



Propiedades de fibra óptica dopada con bismuto y su aplicación a los sensores



Versión definitiva. Incluye cambios sugeridos por revisores

Tesis como requisito para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Óptica)

Asesores:

Dr. Yury O. Barmenkov

Dr. Alexander V. Kir'yanov

Estudiante:

Mtro. Oscar Daniel Ramírez Granados

Junio de 2016

León, Guanajuato, México

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

Agradecimientos

A **mis Padres**, que me enseñaron la importancia del esfuerzo y el poder de la esperanza.

A **mis Asesores** el Dr. Yury O. Barmenkov y el Dr. Alexander V. Kir'yanov, por su gran ayuda y paciencia para la realización de la presente tesis.

Al **Conacyt** por la beca recibida durante mis estudios de doctorado.

ÍNDICE

Resumen

Introducción.....	1
1. Fibra dopada con bismuto: Propiedades ópticas generales	
Introducción.....	3
1.1. Fibras ópticas dopadas con Bi.....	4
1.2. Amplificadores ópticos basados en fibras dopadas con Bi.....	6
1.3. Luminiscencia en fibras dopadas con Bi.....	9
Bibliografía.....	12
2. Procesos de transferencia de energía en fibras altamente dopadas	
Introducción.....	16
2.1. Transferencia de energía en fibras.....	17
2.2. Transferencia de energía no radiativa.....	18
2.3. Transferencia de energía radiativa.....	19
2.4 Conversión ascendente.....	20
Bibliografía.....	24
3. Aplicación de fibra dopada con bismuto a sensores de temperatura	
Introducción.....	27
3.1. Propiedades generales.....	27
3.2 Composición y fabricación de las preformas dopadas con Bi.....	28
3.3. Espectros de absorción de las fibras dopadas con Bi usados en los experimentos	30
3.4 Espectros de fluorescencia de las fibras dopadas con Bi	34
3.5 Dependencia de los espectros de fluorescencia en el NIR respecto a la temperatura y su impacto sobre los métodos para la medición del tiempo de vida.....	37
3.6 Sensado de la temperatura usando el método de medición del tiempo de vida en el dominio de la frecuencia.....	43
Bibliografía.....	52

4. Recocidos a altas temperaturas y efectos de elevar la temperatura más allá en fibras dopadas con Bi	
Introducción.....	55
4.1. Propiedades básicas de las fibras dopadas con Bi empleadas en los experimentos a altas temperaturas.....	56
4.2. Equipo y procedimiento de medición a altas temperaturas.....	58
4.3. Resultados experimentales de las mediciones a altas temperaturas.....	60
4.4. Cambios en las propiedades fluorescentes de la fibra Bi-B durante y después del calentamiento.....	67
4.5. Efecto de la temperatura sobre las propiedades de absorción y fluorescencia de la fibra Bi-A.....	76
4.6. Estudio Raman sobre las fibras Bi-A y Bi-B.....	82
Bibliografía.....	87
Conclusiones.....	90
Trabajo a futuro.....	93
Lista de Publicaciones.....	94

Resumen

A medida que pasa el tiempo en nuestros días, también crece una necesidad por desarrollar nuevas tecnologías basadas en fibra óptica que nos permitan ampliar el rango de comunicación óptica en la banda de 1.1 a 1.4 micras y además desarrollar los dispositivos sensibles a los valores físicos operados en la misma banda óptica. Hasta hoy la única posibilidad para resolver el problema es aplicar los iones de bismuto como un dopante activo para fabricar fibra óptica capaz de amplificar señales ópticas y medir los valores físicos en dicho rango.

En el presente proyecto de tesis doctoral, se realiza un análisis exhaustivo sobre las propiedades ópticas de fibras dopadas con bismuto y su aplicación en sensores, en este caso en sensores de temperatura, para lo cual el estudio se divide en dos grandes partes: En la primera observamos los cambios en la absorción, fluorescencia y tiempos de vida y su dependencia con la temperatura en un rango que va desde los 25 °C hasta los 500 °C donde los cambios generados sobre las propiedades ópticas de las fibras son completamente reversibles después del proceso de calentamiento. En la segunda parte, se analizan los cambios a temperaturas superiores a los 500 °C donde los cambios son irreversibles, se observa entre otras cosas un incremento importante de la fluorescencia y un decremento del esparcimiento de la luz, los cuales podrían ser útiles para el desarrollo de amplificadores y láseres de fibra.

Introducción

A medida que pasa el tiempo en nuestros días, también crece una necesidad por desarrollar nuevas tecnologías que nos permitan tener un control más eficiente sobre los sucesos que tienen lugar en nuestro entorno, es por este motivo que nos vemos en la necesidad de probar con nuevas tecnologías, nuevos instrumentos de medición que sean cada vez más confiables, rápidos, y más baratos.

Uno de los campos en los que en la actualidad se está poniendo mucho énfasis dentro de la investigación en temas de óptica, es en lo referente al estudio de sistemas para la comunicación, así como en la creación de los instrumentos de medición de todo tipo de variables. Uno de los avances más significativos en las investigaciones de la óptica, es el desarrollo de la fibra óptica, que surge a partir de la necesidad de generar un conducto o canal con la capacidad de hacer viajar las ondas electromagnéticas, que posea características y servicios tales como: comunicaciones de alta velocidad, poca pérdida de información durante las transmisiones, poco espacio necesario para su instalación, una alta resistencia para trabajar en medios abrasivos, y prácticamente inmunidad al ruido electromagnético así como durabilidad. Es por este motivo que en la actualidad se ha optado por utilizar las propiedades de la fibra óptica para la creación de nuevos sensores de medición con una mayor precisión y confiabilidad. Algunos ejemplos se encuentran en la obra (KROHN D.A, "*Fiber Optic Sensors Fundamentals and applications*" 3ª. ed., Washington, Ed. ISA, 2000), son sensores de tensión, temperatura, presión entre otros. Dichos sensores poseen estas características que los hacen sobresalir en comparación con otro tipo de sensores que miden las mismas variables.

En particular un campo de investigación que recientemente ha generado gran interés es la fabricación de fibras ópticas dopadas con los iones de Bi (Bi no pertenece a las tierras raras) para aplicaciones numerosas como amplificadores y láseres de fibra óptica y además como sensores de valores físicos. Lo último debido

a que presentan características de absorción y fluorescencia en regiones que los dopajes con tierras raras no cubren así como los cambios en absorción, fluorescencia y tiempos de vida que presenta dicha fibra al exponerse a temperaturas altas o medios abrasivos, lo cual representa una ventaja importante en comparación con sensores fabricados con otro tipo de fibra, por lo que es importante realizar un estudio más detallado sobre dichas fibras dopadas con Bi.

Capítulo 1

Fibra dopada con bismuto: Propiedades ópticas generales

Introducción

Conforme la tecnología avanza, también avanza nuestra necesidad de crear sensores que nos sean de utilidad para el estudio más detallado de los fenómenos que nos rodean día con día, para de esta forma lograr un equilibrio con el avance de la tecnología. Por otra parte, el desarrollo de fibras ópticas produce instrumentos y fibras cada vez de mejor calidad y con mayores capacidades de funcionamiento, que ha contribuido al desarrollo de un sin número de sensores de fibra óptica en toda clase de aplicaciones. Estos sensores de fibra óptica han ido ganando terreno en comparación con otros tipos de sensores no ópticos, porque han demostrado mejores resultados en cuanto a confiabilidad, velocidad, precisión etc. en pocas palabras por los mejores resultados obtenidos. Algunos de los sensores de fibra óptica más utilizados son los sensores de presión, de flujo, de rotación, magnéticos, de nivel, de flujo, interferométricos y de temperatura. En el desarrollo de éste trabajo de tesis, nos enfocaremos en los sensores de temperatura.

Los sensores de temperatura son de los dispositivos más requeridos en la actualidad en el sector industrial, debido a que prácticamente en cualquier sector de producción es necesario estar verificando continuamente tanto la temperatura de los procesos, de los dispositivos empleados, así como la del producto en sí. Bajo estas circunstancias es clara la utilidad del empleo de dichos sensores.

Por otra parte existen procesos de monitoreo en los cuales no es posible utilizar sensores de temperatura convencionales, que en su mayoría contienen conductores metálicos. Un ejemplo está en el empleo de sensores en los que el dispositivo encargado de la adquisición de datos es metálico, en tal caso dicho elemento puede experimentar las corrientes de eddy, lo cual hace poco confiable al

sensor, otro ejemplo está en el monitoreo de la temperatura interna de un transformador, en dicha circunstancia, cualquier sensor metálico es inviable ya que en el transformador se experimentan fuertes campos magnéticos lo que imposibilita el funcionamiento de dispositivos electrónicos. En dichas circunstancias la mejor opción es el empleo de la fibra óptica como medio sensor, puesto que una de las características de la fibra óptica es que es prácticamente inmune al ruido inducido por campos magnéticos, y al no tener componentes metálicos, también está libre de los problemas ocasionados por las corrientes de eddy, lo cual hace viable su aplicación.

1.1 Fibras ópticas dopadas con Bi

Las fibras de sílice dopadas con bismuto son medios de ganancia óptica de banda ancha. Su ganancia óptica depende de la composición de su núcleo, que normalmente consta de aluminio-silicatos de bismuto dopado, germano-silicato, fosforo-silicato, fosforo-germano-silicato o vidrio de sílice puro. Tales fibras aseguran actualmente amplificación óptica y emisión láser en el intervalo de aproximadamente 1,15 a 1,55 μm [1.1]. La eficacia óptica de los láseres de fibra dopados con Bi en un número de longitudes de onda en este rango alcanza el 50%, y su potencia de salida en la operación de un modo transversal LP_{01} (o HE_{11}) en el régimen de onda continuo (CW) es de $\sim 20 \text{ W}$ [1.2]. Recientemente se ha demostrado utilizando una fibra de germano-silicato dopado con bismuto una ganancia para pequeñas señales de hasta 25 dB con una banda de 40 nm y una longitud de onda central de 1440 nm a una potencia de la bombeo tan bajo como 65 mW [1.3]. Todo esto sugiere que las fibras de bismuto dopado tienen un gran potencial para su uso como medios activos de los amplificadores y láseres que operan en nuevos rangos de frecuencia en el modo de generación de pulsos ultracortos o en modo continuo.

Las propiedades de luminiscencia de fibras dopadas con diversos compuestos de bismuto han sido recientemente objeto de estudios detallados. Se ha demostrado con los diagramas de energía que las fibras dopadas con bismuto con estructuras más simples son las fabricadas con vidrio de sílice puro, así como la de germanato y germanosilicate. El diagrama de energía de aluminio-silicato y fosfosilicato es considerablemente más complejo.

Las pérdidas ópticas en fibras (libre de los centros emisores en el IR) se han medido hasta aproximadamente la temperatura de transición vítrea del vidrio de sílice. Los resultados encontrados en la literatura indican que, por debajo de $T \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, la pérdida óptica en fibras de sílice no excede $\sim 10 \text{ dB km}^{-1}$. Al mismo tiempo, a partir de cerca de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (o $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ [1.4]) la pérdida aumenta bruscamente, llegando a $2,000 \text{ dB km}^{-1}$. Por lo tanto, es importante realizar los análisis experimentales a temperaturas inferiores a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ y por encima de las grandes pérdidas ópticas [1.5]. Estos datos indican que las fibras de sílice se pueden utilizar para suministrar luz a una muestra de fibra en una zona de alta temperatura sin distorsiones significativas de los resultados de medición.

Las pérdidas en los picos de absorción en el infrarrojo IR debidas a centros emisores de bismuto varía desde $\sim 1 \text{ dB/m}$ hasta $\sim 100 \text{ dB/m}$, lo que sugiere que la absorción en las fibras de bismuto dopado se debe medir en el rango espectral de estos picos.

El ejemplo de un espectro de absorción típico para una fibra óptica dopada con bismuto se muestra en la figura 1.1, en la cual se observan los espectros para diferentes longitudes de fibra, así como la aparición de picos de absorción a las longitudes cercanas a los $1250 \text{ y } 1400 \text{ nm}$ debidos a impurezas de grupos OH en las fibras.

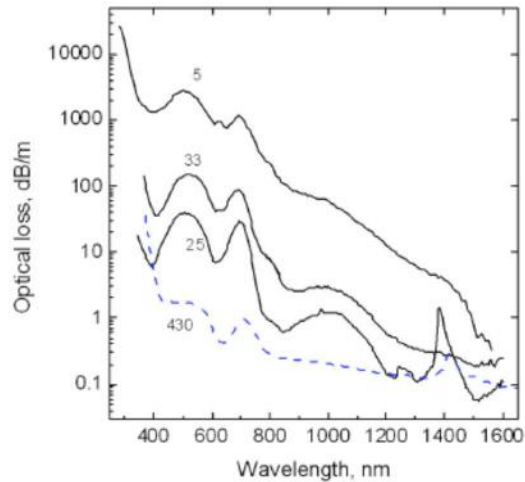


Figura 1.1 Espectros de absorción típicos para fibras dopadas con Bi, medidos con el método de “cut-back”, donde los números 5, 33, 25 y 430 representan diferentes fibras dopadas con Bi.

1.2 Amplificadores ópticos basados en fibras dopadas con Bi

La tecnología de transmisión de fibra óptica de alta capacidad y velocidad, exige el desarrollo de amplificadores de fibra óptica para cubrir la región de 1250 nm a 1650 nm, que es la totalidad de las ventanas de telecomunicaciones ópticas de fibra de sílice, se convierte en un tema importante para la comunicación óptica de banda ancha. Los vidrios dopados con bismuto presentan una luminiscencia de banda ancha en la región del infrarrojo cercano. Por lo tanto, son medios de ganancia potencial para extender el ancho de banda espectral de los amplificadores de fibra de sílice dopada con erbio u otras tierras raras.

De acuerdo con la literatura, hay dos longitudes de onda útiles para la comunicación óptica. Una es la de 1530 a 1570 nm (banda C), en la cual las pérdidas en la fibra común para comunicaciones SMF-28 son mínimos (~ 0.2 dB/m) y además existen los amplificadores ópticos basados en fibra dopada con erbio. La banda de 1570 - 1605 nm (banda L) también con fibras dopadas con erbio se puede utilizar en los sistemas WDM en conjunción con la banda (1530 ~ 1560 nm). Sin embargo, los esfuerzos para utilizar las técnicas WDM (Multiplexación por división de longitud de onda, Wavelength división multiplexing) en conjunción con la banda C no han dado resultados satisfactorios. Amplificadores de fibra óptica dopada con

erbio no existen para longitudes de onda menor de 1530 nm y mayor de 1605 nm, además para longitudes de onda mayor de 1600 nm las pérdidas en fibras de silicio se crecen mucho por absorción en el infrarrojo. Sin embargo, los esfuerzos para utilizar las técnicas WDM para explotar esta capacidad se han visto obstaculizados por los efectos no lineales que se producen al mezclar las ondas. Además, el ancho de banda de amplificación en fibras de sílice dopadas con erbio es tan pequeño como ~ 70 nm [1.6]. Hay que notar que un amplificador de banda más ancha con un ancho de 76 nm fue reportado utilizando fibra dopada con tulio o amplificadores de fibra basados en el efecto Raman [1.7].

La otra longitud de onda útil para la comunicación óptica (1300 nm) se encuentra en la banda, entre 1260 y 1360 nm, que es la región de dispersión cero natural de la fibra de vidrio de sílice ver la figura 1.2, donde la distorsión temporal de pulsos ópticos transferidos puede ser minimizada. Por ejemplo, los amplificadores de fibra de fluoruro dopados con praseodimio se han utilizado con éxito para la amplificación de 1300 nm, pero también sufren de un ancho de banda estrecho (~ 25 nm), además de una baja eficiencia [1.8, 1.9].

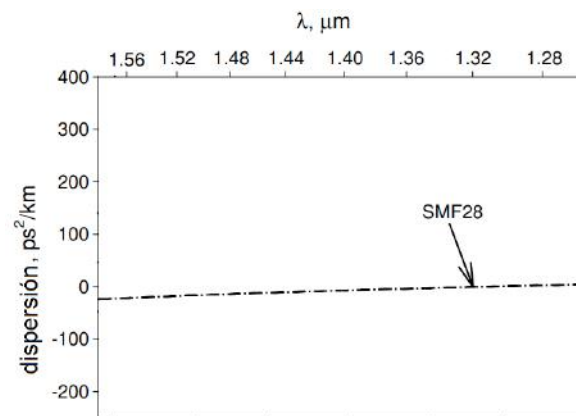


Figura 1.2 Dispersión para una fibra de SMF-28, (figura adaptada de [1.10]).

Por otro lado el vidrio de sílice es uno de los materiales más atractivos para los experimentos con alta potencia, debido a su alta transmitancia óptica que va

desde el ultravioleta hasta las regiones de infrarrojo, además de un índice de refracción no lineal bajo.

Al dopar los vidrios de sílice con bismuto tenemos un nuevo material que emite un pico de fluorescencia de banda ancha a alrededor de 1250 nm con un ancho de banda de más de 300 nm. Esto sugiere que pueden complementar los problemas de los otros amplificadores ópticos [1.11]. Es bien sabido que los iones de bismuto contribuyen a aumentar el índice de refracción del vidrio y sin dar ninguna banda de absorción específica en la región visible e infrarrojo cercano [1.12]. Sin embargo, las fibras de sílice dopadas con Bi tiene tres bandas de excitación a 500, 700 y 800 nm que generan las bandas luminiscentes en 750, 1120 y 1250 nm, respectivamente. Su banda de absorción a 800 nm hace que este material tenga un gran potencial para ser bombeado por diodos láser de gran alcance ya comercializados. Además, la acción como un láser CW (de onda continua, continuous wave) se ha obtenido en la región espectral entre 1150 y 1300 nm en una fibra de vidrio de aluminio-silicato de bismuto dopado [1.13, 1.14].

Existen informes de amplificación óptica con una fibra de sílice dopada con bismuto de a 1310 nm con 810 nm de excitación en el que se reportan con anchos de banda de hasta 100 nm [1.15].

Una de las configuraciones que se encuentre más comúnmente en la literatura para la creación de amplificadores se muestra en la figura 1.3, en la cual el bombeo se hace pasar a través de un multiplexor, el cual se encuentra acoplado a la fibra óptica dopada con bismuto para posteriormente pasar hacia el analizador espectral. La longitud de onda de bombeo es de 1310 nm y la de la señal es de 1427 nm, la ganancia máxima es de 24 dB [1.16].

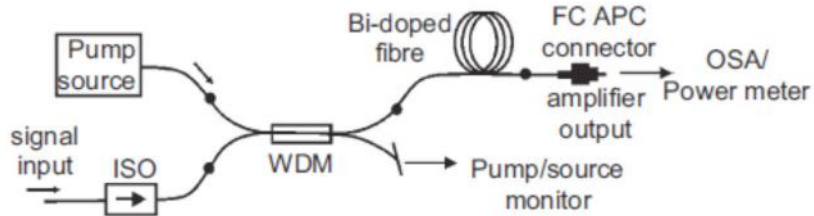


Figura 1.3 Configuración para un amplificador de fibra óptica dopada con Bi.

1.3 Luminiscencia en fibras dopadas con Bi

Una parte importante en el análisis de las fibras ópticas dopadas con bismuto es el estudio de sus características luminiscentes, ya que esto determina el potencial de las fibras para la creación de fuentes de luz láser.

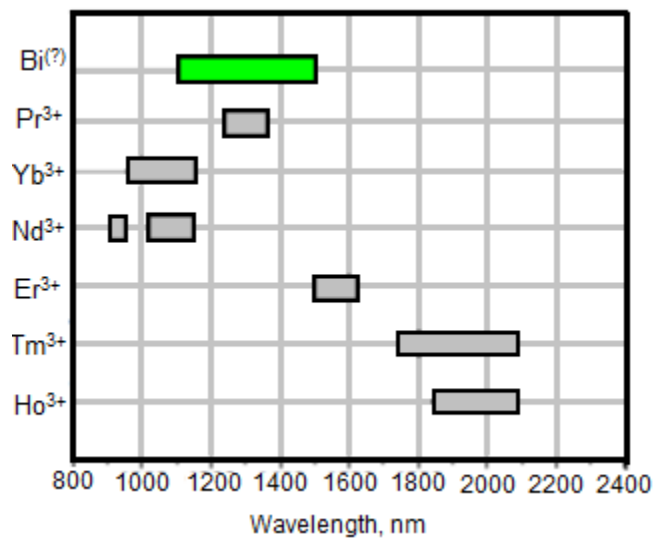


Figura 1.4 Regiones espectrales existentes para la fabricación de láseres.

En la fig. 1.4 muestra las regiones espectrales de los láseres de fibra eficientes existentes. Se puede observar que hay una región espectral entre los 1150-1500 nm donde no existen láseres de fibra o cualquier otro láser eficiente con salida de una fibra monomodo. Pero esta región espectral es muy prometedora para una serie de aplicaciones importantes, como los sistemas avanzados de comunicaciones ópticas, la medicina, la astrofísica, entre todo [1.17, 1.18]. Afortunadamente, se ha descubierto recientemente, que algunos vidrios dopados Bi (a base de sílice, aluminofosfato, germanato y otros) emiten luminiscencia en una

región excepcionalmente amplia de los 1100 a 1500 nm, las bandas de luminiscencia pueden ser de 200 - 300 nm. Las primeras fibras ópticas dopadas con Bi fueron fabricados por Dvorin *et. al.* [1.19] y Harun *et. al.* [1.20] en 2005 usando la técnica MCVD (modificación química por deposición de vapor, modified chemical vapor deposition). Tomando como base estas fibras se construyó un láser de fibra dopada Bi en 2005 por Dianov *et. al.*, por primera vez [1.21]. Estos logros han abierto una perspectiva para la creación de una nueva clase de láseres de fibra avanzados.

La luminiscencia visible de vidrios y cristales dopados con Bi es bien conocida. En 2001 Fujimoto y Nakatsuka descubrieron una nueva luminosidad en el infrarrojo cercano de un vidrio de sílice codopado con Bi y Al [1.11] y la amplificación óptica demostrada en este vidrio a 1300 nm con 800 nm de excitación en el año 2003 [1.22 - 1.25]. Después de esto un gran número de documentos (más de treinta) dedicadas a la luminiscencia infrarroja cercana en varios vidrios dopados con Bi, se han publicado. La Tabla 1 muestra las composiciones de algunos vidrios seleccionados y sus propiedades de luminiscencia. λ_p (excitación o bombeo) y λ_e (emisión), así como sus longitudes de onda de emisión pico, anchura total a la mitad del máximo de las bandas de luminiscencia y tiempo de vida de la luminiscencia Bi.

N	Composition (mol%)	λ_p (nm)	λ_e (nm)	FWHM (nm)	τ (μ s)	References
1	95,7 SiO ₂ - 2,2 Al ₂ O ₃ - 0,3 Bi ₂ O ₃	500	750	140	3,62	[2]
			1140	220	630	
		700	1122	160		
		800	1250	300		
2	96 GeO ₂ - 3 Al ₂ O ₃ - 1Bi ₂ O ₃	800	1300	320	255	[4]
3	96 GeO ₂ - 3 Ga ₂ O ₃ - 1 Bi ₂ O ₃	808	1325	345	500	[17]
		808	1315	355	500	
4	96 GeO ₂ - 3 Ta ₂ O ₅ - 1 Bi ₂ O ₃	808	1310	400	> 200	[18]
5	75GeO ₂ - 20 MgO - 5Al ₂ O ₃ - 1Bi ₂ O ₃ 75GeO ₂ - 20 CaO - 5Al ₂ O ₃ - 1Bi ₂ O ₃ 75 GeO ₂ - 20 SrO - 5Al ₂ O ₃ - 1Bi ₂ O ₃	980(808)	1150(1290)	315(330)	264	[19]
		980(808)	1150(1290)	440(300)	157	
		980(808)	1150(1290)	510(225)	1725	
6	82 P ₂ O ₅ - 17 Al ₂ O ₃ - 1 Bi ₂ O ₃	405	1210	235	500	[20]
		514	1173	207		
		808	1300	300		
7	63 SiO ₂ - 23 Al ₂ O ₃ - 13 Li ₂ O - 1Bi ₂ O ₃	700	1100	250	550	[21]
		800	1250	450		
		900	1100	500		
			1350			
8	59 P ₂ O ₅ - 12 B ₂ O ₃ - 15 La ₂ O ₃ - 6 Al ₂ O ₃ - 17 Li ₂ O - 1Bi ₂ O ₃	530	690	100	4	[22]
		800	1150	290	220	
		980	1270		290	

Tabla 1.1 Composición de vidrios comunes y sus propiedades luminiscentes.

El análisis de las propiedades de luminiscencia de los vidrios dopados con Bi de la Tabla 1.1 permite hacer una serie de conclusiones interesantes:

- Los espectros de luminiscencia consisten en varias bandas y la posición espectral de las bandas se determina por la longitud de onda de excitación y depende ligeramente de la composición del vidrio.
- Las bandas de luminiscencia son muy amplias (hasta 500 nm), el ancho de banda varía en función de la composición del vidrio y la longitud de onda de excitación.
- El tiempo de vida de la luminiscencia en el infrarrojo en vidrios dopados con Bi^{3+} , varía hasta dos órdenes de magnitud dependiendo de la composición de la que están hechos los vidrios.
- Las bandas de absorción están situadas en una región espectral de 800-1000 nm, donde los diodos láser de alta potencia y amplificadores están disponibles.

Estas propiedades únicas de los vidrios dopados Bi discutidos anteriormente muestran un gran potencial para la creación de una nueva generación de láseres de fibra y amplificadores ópticos de banda ancha para una región espectral de 1150-1500 nm [1.26 - 1.30].

Bibliografía

[1.1] Bufetov, I. A., & Dianov, E. M. (2009). Bi-doped fiber lasers. *Laser Physics Letters*, 6(7), 487.

[1.2] Firstov, S. V., Shubin, A. V., Khopin, V. F., Mel'kumov, M. A., Bufetov, I. A., Medvedkov, O. I., Dianov, E. M., et. al., (2011). Bismuth-doped germanosilicate fibre laser with 20-W output power at 1460 nm. *Quantum Electronics*, 41(7), 581.

[1.3] Melkumov, M. A., Bufetov, I. A., Shubin, A. V., Firstov, S. V., Khopin, V. F., Guryanov, A. N., & Dianov, E. M. (2011). Laser diode pumped bismuth-doped optical fiber amplifier for 1430 nm band. *Optics Letters*, 36(13), 2408-2410.

[1.4] Dvoretiskii, D. A., Bufetov, I. A., Vel'miskin, V. V., Zlenko, A. S., Khopin, V. F., Semjonov, S. L., Dianov, E. M., et. al., (2012). Optical properties of bismuth-doped silica fibres in the temperature range 300—1500 K. *Quantum Electronics*, 42(9), 762.

[1.5] Dianov, E. M., Krylov, A. A., Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., Kryukov, P. G., Okhotnikov, O. G., & Guina, M. (2007). Mode-locked Bi-doped fiber laser. *JOSA B*, 24(8), 1807-1808.

[1.6] Yamada, M., Mori, A., Kobayashi, K., Ono, H., Kanamori, T., Oikawa, K., Ohishi, Y., et. al., (1998). Gain-flattened tellurite-based EDFA with a flat amplification bandwidth of 76 nm. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 10(9), 1244-1246.

[1.7] Yamada, M., Ono, H., & Ohishi, Y. (1998). Low-noise, broadband Er³⁺-doped silica fibre amplifiers. *Electronics Letters*, 34(15), 1490-1491.

[1.8] Miyajima, Y., Sugawa, T., & Fukasaku, Y. (1991). 38.2 dB amplification at 1.31 μm and possibility of 0.98 μm pumping in Pr³⁺-doped fluoride fibre. *Electronics Letters*, 27(19), 1706-1707.

- [1.9] Whitley, T. J. (1995). A review of recent system demonstrations incorporating 1.3- μm praseodymium-doped fluoride fiber amplifiers. *Journal Lightwave Technology*, 13(5), 744-760.
- [1.10] Lu, P., Ding, H., & Mihailov, S. J. (2005). Direct measurement of the zero-dispersion wavelength of tapered fibres using broadband-light interferometry. *Measurement Science and Technology*, 16(8), 1631.
- [1.11] Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2001). Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(3B), L279.
- [1.12] Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2001). Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(3B), L279.
- [1.13] Dianov, E. M., Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., Umnikov, A. A., Yashkov, M. V., & Gur'yanov, A. N. (2005). CW bismuth fibre laser. *Quantum Electronics*, 35(12), 1083.
- [1.14] Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., & Dianov, E. M. (2007). Yb-Bi pulsed fiber lasers. *Optics Letters*, 32(5), 451-453.
- [1.15] Seo, Y. S., & Fujimoto, Y. (2010). *Bismuth-doped Silica fiber amplifier*. INTECH Open Access Publisher.
- [1.16] Dianov, E. M. (2012). Bismuth-doped optical fibers: a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers. *Light: Science & Applications*, 1(5), e12.
- [1.17] Seo, Y. S., Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2005, May). Amplification in a bismuth-doped silica glass at second telecommunication windows. In *Conference on Lasers and Electro-Optics* (p. CThR6). Optical Society of America.

[1.18] Seo, Y. S., Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2006). Optical amplification in a bismuth-doped silica glass at 1300nm telecommunications window. *Optics Communications*, 266(1), 169-171.

[1.19] Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., Dianov, E. M., Umnikov, A. A., Yashkov, M. V., & Guryanov, A. N. (2005, September). Absorption, fluorescence and optical amplification in MCVD bismuth-doped silica glass optical fibres. In *Optical Communication, 2005. ECOC 2005. 31st European Conference on* (Vol. 4, pp. 949-950). IET.

[1.20] Haruna, T., Kakui, M., Taru, T., Ishikawa, S., & Onishi, M. (2005, August). Silica-Based Bismuth-Doped Fiber for Ultra Broad Band Light Source and Optical Amplification around at 1.1 μm . In *Optical Amplifiers and Their Applications* (p. MC3). Optical Society of America.

[1.21] Dianov, E. M., Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., Umnikov, A. A., Yashkov, M. V., & Gur'yanov, A. N. (2005). CW bismuth fibre laser. *Quantum Electronics*, 35(12), 1083.

[1.22] Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2003). Optical amplification in bismuth-doped silica glass. *Applied Physics Letters*, 82(19), 3325-3326.

[1.23] Seo, Y. S., Lim, C. H., Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2007). 9.6 dB Gain at a 1310 nm Wavelength for a Bismuth-doped Fiber Amplifier. *Journal of the Optical Society of Korea*, 11(2), 63-66.

[1.24] S. Kishimoto, M. Tsuda, K. Sakaguchi, Y. Fujimoto, and M. Nakatsuka, in: Proc. of the XX International Congress on Glass, Kyoto, Japan, September 27 – October 1, 2004 (ICG 04), paper O-14-29.

[1.25] Peng, M., Qiu, J., Chen, D., Meng, X., Yang, I., Jiang, X., & Zhu, C. (2004). Bismuth-and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification. *Optics Letters*, 29(17), 1998-2000.

[1.26] Dianov, E. M. (2008, February). Bi-doped optical fibers: a new active medium for NIR lasers and amplifiers. In *Integrated Optoelectronic Devices 2008* (pp. 68900H-68900H). International Society for Optics and Photonics.

[1.27] Fujimoto, Y., Murata, K., & Nakatsuka, M. (1999). New material for high average power laser based on silica glass. *Fusion Engineering and Design*, 44(1), 431-435.

[1.28] Meng, X. G., Qiu, J. R., Peng, M. Y., Chen, D. P., Zhao, Q. Z., Jiang, X. W., & Zhu, C. S. (2005). Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. *Optics Express*, 13(5), 1628-1634.

[1.29] Miyajima, Y., Sugawa, T., & Fukasaku, Y. (1991). 38.2 dB amplification at 1.31 μm and possibility of 0.98 μm pumping in Pr³⁺-doped fluoride fibre. *Electronics Letters*, 27(19), 1706-1707.

[1.30] Seo, Y. S., Lim, C., Fujimoto, Y., & Nakatsuka, M. (2007). Bismuth-doped silica glass as a new laser material. *Journal of Korean Physical Society*, 51, 364.

Capítulo 2

Procesos de transferencia de energía en fibras altamente dopadas

Introducción

La transferencia de energía ocurre en un sistema cuando la absorción y la emisión no suceden en el mismo centro. Cuando se incrementa la concentración de iones activos se generan nuevas líneas de transiciones energéticas debido a pares o a las modificaciones en las probabilidades de transiciones radiativas, Por lo tanto se encuentra una migración de energía entre los centros.

Cuando hablamos de transferencia de energía nos referimos a procesos que involucran muchos iones. Este proceso puede suceder sin transporte de carga, por lo tanto se debe distinguir entre transferencias de energía radiativas, no radiativas, y asistidas por fonones. En los procesos de transferencia de energía, un ión en estado excitado (ion donador) transfiere su energía a un segundo ión (ión receptor) promoviéndolo a un estado de mayor excitación, esta transferencia es radiativa si durante el proceso de transferencia de energía se emiten fotones y no radiativa si la energía se transfiere directamente a la red cristalina en forma vibracional, es decir sin emitir fotones. Por último, la transferencia de energía asistida por fonones, es un caso especial de la transferencia no radiativa, en el cual los estados de energía del ión donador y el ión receptor no coinciden, por lo tanto, para que exista la transferencia de energía entre los iones y se cumpla con las leyes de la conservación de la energía es necesaria la producción de fonones para compensar esta diferencia entre los niveles.

2.1 Transferencia de energía en fibras

La ganancia de la fibra depende directamente de la concentración de dopantes que contenga el medio (cristal o vidrio). Por lo tanto, es importante encontrar el porcentaje de dopante óptimo.

No es conveniente simplemente poner tantos dopantes como sea posible en el material. La concentración de iones dopantes en el material huésped modifica las interacciones entre los niveles de energía, por lo que el ión ya no puede ser tratado de forma independiente. Hay que considerar las fuerzas de interacción entre los iones, dicha fuerza se encuentra en función de la separación que existe entre dos iones.

Entonces, podemos clasificar las interacciones entre los átomos en tres tipos diferentes:

- Sistema de acoplamiento fuerte: En este sistema la interacción de intercambio entre espacios causa que los iones se comporten como un defecto del medio.
- Sistema de acoplamiento intermedio: Este sistema considera la interacción del ión con sus vecinos como el principal efecto en el acoplamiento
- Sistema de acoplamiento débil: En este sistema de acoplamiento los iones mantienen sus propiedades ópticas independientes. La transferencia de energía se da mediante procesos no radiativos.

Existe un cuarto sistema, en el cual el sistema de iones no se encuentra directamente acoplado, pero la emisión radiativa de un ión puede ser absorbida por otro ión.

2.2 Transferencia de energía no radiativa

Con la interacción apropiada entre dos sistemas electrónicos, como es el caso de la transferencia de energía no radiativa, la excitación brincará de un ión donador (D) a un ión receptor (R) antes de que D pueda emitir fluorescencia [2.1]. En la figura 2.1 se muestra un diagrama del proceso básico de transferencia de energía no radiativa.

En este tipo de transferencia, la diferencia de energía entre los estados excitados y los estados fundamentales tanto del ión donador como del ión receptor es prácticamente cero. La interacción mutua está dada por la interacción de Coulomb de tipo Van der Waals entre dos iones, Förster [2.2], quien fue el primero en tratar el caso teóricamente con teoría mecánica cuántica, considerando interacciones entre dipolos.

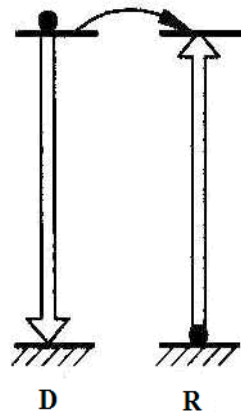


Figura 2.1 Proceso básico de transferencia de energía no radiativa entre dos iones. Notemos que el ión receptor (R) está inicialmente en el estado base, antes de recibir la energía del donador (D).

Algunos ejemplos de interacciones entre iones que pueden dar lugar a procesos de transferencia de energía de tipo no radiativo son interacciones electroestáticas e interacciones magnéticas.

En la transferencia de energía no radiativa puede existir emisión o absorción de fonones, dependiendo de si en el intercambio energético sobra o falta una pequeña cantidad de energía, este es al caso particular de transferencia de energía no radiativa asistida por fonones. La eficiencia en este tipo de procesos depende del número de fonones necesarios para cubrir el gap energético, es decir, para mayor cantidad de fonones la eficiencia es menor.

2.3 Transferencia de energía radiativa

Cuando la transferencia de energía es radiativa, fotones son emitidos por los iones donadores y después absorbidos por cualquier ion receptor tras viajar una determinada distancia, figura 2.2. Por esta razón, la transferencia depende del tamaño de la muestra. Por otra parte, de acuerdo al grado de traslape entre el espectro de emisión del donador (D) y el de absorción del receptor (R), la estructura del espectro de emisión del donador puede cambiar con la concentración del receptor. Dado que los fotones son emitidos de cualquier manera, el tiempo de vida del donador es independiente de la concentración del receptor; este criterio es usado para distinguir entre transferencia de energía radiativa y no radiativa [2.2].

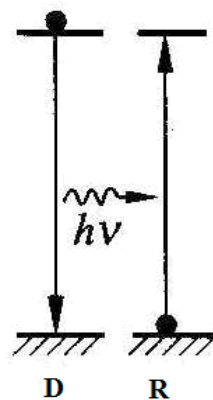


Figura 2.2 Proceso básico de transferencia de energía radiativa entre dos iones. Notemos que la energía del ión receptor (R) está inicialmente en el estado base, antes de recibir la energía del donador (D).

2.4 Conversión ascendente

La transferencia de energía en procesos de conversión ascendente no había sido reconocida hasta que en 1966 Auzel [2.3] sugirió que podía existir transferencia de energía entre dos iones de tierras raras, estando ambos iones inicialmente en estados excitados. Hasta entonces, se había asumido que en todos los procesos de transferencia de energía, un ión en estado excitado transfería su energía a un ión en un estado base.

A partir de 1976, la excitación láser en el infrarrojo y el uso de fibras se han hecho de tan fácil acceso que el estudio de los procesos conversión ascendente en materiales dopados con tierras raras y otros materiales han despertado un gran interés para el desarrollo de diversas aplicaciones.

En la figura 2.3, se muestra una comparación esquemática entre varios procesos de conversión ascendente: el efecto APTE (conversión ascendente por transferencia secuencial de energía, addition de photons par transfert d' énergie), absorción de dos pasos, sensibilización cooperativa, luminiscencia cooperativa, generación de segundo armónico (SHG, second harmonic generation) y excitación por la absorción de dos fotones.

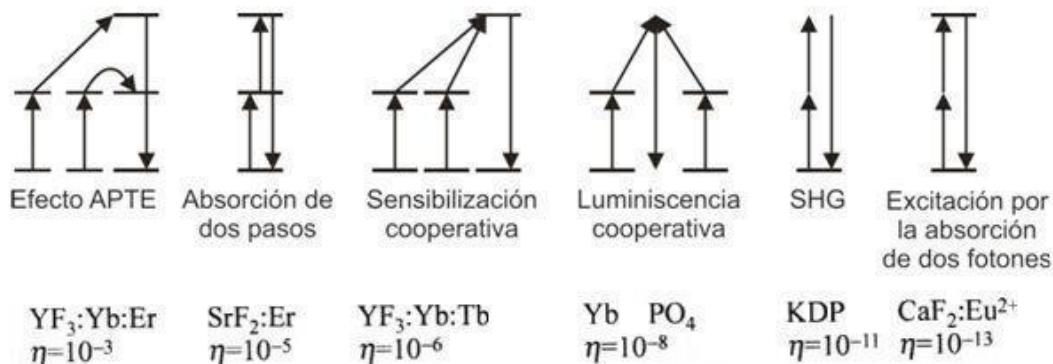


Figura 2.3 Esquema de varios procesos de conversión ascendente de dos fotones, η representa la eficiencia relativa considerando los materiales.

Dado que hablamos de procesos no lineales, la eficiencia, usualmente definida en porcentajes, no tiene significado debido a que depende linealmente de la intensidad de excitación [2.2].

Una inspección del esquema muestra, a simple vista, las diferentes formas en las que se transfiere la energía en los procesos de conversión ascendente, donde es claro que para obtener mayores eficiencias, los fotones tienen que interactuar con el medio por un mayor tiempo, lo cual en la práctica proviene de la existencia de resonancias. APTe es el efecto más eficiente porque se acerca más al caso de resonancia completa. Este efecto se refiere a la transferencia de energía secuencial, en el cual el paso básico es la transferencia de energía a un ión que ya se encuentra en un estado excitado.

Sin embargo, la realidad no siempre es así de simple, diferentes procesos de conversión ascendente pueden suceder simultáneamente, o sus efectos pueden ser reforzados recíprocamente. De hecho, los procesos de absorción por dos fotones y absorción cooperativa han sido teóricamente investigados [2.4 - 2.7]. También los procesos de SHG y luminiscencia cooperativa han sido considerados simultáneamente para poder incrementar la eficiencia de SHG por la resonancia parcial del proceso de luminiscencia cooperativa [2.8 - 2.12].

El proceso de absorción de dos pasos se puede dar de la combinación de dos formas básicas, absorción del estado base (GSA, ground state absorption), en el que se promueve un ión de su estado fundamental a un estado excitado; y por absorción de un estado excitado (ESA, excited state absorption), el cual consiste en la absorción de un fotón por un ión excitado, lo cual da como resultado que ese ión se pueda mandar a un estado superior de excitación.

En el proceso de luminiscencia cooperativa el fenómeno que ocurre es la excitación simultánea de dos iones los cuales se promueven a un estado de mayor excitación, desde estos estados excitados los iones interaccionan de tal forma que uno de los iones le transfiere la energía al otro ion el cual es promovido a un estado virtual de mayor excitación desde el cual decae en forma radiativa.

La generación de segundo armónico sigue exactamente el principio de suma de frecuencias, en el cual se bombea un cristal no lineal con dos fuentes láser y, por conservación de la energía, a la salida se puede obtener eficientemente radiación con frecuencia de la suma de las frecuencias de ambas fuentes. Para segundo armónico, las fuentes láser son de exactamente la misma frecuencia, normalmente se utiliza una sola fuente, por lo tanto a la salida se obtiene exactamente el doble [2.13].

El proceso de absorción de dos fotones es similar al proceso ordinario de absorción de un fotón. Un electrón absorbe dos fotones a, aproximadamente, el mismo tiempo (o menos de un nanosegundo) y logra llegar a un estado excitado que corresponde a la suma de las energías de los fotones incidentes. No se necesita tener un estado intermedio para que el átomo llegue al estado excitado final (como si se estuviera moviendo dos escalones arriba con un solo paso a la vez). El átomo es excitado a un “estado virtual” el cual no necesita corresponder a ningún eigenestado de energía electrónico ni vibracional [2.14].

Existen factores que determinan una menor o mayor emisión por conversión ascendente como consecuencia de una baja absorción de bombeo. Entre estos factores se encuentra que la longitud de onda de bombeo debe coincidir con alguna de las bandas de absorción del ión activo.

Para obtener la emisión de conversión ascendente, en general se prefieren las bandas de absorción del ión que permitan llegar a un primer nivel excitado que sea metaestable, es decir que tenga un tiempo de vida lo suficientemente largo de tal modo que permita la absorción de más energía para completar el proceso antes de decaer al estado base.

Otro factor que influye es la potencia de bombeo; a menor potencia, se tiene una menor interacción con la luz y viceversa. A mayor potencia se tiene mayor interacción. Esto tiene como consecuencia una mayor o menor emisión.

Por último, un punto importante es la concentración del ión activo: Cuando se tienen bajas concentraciones, los iones estarán más separados y al ser excitados, la probabilidad de que interactúen entre ellos es más pequeña, por lo que no se presenta transferencia de energía. Si la intensidad de bombeo es muy baja, el decaimiento del primer nivel excitado será predominantemente lineal. Cuando se incrementa la potencia de bombeo de tal modo que los iones excitados puedan absorber otro fotón antes de decaer, se tiene emisión de conversión ascendente por estados excitados (ESA). La dependencia con el bombeo, P_p es del orden de $(P_p)^i$. Si se sigue incrementando la potencia de bombeo, se incrementa la población del *i*-ésimo nivel de energía, con lo que se tiene una mayor eficiencia de conversión, pero esto implica una disminución en el número de iones que decaen linealmente del estado o estados intermedios. Si se incrementa de manera indefinida la energía de bombeo, la pendiente se decreta tendiendo al valor límite de cero, donde ya no puede absorberse más energía en el nivel base. Por otro lado cuando se tienen altas concentraciones de ion activo las distancias entre los iones son muy cortas por lo que la probabilidad de transferencia de energía entre ellos es muy alta [2.15 - 2.18].

Bibliografía

[2.1] Liu, G., & Jacquier, B. (Eds.). (2006). *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials* (Vol. 83). Springer Science & Business Media.

[2.2] Förster, T. (1948). Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437(1-2), 55-75.

[2.3] Auzel, F. (1966). Compteur quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte ET dans un verre. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B*, 262(15), 1016.

[2.4] Leite, J. R., & De Araujo, C. B. (1980). Line shape of cooperative two-photon absorption by atom pairs in solids. *Chemical Physics Letters*, 73(1), 71-74.

[2.5] Malinowski, M., Jacquier, B., Bouazaoui, M., Joubert, M. F., & Linares, C. (1990). Laser-induced fluorescence and up-conversion processes in LiYF₄: Nd³⁺ laser crystals. *Physical Review B*, 41(1), 31.

[2.6] Cockroft, N. J., Jones, G. D., & Nguyen, D. C. (1992). Dynamics and spectroscopy of infrared-to-visible upconversion in erbium-doped cesium cadmium bromide (CsCdBr₃: Er³⁺). *Physical Review B*, 45(10), 5187.

[2.7] Hehlen, M. P., Krämer, K., Güdel, H. U., McFarlane, R. A., & Schwartz, R. N. (1994). Upconversion in Er³⁺-dimer systems: Trends within the series Cs₃Er₂X₉ (X= Cl, Br, I). *Physical Review B*, 49(18), 12475.

[2.8] Bonneville, R., & Auzel, F. (1977). Linear and nonlinear susceptibilities of rare earth ferroic molybdates. *The Journal of Chemical Physics*, 67(10), 4597-4602.

[2.9] Riedener, T., Güdel, H. U., Valley, G. C., & McFarlane, R. A. (1995). Infrared to visible upconversion in Cs₃Yb₂Cl₉:Tm³⁺. *Journal of Luminescence*, 63(5), 327-337.

[2.10] Wermuth, M., & Güdel, H. U. (1997). Upconversion luminescence in a 5d transition-metal ion system: Cs₂ZrCl₆:Os⁴⁺. *Chemical Physics Letters*, 281(1), 81-85.

[2.11] Müller, P., Wermuth, M., & Güdel, H. U. (1998). Mechanisms of near-infrared to visible upconversion in CsCdBr₃:Ho³⁺. *Chemical Physics Letters*, 290(1), 105-111.

[2.12] Wermuth, M., Riedener, T., & Güdel, H. U. (1998). Spectroscopy and upconversion mechanisms of CsCdBr₃:Dy³⁺. *Physical Review B*, 57(8), 4369.

[2.13] Hanna, D. C. (1985). The principles of nonlinear optics: YR Shen Wiley, (1984). *Optics & Laser Technology*, 17(2), 104.

[2.14] Perez-Arjona, I., de Valcarcel, G. J., & Roldán, E. (2003). Two-photon absorption. *Revista Mexicana de Física*, 49(1), 92-101.

[2.15] Pollnau, M., Gamelin, D. R., Lüthi, S. R., Güdel, H. U., & Hehlen, M. P. (2000). Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*, 61(5), 3337.

[2.16] Gamelin, D. R., & Güdel, H. U. (1999). Spectroscopy and dynamics of Re^{4+} near-IR-to-visible luminescence upconversion. *Inorganic Chemistry*, 38(22), 5154-5164.

[2.17] Gamelin, D. R., & Güdel, H. U. (1998). Two-photon spectroscopy of d3 transition metals: near-IR-to-visible upconversion luminescence by Re^{4+} and Mo^{3+} . *Journal of the American Chemical Society*, 120(46), 12143-12144.

[2.18] Lüthi, S. (2001, November). Near-Infrared to Visible Upconversion in Er^{3+} Doped $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Br}_9$, and $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{I}_9$ Excited at 1.54 μm . In *Advances in Energy Transfer Processes* (Vol. 1, pp. 560-561).

Capítulo 3

Aplicación de fibra dopada con bismuto a sensores de temperatura

Introducción

En el presente capítulo se analizan las propiedades de las fibras dopadas con Bi, las cuales actúan como cabezas de los sensores de temperatura, como los espectros de absorción, los espectros de luminiscencia y por último los tiempos de vida para las fibras dopadas con Bi.

3.1 Propiedades generales

Para el análisis del presente capítulo se analizan dos fibras ópticas de sílice-itrinio-aluminio fuertemente dopadas con bismuto (Bi) con diferentes concentraciones, poniendo especial interés a los cambios tanto en los espectros de absorción como de los cambios de la fluorescencia en función de la temperatura. Para mayor simplicidad nos referiremos a las dos fibras como “Bi-A” y “Bi-B”, siendo esta última la fibra con una mayor concentración de Bi.

Para la obtención de los espectros de absorción, fluorescencia y la medición del tiempo de vida se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 3.1. Con un diodo (LED) como fuente de excitación a 750 nm, y un horno eléctrico con la capacidad de variar la temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C, cabe mencionar que a medida que la temperatura dentro del horno se acerca a su límite es decir a 800 °C, el tiempo para incrementar la temperatura puede aumentar de forma exponencial, lo cual vuelve muy impráctico el análisis del efecto de la temperatura sobre las fibras dopadas con Bi a temperaturas superiores a los 750 °C. Es por ésta y otras razones que se detallaran más en el próximo capítulo,

se tomó la determinación de que el primer análisis se realizara en un rango de temperaturas de 25 °C... 500 °C.

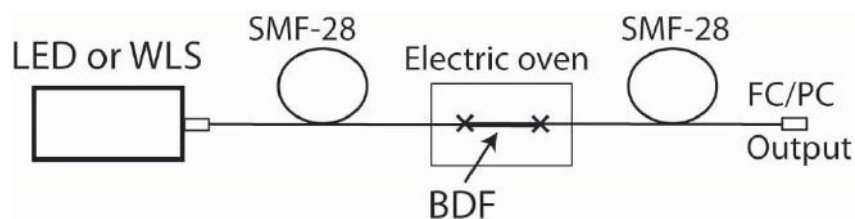


Figura 3.1 Arreglo experimental utilizado para la medición de los espectros de absorción, fluorescencia y tiempo de vida de la fluorescencia.

En el cual prestaremos especial interés en el efecto de la concentración de centros activos de bismuto en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se comparan mediante las tres técnicas más comunes para la medición de la temperatura, obteniendo las mediciones para la intensidad de la fluorescencia (FIR, fluorescence intensity ratio), el tiempo de vida de la fluorescencia (FLT, fluorescence lifetime) y el tiempo de vida en el dominio de la frecuencia (FDR, frequency domain lifetime referencing).

3.2 Composición y fabricación de las preformas dopadas con Bi

Los dopantes utilizados en la fabricación de las fibras Bi-A y Bi-B fueron de Bi_2O_3 (~0.6 y ~1.0 % wt respectivamente) y co-dopadas con Al_2O_3 (~8.0 wt. %), Y_2O_3 (~2.5 wt. %) y P_2O_3 (en una pequeña cantidad de ~0.2 wt. %).

En la fabricación de las preformas dopadas con Bi, las capas de hollín de $SiO_2 - P_2O_5$ no sintetizado fueron depositados a 1500 ± 10 °C, para después sumergirlos en una solución acuosa, la cual contenía $Bi(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, HNO_3 , y $Y(NO_3)_3$, durante 45 min. Esto se realizó utilizando una configuración de SD (solución de dopaje, doping solution) especialmente diseñado, el cual permite el control de la velocidad de flujo de la solución de inmersión y en las etapas de drenaje. La función de P_2O_5 fue lograr la nucleación para aumentar la separación de fases, además de la generación de nano-partículas de Bi en la zona del núcleo

durante la deposición de las capas porosas, mientras que la función del HNO_3 se utilizó para detener la formación coloidal de $BiONO_3$. La adición del Bi en el núcleo del vidrio de itrio-aluminio-sílice se logró a través de SD, seguido de un tratamiento térmico adecuado. Después de la etapa SD, la deshidratación y la oxidación de las capas porosas se hicieron a 900...1000 °C. La sintetización se llevó a cabo gradualmente al aumentar la temperatura del quemador MCVD (modificación química por deposición de vapor) de 1500 a 2000 °C, seguido por el colapso de los tubos. Las fibras finales fueron extraídas de las preformas utilizando una torre de estiramiento estándar. Un análisis exhaustivo de las preformas y las fibras finales se proporciona en [3.1].

Al observar las altas concentraciones de dopantes de Bi y Al en las fibras es fácil imaginar que se originara una gran cantidad de centros activos de Bi que dificultarían los espectros de fluorescencia debido a la gran absorción del bombeo, es por este motivo que se definió la necesidad de utilizar trozos pequeños de fibra para realizar las pruebas de detección cumpliendo de la misma forma con el requisito de tamaño para un “sensor de punto”. El co-dopaje de Al_2O_3 cumple con dos funciones la primera como ya se mencionó ayuda a la formación de centros activos de Bi mientras que la segunda es facilitar el control de la estructura numérica de las fibras evitando la necesidad de utilizar otro elemento como Ge y por último mejora la durabilidad química del núcleo de vidrio. Por otro lado el co-dopaje de las fibras con Y_2O_3 fue utilizada para facilitar las transiciones radiativas entre los niveles energéticos entre los niveles electrónicos de los centros activos de Bi, es importante destacar que la energía fonónica de Y_2O_3 es uno de los puntos de corte más bajos que existen entre los óxidos [3.2-3.4], lo cual ayuda la mejora de la capacidad de fluorescencia en la región del NIR. Por último agregar una pequeña cantidad de P_2O_5 ayudó en la producción de partículas de fase y al reblandecimiento del vidrio del núcleo.

3.3 Espectros de absorción de las fibras dopadas con Bi usados en los experimentos

La absorción es el proceso mediante el cual la radiación electromagnética que incide sobre un material pierde energía en ciertas regiones del espectro que lo conforma, esta se transforma en algún otro tipo como calor o energía eléctrica. Cuando la absorción se produce dentro del rango visible recibe el nombre de absorción óptica.

En general todos los materiales absorben en alguna longitud de onda. Aquellos que absorben en todo el rango visible son llamados materiales opacos, mientras que si dejan pasar dicho rango de longitudes de onda se denominan transparentes.

Para nuestros fines el espectro de absorción nos es de gran utilidad para conocer las longitudes de onda de bombeo que nos pueden servir para excitar los centros activos de Bi, esto con la finalidad de optimizar la fluorescencia de las fibras.

Los espectros de absorción de las fibras Bi-A y Bi-B, se tomaron iluminando las fibras dopadas con Bi con una fuente de luz blanca (WLS, Yokogawa AQ4305), la fibra dopada con Bi se colocó dentro de un horno eléctrico con un volumen de la zona isotérmica de 2 litros, con una estabilidad y exactitud de ± 1 °C y ± 5 °C respectivamente, por último se conectó a un analizador de espectros (OSA, Ando AQ-6315A). La resolución general de las mediciones de los tiempos de vida de fluorescencia fue de aproximadamente 20 μ s.

Las longitudes de las fibras utilizadas para los experimentos fueron de 4 cm para la fibra Bi-A y de 2 cm para la fibra Bi-B.

En base a estas características se tomaron los espectros de transmisión en un rango de 500 a 1000 nm, variando la temperatura en un rango que va desde los 500 °C hasta los 650 °C, como se muestra en la figura 3.2.

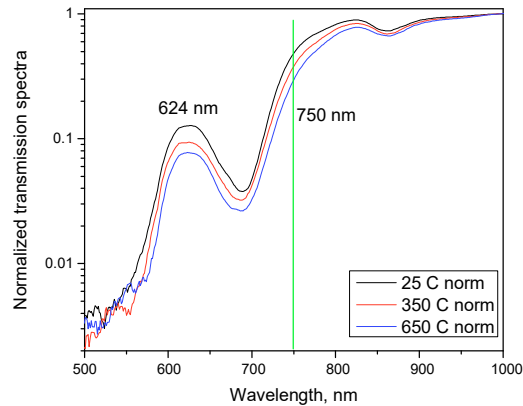


Figura 3.2 Espectro de transmisión de un pedazo de fibra Bi-A de 4 cm normalizados a sus valores de 1000 nm.

En la figura 3.2, es fácil notar que las regiones de mayor cambio debido al incremento de la temperatura son alrededor de los 624 nm y cerca de los 750 nm. Un rápido cálculo nos permite encontrar la curva de sensibilidad de la fibra (restando el espectro menos intenso al más intenso y posteriormente dividiendo todo entre el espectro a 25 °C), como se muestra en la figura 3.3. Con esta curva podemos darnos cuenta que la longitud de onda óptima para la excitación es a 580 nm, teniendo una segunda región alrededor de los 730 nm. Desafortunadamente las opciones comerciales de diodos LED para estas regiones no concuerdan con las necesarias, por lo que se tomó la determinación de utilizar como bombeo la longitud de onda de diodos comerciales que más se acercara a estas longitudes de onda, tomando como la mejor opción un diodo LED a 750 nm, longitud de onda a la cual todavía es fácil registrar variaciones entre los espectros debido a los incrementos de temperatura.

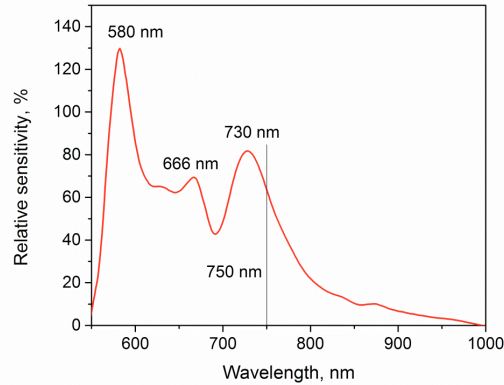


Figura 3.3 Curva de sensibilidad de las fibras dopadas con Bi, para la elección de la longitud de onda de bombeo óptima.

De esta forma se obtuvieron finalmente los espectros de absorción, para las dos fibras Bi-A y Bi-B en los cuales se observa un claro cambio en la absorción en función del incremento de la temperatura y con los cuales se determinó que los coeficientes de absorción en las bandas del VIS y el NIR diferían 3 veces como se muestra en la figura 3.4, además de que las longitudes de onda del 1^{er} corte se midieron posteriormente a $\approx 1.5 \mu\text{m}$ y a $\approx 1.4 \mu\text{m}$ respectivamente.

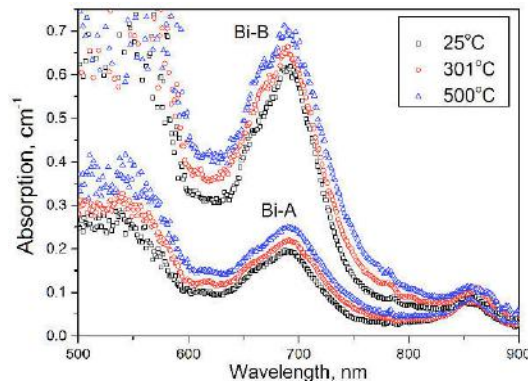


Figura 3.4 Espectros de absorción de las fibras Bi-A y Bi-B a diferentes temperaturas.

La magnitud de la absorción en la banda de los 700 nm se midió a temperatura ambiente siendo de 0.19 cm^{-1} para la fibra Bi-A y 0.61 cm^{-1} para la fibra Bi-B, la extinción en esta banda crece con la temperatura, lo cual se observa al medir la magnitud a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo 0.25 cm^{-1} para Bi-A y 0.69 cm^{-1} para Bi-B, es decir hay un crecimiento en la atenuación del 30 % y 13 % respectivamente. En

todos los casos la precisión de las mediciones depende de la extinción de las bandas con una desviación estándar de 1 % para Bi-A y 2.5 % para las fibras Bi-B.

Las densidades ópticas de las muestras en la longitud de onda de bombeo no diferían mucho, con lo cual se garantiza una comparación adecuada de los resultados obtenidos para las fibras Bi-A y Bi-B.

Los espectros de absorción obtenidos se midieron desde los 500 a los 900 nm, en un rango de temperatura desde los 25 °C hasta los 500 °C, tomando mediciones aproximadamente cada 100 °C. Se tomó la determinación de seleccionar este intervalo de temperaturas, debido a que por encima de los 500 °C se observan cambios irreversibles en el núcleo de vidrio de las fibras dopadas con Bi y puesto que la radiación térmica inherente al vidrio de sílice se manifiesta más allá de los 600 °C, creciendo de forma exponencial a temperaturas más altas [3.5-3.6].

Por otro lado es necesario tener en cuenta que el pico a 860 nm y el hombro a 660 nm ubicado en el lado izquierdo de la banda de los 700 nm, no son provocados por el Bi, sino más bien, son las longitudes de corte del 2° y 3° modo de las fibras dopadas con Bi (La primer longitud de corte aparece en los 1400 – 1500 nm), [3.2].

Un dato importante a destacar es que las mediciones se tomaron a temperaturas estables, es decir cuando la temperatura se mantenía momentáneamente en un máximo antes de comenzar a decrementar, como se observa fácilmente en la figura 3.4 para la temperatura correspondiente a los 303 °C, a medida que la temperatura se incrementa, el máximo estable se acerca más a las temperaturas exactas, es decir a los múltiplos cerrados de 100 °C, como es el caso de los 500 °C.

3.4 Espectros de fluorescencia de las fibras dopadas con Bi

Para la medición de los espectros de emisión de las fibras dopadas con Bi en función de la temperatura, se utilizó como fuente de bombeo un LED con el espectro de emisión centrado a 751.6 nm como se muestra en la figura 3.5, con una potencia de salida de 4.5 mW. La salida del LED se conectó a una fibra SMF-28, la cual a su vez se corta y se empalma con una muestra de las fibras dopadas con Bi, empalmando el otro extremo a otra pieza de fibra SMF-28, para finalmente conectar esta última a un fotodetector o un analizador de espectros óptico.

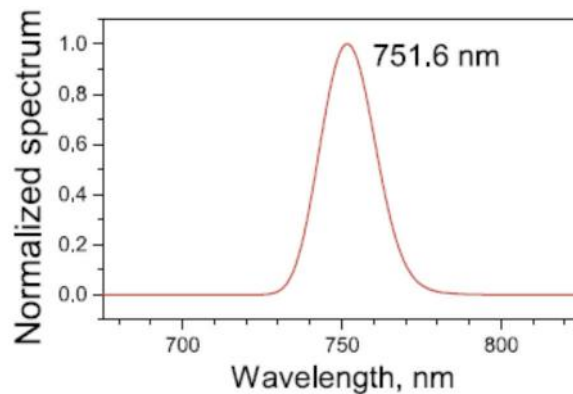


Figura 3.5 Espectro de emisión del LED utilizado como fuente de bombeo.

A continuación nos centramos en la inspección de los cambios inducidos térmicamente en la fluorescencia de las fibras dopadas con Bi en la región del NIR bajo el bombeo del LED, cuya longitud de onda operacional 750 nm, coincide con la pendiente derecha de la banda de absorción a 700 nm de las fibras dopadas con Bi. Hay que tomar en cuenta que las longitudes de las fibras dopadas con Bi fueron elegidas lo suficientemente cortas para lograr una excitación casi homogénea de las muestras. La potencia de bombeo máxima (4.5 mW) en medidas de fluorescencia fue de 3.5 dB mayor que la potencia de saturación $P_{SAT} = 2.2 \pm 0.2$ mW para ambas fibras, la cual es característica en este tipo de excitación para los centros activos de Bi. La potencia de saturación se midió a 1200 nm de los espectros de fluorescencia de las fibras dopadas con Bi, grabando a diferentes potencias de bombeo.

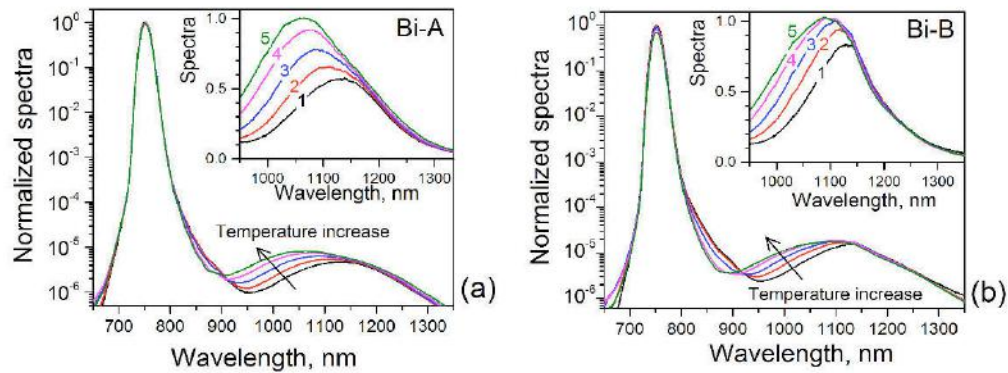


Figura 3.6 Espectro del LED y fluorescencia de las fibras dopadas con Bi, medidas a la salida de las fibras (a) Bi-A y (b) Bi-B; dentro (a) y (b) se muestran los espectros en escala lineal. Las curvas de la 1 a la 5 corresponden a las temperaturas de 25 °C, 117 °C, 203 °C, 352 °C y 500 °C respectivamente.

Los espectros de fluorescencia del LED en las fibras dopadas con Bi fueron medidos a la máxima potencia de bombeo para diferentes temperaturas como se muestra en la figura 3.6 (los espectros se normalizaron al máximo del espectro del LED para una temperatura fija de 25 °C). De esta forma al aumentar la temperatura de 25 °C a 500 °C, la intensidad del LED de bombeo en las salidas de las fibras dopadas con Bi disminuyó ligeramente debido al crecimiento del coeficiente de absorción de las fibras a la longitud de bombeo (de 0.04 a 0.08 cm^{-1} (Bi-A) y de 0.14 a 0.24 cm^{-1} (Bi-B)). Esto produjo como se ve en la figura 3.6, el crecimiento global de la energía de fluorescencia al aumentar la temperatura. Por otra parte, un pico de la fluorescencia NIR se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a temperaturas más altas. Esto es posible explicarlo debido a una re-distribución térmicamente inducida entre los sub-niveles inferior y superior de los centros activos de Bi y por el debilitamiento, debido al aumento de la temperatura en la fluorescencia de los centros activos de Bi centrada a 700 nm [3.7]. Por otro lado, dado que la absorción de ambas muestras dopadas con Bi se mide por $\approx 1\text{-}10$ dB/m (en la banda de los 1000-1100 nm), para temperaturas que oscilan entre los 25 °C y 500 °C, el efecto de re-absorción mencionado no afecta mucho a la forma de los espectros de fluorescencia, como se observa en la figura 3.6. Es importante mencionar que se observó una tendencia similar en las modificaciones de los espectros de fluorescencia a altas temperaturas de las fibras dopadas con Bi, con una composición similar del núcleo de vidrio excitado a 1064 nm [3.8].

El cambio “azul” de la fluorescencia se produce con un aumento de la temperatura permitiendo el uso de un fotodetector para la detección de la temperatura por medio de la técnica de medición de la intensidad de la fluorescencia. En esta técnica, la potencia integral en una parte del espectro de fluorescencia se divide en la potencia integral en su otra parte [3.9]; el resultado es una función dependiente de la temperatura, que sirve para la detección. (Un procedimiento similar ha demostrado ser aplicable para detectar temperaturas utilizando vidrio dopados con nano-cristales de semiconductores [3.10]).

Con la finalidad de demostrar la aplicabilidad de la técnica de medición de la fluorescencia en la región del IR para la detección de la temperatura usando fibras dopadas con Bi, se dividieron los espectros en dos intervalos de longitud de onda, donde uno abarca desde 950 hasta 1200 nm (A_1) y el otro desde los 1200 hasta los 1500 nm (A_2) como se muestran en las inserciones de la figura 3.7. Como ejemplo para la fibra Bi-A usando una temperatura de 303 °C, El corte de la longitud de onda la cual se representa con la línea vertical en la figura 3.7 (a), se eligió como 1200 nm, debido a que para longitudes de onda más allá del corte la densidad espectral de la fluorescencia varía mucho menos con la temperatura en comparación con la variación por debajo de dicha longitud de corte. De esta forma para la aplicación de la detección de los espectros de fluorescencia en el IR, en nuestro caso, se determinó como la relación de las áreas por debajo y por arriba del corte de los espectros de fluorescencia el cual fue grabado a diferentes temperaturas, $R = A_1/A_2$, el resultado se puede observar en la figura 3.7 (b), en la cual es posible ver con facilidad que la tendencia de los valores calculados para los espectros de fluorescencia en ambas fibras se saturan con el incremento de la temperatura T, este efecto es también muy conocido en fibras dopadas con tierras raras [3.9]. La sensibilidad absoluta de este método $S = dR/dT$, disminuye con el aumento de la temperatura de manera similar en las dos fibras Bi-A y Bi-B. Se encontró que los valores S para temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 500 °C, varían de $\approx 1.16 \times 10^{-2}$ a $\approx 0.29 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, en el caso de la fibra Bi-A y de $\approx 1.47 \times 10^{-2}$ a $\approx 0.24 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, en el caso de la fibra Bi-B.

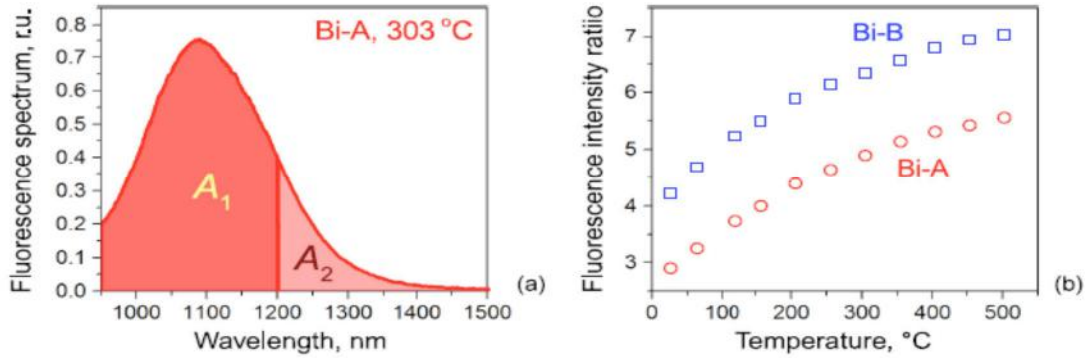


Figura 3.7 (a) Espectro de fluorescencia de la fibra Bi-A (4 cm), medida a una temperatura de 303 °C, cuando es dividida en dos rangos (A_1 y A_2), implementando la técnica de detección de la fluorescencia. (b), Cálculo de la intensidad de la fluorescencia para las fibras Bi-A y Bi-B.

A pesar de la evidente dependencia con la temperatura y la capacidad de la detección, este método sufre de algunas desventajas incluyendo i) La sensibilidad S no es constante dentro del rango de las temperaturas bajo estudio y ii) La necesidad de realizar una calibración preliminar de uno de los sensores basado en fibras dopadas con Bi antes de la detección. Con base a estos motivos es necesario estudiar los otros métodos de detección de la temperatura con fibras dopadas con Bi, basadas en las propiedades temporales de fluorescencia de los centros activos de Bi en el NIR, la FLT (en el dominio del tiempo) y FDR (en el dominio de la frecuencia), las cuales muestran una evidente ventaja al tener una sensibilidad prácticamente constante dentro del rango de temperaturas bajo estudio.

3.5 Dependencia de los Espectro de Fluorescencia en el NIR respecto a la Temperatura y su Impacto sobre los Métodos para la Medición del Tiempo de Vida

Es bien conocido que la fluorescencia en el NIR decae desviándose de una ley exponencial simple cuando la concentración de centros activos de Bi se incrementa [3.11], el efecto es observado por ejemplo, en las fibras dopadas con erbio [3.12], En estos resultados de comportamiento de conversión ascendente homogéneo, el proceso de transferencia de energía entre dos centros equivalentes que forman una pareja, se producen los dos centros en el estado excitado, donde uno de ellos decae rápidamente al estado fundamental, mientras que el otro

después de una relajación rápida no radiativa permanece en el estado excitado. Por lo tanto la conversión ascendente homogénea resulta ser que la fluorescencia cinética es de índole no exponencial y es posible referirlo como la extinción de la fluorescencia por concentración. En este punto, el tratamiento del efecto de conversión ascendente homogénea y su impacto en la medición de la dependencia de la temperatura con la fluorescencia en las fibras dopadas con Bi disminuye y como consecuencia la aplicabilidad de los métodos de medición del tiempo de vida de la fluorescencia se encuentran por debajo del alcance.

La densidad de población normalizada n de centros fluorescentes (en nuestro caso Centros activos de Bi) en el estado excitado obedece a la siguiente ecuación (1):

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - Cn^2 \quad (1)$$

donde $n = N_2/N_0$; N_2 es la densidad de población de los centros activos de Bi en el estado excitado, N_0 es la concentración general de los centros activos de Bi, τ es el tiempo de vida de la fluorescencia, y C (en s^{-1}) es el parámetro de la conversión ascendente, definido como el producto de la constante volumétrica $C^*(s^{-1} \times cm^3)$ y N_0 .

La potencia de excitación debe ser lo suficientemente alta para lograr establecer un máximo del estado excitado, la cual se encuentra limitada por la relación entre la sección transversal de absorción del estado fundamental (GSA) y la sección transversal de emisión espontánea (σ_{12} y σ_{21} respectivamente). La parte k de los centros activos de Bi que se encuentra en el estado excitado bajo un bombeo de alto nivel se define como $k = \sigma_{12}/(\sigma_{12} + \sigma_{21})$. Suponiendo que $n(t = 0) = k$ (cuando la fuente de bombeo se encuentra desactivada $t = 0$), se puede resolver la ecuación (1), de forma analítica [3.13]:

$$n(t) = k \frac{\exp(-t/\tau)}{1+(kC)\tau[1-\exp(-t/\tau)]} \quad (2)$$

En ausencia de conversión ascendente homogénea ($C = 0$: el caso de la fibra con el nivel de dopante muy bajo), esta fórmula se reduce a una ley exponencial simple de decaimiento de la fluorescencia.

$$n(t) = k \times \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

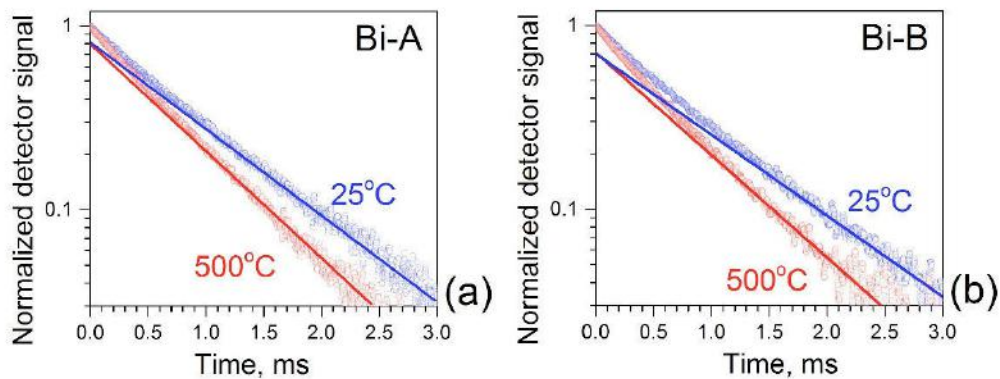


Figura 3.8 Medición del decaimiento de la fluorescencia para dos temperaturas extremas 25 °C y 500 °C. (a) para la fibra Bi-A y (b) para la fibra Bi-B. Los puntos son los datos experimentales y las líneas sólidas son las exponenciales que se ajustan a las curvas de decaimiento (a $t > 1.5\tau$).

La fórmula (2) se utilizó para realizar el ajuste de los datos experimentales sobre la fluorescencia cinética en el NIR (dichos datos fueron obtenidos con las fibras dopadas con Bi dentro de un rango de temperatura de 25 °C a 500 °C). En consecuencia, se determinaron los dos parámetros clave τ y el producto kC (es importante tomar en cuenta que en este último, ambos parámetros que se multiplican, generalmente dependen de la temperatura). Partiendo de (2), se puede notar que el decaimiento exponencial de la fluorescencia solo se observa en una de las colas. De forma experimental, se capturó rápidamente una señal de fluorescencia NIR después de apagar la fuente de luz de bombeo; La potencia de salida del LED de bombeo antes de la desconexión se fijó al máximo (4.5 mW). Con la finalidad de disminuir la contribución de fondo producida por el bombeo en la señal medida, se hizo pasar la señal por un filtro óptico con una longitud de onda de corte a 1000 nm (Thorlabs, modelo FEL1000), el cual se colocó entre la salida de

una de las fibras dopadas con Bi y un fotodetector de Ge el cual cuenta con un ancho de banda de DC a 200 kHz (Newport, modelo 2033), el arreglo experimental se muestra en la figura 3.1.

Para este caso, nuevamente se experimentó con piezas cortas de fibras dopadas con Bi, es decir 4 cm (Bi-A menos dopada) y 2 cm (Bi-B más dopada), esto con la finalidad de evaluar la uniformidad de la interacción del bombeo con la fibra.

En la figura 3.8, encontramos los ejemplos de la cinética de decaimiento de fluorescencia detectada por la salida de las fibras Bi-A y Bi-B, en los cuales se observa que tienden a desviarse significativamente de la exponencial simple. También observamos una discrepancia notable entre las señales experimentales y los ajustes exponenciales dentro del intervalo de $t = 0$ a $t \approx 1.5 \tau$, como se observa en la líneas sólidas de la misma figura, donde se tiene una disminución de la potencia de la energía de fluorescencia por aproximadamente un orden de valor.

En la figura 3.9, podemos observar las dependencias de los tiempos de vida de la fluorescencia en el NIR, los cuales fueron obtenidos usando los dos tipos de decaimiento: lo más adecuado (la ecuación (2)) y aplicando una exponencial simple (la ecuación (3)). En esta figura se observa que cuando los tiempos de vida se encuentran por el segundo camino (el cual es el camino menos correcto si se utilizan fibras muy dopadas), los valores del tiempo de decaimiento en función de la temperatura se dividen a dos dependencias diferentes [etiquetadas con el número 2 en la Figura 3.9 (a)]. Podemos observar que el tiempo de decaimiento es más grande para la fibra Bi-A (menos dopada) que para una fibra con una mayor cantidad de dopante. A temperatura ambiente, los valores del tiempo de vida son aproximadamente los mismos para ambas fibras ($\approx 800 \mu s$). Por otro lado, al aplicar la ecuación (2) para ajustar los datos experimentales, el resultado muestra mucho mejor coincidencia entre las dos dependencias del tiempo de vida en una sola curva [etiquetada con el número 1 en la figura 3.9 (a)]. Además se observa que las dependencias se desplazan hacia arriba por aproximadamente $200 \mu s$ para la

temperatura ambiente (25 °C), en comparación con el juego de curvas 2, obtenido para exponenciales individuales. A temperatura ambiente, los valores del tiempo de vida se obtienen como resultado del segundo método, siendo el mismo ($\approx 975 \mu\text{s}$) para ambas fibras. Nótese que los valores similares del tiempo de vida de la fluorescencia en el NIR a la temperatura ambiente se han publicado recientemente [3.13] en fibras de aluminio-sílice con un bajo dopante de Bi tras la excitación a 1064 nm.

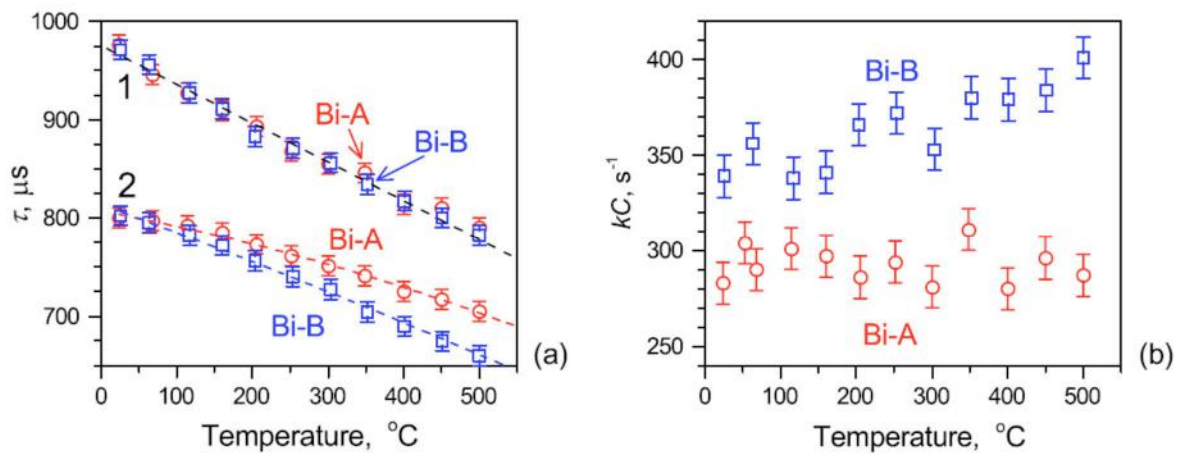


Figura 3.9 (a) Medición de los tiempos de vida de la fluorescencia para las fibras dopadas con Bi en un rango de temperaturas de 25 °C a 500 °C. Los datos marcados con 1 muestran los valores para los tiempos de vida obtenidos mediante la ecuación (2); los círculos y los cuadrados corresponden a las fibras Bi-A y Bi-B, respectivamente. Los datos marcados con 2 muestran los resultados obtenidos usando la ley exponencial simple. (b) El producto kC en función de la temperatura.

Al ajustar el tiempo de vida de la fluorescencia con la ecuación (2), y el producto kC se obtiene un auto-consistencia en los tiempos de vida para las dos fibras. Como resultado de la ecuación (2), se obtiene que a medida que se tienen valores más altos de kC , más fuerte es la desviación del decaimiento de la fluorescencia con respecto a la exponencial simple. Los valores de kC obtenidos por este camino para diferentes temperaturas se representan en la figura 3.9 (b). Se observa que el producto kC es en general más grande para la fibra más dopada (Bi-B) y que va creciendo a medida que la temperatura aumenta, en contraste con la fibra que tiene una menor cantidad de dopantes Bi-A, para la cual, esta tendencia es imperceptible.

La sensibilidad del método de medición del tiempo de vida de la fluorescencia usando una fibra dopada con Bi como cabeza de sensor se define como la pendiente de la curva 1 en la figura 3.9 (a), siendo $0.4 \mu s/K$. Se hace énfasis en que este valor se encuentra como resultado de ajustar la cinética de la fluorescencia mediante la fórmula (2). Por el contrario, cuando el tiempo de vida de la fluorescencia en los centros activos de Bi se encuentra a partir de una simplificación apropiada de una exponencial, la sensibilidad media baja a $0.22 \mu s/K$ para la fibra Bi-A y a $0.29 \mu s/K$ para la fibra Bi-B, es decir $\approx 30\%$ peor en lo más mínimo. Por otra parte, la sensibilidad en el último caso varía con la temperatura, siendo menor a temperaturas más bajas y más alto a temperaturas altas [como se observa en la curva marcada con el 2 en la figura 3.9 (a)]. Resumiendo, ajustando los datos del decaimiento de la fluorescencia mediante la ecuación (2), enfocándonos en el caso de una fibra con un fuerte dopaje de Bi utilizada como cabeza de sensor para un sensor de temperatura, se logra un considerable aumento de la sensibilidad del método de detección del tiempo de vida de la fluorescencia y, al mismo tiempo, asegura la linealidad en la detección.

Un ejemplo sobre cómo se empleó la ecuación (2) para el cálculo de la variable τ se muestra en la figura [3.10], en la cual se muestra el cálculo para una temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en la fibra Bi-A obteniendo un valor de $\sim 800 \mu s$ con un error de $\sim 2 \mu s$ el cual es posible disminuir si aumentamos la potencia de bombeo para aumentar el tamaño de la señal. Las estimaciones de las pérdidas por inserción de luz de la fibra dopada con Bi a la fibra SMF-28 y por inserción de un filtro pasa bandas altas a 1000 nm se estima en $\sim 20 \text{ dB}$, si utilizamos un sistema adecuado que permita disminuir las pérdidas de $\sim 20 \text{ dB}$, es posible disminuir el error en las mediciones hasta 0.2 ° .

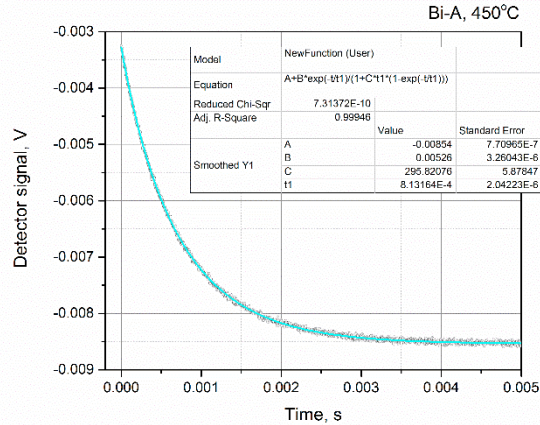


Figura 3.10 Cálculo del tiempo de vida de la fluorescencia para una temperatura de 450 °C en la fibra Bi-A, el ajuste de la curva se realizó con la formula (2), usando el método de mínimos cuadrados del programa origin.

3.6 Sensado de la temperatura usando el método de medición del tiempo de vida en el dominio de la frecuencia

Una breve comparación entre los dos métodos complementarios propuestos en éste trabajo de tesis, el método basado en el dominio del tiempo y el método empleado en el dominio de la frecuencia, para la detección del tiempo de vida de la fluorescencia, nos indica que el segundo método es la técnica que nos permite la determinación precisa del tiempo de vida utilizando un circuito eléctrico adecuado para la medición. Recientemente, éste método fue adaptado para la detección de un medio fluorescente con la absorción de dos fotones [3.14], donde la inversión de población de los centros fluorescentes cambio cuadráticamente por encima de la potencia de bombeo. Ahora, discutiremos otro caso particular pero importante de la implementación de la medición del tiempo de vida en el dominio de la frecuencia (FDR).

En FDR, una muestra fluorescente es excitada por una fuente de luz con una potencia de salida P , modulada por una ley sinusoidal a una frecuencia f seleccionada.

$$P_p = P_{p0}(1 + m \sin(2\pi ft)) \quad (4)$$

donde P_{P0} es la potencia media del bombeo, y m es la profundidad de modulación del bombeo. La señal de fluorescencia a detectar es modulada a la misma frecuencia f , su primer armónico se retrasa en comparación con la señal de modulación a la longitud de onda de excitación. La diferencia de fase entre estas dos señales depende de la fluorescencia que, a su vez, es función de la temperatura ambiente.

Para demostrar la capacidad de la técnica con FDR se utilizó una pieza corta de una fibra dopada con Bi como cabeza de sensor y el arreglo experimental mostrado en la figura 3.11. El LED se moduló polarizando el bombeo inicial con una componente AC sinusoidal a la frecuencia f . Para disminuir la modulación de la potencia del LED a mayores armónicos de la frecuencia de modulación, la profundidad de la modulación m fue elegida para no ser demasiado alta ($m = 0.1$). Además otra de las razones por las cuales se decidió usar una profundidad de modulación baja es que las fórmulas para el retardo de fase que se detallan a continuación, solo funcionan de manera correcta para profundidades de modulación pequeñas.

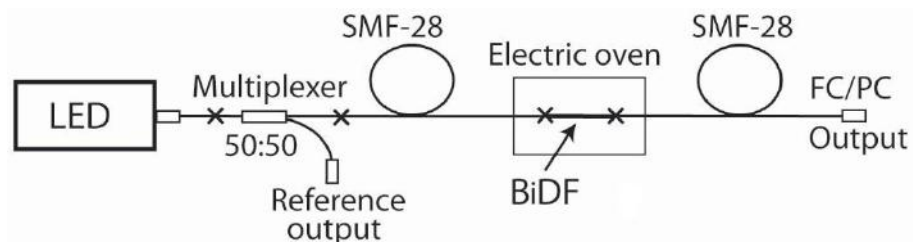


Figura 3.11 Arreglo experimental utilizado para la medición del tiempo de vida en el dominio de la frecuencia.

Dado que la energía de fluorescencia es una función lineal de la inversión de población de los centros fluorescentes, en nuestro caso centros activos de Bi, se considera que la señal de fluorescencia relativa es proporcional a la densidad de población normalizada n de los centros activos de Bi en el estado excitado [3.13]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\sigma_P l_P}{h\nu_P} (1 - n) - \frac{n}{\tau} - Cn^2 \quad (5)$$

Donde σ_P es la sección transversal de absorción a la longitud de onda de bombeo, l_P es la intensidad del bombeo, y $h\nu_P$ es la energía del fotón de bombeo (los otros términos se definieron con anterioridad). La fase de retraso entre la señal modulada del LED (señal de referencia) y la componente de AC de la señal de fluorescencia se obtienen analíticamente mediante una pequeña profundidad de modulación del bombeo ($m \ll 1$):

$$\Delta\varphi = \arctan\left(\frac{\Omega\tau}{\sqrt{(1+s)^2 + 4Cs\tau}}\right) \quad (6)$$

donde $\Omega = 2\pi f$ es la frecuencia de la modulación, y $s = P_{P0}/P_P^{sat}$ se refiere al parámetro de saturación media (aquí $P_P^{sat} = l_P^{sat} A_P$) es la potencia de saturación, $l_P^{sat} = (h\nu_P)/(\sigma_P\tau)$ es la intensidad de saturación a la longitud de onda de bombeo y A_P es el cuadrado geométrico del haz de bombeo en una fibra dopada con Bi). Es necesario tener en cuenta que la ecuación (6) se deriva de la asunción de un rápido decaimiento de los centros activos de Bi desde el nivel bombeado al nivel metaestable [3.15]. En el caso de tener bajos niveles de dopantes en la fibra como en el caso de Bi-A ($C = 0$), entonces la ecuación (6) toma la forma:

$$\Delta\varphi = \arctan\left(\frac{\Omega\tau}{1+s}\right) \quad (7)$$

para valores muy pequeños de S, esta fórmula se reduce a la bien conocida

$$\Delta\varphi = \arctan(\Omega\tau) \quad (8)$$

Es necesario tomar en consideración que la ecuación (8) es aplicable cuando la potencia de excitación esta “desapareciendo”, es decir, que en realidad no se sostiene; por lo tanto, su uso práctico no es una acción viable en todo caso. A pesar de que no podría cumplirse una situación en la que esta fórmula sea completamente

aplicable, la potencia de la fluorescencia (una señal), debe ser sintonizada a los valores más bajos, los cuales son comparables con el ruido de fondo de un receptor. En estas circunstancias la precisión de éste método se reduce drásticamente a un nivel prácticamente irrelevante. Todo lo dicho asegura que, en cambio, las ecuaciones (6) y (7), como se analizó con anterioridad son una opción correcta para el análisis de los datos del FDR, en el uso de una absorción resonante y fluorescencia media.

Como se ve a partir de las ecuaciones (6) y (7), el retardo de fase cambia mucho más lento (cambiando a su vez con la temperatura) cuando el parámetro de saturación aumenta; por otra parte la conversión ascendente homogénea también reduce de manera efectiva el cambio de fase (a través del parámetro C). Por lo tanto es necesario “optimizar” la sensibilidad del método al hacer una elección correcta tanto de la frecuencia del nivel de bombeo y la modulación, que proporcionan una señal de fluorescencia bien detectable y, al mismo tiempo, no muy pequeña derivando $d\Delta\varphi/d\tau$ que determina la sensibilidad del FDR. Otro requisito es la calibración preliminar del sensor.

En nuestros experimentos, la potencia de bombeo fue escogida para ser de 1 mW en la entrada de una fibra dopada con Bi, correspondiente a $s \approx 0.5$ en todo el rango de temperatura, la frecuencia de modulación f se fijó en 210 Hz ($\Omega\tau \approx 1$) en todo el rango de tiempos de vida, y la profundidad de modulación m se fijó en 0.1 (cuando la amplitud de la modulación del bombeo en el segundo armónico de f era de ≈ 20 dB menor que en el primer armónico). De manera similar a las mediciones en el dominio del tiempo, la señal se hizo pasar por un filtro óptico con una longitud de onda de corte a 1000 nm, rechazando la luz del bombeo, se colocó en medio de la salida de la fibra dopada con Bi y un foto-receptor de InGaAs (Newport, modelo 2053-FC).

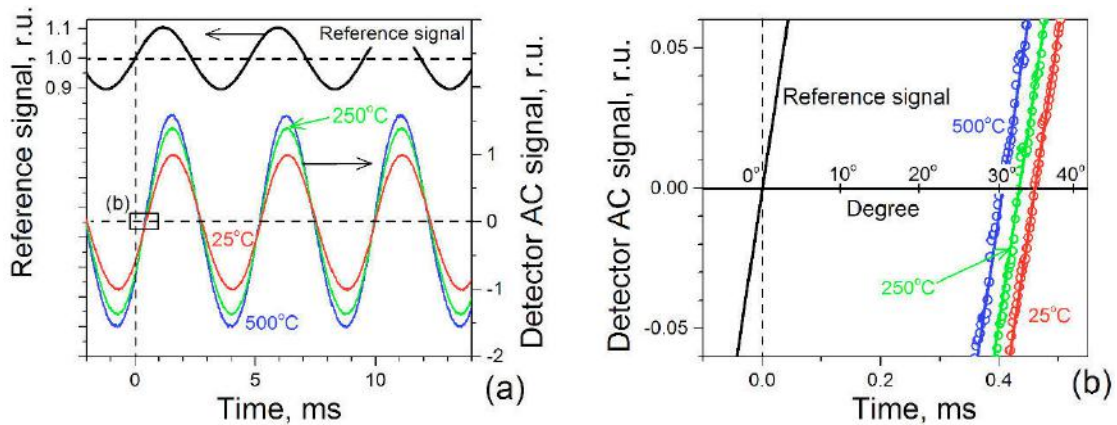


Figura 3.12 (a) Señal medida a la salida de la referencia y normalizada al valor medio (por encima de la curva) y los ejemplos de las señales a la salida de las fibras Bi-B, capturadas a 25 °C, 250 °C y 500 °C. La pequeña área cuadrada (b) es ampliada en la figura (b). Para escalas de tiempo cortas, las componentes de AC de esas señales, normalizadas a las amplitudes son presentadas: Se observan en las tres curvas coloreadas en el lado derecho (los círculos muestran los datos experimentales y las líneas solidas muestran las aproximaciones sinusoidales). El eje de los grados fue puesto en el cero del eje vertical el cual fue calculado usando la ecuación (9).

Para mostrar las capacidades de la técnica de medición de la fluorescencia en el dominio de la frecuencia se tomó como ejemplo un sensor basado en fibras ópticas, para lo cual es necesario mostrar las trazas del osciloscopio de las señales detectadas como se muestra en la figura 3.12, para facilitar la comprensión del procedimiento. El desplazamiento de la fase se calcula a partir del retardo del tiempo t de la señal de salida de la fibra dopada con Bi [con respecto a la señal de salida de referencia, figura 3.11], usando la siguiente relación:

$$\Delta\varphi(^{\circ}) = 360^{\circ}f\Delta t \quad (9)$$

Los datos experimentales para una de las fibras (un trozo de 2 cm de la fibra Bi-B), se representa gráficamente en la figura 3.12. El trazo de tiempo largo de la señal de referencia (curva superior de color negro) y los componentes normalizados de AC de la señal de fluorescencia medida a tres temperaturas diferentes, donde los datos fueron normalizados a los datos tomados a la temperatura ambiente, se muestran en la figura 3.12 (a), los trazos de tiempos cortos, se presentan en la figura 3.12 (b), que es una ampliación de la caja rectangular marcada como (b) en la figura 3.12 (a).

Como se observa en la figura 3.12 (a), la profundidad de modulación de la potencia de bombeo es del 10 %, tomando en cuenta que el valor del parámetro de saturación es ≈ 0.5 . También se observa en la figura que la amplitud de la señal de AC aumenta con la temperatura, mientras que el retardo respecto a la señal de referencia disminuye con la temperatura. [figura 3.12 (b)]. La primera característica se refiere al crecimiento de la potencia de la fluorescencia con el aumento de la temperatura, como se observa en los espectros de la figura 3.6, mientras que la segunda muestra los tiempos de vida de la fluorescencia como se discutió en la sección previa.

En la figura 3.13, encontramos las dependencias experimentales de la temperatura (a) con el desplazamiento de la fase y (b) de la amplitud del primer armónico de la señal, la cual corresponde a la fluorescencia más allá de los 1000 nm; estas dependencias fueron medidas utilizando las fibras Bi-A (en círculos rojos) y la fibra Bi-B (en cuadrados azules); el desplazamiento de la fase se obtuvo por medio de la ecuación (9). Las dependencias experimentales del desplazamiento de fase contra la temperatura se ajustaron mediante la ecuación (6), de tal forma que los mejores ajustes se muestran mediante un conjunto de curvas marcadas con 1 en la figura 3.13 (b). Con el montaje antes mencionado se procedió para $s = 0.5$ y $m = 0.1$, y en base a estos parámetros se tomaron las mediciones para los tiempos de vida $\tau(T)$ a partir de las mediciones en el dominio del tiempo dependientes de la temperatura como se explicó en la sección anterior. El único parámetro que fue sometido a una variación fue el coeficiente C , los ajustes que se obtuvieron fueron igual a ≈ 400 en el caso de la fibra Bi-A y de ≈ 500 para la fibra Bi-B, como se observa en la figura 3.13 (a). Al comparar estos valores con las dependencias previamente obtenidas y mostradas en la figura 3.9 (b), se observa que los valores de C que se obtienen después de aplicar la técnica de medición de la fluorescencia en el dominio de la frecuencia son totalmente compatibles con los valores de kC que se encuentran después de aplicar la técnica de medición de la fluorescencia en el dominio del tiempo, en el supuesto de que k se mide de 0.6...0.65.

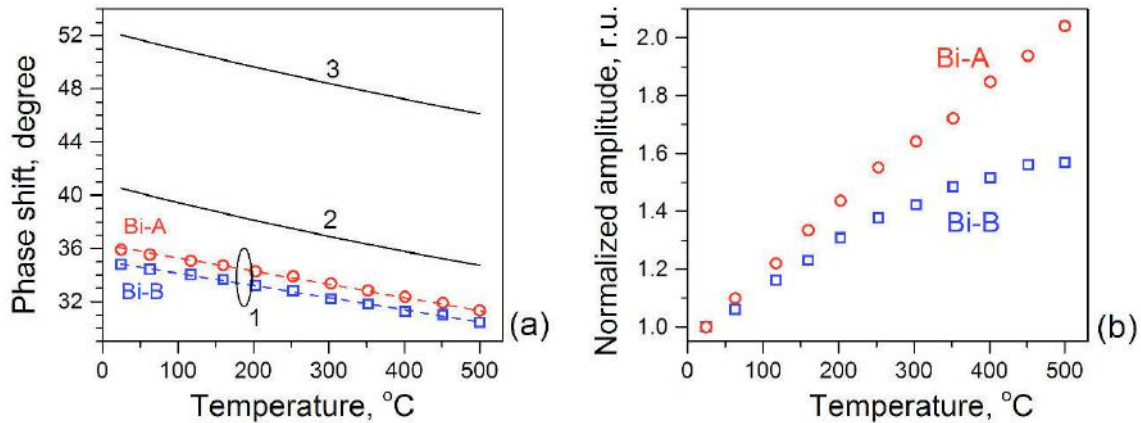


Figura 3.13 (a) Cambio de fase en función de la temperatura; (b) dependencia de la temperatura con la amplitud del primer armónico de la modulación de la fluorescencia para fibras dopadas con Bi, donde los valores están normalizados a la temperatura ambiente.

Como se observa claramente en la figura 3.13 (a), los dos últimos tipos de modelado ecuaciones (7) y (8) fallan en el intento de volver a construir la dependencia experimental del desplazamiento de fase en función de la temperatura (tanto las curvas teóricas 2 y 3 se encuentran notablemente por encima de los datos experimentales, representados por los símbolos coloreados). En concreto para potencias de bombeo muy bajas no hay saturación y por lo tanto no se considera ningún efecto de conversión ascendente homogénea (con fibras de bajo dopaje), en este caso el cambio de fase calculado es el más grande ($\Delta\varphi \approx 46^\circ \dots 52^\circ$) como se ve en la curva 3. Además al tomar en cuenta la saturación ($s = 0.5$), el cambio de fase tiende a bajar un 30 % hasta llegar de $\Delta\varphi \approx 34.7^\circ \dots 40.5^\circ$, como se ve en la curva 2. Sin embargo, los desplazamientos de fase reales son inferiores al 11 % para la fibra Bi-A y del 15 % para la fibra Bi-B, con relación a este último caso es una desviación significativa. Las diferencias encontradas no son sorprendentes, debido a que están determinadas por aproximaciones que estos dos tipos de modelado implican, por un lado la utilización de la ecuación (8) y por otro la capacidad de ajuste de la precisión que nos proporciona el modelo de la ecuación (6).

Por lo tanto, en el empleo de la técnica de la medición de la fluorescencia en el dominio de la frecuencia, es necesario, como se ha demostrado anteriormente,

estimar el impacto del nivel de la potencia de bombeo (grado de saturación) y el posible efecto de conversión ascendente el cual es inherente a la absorción de un medio resonante fuertemente dopado, una vez que se realizó la búsqueda de una correcta interpretación de los datos experimentales y de un modelado adecuado, el uso de la ecuación (6), parece ser el enfoque más relevante.

Otra observación que merece atención, es que la potencia media de la fluorescencia, capturada con el foto-receptor, aumenta con el crecimiento de la temperatura así mismo la saturación demostrada anteriormente en ambas fibras como se observa en la figura 3.13 (b), esta característica se deriva del hecho de que mejora la capacidad fluorescente de las fibras al aumentar la temperatura. Un efecto curioso que se observa es que la señal de fluorescencia en una fibra con un dopaje pequeño se satura menos que en el caso de una fibra con un fuerte dopaje, sin embargo, a pesar de esta tendencia, la sensibilidad del método de la medición de la fluorescencia en el dominio de la frecuencia mejora a temperaturas más altas, lo cual es debido a que el factor de eficacia señal-ruido es más grande.

La sensibilidad de esta técnica se estima en $\approx 9.7 \times 10^{-3}$ y $\approx 9.1 \times 10^{-3}$ °/K, para las fibras Bi-A y Bi-B respectivamente. Por lo tanto, las fibras con menores dopajes de Bi son mejores para detectar la temperatura ya que su sensibilidad es mejor.

Existen otros métodos para la medición de temperatura con fibra óptica, uno de los más usados es utilizando una rejilla de Bragg en la cual un haz de amplio espectro se envía a la rejilla de Bragg y las reflexiones en cada segmento de la rejilla interfieren para que una longitud de onda específica se refleje llamada longitud de onda de Bragg transmitiendo el resto de las longitudes de onda, de tal forma que a la salida de la rejilla obtendremos el espectro del haz de entrada con excepción de la longitud de onda reflejada.

Un inconveniente de las rejillas de Bragg es que su respuesta depende tanto de la temperatura como de la tensión que sufre la red, por lo que para medir los cambios en la longitud de onda debidos a la temperatura es necesario utilizar un “empacado”, para asegurar que la rejilla que se encuentre dentro del empaque no este asociada a ninguna fuerza de flexión, tensión, compresión o torsión.

Otros métodos de medición de temperatura que involucran rejillas de Bragg son los interrogadores ópticos entre los cuales podemos encontrar el método de conversión de posición de longitud de onda el cual ofrece mediciones simultáneas de diferentes rejillas cuyas señales se detectan mediante una CCD, el problema es la resolución ya que por ejemplo para una resolución de 1 pm en un rango de 80 nm se requeriría una CCD de 80, 000 pixeles, lo cual deja claro que la resolución alcanzada estará en función de la CCD utilizada.

El método más popular es utilizar un filtro Fabry-Perot para crear un láser de alta potencia como fuente luz, la cual es posible sintonizar para hacer un barrido en un rango de longitudes de onda y posteriormente recuperando la señal con un foto detector. Los sensores basados en esta arquitectura alcanzan resoluciones hasta de ~ 0.1 °C [3.16-3.18].

En comparación con estos métodos, la propuesta de sensor de temperatura expuesta en el presente proyecto de tesis alcanza una resolución de 5 °C, el cual en gran parte es asociado al ruido del equipo utilizado, de tal forma que para mejorar la sensibilidad de nuestro sensor de temperatura es necesaria una fuente de luz con más potencia. De tal forma que el nivel de ruido sería el mismo pero tendríamos una señal más grande y por lo tanto buena relación señal-ruido, mejorando la resolución del sensor.

Bibliografía

[3.1] Kir'yanov, A. V., Halder, A., Barmenkov, Y. O., Das, S., Dhar, A., Bhadra, S. K., Paul, M. C., et. al. (2015). Distribution of Bismuth and Bismuth-Related Centers in Core Area of Y-Al-SiO₂: Bi Fibers. *Journal of Lightwave Technology*, 33(17), 3649-3659.

[3.2] Tomozawa, M., Doremus, R. H., & Westbrook, J. H. (1979). Glass I, Interaction with Electromagnetic Radiation. *Journal of Electrochemical Society*, 126(5), 214C-215C.

[3.3] Hughes, M. A., Suzuki, T., & Ohishi, Y. (2009). Compositional optimization of bismuth-doped yttria–alumina–silica glass. *Optical Materials*, 32(2), 368-373.

[3.4] Qian, Q., Zhang, Q. Y., Yang, G. F., Yang, Z. M., & Jiang, Z. H. (2008). Enhanced broadband near-infrared emission from Bi-doped glasses by codoping with metal oxides. *Journal of Applied Physics*, 104(4), 43518.

[3.5] Haro-Poniatowski, E., Serna, R., de Castro, M. J., Suarez-Garcia, A., Afonso, C. N., & Vickridge, I. (2008). Size-dependent thermo-optical properties of embedded Bi nanostructures. *Nanotechnology*, 19(48), 485708.

[3.6] Dvoret'skii, D. A., Bufetov, I. A., Vel'miskin, V. V., Zlenko, A. S., Khopin, V. F., Semjonov, S. L., Dianov, E. M., et. al. (2012). Optical properties of bismuth-doped silica fibres in the temperature range 300—1500 K. *Quantum Electronics*, 42(9), 762.

[3.7] Bulatov, L. I., Mashinsky, V. M., Dvoirin, V. V., Kustov, E. F., Dianov, E. M., & Sukhorukov, A. P. (2008). Structure of absorption and luminescence bands in

aluminosilicate optical fibers doped with bismuth. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 72(12), 1655-1660.

[3.8] Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., & Dianov, E. M. (2008). Efficient bismuth-doped fiber lasers. *IEEE J. Quantum Electron*, 44(9), 834-840.

[3.9] Wade, S. A., Collins, S. F., & Baxter, G. W. (2003). Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*, 94(8), 4743-4756.

[3.10] Sifuentes, C., Barmenkov, Y. O., Starodumov, A. N., Filippov, V. N., & Lipovskii, A. A. (2000). Application of CdSe-nanocrystallite-doped glass for temperature measurements in fiber sensors. *Optical Engineering*, 39(8), 2182-2186.

[3.11] Dvoyrin, V. V., Kir'yanov, A. V., Mashinsky, V. M., Medvedkov, O. I., Umnikov, A. A., Guryanov, A. N., & Dianov, E. M. (2010). Absorption, gain, and laser action in bismuth-doped aluminosilicate optical fibers. *IEEE J. Quantum Electron*, 46(2), 182-190.

[3.12] Kir'yanov, A. V., Barmenkov, Y. O., Sandoval-Romero, G. E., & Escalante-Zarate, L. (2013). Concentration effects in commercial erbium-doped silica fibers fabricated through the MCVD and DND technologies. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 49(6), 511-521.

[3.13] Kir'yanov, A. V., Dvoyrin, V. V., Mashinsky, V. M., Barmenkov, Y. O., & Dianov, E. M. (2011). Nonsaturable absorption in alumino-silicate bismuth-doped fibers. *Journal of Applied Physics*, 109(2), 023113.

[3.14] Estrada, A. D., & Dunn, A. K. (2010). Improved sensitivity for two-photon frequency-domain lifetime measurement. *Optics Express*, 18(13), 13631-13639.

[3.15] Yoo, S., Kalita, M. P., Nilsson, J., & Sahu, J. (2009). Excited state absorption measurement in the 900-1250 nm wavelength range for bismuth-doped silicate fibers. *Optics Letters*, 34(4), 530-532.

[3.16] Lee, B. (2003). Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*, 9(2), 57-79.

[3.17] Kersey, A. D., Davis, M. A., Patrick, H. J., LeBlanc, M., Koo, K. P., Askins, C. G., Friebele, E. J., et. al. (1997). Fiber grating sensors. *Journal of Lightwave Technology*, 15(8), 1442-1463.

[3.18] <http://www.ni.com/white-paper/11821/es/>

Capítulo 4

Recocidos a altas temperaturas y efectos de elevar la temperatura más allá en fibras dopadas con Bi

Introducción

Como ya se expuso en secciones anteriores al exponer las fibras dopadas con Bi a temperaturas por encima de los 500 °C, comienzan a ocurrir cambios irreversibles en sus estructuras básicas, así como en sus propiedades ópticas como lo son la saturación de la fluorescencia, la absorción resonante, el tiempo de vida de la fluorescencia así como la retro-esparcimiento de la luz de bombeo. Es por esto, que surge la necesidad de estudiar detenidamente los efectos de la elevar la temperatura más allá de los 500 °C en fibras dopadas con Bi, los cuales se detallan en la presente sección. Los datos experimentales revelan un impacto dramático en el calentamiento y el recocido a altas temperaturas (por encima de los 500...550 °C), teniendo como resultado un aumento significativo en la absorción resonante, la mejora de la fluorescencia de los centros activos de Bi en el NIR y la reducción de las pérdidas por esparcimiento. Mientras que, parámetros como el tiempo de vida de la fluorescencia y la potencia de saturación se mantienen casi sin variaciones después del recocido. Siempre tomando en cuenta la distintas firmas espectrales en el VIS y en el NIR que pueden aparecer debidas a las composición química del núcleo [1.26, 3.11, 4.1- 4.7].

Un punto de gran interés, es el impacto del calentamiento por encima de la temperatura ambiente (25 °C) hasta temperaturas extremas (700 °C), así como la variación de la longitud de onda de bombeo sobre las propiedades de fluorescencia y de absorción de las fibras dopadas con Bi [1.26, 3.2, 4.3, 4.7].

De esta forma, los datos presentados en esta sección fueron obtenidos variando la temperatura en un rango que va desde la temperatura ambiente (25 °C)

hasta los 700 °C, con un tiempo aproximado de exposición de la fibra dopada con Bi de 4 horas para cada ciclo de calentamiento (de 25 °C a 700 °C). Es importante mencionar que, como se ha comprobado a través de numerosas repeticiones de calentamiento/enfriamiento y ciclos de recocido, aplicados a las muestras de fibra dopadas con Bi, una tendencia parcial de perder rigidez mecánica lo cual resulta inevitable al tratar las fibras de sílice con altas temperaturas, esta pérdida de rigidez se vuelve muy evidente en las fibras a temperaturas que exceden los 680...700 °C. Por este motivo, se eligió un límite técnico para la realización de los experimentos a 700 °C.

Un aspecto que vale la pena resaltar, es que como se demostrara a continuación el recocido a altas temperaturas que exceden los 500 °C, generan cambios irreversibles tanto en los espectros de absorción como en los espectros de fluorescencia, mientras que los tiempos de vida para la fluorescencia y la potencia de saturación de la fluorescencia permanecen prácticamente sin cambio. Este comportamiento es una característica muy valiosa y con gran potencial en aplicaciones como la generación de amplificadores y láseres de fibra óptica. Por el contrario, a temperaturas en un rango entre los 25 °C y los 500 °C, todas las modificaciones en las propiedades básicas que sufren las fibras dopadas con Bi son prácticamente reversibles, lo que permite su uso en aplicaciones como detectores de temperatura como se demostró en la sección anterior.

4.1 Propiedades básicas de las fibras dopadas con Bi empleadas en los experimentos a altas temperaturas

Como primer paso, es fundamental conocer las tres principales bandas de absorción resonante para la fibra Bi-B, etiquetadas de aquí en adelante como I ($\approx 750 \text{ nm}$), II ($\approx 1000 \text{ nm}$), y III ($\approx 500 \text{ nm}$), las cuales se muestran en el espectro 1 de la figura 4.1, las cuales son las firmas características de los centros activos de Bi, en vidrios de itrio-aluminio-silicato (YAS). Cuando bombeamos a $1.06 \mu\text{m}$ la fibra muestra una fluorescencia en la banda del NIR (centrada en $\approx 1.15 \mu\text{m}$ y abarca

desde los $\approx 250\text{...}300$ nm), además de que las emisiones de conversión ascendente, alcanzaron un máximo de ≈ 630 y ≈ 750 nm, como se muestra en el espectro 2 la figura 4.1. Por otro lado el resto de los picos, en ≈ 1250 y ≈ 860 nm y la emisión en el lado izquierdo de la banda de 700 °C a (≈ 660 nm) no se relacionan con el dopaje de Bi, sino más bien, se derivan del 1°, 2° y 3° puntos de corte de la fibra los cuales se indican en la figura 4.1, por medio de la nomenclatura λ_{c1} , λ_{c2} y λ_{c3} respectivamente. La apertura numérica de la fibra Bi-B se midió en la fase de la preforma con un valor de ≈ 0.12 , por lo tanto la fibra muestra propiedades multimodo en el rango espectral bajo estudio. La potencia de bombeo a 1.06 μm , saturando la absorción en la banda II se estimó en $\approx 2.5 \dots 3$ mW.

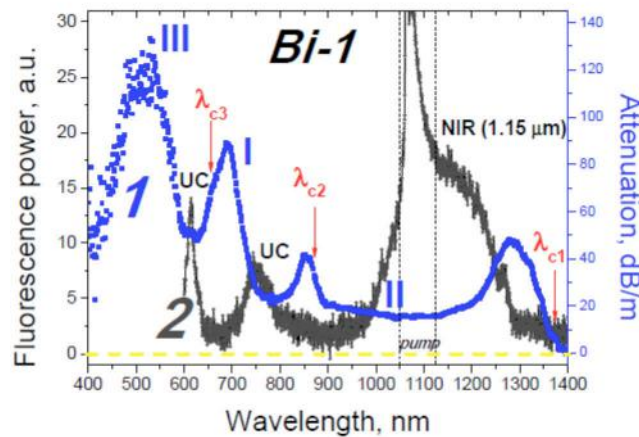


Figura 4.1 Espectro de absorción (curva 1) y de fluorescencia a 1.06 μm de bombeo (curva 2) de la fibra Bi-B, medida a temperatura ambiente; en ambos casos se las pruebas se realizaron con fibras de (2...5 cm). Las longitudes de onda de corte se muestran con las flechas rojas verticales en la figura.

La fibra Bi-A, muestra propiedades muy similares a la fibra Bi-B, por ejemplo tiene características de guía de onda y casi el mismo poder de absorción y saturación de la fluorescencia. Por otro lado, muestra una absorción resonante más intensa en las bandas I y III, así como una fluorescencia más fuerte en el NIR tanto a 1.06 μm como a 750 nm. Pero en general, los espectros de absorción y fluorescencia son casi idénticos.

4.2 Equipo y procedimiento de medición a altas temperaturas

En los datos descritos a continuación las longitudes efectivas de las fibras Bi-A y Bi-B, se variaron entre 1 y 10 cm.

De manera similar que en las pruebas realizadas para el sensado de temperatura descrito con anterioridad, se procedió a tomar las mediciones para la absorción y la fluorescencia en el NIR, utilizando el arreglo experimental mostrado en la figura 4.2 (a), donde las muestras fueron iluminadas por una fuente de luz blanca (Yokogawa AQ4305), para las mediciones de los espectros de transmisión y absorción, el bombeo se realizó con un LED (*EXALOS*) a 750 nm el cual cuenta con un espectro amplio de emisión como se puede observar en la figura 4.2(c) y una potencia de salida sintonizable hasta 4.5 mW. Nuevamente hacemos notar que la longitud de onda de operación del LED coincide con la pendiente de la derecha en la banda I, como se observa claramente en la figura 4.1. La salida del LED se conecta a una fibra SMF-28, la cual es empalmada a una fibra dopada con Bi, esta se coloca dentro de un horno eléctrico y su salida se empalma a otra pieza de fibra SMF-28, la cual por último se conecta a un foto-detector de Ge (Newport, modelo 2033, con un ancho de banda de 200 kHz) para las mediciones de los tiempos de vida, o a un analizador de espectros óptico (OSA, Ando AQ-6315A), para las mediciones espectrales.

Los espectros de transmisión óptica de las fibras dopadas con Bi, se midieron empleando el método de reducción con una resolución de 2...5 nm. Los espectros se registraron a temperatura ambiente antes de cada ciclo de calentamiento y enfriamiento en un rango de temperaturas desde los 25 °C hasta los 700 °C, y después de completar el tratamiento térmico (normalmente, después de 24 hrs, lo cual asegura la completa relajación del núcleo de vidrio de la muestra) de nuevo a temperatura ambiente. En algunas de las siguientes figuras, la diferencia de los espectros en términos de absorción inducida (IA, induced absorption), se obtuvieron después de restar los espectros de atenuación original (de una muestra de fibra

dopada con Bi sin el proceso de calentamiento) de los espectros obtenidos durante o después de ser tratadas a cierta temperatura. Esto permite una vista directa de los cambios de absorción espectral “netos”, o de la absorción inducida, dentro de las bandas de absorción I, II y III.

Para las mediciones del tiempo de vida de la fluorescencia, se tomó una señal de fluorescencia en el NIR, después de una conmutación rápida (paso libre/paso obstruido) de la fuente de bombeo, la potencia de bombeo del LED antes del bloqueo se fijó en el máximo a (≈ 4.5 mW). Nuevamente con la finalidad de disminuir la contribución del bombeo sobre la señal medida, se utilizó un filtro óptico con una longitud de onda de corte a ≈ 1000 nm (*Thorlabs*, modelo FEL 1000) colocado entre la fibra dopada con Bi y el foto-detector, con una resolución en las mediciones de ≈ 1.5 μ s.

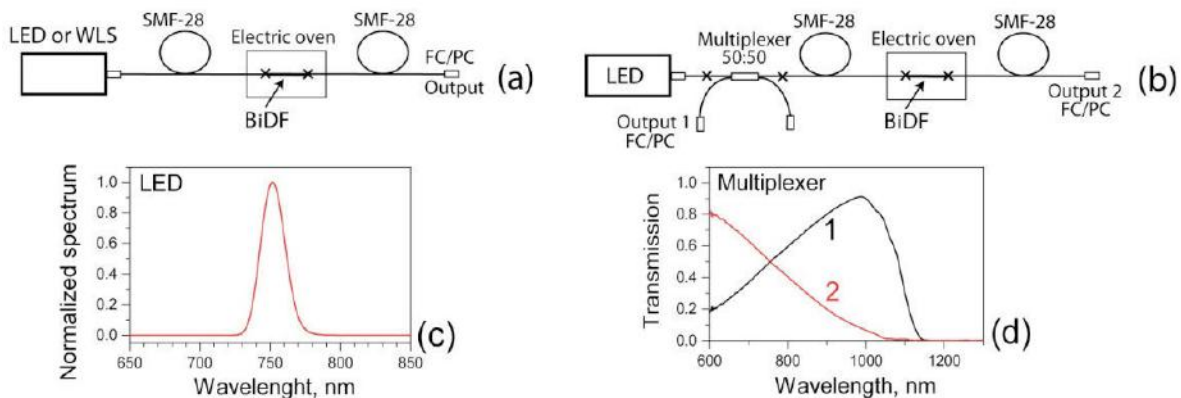


Figura 4.2 Arreglo experimental empleado para las mediciones de (a) absorción, fluorescencia y el tiempo de vida de la fluorescencia (b) la retro-fluorescencia (después de pasar por la muestra) y el retro-esparcimiento (c) espectro de emisión normalizado del LED (d) trasmisión espectral del multiplexor entre el puerto empalmado con la fibra SMF-28 y el puerto de salida (curva 1) y el puerto usado para la conexión con el LED.

Para estudiar el retro-esparcimiento y la retro-fluorescencia con el aumento/decremento de la temperatura, se empalmó un multiplexor 50:50 para 750 nm entre el LED y la primera pieza de fibra SMF-28, de esta forma una salida del multiplexor se conecta al OSA, mientras que la salida sin utilizar se sumerge en un recipiente con aceite óptico de índice de refracción que coincide con el del sílice. La misma acción y con el mismo propósito se llevó a cabo en estos experimentos con

la salida de la primera fibra de SMF-28. Esto permitió la detección con una alta precisión de los cambios de temperatura contra el retro-esparcimiento y la retro-fluorescencia.

En cuanto a las medidas de la fluorescencia, nos limitamos a realizar las mediciones excitando las fibras dopadas con Bi a ≈ 750 nm (a diferencia de las mediciones reportadas a potencia moderada con 1060 nm). Para las mediciones de la absorción pusimos gran atención a los cambios que surgen a temperaturas altas en las bandas de absorción resonante I y II (las cuales son las regiones más adecuadas para obtener emisión láser), debido a que los cambios en la banda III resultan más complejos y necesitan un estudio más exhaustivo.

4.3 Resultados experimentales de las mediciones a altas temperaturas

Cambios en las propiedades de absorción de la fibra Bi-B durante y después del calentamiento.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las mediciones de los espectros de absorción de la fibra Bi-B. En los principales recuadros de las figuras 4.3 y 4.4, se muestran las dependencias con la temperatura con la absorción inducida para los centros activos de Bi en las bandas I, II y III, durante y después del ciclo calentamiento/enfriamiento (para una longitud de la fibra dopada con Bi de 6 cm), mientras que en los recuadros dentro de las figuras se muestran las respuestas espectrales a los tratamientos térmicos.

En lo sucesivo nos referimos a T como la temperatura actual, medida durante el proceso de calentamiento de una muestra (o enfriamiento). En este caso, el término $IA(T)$ es el valor actual de absorción adicional establecido en la muestra durante el proceso. De la misma forma se designa como temperatura de recocido T^* al máximo valor al cual se calentó la muestra. En este caso, el término $IA(T^*)$ se aplica a la absorción medida a temperatura ambiente después de completar un ciclo

de calentamiento de la muestra, seguido de un recocido de 1...2 h, posteriormente un enfriamiento hasta la temperatura ambiente y por último la relajación térmica de 24 hrs.

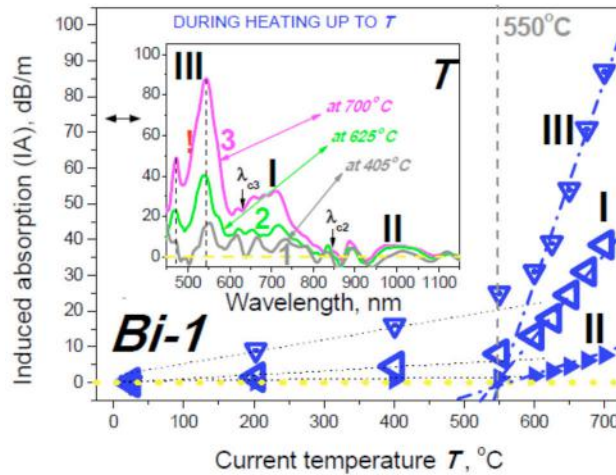


Figura 4.3 Dependencia de la absorción inducida en la fibra Bi-B con la temperatura T calentada desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C, medido en las bandas de absorción resonante I, II y III (representadas en las tres curvas de color azul). En los recuadros dentro de las figuras se observan los cambios de absorción durante el calentamiento con especial interés en las temperaturas de $T=405$ °C (curva gris), 625 °C (curva verde) y 700 °C (curva rosa). Con una longitud de la fibra Bi-B de 6 cm.

En la figura 4.3, se observa que la atenuación tiene dos etapas, una en la que las bandas crecen monótonamente a medida que la temperatura aumenta, la cual se encuentra en un rango que va desde la temperatura ambiente hasta los 500...550 °C, el crecimiento en este rango es moderado, mientras que en el segundo que comienza cuando la temperatura T supera los 550 °C y continua hasta llegar hasta nuestro límite práctico de 700 °C, se observa que la absorción inducida aumenta con una pendiente mucho más pronunciada a medida que aumenta la temperatura. Una observación importante es el incremento en ambas etapas de la absorción inducida, ya que, como sería de esperar, a mayor temperatura los picos de absorción deberían disminuir (comportamiento que ocurren en otras situaciones como en el caso del calentamiento de fibras dopadas con erbio). Por lo tanto, existe una tendencia opuesta con la absorción inducida, observada en las bandas de absorción I, II y III para las fibras dopadas con Bi al incrementar la temperatura T . Además la presencia de dos etapas distintas durante el proceso merece ser

enfanzado, ya que probablemente son “encendidas” por diferentes mecanismos, en relación con algunas transformaciones que suceden con los centros activos de Bi y su entorno en el núcleo del vidrio.

En los espectros de absorción inducida, durante el proceso de calentamiento de la fibra Bi-B, en el muestreo de las temperaturas elegidas 425 °C (curva 1), 605 °C (curva 2) y 700 °C (curva 3) se encuentran ciertas desviaciones respecto a los espectros de absorción medidos antes del calentamiento. Algunos de ellos son aparentemente “imperfecciones”, que surgen debido a los puntos de corte (λ_{c2} y λ_{c3}) tras la aparición de espectros diferenciales, pero otros, por ejemplo los referentes a la banda III, parecen ser las características relativas de la naturaleza compleja de los centros activos de Bi formados en las fibras de itrio-aluminio-sílice dopadas con Bi.

La figura 4.4 muestra otro efecto inusual observado en la fibra Bi-B, la cual no se encuentra registrada en estudios anteriores con fibras dopadas con Bi. En la figura se muestra la dependencia con la temperatura con la absorción inducida en las bandas I, II y III, obtenidas después de someter a la fibra a ciclos completos de calentamiento a una temperatura determinada T^* y posteriormente su enfriamiento hasta llegar a la temperatura ambiente.

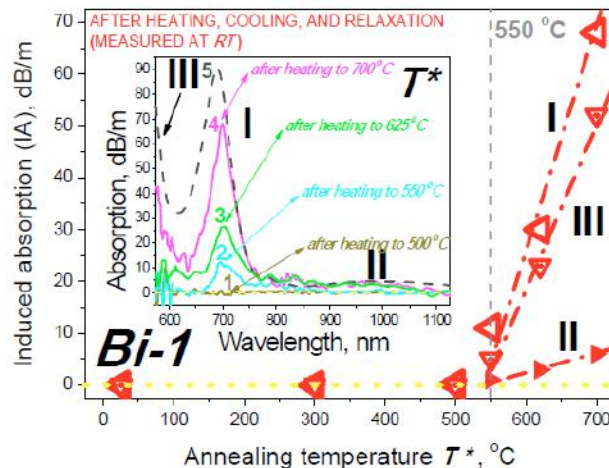


Figura 4.4 Dependencia de la absorción inducida en la fibra Bi-B a temperatura ambiente, como resultado de ser sometida a ciclos completos de calentamiento/recocido/enfriamiento hasta la

temperatura ambiente. En el recuadro dentro de la figura se muestran los cambios en los espectros de absorción para la fibra Bi-B, para diferentes temperaturas 500 °C (curva1, verde olivo), 550 °C (curva 2, azul), 625 °C (curva 3, verde claro) y 700 °C (curva 4, rosa). La curva negra etiquetada con 5 en el recuadro dentro de la figura, es el espectro de atenuación de la fibra antes del proceso de calentamiento.

Por un lado, cuando calentamos la fibra Bi-B a temperaturas por debajo de los 500...550 °C, no se observan cambios en la absorción inducida después del recocido. Es decir los cambios en las bandas I, II y III son moderados y reversibles durante la primera etapa de calentamiento hasta los 550 °C. Por otro lado si la fibra se calienta por encima de los 550 °C, la absorción inducida en las bandas I, II y III aumenta fuertemente con la temperatura, alcanzando su máximo en $T^* = 700$ °C, para lo cual tenemos ≈ 70 , ≈ 5 y ≈ 50 dB/m en las bandas I, II y III respectivamente. En otras palabras la atenuación adicional en estas bandas se vuelve comparable con la atenuación medida antes del proceso de calentamiento, es decir, el calentamiento de la fibra Bi-B, dio como resultado un incremento irreversible en la absorción.

El siguiente paso fue tomar los espectros de atenuación para una muestra de la fibra Bi-B con una longitud de 2 cm, obtenidos en un intervalo de 400... 1400 nm a una temperatura de 25 °C y después de un recocido a $T^* = 700$ °C, como se observa en la figura 4.5 (a). Aquí nuevamente como en la figura 4.4, la curva rosa 2 representa el resultado obtenido después de la aplicación de un ciclo completo de calentamiento/enfriamiento de la fibra. Los espectros se registraron utilizando una muestra muy corta de Bi-B para asegurar la activación de los cambios de la atenuación de la absorción inducida, en todas las bandas de absorción resonante, incluyendo la centrada en ≈ 500 nm (III), la cual se caracteriza por tener la extinción máxima. Las flechas verticales grises en la figura indican una tendencia general de aumento en la atenuación en la banda I, mientras que las rojas, designan las posiciones espectrales de los picos de corte (donde, como era de esperarse, se encuentran II y III, hay pocos cambios en la atenuación como resultado del tratamiento a altas temperaturas).

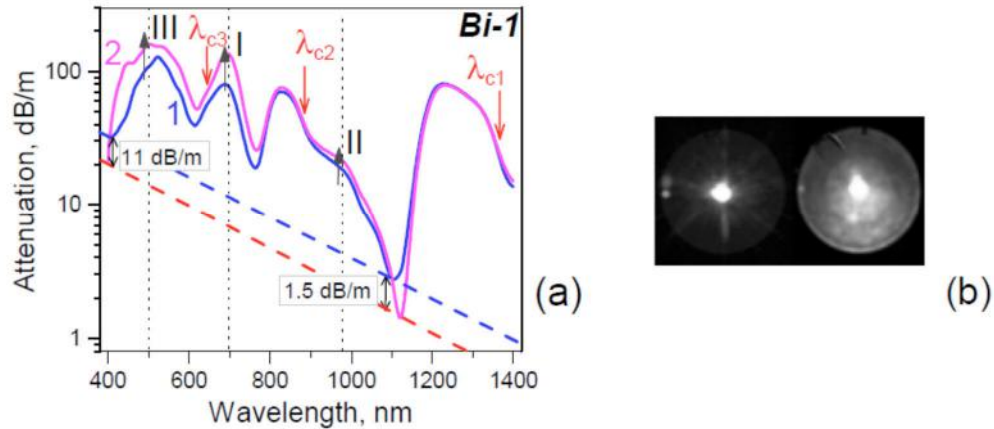


Figura 4.5 Dependencia de la atenuación en las fibras dopadas con Bi, medidas antes (curva azul) y después del recocido a $T^* = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (es decir, después de completar un ciclo de calentamiento a $700\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de un recocido, enfriamiento a temperatura ambiente y relajación térmica). Las bandas de absorción resonante relacionadas a los centros activos de Bi, I y III se encuentran marcadas cerca de las curvas. Con una longitud de la fibra Bi-B de 2 cm. (b) Muestra una vista de la sección transversal para una fibra Bi-B (con una longitud de 10 cm), la cual se obtuvo iluminando con una fuente de luz blanca, a la izquierda se tiene la muestra antes del tratamiento y a la derecha se observa la muestra después del tratamiento.

Cuando se comparan directamente los espectros 1 y 2, nos permiten darnos cuenta de que la pérdida de fondo (debida a la contribución del bombeo), se reduce como resultado de las altas temperaturas (en este caso $T^* = 700\text{ }^\circ\text{C}$) de recocido para la fibra Bi-B, esta reducción se puede ver fácilmente que se reduce por ≈ 1.5 dB/m en el NIR, mientras que en el VIS, por ejemplo, a 400 nm, la reducción de las pérdidas es mucho más grande, alcanzando ≈ 11 dB/m.

La imagen transversal de la fibra Bi-B, proporcionada en la figura 4.5 (b), se obtuvo mediante una herramienta de microscopia del equipo *Vytran* con la iluminación de una fuente de luz blanca. En ambas fotos, se observan círculos internos, siendo “replicas” del procedimiento de sin-revestimiento (realizado en la fase de fabricación de la fibra). También se observa en el vidrio de la fibra después del recocido un “empañoamiento” producido principalmente por la orientación de la fuente de luz blanca en el núcleo. Es posible plantear una hipótesis de que este efecto se produce mediante el fortalecimiento de la falta de homogeneidad del vidrio del núcleo después del recocido, probablemente debido a la cristalización parcial de las zonas enriquecidas con Bi.

Para obtener más información sobre los cambios de las propiedades de la absorción de la fibra Bi-B durante y después de calentar a una temperatura alta, un análisis comparativo de las bandas I y II se presenta en la figura 4.6. En esta figura se ejemplifica la absorción inducida, establecida en estas dos bandas cuando la fibra Bi-B (de 6 cm de longitud) se calentó a 500 °C (a), 550 °C (b), 625 °C (c) y 700 °C (d), cada una de las figuras se obtuvieron manejando muestras de fibra virgen para el procedimiento de calefacción. Los espectros de color azul en la figura 4.6 se obtuvieron a la temperatura actual (durante el calentamiento) en el horno, mientras que los de color rojo se tomaron a temperatura ambiente, pero después de completar los ciclos de calentamiento/enfriamiento a $T^* = 500$ °C, 550 °C, 625 °C y 700 °C. Las flechas negras y grises muestran los anchos espectrales de las bandas I y II, y los asteriscos designan las posiciones espectrales que se encuentran en las proximidades de las longitudes de onda de corte λ_{C2} .

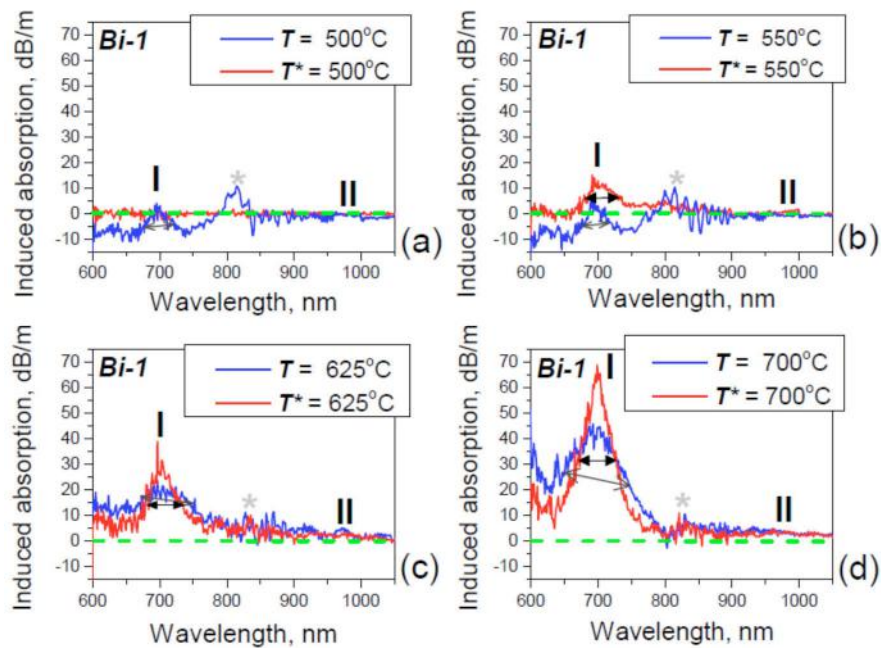


Figura 4.6 Ejemplos de las mediciones de los espectros de absorción inducida en el intervalo espectral, para la absorción resonante en las bandas I y II, obtenidas en la temperatura actual de calentamiento (T) y después de aplicar los ciclos de calentamiento/recocido/enfriamiento. Los espectros azul y rojo corresponden a los diferentes valores de T y T^* , ejemplificado a 500 °C (a), 550 °C (b), 625 °C (c) y 700 °C (d). La longitud de la fibra Bi-B fue de 6 cm. Las flechas negra y gris muestran los anchos de la absorción inducida en las bandas I y II.

Algunas consideraciones que merecen ser mencionadas se pueden observar en la figura 4.6. La primera es que en el estado de recocido de la fibra, después de pasar por los ciclos completos de calentamiento/enfriamiento, la absorción inducida en las bandas I y II, es sustancialmente más grande durante el calentamiento, esto es evidente si comparamos el espectro rojo del panel (a) con los espectros rojos de los paneles (b), (c) y (d). La segunda es que, durante el calentamiento de la fibra, a temperaturas bajas las bandas de absorción inducida para $T = 500\text{ °C}$ (a) y 550 °C (b) en color azul, aparentemente tienen un valor negativo (con tendencia a ser más negativos a menor longitud de onda), lo cual también se puede observar a temperaturas menores de 500 °C . El tercero es que, cuando la fibra se encuentra en un estado caliente, las bandas de absorción inducida son siempre más anchas que en su estado de pos-recocido, lo cual se observa al comparar los espectros azul y rojo en todos los paneles de la figura 6.

Respecto a lo descrito anteriormente, el tercer punto no es tan sorprendente, debido a que se deriva de una propiedad común en las líneas de absorción resonante que tienden a ampliarse cuando la temperatura se eleva. Sin embargo, los dos primeros necesitan una consideración separada. En cuanto a la segunda observación, podemos proponer que la negatividad de la compensación que se observa en los espectros de color azul en la figura 4.6 se origina a partir de la reducción de la pérdida por esparcimiento al aumentar la temperatura (se formuló una hipótesis en un intento de hacer frente a este efecto la cual se presenta en la siguiente sección). En cuanto a la primera observación, creemos que el aumento de la excitación en las bandas de absorción resonante después del recocido de la fibra a temperaturas superiores a $T^* = 550\text{ °C}$, la cual está acompañada por un aumento en la potencia de la fluorescencia, tiene otro motivo. Probablemente, de acuerdo con los datos encontrados en la literatura, se están “generando” centros activos de Bi extras, como resultado de la separación de fases en el núcleo del vidrio y a las temperaturas de cristalización del núcleo. Sin embargo se requiere un estudio más detallado en el futuro con el fin de aceptar o rechazar esta hipótesis.

4.4 Cambios en las propiedades fluorescentes de la fibra Bi-B durante y después del calentamiento

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las propiedades fluorescentes de la fibra Bi-B a una excitación de baja potencia a 750 nm, en función de la temperatura.

En primer lugar, inspeccionamos el efecto de la temperatura en los espectros de fluorescencia en el NIR para un rango de temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C, así como sus transformaciones de decaimiento en la fluorescencia, utilizando la configuración presentada en la figura 4.2 (a) para el arreglo experimental. La fluorescencia en éste caso se detectó a la salida de una muestra dopada con Bi, co-propagándose con la luz de bombeo. En las figuras 4.7 a 4.9 y 4.12 (a), se muestran los resultados obtenidos cuando la potencia de bombeo a 750 nm se fijó en ≈ 4.5 mW, utilizando ésta configuración experimental. Como en las mediciones de la absorción, se utilizaron piezas de fibra muy cortas (2...6 cm) lo cual es relevante para valores altos de absorción inducida, establecidos durante y después del calentamiento.

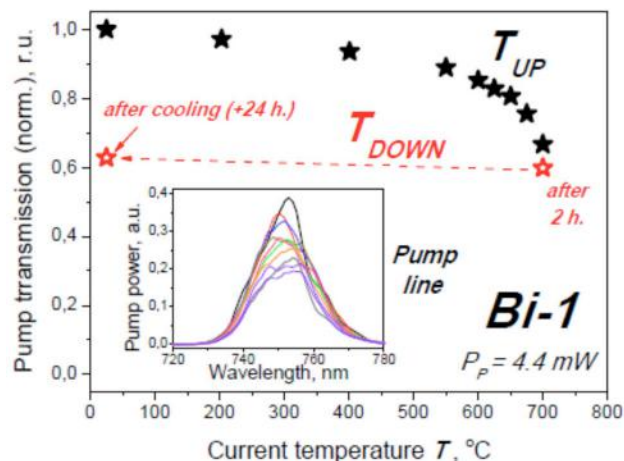


Figura 4.7 Dependencia normalizada de transmisión de la luz de bombeo (750 nm) con la temperatura T durante el calentamiento (T_{up} : en símbolos negros), después de un recocido de 2 h a una temperatura de $T = 700$ °C (a mano derecha con un símbolo rojo), y después del recocido el enfriamiento a temperatura ambiente, y por último la relajación térmica durante 24 h (T_{Down} : a la izquierda con un símbolo rojo). La normalización fue hecha con la transmisión de la

fibra Bi-B antes del procedimiento, la potencia de bombeo a 750 nm, $P_p = 4.4 \text{ mW}$. Dentro de la figura se encuentran las líneas espectrales del bombeo para las diferentes temperaturas.

En primer lugar, al aumentar la temperatura de 25 °C a 700 °C, el remanente de la energía de salida para un pedazo de fibra de 4 cm, disminuye de manera constante como se muestra en la figura 4.7, donde el proceso se representa mediante asteriscos rellenos negros. Esto ocurre debido al crecimiento del coeficiente de absorción de la fibra en la longitud de onda del bombeo la cual coincide con la banda de absorción I. Las transformaciones en la línea de bombeo durante el calentamiento, donde el más bajo corresponde a la transmisión de la fibra a temperatura ambiente antes del tratamiento térmico, llegando al final para un recocido a 700 °C durante 2 h. Estas transformaciones se restauran parcialmente después de la relajación térmica. Por otro lado la figura 4.7, muestra esquemáticamente la transitoriedad. [Tenga en cuenta que un estilo de presentación similar de los procesos que participan durante los ciclos de calentamiento, enfriamiento y relajación térmica en fibras dopadas con Bi, se presenta en las figuras 4.9, 4.11, 4.12, donde se informa sobre los datos experimentales de la fluorescencia y el retro-esparcimiento. En otras palabras, se proporciona en color negro los datos obtenidos con el calentamiento de la fibra a ciertas temperaturas T , mientras que en color rojo se muestran los datos de las mediciones después de su recocido a temperaturas elevadas ($T^* = 700 \text{ °C}$), y posteriormente teniendo el enfriamiento y la relajación (de 24 h). Las etiquetas T_{up} y T_{down} , se refieren, en consecuencia, a los procesos de calentamiento y enfriamiento.]

La elevación de la temperatura dio como resultado un considerable aumento de la fluorescencia en el NIR para la fibra Bi-B cuando se bombeó a 750 nm en un rango de 950...1350 nm, como se muestra en la figura 4.8. Esta tendencia se esquematiza por medio de la flecha vertical de color gris en la figura (los espectros de diferentes colores en la figura 4.8 representan las diferentes temperaturas a las cuales se calentaron las fibras). Es necesario tomar en cuenta que el recocido a altas temperaturas dio lugar a una detectable altura extra de la fluorescencia en el

NIR. La presencia de estos fenómenos, considerada en conjunto con el efecto del crecimiento de las bandas de absorción resonante debido al calentamiento, indica un aumento en el contenido de fluorescencia en NIR. El enfriamiento a temperatura ambiente de la fibra recocida produce una “congelación” parcial del incremento de la fluorescencia en el NIR surgido durante el proceso de calentamiento/recocido de la muestra, lo cual se muestra con la curva vertical de color rojo. Esto indica que un aumento de la concentración de la fluorescencia en el NIR después de pasar a través de un ciclo de calentamiento/enfriamiento, no es reversible, lo cual es una característica interesante para algunas aplicaciones.

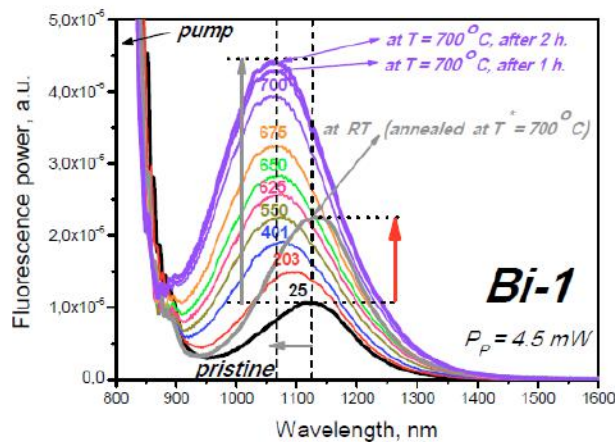


Figura 4.8 Espectros de fluorescencia medidos en la fibra Bi-B a diferentes temperaturas T (marcadas cada una cerca de la curva) al calentar desde la temperatura ambiente hasta los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. El espectro en color negro, corresponde al estado antes del proceso de calentamiento, mientras que los tres espectros violetas a $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponden al instante en el que se alcanza la temperatura, 1 y 2 h después del recocido. El espectro gris medido a temperatura ambiente corresponde al caso en el que la muestra de Bi-B ha pasado por todo el ciclo de calentamiento a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, recocido durante 2 h a esta misma temperatura, enfriamiento hasta la temperatura ambiente y relajación térmica después de 24 h. La potencia de bombeo a 750 nm fue fijada a $P_p = 4.5\text{ mW}$.

Otro detalle que se observa en la figura 4.8, es el desplazamiento espectral del pico de fluorescencia en el NIR (el cual es inherente a los centros activos de Bi), hacia longitudes de onda más corta cuando la temperatura se eleva. Esta tendencia se muestra por medio de la flecha gris horizontal. Esta característica se puede explicar por una redistribución inducida térmicamente entre la parte superior e inferior de los sub-niveles de los centros activos de Bi y por el debilitamiento, debido a la elevación de la temperatura, de la fluorescencia en el visible centrada en ≈ 820

nm (esta fluorescencia es mucho menor que la vista en el NIR y casi desaparece a temperaturas superiores a $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$).

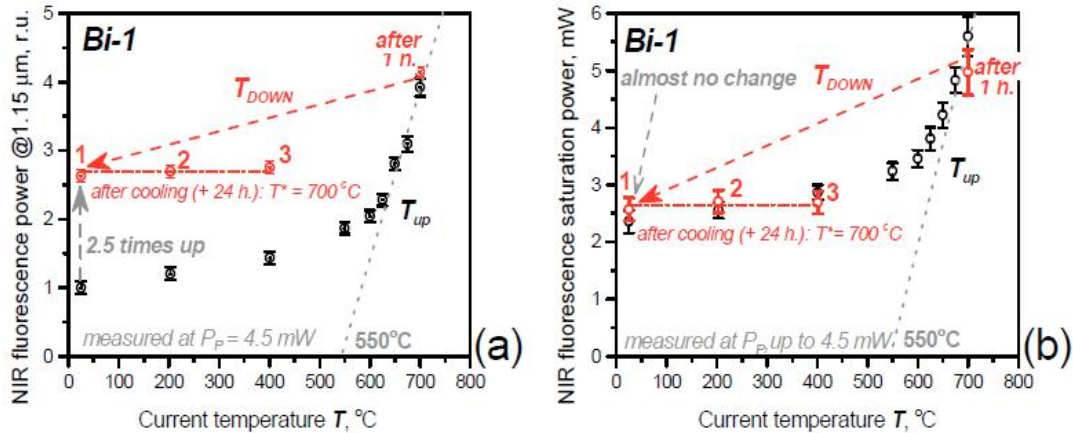


Figura 4.9 Dependencia de (a) La potencia de la fluorescencia y (b) la saturación de la fluorescencia para un bombeo de $1.15 \mu\text{m}$ contra la temperatura T . Se especifican los procesos de calentamiento como (T_{up} : con símbolos negros), después de 1 h de recocido a $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (a la derecha con símbolos rojos), y posteriormente el enfriamiento hasta la temperatura ambiente y la relajación térmica de 24 h. (T_{down} : a la izquierda con símbolos rojos "1"). Los círculos rojos "2" y "3" representan los parámetros correspondientes a los valores de las mediciones usando las fibras recocidas a $T^* = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ y re-cocidas a una temperatura más baja $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. La potencia de bombeo a 750 nm fue variada para la medición de la saturación de la fluorescencia desde unos cuantos μW hasta $4.5 \mu\text{W}$.

En general, la dinámica de la fluorescencia en el NIR durante los procesos de calentamiento/enfriamiento, se muestra en función de la amplitud del pico a $\approx 1150 \text{ nm}$ contra la temperatura en la figura 4.9 (a), donde los datos presentados en dicha figura complementan a los proporcionados en la figura 4.8. Es posible ver que, a pesar de que el aumento en la fluorescencia en el NIR es monótono, existen dos etapas con pendientes de potencia considerablemente diferentes en función de la temperatura. Es importante notar que, a la temperatura máxima de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, se alcanza el crecimiento de la potencia de la fluorescencia en el NIR siendo 4 veces más grande. La presencia de las dos etapas en el crecimiento de la fluorescencia es complementaria a lo que se observa en las bandas de absorción resonante I y III. Curiosamente, si la temperatura de la muestra no excede los $550 \text{ }^\circ\text{C}$, los cambios en la potencia de la fluorescencia fueron reversibles. En otras palabras, no se observó histéresis en la capacidad fluorescente de la fibra recocida. Por el contrario,

al calentar por encima de los 550 °C, la fluorescencia al final del ciclo de calentamiento/enfriamiento se encontró en un nivel ≈ 2.5 más alto, en comparación con el obtenido antes del procedimiento de calentamiento. El efecto es marcado como “1” y por la flecha vertical en la figura 4.9 (a). Por lo tanto, un comportamiento de histéresis de la fluorescencia en el NIR complementa el comportamiento de absorción en las bandas de absorción resonante I y III.

Es importante mencionar que un segundo calentamiento de las fibras tratadas térmicamente, no condujo a un cambio detectable de la fluorescencia en el NIR.

En la figura 4.9 (b), se muestran los resultados de las mediciones de la saturación de la fluorescencia en el NIR (P_p^{sat}), para un bombeo a 750 nm; Estos datos fueron obtenidos después de adquirir los espectros de la fluorescencia a diferentes potencias P_p desde señales pequeñas (decenas de μW) hasta los valores máximos (4.5 mW), para cada T , durante los ciclos de calentamiento/enfriamiento. Para una muestra antes del tratamiento P_p^{sat} mide ≈ 2.5 mW, mientras que al calentarla hasta 700 °C, P_p^{sat} aumenta hasta 5...5.5 mW, pero se restaura después de la relajación térmica hasta el valor inicial ≈ 2.5 mW. A demás, de manera similar a los resultados presentados en la figura 4.9 (a), existen dos etapas de crecimiento para el término P_p^{sat} en $T < 550$ °C y en $T > 550$ °C.

Como ocurre con la energía de fluorescencia después del recocido en las fibras a temperaturas inferiores a los 550 °C, no existe ningún cambio en el parámetro P_p^{sat} . Por lo tanto, el resultado de la aplicación de los ciclos de calentamiento/enfriamiento es siempre reversible a diferencia de la tendencia de la fluorescencia en función de la temperatura.

Una pieza más de información sobre el efecto de calentamiento sobre las propiedades fluorescentes de las fibras dopadas con Bi, se encontró a partir de las mediciones “en la geometría hacia atrás” (figura 4.2 (b)). Los resultados de las

mediciones de los espectros de emisión, que comprenden la retro-fluorescencia y el retro-esparcimiento de los centros activos de Bi se muestran en las figuras 4.10 y 4.11, para la fibra Bi-B (la longitud de la fibra utilizada en estos experimentos fue de 8 cm).

Dicho experimentos se realizaron a una potencia máxima de bombeo, que sin embargo se redujo en aproximadamente dos veces hasta $P_p \approx 2.1 \text{ mW}$, en el multiplexor 50:50, que se utilizó para la medición de la retro-fluorescencia. Es necesario tener en cuenta que el multiplexor tenía una transmisión espectral adecuada entre los 700 y 1000 nm, lo que permite la medición de la retro-fluorescencia en ambas bandas de los centros activos de Bi, que contribuyen, NIR (1.15 μm) y en el VIS (centrada a 820 nm).

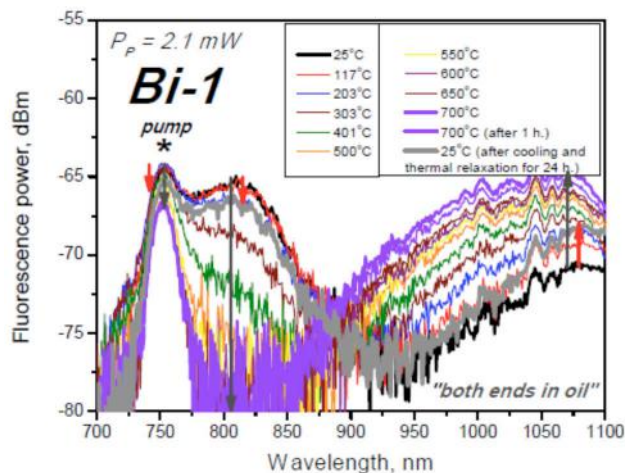


Figura 4.10 Espectros de fluorescencia del VIS al NIR para la fibra Bi-B medidos a diferentes temperaturas, calentando las fibras desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C. El espectro de color negro, corresponde a la medición realizada antes del proceso de calentamiento, mientras que los dos espectros violetas corresponden al momento en el que se alcanza la temperatura máxima de 700 °C y un recocido de 1 h a esta misma temperatura.

En la figura 4.10, es posible observar que la fluorescencia en el NIR (centrado a 900 nm) muestra un aumento de más de 11 dB durante el calentamiento (representado mediante la flecha vertical de color gris, al lado derecho de la figura). A su vez, presenta una aumento de 2.5 dB al final del ciclo de calentamiento/enfriamiento. Este resultado es similar al encontrado durante las

mediciones espectrales en la geometría hacia delante (figura 4.8). Por el contrario, tanto la fluorescencia en el VIS centrada a 820 nm y la componente de esparcimiento debido al bombeo a 750 nm casi desaparecen para $T > 550$ °C (como se observa con las flechas verticales grises al lado izquierdo de la figura). Además, tanto la fluorescencia en el VIS como el retro-esparcimiento del bombeo se restauran parcialmente al final del ciclo de calentamiento/enfriamiento, lo cual se esquematiza con las flechas rojas al lado izquierdo de la figura 4.10.

Las dinámicas globales de estos últimos dos efectos durante el calentamiento/enfriamiento se presentan en la figura 4.11, para la fibra Bi-B, donde la componente del retro-esparcimiento de luz de bombeo y la fluorescencia en el VIS en función T , se muestran en los paneles (a) y (b) respectivamente.

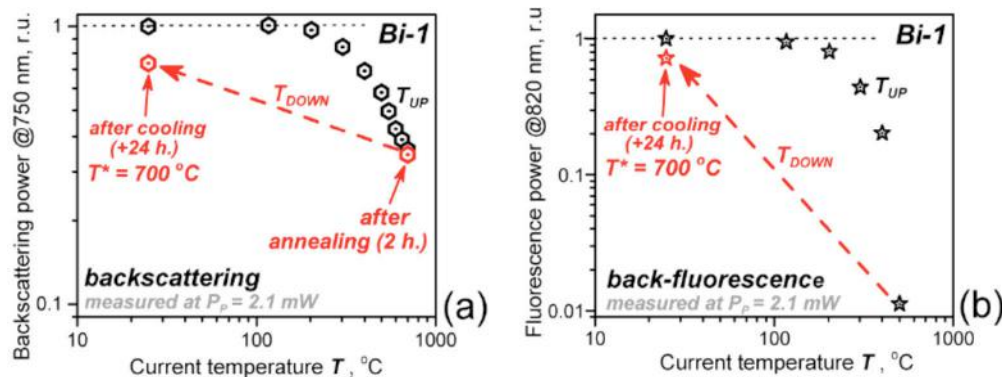


Figura 4.11 Dependencias normalizadas de (a) el retro-esparcimiento a la longitud de onda del bombeo (750 nm) y (b) la retro-fluorescencia en el VIS (centrada a 820 nm).

Las dependencias mostradas permiten hacer una comparación de las leyes obedecidas por las dos cantidades ya discutidas en el análisis de la figura 4.10. En la figura 4.11 se observa que el esparcimiento del bombeo a 820 nm, tienen una fuerte caída con el aumento de la temperatura, pero se restauran parcialmente después de enfriar la fibra, mientras que la fluorescencia en el NIR (En ≈ 1.15 μm ; se refiere a las figuras 4.8 y 4.10), tiene una tendencia opuesta, se eleva con la temperatura pero se desvanece parcialmente con el enfriamiento. Esto significa que los "objetos" responsables de estos fenómenos son diferentes, siendo probablemente centros relacionados con el Bi. Por otro lado, dado que el

esparcimiento del bombeo debe ser producido por objetos más grandes, tales como el tamaño de los “nano-agrupaciones-Bi” y que tanto el esparcimiento del bombeo como la fluorescencia a 820 nm, muestran una dinámica similar en función de T (figura 4.11), estos grupos parecen ser los responsables de la fluorescencia en el VIS (820 nm) así como en el NIR. Los procesos involucrados en el calentamiento/enfriamiento de la fibra Bi-B pueden ser, por ejemplo, la fusión local/la solidificación de las agrupaciones de Bi. Por otra parte, dado que la fluorescencia en el NIR (1.15 μm) tiene la tendencia opuesta, los objetos que producen este efecto pueden ser simples centros relacionados con el Bi, que son generados durante el calentamiento, algunos de los cuales se mantienen después del recocido.

La figura 4.12 muestra los resultados obtenidos de las mediciones de los tiempos de vida de la fluorescencia τ_1 y τ_2 , en (a) el NIR (centrado en 1.15 μm) y (b) el VIS (centrado a 820 nm) en función de la temperatura durante el calentamiento (T_{up}) y después de aplicar un ciclo de calentamiento/enfriamiento (T_{down}). En el primer caso las mediciones se realizaron con “geometría hacia adelante” y en el segundo una “geometría hacia atrás”. Para estas mediciones se utilizaron muestras de la fibra Bi-B con longitudes de 4 y 8 cm, respectivamente.

En la figura 4.12, se observa que los dos tiempos de vida disminuyen con la temperatura y que el efecto es más fuerte en el caso de la fluorescencia a 820 nm. También es posible ver al comparar los símbolos negros que forman las curvas 1 y 2, que mientras el tiempo de vida de la fluorescencia en 1150 nm (τ_1) disminuye a temperaturas altas un 25 % en comparación con su valor ($\approx 800 \mu\text{s}$) medidos antes del calentamiento de la fibra. En cuanto al tiempo de vida de la fluorescencia a 820 nm (τ_2) para temperaturas superiores a los 500 °C, la resolución temporal de nuestra configuración no permite realizar mediciones confiables.

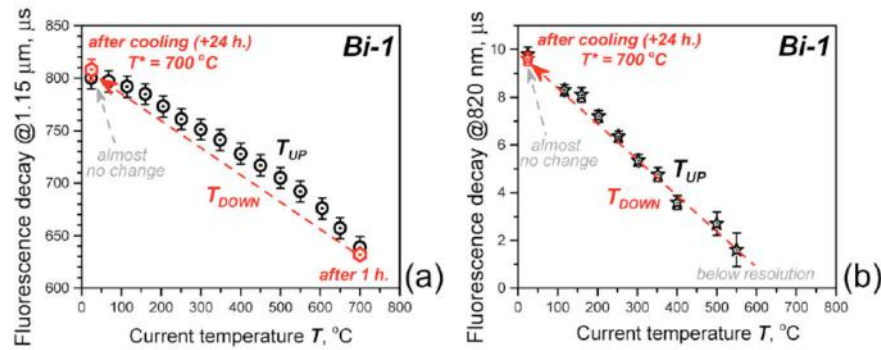


Figura 4.12 Dependencias de (a) los tiempos de vida en el NIR (centrado a 1.15 μm) y (b) en el VIS (centrado a 820 nm), los tiempos de vida fueron tomados durante el calentamiento, después del recocido de 1 h, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente y la relajación térmica después de 24 h.

Es importante mencionar que durante el enfriamiento de la fibra Bi-B hasta la temperatura ambiente, ambos tiempos de vida τ_1 y τ_2 , "regresan" a los valores medidos antes del tratamiento térmico. En otras palabras, los cambios en los tiempos de vida son de carácter reversible tanto al aumentar como al disminuir la temperatura. Esto no es sorprendente ya que los tiempos de vida de la fluorescencia son un parámetro microscópico, inherente a un objeto emisor de luz, pero es irrelevante para el contenido de los objetos en general, sometidos a cambios como el aumento de la absorción en las bandas I y III, así como el aumento de la fluorescencia en el NIR. La misma lógica se aplica a la potencia de saturación de la fluorescencia (figura 4.9 (b)), que a su vez es un parámetro microscópico atribuido a las propiedades inherentes de los centros activos de Bi, no a la concentración de los mismos.

La tendencia de la fluorescencia a altas temperaturas se confirmó repetidamente en nuestros experimentos para la muestra Bi-B a diferentes longitudes de onda, lo que asegura que existe un verdadero efecto en la mejora de la fluorescencia en el NIR. Además se detectaron cambios similares en apariencia, pero más débiles, cambios en la fluorescencia en la fibra Bi-A.

4.5 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de absorción y fluorescencia de la fibra Bi-A

En la presente sección se presentan los resultados de los datos obtenidos para la absorción y la fluorescencia de la fibra Bi-A en función de la temperatura. Los experimentos para esta fibra se realizaron utilizando el mismo equipo y empleando las mismas configuraciones para los arreglos experimentales mostrados en la figura 4.2, pero con la diferencia de que se usaron piezas de fibra más cortas, dado que la absorción es mayor. El objetivo de estudio de esta fibra es, por una parte, demostrar la similitud de los resultados con respecto a la fibra Bi-B de los efectos inducidos térmicamente, mientras que, por otro lado, se analizan las diferencias entre los resultados de las dos fibras debido al incremento de temperatura y a la diferencia en la cantidad de dopantes en su composición.

De tal forma que en la figura 4.13, se muestran los espectros de la absorción inducida en las bandas I y II, producidos al calentar una muestra de 2 cm de longitud de la muestra Bi-A hasta 550 °C (a) y 700 °C (b). Como se mostró de forma análoga en la figura 4.6, los espectros en color azul corresponden a las temperaturas actuales T durante el calentamiento de la fibra, mientras que los espectros en color rojo son para las temperaturas T^* después del recocido; nuevamente las flechas en los paneles indican los anchos espectrales de las bandas I y II.

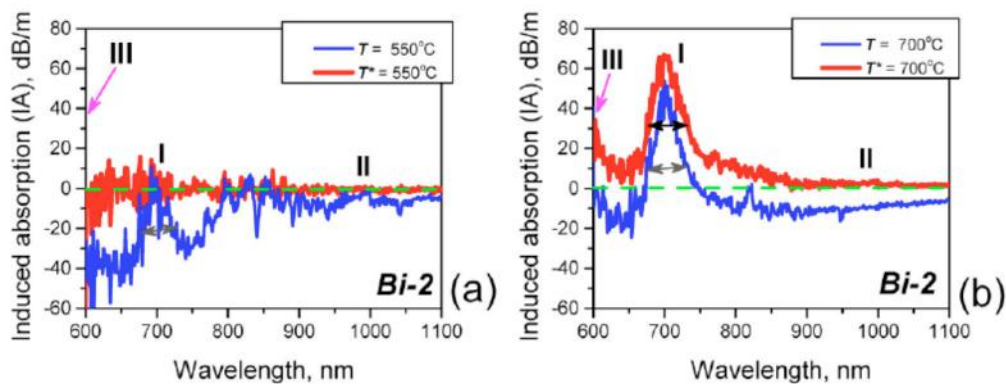


Figura 4.13 Ejemplos de los espectros de absorción inducida, en los intervalos de la absorción resonante en las bandas I y II, para la fibra Bi-A, obtenidos durante el calentamiento (T) y después de los ciclos de calentamiento/recocido/enfriamiento. Los espectros en azul y rojo corresponden a

los valores de T y T^* , ejemplificados para 550 °C (a) y 700 °C (b). Con una longitud de la fibra Bi-A de 2 cm.

Es fácil darse cuenta que para la fibra Bi-A en estado de recocido la absorción en las bandas I y II (para $T^* > 550$ °C) es mucho mayor durante el calentamiento, y que los espectros registrados durante el calentamiento (espectros azules) muestran una tendencia negativa que aumenta en las longitudes de onda más cortas, de manera similar a lo que ocurre en la fibra Bi-B. Sin embargo a diferencia de esta última característica (discutida en la sección anterior) que se refiere a la disminución de las pérdidas por esparcimiento en la fibra debido al calentamiento, es esencial en la fibra Bi-A incluso a la temperatura máxima $T = 700$ °C. Además, el efecto de aumento de la absorción inducida en las bandas de absorción después del recocido a altas temperaturas también está presente en la fibra Bi-A. Sin embargo, la relación de la absorción inducida con el pico de absorción en las bandas de resonancia en la fibra “virgen” es más pequeña para la fibra Bi-A ($\approx 0.2 \dots 0.25$) que en el caso de la fibra Bi-B (> 0.5).

En la figura 4.14, se muestran las dependencias de la absorción inducida en las bandas de absorción resonante I y III con un recocido a temperatura T^* . En el recuadro dentro de la figura, se observan los espectros de la absorción inducida (curvas 1 a 4), para las temperaturas de $T^* = 500$ °C, 550 °C, 625 °C y 700 °C, las cuales se marcan de manera especial para obtener más detalles sobre el fenómeno, mientras que la curva 5, nos sirve para hacer la comparación del espectro de absorción de la fibra antes del tratamiento térmico para la fibra Bi-A.

Otro aspecto notable en la figura 4.14, es que la absorción inducida crece drásticamente en cada banda, después de pasar el umbral de la temperatura a 550 °C, de manera similar a lo que fue presentado en el caso de la fibra Bi-B. Sin embargo los valores máximos para la absorción inducida en $T^* = 700$ °C en el caso de la fibra Bi-A son menores a los medidos en la fibra Bi-B.

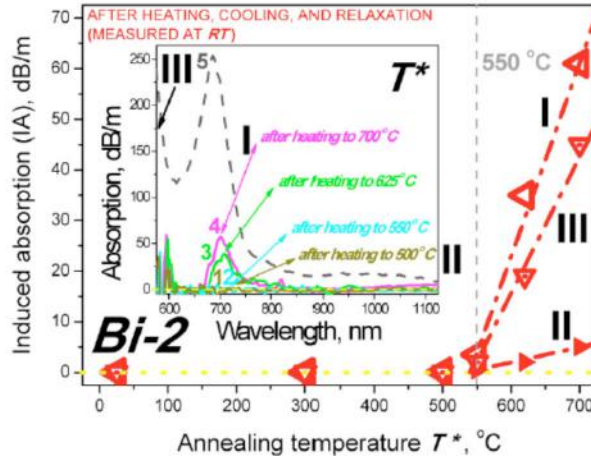


Figura 4.14 Dependencia de la absorción inducida en la fibra Bi-A con la temperatura de recocido T^* , como resultado de completar ciclos completos de calentamiento/recocido/enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Además se muestra los datos obtenidos en los picos de absorción resonante de las bandas I, II y III. En el recuadro dentro de la figura se muestran los resultados para los cambios en los espectros de absorción para las temperaturas a $T^* = 500\text{ °C}$ (curva 1), 550 °C (curva 2), 625 °C (curva 3) y 700 °C (curva 4). Mientras que la curva 5, se presenta para la comparación con el espectro de atenuación de la fibra Bi-A antes del tratamiento térmico. La longitud de la muestra empleada es de 2 cm).

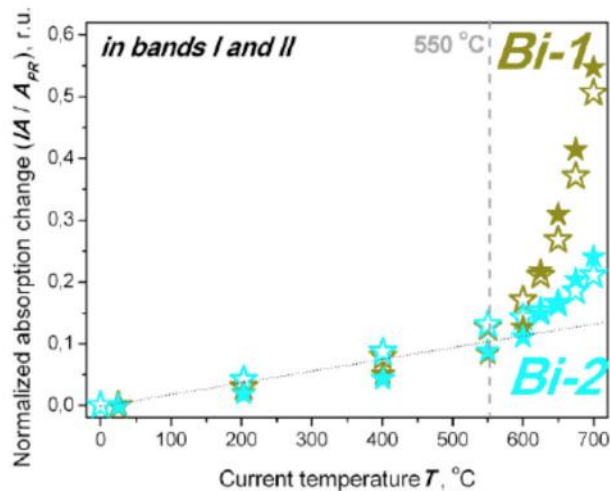


Figura 4.15 Dependencia de la absorción relativa IA/A (antes del tratamiento térmico), para las fibras Bi-A (símbolos azules) y Bi-B (símbolos verdes), medidas a diferentes temperaturas durante el calentamiento en un rango de temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C . Las longitudes de las fibras Bi-A y Bi-B fueron de 2 y 6 cm respectivamente.

En la figura 4.15, se observa la presencia de las dos etapas de aumento de la absorción inducida. La primera de ellas se puede considerar como un aumento débil y comparable de la absorción inducida en las dos fibras (probablemente, relacionado con pequeños cambios en la absorción de las secciones transversales

y tiempos de vida de los niveles de energía). A su vez, en la segunda etapa existe un crecimiento dramático a partir de $T = 550\text{ °C}$ en la absorción inducida, lo cual en nuestra opinión se debe a un aumento en la concentración de centros activos de Bi, responsables de la absorción resonante. Este efecto también puede estar relacionado con algunos efectos internos del núcleo y la presencia del Bi como dopante.

En segundo lugar, el impacto de la temperatura sobre la absorción inducida en estas dos fibras, las cuales difieren principalmente en el grado de dopaje de Bi, es diferente: es más débil en la fibra Bi-A.

En la figura 4.16, se muestra la dependencia de la fluorescencia en el NIR para la fibra Bi-A en función de la temperatura la cual se varía en un rango que va desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C . En dicha figura se muestran los resultados de elevar la temperatura a una temperatura menos a los $400\text{...}500\text{ °C}$, en estas circunstancias se observa un notable aumento de la fluorescencia en el NIR relacionado con la presencia del Bi en la fibra, mientras que a temperaturas más altas de $500\text{...}700\text{ °C}$ la magnitud se satura, pero el incremento continúa. Es decir, el comportamiento de la fluorescencia con el aumento de la temperatura T es un poco diferente en la fibra Bi-A, en comparación con la fibra Bi-B (lo cual se observa si comparamos las figuras 4.16 y 4.8). De esta forma podemos darnos cuenta que para la fibra Bi-A, el recocido de la muestra a temperaturas altas durante 1 h, provoca un pequeño pero detectable aumento extra en la altura de la fluorescencia. Además el enfriamiento de la fibra Bi-A hasta la temperatura ambiente después del recocido, origina un aumento en la fluorescencia, en comparación con los espectros obtenidos para la misma fibra antes del tratamiento térmico, lo cual se esquematiza mediante la flecha vertical de color rojo en la figura 4.16. Estos comportamientos muestran que existe un aumento en la concentración de los centros activos de Bi fluorescentes lo cual es resultado del recocido a altas temperaturas ($> 550\text{ °C}$). Estos dos datos son similares a los presentados en el análisis de la fibra Bi-B. A su vez, también se observa el desplazamiento espectral

del pico de la fluorescencia hacia longitudes de onda más cortas a medida que se incrementa la temperatura.

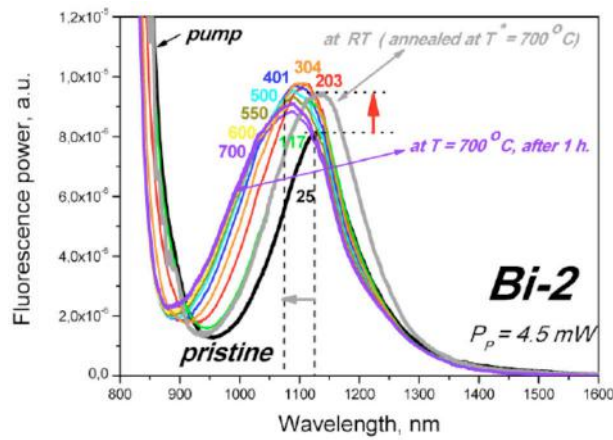


Figura 4.16 Espectro de fluorescencia de la fibra Bi-A, medida a diferentes temperaturas, calentando desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C, utilizando la “geometría hacia delante”. El espectro de color negro corresponde a la fibra antes del tratamiento térmico mientras que los dos espectros violetas se refieren a los instantes justo después de alcanzar los 700 °C y 1 h después del recocido. El espectro de color gris corresponde al caso cuando la fibra Bi-A ya pasó por el ciclo completo del tratamiento térmico.

Los datos reportados se ven mejor en la figura 4.17, donde en general en (a) se observa un pico de energía de fluorescencia en el NIR en $\approx 1.15 \mu\text{m}$ y (b) la potencia de saturación de la fluorescencia en el NIR.

En la figura 4.17 (a), se ve que, por el contrario a lo que sucede con la fibra Bi- B hay un aumento en la potencia de la fluorescencia en el NIR como resultado del recocido a $T = 700 \text{ °C}$ (figura 4.9 (a)), este efecto es mucho menos pronunciado en la fibra Bi-A, de $\approx 30 \%$. Sin embargo, debido a que el recocido en la fibra Bi-A fue inferior a los 550 °C, esto no dio lugar a la irreversibilidad en la capacidad fluorescente, caso contrario en la fibra Bi-B.

Por otro lado, al comparar las figuras 4.17 (b) y 4.9 (b) podemos ver que difieren solo en pequeños detalles. El por ejemplo, P_p^{sat} crece con T en el caso de la fibra Bi-B con una pendiente más grande que en la fibra Bi-A.

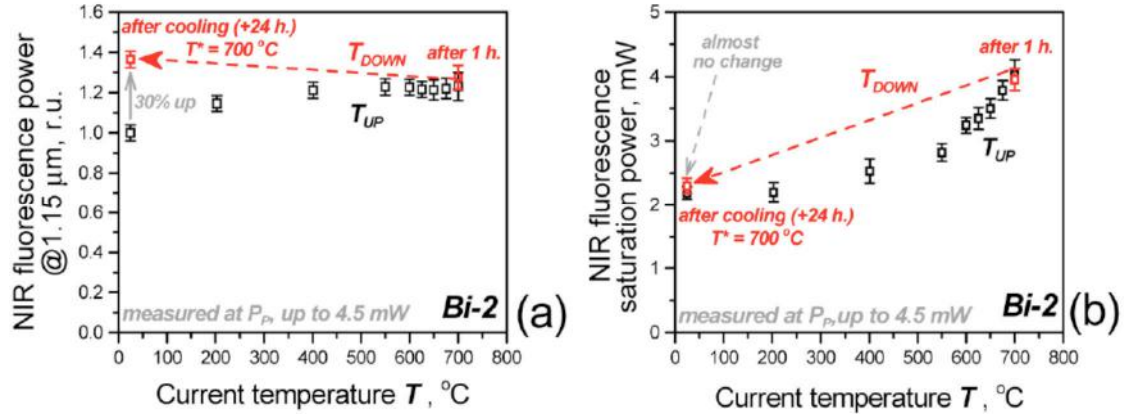


Figura 4.17 Dependencias de (a) la potencia de la fluorescencia y (b) de la saturación de la fluorescencia a 1.15 μm en función de la temperatura.

Los datos obtenidos para las mediciones del tiempo de vida en la fibra Bi-A con un bombeo a 750 nm, para temperaturas entre los 500 °C y 700 °C no se muestran en esta sección ya que no mostraban cambios con respecto a los tomados durante las primeras pruebas, cuando se obtuvieron para un rango de temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 500 °C descritos con anterioridad.

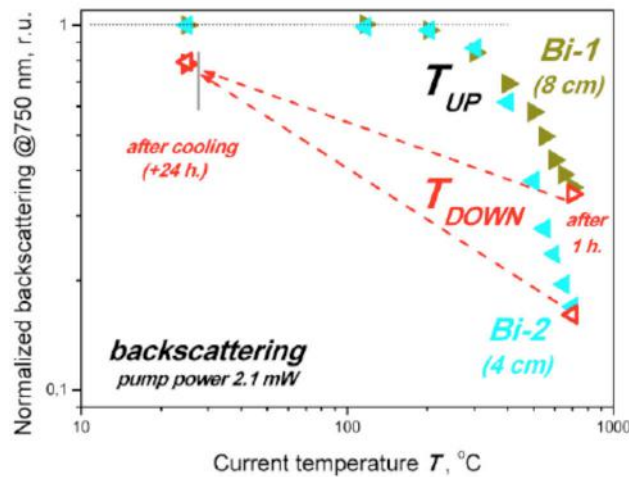


Figura 4.18 Dependencias normalizadas del retro-esparcimiento con una longitud de onda de bombeo a (750 nm) en función de la temperatura T, obtenidas para las fibras Bi-A (curva azul) y para Bi-B (curva verde), medidas durante el proceso de calentamiento, después de un recocido de 1 h, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente y la relajación térmica después de 24 H. las longitudes de las fibras Bi-A y Bi-B fueron de 4 y 8 cm respectivamente. Con una potencia de bombeo a 750 nm de $P_p = 2.1 \text{ mW}$.

En la figura 4.18, se muestra la disminución de la señal de retro-esparcimiento en la longitud de onda de bombeo (con respecto al valor obtenido en las fibras antes del tratamiento térmico): es más grande en la fibra Bi-A en comparación con la fibra Bi-B. Este comportamiento está de acuerdo con la característica mencionada anteriormente para la fibra Bi-A en la figura 4.13 y para la fibra Bi-B en la figura 4.6. Por lo tanto se concluye que la disminución de la pérdida por esparcimiento debida al calentamiento es más fuerte en la fibra Bi-A debido a que presenta un dopaje más grande que la fibra Bi-B. Mientras que se observa una tendencia opuesta si se comparan las fibras en términos de absorción inducida. Aparentemente, ambos fenómenos están vinculados a una reestructuración del núcleo de las fibras, en los lugares donde están situados los dopantes de Bi.

Con la finalidad de dar soporte a esta última hipótesis formulada se realizó un análisis de Raman en las fibras dopadas con Bi.

4.6 Estudio Raman sobre las fibras Bi-A y Bi-B

El arreglo experimental empleado para el análisis de Raman sobre las fibras dopadas con Bi se describe en [3.2]. Solo es necesario tomar en cuenta que la longitud de onda de excitación en la referencia era de 514.5 nm correspondiente a un láser de argón y que la longitud de las muestras en cuestión fueron de 20...30 cm. De esta forma, regresando a nuestro análisis, los espectros presentados en color negro y gris en la figura 4.19 se midieron con las muestras en estado “virgen”, es decir, antes del tratamiento térmico y a temperatura ambiente después del recocido. Todos los espectros mostrados en la figura 4.19 se obtuvieron después de la normalización del experimento original en el máximo localizado a $\approx 450 \dots 500 \text{ cm}^{-1}$, con que se puede realizar una comparación directa de los resultados.

En la figura 4.19, se observan cambios muy notables en las señales Raman de esparcimiento dentro de la gama espectral de $30 \dots 220 \text{ cm}^{-1}$, la cual es la región

espectral donde se presentan las características más relevantes para las fibras de sílice dopadas con Bi [4.8 - 4.11]. El crecimiento de las componentes Raman en éste intervalo después del recocido en ambas fibras significa una perturbación grave (reestructuración) de la red local del núcleo de vidrio enriquecido con Bi.

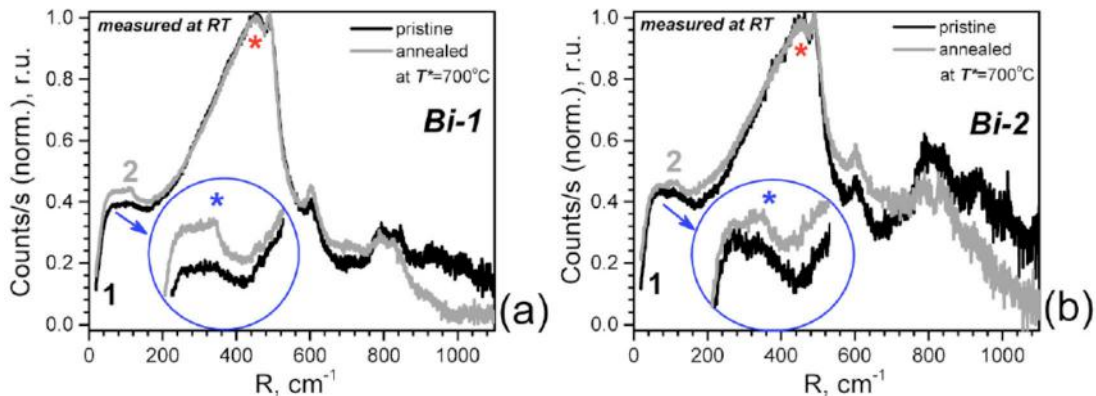


Figura 4.19 Espectro Raman de (a) las fibras Bi-A y (b) Bi-B, obtenidas antes del tratamiento térmico (curva negra) y después del recocido a $T^* = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (curva gris). Dentro de las figuras se muestra una ampliación del espectro en el rango de $30\text{...}220\text{ cm}^{-1}$.

Un tipo de cambio que sufren las sub-redes del núcleo de vidrio enriquecido con Bi, no pueden determinarse de forma fiable a partir de estos resultados. No obstante, se puede proponer que los complejos de valencias bajas fueron creados de forma excesiva, en comparación con el estado antes del tratamiento térmico, como resultado del recocido a altas temperaturas. Entre las formas de Bi de valencias bajas, los centros intersticiales de Bi_0 , Bi^- y Bi_2^- , o centros deficientes de oxígeno $=Bi...Bi=$ y $=Bi...Si\equiv$ deben ser propuestos en todos los generadores de señales Raman dentro de la zona espectral (figura 4.19). El incremento de la magnitud de la señal Raman en el rango de $30\text{...}220\text{ cm}^{-1}$ detectada para las fibras Bi-A y Bi-B, son un argumento a favor de la idea de que los centros activos de Bi extra en la fluorescencia se “generan” durante el calentamiento y/o después del recocido a altas temperaturas. Con lo cual, la hipótesis es muy razonable, ya que se correlaciona con las observaciones experimentales realizadas durante el análisis de los cambios en las propiedades de absorción en la fibra Bi-B en función de la temperatura, es decir, con el crecimiento de las bandas de absorción de resonancia

en el NIR (1.15 μm), surgidos después del tratamiento a altas temperaturas de las fibras.

Otra característica que puede ser analizada con los espectros Raman de la figura 4.19, que muestran un decremento global de la magnitud, como resultado de la hibridación. Podemos proponer que esta característica está relacionada con la disminución de la señal de dispersión a 750 nm, medida con la “geometría hacia atrás”, cuando se comparan los estados antes del tratamiento térmico y después del recocido en las fibras Bi-A y Bi-B.

Hipótesis sobre los mecanismos físicos detrás de los efectos inducidos térmicamente en las fibras dopadas con Bi.

En primer lugar, por medio del análisis EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) nos damos cuenta que existe una separación de fases en el núcleo de vidrio, ocasionando un esparcimiento abundante en agrupaciones de Bi (algunos de tamaño nm). Es posible proponer que las agrupaciones ricas en Bi son una clase de vidrio binario $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con un contenido relativamente alto de Bi_2O_3 en la fase dentro del vidrio, débilmente dopado con Bi. Por otra parte, dado que el análisis de las preformas con ED ha demostrado una ausencia de cristalinidad en sus núcleos, la presencia de agrupaciones ricas con Bi como $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ó Bi_2SiO_5 era muy improbable en la etapa de las preformas. Por otra parte, aunque el análisis final con EDX en las fibras Bi-A y Bi-B fue incapaz de resolver dicha separación de fases después de obtener las fibras de las preformas, la presencia de nano (o sub-nano) reestructuraciones del núcleo de vidrio. La presencia de abundantes agrupaciones de Bi en las fibras puede ser, de un lado, una de las causas de los efectos inducidos térmicamente en las fibras, y por otro lado, un factor que explica las diferencias en las apariencias de estos efectos en nuestro caso y en el caso de la ref. [4.12].

Una explicación del principal hallazgo de este estudio es la “generación” de centros activos de Bi extras, como resultado del tratamiento térmico a altas temperaturas. A su vez, una causa general de la producción de centros activos de Bi extras, en las fibras a temperaturas altas puede ser la reacción de tipo reducción $Bi^{3+} \rightarrow Bi^{2+} \rightarrow Bi^+ \rightarrow Bi^0$ al incrementar la temperatura, lo cual se encuentra bien documentado para vidrios binario de bismuto-silicato y para vidrios de aluminio-silicato dopados con Bi [4.12 - 4.14].

Además, la presencia (en la mayoría de las dependencias experimentales reportadas anteriormente para las fibras Bi-A y Bi-B) de la etapa que surge a partir de las temperaturas superiores a los 550 °C, en la que todos los cambios sufridos por las fibras son muy drásticas, merece un comentario final. El punto clave en este sentido puede ser la presencia de agrupaciones de $SiO_2 - Bi_2O_3$ en las fibras “vírgenes”. Según los datos encontrados en la literatura [4.15 - 4.16]. La reacción de disociación $2Bi_2O_3 \rightarrow 4Bi + 3O_2$ se inicia con el calentamiento de una muestra de vidrio dopado con Bi_2O_3 con temperatura desde los 550 °C hasta los 700 °C. El resultado de esto puede ser la liberación efectiva de átomos de Bi y la aceleración de la movilidad de los átomos “O” en el vidrio anfitrión, a temperaturas superiores a los 500 °C. La reacción de disociación mencionada concretiza el significado de la secuencia de reducción mencionada anteriormente ($Bi^{3+} \rightarrow Bi^{2+} \rightarrow Bi^+ \rightarrow Bi^0$), capaz de producir centros activos de Bi adicionales para altas temperaturas. De esta forma la presencia de la etapa “2” en la mayoría de las dependencias reportadas anteriormente, que se “enciende” una vez que la temperatura supera los 550 °C, se hace comprensible. Por otro lado, la reestructuración del núcleo de vidrio de las fibras Bi-A y Bi-B en las zonas enriquecidas con $SiO_2 - Bi_2O_3$ puede tener otras consecuencias de la disociación. Una de ellas es la “homogeneización” del núcleo de vidrio debido a grupos de desvanecimiento Bi_2O_3 , con un resultado probable de generar una disminución de la pérdida por esparcimiento (figura 4.18).

La diferencia en la susceptibilidad al tratamiento térmico en las fibras Bi-A y Bi-B, es decir, los efectos inducidos a la temperatura en nuestras fibras dopadas

con Bi, no están claros en este momento. Sólo se puede proponer con respecto a esta observación es que con un dopaje de Bi muy bajo, se tiene un potencial del núcleo de vidrio para el aprovisionamiento de los defectos generados durante el calentamiento, necesaria para la creación de centros activos de Bi fluorescentes, es limitado, lo cual llevaría, en las condiciones de un alto contenido inicial de centros activos de Bi, al empobrecimiento de la efectividad de la reacción de disociación $2Bi_2O_3 \rightarrow 4Bi + 3O_2$ e incluso el inicio de una posible reacción inversa. Otra cosa que es necesario comentar en este sentido es que, como era de esperar, a una alta concentración de Bi se puede formar una mayor cantidad de grupos de Bi en el núcleo del vidrio, lo cual puede provocar un efecto menos pronunciado sobre la mejora de la absorción de la fibra, lo cual no es un efecto deseable.

Bibliografía

[4.1] Dianov, E. M. (2008). Bi-doped optical fibers: a new active medium for NIR lasers and amplifiers. *International Society for Optics and Photonics*. (pp. 68900H-68900H).

[4.2] Bufetov, I. A., & Dianov, E. M. (2009). Bi-doped fiber lasers. *Laser Physics Letters*, 6(7), 487.

[4.3] Razdobreev, I., Bigot, L., Pureur, V., Favre, A., Bouwmans, G., & Douay, M. (2007). Efficient all-fiber bismuth-doped laser. *Applied physics letters*, 90(3), 031103.

[4.4] Kalita, M. P., Yoo, S., & Sahu, J. (2008). Bismuth doped fiber laser and study of unsaturable loss and pump induced absorption in laser performance. *Optics Express*, 16(25), 21032-21038.

[4.5] Truong, V. G., Bigot, L., Lerouge, A., Douay, M., & Razdobreev, I. (2008). Study of thermal stability and luminescence quenching properties of bismuth-doped silicate glasses for fiber laser applications. *Applied Physics Letters*, 92(4), 041908.

[4.6] Dianov, E. M., Firstov, S. V., Alyshev, S. V., Riumkin, K. E., Shubin, A. V., Khopin, V. F., Mel'kumov, M. A., et. al. (2014). A new bismuth-doped fibre laser, emitting in the range 1625–1775 nm. *Quantum Electronics*, 44(6), 503.

[4.7] Bufetov, I. A., Melkumov, M. A., Firstov, S. V., Riumkin, K. E., Shubin, A. V., Khopin, V. F., Dianov, E. M., et. al. (2014). Bi-doped optical fibers and fiber lasers. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 20(5), 111-125.

- [4.8] Sokolov, V. O., Plotnichenko, V. G., Koltashev, V. V., & Dianov, E. M. (2009). Centres of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(9), 095410.
- [4.9] Sokolov, V. O., Plotnichenko, V. G., & Dianov, E. M. (2015). Origin of near-IR luminescence in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses: first-principle study. *Optical Materials Express*, 5(1), 163-168.
- [4.10] Sokolov, V. O., Plotnichenko, V. G. E., & Dianov, E. M. (2011). Interstitial BiO molecule as a broadband IR luminescence centre in bismuth-doped silica glass. *Quantum Electronics*, 41(12), 1080-1082.
- [4.11] Dult, M., Kundu, R. S., Berwal, N., Punia, R., & Kishore, N. (2015). Manganese modified structural and optical properties of bismuth silicate glasses. *Journal of Molecular Structure*, 1089, 32-37.
- [4.12] Dvoretzky, D. A., Bufetov, I. A., Khopin, V. F., Guryanov, A. N., Denisov, L. K., & Dianov, E. M. (2013). Optical properties of the bismuth-doped aluminosilicate fiber within the temperature range 300-1500K. *Proc. ICONO/LAT, Moscow, Russia*, 18-22.
- [4.13] Xu, B., Zhou, S., Guan, M., Tan, D., Teng, Y., Zhou, J., Qiu, J., et. al. (2011). Unusual luminescence quenching and reviving behavior of Bi-doped germanate glasses. *Optics express*, 19(23), 23436-23443.
- [4.14] Dianov, E. M. (2015). Nature of Bi-related near IR active centers in glasses: state of the art and first reliable results. *Laser Physics Letters*, 12(9), 095106.
- [4.15] Lesher, C. E. (2010). Self-diffusion in silicate melts: theory, observations and applications to magmatic systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 269-309.

[4.16] Stolyarova, V. L., Shilov, A. L., Lopatin, S. I., & Shugurov, S. M. (2014). High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi₂O₃. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(7), 801-810.

Conclusiones

Durante el desarrollo del presente proyecto de tesis doctoral, se estudiaron las propiedades de fluorescencia y absorción que ofrecen las fibras de itrio-aluminio-sílice dopadas fuertemente con Bi a bajas potencias de excitación a 750 nm, con el objetivo de realizar detección de temperatura en un rango de 25 °C...500°C y su posible aplicación en el desarrollo de dispositivos como láseres y amplificadores, aprovechando las transformaciones irreversibles que sufren las fibras dopadas con Bi cuando se exponen a temperaturas por encima de los 550 °C, fijando como límite práctico una temperatura de 700 °C. Las fibras denominadas Bi-A y Bi-B, fueron fabricadas mediante el método de modificación química por deposición de vapor (MCVD) en conjunción con la técnica de dopaje por solución (SD), con diferentes concentraciones de Bi como dopante.

El tener una alta concentración de Bi en las fibras, genera una alta concentración de centros activos fluorescentes, permitiendo el uso de piezas con longitudes muy cortas de 2...4 cm en el caso de la detección de temperatura y de 2...6 cm en el caso en el que las temperaturas superan los 550 °C. De tal forma que el análisis de las fibras Bi-A y Bi-B se dividió en dos principales casos. El primero realizando las mediciones variando la temperatura en un rango de 25° a 500 °C, en el cual se observan incrementos en las bandas de absorción características de las fibras dopadas con Bi, así como un incremento en la fluorescencia en función del incremento de la temperatura, en este caso los cambios debidos al incremento de la temperatura muestran una tendencia de aumento muy estable y reversible, es decir, el efecto de incremento regresa a su estado inicial, una vez que la temperatura en la fibra dopada con Bi baja hasta la temperatura ambiente. Por otro lado, se tiene el segundo caso, en el cual se observó que al incrementar la temperatura más allá de los 550 °C los incrementos en la fluorescencia y absorción de las fibras aumenta de forma drástica, en comparación con el primer caso, modificando las propiedades físicas y ópticas de las muestras de forma permanente, es decir, una vez que se

completa el ciclo de calentamiento/recocido/enfriamiento/relajación térmica, la tendencia de aumento de estos parámetros se mantiene, continuando sin variación en el caso en el que las fibras se someten a un segundo procedimiento de calentamiento.

De esta forma para el primer caso de estudio, se encontró que al aplicar la técnica de detección de la intensidad de la fluorescencia, por el hecho del incremento de la intensidad de la fluorescencia en el NIR al incrementar la temperatura, la intensidad efectivamente aumenta pero también se satura, donde la tendencia de la saturación en relación el incremento de la temperatura muestra diferencias cuantitativas entre las fibras Bi-A y Bi-B, debido a los diferentes niveles de dopaje entre ella.

Por otro lado, se determinó que la forma más precisa para la detección de temperaturas utilizando la fluorescencia de los centros activos de Bi, fue utilizando las técnicas de medición de la fluorescencia en el dominio del tiempo y en el dominio de la frecuencia, complementados por un modelo teórico adecuado.

En la aplicación de la técnica de medición de la fluorescencia en el dominio de la frecuencia, se determinó que para realizar la medición del tiempo de vida de la fluorescencia, es necesario considerar los efectos de saturación y conversión ascendente homogénea, en este caso, el decaimiento de la fluorescencia no obedece la ley exponencial, por lo que se desarrollaron fórmulas analíticas que permiten de manera fácil determinar el tiempo de vida de la fluorescencia real, “libre” de la contribución del efecto de conversión ascendente homogénea. Como resultado de esto, se demostró que el tiempo de vida de la fluorescencia es independiente de la concentración de los centros activos de Bi, lo cual es importante para la aplicación en sensores de temperatura.

Para la técnica de la medición de la fluorescencia en el dominio del tiempo, se presentó un enfoque original para determinar el tiempo de vida de la

fluorescencia. En particular, se demostró que, en el caso de la modulación sinusoidal del bombeo, el valor de desplazamiento de fase (o retraso) entre las señales de referencia y de fluorescencia depende tanto de la vida de fluorescencia y de la frecuencia de modulación así como del valor de la conversión ascendente homogénea.

Por otro lado, en el segundo caso de análisis se encontró que al calentar las fibras por encima del umbral de temperatura a los 500 °C...550 °C, se encuentra un aumento drástico en la absorción en todas las bandas relacionadas con los centros activos de Bi y fluorescencia en el NIR. Por otro lado, la fluorescencia se debilita rápidamente a medida con el calentamiento de las fibras.

Además, se encontró que después del recocido a altas temperaturas (a temperaturas superiores a los 500...550 °C), las fibras presentan una gran mejoría en la absorción y la fluorescencia en el NIR.

Así mismo, los parámetros microscópicos de las fibras, tales como el tiempo de vida y la potencia de saturación sufren cambios considerables durante el proceso de calentamiento, pero se mantienen casi invariantes después del recocido.

Por último, vale la pena mencionar que la fluorescencia extra en el NIR cuando las fibras se calientan a temperaturas superiores a los 550 °C, se generan como resultado de los recocidos a altas temperaturas, lo cual se comprobó realizando un análisis Raman.

TRABAJO A FUTURO

Los esquemas de sensores láser de fibra óptica dopada con erbio y los resultados mostrados en este trabajo constituyen nuevas ideas que se pueden tomar en cuenta para ser mejorados y establecer un trabajo conjunto con el departamento de fibras ópticas del CIO, A.C.

Principalmente el uso de la dinámica no lineal en un láser de fibra óptica dopada con erbio con modulación de bombeo para el monitoreo de pérdidas en la cavidad puede ser tomado como base para su implementación con los sensores desarrollados en el departamento de fibras ópticas del CIO, A.C. El atenuador de fibra óptica incorporado entre el multiplexor y la rejilla de Bragg, en el arreglo de la figura 4.1, puede ser sustituido por un taper para medir directamente la concentración de hidrógeno en condiciones reales, y no simuladas como se realizaron haciendo uso del atenuador variable. Las variaciones de pérdidas permitidas por este elemento sensor se encontrarían exactamente en el rango de los 0 - 14 dB. Los resultados obtenidos contrastarían perfectamente con los ya publicados y nos permitirían escalar para generar nuevas propuestas en la medición y detección de concentraciones de hidrógeno.

Los mismos esquemas presentados en el presente documento nos podrían llevar al monitoreo de diferentes variables, como lo pudieran ser: concentraciones de gases, concentraciones de solutos, frecuencias acústicas, índices de refracción, etc.

Así mismo, es claro que la investigación de aplicaciones basadas en fibras ópticas dopadas con Bi, aprovechando las características ópticas que presentan tiene muchas posibilidades de trabajo, midiendo todo tipo de variables físicas, en medicina, en telecomunicaciones etc.

LISTA DE PUBLICACIONES

[1] Ramirez-Granados, D., Barmenkov, Y., Kir'yanov, A., Aboites, V., Paul, M., Halder, A., ... & Bhadra, S. (2015). The use of yttria-alumino-silicate bismuth doped fibers for temperature sensing. *Photonics Journal, IEEE*, 7(4), 1-12.

[2] Ramirez-Granados, D., Kir'yanov, A. V., Barmenkov, Y. O., Halder, A., Das, S., Dhar, A., ... & Plotnichenko, V. G. (2016). Effects of elevating temperature and high-temperature annealing upon state-of-the-art of yttria-alumino-silicate fibers doped with Bismuth. *Optical Materials Express*, 6(2), 486-508.

[3] Vázquez, G. V., Ramírez, D., Márquez, H., Flores-Romero, E., Rickards, J., & Trejo-Luna, R. (2012). Waveguiding properties in Yb: YAG crystals implanted with protons and carbon ions. *Applied optics*, 51(22), 5573-5578.