente [24]. Sin embargo, la incertidumbre en temperatura con el FIR es mayor que con los desplazamientos; de los 2 K a 300 K hasta los 0.9 K a 450 K de incertidumbre con el FIR este no baja de los 0.51 K de incertidumbre con los desplazamientos de las resonancias WGM. Es decir, si se produce un cambio de temperatura, se detectará mucho mejor con el FIR que con los desplazamientos, pero si se quiere medir ese cambio, es preferible escoger los desplazamientos que el FIR. Esto ya permite guiar el diseño de un sensor de temperatura con la microesfera; se necesita que este sensor aproveche la sensibilidad del FIR y la incertidumbre en temperatura de los desplazamientos para optimizar la medida de la temperatura, con lo que en principio es posible crear un sensor de temperatura usando una microesfera de vidrio oxifluorado dopado al 1 % de neodimio.

Los resultados de la sección 6.3 muestran que el FIR y el desplazamiento de las resonancias WGM tienen un comportamiento no lineal con la presión hidrostática, aunque se puede dividir en dos intervalos lineales: el primero que va desde los 10^{-2} Torr hasta 1 Torr, que es el intervalo de medio vacío, y el segundo que va desde 1 Torr hasta 3 Torr, que es el intervalo de bajo vacío. Haciendo esto, sí se observa un comportamiento lineal en ambos intervalos tanto para el FIR como para los desplazamientos. Para el caso de los desplazamientos, se puede aplicar lo presentado en la sección 4.2 para ambos intervalos por separado y se ve que sí coincide con el comportamiento lineal mostrado, incluido la pendiente negativa. Que haya un cambio en la pendiente de un intervalo a otro, implica que el módulo de cizalladura, el coeficiente de Poisson y el coeficiente elastoóptico pueden haber

cambiado sus correspondientes valores, por lo que la sensibilidad de los desplazamientos y la incertidumbre en la presión serán distintos para cada nivel de vacío. Es más, la sensibilidad aumenta y la incertidumbre disminuye en el medio vacío. Este cambio de comportamiento al pasar de un nivel de vacío al otro se puede deber a la variación del camino libre medio de las partículas del aire, al aumentar en el medio vacío lo suficiente como para variar las propiedades intrínsecas de la microesfera. Para el caso del FIR, no es tan clara la explicación; en un principio, las distintas fuentes que se pueden consultar dan como resultado que el FIR no es sensible a la presión, no varía su comportamiento (tiene sentido porque de lo único que depende es de la temperatura, la separación energética entre niveles y la amplitud de la función de Boltzmann). Sin embargo, aquí se observa un comportamiento análogo al desplazamiento de las resonancias, lo que no es acorde a la experiencia, aunque esto no es del todo exacto; en la bibliografía se habla de presión aplicada, de aplicar una fuerza mecánica sobre una superficie que este en contacto con el material, y comprobar que con la variación de este hay una variación del FIR. Sin embargo, en este estudio lo que se hizo fue aplicar vacío a una cámara que contenía la microesfera, de ahí que se distinga entre presión hidrostática y presión mecánica o aplicada. La explicación de por qué el FIR varía es que el vacío haya afectado a la conductividad térmica del aire, volviéndola más aislante, calentando la microesfera al no poder transmitir calor al aire y, por tanto, aumentando la temperatura de la misma de forma indirecta. Estos resultados para la presión se pueden considerar preliminares ya que las condiciones experimentales no fueron las más estables, pero pueden utilizarse posteriormente para refinar un método de medida de presión con una microesfera como la de este experimento.

8. Bibliografía

- [1] Microesferas de vidrio. Acomet Metales y Minerales.
<https://www.acomet.es/index.php/pages-6/microesferas-vidrio>
- [2] Microesferas de vidrio. PROMAX, ORLEN OIL.
<https://www.promaxind.com/es/productos/microesferas-de-vidrio/>
- [3] Microesferas Antislip. Grupopuma.
<https://www.grupopuma.com/es-ES/productos/ver/microesferas-antislip-es-es>
- [4] Microesferas-Pellets OLD-PAGE. MSE Processing Equipment.
<https://mseprocessing.com/microesferas-pellets/>
- [5] POLISHCHUK, S. A., et al. Oxyfluoride glasses (a review). Glass Physics and Chemistry, 2011, vol. 37, no 1, p. 1-20.
- [6] ZHOU, Yuan, et al. Fluorescence intensity ratio method for temperature sensing. Optics letters, 2015, vol. 40, no 19, p. 4544-4547.
- [7] MATSKO, Andrey B.; ILCHENKO, Vladimir S. Optical resonators with whispering-gallery modes-part I: basics. IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, 2006, vol. 12, no 1, p. 3-14.
- [8] TOTSU, Kentaro; HAGA, Yoichi; ESASHI, Masayoshi. Vacuum sealed ultra miniature fiber-optic pressure sensor using white light interferometry. En TRANSDUCERS'03. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. Digest of Technical Papers (Cat. No. 03TH8664). IEEE, 2003. p. 931-934.
- [9] Neodymium: the essentials. WebElements: THE periodic table on the WWW, Mark Winter. The University of Sheffield and WebElements Ltd. Reino unido.
<https://www.webelements.com/neodymium/index.html>
- [10] COLLINS, John. Principles and Applications of Rare Earth Ion-Doped Nanoparticles. En Nano-Structures for Optics and Photonics. Springer, Dordrecht, 2015. p. 339-357.

- [11] WÄCHTLER, Thomas. Conception of an integrated optical waveguide amplifier. 2004.
- [12] FOREMAN, Matthew R.; SWAIM, Jon D.; VOLLMER, Frank. Whispering gallery mode sensors. *Advances in optics and photonics*, 2015, vol. 7, no 2, p. 168-240.
- [13] SOLER-CARRACEDO, K., et al. Luminescence whispering gallery modes in Ho³⁺ doped microresonator glasses for temperature sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 777, p. 198-203.
- [14] PAZ-BUCLATIN, Franzette, et al. Fluorescence intensity ratio and whispering gallery mode techniques in optical temperature sensors: comparative study. *Optical Materials Express*, 2019, vol. 9, no 10, p. 4126-4137.
- [15] IOPPOLO, Tindaro; ÖTÜGEN, M. Volkan. Pressure tuning of whispering gallery mode resonators. *JOSA B*, 2007, vol. 24, no 10, p. 2721-2726.
- [16] BENASSI, P. V. G. G., et al. Elasto-optic constants in silicate glasses: Experiment and theory. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no 9, p. 5987.
- [17] WADE, Scott A.; COLLINS, Stephen F.; BAXTER, Gregory W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied physics*, 2003, vol. 94, no 8, p. 4743-4756.
- [18] MÉNDEZ-RAMOS, J., et al. Optical properties of Er³⁺ ions in transparent glass ceramics. *Journal of alloys and compounds*, 2001, vol. 323, p. 753-758.
- [19] Tema 4. Interpolación spline. Análisis Numérico. Pedro González Rodelas. Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Granada. Granada, España.
<https://www.ugr.es/prodelas/AnNumCaminos/ftp/Tema6.htm>
- [20] TALAVERA, Laura Elena, et al. El vacío y sus aplicaciones. Fondo de cultura económica, 2003.
- [21] HIDNERT, Peter. Thermal expansion of five selected optical glasses. *Journal*

of Research of the National Bureau of Standards, 1954, vol. 52, no 6, p. 311.

-[22] GHOSH, Gorachand. Model for the thermo-optic coefficients of some standard optical glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 1995, vol. 189, no 1-2, p. 191-196.

-[23] HEMMER, Eva, et al. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horizons*, 2016, vol. 1, no 3, p. 168-184.

-[24] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. A., et al. Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 255, p. 970-976.