



UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA

“DECAIMIENTO DE LA FLUORESCENCIA
DE PREFORMAS DE FIBRAS LASER”

POR

M.C. ALEJANDRINA MARTINEZ GAMEZ

TESIS

para la obtención del grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

en la especialidad en Optica

León, Gto.

1999

TESIS DE DOCTORADO

Título: "DECAIMIENTO DE LA FLUORESCENCIA DE
PREFORMAS DE FIBRAS LASER"

Nombre: Ma. Alejandrina Martínez Gámez

Comité que acepta esta tesis

nombre

firma

29 de abril de 1999

DEDICATORIAS

A José Luis, Itzel y José Antonio

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT y CONSYTEG que contribuyeron a mi sostenimiento durante mis estudios de posgrado

A todo el personal del CIO , al Dr Efraín Regalado por el apoyo recibido

A Claudia Rodríguez por su valiosa ayuda en la mecanografía de este trabajo.

Finalmente yo quisiera agradecer sinceramente al Dr. José Luis Lucio por su valiosa ayuda.

Resumen

El objetivo planteado al inicio de esta tesis fue la caracterización óptica y espectroscópica de preformas de fibras láser de aluminosilicatos activadas con diferente concentración de iones de neodimio y de aluminio en un rango de temperatura que va de la temperatura ambiente (25°C) a 500°C.

El tiempo de decaimiento radiativo τ_R de preformas de fibras ópticas de $Al, Nd : SiO_2$ fue determinado a partir de mediciones experimentales de espectros de absorción y la teoría de Judd-Ofelt.

La dependencia del tiempo de decaimiento de la fluorescencia ($1/e$) con la temperatura fue medida en el intervalo de 25°C a 500°C para diferentes concentraciones de neodimio y aluminio.

FIGURAS

- Fig. 1.1 Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía del Nd^{3+} debido a la interacción coulombiana, espín-órbita y potencial debido a la red.
- Fig. 1.2 Diagrama esquemático de transiciones entre niveles atómicos acompañados por a) emisión de radiación b) absorción de radiación.
- Fig. 1.3 Arreglo experimental para obtener los espectros de absorción de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$.
- Fig. 1.4 Espectro de absorción de la preforma de $Al, Nd : SiO_2$.
- Fig. 1.5 Arreglo experimental para medir la sección eficaz de absorción de la preformas de $Al, Nd : SiO_2$.
- Fig. 1.6 Intensidades de línea de la longitud de onda.
- Fig. 1.7 Longitud de emisión corregida para tener en cuenta la reabsorción.
- Fig. 2.1 Niveles de energía del Nd^{3+} .
- Fig. 2.2 Gráfica de sintonización del láser semiconductor.
- Fig. 2.3a Espectro de emisión de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$.
- Fig. 2.3b Espectro de emisión de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$.
- Fig. 2.4 Arreglo experimental para obtener los espectros de emisión de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$.
- Fig. 2.5 Espectro de emisión de las transiciones $({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}), ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2})$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$ fabricadas por el método de Sol-Gel, (Wu, F. 1994).
- Fig. 2.6 Arreglo experimental para medir el tiempo de decaimiento de la fluorescencia.
- Fig. 2.7 Decaimiento de la fluorescencia de la preforma de $Al, Nd : SiO_2$ (0.92 wt% de concentración de Nd).
- Fig. 2.8 Forma de la modulación del láser de bombeo.

- Fig. 2.9 Tiempo de decaimiento de la fluorescencia como función de la concentración del Nd (porcentaje en peso) para 25 y 500°.
- Fig. 2.10 Tiempo de decaimiento de la fluorescencia como función de la temperatura.
- Fig. 2.11 Coeficiente de disminución de tiempo de decaimiento con la temperatura en función de la concentración de Al .
- Fig. 3.1 Pares de iones de neodimio intercambiando energía.
- Fig. 3.2 Intensidad del decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo.
- Fig. 3.3 \ln (Intensidad normalizada) versus Tiempo (Concentración de iones de neodimio de 0.47wt%).
- Fig. 3.4 \ln (Intensidad Normalizada) en función del Tiempo para muestras con concentración 0.19 wt% (curva 1) y 0.92wt% (curva 2).
- Fig. 3.5 \ln (Intensidad Normalizada) en función del tiempo de 0.19 wt% (curva 1) y 0.92 wt% (curva 2).
- Fig. 3.6 Tiempos de decaimiento de la fluorescencia en función de la concentración de neodimio.
- Fig. 3.7 Parámetro de peso en función de la Concentración de neodimio.
- Fig. 3.8 Tiempo de decaimiento de la fluorescencia ($1/e$) en función de la concentración de Nd_2O_3 .
- Fig. 3.9 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a 25°C para concentración de Nd_2O_3 de 0.19wt%.
- Fig. 3.10 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a 500°C para concentración de Nd_2O_3 de 0.19wt%
- Fig. 3.11 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a 25°C para concentración de Nd_2O_3 de 0.47wt%.
- Fig. 3.12 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a 500°C para concentración de Nd_2O_3 de 0.47wt%.
- Fig. 3.13 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a temperatura ambiente para concentración de Nd_2O_3 de 0.61wt%.
- Fig. 3.14 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a 500°C para concentración de Nd_2O_3 de 0.61wt%.

Fig. 3.15 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a temperatura ambiente para concentración de Nd_2O_3 de 0.78wt%.

Fig. 3.16 \ln (Intensidad normalizada) en función del tiempo a 500°C para concentración de Nd_2O_3 de 0.78wt%.

TABLAS

Tabla 1.1 Elementos de matrix reducidos de las transiciones de emisión del Nd^{3+}

Tabla 1.2 Parámetros de Judd-Ofelt de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$.

Tabla 1.3 Intesidades de línea, medidas (S_m) y calculadas (S_c) de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$.

Tabla 1.4 Elementos de matriz reducidos de las transiciones de emisión del $Nd^{3+} < (^4F_{3/2}) || U^{(t)} || (S'L')J' >$.

Tabla 1.5 Amplitudes de emisión del estado $^4F_{3/2}$ de las preformas $Al, Nd : SiO_2$.

Tabla 2.1 Composición (porcentaje en peso)de las preformas de fibras ópticas de $Al, Nd : SiO_2$ utilizadas en esta tesis.

Tabla 3.1 Parámetro de exponencialidad y tiempos de decaimiento τ_1 y τ_2 .

Indice

0.1	Introducción General	2
1	Tiempo de vida Radiativo	9
1.1	Introducción	9
1.2	Espectroscopía del Nd^{3+}	10
1.2.1	Interacción Coulombiana	11
1.2.2	Interacción Espín-Orbita	12
1.2.3	Interacción Ión-Red	13
1.3	Teoría de la Radiación y Modelo de Judd Ofelt	18
1.3.1	Tiempo de Vida Radiativo del Nivel ${}^4F_{3/2}$	20
1.4	Experimentos	21
1.4.1	Intensidades de Línea:	27
1.4.2	Amplitudes de emisión y tiempo de decaimiento radiativo	28
1.5	Prueba del Formalismo de Judd-Ofelt	29
1.6	Conclusiones	33
2	Tiempo de Decaimiento de la Fluorescencia (Experimento)	35
2.1	Introducción	35
2.1.1	Tiempo de Decaimiento	44
2.1.2	a) Modulación	45
2.1.3	b) Detector.	47
2.2	Resultados.	48
2.3	Aportaciones.	52
2.4	Conclusiones.	53
3	Decaimiento de la Fluorescencia (Modelos Teóricos)	55
3.1	Introducción	55
3.2	Modelo de Förster y Dexter	57
3.3	Modelo Ecuaciones de Razón	60

3.4	Suposición de Grant	62
3.5	Resultados Experimentales	63
3.6	Conclusiones	82
4	Conclusiones	85
5	Referencias	89
6	Apéndice	93

0.1 Introducción General

El estudio de fibras ópticas es importante tanto por la comprensión de fenómenos fundamentales que ocurren a nivel atómico como por sus implicaciones tecnológicas. Las siguientes son algunas de las aplicaciones:

- * Se han mostrado experimentalmente métodos para realizar pulsos cortos (nanosegundos) en fibras ópticas activadas con iones de tierras raras. Los pulsos cortos de alta potencia generados por esta fibra láser -siendo un dispositivo compacto y práctico- tienen una variedad de usos tanto en telecomunicaciones (en el bombeo de amplificadores ópticos), en cirugía médica, a nivel industrial en microcortaduras y microsoldaduras, como fuente de alta potencia y como switches ópticos.
- * El cambio con la temperatura de la fluorescencia de una pequeña muestra de vidrio activado con neodimio -excitado con radiación infrarroja- ha sido usado en la construcción de un sensor de temperatura de fibra óptica, (ej. Scrivener P.L. 1990).

La tecnología de fibras ópticas fue desarrollada en la década de los 50's mientras que la de fibras especiales, en particular las fibras de vidrio activadas con iones de tierras raras, comienza en la década de los 60's con la invención de la fibra láser, es decir de una fibra óptica que puede implementarse para que tenga el funcionamiento de un láser [ej. (Snitzer E., 1961), (Koester C.J., 1964)].

A partir de 1985 (ej. Meas R.J., 1985) resurge el interés en el tema al lograrse la fabricación de fibras láser que cumplen la función de un amplificador. Este resurgimiento ha sido impulsado en gran medida por dos factores: i) la disponibilidad de láseres diodo de semiconductor en forma de barras de alta potencia y alta confiabilidad, los cuales se utilizan como fuentes de bombeo (ej. Sakamoto M., 1992) ii) el perfeccionamiento de las técnicas de elaboración de fibras de vidrio y la consiguiente adaptación de estas técnicas de producción para incorporar iones de tierras raras.

Sin embargo, debieron resolver importantes problemas antes de lograr un desarrollo significativo. Así, por ejemplo, al tratar de incrementar la potencia de salida de las fibras láser utilizando barras de láseres diodo, debe tenerse en cuenta que el diámetro de la sección transversal de una fibra láser mide entre 2.5 y 5 micras y apertura numérica de 0.16 mientras que la sección transversal

de la salida del láser semiconductor mide alrededor de 100 micras y apertura numérica de 0.6. Esta diferencia de apertura numérica de la sección transversal de la fibra de vidrio y el láser diodo tiene como consecuencia un acoplamiento de bombeo muy bajo.

El problema se resuelve de la siguiente forma: se fabrican fibras láser especiales de doble revestimiento. El núcleo de vidrio que contiene los iones activos (en este caso neodimio) mide 5-10 micras y de una apertura numérica de 0.16, a este núcleo lo rodea una capa de 100-400 micras también de vidrio y con una apertura numérica de 0.4, el cual actúa simultáneamente como revestimiento y como el núcleo de una guía a lo largo de la cual se propaga la potencia de bombeo. El confinamiento de la radiación en el primer revestimiento se logra a través de un segundo revestimiento elaborado a base de un material con bajo índice de refracción ($n < 1.47$).

La radiación que se propaga a lo largo del primer revestimiento es gradualmente absorbida por el material activo que se encuentra en el núcleo de la misma. Al absorber la radiación los iones de neodimio se produce la excitación de sus electrones. A la relajación tanto radiativa (fotones) como no radiativa (fonones, intercambio de energía entre iones) del estado excitado se le denomina fluorescencia.

El funcionamiento de la fibra como láser se inicia con esta fluorescencia y se basa en la retroalimentación óptica proporcionada por la reflexión en dos espejos situados en los extremos de la fibra. Estas fibras láser de doble revestimiento, activadas con altas concentraciones de iones de neodimio, permiten el acoplamiento eficiente de potencia de bombeo de láseres diodo y son capaces de producir potencia continua de salida de entre 1 y 5 watts (ej. Zenteno L.A., 1993).

Si el número de iones que se excitaron al absorber radiación es el mismo que el número de iones que decaen radiativamente (al tiempo de decaimiento característico se le llama tiempo de decaimiento radiativo τ_R) se dice que no hay pérdidas. Una propiedad que cuantifica la calidad de una fibra láser es la eficiencia cuántica, la cual se define como $\eta = \tau/\tau_R$ donde τ es el tiempo de decaimiento de la fluorescencia, el cual involucra tanto decaimientos radiativos como no radiativos.

Una vez resuelto el problema del acoplamiento del bombeo se plantean los siguientes problemas.

Se observa experimentalmente que el tiempo de vida de la fluorescencia disminuye con la concentración de iones de neodimio. Esto se debe a que los

iones decaen no radiativamente, es decir en lugar de decaer emitiendo fotones, intercambian energía entre ellos, lo cual hace que disminuya el tiempo de decaimiento. Este efecto aumenta a medida que crece la concentración de material activo teniendo como consecuencia la disminución de la eficiencia cuántica.

Por otra parte, en la fabricación de fibras láser es deseable tener la máxima concentración de iones de neodimio para tener mas energía almacenada y con esto lograr emisión de pulsos mas potentes. Co-activantes tales como aluminio (Al) y Fósforo (P) son introducidos en los silicatos para favorecer la solubilidad de la tierra rara, evitando así que los iones de neodimio intercambien energía entre ellos logrando con esto suprimir el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento de la fluorescencia debido a la concentración (ej. Arai K., 1986).

Se ha observado que los métodos de fabricación de las preformas influyen en las propiedades espectroscópicas de las fibras láser. Por ejemplo, las preformas fabricadas por el método Sol-Gel retienen mas agua que en las fabricadas por el método MCVD. El agua dentro de la fibra absorbe radiación electromagnética produciendo así pérdidas.

La degradación de la eficiencia cuántica con la temperatura. Este fenómeno se refiere al hecho observado experimentalmente que al aumentar la temperatura en las preformas disminuye el tiempo de decaimiento de la fluorescencia. El coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento con la temperatura -el cual se define como la cantidad de microsegundos que disminuye el tiempo de la fluorescencia por grado centígrado- es una medida cuantitativa de la degradación de la eficiencia cuántica. Este fenómeno es particularmente importante en láseres de alta potencia, dado que las barras de láseres semiconductores alcanzan algunas decenas de watts. Al introducir tanta potencia en la cavidad del láser esta sufre un calentamiento. Es por esto que el desarrollo de láseres de fibras de neodimio con alta potencia de salida requiere del conocimiento detallado de las propiedades espectrales y su dependencia con la temperatura.

El problema considerado en esta tesis es la caracterización óptica y espectroscópica de preformas de fibras láser de aluminosilicatos activadas con neodimio ($Al, Nd : SiO_2$) sujetas a radiación infraroja. Las muestras analizadas fueron fabricadas por el método MCVD y dopadas por el método de transporte de vapor "chelate" (ej. Tumminelli R.A., 1990), tienen diferente concentración de iones de neodimio y de aluminio y se trabaja con ellas en un rango de temperatura que va de la temperatura ambiente (25°C) a 500 grados centígrados. La caracterización consiste en la determinación del tiempo de decaimiento radiativo y de la eficiencia cuántica en función de la concentración de iones de neodimio, del aluminio y de la temperatura.

Las siguientes son algunas de las razones que nos motivaron a considerar al neodimio como material activo en fibras láser:

1. El espectro de absorción del Nd^{3+} se extiende desde 350 nm en el ultravioleta hasta 900 nm en el infrarojo. Esto implica que las fibras activadas con neodimio se pueden bombear con diversas fuentes (láseres semiconductores, lámparas de xenón, etc).
2. En el neodimio se da una combinación favorable en la dinámica (transición entre) de los niveles de energía. Al absorber radiación electromagnética los electrones del estado base del neodimio ($^4I_{9/2}$) se excitan a varios estados superiores al nivel $^4F_{3/2}$ (ver fig. 2.1). Estos estados se relajan por la emisión de fonones al nivel superior de láser ($^4F_{3/2}$), produciendo una acumulación importante en este nivel aunado al hecho que para estos decaimientos el tiempo de vida es corto en comparación con el tiempo de vida radiativo. El nivel $^4F_{3/2}$ decae radiativamente a través de 4 transiciones láser ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1800 nm), $^4I_{13/2}$ (1300 nm), $^4I_{11/2}$ (1060 nm), $^4I_{9/2}$ (880 nm)).
3. El uso de neodimio y últimamente se ha encontrado también el yterbio como elementos activos permiten la fabricación de fibras láser con altas concentraciones, logrando así tener mas energía almacenada.
4. El Centro de Investigaciones en Optica esta interesado en fabricar fibras ópticas especiales, lo cual requiere la caracterización óptica y espectroscópica de estas muestras.

A pesar que otras tierras raras tienen transiciones láser en el cercano ultravioleta, visible y cercano infrarojo, aparte del neodimio y el yterbio no se ha encontrado ninguna otra que tenga las propiedades arriba enumeradas.

Más aún a pesar que el neodimio ha sido muy estudiado (ej. Ishi Y., (1985) no existen en la literatura reportes cuantitativos sobre la dependencia del decaimiento de la fluorescencia con la temperatura y concentración de neodimio. Así mismo, en los trabajos anteriores no se ha hecho referencia a una posible no exponencialidad del decaimiento de la fluorescencia en este tipo de muestras a pesar que este fenómeno tiene aplicaciones en dispositivos fabricados en base a fibras ópticas.

Otra motivación para llevar acabo esta investigación fue que - aparte del estudio teórico para el diseño de los experimentos - era necesario no sólo montar

sino también participar en el equipamiento del laboratorio de fibras ópticas especiales. Esta es una contribución importante que no se ve reflejada en este reporte.

La tesis esta organizada de la siguiente manera: En el capítulo 1 se determina el tiempo de decaimiento radiativo τ_R del nivel ${}^4F_{3/2}$ del neodimio. Para obtener el tiempo de vida se usan datos experimentales - obtenidos en este trabajo - del espectro de absorción junto con los resultados teóricos del modelo de Judd-Ofelt. Por esta razón se dice que se usa un método semiempírico para determinar τ_R .

El método se basa en dos elementos centrales. Por una parte la relación entre la sección eficaz de absorción y emisión y, por otra parte, la parametrización de Judd-Ofelt para los elementos de matriz que aparecen en las amplitudes de transición.

El primero de estos elementos surge en diferentes contextos. Así, la relación entre el espectro de emisión y absorción se puede obtener a partir del principio de balance detallado, que se sigue a su vez de la invariancia bajo inversiones temporales de los procesos involucrados (ej. France, 1991). Cuando el sistema en consideración esta inmerso en un medio, en nuestro caso el Nd dentro del vidrio, la situación es más compleja puesto que deben considerarse otras interacciones. En esas circunstancias, en general el principio de balance detallado deja de ser válido, sin embargo Fowler y Dexter (ej. Fowler, 1961) han mostrado una relación generalizada entre el espectro de emisión y absorción sin usar la suposición de invariancia bajo inversiones temporales. De hecho, se ha considerado que el principio de balance detallado en una suposición válida para transiciones de los niveles f^N de tierras raras (ej. Riseberg, 1976) y el método de Judd-Ofelt ha sido puesto a prueba por diferentes autores [ej. (Krupke, 1974), (Sarkies, 1971), (Riseberg, 1976), (Brown, 1986)] en particular en el caso del Nd, encontrándose sistemáticamente que los resultados son confiables hasta un 10%. Hasta donde sabemos, no existe consenso sobre el origen del 10% de discrepancia entre los valores de datos experimentales y los valores obtenidos usando el modelo de Judd-Ofelt.

Es importante remarcar que los valores de los parámetros de Judd-Ofelt dependen fuertemente del material huésped así la contribución de esta tesis es realizar el análisis en vidrios que no habían sido considerados y también considera la dependencia en la concentración de iones de neodimio y temperatura, efectos que no han sido previamente estudiados.

Dado que el énfasis de este trabajo es en la parte experimental, en lugar de repetir la derivación supondremos que son válidas las relaciones que se usan

en el modelo de Judd-Ofelt y usando nuestros resultados para el espectro de emisión y el espectro de absorción establecemos la consistencia de los resultados. Concluimos en este sentido, en completo acuerdo con otros autores, que los resultados de Judd-Ofelt son correctos hasta un 10%.

En el capítulo 2 se reportan los resultados del estudio de preformas de fibras ópticas de aluminosilicatos activadas con neodimio ($Al, Nd : SiO_2$), se determina el tiempo de decaimiento de la fluorescencia del nivel $^4F_{3/2}$ del neodimio como función de la temperatura y de la concentración de iones de neodimio en las preformas arriba descritas. A partir de los datos obtenidos para el tiempo de decaimiento en función de la temperatura T se calcula el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento con la temperatura ($\mu s / ^\circ C$). En el capítulo 3 se da una explicación de los resultados experimentales que hemos obtenido. En particular, se estudió la dependencia con la concentración de Nd y temperatura de la exponencialidad y la posible no exponencialidad del decaimiento.

Desde el punto de vista experimental en el capítulo 2, reportamos la determinación del tiempo de vida de la fluorescencia $\tau_{1/e}$. Las mediciones realizadas del tiempo de decaimiento de la fluorescencia contienen mayor información. A fin de tener elementos para extraer esa información, en el capítulo 3 se hace un resumen de modelos relevantes.

El modelo de Förster y Dexter toma en cuenta la interacción ión-ión (de neodimio) y con ello predice una dependencia no exponencial para el decaimiento de la fluorescencia. El decaimiento no exponencial predicho por este modelo involucra un solo tiempo de vida. El modelo predice también la dependencia en la concentración de Nd del tiempo de decaimiento.

Contrario a esto, es posible considerar un decaimiento no exponencial que involucre dos ó más tiempos de decaimiento. Esto ha sido sugerido en el modelo de las ecuaciones de razón. Además, usando la hipótesis de Grant se obtiene una predicción para el tiempo de decaimiento en función de la densidad del Neodimio. Finalmente en el capítulo 4 se presentan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Tiempo de vida Radiativo

1.1 Introducción

En este capítulo se describen algunos aspectos de la física de las fibras láser de neodimio, amplificadores ópticos y sensores de temperatura de fibras ópticas de neodimio. Se aplica también a los sensores de temperatura de fibras ópticas porque se mide la dependencia y forma del decaimiento de la fluorescencia con la temperatura.

Para entender el diseño y operación de tales dispositivos es necesario primero explorar la física fundamental del ión Nd^{3+} . El conocimiento de las propiedades espectroscópicas de estos iones en el vidrio nos permitirá hacer un estudio teórico y experimental del tiempo de decaimiento radiativo y la eficiencia cuántica en el caso de los láseres de neodimio.

Las interacciones entre la radiación y los electrones que forman al Nd , la interacción de la radiación con los electrones y la interacción con el campo local debido al vidrio son las responsables del espectro de energías del ión en el vidrio y por lo tanto de la forma que tiene el espectro de absorción del Nd^{3+} .

En la primera parte de este capítulo se describen cualitativamente aspectos de mecánica cuántica. Tópicos no convencionales no cubiertos en los cursos tradicionales se incluyen para tratar que la tesis sea autocontenida.

La finalidad de este capítulo es determinar el tiempo de decaimiento radiativo τ_R del nivel ${}^4F_{3/2}$ del neodimio. Para obtener el tiempo de vida se usan datos experimentales - obtenidos en este trabajo - del espectro de absorción junto con los resultados teóricos del modelo de Judd-Ofelt. Por esta razón se dice que se usa un método semiempírico para determinar τ_R .

Esta técnica se puede aplicar para hacer estudios con otras tierras raras, otros vidrios y plásticos, a fin de investigar la posible fluorescencia en esos materiales. En particular, los plásticos son prácticos desde el punto de vista de flexibilidad y resistencia en diferentes medios, sin necesidad de recubrirlo con polímero ya que el plástico desempeña al mismo tiempo la función de material fluorescente y protector de la fibra.

1.2 Espectroscopía del Nd^{3+}

Al someter la muestra a radiación electromagnética, el fenómeno primario consiste en la excitación de los electrones de un estado inicial que tiene energía E_i a un estado final cuya energía es E_f . El fenómeno secundario es la relajación tanto radiativa como no radiativa, del estado excitado. Este fenómeno de relajación recibe el nombre de fluorescencia.

La frecuencia ν de la radiación que incide sobre la muestra esta relacionada con las energías de los estados inicial y final por medio de la constante de Planck.

$$h\nu = E_f - E_i.$$

Los fenómenos en que estamos interesados en esta tesis están relacionados a transiciones de este tipo, lo cual nos conduce a estudiar los niveles de energía del Nd que a continuación presentamos.

La configuración electrónica del Nd^{3+} es (ej. Wilson J., 1987):

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 \quad (1.1)$$

Aunque los niveles $5s$ y $5p$ están llenos, se observa que solo hay tres electrones en la subcapa $4f^3$, la cual tiene capacidad para albergar $2(2l+1) = 14$ electrones. Esto se explica (ej. Gasiorowicz) diciendo que los electrones de las capas mas lejanas al núcleo no ven la carga que ven los electrones cercanos al núcleo (falso apantallamiento). Esto se refleja en el potencial, el cual produce órbitas que tienen un radio menor que el de los niveles $5s$

El Nd^{3+} tiene las siguientes características importantes:

- Capas que estan llenas (excepto la $4f^3$). Se considera que esas capas son inertes.

- Los electrones de las capas 5s y 5p protegen del “medio ambiente” a los electrones de la capa $4f^3$.

Esas dos características tienen como consecuencia que las propiedades ópticas del material están determinadas por los electrones de la capa $4f$. Consideremos entonces los subniveles de la capa $4f^3$ y su origen, los cuales están determinados por las interacciones de los electrones. Los fenómenos involucrados son los siguientes:

1.2.1 Interacción Coulombiana

La interacción entre electrones del nivel $4f^3$ se trata usando el método variacional. A fin de ilustrar los fenómenos involucrados consideramos el caso de dos electrones (átomo de Helio).

La energía del sistema es la suma de las energías cinéticas de los electrones, la atracción coulombiana entre cada uno de los electrones y el núcleo y la interacción repulsiva entre los electrones.

$$H = \sum_{i=1} \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_{i=1} \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.2)$$

Como “estados de prueba” se consideran el producto de las funciones de onda de dos átomos de hidrógeno. Cada uno de esos estados resulta del producto de las funciones de onda espacial y de espín, teniendo en cuenta que se debe satisfacer el Principio de Exclusión de Pauli, a saber, que el estado resultante debe ser antisimétrico ante el intercambio de las partículas. Si la función de onda espacial es simétrica, la de espín debe ser antisimétrica y viceversa. Este fenómeno cuántico está a la base de la primera regla de Hund para explicar la estructura atómica:

“El estado de máximo espín tiene menor energía”.

Cualitativamente, esto se entiende por el hecho que el estado de máximo espín es simétrico por lo que la correspondiente función de onda espacial debe ser antisimétrica, lo cual minimiza el traslape de las funciones de onda y por tanto el valor de expectación del potencial repulsivo electrón-electrón.

La segunda regla de Hund la cual establece que:

“Para un valor dado de espín, el estado de máximo momento angular orbital L tiene menor energía”.

Esta regla se entiende por el hecho que entre mayor sea L , la función de onda tiene mas “hojas” lo cual permite que los electrones estén mas separados reduciendo así la repulsión coulombiana.

Estas dos reglas nos permiten entender que la interacción inter-electrónica de la capa f^3 conduce al desdoblamiento del nivel, de tal manera que los nuevos estados tienen espín y momento angular bien definido. En notación espectroscópica (^{2s+1}L), los estados quedaran acomodados, de acuerdo a las reglas de Hund, en el siguiente orden (la energía se incrementa en el orden que aparecen los niveles).

$$4f^3 \rightarrow {}^4I, {}^4F, {}^2H, {}^2G, \dots$$

1.2.2 Interacción Espín-Orbita

La energía correspondiente a esta interacción esta dada por:

$$H_{S.O} = \frac{ze^2}{2m^2c^2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r^3} \quad (1.3)$$

donde z es el número de electrones, e y m son la carga y masa del electrón, c la velocidad de la luz, r la coordenada radial del electrón mientras que \mathbf{s} y \mathbf{L} denotan el espín y momento angular orbital del electrón.

El origen de esta interacción es el acoplamiento entre el momento magnético del electrón $\vec{\mu} = \frac{e}{mc} \mathbf{s}$ y el campo magnético \mathbf{B} . Este campo magnético surge como consecuencia del movimiento del núcleo, observado desde el sistema de referencia en que el electrón esta en reposo:

$$H_{S.O} = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{ze^2}{2m^2c^2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r^3} \quad (1.4)$$

De acuerdo a la teoría de perturbaciones independientes del tiempo, la corrección a la energía se obtiene calculando los valores esperados del operador $H_{S.O}$. Esto requiere la evaluación de:

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{L} = (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{s}^2)/2 \quad (1.5)$$

Este resultado muestra que - además del espín y momento angular orbital total- las correcciones a la energía dependen también del momento angular total $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$, lo cual conduce al desdoblamiento de los niveles de energía. Como ejemplo consideramos el nivel ${}^4F(S = 3/2, L = 3)$. Nótese que aquí consideramos el estado de máximo espín posible de los electrones. Cuando se toma en cuenta la interacción espín órbita, este nivel se desdobra en 4 niveles que corresponden a los valores de momento angular $J = (L+S), (L+S-1), \dots (L-S) = 9/2, 7/2, 5/2$ y $3/2$.

1.2.3 Interacción Ión-Red

La matriz de vidrio donde se coloca el Nd^{3+} produce un campo que afecta el ión. Debido a la naturaleza del vidrio, el valor de este campo depende tanto de la distancia como de la dirección. Esto implica que el potencial se expresa como una combinación lineal de tensores.

$$V_m = \sum C_q^k T_q^k \quad (1.6)$$

En esta expresión la sumatoria es sobre los diferentes electrones de la capa $4f$ (la única "activa") y sobre el rango del tensor (k). Los T_q^k representan operadores tensoriales mientras que los C_q^k son los coeficientes de la expansión. Se ha mostrado (ej. Brown D.C., 1986) que para la capa $4f$ es suficiente considerar $k \leq 6$.

Este potencial es responsable de los llamados "niveles Stark" [ej. (Brown 1986), (Riseberg 1976)] los cuales surgen del desdoblamiento de los niveles producidos por la interacción espín órbita. En el caso del neodimio la diferencia de energía entre estos niveles es pequeña comparada con las distancias de separación de los desdoblamientos debidos a la interacción espín-órbita (Ver Fig.(1.1)).

En resumen, como consecuencia de las interacciones inter-electrónicas, del acoplamiento espín órbita y de la interacción con el campo del vidrio, el nivel $4f^3$ del Nd^{3+} se desdobra como mostrado en la Fig. (1.1).

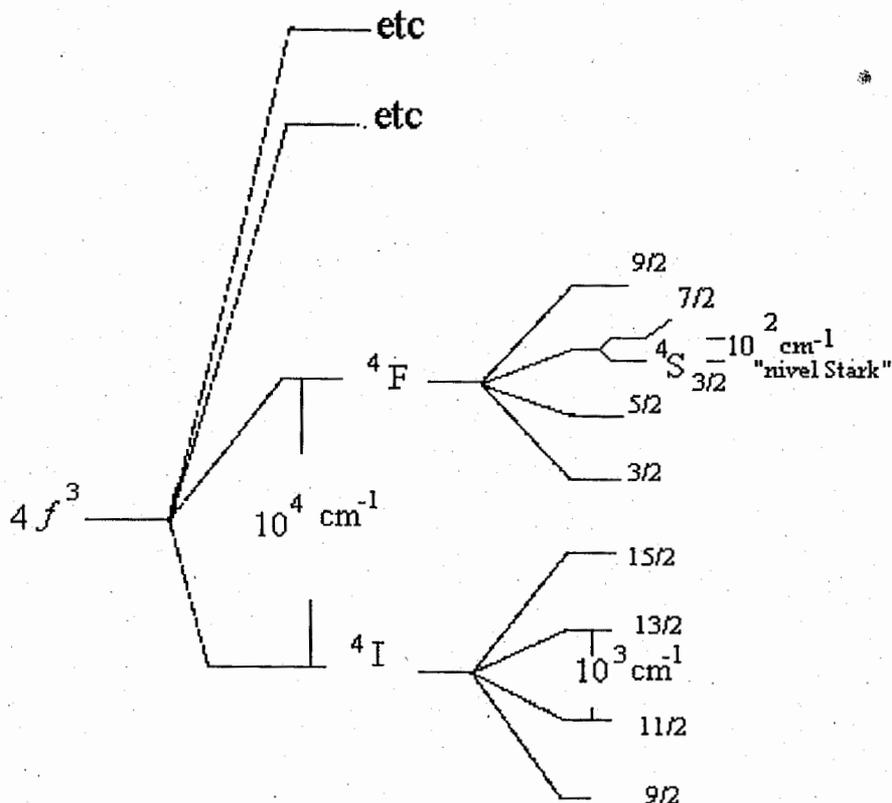


Fig. 1.1

Diagrama esquemático del desdoblamiento de los niveles de energía del Nd^{3+} debido a la interacción coulombiana, espín-órbita y potencial debido a la red.

La interacción responsable de las transiciones entre niveles atómicos acompañados por emisión o absorción de radiación se obtiene del principio de acoplamiento mínimo y esta dado por:

$$V_{em} = (e/mc)\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}. \quad (1.7)$$

En esta expresión e y m son la carga y masa del electrón, \mathbf{p} es el momento lineal del electrón y \mathbf{A} describe el campo electromagnético libre. La interacción (1.7) se trata como una perturbación dependiente del tiempo. En

primera aproximación esto involucra la interacción entre el dipolo formado por el sistema electrón - núcleo y el campo eléctrico. Para visualizar esto se usa la aproximación dipolar eléctrica que consiste en suponer que la variación espacial del potencial vectorial (\mathbf{A}) es despreciable ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll \omega t$):

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \approx \mathbf{A}_0 e^{i\omega t} + (\mathcal{O}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})), \quad (1.8)$$

\mathbf{k} es el vector de onda y ω es la frecuencia de la onda electromagnética. La dirección de \mathbf{A}_0 esta determinada por la polarización del campo eléctrico y será denotada por el vector unitario ϵ .

El valor esperado del potencial entre dos estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$ esta dado por ($A_0 = |\mathbf{A}_0|$)

$$\langle b|V_{em}|a\rangle = (eA_0/mc)e^{i\omega t} \langle b|\epsilon \cdot \mathbf{p}|a\rangle = e^{i\omega t}(eA_0/c)\epsilon \cdot \langle b|d\mathbf{r}/dt|a\rangle. \quad (1.9)$$

Para simplificar esta expresión se utiliza el hecho que:

$$\langle b|\frac{d\mathbf{r}}{dt}|a\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle b|[H, \mathbf{r}]|a\rangle = \frac{i(E_b - E_a)}{\hbar} \langle b|\mathbf{r}|a\rangle, \quad (1.10)$$

lo cual implica que:

$$\begin{aligned} \langle b|V_{em}|a\rangle &= (ie^{i\omega t}A_0/\hbar c)(E_b - E_a)\epsilon \cdot \langle b|\mathbf{D}|a\rangle \\ &= ie^{i\omega t}(wA_0/c)\epsilon \cdot \langle b|\mathbf{D}|a\rangle. \end{aligned}$$

donde \mathbf{r} es la posición inicial de cada electrón y $\mathbf{D} = \sum e\mathbf{r}$, es el dipolo eléctrico resultante. Así pues, en primera aproximación, la radiación absorbida (emitida) ve al átomo como un dipolo eléctrico.

En la teoría de la radiación, existen dos fenómenos importantes de transición entre niveles atómicos:

1) Transiciones entre niveles atómicos acompañados por emisión de radiación Fig(1.2a). La probabilidad de transición de que esto ocurra esta descrita por la Regla de Oro de Fermi. El fenómeno físico se escribe en términos de la intensidad de la línea de transición que se denota por S . Se define la intensidad de la línea de transición de un estado (SLJ) a otro ($S'L'J'$), acompañado de la emisión de radiación, como la suma de los cuadrados de los elementos de matriz del operador dipolo eléctrico:

$$S = \Sigma | \langle (S, L)J | \mathbf{D} | (S', L')J' \rangle |^2, \quad (1.11)$$

donde la suma es sobre todos los posibles niveles (especificados por (S', L', J')) a los cuales puede decaer el estado inicial (S, L, J)

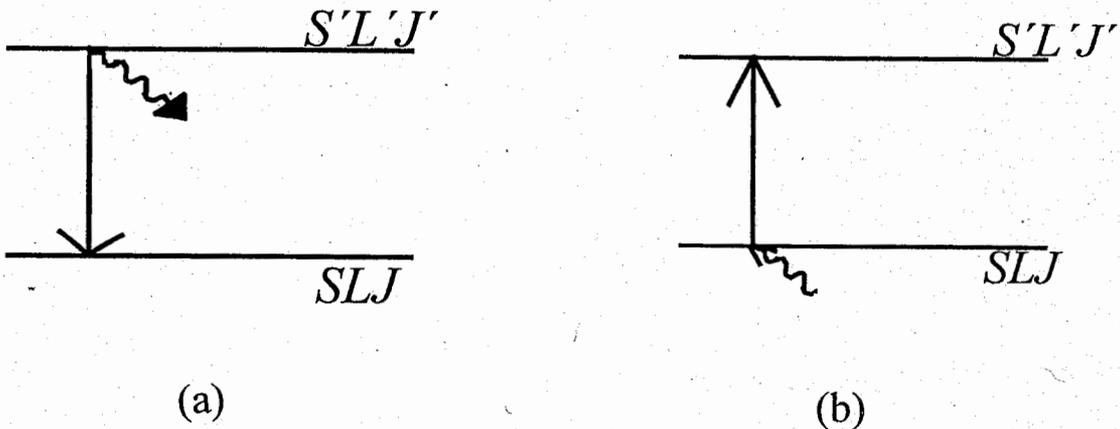


Fig. 1.2

Diagrama esquemático de transiciones entre niveles atómicos acompañados por a) emisión de radiación b) absorción de radiación

2) Transición entre niveles atómicos acompañados por absorción de radiación (Fig. (1.2b)). Este fenómeno se describe por medio de la sección eficaz de absorción σ . De acuerdo a la Regla de Oro de Fermi σ es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del operador "Dipolo eléctrico".

$$\sigma_{\alpha} | \langle S', L' \rangle J' | \mathbf{D} | (S, L) J \rangle |^2 \quad (1.12)$$

Llamamos al estado $| (S, L) J \rangle$ el estado $| i \rangle$ y $| (S', L') J' \rangle = | f \rangle$. Comparando las Ecs. (1.11) y (1.12) es claro que la intensidad de la línea y la sección eficaz de absorción involucran ambas los elementos de matriz del operador dipolar eléctrico \mathbf{D} . Nótese sin embargo que en el caso de la intensidad de la línea, el elemento de matriz involucrado es $\langle i | \mathbf{D} | f \rangle$ mientras que en el caso de absorción de luz es $\langle f | \mathbf{D} | i \rangle$. En general no existe relación entre estos dos elementos de matriz, sin embargo si la interacción responsable de la transición (en este caso la transición dipolar eléctrica) es invariante bajo inversiones temporales, entonces la intensidad de la radiación y la sección eficaz de absorción están relacionadas a través de la siguiente ecuación. [(ej. (Brown, 1986), (Krupke, 1974)];

$$S = \frac{3hcn(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \chi} \frac{1}{\bar{\lambda}} \int \sigma(\lambda) d\lambda. \quad (1.13)$$

Esta relación, consecuencia de un concepto tan formal como es la invariancia bajo inversiones temporales, es de suma importancia por sus consecuencias fenomenológicas, a saber la posibilidad de obtener la intensidad de una línea si se conoce (teórica o experimentalmente) la sección eficaz de absorción.

En (1.13), $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción a longitud de onda λ , $\bar{\lambda}$ es la longitud de onda promedio de la banda de absorción, J es el momento angular total del nivel inicial y n es el índice de refracción del vidrio. El factor $\chi = (n^2 + 2)^2/9$ representa la corrección del campo local del ión en el medio dieléctrico

Otros observables de interés son la probabilidad de transición de una emisión espontánea A de un nivel inicial $\langle (S', L'), J' |$ a un nivel final $| (\bar{S}, \bar{L}), \bar{J} \rangle$

$$A [(S', L') J', (\bar{S}, \bar{L}) \bar{J}] = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} \chi S, \quad (1.14)$$

y el tiempo de vida radiativo

$$\tau_R = \left\{ \sum_{\bar{S}, \bar{L}, \bar{J}} A [(S', L') J', (\bar{S}, \bar{L}) \bar{J}] \right\}^{-1}. \quad (1.15)$$

1.3 Teoría de la Radiación y Modelo de Judd Ofelt

A continuación consideramos los efectos de la radiación cuando el ión de neodimio esta en el vidrio, para lo cual usamos el modelo de Judd-Ofelt.

Se ha encontrado experimentalmente que las transiciones radiativas en el neodimio son principalmente dipolares-eléctricas (DE). Transiciones dipolares-magnéticas y cuadrupolares-eléctricas estan permitidas por las reglas de selección, pero sus contribuciones son extremadamente pequeñas.

Para las transiciones DE, las reglas de selección requieren $\Delta l = \pm 1$, $\Delta s = 0$ y cambio de paridad. Para transiciones entre subniveles de la capa $4f^3$ no hay cambio de paridad, por lo tanto las transiciones DE no estan permitidas.

El hecho de que el neodimio este en el vidrio abre la posibilidad de que las transiciones dipolares eléctricas sean permitidas. Esto se debe a que los iones de neodimio se encuentran en una matriz no simétrica.

Cuando se hizo la descripción del espectro del neodimio, se analizó el potencial debido a la red (Ec.(1.6)). Este potencial además de afectar los niveles de energía tiene también un efecto sobre los estados del neodimio. Como veremos a continuación, al colocar los iones de neodimio en un vidrio que no sea simétrico bajo paridad, se produce una pequeña mezcla entre los estados de diferente paridad del Nd^{3+} y como consecuencia de esto, las transiciones dipolares eléctricas son permitidas.

El efecto del potencial en los estados del Nd^{3+} se evalúa usando teoría de perturbaciones independientes del tiempo. Si $|\phi_a\rangle$ denotan los estados no perturbados del neodimio, entonces debido al potencial V_m los estados se mezclarán de acuerdo a:

$$|\psi_a\rangle = |\phi_a\rangle - \sum_b \frac{|\phi_b\rangle \langle \phi_b | V_m | \phi_a \rangle}{E_a - E_b}, \quad (1.16)$$

dado que $|\phi_a\rangle$ son estados de paridad definida

$$\langle \phi_a | \mathbf{D} | \phi_a \rangle = 0. \quad (1.17)$$

En principio, a partir de la Ec. (1.16) se podrían calcular las intensidades y formas de las bandas si V_m fuera conocido. En la práctica este potencial es solamente cualitativo. Una técnica semiempírica útil para calcular las transiciones del neodimio en vidrio fue desarrollada por Judd y Ofelt.

A fin de explicar el modelo de Judd-Ofelt, partimos de una expresión aproximada para el elemento de matriz del operador dipolar eléctrico.

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \mathbf{D} | \psi_a \rangle &\cong \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | \mathbf{D} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | V_m | \phi_b \rangle}{E_a - E_{\beta}} \\ &+ \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | V_m | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | \mathbf{D} | \phi_b \rangle}{E_a - E_{\beta}}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Como ya se mencionó, los estados $|\phi_a\rangle$ y $|\phi_b\rangle$ tienen la misma paridad (los dos corresponden al nivel $4f^3$, i.e. $L = 3$). Para que el elemento de matriz Ec. (1.18) sea diferente de cero, el valor de expectación $\langle \phi_a | \mathbf{D} | \phi_{\beta} \rangle$ debe ser no nulo. Esto requiere que $|\phi_{\beta}\rangle$ tenga paridad opuesta al estado $|\phi_a\rangle$. Por otra parte, si $|\phi_{a,b}\rangle$ y $|\phi_{\beta}\rangle$ tienen paridades opuestas, el que (1.18) sea no nulo implica que el potencial V_m tenga paridad negativa, por lo cual en la suma (1.18) solo contribuyen operadores tensoriales de rango impar (Ver Ec. (1.6)).

La idea de base del modelo de Judd-Ofelt consiste en usar la siguiente aproximación.

$$\sum_{\beta} \frac{\mathbf{D} | \phi_{\beta} \rangle \langle \phi_{\beta} | V_m}{E_a - E_{\beta}} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U^t, \quad (1.19)$$

donde Ω_t son coeficientes numéricos y U^t operadores cuánticos. Nótese que la sumatoria del miembro derecho de esta ecuación es sobre tensores de rango par. Esto se debe a que tanto \mathbf{D} como V_m son de paridad negativa.

En esta aproximación la intensidad de la línea de una transición dipolar-eléctrica de un nivel (SLJ) a otro ($S'L'J'$) se reduce a una simple expresión involucrando tres parámetros empíricos y elementos de matriz reducidos apropiados:

$$S = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle (S, L) J || U^{(t)} || (S', L') J' \rangle |^2, \quad (1.20)$$

En esta expresión los elementos de matriz reducidos $\langle (S, L) J || U^{(t)} || (S', L') J' \rangle$ son independientes del material. Los valores numéricos de estos elementos de matriz han sido tabulados por (ej. Carnall, 1968).

Los coeficientes Ω_t contienen implícitamente la dependencia del material, integrales radiales y denominadores de la teoría de perturbaciones. Los coeficientes Ω_t pueden ser considerados como parámetros fenomenológicos caracterizando las probabilidades de transición entre niveles atómicos o absorción de radiación.

Estos desarrollos nos permiten obtener la probabilidad de transición de una emisión espontánea de un nivel inicial $\langle (S', L')J' |$ a un nivel final $|(\bar{S}, \bar{L})\bar{J} \rangle$:

$$A[(S', L')J', (\bar{S}, \bar{L})\bar{J}] = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h(2J' + 1)\lambda^3} \chi \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S', L')J' || U^{(t)} || (\bar{S}, \bar{L})\bar{J} \rangle|^2. \quad (1.21)$$

Si $\langle (S', L')J' |$ es un estado excitado que decae solamente por la emisión de fotones, la razón de relajación observada es la suma de las probabilidades para transiciones a todos los posibles estados finales f .

1.3.1 Tiempo de Vida Radiativo del Nivel ${}^4F_{3/2}$

Es posible determinar el tiempo de decaimiento radiativo τ_R usando el método semiempírico basado en el modelo de Judd-Ofelt. En este trabajo estamos interesados en el nivel ${}^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} en preformas de fibras ópticas de $Al, Nd : SiO_2$ de diferente concentración y a temperatura ambiente. De manera esquemática, el método consiste en lo siguiente:

1. Experimentalmente se mide el espectro de absorción del Nd^{3+} , lo cual permite determinar la sección eficaz de absorción del Nd^{3+} .
2. Intensidades de las líneas de absorción (que no involucren el nivel ${}^4F_{3/2}$) S se obtienen evaluando la integral de la sección eficaz (Ver ec. 1.13). Estas intensidades, junto con los valores de los elementos de matriz reducidos mostrados en la tabla (1.1) permiten determinar los parámetros de Judd-Ofelt Ω , haciendo para ello un ajuste a los resultados experimentales (Ver Ec. (1.13)).
3. Una vez conocidos los parámetros Ω_t , se calculan las intensidades de emisión S y las amplitudes de emisión del nivel ${}^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} .
4. Finalmente se determina el tiempo de decaimiento radiativo del nivel ${}^4F_{3/2}$ usando la Ec. (1.15).

1.4 Experimentos

La Fig. (1.3) muestra el arreglo experimental utilizado para obtener los espectros de absorción de la preforma de aluminosilicato activada con neodimio. Se utiliza una fuente de luz blanca, de longitud de onda en el rango de 400-1800 nm. Usando 2 objetivos de microscopio se enfoca la luz blanca a la muestra y ésta absorbe parte de la radiación. Usando una fibra óptica se registra la señal resultante en un espectrofotómetro ("ANDO AQ-6312B" de 0.1nm de resolución). Esta es la señal correspondiente a la fuente de luz blanca con los picos de absorción, los cuales dan una medida de la cantidad de luz que absorbió el neodimio contenido en la muestra.

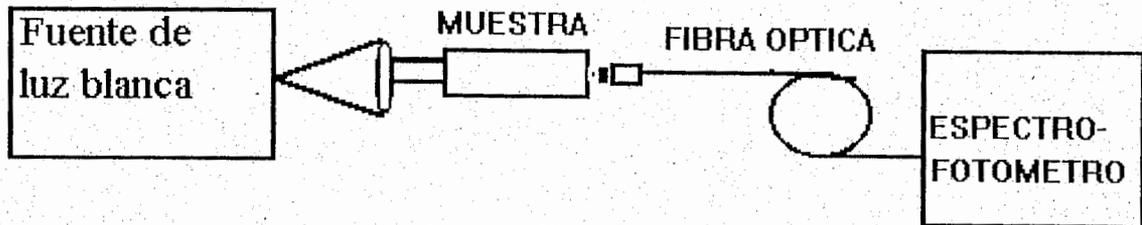


Fig. 1.3

Arreglo experimental para obtener los espectros de absorción de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$

Es importante tener en cuenta que la superficie de la muestra tiene imperfecciones que dispersan luz, produciendo reflexiones que se traducen en pérdidas, por lo que resulta necesario normalizar el espectro de absorción.

Como la normalización del espectro de absorción se hace a una longitud de onda dada (800 nm), esto permite usar el láser semiconductor en lugar de la luz blanca. Las ventajas de usar láser son:

1. Se puede controlar más la variación de la intensidad I_0 con la distancia entre el láser y la muestra.

2. mejor enfoque al área donde están los iones de neodimio.

Al pulir la muestra, y usando el láser se evitan pérdidas por dispersión de luz. Las pérdidas que no se pueden evitar son las pérdidas debidas a la reflexión del silicato aluminosilicato, éstas pérdidas son de 4%.

Una vez registrada la señal con los picos de absorción, se registra una segunda señal -la referencia- que corresponde al espectro de luz blanca directa, sin hacerla pasar por la muestra. El espectro de absorción se obtiene eliminando la señal de referencia del espectro de absorción de la muestra.

En la Fig. (1.4) se muestra el espectro de absorción de las muestras de $Al, Nd : SiO_2$ a temperatura ambiente para longitudes de onda entre 450 nm y 920nm. Se encontró que -dentro de nuestros límites de resolución- los espectros obtenidos son los mismos en cuanto a la forma para preformas con diferente concentración de neodimio. En el eje horizontal de la Fig. (1.4) se grafica la longitud de onda de la luz incidente, mientras que en el eje vertical se representa $(\ln I/I_0)$ en decibeles ($1dB = 10 \times \ln_{10}(I/I_0)$).

**ABSORCION
(Decibeles)**

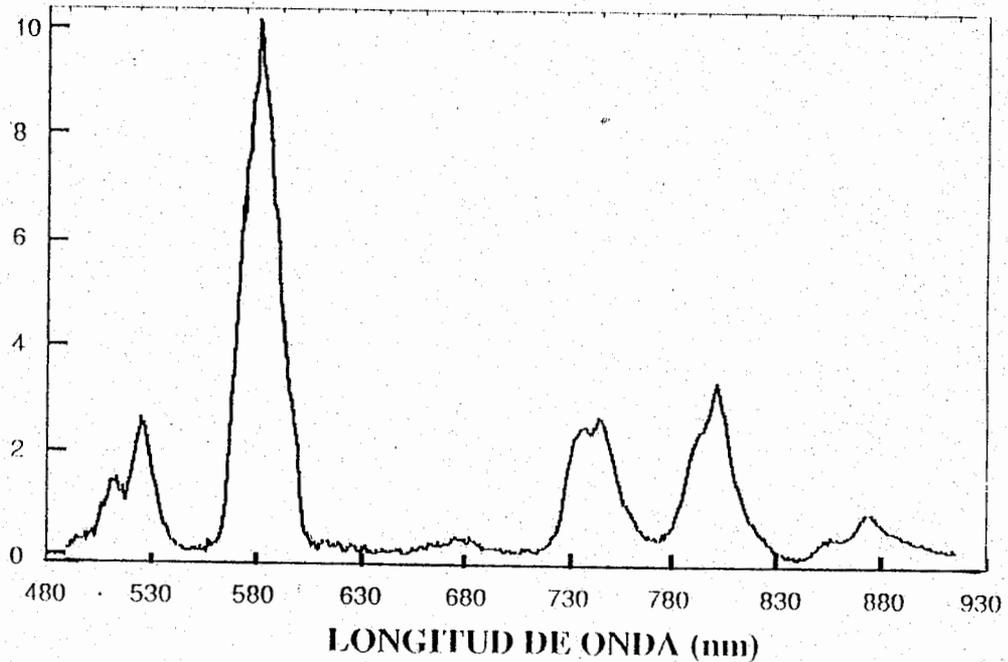


Fig. 1.4

Espectro de absorción de la preforma de $Al, Nd : SiO_2$

La normalización del espectro de absorción se basa en el hecho que, dado un haz de intensidad inicial I_0 , el cual pasa a través de una preforma de longitud z que tiene un coeficiente de absorción $k(\lambda) = \rho_{Nd}\sigma(\lambda)$ -donde $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción y ρ_{Nd} es la concentración de los iones de neodimio en la muestra- la intensidad de la luz I después de pasar por la muestra esta dada por:

$$I/I_0 = \exp(\rho_{Nd}\sigma z), \quad (1.22)$$

El método que se usó para normalizar fue medir la sección eficaz de absorción a 800 nm. La Fig. (1.5) muestra el arreglo experimental utilizado para

la medición de la sección eficaz de absorción de la preforma.

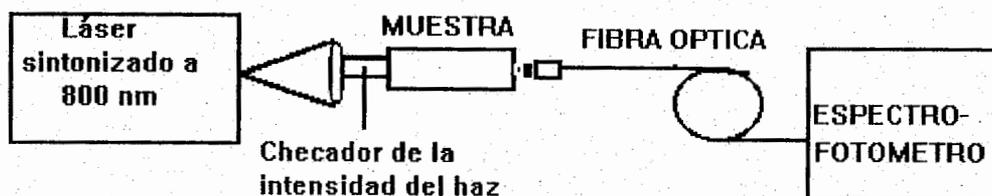


Fig. 1.5

Arreglo experimental para medir la sección eficaz de absorción de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$

Se usa un láser semiconductor sintonizado a 800 nm y se registra en el espectrómetro. Se enfoca el láser a la muestra y la señal se envía al espectrómetro. Dado el tamaño z y la concentración de iones de neodimio en la muestra (la densidad de iones de neodimio fue determinada (ej. Polaroid) por el método de fluorescencia de rayos X, ver tabla 2.1), se determina la sección eficaz midiendo que tanta intensidad de radiación del láser absorbió la muestra. Para la muestra de concentración de iones de neodimio de $0.92wt\% = 7.3 \times 10^{19} \text{ iones/cm}^3$ se

obtuvo $\ln I/I_0 = 0.575 \text{ dB}$. Sustituyendo este valor en la Ec. (1.22) se obtiene para la sección eficaz de absorción del Nd^{3+} a $800nm$.

$$\sigma(800) = 0.787 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (1.23)$$

El valor que se obtuvo en la Polaroid fue de:

$$\sigma(800) = 0.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2. \quad (1.24)$$

Dado el valor de la sección eficaz para una longitud de onda, se normaliza el espectro de absorción a este valor de la sección eficaz. El espectro mostrado en la Fig. (1.4) está normalizado de acuerdo a lo descrito en el párrafo anterior.

Una vez que se ha determinado el espectro de absorción normalizado podemos llevar al cabo los puntos 1 y 2 de la sección 1.3.1. En nuestro cálculo usamos los picos de absorción a 524, 580, 743, 803 y 876 nanómetros que corresponden a transiciones del estado base $^4I_{9/2}$ a diferentes niveles. Con la integral de la sección eficaz obtenida del espectro de absorción, la Ec. (1.13) y la tabla de elementos de matriz reducidas reportada en (ej. Carnall, 1968), (Tabla 1.1) se obtienen los resultados (medidos S_m) para las intensidades de línea (tabla 1.3). Un ajuste a los datos experimentales conduce a los resultados para los parámetros de Judd-Ofelt reportados en la tabla 1.2. Con estos parámetros se calculan las intensidades de línea (S_c) (ver tabla 1.3) para checar la calidad del ajuste.

$(S'L')J'$	$\bar{\lambda}(nm)$	$\langle U^{(2)} \rangle$	$\langle U^{(4)} \rangle$	$\langle U^{(6)} \rangle$
$^4G_{7/2}$	524	0.0596	0.1709	0.0566
$^4G_{9/2}$	524	0.0044	0.0584	0.0383
$^2K_{13/2}$	524	0.0071	0.0002	0.0330
$^2G_{7/2}$	580	0.0707	0.1720	0.0274
$^4G_{5/2}$	580	0.8975	0.4126	0.0346
$^4F_{7/2}$	743	0.0011	0.0406	0.4272
$^4S_{3/2}$	743	0.0	0.0025	0.2347
$^4F_{5/2}$	803	0.0006	0.02337	0.3983
$^4H_{9/2}$	803	0.0095	0.0082	0.1195
$^4F_{3/2}$	876	0.0	0.2283	0.0554

Tabla 1.1 Elementos de matriz reducidos de las transiciones de emisión del Nd^{3+}

$$\langle {}^4I_{9/2} || U^{(t)} || (S'L')J' \rangle$$

Nota: $\langle U^{(t)} \rangle = | \langle {}^4I_{9/2} || U^{(t)} || (S'L')J' \rangle |^2$

$\Omega_2 \times 10^{20} \text{ cm}^2$	5.81
$\Omega_4 \times 10^{20} \text{ cm}^2$	3.80
$\Omega_6 \times 10^{20} \text{ cm}^2$	2.42
6% error	

Tabla 1.2 Parámetro de Judd-Ofelt de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$

1.4.1 Intensidades de Línea:

$\bar{\lambda}(nm)$	$S_m \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$S_c \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	Diferencia
524	1.92	2.24	0.320
580	7.90	7.82	-0.087
743	1.89	2.00	0.110
803	1.97	1.88	-0.250
876	0.91	0.82	0.089

Tabla 1.3 Intensidades de línea, medidas (S_m) y calculadas (S_c) de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$

Las intensidades de línea entre el estado base $^4I_{9/2}$ y los niveles excitados J estan dadas en la tabla 1.3.

Para obtener estos valores se usó un índice de refracción fijo de 1.47. (Se incluyen los puntos medidos y calculados para comparación del resultado del ajuste).

En la Fig. (1.6) se grafican los valores para las intensidades de línea en función de la longitud de onda. Los cuadrados corresponden a la intensidad de línea medida a través de espectros de absorción (experimental). Los puntos corresponden a las intensidades que se obtienen del ajuste a los datos experimentales.

Intensidades de
Absorción ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)

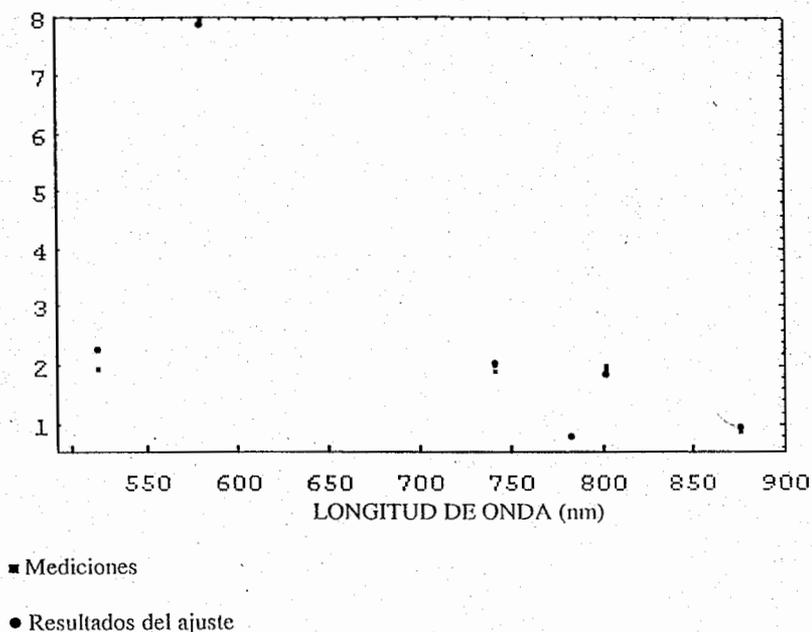


Fig. 1.6
Intensidades de línea en función de la longitud de onda

1.4.2 Amplitudes de emisión y tiempo de decaimiento radiativo

Una vez que se obtienen los parámetros Ω_t usando espectros de absorción y los elementos de matriz en la tabla 1.1 se calculan las amplitudes de emisión del estado ${}^4F_{3/2}$ a los estados ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ y ${}^4I_{15/2}$ usando la Ec. (1.21), los parámetros Ω_t de la tabla 1.2 y los elementos de matriz de la tabla 1.4. Las amplitudes de emisión y el tiempo de decaimiento radiativo obtenido se reportan en la tabla 1.5.

$(S'L')J'$	$\bar{\lambda}(nm)$	$\langle U^{(2)} \rangle$	$\langle U^{(4)} \rangle$	$\langle U^{(6)} \rangle$
${}^4I_{9/2}$	876	0.0	0.228	0.055
${}^4I_{11/2}$	1060	0.0	0.142	0.408
${}^4I_{13/2}$	1329	0.0	0.0	0.209
${}^4I_{15/2}$	1827	0.0	0.0	0.028

Tabla 1.4 Elementos de matriz reducidos de la transiciones de emisión del $Nd^{3+} \langle {}^4F_{3/2} \rangle || U^{(t)} || (S'L')J' \rangle$

Nota: $\langle U^{(t)} \rangle = | \langle {}^4F_{3/2} \rangle || U^{(t)} || (S'L')J' \rangle |^2$

$\bar{\lambda}(nm)$	${}^{2s'+1}L'_j$	$A(s^{-1})$
877	${}^4I_{9/2}$	778.32
1060	${}^4I_{11/2}$	664.35
1329	${}^4I_{13/2}$	111.78
1827	${}^4I_{15/2}$	5.57

Tabla 1.5 Amplitudes de emisión del estado ${}^4F_{3/2}$ de las preformas $Al, Nd : SiO_2$

Con estas amplitudes de emisión se determina el tiempo de decaimiento radiativo del nivel ${}^4F_{3/2}$. El resultado obtenido es: $\tau_R = 640\mu s \pm 30\mu s$ (ej. A. Martínez, 1998). El error reportado se debe a incertidumbres en las integrales de las ecuaciones eficaces de absorción.

1.5 Prueba del Formalismo de Judd-Ofelt

Ahora que hemos descrito la derivación del modelo de Judd-Ofelt así como la forma en que este formalismo se aplica, es claro que el método se basa en dos elementos centrales. Por una parte la relación entre la sección eficaz de absorción y emisión y, por otra parte, la parametrización de Judd-Ofelt para los elementos de matriz que aparecen en las amplitudes de transición.

El primero de estos elementos surge en diferentes contextos. Así, la relación entre el espectro de emisión y absorción se puede obtener a partir del principio de balance detallado, que se sigue a su vez de la invariancia bajo inversiones temporales de los procesos involucrados (ej. France P.W., 1991). Cuando el sistema en consideración está inmerso en un medio, en nuestro caso el Nd dentro del vidrio, la situación es más compleja puesto que deben considerarse otras interacciones. En esas circunstancias, en general el principio de

balance detallado deja de ser válido, sin embargo Fowler y Dexter (ej. Fowler, 1961) han mostrado una relación generalizada entre el espectro de emisión y absorción sin usar la suposición de invariancia bajo inversiones temporales. De hecho, se ha considerado que el principio de balance detallado es una suposición válida para transiciones de los niveles f^N de tierras raras (ej. Riseberg L.A., 1976) y el método de Judd-Ofelt ha sido puesto a prueba por diferentes autores [(ej. Krupke, 1974), (Sarkies, 1971), (Brown, 1986)] en particular en el caso del Nd , encontrándose sistemáticamente que los resultados son confiables hasta un 10%. Hasta donde sabemos, no existe consenso sobre el origen del 10% de discrepancia entre los valores de datos experimentales y los valores obtenidos usando el modelo de Judd-Ofelt.

Es importante remarcar que los valores de los parámetros de Judd-Ofelt depende fuertemente del material huésped así la contribución de esta tesis es realizar el análisis en vidrios que no habían sido considerados y también considera la dependencia en la concentración de neodimio y la temperatura, efectos que no han sido previamente estudiados. Dado que el énfasis de este trabajo es en la parte experimental, en lugar de repetir la derivación supondremos que son válidas las relaciones que se usan en el modelo de Judd-Ofelt en lugar de esto, establecemos las relaciones que permitan poner a prueba la validez de formalismo. A fin de comprobar el formalismo se usa el hecho que el Nd absorbe y emite también a 880 nm . Esto abre la posibilidad de que, por una parte podamos usar los parámetros de Judd-Ofelt y por otra los espectros de absorción y emisión a fin de determinar la probabilidad de emisión.

De las ecuaciones (1.13) y (1.14) obtenemos

$$\int_{abs} \sigma(\lambda) d\lambda = \frac{2J' + 1}{(2J + 1)} \frac{\bar{\lambda}^4}{8\pi cn^2} A[(S', L'), J'; (S, L), J] \quad (1.25)$$

Usando el principio de balance detallado

$$\int_{em} \sigma(\lambda) d\lambda = \frac{\bar{\lambda}^4}{8\pi cn^2} A[(S', L'), J'; (S, L), J] \quad (1.26)$$

Se introduce la sección eficaz en el pico de emisión σ_p ,

$$\sigma_p \Delta\lambda_{eff} = \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad (1.27)$$

El $\Delta\lambda_{eff}$ se obtiene de la línea de emisión.

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{1}{I_p} \int I(\lambda) d\lambda \quad (1.28)$$

Por lo tanto obtenemos:

$$\sigma_p = \frac{\bar{\lambda}^4 A [(S', L') J', (S, L) J]}{8\pi c n^2 \Delta \lambda_{eff}} \quad (1.29)$$

Para probar el formalismo de Judd-Ofelt:

- a) Usando los Ω_t dados en la tabla (1.2) se calcula A.
- b) Usando el espectro de emisión, Fig. (1.7) se determina $\Delta \lambda$.

Usando a) y b) se determina σ_p . Por otra parte, usando el espectro de absorción se determina la sección de absorción. Esto requiere las siguientes consideraciones.

El hecho que en el *Nd* ocurran tanto la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ como la ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, tiene como consecuencia que el espectro de emisión muestre una "depresión" en esta longitud de onda debido a que la radiación emitida es reabsorbida. La corrección al espectro de emisión, para tener en cuenta esta reabsorción, se hace de la siguiente manera.

El punto de partida es la Ec. (1.22) junto con la consideración que la luz emitida se observa en dirección perpendicular a la del láser que se usa para excitar el *Nd*. Conocemos la densidad de iones ρ_{Nd} para z tomamos la media geométrica, suponiendo que los iones están uniformemente distribuidos en la región activa (lo cual en las muestras usadas tiene un diámetro de 1 milímetro). Una vez que se normalizó con la sección eficaz a 800 nm, el espectro de absorción permite determinar $\frac{\Delta \sigma}{\Delta \lambda}(880) \cong \frac{0.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2}{0.86 \text{ nm}}$ donde $\Delta \lambda$ es la resolución que se usó en el espectrómetro. Suponiendo que en los 10 nm en los que ocurre la reabsorción la sección eficaz es constante, podemos reemplazar en (1.22).

$$\sigma \rightarrow \int \frac{\Delta \sigma}{\Delta \lambda} d\lambda \approx \frac{\Delta \sigma}{\Delta \lambda} 10 \quad (1.30)$$

De esta manera obtenemos que la intensidad I_0 en el rango $880 \leq \lambda \leq 890$. Está relacionado con la intensidad observada I en el espectro de emisión (Fig. (2.3a)) por

$$I_0 = 1.155 I \quad (1.31)$$

Intensidad (u.a.)

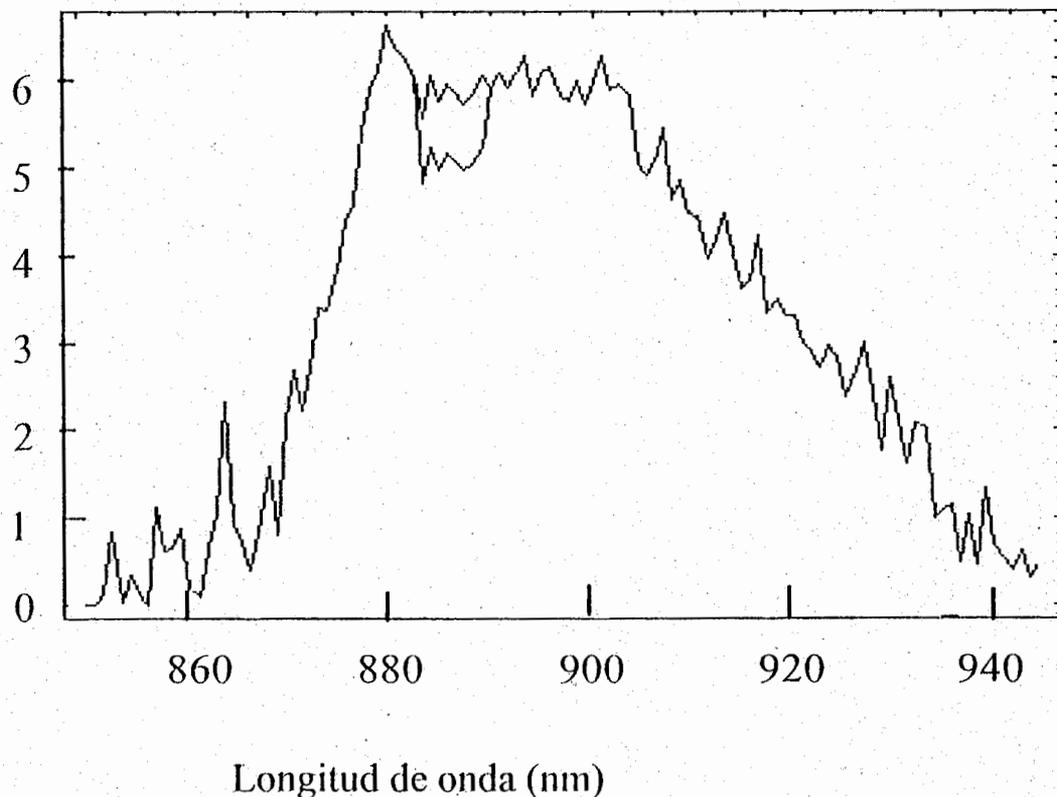


Fig. 1.7

Espectro de emisión corregida para tener en cuenta la reabsorción

En la Fig. (1.7) se muestra el espectro de emisión de la muestra ($Al, Nd : S; O_2$) en función de la longitud de onda corregido para tener en cuenta la reabsorción.

Podemos ahora comparar las secciones de emisión y absorción, lo cual debería satisfacer.

$$\sigma_p(880) = \frac{2J + 1}{2J' + 1} \sigma_{abs}(880) \quad (1.32)$$

los valores obtenidos de los espectros de absorción, emisión y el formalismo de Judd-Ofelt.

$$\sigma_p(880) = 0.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ y } \left(\frac{2J+1}{2J'+1} \right) \sigma_{abs} = 0.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (1.33)$$

muestran que, el formalismo de Judd-Ofelt es válido hasta 10%.

1.6 Conclusiones

En éste capítulo se reportó la implementación de métodos de medición de secciones eficaces de absorción en muestras de aluminosilicatos activados con iones de neodimio y las conclusiones que se obtienen son las siguientes.

Se encontró que -dentro de nuestros límites de solución- los espectros obtenidos son los mismos en forma para preformas con diferentes concentración de iones de neodimio. Esto nos permite concluir que los parámetros de Judd-Ofelt son independientes de la concentración.

La sección eficaz de absorción medida se utiliza para obtener los parámetros de Judd-Ofelt y a partir de estos el tiempo de decaimiento radiativo del nivel ${}^4F_{3/2}$. El resultado obtenido es $\tau_R = (640 \pm 30) \mu s$. Este tiempo radiativo es útil para predecir si un cristal o vidrio activado con tierra rara va a ser capaz de lasear y con qué eficiencia cuántica una vez que se calcule el tiempo de decaimiento total de la fluorescencia.

Capítulo 2

Tiempo de Decaimiento de la Fluorescencia (Experimento)

2.1 Introducción

En este capítulo se reportan los resultados del estudio de preformas de fibras ópticas de aluminosilicatos activadas con neodimio ($Al, Nd : SiO_2$), cuyas composiciones están enlistadas en la tabla 2.1. Las muestras tienen forma de cilindros de 40, 30, 10 y 3 mm de longitud respectivamente. El radio es de 8-10 mm y el radio de la parte central que contiene los iones de neodimio es de 1 mm. El Nd fue dopado por transporte de vapor "chelate" (ej. Tumminelli, 1990) y su concentración determinada por análisis de fluorescencia de rayos X.

Las fibras activadas con tierras raras han sido usadas en láseres y amplificadores ópticos. Sin embargo, se desconocen aspectos cuantitativos de fenómenos que afectan el desarrollo de láseres de fibras de neodimio, algunos de ellos son los siguientes:

- * Se observa experimentalmente que el tiempo de decaimiento de la fluorescencia disminuye con la concentración de Nd . Como ya se mencionó en el capítulo anterior, esto se debe a que los iones de Nd pueden desexcitarse no radiativamente. Es decir, en lugar de decaer radiativamente (emitiendo fotones), los iones de Neodimio intercambian energía entre ellos. Este efecto aumenta a medida que aumenta la concentración de neodimio, teniendo como consecuencia la disminución de la eficiencia cuántica.

Nótese que en la fabricación de fibras láser es deseable aumentar la concentración de Nd para tener mas energía almacenada y con esto lograr emisión de pulsos mas potentes. Co-activantes (ej. Arai K., 1986) tales como aluminio (Al) y fósforo (P) se introducen en los silicatos para favorecer la solubilidad del Nd , evitando así que los iones de Nd intercambien

energía entre ellos. Esto permite suprimir el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento de la fluorescencia debido a la concentración.

- * Degradación de la eficiencia cuántica. Este fenómeno se refiere al hecho -observado experimentalmente- que al aumentar la temperatura en las preformas, el tiempo de decaimiento de la fluorescencia disminuye.

La degradación de la eficiencia cuántica es particularmente importante en aplicaciones en fibras láser de alta potencia de salida. Dado que las fuentes que se usan para bombear estas fibras alcanzan algunas decenas de watts (ej. Sakamoto M, 1992), la degradación de la eficiencia cuántica puede ser significativa debido al incremento de la temperatura en la cavidad (por la alta potencia de bombeo). Así, el desarrollo de un láser de fibra óptica de neodimio con alta potencia de salida requiere un conocimiento detallado de las propiedades espectrales y su dependencia con la temperatura.

Nd_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_3
0.19	8	90	1
0.33	8	90	1
0.39	8	90	1
0.44	7	90	1
0.47	8	90	1
0.52	7	90	1
0.50	3.8	94	1
0.61	8	90	1
0.78	8	90	1
0.92	8	90	1

Tabla 2.1 Composición (porcentaje en peso) de las preformas de fibras ópticas de $Al, Nd : SiO_2$ utilizadas en esta tesis

Uno de los problemas que nos planteamos en esta tesis es determinar el tiempo de decaimiento de la fluorescencia del nivel ${}^4F_{3/2}$ del neodimio como función de la temperatura y de la concentración de iones de neodimio en las preformas arriba descritas.

Es importante entender la diferencia entre el tiempo de decaimiento de la fluorescencia, que es el tema de este capítulo, y el tiempo de decaimiento radiativo determinado en el capítulo anterior. Mientras que el último de ellos solo considera decaimientos involucrando fotones, el primero de ellos incluye los diferentes mecanismos de relajación del neodimio.

En la Fig. 2.1 se muestra el espectro de niveles de energía del Nd^{3+} , donde se incluyen las transiciones del nivel ${}^4F_{3/2}$:

$$({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}), ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}), ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}), ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}), \quad (2.1)$$

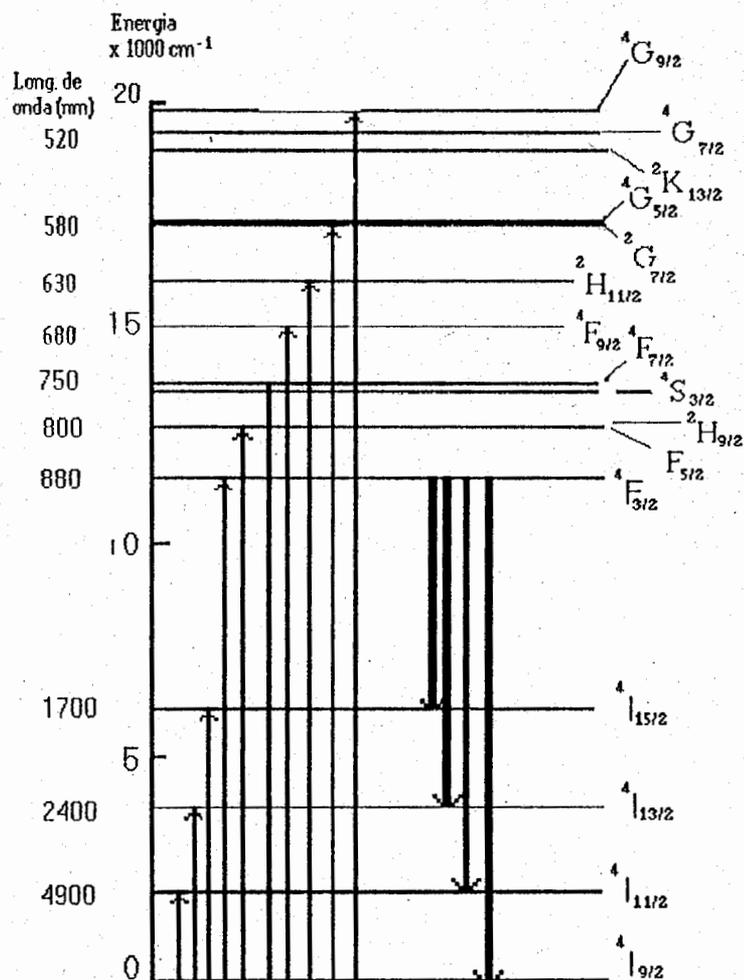


Fig. 2.1
Niveles de energía del Nd^{3+} .

En el estado base el nivel ${}^4F_{3/2}$ del neodimio está despoblado, por lo que a fin de estudiar su tiempo de vida es necesario excitarlo. De acuerdo a las propiedades de absorción del Nd^{3+} (ver Fig. 2.1), para poblar el nivel ${}^4F_{3/2}$ se debe iluminar la preforma con el láser sintonizado a 807 nm. Esta longitud de onda corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. Desde el punto de vista

experimental, esto se logra variando la temperatura en el controlador del láser una vez que se fijó la corriente. De esta manera se puede obtener una señal del láser centrada a 807 nm como se muestra en la Fig. 2.2.

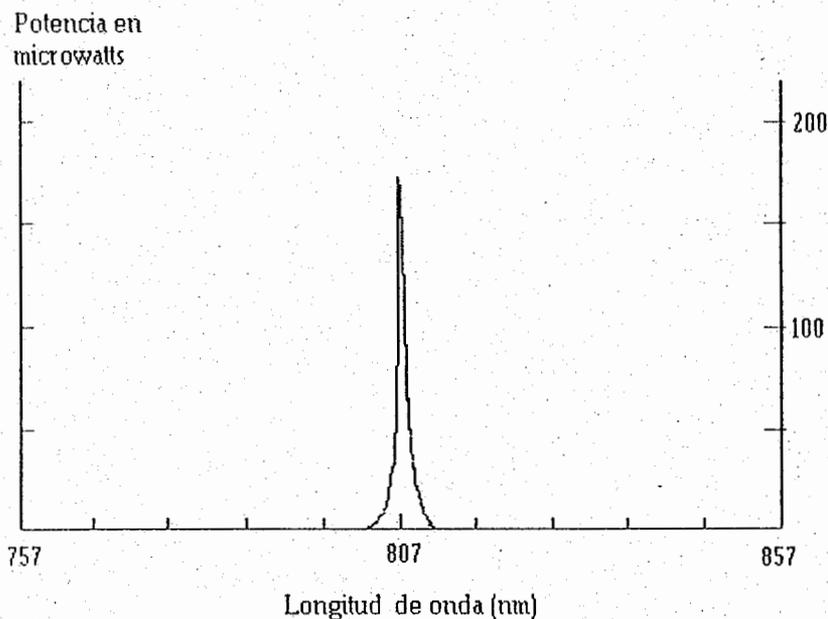


Fig. 2.2
Gráfica de sintonización del láser semiconductor

Una vez que el nivel ${}^4F_{3/2}$ está poblado, se produce el decaimiento espontáneo dando lugar, entre otras cosas, a radiación electromagnética que es posible detectar. En la Fig. 2.3a, 2.3b se muestran los espectros de fluorescencia de las transiciones (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) y (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) respectivamente como función de la longitud de onda. Estos espectros fueron obtenidos con el espectrofotómetro en base al arreglo experimental mostrado en la Fig. 2.4 una de las posibles causas del ensanchamiento de los picos de

absorción y emisión es la adición de aluminio al silicato [(ej. France P.W., 1991)].

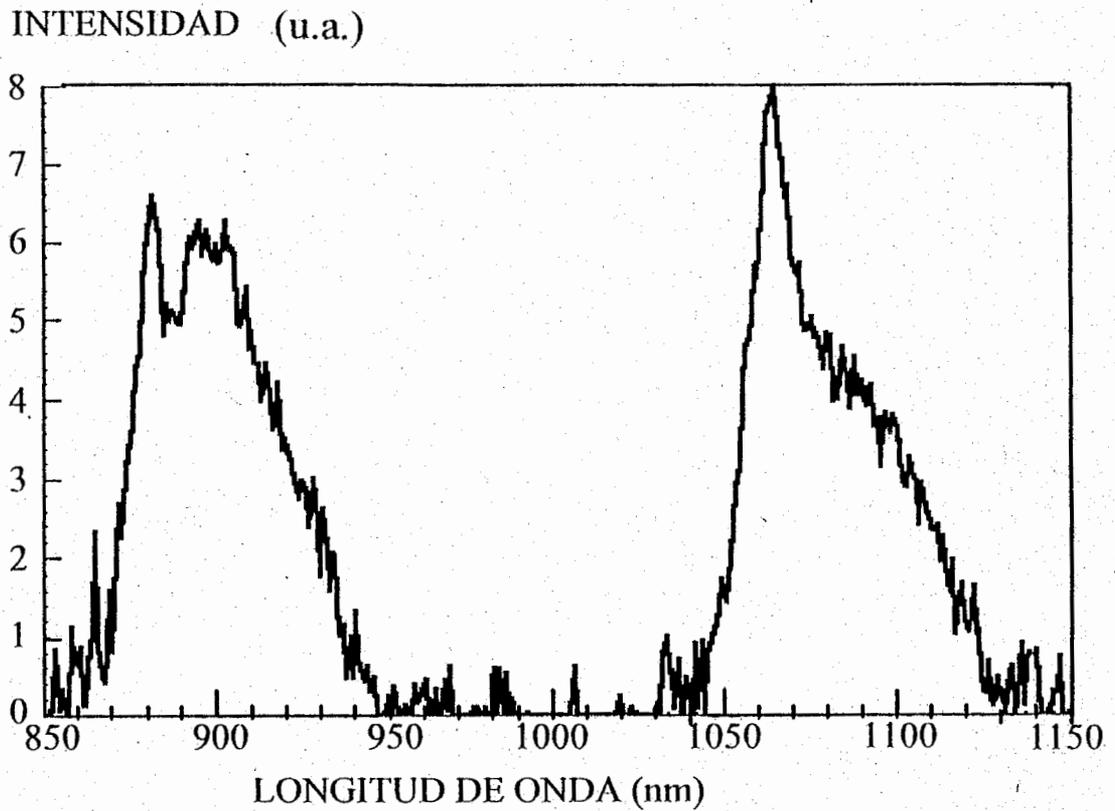


Fig. 2.3a
Espectros de emisión de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$

Intensidad (u.a.)

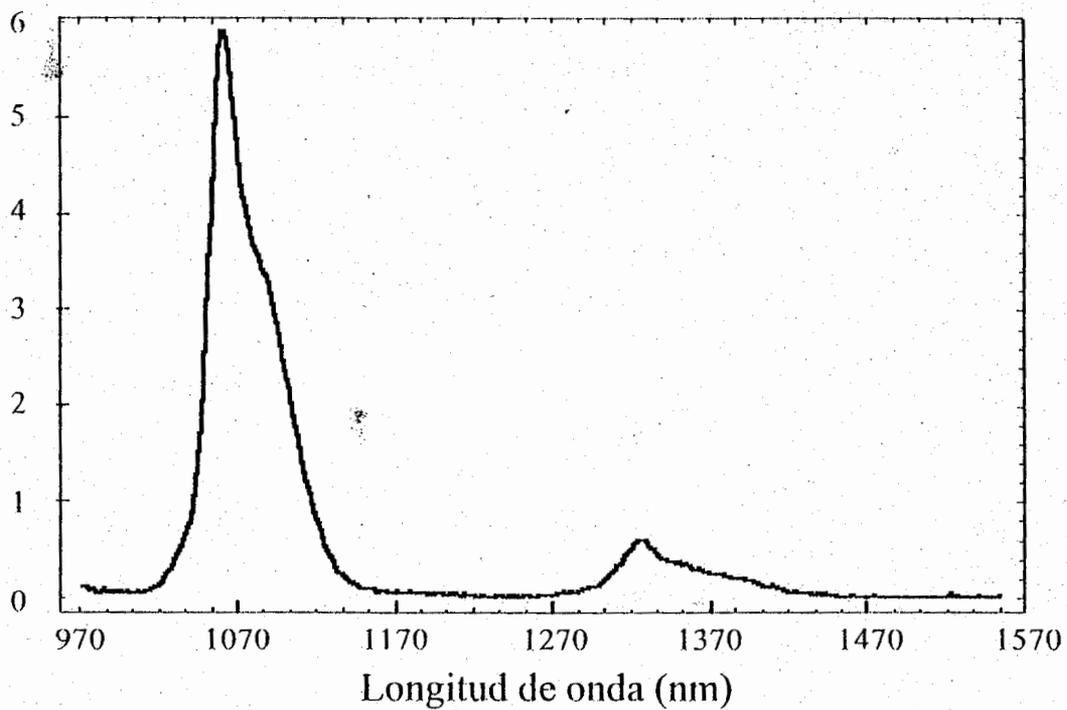


Fig. 2.3b
Espectros de emisión de las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ de las preformas de $Al, Nd: SiO_2$

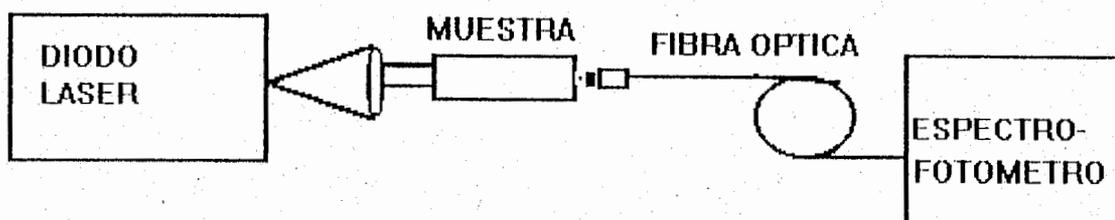


Fig. 2.4

Arreglo experimental para obtener los espectros de emisión de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$

La protuberancia de la parte izquierda de la Fig. (2.3a) esta asociada al espectro de emisión de fluorescencia de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, la cual corresponde a una longitud de onda media de 900 nm; mientras que la protuberancia de la parte derecha al espectro de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, la cual corresponde a una longitud de onda media de 1060 nm. Una forma de entender que las intensidades de las líneas a 1800 y 1300nm (Fig. 2.3b) sean mucho menores que las correspondientes a 900 y 1060 es por medio de la tabla 1.5 en la que se ve que las amplitudes de emisión correspondientes son mucho menores. Esto puede entenderse en base a los siguientes hechos:

* De la tabla 1.4 se observa que para las transiciones a 1300 y 1800nm tanto

$\langle U^2 \rangle$ como $\langle U^4 \rangle$ son cero. Esto se debe a que, de acuerdo al teorema de Wigner-Eckart tensores de rango 2 o 4 no puede conectar estados de $J = 3/2$ con estados de $J = 13/2$ o $J = 15/2$.

- * De la Ec. (1.21) vemos que la probabilidad de transición va como $1/\lambda^3$, por lo tanto entre mayor sea la longitud de onda asociada a la transición menor será la probabilidad de que esa transición ocurra.

La transición (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) es resonante (ej. Brown D.C., 1986). Esto significa que para preformas de *Nd* en *Al, SiO₂* fabricadas por el método de Sol-Gel, el ion de neodimio puede tanto emitir como absorber radiación en esa longitud de onda. Como veremos a continuación, esta evidencia experimental nos permite confirmar (ej. Wu F., 1994) que el método de fabricación de las preformas juega un papel importante en las propiedades espectroscópicas del material.

Para la preforma que se fabricó por el método de Sol-Gel, se observa en el espectro de emisión del *Nd* en *Al, SiO₂*, una fuerte reabsorción entre 850 nm y 940nm (ver Fig.2.5.). En cambio, en las preformas que son fabricadas por el método MCVD, la radiación entre 850 nm y 940 nm presenta solamente un pequeño hueco de absorción a 880nm (ver Fig 2.3).

El fenómeno arriba descrito abre la posibilidad de que las preformas fabricadas por el método MCVD puedan lasear en el intervalo de 890 a 920nm, con una intensidad de fluorescencia comparable a la de 1060 nm, que es donde tradicionalmente se hacen lasear las fibras de Nd.

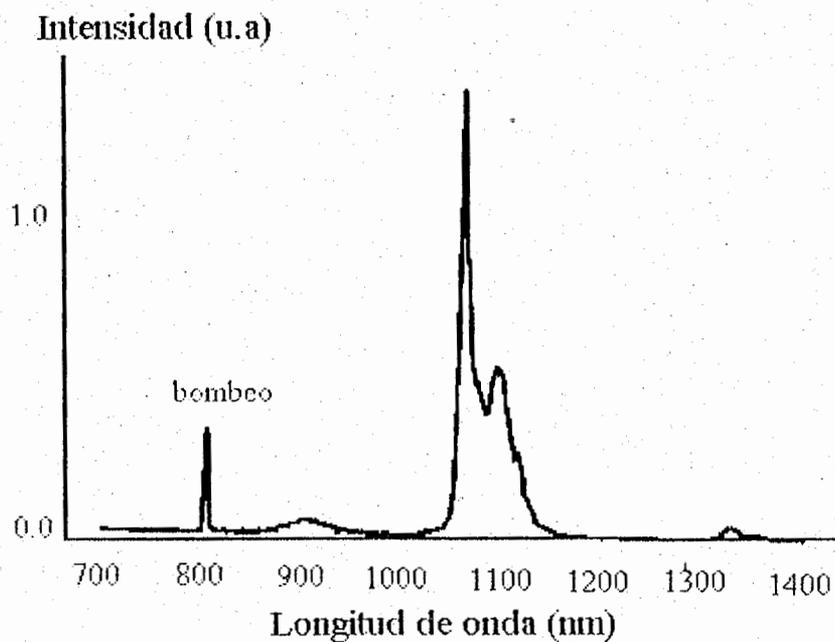


Fig. 2.5

Espectros de emisión de las transiciones (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) y (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) de las preformas de $Al, Nd : SiO_2$ fabricadas por el método de Sol-Gel, (Wu, F. 1994)

2.1.1 Tiempo de Decaimiento

Diversos autores han realizado medidas del tiempo de decaimiento de la fluorescencia usando para ello un monocromador (ej. Wu F., 1994). Sin embargo, este método tiene la desventaja de que se pierde mucha potencia de la fluorescencia haciendo más difícil la detección. Esto junto con el hecho que los monocromadores son caros y que el laboratorio no contaba con uno, nos motivó a buscar alternativas.

Al comprobar que el tiempo de decaimiento no cambia al detectarlo de frente o en dirección perpendicular al haz de bombeo nos permitirá alcanzar las siguiente ventajas:

1. no es necesario usar monocromador.
2. la intensidad de la fluorescencia es suficientemente grande como para que el ruido no represente un problema.
3. el filtro no es necesario.

En el diseño experimental se contribuye a buscar un detector adecuado y un método de modulación no usado previamente. Lo anterior nos permitió no usar un monocromador.

La señal que se obtiene al excitar la preforma esta compuesta por la radiación asociada a todas y cada una de las transiciones de la Ec. (2.1). Para determinar el tiempo de decaimiento del estado ${}^4F_{3/2}$ la fluorescencia es detectada y analizada en un osciloscopio digital, observando como decae la intensidad como función del tiempo. La Fig. 2.6. muestra el arreglo experimental usado.

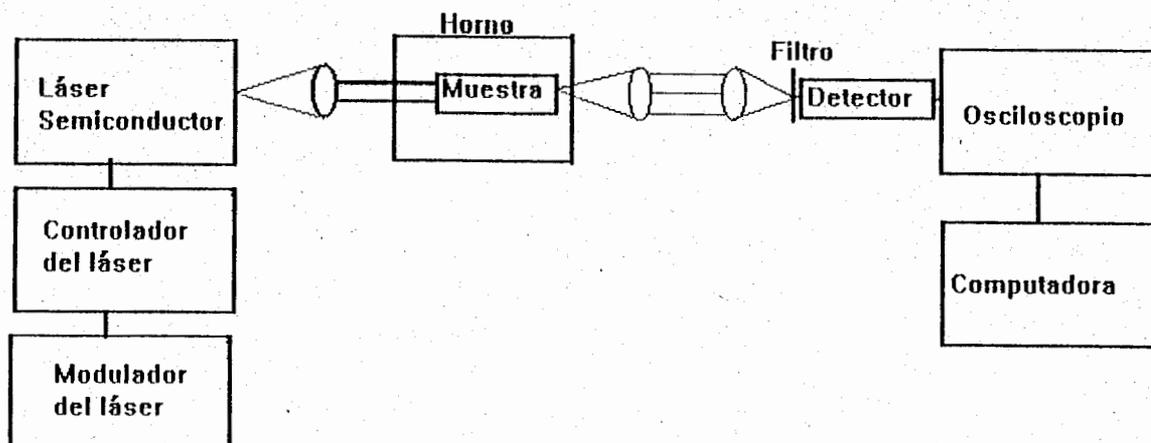


Fig. 2.6

Arreglo experimental para medir el tiempo de decaimiento de la fluorescencia.

A continuación presentamos detalles del equipo de modulación y detección, así como su relevancia en el diseño experimental.

2.1.2 a) Modulación

Si se ilumina la muestra ininterrumpidamente se produce la fluorescencia de manera continua y no es posible determinar el tiempo de decaimiento. Así, es necesario generar una señal óptica modulada para poder obtener información acerca de la fluorescencia de la muestra. Esto es más evidente si se considera que el tiempo de vida se obtiene de espectros de fluorescencia como los mostrados en la Fig. 2.7. La información contenida en esa figura es la siguiente:

Imaginemos un conjunto de iones de Nd^{3+} en los que el nivel $^4F_{3/2}$ está ocupado. Cada uno de esos iones está en un estado inestable por lo que decaen a su estado base. Sin embargo, no todos los iones decaerán simultáneamente, diferentes iones decaen a diferentes tiempos como consecuencia de lo cual la intensidad de la luz detectada depende del tiempo transcurrido. El tiempo de

vida medio del Nd se define como el tiempo en que la intensidad decae a $1/e$ de su valor inicial.

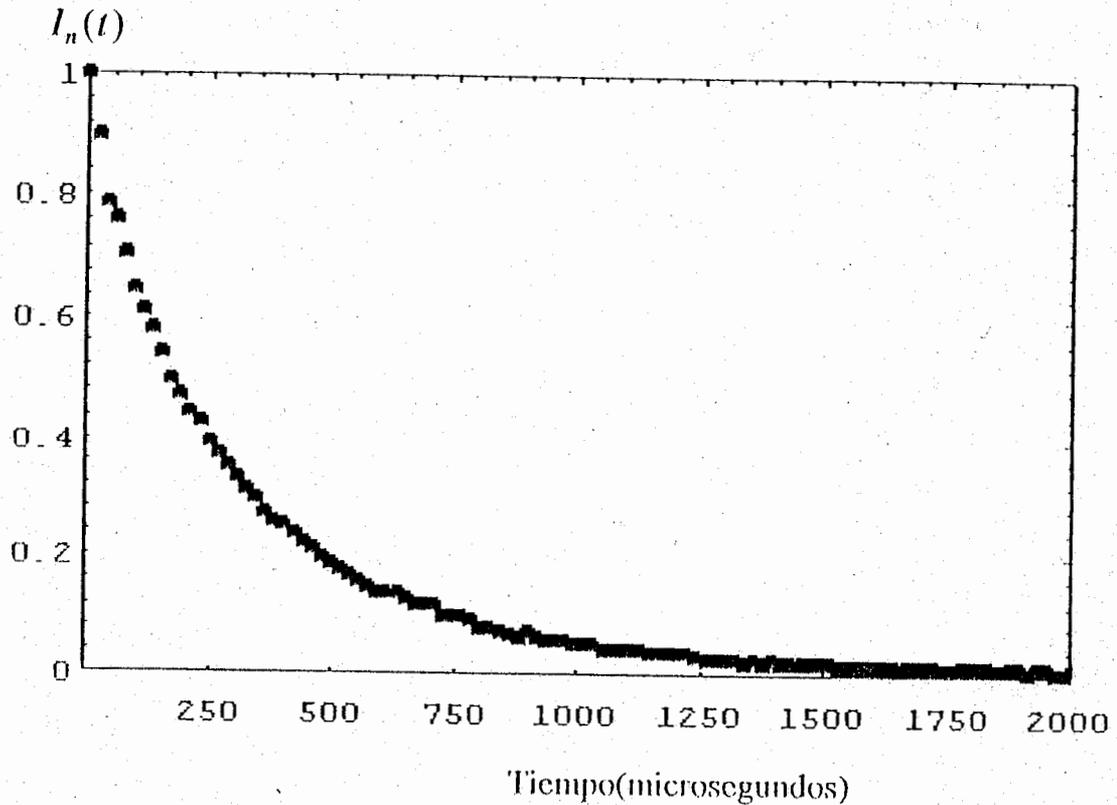


Fig. 2.7

Decaimiento de la fluorescencia de la preforma de $Al, Nd : SiO_2$ (0.92wt% de concentración de Nd)

Resulta claro ahora que si se ilumina la muestra interrumpidamente el nivel ${}^4F_{3/2}$ estará siempre poblado y la intensidad de la luz detectada será constante.

El papel de la modulación es hacer que el sistema este un tiempo suficiente largo sin iluminar tal que permita detectar el decaimiento de la intensidad de la luz. De aquí, concluimos que si el tiempo de vida medio a medir es τ , requerimos modular a frecuencias menores que $\nu = 1/\tau$. Se sabe que el fenómeno que nos ocupa tiene una duración de entre 100 y 800 μseg , por lo que una frecuencia de 400 Hz ($1/2500\mu\text{s}$) nos aseguramos que se cubre todo el rango de tiempo del decaimiento de la fluorescencia.

Existen varios métodos de modulación. La mecánica, que consiste en colocar enfrente del rayo láser un disco con ranuras el cual se hace girar con un motor. Para la escala de tiempos que queremos medir esta modulación es

muy burda. Otra alternativa es con el modulador acustoóptico el cual cumple con las características deseadas. Sin embargo, tiene las desventajas de que es caro y que se tendría que adaptar al láser semiconductor. Para lograr un efecto mas fino, para la realización de esta tesis se implementó la modulación de la corriente que alimenta al láser, introduciendo un pulso de frecuencia de 400 Hz al controlador de corriente. Esto se logró por medio de un generador de funciones con un pulso de 110 mV y tiempo de subida y caída de 100 nseg. De esta manera, el láser genera un pulso de frecuencia de 400 Hz con tiempo de subida y caída de $3\mu\text{s}$, siendo la corriente promedio de 58 mA y una potencia de 70 mW. Estas características del haz del láser permitieron medir el tiempo de decaimiento (ver Fig. 2.8). (Ver apéndice A1).

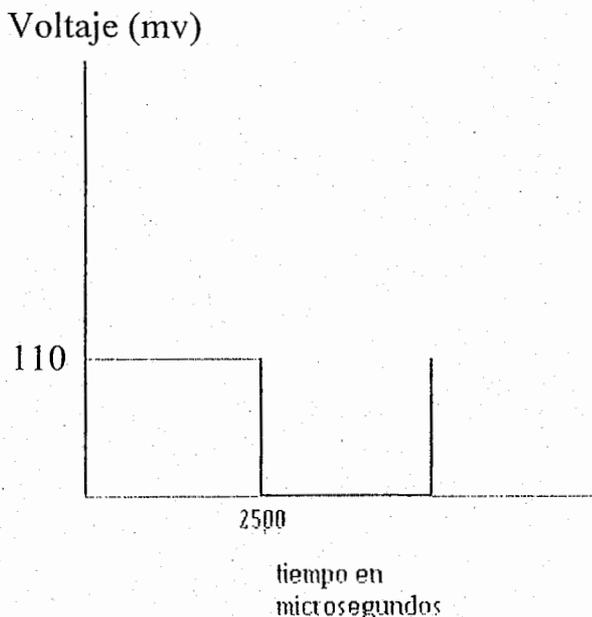


Fig. 2.8

Forma de la modulación del láser de bombeo.

2.1.3 b) Detector.

Una vez que la señal de la fluorescencia es producida, es necesario asegurar que esta llegue a un detector adecuado. Los puntos a considerar para la elección del detector son:

- * Alta respuesta en el rango de longitud de onda de la fluorescencia de interés.
- * Alta sensibilidad debido a la baja señal que se tiene.
- * Rapidez de detección, del orden de nanosegundos.

Después de un análisis detallado se concluyó que el detector comercial, New Focus 811 cumple con las características que se describen y satisface las condiciones requeridas por el experimento. (Ver apéndice A1).

Horno:

El horno se diseñó y se mandó fabricar. Cuenta con 2 ventanas, para entrada del rayo láser y salida de la fluorescencia, así como con un controlador de temperatura. Se sensó y calibró la temperatura con un termistor que tiene 5°C de incertidumbre.

El tiempo de decaimiento de la fluorescencia se determina utilizando el arreglo experimental de la Fig.2.6. Las muestras de cada concentración se pulieron a 3, 10 y 40 mm de grosor, se colocaron en un horno regulado que permitió variar la temperatura de las muestras entre 15 y 500°C.

La señal se detectó de frente con un diodo de silicón, teniendo cuidado de bloquear con un filtro la señal del láser (807nm). Es posible sin embargo que el filtro a 807nm bloquee también la fluorescencia de la transición (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) (850-950 nm). A fin de cuantificar estos efectos se realizaron medidas independientes colectando la fluorescencia emitida por la muestra en dirección perpendicular a la del láser de bombeo. Esto permite detectar solamente la fluorescencia sin incluir la radiación del láser de bombeo y sin usar el filtro.

Se encontró que el filtro atenúa la señal de la fluorescencia de la transición (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), sin embargo no afecta en la determinación del tiempo de decaimiento.

2.2 Resultados.

Una vez que se detecta la señal de la fluorescencia, esta es enviada a un osciloscopio digital, y se procesa en una computadora. La Fig. 2.9 muestra el resultado obtenido en este trabajo para el tiempo de decaimiento de la fluorescencia (1/e) en función de la concentración del neodimio en porcentaje (esto se denota wt%).

Estos resultados nos permiten concluir que.

- * Para bajas concentraciones de neodimio ($0.19\text{wt}\% \leq \text{concentración} \leq 0.61\text{ wt}\%$) el tiempo de decaimiento de la fluorescencia tiene una débil dependencia con la concentración del neodimio. Este decrece de $520\ \mu\text{s} \pm 15\ \mu\text{s}$ a $0.19\text{wt}\%$ a $445\ \mu\text{s} \pm 10\ \mu\text{s}$ a $0.61\text{wt}\%$ de concentración de *Nd*.
- * Se observa un decrecimiento significativo en el tiempo de decaimiento de la muestra correspondiente a $0.92\text{wt}\%$ de concentración ($315\ \mu\text{s}$).

TIEMPO DE DECAIMIENTO
(MICROSEGUNDOS)

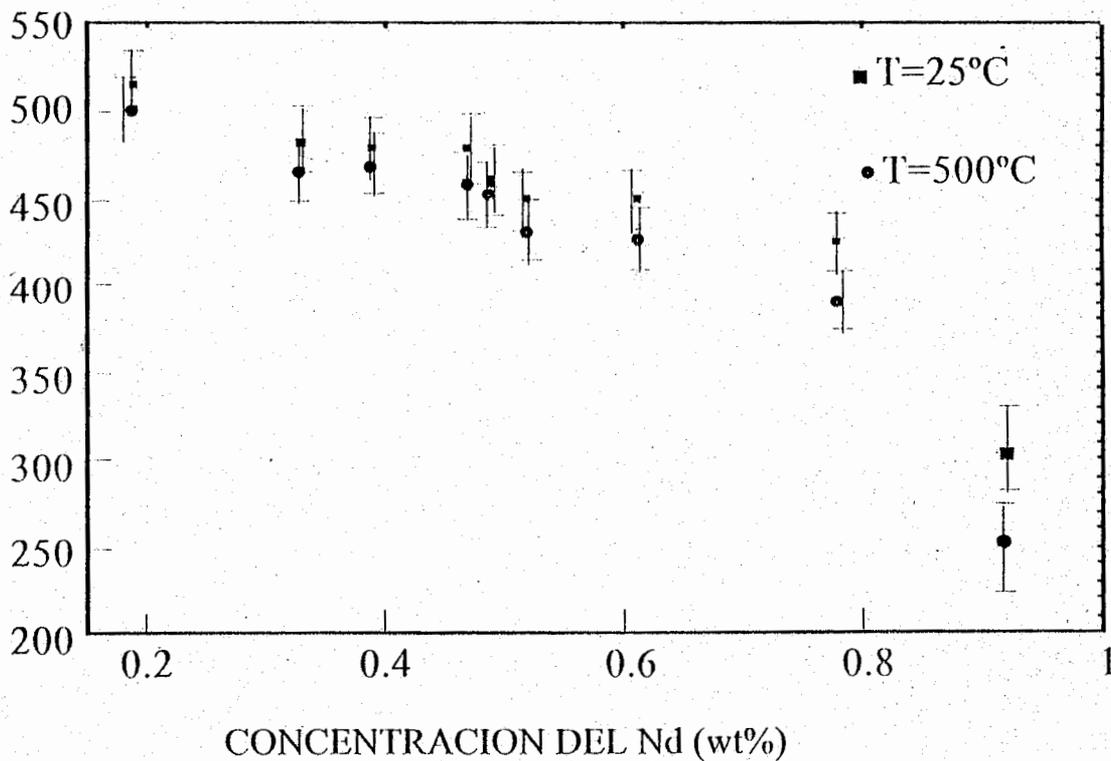


Fig. 2.9

Tiempo de decaimiento de la fluorescencia como función de la concentración del Nd (porcentaje en peso) para 25 y 500°

Tiempo de decaimiento (μs)

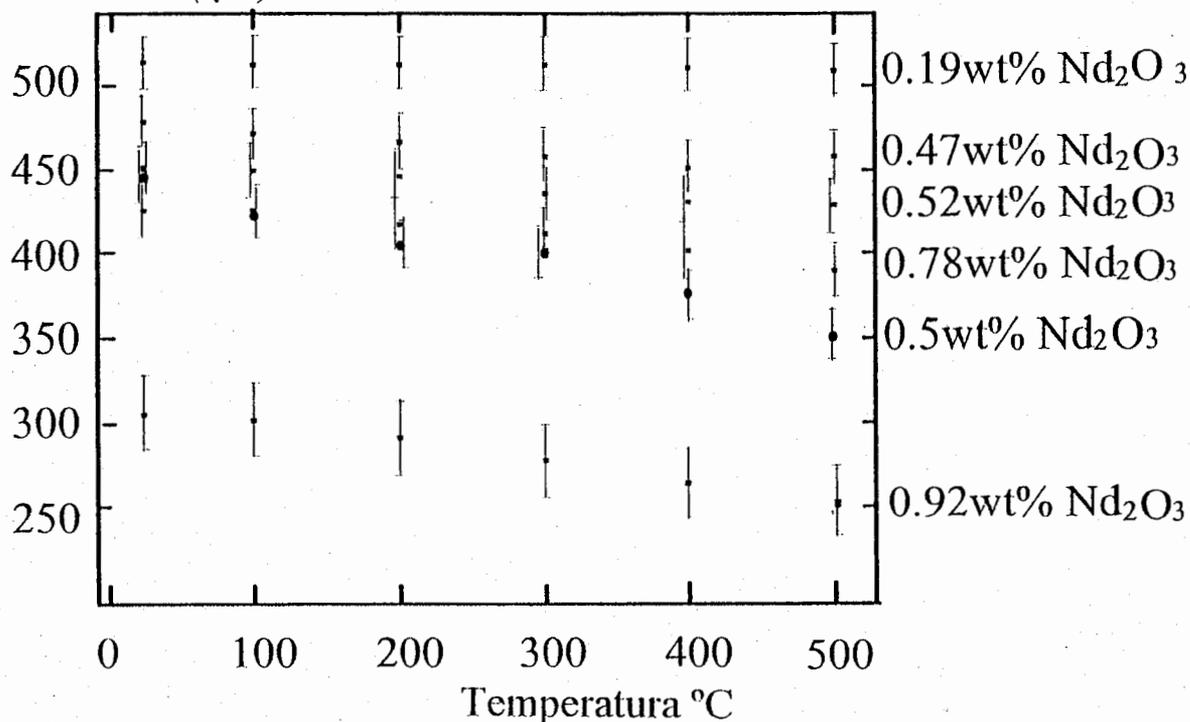


Fig. 2.10

Tiempo de decaimiento de la fluorescencia como función de la temperatura. • 3.8wt% Concentración de Al. ■ 8wt% Concentración de Al.

La Fig. 2.10 muestra el tiempo de decaimiento como una función de la temperatura para muestras con 3.8wt% y 8wt% de concentración de aluminio respectivamente y diferentes concentraciones de Nd . De estos resultados es importante remarcar los siguientes aspectos.

- * En las preformas con 8% de Al se observa un pequeño pero medible decremento del tiempo de decaimiento con la temperatura a una razón $-0.08\mu\text{s}/^{\circ}\text{C}$.
- * Para la preforma con 3.8% de Al y 0.5% de Nd se observó una razón de decremento del tiempo de decaimiento con la temperatura de $-0.16\mu\text{s}/^{\circ}\text{C}$.

La variación en el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento de la fluorescencia con la temperatura en muestras que contienen 0.5wt% de neodimio y 0, 3.8 y 8wt% de aluminio (ver Fig. 2.11), indica que el efecto de disminución del tiempo de decaimiento de la fluorescencia con la temperatura es suprimido en vidrios de aluminio-silicato.

Para comparación, un vidrio de fosfato (Kigre Q100) con 9wt% de neodimio (no Al) tiene un coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento con la temperatura de $-0.2\mu\text{s}/\text{K}$ (ej. Grattan K.T.V., 1987).

Esto nos permite concluir que la dependencia con la temperatura del tiempo de decaimiento se incrementa al aumentar la concentración del neodimio y al disminuir el contenido de aluminio.

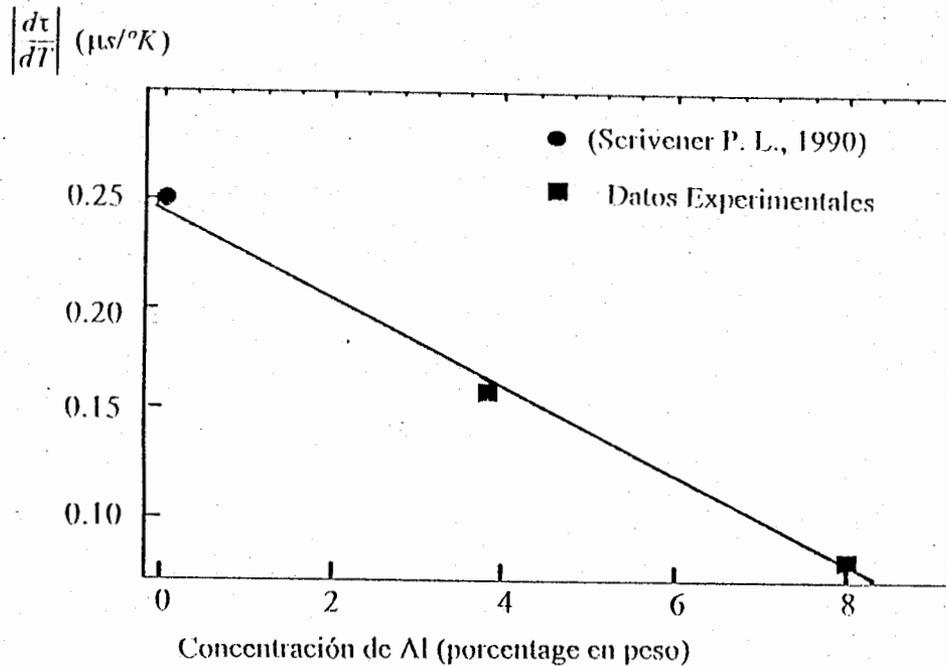


Fig. 2.11

Coefficiente de disminución de tiempo de decaimiento con la temperatura en función de la concentración de Al

2.3 Aportaciones.

Se construyó el arreglo experimental para medir el tiempo de decaimiento. Esto requirió en particular:

- * Implementar un sistema de modulación adecuada a la escala de tiempos que se midieron. Este sistema de modulación no había sido usado en el laboratorio de fibras ópticas.

- * Determinar el tipo de detector adecuado.

2.4 Conclusiones.

La dependencia del tiempo de decaimiento de la fluorescencia ($1/e$) con la temperatura fue medida en el intervalo de 15°C a 500°C para diferentes concentraciones de neodimio y aluminio y las siguientes son las conclusiones.

Se observa un pequeño pero medible decremento del tiempo de decaimiento con la temperatura a una razón de $-0.08\mu\text{s}/^{\circ}\text{C}$ para preformas con 8% de Al.

Para la preforma con 3.8% de Al y 0.5% de *Nd* se observó una razón de decremento con la temperatura de tiempo de decaimiento de $-0.16\mu\text{s}/^{\circ}\text{C}$. El efecto del aluminio fue suprimir el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento con la temperatura, mejorando la eficiencia cuántica.

El hecho de agregar aluminio a las preformas de fibras ópticas permite aumentar la concentración de *Nd* sin que disminuya la eficiencia cuántica, con la ventaja que se tiene más energía almacenada en la cavidad logrando así pulsos de más alta potencia en la salida del láser.

Capítulo 3

Decaimiento de la Fluorescencia (Modelos Teóricos)

3.1 Introducción

El estudio cualitativo de la dependencia de la intensidad de la fluorescencia con la concentración del neodimio y la temperatura tiene implicaciones importantes. Algunas de las aplicaciones son las siguientes:

- Fibras láser (Cap. 2).
- El cambio de la fluorescencia de una pequeña muestra de vidrio activada con neodimio -excitada con radiación infrarroja- ha sido usada en la construcción de un sensor de temperatura de fibra óptica (ej. Serivener P.L., 1990). Esta aplicación requiere un conocimiento de la dependencia con la temperatura de la fluorescencia.
- Un nuevo método para realizar switches ópticos rápidos en fibras ópticas activadas con tierras raras utilizando la naturaleza biexponencial del decaimiento de la fluorescencia ha sido demostrado [ej. (Sadowski R.W. 1993), (Digonnet M.J.F., 1997)].

En el capítulo 2 se presentaron resultados experimentales del tiempo de decaimiento de la fluorescencia así como su dependencia en la concentración (tabla 2.1) y la temperatura de las preformas de fibras ópticas. Sin embargo, hasta ahora no hemos intentado dar una explicación de los resultados experimentales que hemos obtenido.

Con el fin de entender el comportamiento fluorescente de los iones de neodimio en el aluminosilicato, se incluyó como parte de esta tesis el análisis del comportamiento de la fluorescencia. En particular, se estudió la dependencia con la concentración de Nd y temperatura de la exponencialidad y la posible no-exponencialidad del decaimiento.

Desde el punto de vista práctico, en la fabricación de fibras ópticas es deseable dopar el vidrio con el máximo posible de iones de Nd (esto nos permite almacenar más energía en el pulso del láser). Sin embargo debe tenerse cuidado con los siguientes aspectos:

- i) Minimizar el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento de la fluorescencia debido a la concentración de Nd .
- ii) Incrementar la eficiencia de bombeo.
- iii) Reducir posibles pérdidas de la señal por absorción de luz.

En este capítulo se considera la descripción de fenómenos de procesos físicos que impactan el primero de estos puntos.

Los iones de neodimio pueden ser homogéneamente dispersados en la matriz del vidrio huésped, (silicatos o fosfatos regularmente) buscando aumentar así la concentración del neodimio. Sin embargo, la solubilidad de la tierra rara en los silicatos es baja y los iones de neodimio tienden a formar micro-aglomerados aún para bajas concentraciones (ej. Ainslie 1987), (ej. Namikawa 1982), (ej. Shimizu 1990).

Una manera de atacar este problema es adicionando al vidrio un modificador de estructura de los iones, tal como alcalinos o elementos de tierras alcalinas, los cuales pueden crear algún espacio para los iones de tierra rara en la matriz del vidrio (ej. Izumitani 1984, Yamashita 1988). Para tierras raras en silicatos usualmente se introducen en el vidrio como coactivante óxido de aluminio (Al_2O_3) u óxido de fósforo (P_2O_5), los cuales pueden mejorar sustancialmente la dispersión del Nd en el vidrio [(ej. Arai 1986), (Laming 1990), (ej. Massicot 1991)]. Como veremos a continuación, con el fenómeno arriba descrito se entiende cualitativamente que la exponencialidad y biexponencialidad depende de la concentración de Nd .

Desde el punto de vista experimental, en este capítulo reportamos la determinación del tiempo de vida de la fluorescencia $\tau_{1/e}$. Este se obtiene de determinar el tiempo para el cual la intensidad de fluorescencia decae a $1/e$ de su valor inicial. Sin embargo, las mediciones realizadas del tiempo de decaimiento

de la fluorescencia contienen mayor información. A fin de tener elementos para extraer esa información, en este capítulo se hace un resumen de modelos relevantes.

El modelo de Förster y Dexter [ej. (Förster 1948), (Dexter 1953), (Hinokuti 1965)] toma en cuenta la interacción ion-ion (de neodimio) y con ello predice una dependencia no exponencial para el decaimiento de la fluorescencia. El decaimiento no exponencial predicho por este modelo involucra un solo tiempo de vida. El modelo predice también la dependencia en la concentración de Nd del tiempo de decaimiento.

Contrario a esto, es posible considerar un decaimiento no exponencial que involucre dos ó más tiempos de decaimiento. Esto ha sido sugerido en el modelo de las ecuaciones de razón (ej. Grant, 1971). Además, usando la hipótesis de Grant (ej. Grant, 1971) se obtiene una predicción para el tiempo de decaimiento en función de la densidad de Neodimio.

Para facilitar la lectura del capítulo, en la primera parte se presenta el resumen de los modelos y posteriormente se analizan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo en términos de las predicciones de los modelos.

3.2 Modelo de Förster y Dexter

A medida que la concentración de los iones de neodimio aumenta en el vidrio, aumenta la probabilidad de que los iones interactúen entre sí. La interacción entre iones abre la posibilidad de que se produzca la transferencia total o parcial de la energía de un ión excitado a otro no excitado. La figura (3.1) muestra el proceso esquemáticamente.

Este es un proceso alternativo de relajación de los iones excitados de Nd que tiene como consecuencia la disminución de relajación por emisión de fotones (ej. Weber 1979).

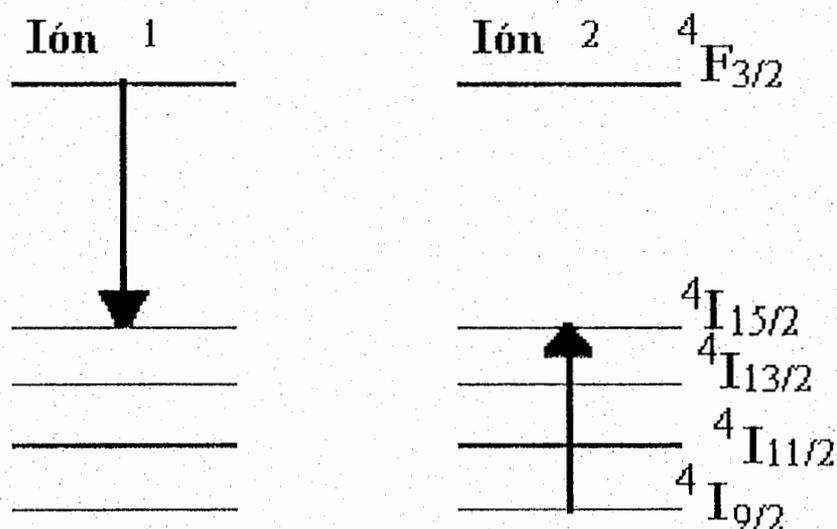


Fig. 3.1

Pares de iones de Neodimio intercambiando energía.

La transferencia de energía de donador a un aceptor es, en general no radiativa. La teoría para este tipo de transferencia ha sido extensamente estudiada por Förster y Dexter.

En el modelo de Förster y Dexter se consideran distribuidas al azar en un medio inerte. Iones que se encuentran en un estado excitado (donadores) pueden ceder energía a iones que se encuentran en el estado base (aceptores). Las hipótesis a la base de este modelo son:

- * Que los iones tienen un solo estado excitado en el rango de energías considerado.
- * Que la transferencia de energía se realiza a una distancia bien definida entre el donador y el aceptor. (es decir los iones se mueven lentamente).
- * La razón a la cual se produce la transferencia de energía es independiente de la orientación de los iones.
- * No hay transferencia de energía donador-donador o aceptor-aceptor

Supongamos que al tiempo $t = 0$ se excita un ión. Cuando no hay aceptores presentes, la probabilidad $\tilde{\rho}(t)$ de encontrar el donador al tiempo t en el estado excitado decae exponencialmente.

$$\tilde{\rho}(t) = e^{-t/\tau_0} \quad (3.1)$$

donde τ_0 es el inverso de la razón de decaimiento del ión excitado, es decir el tiempo de decaimiento del ión cuando no hay aceptores. Cuando hay aceptores presentes, esta probabilidad decae más rápidamente debido a que existe un mecanismo más para la desexcitación del donador. Si $n(r_k)$ denota la razón a la cual se transfiere energía del donador al k -ésimo aceptor, entonces

$$\rho(t) = e^{-t/\tau_0} \prod_{k=1}^N e^{-tn(r_k)} \quad (3.2)$$

donde N es el número total de aceptores, que se encuentran alrededor del donador en un volumen finito dado. La cantidad relevante a nivel macroscópico es el promedio estadístico $I_n(t)$ sobre un número infinito de donadores. Si la probabilidad de encontrar un aceptor a una distancia r de un donador es $P(r)$, entonces:

$$I_n(t) = e^{-t/\tau_0} \lim_{N, V \rightarrow \infty} J^N \quad (3.3)$$

donde

$$J = \int_v e^{-tn(r)} P(r) dV \quad (3.4)$$

El límite se toma tal que la densidad N/V de aceptores es finita. Suponiendo una distribución de probabilidad $P(r)$ uniforme

$$P(r) dV = \frac{4\pi r^2}{V} dr \quad (3.5)$$

en este caso:

$$J = \frac{4\pi}{V} \int_0^{r_v} e^{-tn(r)} r^2 dr \quad (3.6)$$

En nuestro trabajo, limitaremos el análisis a la interacción dipolo-dipolo en cuyo caso la razón de transferencia de energía está dada por (ej. Inokuti, 1965) (otras interacciones multipolares son despreciables para bajas densidades de Nd):

$$n(r) = \frac{(r_0/r)^6}{\tau_0} \quad (3.7)$$

A fin de calcular la integral Eq. (3.6), se explota el hecho que se considera el límite de volumen infinito y se hace una expansión en $1/r_V$ ($r_V \rightarrow \infty$), con lo cual se obtiene:

$$I_n(t) = \exp \left[\frac{-t}{\tau_0} - \sqrt{\pi} \frac{\rho}{\rho_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.8)$$

En nuestro experimento se utilizó un pulso cuadrado. Una comparación consistente de nuestros resultados con el modelo de Förster y Dexter requiere por lo tanto la convolución de la intensidad de la fluorescencia (Ec. (3.8)) con el pulso. En este caso se obtiene:

$$I_n(t) = \frac{\exp[(-t/\tau_0) - k\sqrt{t/\tau_0}] - \sqrt{\pi} \frac{k}{2} e^{(k/2)^2} [1 - \operatorname{erf}(k/2 + \sqrt{t/\tau_0})]}{1 - \sqrt{\pi}(k/2)\exp(k/2)^2 [1 - \operatorname{erf}(k/2)]}, \quad (3.9)$$

donde $k = \sqrt{\pi}(\rho/\rho_0)$ y ρ_0 es la concentración crítica

El modelo de Förster y Dexter predice también la dependencia en la concentración de neodimio del tiempo de decaimiento de la fluorescencia $\tau_{1/e}$, el cual es obtenido de $\ln(I(t = \tau)) = -1$. No es posible obtener una expresión analítica para el tiempo de vida, sin embargo es posible obtener soluciones numéricas.

Es importante remarcar que aunque el modelo de Förster y Dexter produce un decaimiento no exponencial Ec. (3.8), este involucra un sólo tiempo de decaimiento.

3.3 Modelo Ecuaciones de Razón

El decaimiento bi-exponencial surge en diversos contextos. A continuación presentamos un modelo simplificado en el que se obtiene ese comportamiento a partir de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen como varía la población de los niveles, debido a la fluorescencia y al intercambio de energía entre iones.

Físicamente el mecanismo radica en que al producirse el intercambio de energía entre iones, algunos de los iones pierden energía (por lo tanto se reduce en número de iones en el estado excitado) mientras que otros ganan energía (aumenta el número de iones en el estado excitado). A fin de formular el modelo se hace la siguiente simplificación: Aunque el espectro del Nd es suficientemente complicado (Fig. (2.1)), en el sentido que involucra un gran número de niveles de energía (sobre todo si en el espectro se incluyen los niveles Stark), se le puede considerar como un sistema de tres niveles. Esto se logra haciendo las siguientes hipótesis:

- * Todos los niveles por encima del nivel ${}^4F_{3/2}$ (este se identifica como el nivel 3) se consideran como una serie de bandas a las que puede acceder el sistema una vez que se realiza el bombeo. La característica importante es que el tiempo de relajación de esas bandas es mucho menor que el tiempo de fluorescencia del nivel ${}^4F_{3/2}$ (Nivel 2). El primer nivel o estado base del sistema lo constituyen los estados ${}^4I_{9/2,11/2,13/2,15/2}$. Es importante mencionar en este punto que, como veremos posteriormente, las transiciones a los estados ${}^4I_{13/2,15/2}$ son muy pequeñas y que la transición del estado ${}^4I_{9/2}$ al estado ${}^4I_{11/2}$ ocurre en tiempos muchos menores que el tiempo de fluorescencia que nos interesa.
- * Las posibles transiciones del sistema que consideramos son las del nivel 2 al nivel 1 al cual se le asocia la probabilidad de transición A_{21} para el sistema a y A'_{21} para el sistema b . Una causa para que esas probabilidades sean diferentes es una diferencia en las energías del nivel 2 de los sistemas a y b , la cual a su vez podría surgir, por ejemplo, de la absorción y emisión de fonones. Nótese que el propósito del modelo es describir la fluorescencia y el intercambio de energía entre iones, simplificando de esta manera el Nd a un sistema de dos niveles.

Consideramos dos sistemas (sistema a y sistema b con N y n iones respectivamente) y denotamos por w la razón de transición correspondiente al intercambio de energía entre dos iones. Este mecanismo es tal que un ión que está en el nivel 2 pasa al nivel 1 sin involucrar fotones reales o fonones. Si denotamos por N_i el número de iones del sistema a que se encuentran en el estado i y por n_j el número de iones del sistema b que se encuentran en el estado j , entonces:

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 + \frac{w}{n}N_2n_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt}, \quad (3.10)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = A'_{21}N_2 - \frac{w}{n}N_2n_1, \quad \frac{dn_2}{dt} = -\frac{dn_1}{dt}, \quad (3.11)$$

Suponemos además que la gran mayoría de los iones del sistema b se encuentran en el estado base, es decir $n_1 \approx n$. En ese caso las ecuaciones se reducen a:

$$\frac{dN_2}{dt} = -(w + A_{21})N_2, \quad \frac{dn_2}{dt} = wN_2 - A'_{21}A_2 \quad (3.12)$$

La solución a estas ecuaciones se expresa como:

$$N_2(t) = n_2(0)e^{-t/\tau_2} \quad (3.13)$$

$$n_2(t) = \alpha e^{-t/\tau_1} + \beta e^{-t/\tau_2} \quad (3.14)$$

Este sencillo análisis, así como cálculos más detallados existentes en la literatura (ej. Grant 1971) sugieren considerar el decaimiento biexponencial:

$$I_n(t) = \epsilon \exp[-t/\tau_1] + (1 - \epsilon) \exp[-t/\tau_2] \quad (3.15)$$

Es claro que ϵ cuantifica la exponencialidad, ($(1 - \epsilon)$ la doble exponencialidad) del decaimiento de la fluorescencia. Si el parámetro ϵ es igual a uno el decaimiento es exponencial y a medida que sea menor que uno, pero mayor que cero, se va incrementando la doble exponencialidad del decaimiento.

Físicamente, τ_1 se identifica como el tiempo de decaimiento de los iones de *Nd* aislados mientras que τ_2 es interpretado como un tiempo de transferencia de energía entre los iones de neodimio.

El parámetro de peso ϵ que cuantifica el grado de no exponencialidad, puede ser interpretado como la fracción de iones de neodimio que decaen como un sistema aislado mientras que $(1 - \epsilon)$ se interpreta como la fracción de iones que se desexcitan por medio de intercambio de energía con otros iones de neodimio.

3.4 Suposición de Grant

De acuerdo a Grant (ej. Grant, 1971), el inverso del $\tau_{1/e}$ tiempo de decaimiento de la fluorescencia es la suma de la razones radiativa W_R y no radiativa W_{NR} , donde la razón no radiativa W_{NR} es debida a la transferencia de energía entre iones $W_{ion-ion}$ y a la emisión multifonónica, denotada por W_{MP} .

$$\tau_{1/e}^{-1} = W_R + W_{NR}, \quad (3.16)$$

donde

$$W_{NR} = W_{ion-ion} + W_{MP}. \quad (3.17)$$

A partir de ahora se usará la notación

$$W_{R+MP} = W_R + W_{MP} \quad (3.18)$$

En términos de estas probabilidades de transición el tiempo de decaimiento se reescribe como:

$$\tau_{1/e} = (W_{R+MP})^{-1} \left(1 + \frac{W_{ion-ion}}{W_{R+MP}}\right)^{-1} = \frac{\tau_{R+MP}}{\left(1 + \frac{W_{ion-ion}}{W_{R+MP}}\right)} \quad (3.19)$$

Grant (ej. Grant, 1971) supuso que la razón de probabilidades de transición que entran en la ec. (3.19) dependen de potencias de la concentración del neodimio.

$$\frac{W_{ion-ion}}{W_{R+MP}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^n, \quad (3.20)$$

entonces, en este modelo el tiempo de decaimiento $\tau_{1/e}$ esta dado por:

$$\tau_{1/e} = \frac{\tau_{R+MP}}{\left(1 + \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^n\right)}. \quad (3.21)$$

En la ecuación (3.21) ρ es la concentración del neodimio y ρ_0 la concentración a la cual $\tau_{1/e} = \tau_{R+MP}/2$. De acuerdo a Grant el parámetro n se debe interpretar como el número de partículas que participan en la transferencia de energía.

3.5 Resultados Experimentales

Existen en la literatura reportes de mediciones del tiempo de decaimiento de la fluorescencia en los que se encuentra que, aún a bajas concentraciones de neodimio en silicato *ED - 2*, el decaimiento es no exponencial (ej. Brown 1986). El autor explica este hecho de la siguiente manera:

En preformas de cristal, los iones de neodimio están simétricamente acomodados, en cambio en preformas de vidrio están acomodados completamente al azar, de tal manera que el ión esta sujeto a un campo cristalino diferente. Por otra parte, el ensanchamiento de las líneas de absorción del *Nd* esta determinado por la interacción del ión de *Nd* con el campo cristalino local. En el caso de preformas de vidrio, el ensachamiento de las líneas de absorción ocasiona que al variar en un rango muy estrecho de longitud de onda del bombeo, la fluorescencia y el tiempo de decaimiento radiativo varíe (variación de sitio a sitio). Es entonces posible observar decaimientos no exponenciales, aún a bajas concentraciones de *Nd*.

En el capítulo anterior se reportó la medición del tiempo de decaimiento de la fluorescencia. En la Fig. (3.2) se muestra una de las curvas que fueron obtenidas para el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo. Estos decaimientos pueden ser exponenciales, en cuyo caso el tiempo de decaimiento de la fluorescencia $\tau_{1/e}$ se determina de la siguiente manera:

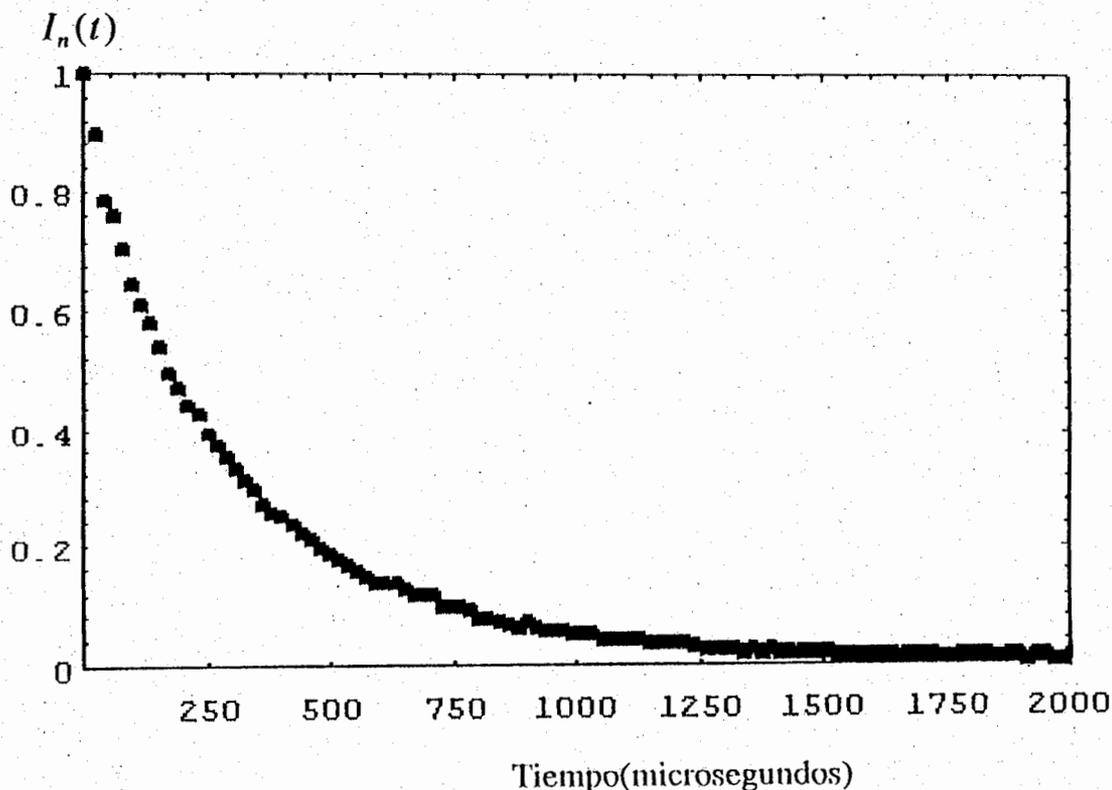


Fig. 3.2

Intensidad del decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo

La intensidad de radiación emitida al tiempo t -medido del momento en que se extingue el pulso que excita la muestra - esta dada por:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (3.22)$$

donde I_0 es el valor de $I(t)$ a $t = 0$. El tiempo de decaimiento $\tau_{(1/e)}$, es el tiempo para el cual la intensidad se reduce a $1/e$ de su valor inicial, es decir $\tau = t$ cuando

$$I(t) = I_0 e^{-1} \quad (3.23)$$

Una manera de determinar si el decaimiento es o no exponencial es reportando los datos experimentales en una escala logarítmica. Al graficar el logaritmo de la intensidad medida, se obtendrá una recta en el caso en que el decaimiento sea exponencial y en general, una curva en el caso no exponencial. La Fig. (3.3) muestra el logaritmo de la intensidad de la fluorescencia en función

del tiempo para baja concentración del neodimio. De esta figura se puede observar que el decaimiento es aproximadamente exponencial (mas adelante se discutirá el grado de exponencialidad).

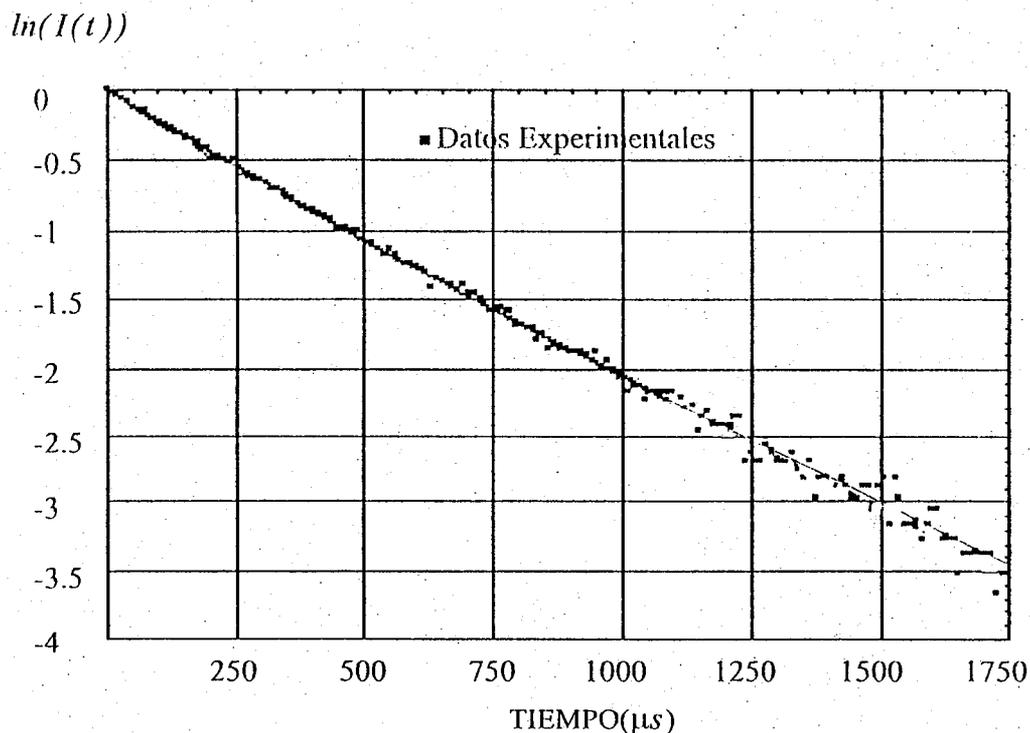


Fig. 3.3

\ln (Intensidad normalizada) versus Tiempo (Concentración de iones de neodimio de 0.47 wt%).

Las figuras (3.4) y (3.5) muestran los resultados experimentales que hemos obtenido para la fluorescencia, reportados en términos del logaritmo de la intensidad en función del tiempo, para concentraciones de neodimio de 0.19wt% y 0.92wt% a temperatura ambiente (25°C) y a 500°C. La curva sólida corresponde al ajuste a los datos experimentales, usando la Ec. (3.15) con ϵ , τ_1 y τ_2 como parámetros libres.

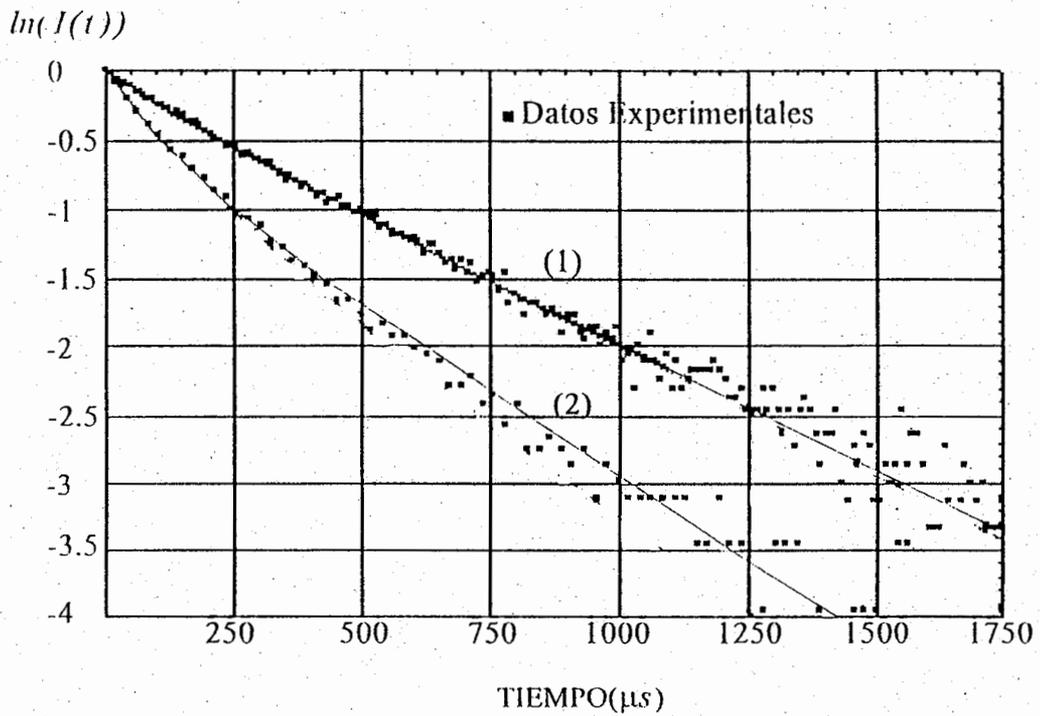


Fig. 3.4

\ln (Intensidad Normalizada) en función del Tiempo para muestras con concentración 0.19 wt% (curva 1) y 0.92wt% (curva 2)

$$\ln I(t) = \ln \varepsilon \exp[-t/\tau_1] + (1 - \varepsilon) \exp[-t/\tau_2]$$

$$(1) \varepsilon = 0.90, \tau_1 = 534 \mu s, \tau_2 = 136 \mu s.$$

$$(2) \varepsilon = 0.68, \tau_1 = 410 \mu s, \tau_2 = 113 \mu s.$$

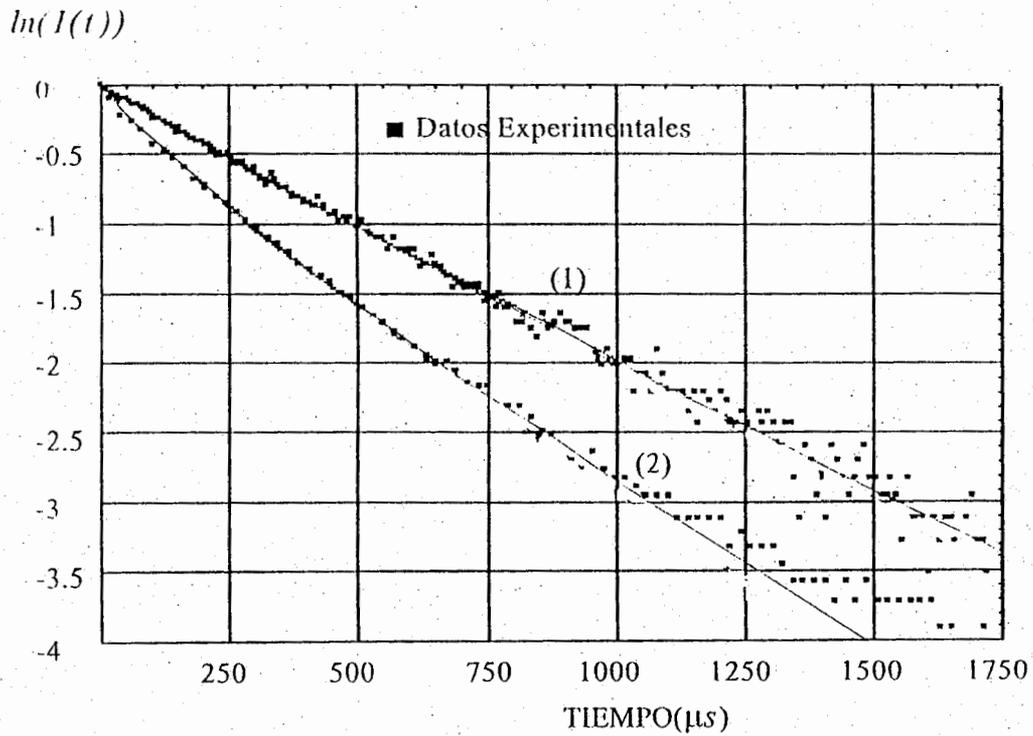


Fig. 3.5
 \ln (Intensidad Normalizada) en función del tiempo de 0.19 wt% (curva 1) y 0.59wt% (curva 2)

$$\ln I(t) = \ln(\epsilon \exp[-t/\tau_1] + (1 - \epsilon) \exp[-t/\tau_2])$$

$$(1) \epsilon = 0.89, \tau_1 = 532 \mu s, \tau_2 = 132 \mu s.$$

$$(2) \epsilon = 0.67, \tau_1 = 400 \mu s, \tau_2 = 90 \mu s.$$

En la Tabla (3.1) se presentan los valores de parámetros que conducen a los mejores ajustes de los datos experimentales para el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo. Para realizar estos ajustes, se consideró el caso en el que se permite la biexponencialidad del decaimiento de acuerdo a la (Ec. 3.15).

$\rho(\text{wt}\%)$	ϵ	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$
0.19	0.91	534	134
0.33	0.88	530	130
0.47	0.86	528	128
0.61	0.85	520	126
0.78	0.79	520	124
0.92	0.68	410	110

Tabla 3.1

De nuestros resultados experimentales y de los valores que se obtienen de los ajustes obtenemos las siguientes conclusiones:

- La comparación de estos datos con los valores obtenidos para el tiempo de decaimiento $\tau_{1/e}$ reportados en el capítulo anterior (2) permite concluir que $\tau_1 = \tau_{1/e}$, es decir el tiempo de decaimiento "lento" τ_1 se identifica con $\tau_{1/e}$. Es importante remarcar que este resultado no se impone, sino que se obtiene como resultado de los ajustes.
- Nuestros resultados experimentales muestran que a bajas concentraciones de neodimio (ver Figs. (3.4, 3.5) y Tabla (3.1)), aún en la ausencia de microaglomeramiento, hay una pequeña pero medible biexponencialidad ($\epsilon < 1$), lo cual implica la necesidad de τ_2 -el tiempo característico de transferencia de energía entre iones- que resulta ser del orden de $1/100\mu\text{s} \approx 10$ KHz. Cuando la concentración del neodimio se incrementa, mas iones se desexcitan por transferencia de energía, simplemente porque su separación media decrece; esto se refleja en el decrecimiento de ϵ con la concentración de *Nd*.
- La Fig. (3.6) muestra la dependencia con la concentración del *Nd* del tiempo de decaimiento "lento" τ_1 así como de la componente "rápida" del tiempo de decaimiento τ_2 . Es notable, que tanto τ_2 como τ_1 son independientes de la concentración de neodimio a bajos niveles de dopaje.

- La Fig. (3.7) muestra el factor de peso ϵ en función de la concentración del neodimio. A medida que la concentración del neodimio aumenta mas iones se desexcitan por transferencia de energía porque la separación entre ellos decrece. Esto se refleja en el decrecimiento de ϵ con la concentración de neodimio. El factor ϵ indica el grado de no exponencialidad. Este factor puede ser característico de la fracción de distribución de los iones de neodimio que decaen como un sistema aislado ó se desexcitan intercambiando energía entre ellos.
- Los datos para el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo (Figs. (3.4, 3.5) y Tabla 3.1) revelan que para concentraciones de Nd entre $0.19wt\%$ y $0.61wt\%$, el decaimiento es aproximadamente exponencial ($\epsilon \geq 0.85$); mientras que la biexponencialidad del decaimiento de la fluorescencia es mas significativa ($\epsilon \leq 0.79$) en las preformas con $0.78wt\%$ y $0.92wt\%$ de contenido de neodimio.

Brecher (ej. Brecher C. 1977) describe un estudio donde el tiempo de decaimiento es no exponencial, aún cuando trabaja a bajas concentraciones de Nd . El autor atribuye la noexponencialidad a las inhomogeneidades de sitio a sitio, puesto que obtiene el resultado variando la longitud de onda del bombeo.

Contrario a la técnica usada por Brecher, en nuestras mediciones se mantuvo fija la longitud de onda de la radiación de la fuente de bombeo. Nuestros resultados junto con estudios previos indican que entre más micro-aglomeramiento de Nd exista, τ_2 será más pequeño. Por ejemplo (E. Delevaque et. al. 1993), midieron τ_2 de $1-9\mu s$ en una fibra de siliciato activada con iones de neodimio (sin aluminio). Mientras que en este trabajo se obtuvo $\tau_2 \sim 100\mu s$. Nosotros atribuimos la diferencia de los resultados a que la razón de concentraciones de Al/Nd es suficientemente grande para reducir sustancialmente el efecto de la micro-aglomeración.

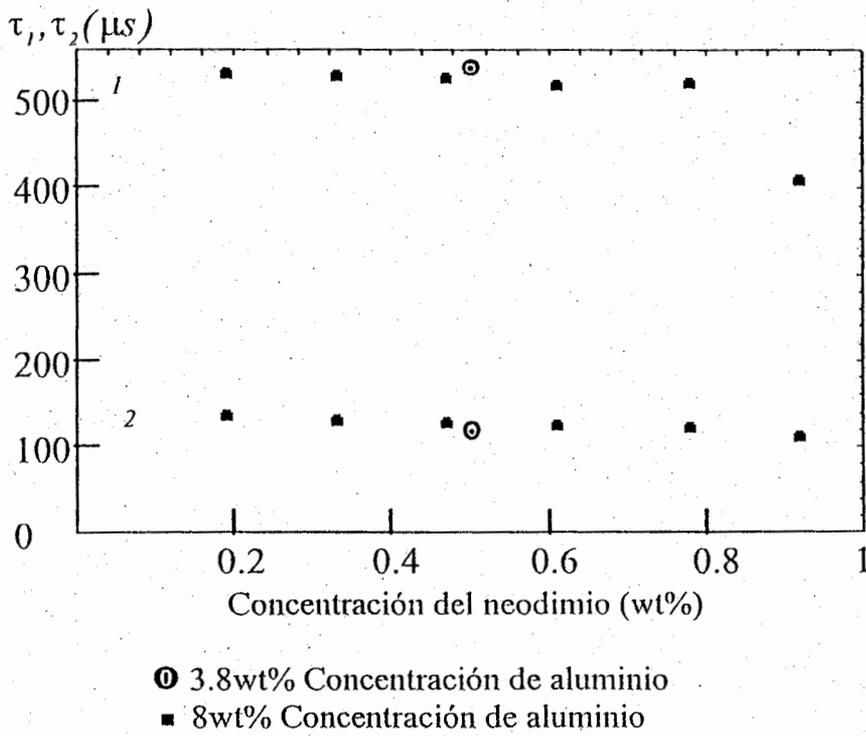


Fig. 3.6
Tiempos de decaimiento de la fluorescencia en función de la concentración de neodimio

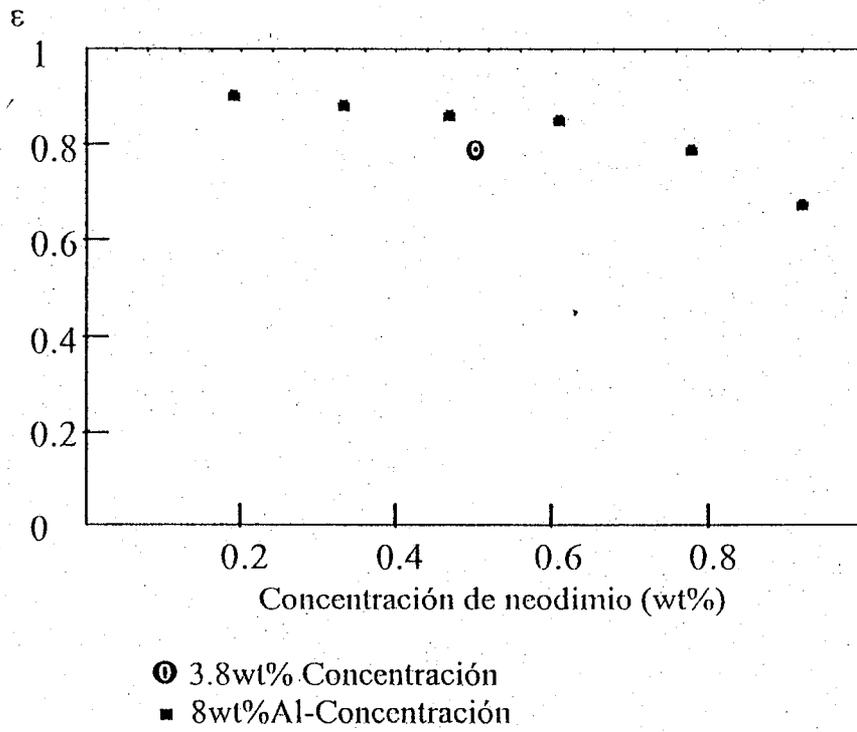


Fig. 3.7
Parámetro de peso en función de la Concentración de neodimio

Consideremos los datos para $\tau_{1/e}$ en función de la concentración de Nd, reportados en la tabla 3.1.

$\rho(\text{wt}\%)$	$\tau_{1/e}(\mu\text{s})$
0.19	520 ± 15
0.33	495 ± 10
0.47	478 ± 10
0.61	445 ± 10
0.78	410 ± 15
0.92	315 ± 20

Tabla 3.1

Se hicieron dos ajustes a los datos experimentales. En el primero se consideran la suposición de Grant (Ec. 3.21) y otro a una recta $\tau_{1/e} = \tau_{R+MP} + m\rho$, se muestran los resultados en la tabla 3.2

Grant	Recta
$\tau_{R+MP} = 540 \mu\text{s}$	$\tau_{R+MP} = 540 \mu\text{s}$
$\rho_0 = 1.25 \text{ wt}\%$	$m = -167.04$
$n = 2.05$	
$\frac{\chi_i^2}{DOF} = 1.43$	$\frac{\chi_i^2}{DOF} = 2.926$

Tabla 3.2

La cantidad $\chi_i^2 = \left(\frac{\text{datos-teoría}}{\text{error}}\right)^2$ da una medida de la calidad del ajuste. La calidad del ajuste esta medida por χ_i^2/DOF , donde DOF el numero de grados de libertad) esta dado por el número de datos - el número de parámetros. Así de la tabla 3.2 se concluye que el ajuste a la Ec. 3.21 es el más adecuado.

La Fig. (3.8) muestra nuestros resultados para el tiempo de decaimiento ($1/e$) en función de la concentración del neodimio. La curva continua es el ajuste a los datos experimentales usando la ecuación (3.21), para los valores $\tau_{R+MP} = 540\mu\text{s}$, $\rho_0 = 1.25\text{wt}\%$ y $n = 2.05$. La curva cortada muestra el ajuste a los datos experimentales en términos de una línea recta ($\tau_{1/e} = \tau_{R+MP} + m\rho$, para $\tau_{R+MP} = 540\mu\text{s}$ y $m = -167.04\mu\text{s}/\text{wt}\%$. Tanto de la tabla 3.2 como de la Fig. (3.8). concluimos que las predicciones de Grant dan un buen ajuste a los datos experimentales.

De acuerdo a la suposición de Grant (ej. Grant, 1971) (Ec. (3.21)) el valor $n = 2.05$ significa que en la relajación por intercambio de energía entre

iones, el proceso con dos partículas es el mas probable, seguido por el proceso con tres partículas.

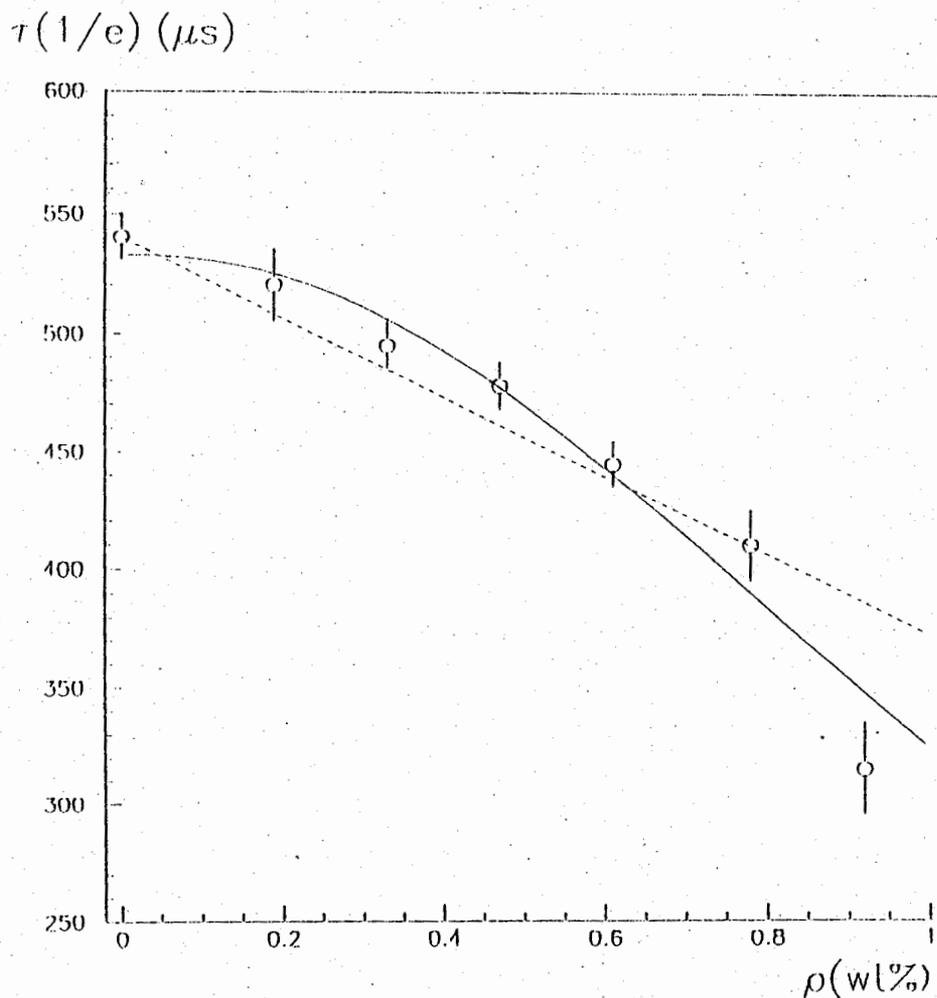


Fig. 3.8

Tiempo de decaimiento de la Fluorescencia ($1/e$) en función de la concentración de Nd_2O_3 . La curva sólida es el cálculo teórico con la suposición de Grant. (Ec. 3.21)

La curva cortada es para $\tau_{1/e} = \tau_{R+MP} + m\rho$

Las figuras (3.9 - 3.16) muestran los resultados que hemos obtenido para el $\ln I(t)$ en función del tiempo para concentraciones de Nd_2O_3 entre 0.19wt% y 0.92wt% a temperatura ambiente y a 500°C. Las curvas punteadas en las figuras (3.9-3.16) corresponden a las predicciones del modelo de Förster y Dexter. Para obtener curvas se ajustan con la Ec. (3.9) los datos experimentales del decaimiento de la fluorescencia -graficado como $\ln I(t)$, tomando ρ_0 y τ_0 como parámetros libres. Observamos que a temperatura ambiente y baja concentración del neodimio el modelo de Förster y Dexter da un ajuste satisfactorio para los datos experimentales, mientras que para concentraciones de neodimio de 0.78 y 0.92wt% el acuerdo es pobre. Por otra parte a $T = 500^\circ\text{C}$ y a una concentración de Nd de 0.47 wt% (y es peor a concentraciones más altas de neodimio) el modelo de Förster y Dexter no puede reproducir el comportamiento de las muestras experimentales.

Las curvas sólidas en las figs. (3.9-3.16) corresponden a las predicciones de un decaimiento biexponencial (Ec. (3.15)) en la que se ajustan los datos usando ϵ , τ_1 y τ_2 como parámetros libres. Observamos que la predicción del decaimiento biexponencial se desvia a tiempos grandes ($t > 600\mu\text{s}$) del decaimiento no exponencial predicho por Förster y Dexter. Así, a pesar de que ambos modelos ajustan razonablemente bien a los datos experimentales a tiempos cortos, las predicciones del decaimiento biexponencial están en mejor acuerdo con los datos a tiempos grandes ($t > 600\mu\text{s}$).

Ya se mencionó en este capítulo que un fenómeno importante en la variación del tiempo de decaimiento de la fluorescencia es la relajación por medio de intercambio de energía entre iones.

Volviendo al modelo de Förster y Dexter debemos mencionar que los valores obtenidos de los ajustes realizados varían entre $\rho_0 = 4.05\text{wt}\%$ para $\rho_{Nd} = 0.19\text{wt}\%$ a $\rho_0 = 2.16\text{wt}\%$ para $\rho_{Nd} = 0.61\text{wt}\%$. En todos los casos el valor obtenido para τ_0 es alrededor de $569\mu\text{s}$. Así, ρ_0 está lejos de ser constante, indicando que la aproximación de Förster y Dexter es inadecuada para describir el sistema en consideración.

Usando para ρ_0 y τ_0 los resultados del ajuste previo ($\tau_0 = 569\mu\text{s}$ y $\rho_0 = 1.05\text{wt}\%$ o $\rho_0 = 2.16\text{wt}\%$) se obtienen resultados erróneos para la dependencia en la concentración del tiempo $\tau_{1/e}$. Mientras que los datos experimentales siguen una curva cóncava (Fig. (3.8)), el modelo de Förster y Dexter predice a un comportamiento convexo.

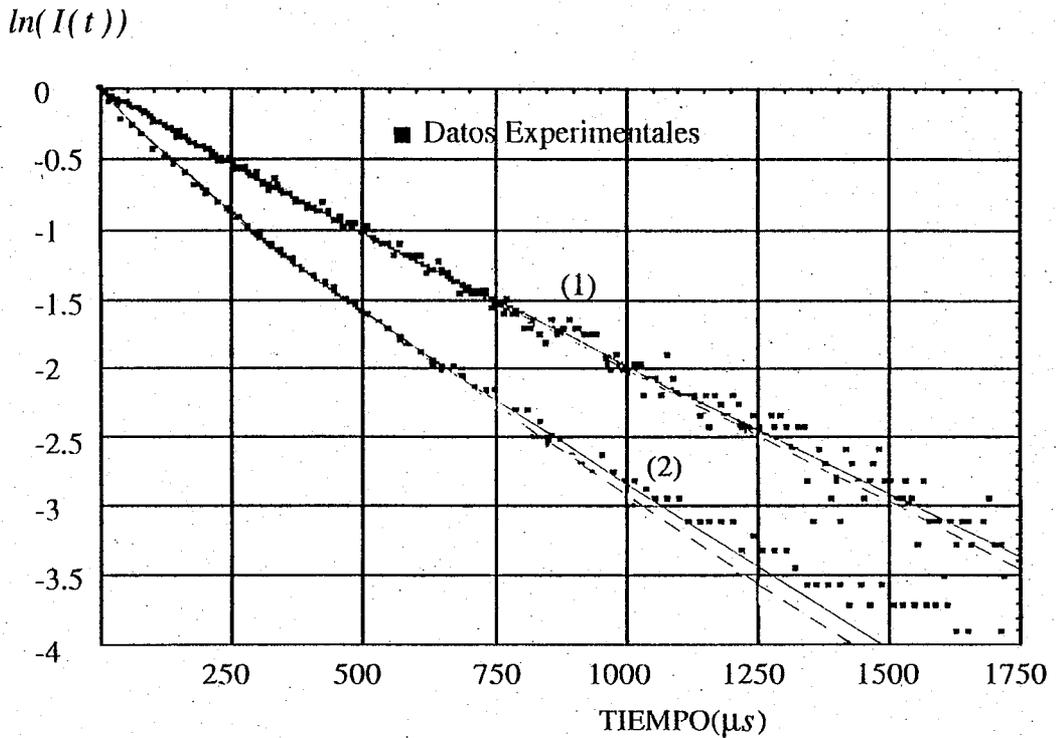


Fig. 3.9

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a 25°C para Concentración de Nd_2O_3 de 0.19 wt% (datos) 0.92 wt% (datos). Curvas punteadas demuestran las predicciones de Förster y Dexter y se obtienen de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.326$ (curva punteada 1) y $k = 1.4046$ (curva punteada 2). Las predicciones del decaimiento biexponencial (curvas sólidas) se obtienen de la Ec. (3.15) con $\tau_1 = 534\mu s$, $\tau_2 = 136\mu s$ y $\epsilon = 0.90$ (curva sólida 1) y $\tau_1 = 410\mu s$, $\tau_2 = 113\mu s$ y $\epsilon = 0.68$ (curva sólida 2).

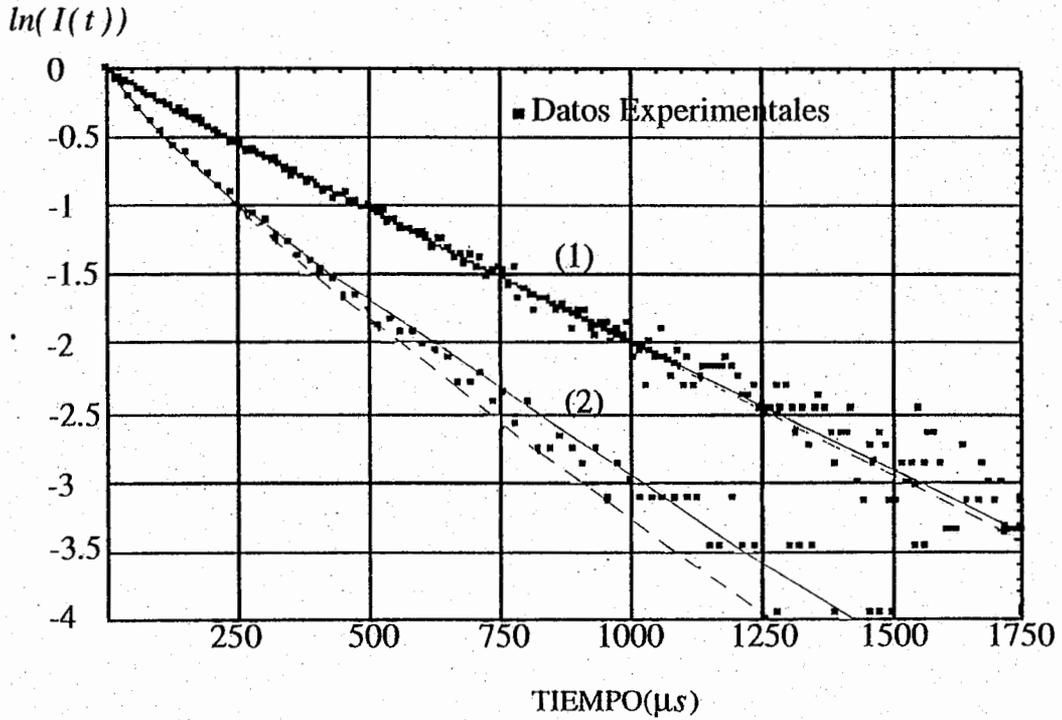


Fig. 3.10

Fig. 3.10 $\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a 500°C para Concentración de Nd_2O_3 de $0.19\text{wt}\%$ (datos 1) $0.92\text{wt}\%$ (datos 1). Curvas punteadas muestran las predicciones de Förster y Dexter y se obtienen de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu\text{s}$ y $k = 0.3102$ (curva punteada 1) y $k = 1.7624$ (curva punteada 2). Las predicciones del decaimiento biexponencial (curvas sólidas) se obtienen de la Ec. (3.15) con $\tau_1 = 532\mu\text{s}$, $\tau_2 = 132\mu\text{s}$ y $\epsilon = 0.89$ (curva sólida 1) y $\tau_1 = 400\mu\text{s}$, $\tau_2 = 90\mu\text{s}$ y $\epsilon = 0.67$ (curva sólida 2).

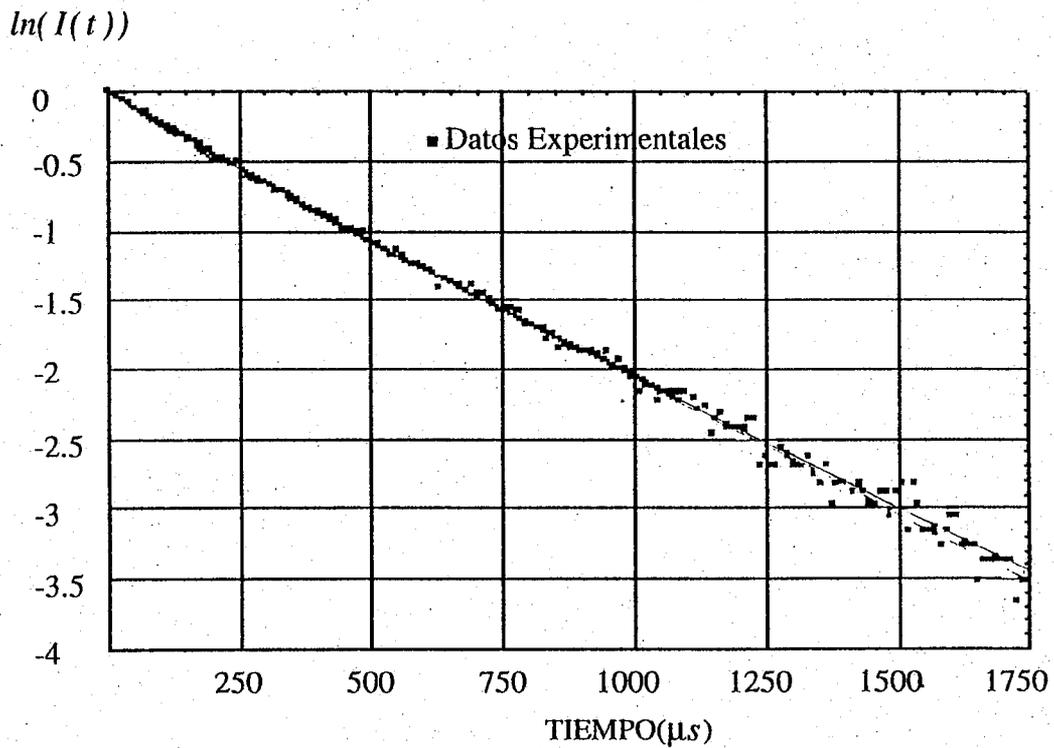


Fig. 3.11

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a 25°C para Concentración de Nd_2O_3 de $0.47\text{wt}\%$. La curva punteada muestra las predicciones de Förster y Dexter y se obtiene de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.3987$. Las predicciones del decaimiento biexponencial (curva sólida) se obtienen de la Ec. (3.15) con $\tau_1 = 528\mu s$, $\tau_2 = 128\mu s$ y $\epsilon = 0.86$ (curva sólida)

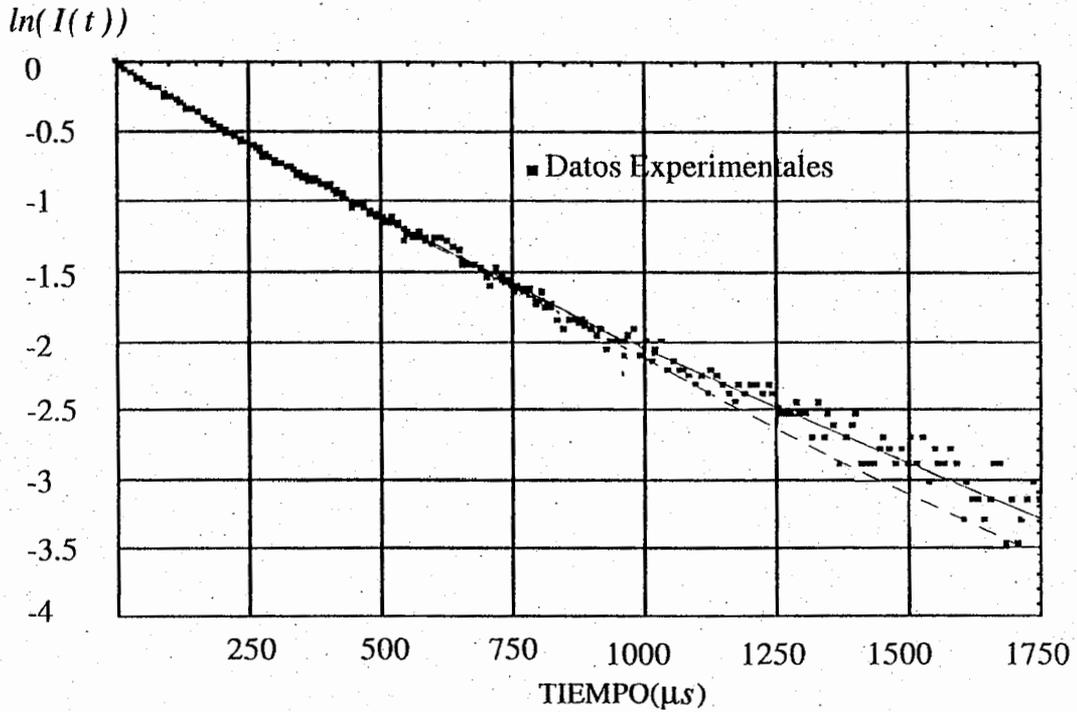


Fig. 3.12

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a 500°C para Concentración de Nd_2O_3 de $0.47\text{wt}\%$. La curva punteada muestra las predicciones de Förster y Dexter y se obtiene de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.4776$. Las predicciones del decaimiento biexponencial (curva sólida) se obtiene de la Ec. (3.15) con

$$\tau_1 = 623\mu s, \tau_2 = 2.51\mu s \text{ y } \epsilon = 0.60.$$

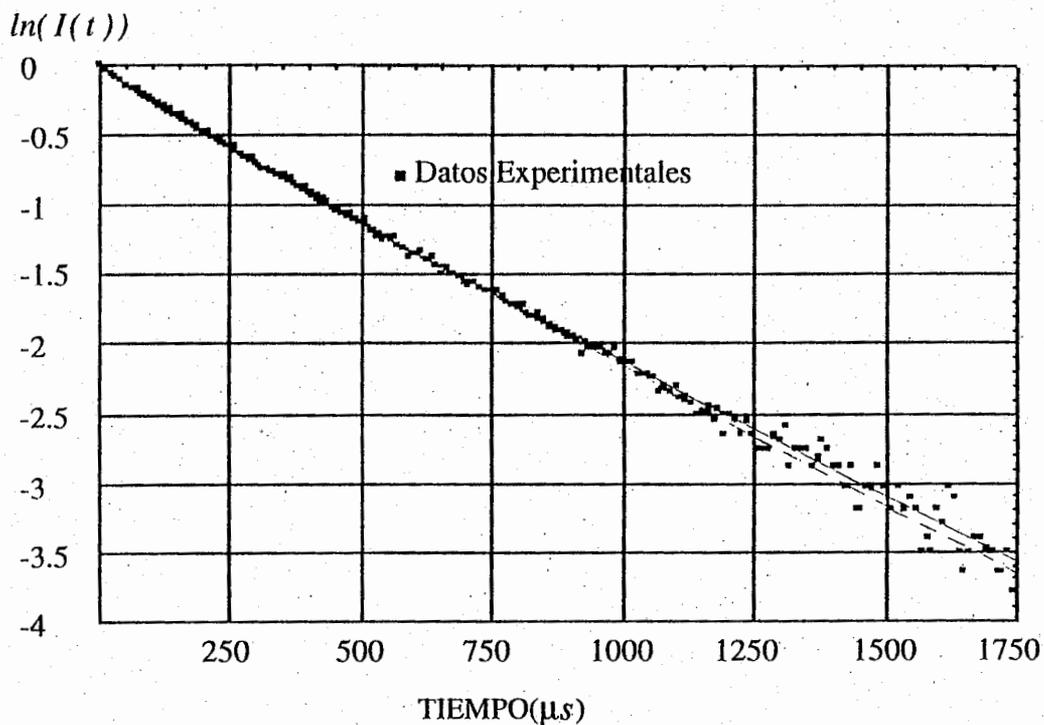


Fig. 3.13

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a temperatura ambiente para Concentración de Nd_2O_3 de 0.61wt%. La curva punteada muestra las predicciones de Förster y Dexter y se obtiene de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.5166$. Las predicciones del decaimiento biexponencial (curva sólida) se obtiene de la Ec. (3.15) con $\tau_1 = 520\mu s$ $\tau_2 = 136\mu s$ y $\epsilon = 0.85$.

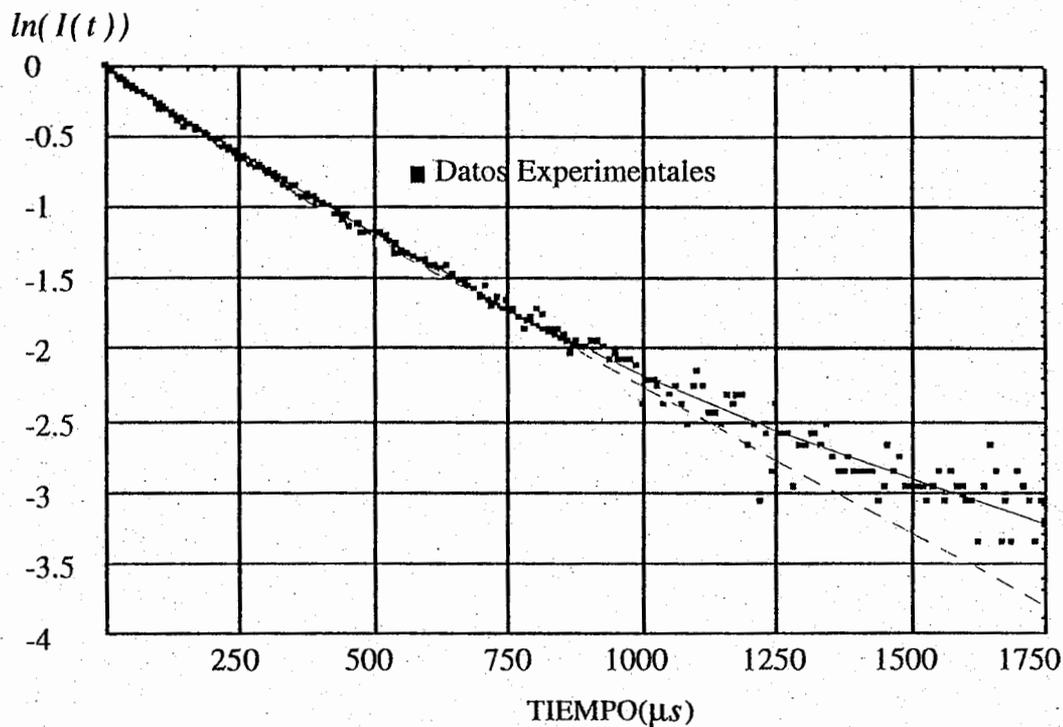


Fig. 3.14

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a 500°C para Concentración de Nd_2O_3 de $0.61\text{wt}\%$. La curva punteada muestra las predicciones de Förster y Dexter y se obtiene de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.6275$. Las predicciones del decaimiento biexponencial (curva sólida) se obtiene de la Ec. (3.15) con

$$\tau_1 = 630\mu s, \tau_2 = 256\mu s \text{ y } \epsilon = 0.58.$$

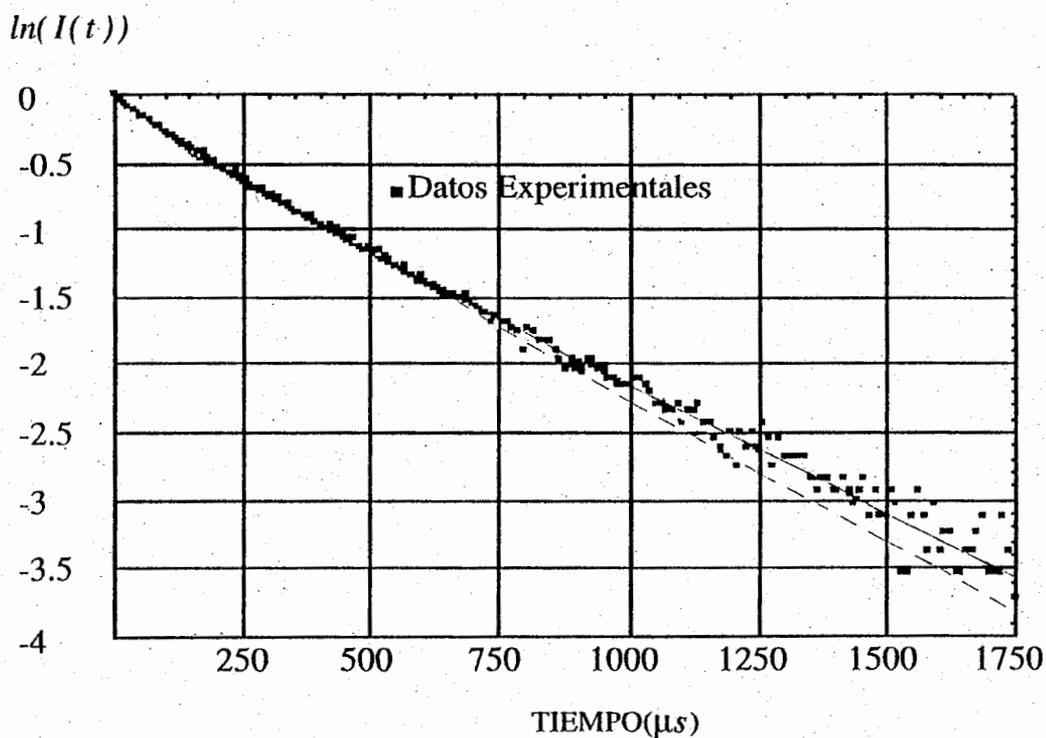


Fig. 3.15

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a temperatura ambiente para Concentración de Nd_2O_3 de 0.78wt%. La curva punteada muestra las predicciones de Förster y Dexter y se obtiene de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.6361$. Las predicciones del decaimiento biexponencial (curva sólida) se obtiene de la Ec. (3.15) con $\tau_1 = 520\mu s$, $\tau_2 = 124\mu s$ y $\epsilon = 0.79$.

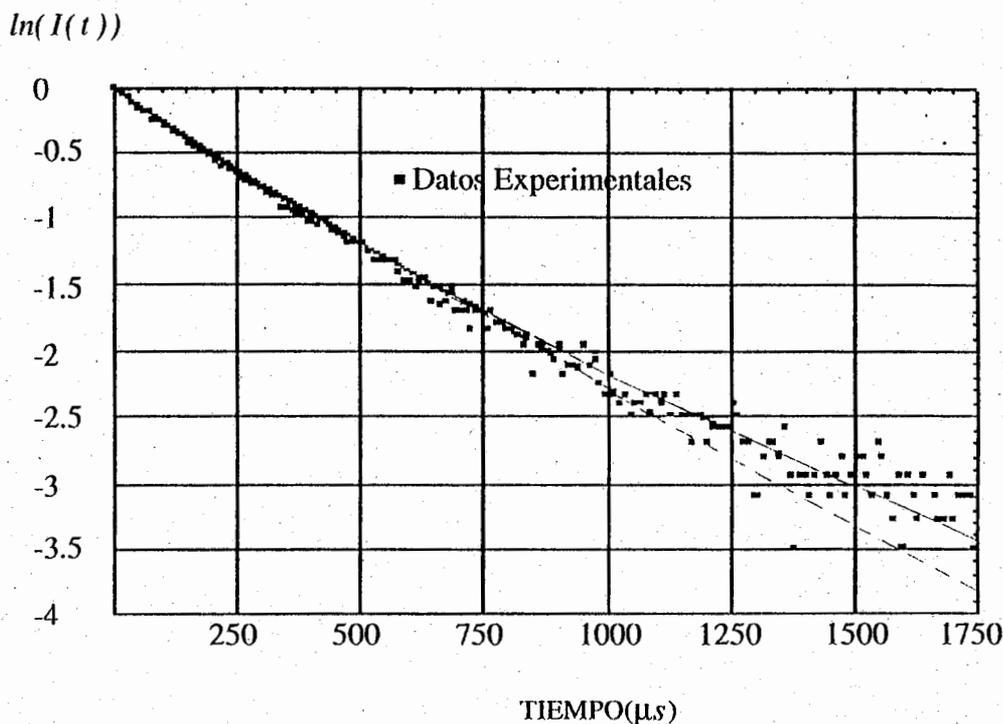


Fig. 3.16

$\ln(\text{intensidad normalizada})$ en función del tiempo a 500°C para Concentración de Nd_2O_3 de $0.78\text{wt}\%$. La curva punteada muestra las predicciones de Förster y Dexter y se obtiene de la Ec. (3.9) con $\tau_0 = 569\mu s$ y $k = 0.7054$ (curva punteada). Las predicciones del decaimiento biexponencial (curva sólida) se obtienen de la Ec. (3.15) con $\tau_1 = 635\mu s$, $\tau_2 = 260\mu s$ y $\epsilon = 0.5$.

3.6 Conclusiones

En este capítulo se reportan medidas de la intensidad de la fluorescencia en función del tiempo de preformas de aluminosilicatos, activados con neodimio a temperatura ambiente y 500°C para concentración de neodimio 0.47 , 0.61 y $0.78\text{wt}\%$, $0.92\text{wt}\%$ y $8\text{wt}\%$ de concentración de aluminio. Estos resultados se comparan con predicciones fenomenológicas, y las siguientes son las conclusiones.

El modelo de Förster y Dexter describe apropiadamente el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo a temperatura ambiente y baja concentración de neodimio ($0.19 - 0.61$) $\text{wt}\% \text{Nd}$. La discrepancia entre las predicciones

de Förster y Dexter y los datos experimentales se incrementa a medida que la temperatura y la concentración del neodimio aumentan. Así, las predicciones no exponenciales con un solo tiempo de decaimiento no describen correctamente los datos.

Por otro lado las predicciones de un decaimiento biexponencial de la fluorescencia describen adecuadamente los datos a temperatura ambiente y a 500°C. Los resultados permiten interpretar τ_1 como el tiempo. $\tau_{1/e}$ y τ_2 como el tiempo característico de intercambio de energía entre iones. La dependencia en la concentración del parámetro que mide la no exponencialidad (ϵ) refuerza esta interpretación.

La dependencia del tiempo de decaimiento de la fluorescencia ($\tau_{(1/e)}$) con la **concentración** de neodimio de las preformas de aluminosilicatos activados con neodimio es comparada a cálculos teóricos con la suposición de Grant y el modelo de Förster y Dexter.

La aproximación de Förster y Dexter es inapropiada para describir la dependencia con la concentración del Nd del tiempo de decaimiento de la fluorescencia $1/e$ en estas preformas en particular.

El modelo de ecuaciones de razón con la suposición de Grant esta en razonable acuerdo con los datos experimentales, excepto para la concentración mas alta del Nd(0.92wt%).

Capítulo 4

Conclusiones

El objetivo planteado al inicio de esta tesis fue la caracterización óptica y espectroscópica de preformas de fibras láser de aluminosilicatos activadas con diferente concentración de iones de neodimio y de aluminio en un rango de temperatura que va de la temperatura ambiente (25°C) a 500°C.

El tiempo de decaimiento radiativo τ_R de preformas de fibras ópticas de $Al, Nd : SiO_2$ fue determinado a partir de mediciones experimentales de espectros de absorción y la teoría de Judd-Ofelt.

La dependencia del tiempo de decaimiento de la fluorescencia (1/e) con la temperatura fue medida en el intervalo de 25°C a 500°C para diferentes concentraciones de neodimio y aluminio.

Los resultados obtenidos y conclusiones derivadas de este trabajo son los siguientes:

La sección eficaz de absorción medida se utiliza para obtener los parámetros de Judd-Ofelt y a partir de estos el tiempo de decaimiento radiativo del nivel ${}^4F_{3/2}$. El resultado obtenido es $\tau_R = (640 \pm 30)\mu s$.

Se encontró que -dentro de nuestros límites de resolución- los espectros de absorción obtenidos son los mismos para preformas con diferentes concentración de iones de neodimio. Esto nos permite concluir que los parámetros de Judd-Ofelt y el tiempo de decaimiento radiativo son independientes de la concentración.

Se observa un decremento del tiempo de decaimiento con la temperatura a una razón de $-0.08\mu s/^\circ C$ para preformas con 8% de Al. Para la preforma con 3.8% de Al y 0.5% de Nd se observó una razón de decremento con la

temperatura de tiempo de decaimiento de $-0.16\mu\text{s}/^\circ\text{C}$. Así, el efecto del aluminio fue suprimir el coeficiente de disminución del tiempo de decaimiento con la temperatura, mejorando la eficiencia cuántica. Con la ventaja que se tiene mas energía almacena en la cavidad logrando así pulsos de mas alta potencia en la salida del láser.

ρ_{Nd} (wt%)	T=25°C		$\tau_R = 640\mu\text{s}$
	ρ_{Al} (wt%)	τ (μs)	η
0.19	8	520 ± 15	81%
0.47	8	478 ± 10	74%
0.61	8	445 ± 10	69.5%
0.78	8	410 ± 15	64%
0.92	8	315 ± 20	49.2%

Se reportan medidas de la intensidad de la fluorescencia en **función del tiempo** para preformas de aluminosilicatos, activadas con neodimio a temperatura ambiente y 500°C para concentración de neodimio 0.19, 0.47, 0.61 y 0.78wt%, 0.92wt% y 8 wt% de concentración de aluminio. Estos resultados se comparan con predicciones fenomenológicas.

El modelo de Förster y Dexter describe apropiadamente el decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo a temperatura ambiente y baja concentración de neodimio (0.19 - 0.61) wt%Nd. La discrepancia entre las predicciones de Förster y Dexter y los datos experimentales se incrementa a medida que la temperatura y la concentración del neodimio aumentan. Así, las predicciones no exponenciales con un solo tiempo de decaimiento no describen correctamente los datos.

Por otro lado las predicciones de un decaimiento biexponencial de la fluorescencia describen adecuadamente los datos a temperatura ambiente y a 500°C . Los resultados permiten interpretar τ_1 como el tiempo $\tau_{1/e}$ y τ_2 como el tiempo característico de intercambio de energía entre iones. La dependencia en la concentración del parámetro que mide la no exponencialidad (ϵ) refuerza esta interpretación.

La dependencia del tiempo de decaimiento de la fluorescencia ($\tau_{(1/e)}$) con la **concentración** de neodimio de las preformas de aluminio-silicatos activados con neodimio es comparada a cálculos teóricos con la suposición de Grant y el modelo de Förster y Dexter.

La aproximación de Förster y Dexter es inapropiada para describir la dependencia con la concentración del Nd del tiempo de decaimiento de la fluorescencia $1/e$ en las preformas en analizadas.

El modelo de ecuaciones de razón con la suposición de Grant esta en razonable acuerdo con los datos experimentales, excepto para la concentración mas alta del $Nd(0.92wt\%)$.

Capítulo 5

Referencias

- 1 Ainslie, B.J. (1987) "Optical and structural investigation of Nd^{3+} in silica-based fibers" *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 1361.
- 2 Arai K., H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda: (1986) "Aluminium or Phosphorous co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium -doped silica glass" *J. Appl. Phys.* 59, 3430.
- 3 Brecher C., L.A. Riseberg, M.J. Weber, (1977) "Variations in the transition probabilities and quantum efficiency of Nd^{3+} ions in ED-2 laser glass". *Appl. Phys. Lett.* 30, 475.
- 3a Carnall W.T. et al (1968), "Electronic energy levels in the trivalent lanthanide equal ions ..." *J. Chem. Phys.*, 49, 1424.
- 4 Brown D.C.: (1986) *High-Peak-Power Nd:Glass Laser Systems*, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York) 25, 18.
- 5 Delevaque E., T. Georges, M. Monerie, P. Lamouler and J.F. Bayon, (1993). *IEEE Photon Technol. Lett.* 5, 73.
- 6 Dexter D.L.: (1953) "A theory of sensitized luminescence in solids" *J. Chem. Phys.* 21, 836.
- 7 Digonnet M.J.F., R.W. Sadowski, H.J. Shaw, and R.H. Pantell (1997) "Resonantly enhanced nonlinearity in doped fibers for low-power all optical switching". *Opt. Fiber Technol.* 3, 44.
- 8 Förster T.: (1948) *Ann. Phys. (Paris, France)* 2, 55.
- 9 Fowler W.B. and D.L. Dexter (1962) "Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids". *Phys. Rev.* 128, 2154.

- 10 Francee P.W. (1991) "Fibre lasers and Amplifiers" Blackie and Son Ltd. London P. 28.
- 11 Grattan K.T.V., A.W. Palmer, C.A. Wilson: (1987) J. Phys. E 20, 1201.
- 12 Gasiorowicz Stephen, Quantum Physics John Wiley and Sons; Inc.
- 13 Grant: (1971) "Role of Rate Equations in the Theory of Luminescent Energy Transfer" Phys. Rev. B 4, 648
- 14 Hinokuti M. and F. Hirayama: (1965) J. Chem. Phys. 43, 1978. "Difference of Energy transfer by the exchange mechanics on solar luminescence".
- 15 Ishi Y., H. Namikawa, K. Arai, A. Noda, A. Negishi, T. Honda: (1985) Yogyo-Kyokay-Shi 93, 22.
- 16 Izumitani T.S.: 1986, Optical Glass, American Institute of Physics, New Yorks, pp. 162-172.
- 17 Koester C.J. and E. Snitzer; (1964) "Amplification in a fiber laser", Appl. Optics 3, 1182.
- 18 Krupke W.F.: (1966) "Induced-emission cross sections in neodymium laser glass", Phys. Rev. 145, 325.
- 19 Krupke W.F. (1974) "Induced-Emission cross section in neodymium glasses". IEEE Journal of Q.E. - 10, No. 4 450.
- 20 Martínez A., L.A. Zenteno, J.C. K. Kuo (1998).
"Optical and Spectroscopic Characterization of Nd-doped aluminosilicate fiber preforms made by the MCVD method using chelate delivery".
Apply. Phys. B 67, 17.
- 21 Laming R.J., D. Payne, F. Meli, C. Grasso and F.J. Tarbox (1990). "Saturated erbium-doped fiber amplifier", in OSA Conference on Optical Amplifiers and their Applications, Monterey, C.A. Vol. 13, p. 16.
- 22 Meass. M.J., L. Reekie, S.B. Porle and D.N. Payne, (1985) "Neodymium-doped silica single-mode fiber lasers", Electronics Lett. 21, 738.
- 23 Massicott J.F., R. Wyatt, B.J. Ainslie and S.P. Craig-Tyan (1991) "Efficient, high power, high gain E_r^{3+} -doped silica amplifier, Proc. SPIE. Vol. 1373 p. 93.
- 24 Namikawa H., A. Kazuo, K. Kumata, Y. Ishi and H. Tanaka, (1982) "Preparation of Nd - Al codoped SiO_2 glass by plasma torch CVD and its fluorescence properties", Jpn. J. Appl. Phys., 21, 360.

- 25 (Polaroid) Comunicación Privada.
- 26 Reisfeld R. y C.K. Jørgensen, "Excited state phenomena in Vitreous Materials", Hand book on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Editado por K.A. Gschneidner, Jr. y L. Eyring, Elsevier Science Publishers B.V., cap. 58.
- 27 Riseberg L.A., M.J. Weber: (1976) *Progress in Optics*, Vol. XIV North-Holland), Amsterdam.
- 28 Sadowski R.W., M.J.F. Digonnet, R.H. Pantell and H. Shaw "Microsecond optical-optical switching in a neodymium-doped two mode fiber". *Opt. Lett.* Vol. 18, No. 11; 927.
- 29 Sarkies P.H. (1971) "Cross-section measurements on neodymium laser glasses" Ph. D. dissertation, Univ. Sheffield, England.
- 30 Shimizu M., M. Yamada, M. Horiguchi and E. Sugita (1990) "Concentration effects on optical amplification characteristics of Er-doped silica single mode fiber", *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2, P. 43.
- 31 Sakamoto M., J.G. Endriz, D.R. Scifres: (1992) *Electron. Lett.* 28, 197.
- 32 Scrivener P.L., P.D. Maton, A.P. Appleyard and E.J. Tarbox: (1990). "Fabrication and properties of large core, high NA, high ND^{3+} content multimode optical fibers for temperature sensor applications", *Electron Lett.* 13, 872.
- 33 Snitzer; E., (1961) "Optical Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass", *Phys. Rev. Lett.*, 7 444.
- 34 Tumminelli R.P., B.C. McCollum y E. Snitzer (1990) "Fabrication of High - Concentration Rare-Earth Doped Optical Fibers Using Chelates". *J. of Light wave Technol.* 8, No. 11, 1680.
- 35 Weber M.J. "Rare Earth lasers," chapter 35, Handbook on the physics and chemistry of Rare Earth. Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland Publishing Co. p. 275
- 36 Wilson J., J.E.B. Hawkes.
Láseres Principles and Applications
Printice Hall International (UK).
- 37 Wu. F. (1994) "Rare earth doping of silica based optical fiber by The sol-gel method. Tesis doctoral New Brunswick, New Jersey.
- 38 Yamashita T.S., I. Amano, T. Izumitani y A. Ikushima "Nd and Er doped phosphate glass fiber lasers", CLEO, 1988 Proceedings, paper THH2.

- 39 Zenteno L.A., (1993) "High power double clad fiber lasers", J. of Light wave technology, 11, 9, 1435.

Capítulo 6

Apéndice

Características de los instrumentos utilizados en este trabajo

Detector

Modelo New Focus 1811

Compañía New Focus, Inc.

Rango de longitud de onda 800-1800 *nm*

Diámetro del fotodiodo 300 micras

Material del fotodiodo InGaAs PIN

Responsividad

a 900 *nm* 0.15 *amp/watt*

a 1060 *nm* 0.75 *amp/watt*

Tiempo de subida 3*ns*

(respuesta)

2.- Osciloscopio Digital de 500 MHz.

Compañía H.P.

nota : Se pudo medir de un solo pulso toda la curva del decaimiento por las características del detector (tiempo de respuesta o subida) y la capacidad de resolución de osciloscopio (500MHz)

3.- Modulador o Generador de funciones

Compañía H.P.

Características:

Frecuencia de 0.1 *Hz* a 2 *Mhz*

Atenuación 10, 20 y 30 *dB*

600 *ohms* y 50 *ohms*

Tiempo de subida 100 *ns*

4.- Láser diodo semiconductor (*AlGaAs*)

Compañía SDL

Características:

Dimensiones del emisor 3.0×1.0 micrasCorriente de umbral $35mA$ Sintonizable con la temperatura $810-850nm$ ($.3 nm/$ grado centigrado)Potencia $100 mw$ corriente de operación $170 mA$

unimodal

Divergencia del rayo $\theta_1 = 30^\circ, \theta_{11} = 10^\circ$

5.- Controlador del láser diodo

Compañía SDL

Características :

Corriente promedio $1000 mA$ Potencia promedio $200 mw$ Control de temperatura $-20^\circ C - +40^\circ C$ con resolución de $.1$ grado.

Centígrado

Impedancia de salida $1k\Omega$ 6.- Lentes colimadoras $NA = .6$ para coleccionar toda la luz7.- Filtro con transmitancia de 65% a $1060nm$

8.- Espectrofotómetro ANDO AQ-6312B

Compañía: ANDO ELECTRONIC CO., LTD.

Rango de longitud de onda $400nm - 2000nm$ Resolución de $.1 nm$