



Propiedades de laseo y fluorescencia en vidrios de fosfato activados con tierras raras y nanopartículas de plata.



COMO REQUERIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Asesor: Dra. Ma. Alejandrina Martínez Gámez

Estudiante: M. en C. Miguel Ángel Vallejo Hernández

Octubre de 2014

León, Guanajuato,

México

Dedicado a:

**Mi esposa Edith Gabriela Urtiz García y mi hija Elisa Gabrielle Vallejo
Urtiz.**

**Mis padres Jose de Jesús Vallejo Acosta y Ma. Guadalupe Hernández
Ramírez.**

Agradecimientos

Agradezco ampliamente a mi asesora Dra. Alejandrina Martínez Gámez y al Dr. Jose Luis Lucio por su apoyo, ideas y paciencia brindada durante el desarrollo de la tesis y los artículos.

A todas las autoridades y personal del CIO por haberme abierto sus puertas. A la Dirección de Formación Académica, en especial al Dr. Luis Armando Díaz Torres y a todos los maestros que fueron parte de mi formación académica.

A mis compañeros y amigos que me han acompañado durante todos estos años. A CONACYT por la beca, otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al Dr. Alejandro Martínez, al Dr. Juan Luis Pichardo y al Dr. Barmenkov Yury por sus comentarios y correcciones hechas para la realización de este trabajo de tesis.

Resumen

El objetivo de esta tesis fue la fabricación y caracterización espectroscópica de vidrios de fosfato activados con iguales concentraciones de iones de tierras raras y diferentes concentraciones de nanopartículas de plata (SNP), para un mejor análisis se dividió el trabajo en dos partes:

- a) Vidrios de fosfato con iones de Iterbio (Yb^{3+}) y SNP.
- b) Vidrios de fosfato con iones de Iterbio (Yb^{3+}), Holmio (Ho^{3+}) y SNP.

Para efectuar la caracterización se midieron los siguientes parámetros: Absorción, Emisión y Tiempo de decaimiento. Se estudiaron las muestras con microscopia electrónica de barrido (en el caso de Yb^{3+} -SNP) y con microscopia de transmisión electrónica (en el caso de Yb^{3+} - Ho^{3+} -SNP). Con los parámetros anteriormente nombrados (Absorción, Emisión y Tiempo de decaimiento) se calcularon las secciones eficaces de absorción (σ_{abs}), emisión (σ_{em}) y la intensidad de bombeo de saturación (I_{sat}) en el caso de Yb^{3+} -SNP.

Se encontró un aumento en cada uno de los parámetros nombrados en el párrafo anterior (Excepto la intensidad de saturación, el cual disminuyó, lo cual es bueno porque el material empieza a lasear con menos potencia), y se demostró que dicho aumento es debido al incremento de las nanopartículas de plata en las muestras.

Figuras

Figura 1.1 Muestra los tipos de arreglos moleculares de un material solido cristalino y un amorfo.

Figura 1.2. Tabla periódica de los elementos químicos.

Figura 1.3. Muestra un diagrama de la forma tridimensional del tetraedro formado por el fosforo con el oxígeno.

Figura 1.4. Representación esquemática de las transiciones que tiene lugar en el proceso de emisión inducida en un láser de cuatro niveles energéticos.

Figura 2.1. Micrografía de la muestra C obtenida por medio de Microscopia electrónica de barrido (SEM) (El vidrio de fosfato dopado con Yb^{3+} y que contiene 10% SNP y calentada a 400°C durante una hora).

Figura 2.2. Espectro correspondiente al área marcada en la Fig. 1, de la muestra C obtenida por medio de Microscopia electrónica de barrido (SEM) (El vidrio de fosfato dopado con Yb^{3+} y que contiene 10% SNP y calentada a 400°C durante una hora).

Figura 2.3. Espectro de absorción de las muestras A (muestra libre de SNP), B (muestra con 4% de SNP), y C (muestra con 10% de SNP), (descrito en la tabla 1), los espectros fueron tomados a temperatura ambiente. El recuadro amplificado corresponde a aumento de la absorción del Yb^{3+} en esa área.

Figura 2.4. Espectro de emisión de los vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} y que contienen SNP (muestras A, B y C descritas en la Tabla 1) con un bombeo a 916 nm.

Figura 2.5 Sección transversal de absorción (σ_{abs}) de las muestras A, B y C. La línea negra solida representa A σ_{abs} , las líneas pequeñas representan B σ_{abs} , y los puntos representan C σ_{abs} .

Figura 2.6. Sección transversal de emisión (σ_{em}) de las muestras A, B y C. La línea negra sólida representan A σ_{em} , las líneas pequeñas representan B σ_{em} , y los puntos representan C σ_{em} .

Figura 2.7. Intensidad de saturación de bombeo de las muestras A, B y C, en función del incremento de SNP.

Figura 3.1. Micrografía (TEM) de la muestra C, la tabla debajo de la figura muestra el análisis de los elementos de la muestra.

Figura 3.2. Espectros de absorción de las muestras A (línea discontinua), B (línea discontinua corta) y C (línea continua); el recuadro muestra un acercamiento (350 nm - 600 nm).

Figura 3.3. Diagrama de niveles de energías mostrando las transiciones de Yb^{3+} / Ho^{3+} / SNP en vidrios de fosfato que contienen nanopartículas de plata.

Figura 3.4(a). Espectros de emisión, alrededor de 1 μm , de las muestras A, B, y C con un bombeo a $\lambda = 406$ nm (60 mW).

Figura 3.4(b). Espectros de emisión del VIS y cercano IR de las muestras A, B, y C, con un bombeo a $\lambda = 916$ nm (200 mW).

Figura 3.5 (a). Espectros de absorción (línea discontinua) y emisión (línea continua) normalizados de la muestra A con un bombeo a 916 nm.

Figura 3.5 (b) Espectros de absorción (línea discontinua) y emisión (línea continua) normalizados de la muestra C con un bombeo a 916 nm.

Figura 3.6. Espectros de emisión de las muestras B (línea discontinua 1) y D (línea continua 2) en la región 1 μm .

Figura 3.7. Espectros de emisión de las muestras A, B, C y con un bombeo a $\lambda = 916$ nm (200 mW) en la región de 2 μm .

Tablas

Tabla I.I: Muestra los números atómicos, nombres y símbolos de las 15 principales tierras raras con estado de ionización $3+$, así como la nomenclatura de sus configuraciones electrónicas de las mismas.

Tabla II.I: Concentración de RE y SN en las muestras (wt. %).

Tabla II.II: Tiempo de vida de la fluorescencia en las muestras de fosfato activadas con Yb^{3+} y que contienen SNP hechas a $\sim 1\mu\text{m}$.

Tabla II.III. Secciones transversales de absorción y emisión a 975nm obtenidas de vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} y que contienen SNP.

Tabla II.IV: Comparación de la intensidad de saturación de bombeo (I_{sat}) de las muestras de vidrio de fosfato activadas con Yb^{3+} y que contienen SNP.

Tabla III.I: Composición de las muestras. Cantidades en wt.%.

Tabla III.II. Composición de los elementos químicos arrojada por el análisis de la muestra C en el TEM.

Tabla III.III: Picos de absorción de las muestras A y C en el visible y en el cercano IR y sus transiciones asociadas.

Tabla III.IV: Tiempos de vida de la fluorescencia del Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) obtenidos en la región de $1\text{-}\mu\text{m}$ para las muestras A, B, y C.

Apéndice Tabla I: Detalle de los cálculos del ANOVA.

Índice

Agradecimientos.....	4
Resumen.....	5
Figuras.....	6
Tablas.....	8
Índice.....	9

Capítulo I

Introducción.....	11
1.0.- Preámbulo general.....	11
1.1.- Materiales amorfos.....	14
1.2.-Tierras raras.....	17
1.3.-Efecto laser.....	19
1.4.-Plasmon.....	22
1.5.-Referencias.....	23

Capítulo II

Vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} que contienen nano- partículas de plata.....	27
2.1 Introducción.....	27
2.2 Fabricación.....	29
2.3 Resultados y Discusión.....	32
2.4 Conclusión.....	40

2.5 Referencias.....	42
-----------------------------	-----------

Capítulo III

Vidrios de fosfato activados con Yb³⁺-Ho³⁺ y que contienen nanopartículas de plata.....	45
--	-----------

3.1 Introducción.....	45
------------------------------	-----------

3.2 Fabricación.....	49
-----------------------------	-----------

3.3 Resultados y Discusión.....	54
--	-----------

3.4 Conclusión.....	66
----------------------------	-----------

3.5 Referencias.....	68
-----------------------------	-----------

Capítulo IV

4.1 Conclusiones.....	71
------------------------------	-----------

Apéndice.....	73
----------------------	-----------

Capítulo I

Introducción

1.0 Preámbulo General

Es interesante citar a Sir George Thomson, premio Nobel de Física en 1937, que denominó al siglo anterior como la Edad de los Materiales en clara alusión a la denominación habitual de los periodos de la historia del hombre: Edad de Piedra, Edad de bronce y Edad de Hierro, que hace mención a los materiales característicos utilizados en estas épocas en la que la humanidad comienza a desarrollarse¹. Dentro de este desarrollo podemos encontrar materiales avanzados o materiales ópticos que han sido mejorados notablemente²⁻⁴.

Los materiales avanzados son materiales que el hombre ha comenzado a utilizar en los últimos 35 años y que ha provocado una auténtica revolución no solo industrial, también en la vida cotidiana dando lugar a una sensible mejora en lo que se ha denominado mayor eficiencia en los mismos¹, por ejemplo en el diseño y fabricación de estos materiales avanzados u ópticos, en esos términos las tierras raras han desempeñado un papel fundamental²⁻⁸.

El estudio de vidrios activados con tierras raras ha sido de gran interés e importancia a lo largo de las últimas décadas. Pero el estudio de vidrios de fosfato activados con tierras raras que contienen nanopartículas metálicas es aún más reciente⁹⁻¹¹, debido al interés por comprender los diversos fenómenos fundamentales que ocurren a nivel atómico y molecular, así como su posible incursión en diferentes implicaciones tecnológicas (Materiales laser¹⁰⁻¹¹, medición de índices de refracción de materiales muy delgados¹² y nanoantenas¹³ entre otros), en esta tesis se hace un estudio de este sistema.

El principal objetivo de los diferentes trabajos de investigación donde estudian este tipo de sistema (matriz dopada con tierra rara y que contienen nanopartículas de metal), es entender qué tipo de fenómeno de transferencia de energía sucede en presencia de las nanopartículas metálicas, y por lo tanto qué rol juegan las mismas en el mejoramiento de los materiales.

Materiales laser¹⁰⁻¹¹, medición de índices de refracción de materiales muy delgados¹² y nanoantenas¹³ entre otros.

En este trabajo de tesis se realizó la fabricación de muestras de vidrio de fosfato activadas con Ho^{3+} e Yb^{3+} que contienen nanopartículas de plata, posteriormente se realizó un estudio espectroscópico en el cual se realizaron las mediciones de absorción, emisión, tiempo de decaimiento, así como un estudio de la formación de las nanopartículas de plata (

SNP) por medio de microscopia de transmisión electrónica (TEM), y microscopia de barrido electrónico (SEM), finalmente se muestra que es el efecto plasmón y la explicación del mismo.

En el capítulo II, se enfoca en el sistema: Vidrio de fosfato activado con Yb^{3+} que contienen SNP, desde el por qué se decidió utilizar solo Yb^{3+} , también se habla del método de fabricación de las muestras, y se presentan los resultados de los procesos de caracterización que se realizaron, como SEM, absorción, emisión, tiempo de vida, y se discuten los resultados para analizar el efecto que proporcionan las nanopartículas de plata.

En el capítulo III, se enfoca en el sistema: Vidrio de fosfato activado con Yb^{3+} - Ho^{3+} y que contiene SNP, desde el por qué se decidió utilizar vidrio de fosfato a diferencia de otras matrices o el por qué de la unión Yb^{3+} - Ho^{3+} , en este capítulo también se especifica cómo se fabricaron las muestras, y se presentan los resultados de los procesos de caracterización que se realizaron como TEM, absorción, emisión, tiempo de vida, y se discuten los resultados para analizar el efecto que proporcionan las nanopartículas de plata, finalmente para verificar los resultados del tiempo de decaimiento y descartar que no son el mismo tiempo debido a los errores, se realizó un estudio ANOVA (ver apéndice página 73).

Finalmente en el capítulo IV se enumeran las conclusiones obtenidas de los estudios efectuados en esta tesis.

Al final de la tesis se presenta un apéndice que muestra claramente todos los cálculos de ANOVA que se realizaron con los tiempos de decaimiento del capítulo III.

1.1 Materiales amorfos (vidrios).

En este segmento daré una breve reseña de los materiales utilizados en este trabajo y los diferentes fenómenos físicos que pueden aparecer en ellos. Sin embargo para poder hablar del vidrio tenemos que comprender primero cómo los materiales en el estado sólido se clasifican en: cristalinos, semicristalinos y amorfos, en los cristalinos los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos, formando estructuras tridimensionales y periódicas. Los materiales semicristalinos están constituidos con regiones que tienen arreglos ordenados y partes en los cuales no están ordenados o tienen otro tipo de arreglo. En los amorfos no existe un arreglo periódico en este caso encontramos a los vidrios^{14,15}.

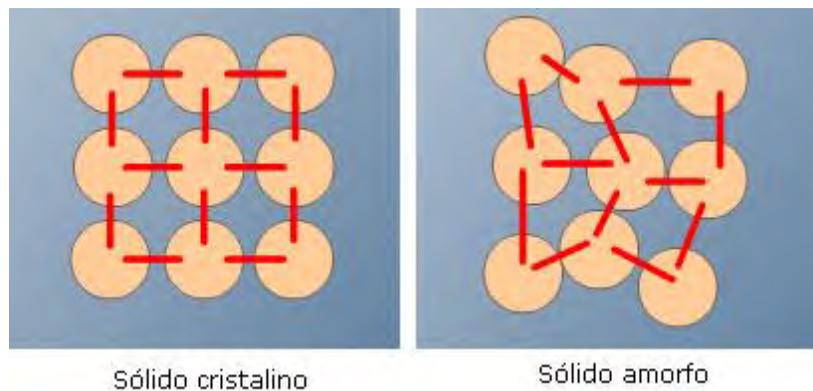


Figura 1.1. Muestra los tipos de arreglos moleculares de un material sólido cristalino y un amorfo.

Desde el punto de vista estructural los sólidos amorfos están constituidos por redes tridimensionales no periódicas (por ejemplo vidrio), moléculas individuales de cadena larga (por ejemplo polímeros naturales y plásticos), u ordenaciones intermedias entre estos dos casos (por ejemplo cristales líquidos). La estructura amorfa carece de orden a largo alcance, es decir superior al tamaño de las moléculas o unidades repetitivas. Se asignó el término de amorfo a esta estructura antes de que la técnica de difracción de rayos X mostrara que sí existe un ordenamiento, pero este es de corto alcance ^{15, 16}. Por lo tanto el vidrio es un estado intermedio entre un sólido cristalino y un líquido.

Los elementos químicos más importantes con los que se pueden formar vidrio, son no-metales que se encuentran en los grupos IIIA (Boro (B)), IVA (Silicio (Si)), Germanio (Ge) y VA (Fósforo (P)) de la tabla periódica³ (ver figura 1.2), los cuales combinados con oxígeno forman vidrios oxidados. Los elementos químicos son muy importantes en la formación de los vidrios, porque de ellos depende la forma tridimensional de la red de trabajo con el oxígeno, formando enlaces covalentes dando como resultado las propiedades características de los vidrios.

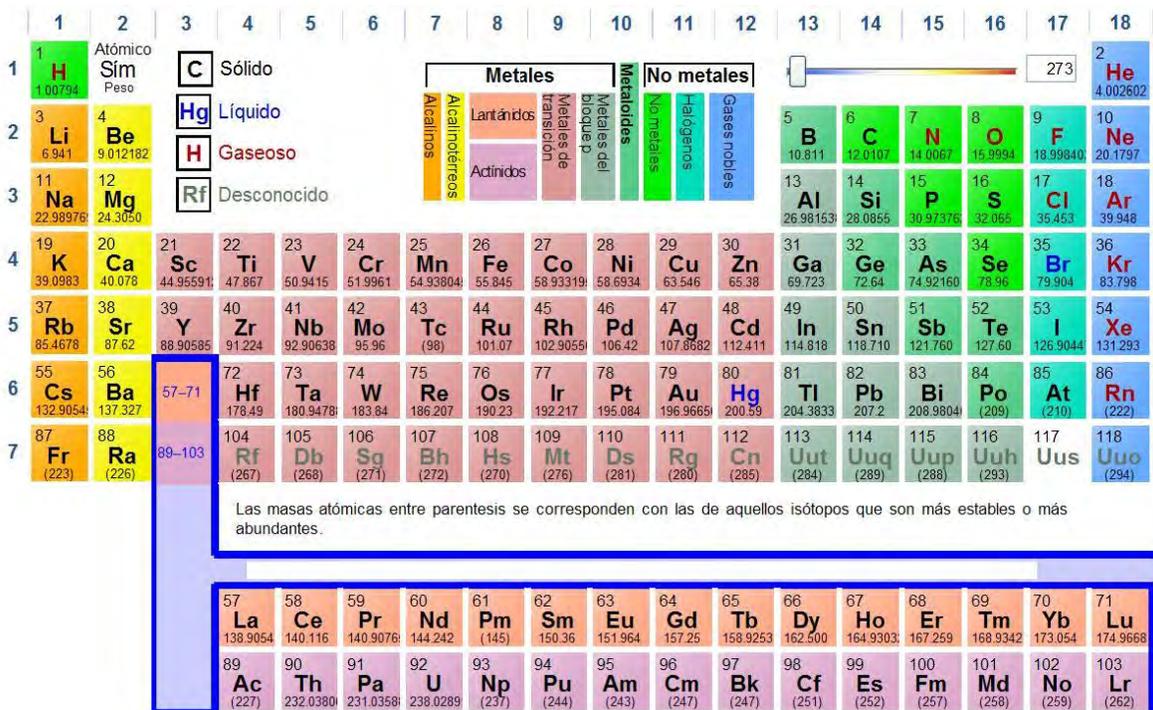


Figura 1.2. Tabla periódica de los elementos químicos¹⁷.

Específicamente en nuestro caso utilizaremos vidrio de fosfato, dicho vidrio está basado en un sistema de forma tetraedral, el cual está constituido por cuatro átomos de oxígeno y un átomo de fosfato como se muestra en la figura 1.3 ¹⁶:

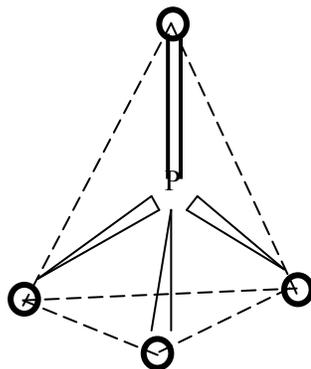


Figura 1.3. Muestra un diagrama de la forma tridimensional del tetraedro formado por el fosforo con el oxígeno.

1.2 Tierras raras.

Uno de los fenómenos que comúnmente se buscan tener cuando se trabaja con matrices de vidrio es la luminiscencia: dicho nombre es dado, generalmente, a la emisión de la luz por un material como consecuencia de su absorción de energía. Para un tiempo de decaimiento mucho más largo, el proceso es conocido como fosforescencia. Este proceso puede continuar un largo lapso de tiempo después de que la fuente de excitación es removida.

Los materiales fotoluminiscentes generalmente requieren de una estructura cristalina o amorfa llamada matriz, la cual es activada con una pequeña cantidad de un activador (algún ion de tierra rara), y algunas veces se adhiere un segundo activador que actúa como sensitizador (otro ion de tierra rara).

Las tierras raras son metales blandos de color gris con brillo intenso y buenos conductores eléctricos, las cuales están constituidas por un grupo de 17 elementos que se enmarcan en el grupo 3 de la Tabla periódica de los elementos químicos (ver figura 1.2), que poseen un comportamiento químico análogo, aunque sus propiedades físicas son muy diferentes están comprendidos entre el Lantano (La) con el número atómico 57 y el Lutecio (Lu) con el número atómico 71, junto con el elemento de número atómico 21 que es el Escandio (Sc) y el Itrio (Y) de número atómico 39. Las propiedades de las tierras raras están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La configuración que presentan es $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$ con la excepción de La, Gadolino (Gd) y Lu cuya configuración es

$[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$ en los que n toma los valores de 0, 7 y 14 que corresponden a las configuraciones de orbitales f vacías, semi llena y llena¹⁶ ver tabla I.I.

Tabla I.I: Muestra los números atómicos, nombres y símbolos de las 15 principales tierras raras con estado de ionización 3+, así como la nomenclatura de sus configuraciones electrónicas de las mismas.

Número atómico	Nombre y símbolo	Configuración electrónica	Referencia
57	Lantano, La	$[\text{Xe}]$	3
58	Cerio, Ce	$[\text{Xe}]4f^1$	3
59	Praseodimio, Pr	$[\text{Xe}]4f^2$	3
60	Neodimio, Nd	$[\text{Xe}]4f^3$	3
61	Promecio, Pm	$[\text{Xe}]4f^4$	3
62	Samario, Sm	$[\text{Xe}]4f^5$	3
63	Europio, Eu	$[\text{Xe}]4f^6$	3
64	Gadolinio, Gd	$[\text{Xe}]4f^7$	3
65	Terbio, Tb	$[\text{Xe}]4f^8$	3
66	Disproscio, Dy	$[\text{Xe}]4f^9$	3
67	Holmio, Ho	$[\text{Xe}]4f^{10}$	3
68	Erbio, Er	$[\text{Xe}]4f^{11}$	3
69	Tulio, Tm	$[\text{Xe}]4f^{12}$	3
70	Yterbio, Yb	$[\text{Xe}]4f^{13}$	3
71	Lutecio, Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}$	3

Una vez que se mostraron las diferencias de un vidrio y un cristal así como el proceso de la luminiscencia podemos ahora darnos cuenta el por qué los vidrios luminiscentes constituyeron la base para el desarrollo de los vidrios con propiedades de amplificación luminosa o vidrios láser. Un antecedente para entender el funcionamiento de los láseres, lo constituye el primer láser construido por Maiman (1927-2007)¹⁴ con un cristal de rubí, a partir del cual obtuvo una fuente luminosa con unas características especiales de alta intensidad, coherencia y monocromaticidad hasta entonces no conseguidas.

1.3 Efecto laser.

El efecto láser consiste en la emisión de una radiación luminosa amplificada inducida, provocada por una inversión de la población. A este estado se llega cuando por un exceso de ocupación del nivel superior de energía, éste se descarga por transiciones sucesivas a través de un nivel intermedio, en vez de hacerlo mediante una transición directa al nivel fundamental. En tal caso puede producirse una sobreocupación del nivel intermedio, si éste no se vacía por emisión de radiación luminosa. Ello dependerá de lo que dure la transición de un nivel a otro. Para que se produzca esa sobrepoblación es preciso, por una parte, que el tiempo de transición τ_3 , desde el nivel energético superior E_3 , denominado nivel de bombeo, al nivel E_2 , y por otra, que el tiempo de transición τ_1 , desde el nivel E_1 , al nivel fundamental, sean mucho más cortos que el tiempo τ_2 de la transición láser.

El proceso se inicia excitando el sistema con una fuente de bombeo exterior (energía de bombeo) que al ser absorbida, determina una elevación de su contenido energético hasta el nivel E_4 . La relajación se produce por una transición energética no radiativa desde el nivel E_4 al nivel E_3 , seguida de una emisión luminosa (emisión láser) entre los niveles E_3 y E_2 .

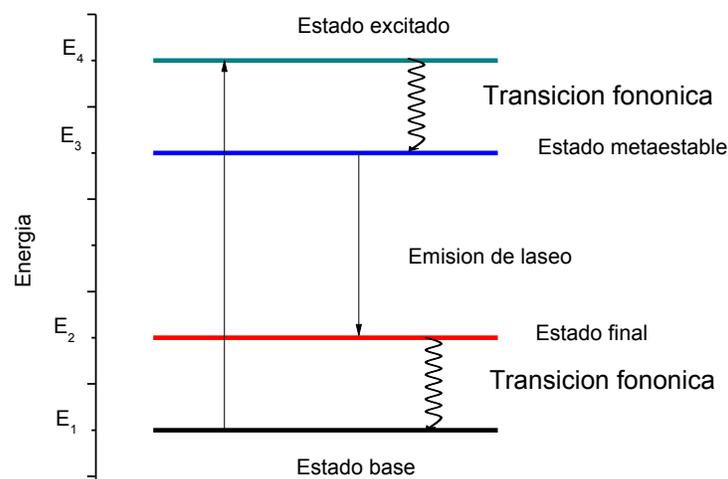


Figura 1.4. Representación esquemática de las transiciones que tiene lugar en el proceso de emisión inducida en un láser de cuatro niveles energéticos.

Debido a las características antes nombradas los sistemas vítreos ofrecen interesantes posibilidades como materiales láser, como lo muestran estos trabajos¹⁸⁻²⁵. En comparación con los cristales, los vidrios presentan la ventaja de poder ser preparados en condiciones económicas más favorables, con mayores dimensiones, mayor variedad de formas y mayor reproducibilidad. A ello hay que añadir su elevada transparencia en un

amplio intervalo espectral y la posibilidad de modificar sus propiedades físicas y su comportamiento de emisión mediante múltiples variaciones de composición. Además una matriz vítrea a diferencia de una cristalina ofrece una mayor diversidad de sitios en los que se pueden alojar los iones responsables de la emisión y que, al no poseer los vidrios una ordenación de largo alcance, las bandas de emisión presentan un mayor rango¹⁶. El rendimiento de un vidrio láser depende, por una parte, de las características del ion dopante y, por otra, de la naturaleza química de la matriz. El ion dopante debe de absorber con la mayor eficiencia la luz de la fuente de bombeo y transformarla en emisión láser. La matriz vítrea debe reunir una serie de características, tales como una rigurosa homogeneidad óptica (la cual se puede verificar por medio de pruebas de microscopia de barrido y transmisión); una elevada transmisión óptica a la longitud de onda deseada; ausencias de impurezas de iones de transición y de iones OH⁻ que presenten absorciones en el mismo intervalo espectral en el que tenga lugar la emisión; alta resistencia al choque térmico que garantice su estabilidad frente a los cambios de temperatura durante su utilización¹⁶.

Un sistema vítreo no solo puede alojar tierras raras para mejorar la eficiencia del mismo, ya que si las tierras raras junto con la matriz llegan a tener alguna deficiencia, esta puede ser abatida por medio de la ayuda de partículas de metales blandos, dichos estudios son muy prometedores ya que hacen que aumente la eficiencia de laseo de los vidrios. Esto es por medio de un efecto llamado resonancia superficial plasmonica (SPR) causado por las partículas metálicas agregadas en las matrices.

1.4 Plasmon.

En física, un plasmón es un cuanto de oscilación del plasma (esto es una cuasipartícula resultado de la cuantización de las oscilaciones del plasma) de la misma forma que un fotón o un fonón son cuantizaciones de ondas electromagnéticas y mecánicas, usualmente a frecuencias ópticas²⁶.

Recientemente se ha estudiado ampliamente la utilización de iones de metales nobles como oro y plata para activar matrices vítreas debido al desarrollo de aplicaciones en dispositivos ópticos funcionales²⁷⁻³¹, ya que las partículas metálicas producen el efecto plasmón. La resonancia de plasmón superficial es excitaciones electromagnéticas que se propagan en la interface entre dos materiales un dieléctrico y un conductor, el cual es un método óptico que sirve para medir el índice de refracción de materiales muy delgados por medio de un proceso que se basa en el hecho de que la superficie en una película metálica puede ser excitada por fotones, transformando así un fotón en un plasmón de superficie¹². Este proceso también puede ser explicado por medio de la función de nanoantena que toma la nanopartícula al ser excitada, dicho fenómeno provoca un mejoramiento en el campo local que se encuentra alrededor de ella³². Cabe resaltar que la mayoría de todos los trabajos que se realizan con plasmones se hacen con películas delgadas de metales.

1.5 Referencias

1. M. A. Alario Franco, Superconductores y otros materiales, Publicaciones de la Real Academis de Ciencias, Madrid 1993.
2. Chin Yun Tee, Gautom Kumar Das, Yan Zhang and Timothy Thatt Yang Tan. Rare Earth Materials in Optoelectronic Applications. Timothy Tan Thatt Yang. Rare Earth Nanotechnology. 2012. Pan Stanford Publishing. Print ISBN: 9789814316309.
3. W. J. Miniscalco. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. M. J. F. Digonnet (Ed.). Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. 1993. Marcel Dekker. New York (Basal).
4. E. Desurvire. Erbium-Doped Fiber Amplifiers (Principles and applications). John Wiley & Sons Canada. 1994. Wiley. New York.
5. X. Zou and T. Izumitani. "Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} -doped glasses." J. Non-Cryst. Solids. **162**, 68-80 (1993).
6. Y.-L. Lu, Y.-Q. Lu and N.-B. Ming. "Fluorescence and attenuation properties of Er^{3+} -doped phosphate-glass fibers and efficient infrared-to-visible up-conversion." Appl. Phys. B. **62**, 287-291 (1996).
7. T. Catunda, L. A. O. Nunes, A. Flores, Y. Messaddeq and M. A. Aegerter. "Spectroscopic properties and upconversion mechanisms in Er^{3+} -doped fluorindate glasses. Phys." Rev. B. **53**, 6065 (1996).

8. F. Rivera-López, P. Babu, Ch. Basavapoornima, C. K. Jayasankar, and V. Lavín, “Efficient Nd³⁺-Yb³⁺ energy transfer processes in high phonon energy phosphate glasses for 1.0 μm Yb³⁺ laser”. *J. of Appl. Phys.* **109**, 123514 (2011).
9. G. Speranza, S. N. B. Bhaktha, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Goyes, Y. Jestin, M. Mattarelli, L. Minati, M. Montagna, G. Nunzi, S. Pelli, G. C. Righini, C. Tosello and K. C. Vishunubhatla. “Nanocomposite Er-Ag silicate glasses.” *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, S450 (2006).
10. M. A. Vallejo H., M. A. Martínez G., A. V. Kiryanov and J.L. Lucio M., “Optical properties of phosphate glasses co-doped with Yb³⁺ and silver nanoparticles.” Accepted in *Chinese Physics B.* (2014).
11. Miguel A. Vallejo Hernandez, M. Alejandrina Martínez Gámez, José L. Lucio Martínez, and Alexander V. Kir’yanov, “Enhanced near-IR emission from holmium-ytterbium co-doped phosphate glasses containing silver nanoparticles.” Accepted in *Applied Spectroscopy*, (2014).
12. Priyabrata Pattnaik, *Surface Plasmon Resonance*, “Applied Biochemistry and Biotechnology.” **126**, 79-92 (2005).
13. Sergei Kuřhn, Ulf Hařkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar, “Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna.” *PRL* **97**, 017402 (2006).
14. José María Fernández Navarro. *El vidrio*. Consejo superior de investigaciones científicas sociedad española de cerámica de vidrio. CSIC. 2003.
15. Martín E. Reyes Melo, Moisés Hinojosa Rivera. *Estructura de sólidos amorfos*. Ingenierías. 2000. 3(9).

16. P. W. France. Optical Fiber Laser and Amplifiers. P.W. France. Blachie (Glasgow and London). 2000. ISBN 0-216-93157-6.
17. <http://www.ptable.com/>
18. C.B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, “Multi-phonon relaxation of rare earth-ions in oxide glasses”. *Phys. Rev. B.* **16**, 10 (1977).
19. Davinson Mariano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab, Stefan R. Lüthi, Cid B. de Araújo, Anderson S. L. Gomes and Maria José Valenzuela Bell. “Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081913-3 (2007).
20. M.A. Martínez Gámez, A.V. Kir’yanov, J.L. Lucio M, C.Wiechers, G.A. Kumar. “Near-IR emission from holmium–ytterbium co-doped alkali bismuth gallate and fluorophosphate fiber glass performs”. *Journal of Alloys and Compounds.* **473**, 500–504 (2009).
21. Xi-xian Luo, Wang-he Cao. “Upconversion luminescence of holmium and ytterbium co-doped yttrium oxysulfide phosphor”. *Materials Letters.* **61**, 3696–3700 (2007).
22. L.F.Shen, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin. “Gain properties of the transition emissions near the second telecommunication window in Ho^{3+} -doped multicomponent heavy-metal gallate glasses”. *Journal of Luminescence.* **132**, 676-681 (2012).
23. T. Schweizer, B.N. Samson, J.R. Hector, W.S. Brocklesby, D.W. Hewak, D.N. Payne. “Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass”. *Infrared Physics & Technology.* **40**, 329-335 (1999).
24. C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes and T. Catunda. “Energy transfer processes in Yb-doped phosphate glasses”. *J. of Apply Phys.* **100**, 113103-6 (2006).

25. Jie Ding, Qiang Zhang, Jimeng Cheng, Xiaofeng Liu, Geng Lin, Jianrong Qiu, Danping Chen. "Multicolor upconversion luminescence from RE³⁺-Yb³⁺ (RE=Er, Tm, Tb) codoped LaAlGe₂O₇ glasses". *Journal of Alloys and Compounds*. **495**, 205–208 (2010).
26. Stefan Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer. 2007. ISBN 978-0-387-33150-8.
27. M. Kaempfe, T. Rainer, K.-J. Berg, G. Seifert, and H. Graener, "Ultrashort laser pulse induced deformation of silver nanoparticles in glass," *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1200-02 (1999).
28. Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio, and T. Tsuchiya, "Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag⁺ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2125-27 (2001).
29. Y. Cheng, K. Sugioka, M. Masuda, K. Shihoyama, K. Toyoda, K. Midorikawa, "Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser," *Opt. Express* **11**, 1809-16 (2003).
30. J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya, J. Si, X. Jiang, C. Zhu, K. Hirao, "Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3040-42 (2002).
31. J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, M. Shirai, J. Si, N. Jiang, K. Hirao, "Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials," *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2230-34 (2004).
32. C. Vandembem, L.S. Froufe-Pérez and R. Carminati, "Fluorescence signal of a single emitter coupled to a nanoparticle through a plasmonic film," *J. Opt. A: Puer Appl. Opt.* **11**, 114007 (2009).

Capítulo II

Vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} que contienen nanopartículas de plata.

2.1 Introducción

El estudio de los iones de Yb^{3+} inmersos en diferentes matrices ha atraído mucho interés en la última década ¹⁻⁷. Este interés se debe a la simplicidad de la estructura de los niveles de energía del Yb^{3+} , que puede ser considerado un sistema de dos niveles ($^2\text{F}_{7/2}$, $^2\text{F}_{5/2}$) ¹ así como la relevancia de sus propiedades espectroscópicas para el desarrollo de láseres. En la caracterización de materiales ópticos: los espectros de absorción y emisión son de interés cualitativo, mientras que las secciones transversales de absorción y emisión son de interés cuantitativo, el tiempo de vida de la fluorescencia, y la intensidad de saturación de bombeo son parámetros relevantes. Estas propiedades dependen del ion de tierra rara; Así, en vidrios de fluoroborato se obtiene un aumento en la fluorescencia centrada en 975nm como consecuencia de la alta concentración Yb^{3+} que puede contener el material ² otros resultados similares se han demostrado en vidrios de niobosilicate y telurio-germanato ³. Los valores más altos de las secciones transversales de absorción y emisión se han alcanzado en el caso de los vidrios de metafosfato ⁴. Es importante remarcar que el ion de iterbio también se utiliza como material activo en la construcción de láseres de fibra de alta eficiencia en el rango de 975 nm a 1060 nm ⁵⁻⁷. Además del aumento de la sección transversal de emisión, una característica común no deseada en los resultados anteriores es

la reducción del tiempo de decaimiento de la fluorescencia que sigue siendo un parámetro que requiere una mayor optimización.

Los vidrios de fosfato se han identificado como una de las matrices más prometedoras ⁸⁻¹⁵, como precursores de materiales láser. Entre las características de la matriz de fosfato debemos mencionar que es suave, transparente desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano y relativamente fuerte desde el punto de vista mecánico. Los vidrios de fosfato también tienen una densidad relativamente alta (3 g/cm^3), son de alto índice de refracción y conductividad térmica, además de tener una alta energía fonónica ¹⁶. La primera propiedad es benéfica, ya que está en el origen de la alta eficiencia de emisión en el infrarrojo. Además los vidrios de fosfato son fáciles de fabricar, y proporcionan un amplio espectro de emisión y absorción en comparación con los materiales cristalinos ¹⁷. Por último, cabe mencionar una ventaja mas de los vidrios de fosfato en comparación de los vidrios de silicato, en el desarrollo de láseres, dicha ventaja es la posibilidad de dopaje con concentraciones de tierras raras de hasta $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ^{18,19} sin un notable deterioro de las propiedades tecnológicas del vidrio y sin luminiscencia quenching debido a la formación de grupos de las tierras raras.

Un análisis microscópico detallado ha demostrado que la combinación de nanopartículas de metal y un solo emisor de partículas forman una nano-antena ²⁰. De hecho, debido a la oscilación colectiva de los electrones en las nano-partículas, se produce una resonancia de plasmón lo que equivale a una mejora del campo electromagnético en la

vecindad de las nanopartículas de plata y se transmite a los iones de Yb^{3+} lo que proporciona un campo más intenso, en comparación con la excitación en un entorno libre de plasmón (sin nanopartículas de metal).

El propósito en este capítulo es mostrar la caracterización de vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} y que contienen SNP. Aunque una descripción detallada microscópica de los fenómenos que intervienen en el sistema está más allá del alcance de este trabajo, estamos interesados en un análisis fenomenológico de la influencia de las nanopartículas de plata sobre las propiedades del vidrio, es decir, los efectos espectroscópicos y una medida cuantitativa de las secciones eficaces de emisión y absorción, el tiempo de decaimiento, y la intensidad de saturación de bombeo (intensidad óptica correspondiente a la potencia de saturación por unidad de área). Esta información será útil para determinar el uso potencial de estas muestras como material láser.

2.2 Fabricación

Durante los experimentos realizados utilicé tres muestras de vidrios de fosfato co-dopadas con Yb^{3+} en concentraciones iguales y, además, contenían diferentes cantidades de SNP. En lo sucesivo las muestras se etiquetan A, B y C. La siguiente descripción del método para preparar los vidrios es suficiente para reproducir la fabricación de las muestras. Los vidrios de fosfato co-dopados con Yb^{3+} -SNP se prepararon usando la técnica

de fusión-enfriamiento en condiciones atmosféricas ambientales normales. Los productos químicos (con 99,5 a 99,00 % de pureza) se obtuvieron de Aldrich Co. La composición de las muestras se especifica en la Tabla II. I, donde se presentan las cantidades en porcentaje en peso (wt.%). Los reactivos se fundieron en el crisol de porcelana a 1,050 ° C durante 4 horas. Enseguida las muestras fueron calentadas a 450 ° C durante 2 horas con el fin de que se produzcan nanopartículas metálicas de Ag, por lo que entendemos, las SNP se forman debido a la descomposición térmica de AgNO₃ a través de la reacción : $2AgNO_3 = 2Ag (s) + 2NO_2 (g) + O_2 (g)$, donde los subíndices s y g son de gas y sólido. Los vidrios se cortaron en las siguientes dimensiones 10 mm de diámetro y 7.5 mm de espesor, después fueron sometidos a un pulido especial para tener así una mejor respuesta.

Tabla II.I: Concentración de RE y SN en las muestras. (wt. %)

Muestras	NaH ₂ PO ₄ H ₂ O,	Yb ₂ O ₃	AgNO ₃
A	99.5	0.5	0.0
B	95.5	0.5	4.0
C	89.5	0.5	10.0

Se muestra en la figura 2.1 una imagen SEM de la muestra C con el más alto contenido de AgNO₃. La imagen fue obtenida por un microscopio electrónico de barrido (SEM: JOEL JSM-7401F). La micrografía revela la presencia de agregados de SNP ya que el SEM es capaz de mostrar los elementos químicos encontrados en un área determinada (ver figura 2.2). En la figura 2.2, podemos analizar que la señal de la plata es mucho más

fuerte que la que Yb, y que la señal de Si es aún más débil, dicho elemento aparece debido al uso de crisoles de porcelana en el proceso de fabricación.

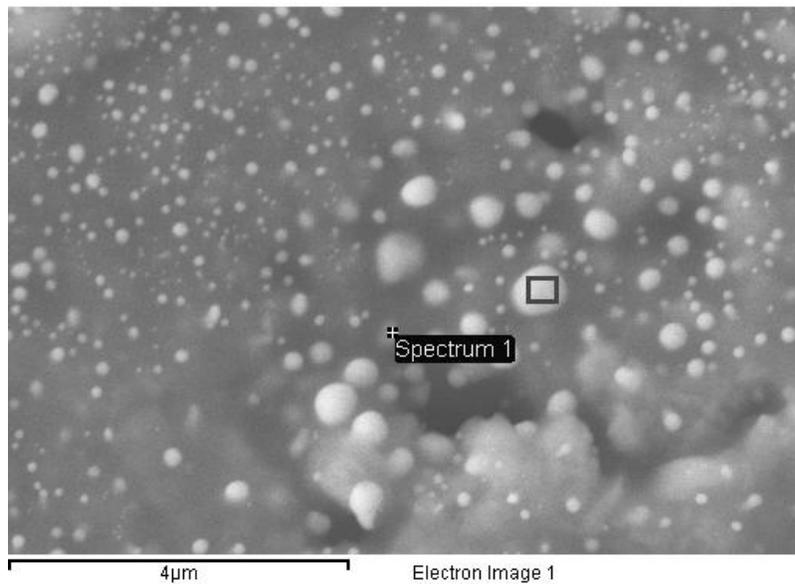


Figura 2.1. Micrografía de la muestra C obtenida por medio de Microscopia electrónica de barrido (SEM) (El vidrio de fosfato activado con Yb^{3+} fabricado con 10% de AgNO_3 y calentado a 400°C durante una hora).

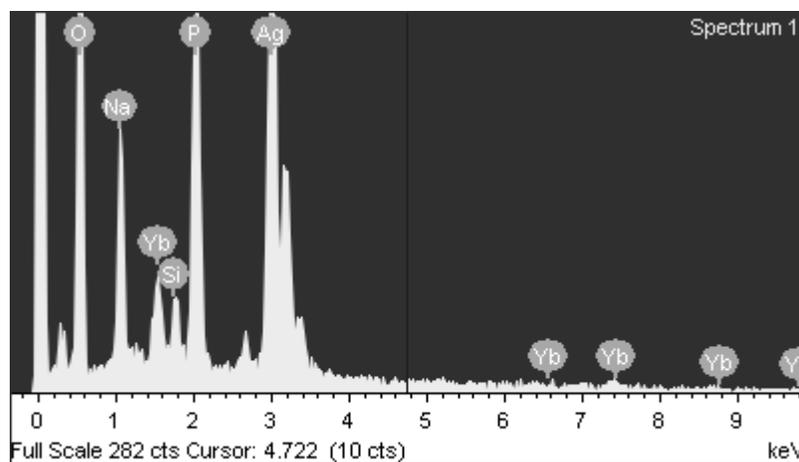


Figura 2.2. Espectro correspondiente al área marcada en la Fig. 1, de la muestra C obtenida por medio de Microscopia electrónica de barrido (SEM) (El vidrio de fosfato dopado con Yb^{3+} fabricado con 10% SNP y calentado a 400°C durante una hora).

Los espectros de absorción de las muestras se tomaron a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin-Elmer en un rango entre 350 y 1100 nm con una resolución de 1 nm. Para obtener los espectros de emisión se utilizó un analizador de espectro óptico Ando AQ-6315A, las muestras se bombearon con un láser semiconductor de 200 mW a 916 nm, el detector se colocó en una línea perpendicular a la dirección de excitación (para evitar el efecto de re-absorción). Los espectros de absorción y emisión se muestran en la figura 2.3 y la fig. 2.4, respectivamente. La fluorescencia en cercano-infrarrojo producida por el decaimiento del Yb^{3+} se midió con la misma geometría anteriormente descrita, pero en este caso se moduló desde el láser de bombeo (916-nm) para dar una señal de onda cuadrada en la muestra. La luminiscencia de señal (filtrado) de la muestra bombeada se detectó utilizando un foto-detector de Si y procesada por un osciloscopio digital computarizado (Tektronix).

2.3 Resultados y Discusión

Realizando un análisis de los espectros obtenidos, en la figura 2.3 se puede concluir que en la medida que se refiere a la absorción, el comportamiento de las tres muestras es similar; la banda principal de absorción se encuentra entre 900 y 1000 nm, que es producida por la transición ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}). Sin embargo, es importante señalar que el coeficiente de absorción aumenta con la concentración de la plata (SNP - ver Fig. 2.3) en las muestras. También vale la pena darse cuenta de la amplia banda centrada a 410 nm que aparece en las muestras B y C, pero está ausente en la muestra A. En la interpretación convencional ²³ la banda se produce por el plasmón de superficie asociada a las SNP. Sin embargo, como se muestra en el recuadro de la figura 2.3, la cola de la plasmón alcanza los 1,000 nm y por lo tanto mejora la absorción Yb^{3+} en el intervalo de 950-1000 nm. Este aumento en la absorción a 916 nm producirá un aumento en la fluorescencia del Yb^{3+} (ver más abajo).

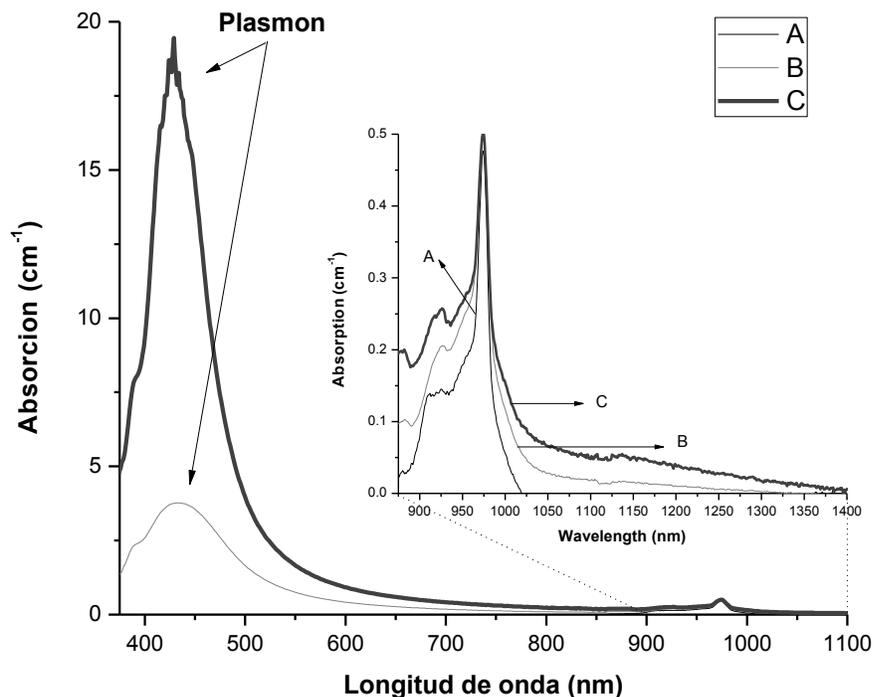


Figura 2.3. Espectro de absorción de las muestras A (muestra libre de SNP), B (muestra con 4% de SNP), y C (muestra con 10% de SNP), (descrito en la tabla 1), los espectros fueron tomados a temperatura ambiente. El recuadro amplificado corresponde a aumento de la absorción del Yb^{3+} en esa área.

Los espectros de emisión de las tres muestras con un bombeo a 916 nm se presentan en la figura 2.4. Incluyen un pico prominente en 977 nm y una menos intensa en 1015 nm, que se atribuyen a la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5F_{7/2}$ correspondiente al ión Yb^{3+} . Nota el espectro de emisión de las muestras comienza en 950 nm de modo que la fluorescencia producida por las SNP en la región visible no está incluida. Los cambios considerables se observan en los espectros de emisión en infrarrojo cuando se incluye la plata (muestras B y C). De hecho, cuanto mayor sea el contenido de plata en la muestra mayor es la fluorescencia, lo que sugiere que la concentración de SNP en las muestras influye en la población de los

niveles $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} . Al comparar los resultados de la fluorescencia, es importante recordar que la concentración Yb^{3+} es la misma para las tres muestras (consulte la Tabla II.I).

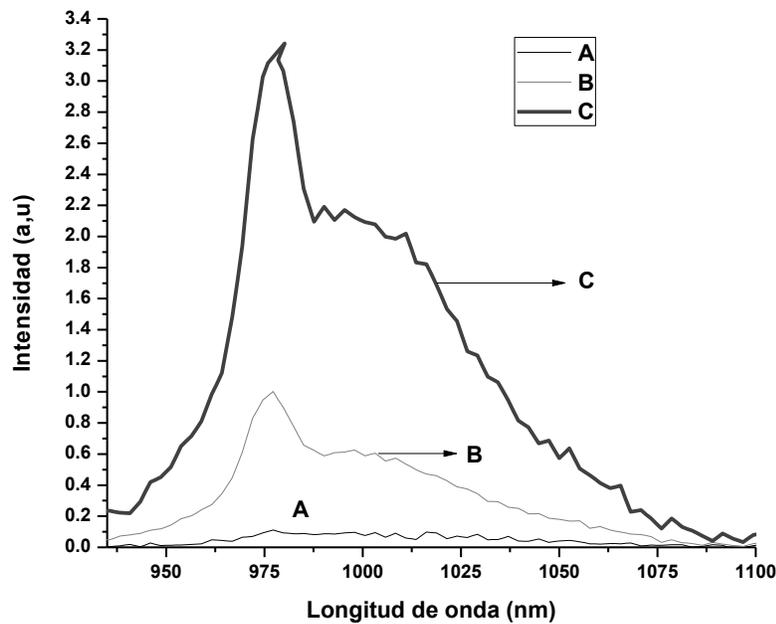


Figura 2.4: Espectro de emisión de los vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} y que contienen SNP (muestras A, B y C descritas en la Tabla III.I) con un bombeo a 916 nm.

Los parámetros relevantes en la determinación de la idoneidad de un material para la evolución de láser son las de la sección transversal de absorción $\sigma_{abs}(\lambda)$, sección transversal de emisión $\sigma_{em}(\lambda)$, y la intensidad de saturación de bombeo I_{sat} ^{1, 2, 4}. A continuación determinamos estos parámetros para las muestras que se fabricaron, sin embargo, para la obtención de $\sigma_{abs}(\lambda)$, $\sigma_{em}(\lambda)$, y I_{sat} dependemos del tiempo de decaimiento

de fluorescencia. En la Tabla II.II presentamos nuestros resultados para el tiempo de decaimiento obtenidos de las mediciones, y donde también hacemos la comparación de los resultados de otros autores. Llama la atención que τ crece cuando el contenido de SNP aumenta. Se sabe, que el tiempo de decaimiento depende del índice de refracción efectivo (n_{eff}) del medio. Nosotros medimos ²⁴ el índice de refracción de las tres muestras y obtuvimos $n_{\text{eff}}^A = 1,499$, $n_{\text{eff}}^B = 1,493$ y $n_{\text{eff}}^C = 1,475$. La tendencia de los valores del tiempo ($\tau^A < \tau^B < \tau^C$) puede ser más o menos reproducida usando la dependencia del n_{eff} predicho por Dolgaleva ²⁵.

Tabla II.II: Tiempo de vida de la fluorescencia en las muestras de fosfato activadas con Yb^{3+} y que contienen SNP hechas a $\sim 1\mu\text{m}$.

Matriz	$N_{\text{Yb}} (10^{20} \text{ ions cm}^{-3})$	τ (ms)	Ref.
Vidrio de fosfato	0.560	1.20	[4]
SACF 0.2	0.501	1.29	[1]
Vidrio de fosfato A (0% SNP)	0.509	1.33	Este trabajo
Vidrio de fosfato B (4% SNP)	0.509	1.50	Este trabajo
Vidrio de fosfato C (10% SNP)	0.509	1.77	Este trabajo

Utilizando el tiempo de decaimiento previamente determinado y la aplicación del método integral, podemos calcular las dependencias espectrales $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ ²⁶, $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ ²⁷, a partir de las siguientes relaciones:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \eta}{8\pi c \tau n^2} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \sigma_{em}(\lambda) \exp[(h\nu - \varepsilon)/kT] \quad (2)$$

Donde η representa la relación de derivación del decaimiento radiativo, n es el índice de refracción del vidrio de la matriz; c es la velocidad de la luz; $I(\lambda)$ es la intensidad de emisión del Yb^{3+} , λ longitud de onda (~ 975 nm); ε es la energía de excitación dependiente de la temperatura, que es la energía neta necesaria para excitar un ión Yb^{3+} desde el $^2F_{5/2}$ al estado $^2F_{7/2}$ a la temperatura T ; h es constante de Plank, k es la constante de Boltzmann; y ν es la frecuencia del fotón. Asumiendo que $\eta \sim 1$ para las muestras, los resultados obtenidos para los espectros de las secciones eficaces de absorción y emisión estimuladas $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ y $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ se muestran en las Figuras 2.5 y 2.6 (véase también la Tabla II.III).

Tabla II.III. Secciones transversales de absorción y emisión a 975nm obtenidas de vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} y que contienen SNP.

Matriz	N_{Yb} (10^{20} ions cm^{-3})	$\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ (10^{-20} cm^2)	$\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ (10^{-20} cm^2)	Ref.
HMO	0.640	2.200	0.75	[13]
SACF0.2	0.501	1.190	0.98	[1]
Vidrio de fosfato	0.560	1.400	1.00	[4]
Vidrio de fosfato A (0%SNP)	0.509	0.930	0.78	Este trabajo
Vidrio de fosfato B (4%SNP)	0.509	0.973	1.01	Este trabajo
Vidrio de fosfato C (10%SNP)	0.509	0.974	1.05	Este trabajo

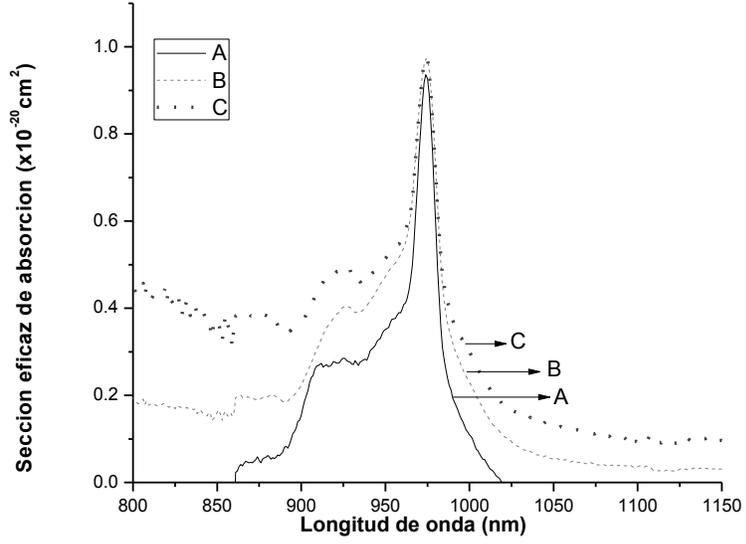


Figura 2.5 Sección transversal de absorción (σ_{abs}) de las muestras A, B y C. La línea negra solida representa A σ_{abs} , las líneas pequeñas representan B σ_{abs} , y los puntos representan C σ_{abs} .

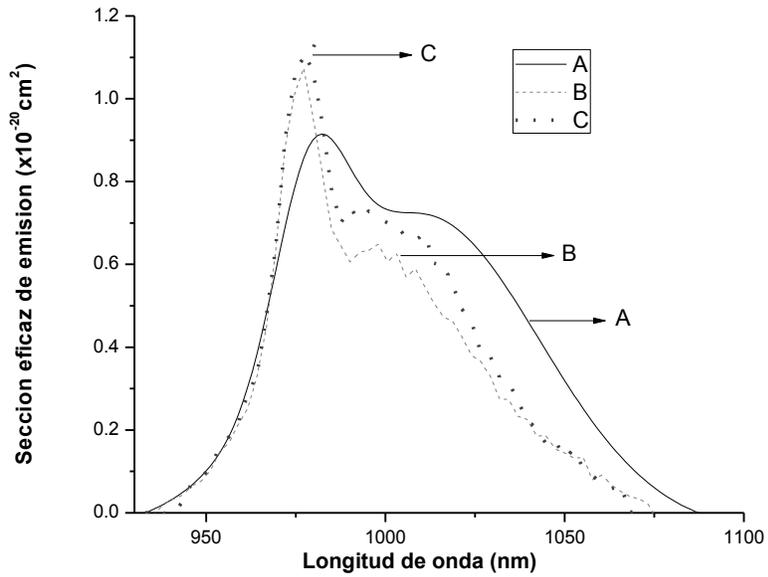


Figura 2.6. Sección transversal de emisión (σ_{em}) de las muestras A, B y C. La línea negra solida representan A σ_{em} , las líneas pequeñas representan B σ_{em} , y los puntos representan C σ_{em} .

El efecto del contenido de plata en las muestras arroja que el comportamiento de las secciones eficaces de emisión y absorción es análogo para las tres y muestran regularidades interesantes. De las Figuras 2.5 y 2.6 comento los siguientes aspectos de la sección transversal de absorción: i) crece a 916 nm cuando el contenido de plata en la muestra aumenta, ii) a 975 nm la absorción es mayor cuando la muestra contiene plata sin embargo, los cambios son pequeños y despreciables en una primera aproximación. En lo que se refiere a la sección transversal de emisión comento los siguientes puntos: i) en la emisión 977 nm es más grande cuando la muestra contiene plata sin embargo, la diferencia entre la muestra B y C es pequeña, mientras que el comportamiento en 1015 muestra que la sección transversal más grande corresponde a la muestra sin SNP.

Para mostrar una mejora de las propiedades de los materiales láser con un mayor sustento, se puede obtener la intensidad de saturación de bombeo I_{sat} , que a su vez se calcula a partir de la siguiente relación [4, 28]:

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda \sigma_{abs}(\lambda) \tau} \quad (3)$$

En la Tabla II.IV se presentan los resultados de la intensidad de bombeo de saturación en la longitud de onda $\lambda = 916$ nm (que corresponde a un pico de absorción Yb^{3+}). En este caso, el efecto de incorporar las SNP es clara: La I_{sat} disminuye a medida que el contenido de SNP aumenta en el vidrio (ver Fig. 3.7). Para una mejor comparación,

en la Tabla II.IV se incluyeron los resultados de otros autores. Tengan en cuenta que en los estudios anteriores (véase, por ejemplo ^{15, 29}), la mejora de I_{sat} se logró mediante el aumento del Yb^{3+} % en peso del contenido de las muestras, sin embargo, está acompañado por una disminución de la τ tiempo de decaimiento de la fluorescencia, que es un efecto no deseado si el objetivo es desarrollar un material láser. Por el contrario, en nuestro caso, mantenemos constante la concentración Yb^{3+} de las muestras y exclusivamente cambiamos la concentración SNP y todavía obtenemos una mejora en las propiedades del material láser. Finalmente podemos denotar que el % en peso de Yb^{3+} que usamos es bajo en comparación con la concentración en vidrios de silicato de oxi-fluoruro de ¹, fluorofosfatos ³, fosfosilicato ²⁹, silicato ²⁹, fosfato ²⁹.

Tabla II.IV: Comparación de la intensidad de saturación de bombeo (I_{sat}) de las muestras de vidrio de fosfato activadas con Yb^{3+} y que contienen SNP.

Matriz	Yb^{3+}wt%	I_{sat} (KW/cm²)	Ref.
SACF0.2	0.2	14.30	[1]
PSB	1	22.11	[29]
LSY	1	22.11	[29]
PNK	1	15.55	[29]
FP	0.3	20.91	[3]
Vidrios de fosfato A (0%SNP)	0.5	16.37	Este trabajo
Vidrios de fosfato B (4%SNP)	0.5	13.96	Este trabajo
Vidrios de fosfato C (10%SNP)	0.5	11.82	Este trabajo

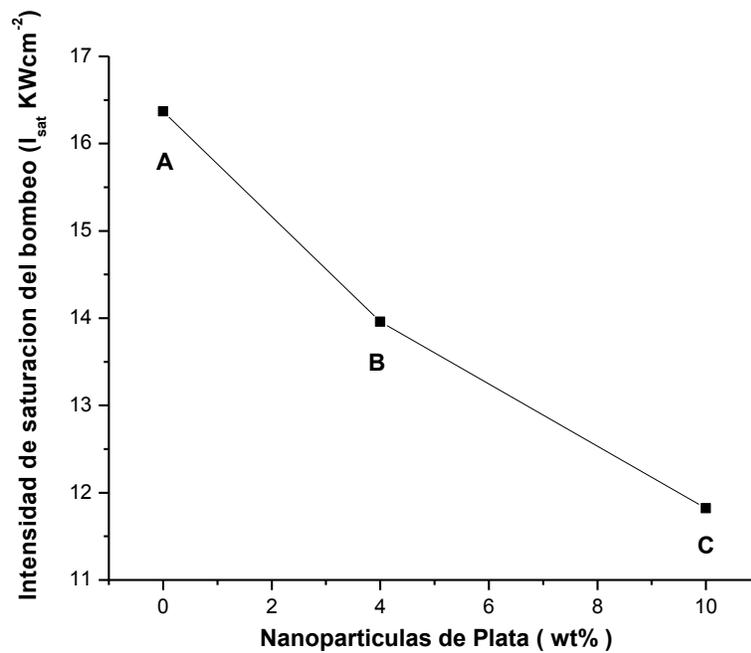


Figura 2.7. Intensidad de saturación de bombeo de las muestras A, B y C, en función del incremento de SNP.

3.4 Conclusiones

En este trabajo hemos cuantificado el efecto de activar vidrios de fosfato con Yb^{3+} y que contienen SNP. Para ello se analizó no sólo el espectro de absorción y el espectro de fluorescencia, la sección transversal de absorción $\sigma_{abs}(\lambda)$, la emisión de la sección transversal $\sigma_{em}(\lambda)$, y la intensidad de saturación de bombeo I_{sat} . Con lo cual puedo concluir que las propiedades del material láser son mejoradas cuando la concentración de plata en la muestra se incrementa (aumento en $\sigma_{abs}(\lambda)$ y $\sigma_{em}(\lambda)$ y disminución de I_{sat}). No hemos

intentado ofrecer un modelo microscópico para explicar estos resultados, sin embargo, podemos mencionar que muy probablemente la plata produce una redistribución de la población entre los subniveles Stark de $^2F_{7/2} / ^2F_{5/2}$.

3.5 Referencias

1. Q. Zhang, J. Ding, B. Tang, J Cheng, Y. Qiao, Q. Zhou, J. Qiu, Q. Chen and D. Chen. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 235405 (2009).
2. Luciana R. P. Kassab, Sonia H. Tatumi and Alessandro S. Morais, Lilia C. Courrol, Niklaus U. Wetter and V. L. R. Salvador *Optics Express.* **8** 585 (2001).
3. Jiang Chun, Zhang Junzhou, Deng Peizhen, Huang Guosong, MA Hanfen, GAN *Science in china (Series E)* **42** 617 (1999).
4. M J V Bell, WG Quirinm, S L Oliveira, D F de Sousa and L AO Nunes *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 4877 (2003).
5. I.L. Villegas, C. Cuadrado-Laborde, A. Díez, J.L. Cruz, M.A. Martínez-Gámez, M.V. Andrés *Laser Phys. Lett.* **8** 227 (2011).
6. A. G. Kuznetsov, S. A. Babin, *Laser Physics* **20** 1266 (2010).
7. C. Jacinto,a_ S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, and T. Catunda, M. J. V. Bell, *Journal of applied physics* **100** 113103 (2006).
8. H. Liu, S. Biswal, J. Paye, J. Nees, G. Mourou, C. Honninger, and U.Keller, *Opt. Lett.* **24** 917 (1999).
9. S. Paoloni, J. Hein, T. Töpfer, H. G. Walther, R. Sauerbrey, D. Ehrt, and W. Wintzer, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **78** 415 (2004).
10. C. Honninger, F. Morier-Genoud, M. Moser, U. Keller, L. R. Brovelli, and C. Harder, *Opt. Lett.* **23** 126 (1998).
11. P. R. Ehrmann and J. H. Campbell, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 1061 (2002).

12. P. R. Ehrmann, K. Carlson, J. H. Campbell, C. A. Click, and R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **349** 105 (2004).
 13. Courrol L C, Kassab L R P, Morais A S, Mendes C M S, Gomes L, Werrerr N U, Vieira N D Jr, Cssanjes F C, Messaddeq Y and Ribeiro S J L. *J. Lumin.* **102-103** 106 (2003).
 14. J. H. Campbell and T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* **263** 318 (2000).
 15. H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, and D. Ehrt, 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **183** 191.
 16. M. Alejandrina Martínez Gámez, A.V. Kir'yanov, J.L. Lucio M, C.Wiechers, G.A. Kumar. *Journal of Alloys and Compounds* **473** 500 (2009).
 17. R. Francini, F. Giovenale, U.M. Grassano, P. Laporta, S. Taccheo. *Optical Materials* **13**, 417 (2000).
 18. Gapontsev V., Gapontsev D., Platonov N., 2005 et al. *Proc. CLEO/Europe-2005* (Munich, Germany, 2005) CJI-1-THU.
 19. B.I. Denker, B.I. Galagan, V.A. Kamynin, A.S. Kurkov, Ya.E. Sadovnikova, S.L. Semenov, S.E. Sverchkov, V.V. Velmiskin and E.M. Dianov. *Laser Physics Letters* **10** 1088 (2013).
 20. Sergei Ku'hn, Ulf Ha°kanson, Lavinia Rogobete, Vahid Sandoghdar, *PRL* **97** 017402 (2006).
 21. Karlson G, Laurell F., Tellefsen J. *Appl. Phys. B*, **75** 41 (2002).
 22. I.A. Bufetov, S.L. Semenov, A.F. Kosolapov, M.A. Mel'kumov, V.V. Dudin, B.I. Galagan, B.I. Denker, V.V. Osiko, S.E. Sverchkov, E.M. *Quantum Electronics* **36** 189 (2006).
 23. J. Kalkmanan L. Kuipers, and A. Polman. *Appl. Phys. Lett* **86** 041113 (2005).
 24. Metricon Corporation. <http://www.metricon.com/basic.html> (accessed April 16, 2013)
-

25. K. Dolgaleva, R. W. Boyd and P. W. Milonni, *JOSA B* **24** 516 (2007).
26. S.G. Cruz Vicente, M.A. Martínez Gámez, A.V. Kir`yanov, G.A. Kumar. *Optical Materials* **27** 1563 (2005).
27. P. W. France 1990 *Optical fiber laser and amplifiers* (Blackie Glasgow and London) pp. 28.
28. R.A. Ganeev, A.I. Ryasny Ansky, *Appl. Phys. B* **84** 295 (2006).
- 29 Xuelu Zou and Hisayoshi Toratani, *Physical review B*, **52** 15889 (1995).

Capítulo III

Vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} - Ho^{3+} y que contienen nanopartículas de plata.

3.1 Introducción

El desarrollo de materiales dopados con tierras raras que presentan propiedades ópticas definidas (por ejemplo como emisión en alguna longitud de onda en específico) es de interés en diversas áreas como la óptica cuántica y aplicaciones tecnológicas¹. Entre los materiales más prometedores podemos encontrar los vidrios de silicato y fosfato activados con iterbio (Yb^{3+}) y holmio (Ho^{3+}). En el caso de los vidrios de sílica, se ha demostrado que la activación con Yb^{3+} y Ho^{3+} permite la mejora de la emisión del Ho^{3+} , desde transiciones cerca de 2 micras las cuales son accesibles a través de la transferencia de energía desde el Yb^{3+} .² Este atractivo fenómeno se ha estudiado² al considerar que el sistema Ho^{3+} - Yb^{3+} tiene una banda de absorción fuerte y amplia que va desde 910 nm hasta 980 nm.¹ Cuando el sistema (Ho^{3+} - Yb^{3+}) se bombea con la luz que espectralmente se superpone al rango (910-980) nm, tenemos dos transiciones que son relevantes: la ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ (perteneciente al Yb^{3+}) y la ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ (perteneciente al Ho^{3+}). Se ha propuesto un mecanismo* para describir las observaciones experimentales, en particular, la primera emisión en 2-micras y la segunda emisión por medio de conversión ascendente (up-conversión UC) en el verde.

*El mecanismo empieza con una relajación rápida del estado ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ seguida por la transición ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ perteneciente al Ho^{3+} ; Además de una conversión hacia arriba (up-conversion) en los iones del Ho^{3+} desde el nivel ${}^3\text{I}_6$ al nivel ${}^5\text{S}_2$.

La primera de las emisiones es muy valiosa para aplicaciones médicas como cirugía laser, la tomografía de coherencia óptica, también en la industria con sensores remotos, seguimiento de contaminaciones atmosféricas, así como alta resolución espectroscópica de gases a baja presión²⁻³, sin dejar de tomar en cuenta los canales de cercano IR los cuales son relevantes para la industria de las telecomunicaciones, mientras que la segunda produce pérdidas de energía no deseadas cuando el interés se centra en la producción de radiación en 2 micras⁴.

Una alternativa para evitar las pérdidas de UC es reemplazar la matriz de sílica por una matriz de vidrio de fosfato. De acuerdo con varios autores la presencia de grupos fosfato, con una relativa alta energía fonónica, permite aumentar la eficiencia de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ a través de un proceso asistido por fonones⁵. En el siguiente párrafo, sostenemos que la misma consideración se aplica al sistema $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. Comenzamos considerando relevante el espectro del Ho^{3+} para nuestros propósitos, es decir, el espectro que se extiende hasta el estado ${}^5\text{F}_1$ a $22,500 \text{ cm}^{-1}$. La relevancia de ese estado se deriva del hecho de que puede ser alcanzado por medio de absorción de dos fotones a 916 nm (${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{F}_1$). Al referirse al esquema de niveles de energía del ion Ho^{3+} , se pueden notar las siguientes características espectrales: i) dos estados (${}^5\text{I}_6$ y ${}^5\text{I}_7$) existen entre los niveles ${}^5\text{I}_8$ y ${}^5\text{I}_5$ mientras que entre el ${}^5\text{F}_1$ y ${}^5\text{I}_5$ se encuentran los estados ${}^5\text{S}_2$, ${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{F}_5$, y ${}^5\text{I}_4$. En el caso de las transiciones asistidas por fonones, cuando la brecha de energía entre dos estados es mayor que la energía fonónica máxima en el material (nos referiremos al corte de energía fonónica (phonon cutoff energy) en lo sucesivo como PCE por sus siglas en inglés), se requiere la emisión de varios fonones para conservar la energía. Dado que la

relajación tiene una dependencia exponencial con la brecha de energía ⁶, para un material dado (es decir, para un PCE dado) que disminuye exponencialmente con el número de fonones. Por lo tanto, la tasa de decaimiento a través de fonones es más pequeña para materiales con PCE más pequeño. Este argumento se aplica al silicato (PCE $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ o 10 micras) y vidrios de fosfato (PCE $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ o 8.3 micras) dopados con Ho^{3+} y Yb^{3+} . La brecha de energía asociada a la transición UC es 18.322 cm^{-1} o 545 micras. En el caso de decaimiento asistido por fonones, se requeriría 18 fonones en sílica mientras que solo se requieren 15 en vidrios de fosfato. Esta es una explicación de por qué se observa emisión verde en el vidrio de silicato, y su casi desaparición en el vidrio de fosfato (en bombeo a 916 nm o 10917 cm^{-1}). Sin embargo, este mecanismo presenta un nuevo reto ¿Qué sería necesario para aumentar la población de los estados superiores del Ho^{3+} ? En el presente capítulo, se muestra que esto se puede lograr mediante la adición de Nano-Partículas plata (SNP) al sistema Yb^{3+} - Ho^{3+} . Tómese en cuenta también que los vidrios de fosfato exhiben cambios espectrales en relación con vidrios de silicato.

Se ha demostrado que los materiales en estado sólido que contienen SNP mejoran sus propiedades ópticas debido a la resonancia de plasmón superficial (SPR) que se caracteriza por una longitud de onda típica λ_{SP} ⁷⁻⁹. El efecto de SPR depende de la longitud de onda de la luz incidente, la matriz, las funciones de metal-dieléctrico, y también las dimensiones y la forma de las SNP. Por ejemplo, en los experimentos que han sido reportados, el plasmón tiene un máximo alrededor de 410 nm con una cola que se extiende hasta $\sim 1 \mu\text{m}$, a partir de ahí se puede observar el aumento de la magnitud de los picos de absorción del Yb^{3+} . Por otra parte, la evidencia reportada en este trabajo demuestra que el

efecto de SPR asociada al SNP facilita la transferencia de energía entre Yb^{3+} y Ho^{3+} y mejora las propiedades emisivas de las tierras raras.

Se han realizado análisis similares a los que se presenta en este capítulo, por ejemplo, el lector puede referirse a ^{1, 10-14}, donde se considera el proceso de transferencia de energía entre los iones Ho^{3+} - Yb^{3+} incrustados en diferentes matrices. Además, varios estudios establecieron que: i) los vidrios dopados con SNP presentan una banda ancha de fluorescencia después de la excitación en las bandas de plasmón, ii) La presencia de SNP afectan positivamente la transferencia de energía entre los iones de las tierras raras. iii) En general, las partículas metálicas juegan un papel importante en el aumento la fluorescencia de las tierras raras alojadas en materiales⁷.

En este capítulo se presenta, la fabricación y caracterización de vidrios de fosfato activados con Yb^{3+} - Ho^{3+} y que contienen SNP. La motivación para trabajar con vidrios de fosfato se deriva de la facilidad de fabricación, su amplio espectro de emisión y absorción en comparación con materiales cristalinos ^{15, 16}, y el hecho de que las fibras de vidrio de fosfato tienen aplicaciones en láseres de alta potencia y de telecomunicaciones. Además vamos a mostrar que la emisión visible (a través de la UC) es inhibida en este material, pero no la emisión de mediano infrarrojo. A diferencia de otros estudios en los que se implantan SNP localizadas cerca de la superficie (~ 100 nm) ¹⁷, en nuestro caso las SNP se forman adentro de la matriz, es decir, durante el proceso de fabricación, lo que se traduce en un vidrio con SNP localizadas en la mayor parte del mismo. La caracterización de las muestras

de vidrio de fosfato dopados con Yb^{3+} - Ho^{3+} y que contienen SNP incluye la evaluación de los efectos SNP en las propiedades de absorción y de emisión, así como en el tiempo de decaimiento del Yb^{3+} .

3.2 Fabricación

Los experimentos se realizaron usando tres muestras de vidrios de fosfato activándolas con Ho^{3+} e Yb^{3+} en concentraciones iguales y, además, activándolas con diferentes cantidades de SNP. En lo sucesivo las muestras se etiquetan A, B y C. Una muestra de vidrio de fosfato está libre de Ho^{3+} dicha muestra se utilizó como referencia (muestra D). La siguiente descripción del método para preparar los vidrios es suficiente para reproducir la fabricación de las muestras. Los vidrios de fosfato activados con Ho^{3+} - Yb^{3+} -SNP se prepararon usando la técnica de fusión-enfriamiento la cual se describe más adelante, todo el procedimiento fue realizado en condiciones atmosféricas ambientales normales. Los productos químicos (con 99,5 a 99,00 % de pureza) se obtuvieron de Aldrich Co (ver Tabla II.I). Las composiciones de las muestras se especifican en la Tabla III.I, donde se presentan las cantidades en porcentaje en peso (wt % en peso). Los reactivos se fundieron en el crisol de porcelana a $1,050^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Después los vidrios fueron calentados a 450°C durante 2 horas esto con el fin de que se produzcan nanopartículas metálicas de Ag. Por lo que entendemos, las SNP se forman debido a la descomposición térmica de AgNO_3 (reactivo utilizado) a través de la reacción: $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, donde los subíndices s y g son de gas y sólido. Después de eso, se cortaron

en las siguientes dimensiones 10 mm de diámetro y 7.5 mm de espesor, y fueron sometidas a un pulido especial para tener así una mejor respuesta.

Tabla III.I: Composición de las muestras. Cantidades en wt. %

Muestra	NaH ₂ PO ₄ H ₂ O,	Yb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	AgNO ₃
A	97	2	1	0.0
B	93	2	1	4.0
C	89	2	1	8.0
D	93	2	0	4.0

Los espectros de absorción y de emisión, así como las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelaron la presencia y la formación de SNP en las muestras de vidrio. El resultado del TEM para la muestra C, la cual contiene el más alto contenido de SNP se muestra en la figura. 3.1 y la Tabla III.II. Los espectros de absorción de las muestras a temperatura ambiente se registraron entre 400 y 2300 nm, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer. El resultado se muestra en la figura. 3.2, donde se observa claramente los picos asociados a las tierras raras Yb³⁺ y Ho³⁺ y la banda debida al efecto plasmón, la cual es producida por la presencia de SNP.

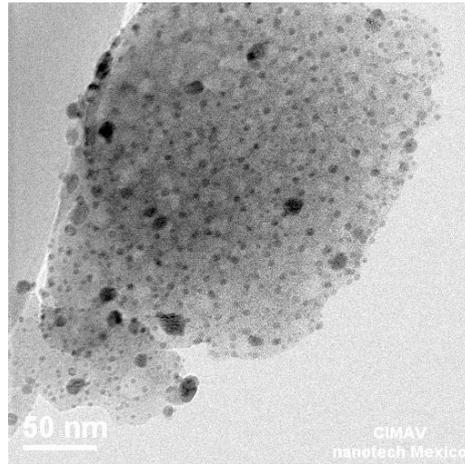


Figura 3.1. Micrografía (TEM) de la muestra C.

Tabla III.II. Composición de los elementos químicos arrojada por el análisis de la muestra C en el TEM.

Espectro	O	Na	Si	P	Ag	Ho	Yb	Total
Espectro1	37.90	5.47	4.0	34.13	7.51	2.11	8.88	100.00

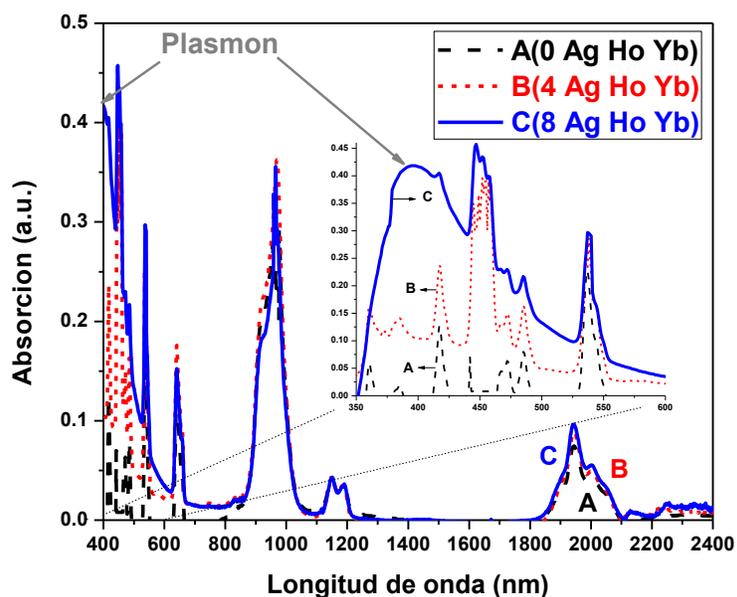


Figura 3.2. Espectros de absorción de las muestras A (línea discontinua), B (línea discontinua corta) y C (línea continua); el recuadro muestra un acercamiento (350 nm - 600 nm).

Los espectros de emisión se midieron usando un analizador de espectro AQ-6315A Ando. Se utilizaron dos longitudes de onda diferentes para caracterizar las muestras: i) un láser semiconductor a 916 nm con potencia de salida de 200 mW (para excitar las muestras en las bandas de los iones Yb^{3+} / Ho^{3+}) y ii) un láser semiconductor a 406 nm con potencia de salida de 90 mW (para excitar las muestras en la banda de plasmón de la SNP). Los espectros de emisión se muestran en las figuras. 3.4 a la 3.7.

El tiempo de decaimiento de la fluorescencia se midió a un ángulo de 90° de geometría. En estos experimentos, se excitaron las muestras con láser semiconductor a 916

nm y fue modulado para producir una señal de onda cuadrada. La fluorescencia se detectó por medio de un foto-detector y después fue procesada mediante un osciloscopio digital (Tektronix). El detector utilizado es sensible a la emisión de radiación IR cercano por debajo de 1.5 micras, por lo que aseguramos que el tiempo de decaimiento corresponde únicamente a la fluorescencia del Yb^{3+} ($\sim 1\mu\text{m}$), y no a la fluorescencia del Ho^{3+} (~ 2 micras). Todas las mediciones del tiempo de decaimiento se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

3.3 Resultados y discusión

En esta sección se consideran los siguientes puntos: i) la interpretación de los resultados de TEM para la relación Yb / Ho; ii) los espectros de absorción, iii) los espectros de emisión de 406 nm en virtud de bombeo (efectos debidos a la presencia de SNP y efectos de las tierras raras); iv) los espectros de emisión en torno a $1\mu\text{m}$ bajo bombeo de 916 nm (efectos de re-absorción en la activación con tierras raras y SNP, así como efectos de transferencia de energía debido a la presencia de SNP); v) los espectros de emisión más allá de 2 micras; vi) el decaimiento de la fluorescencia cinética del Yb^{3+} .

El primer aspecto que merece atención es el resultado de los análisis de TEM. Se ve a partir de la Tabla III.II en el análisis elemental químico de la muestra C, la relación de Yb

/ Ho es ~ 4.0 , que es diferente de la relación de los productos químicos primarios utilizados (refiriéndose a la Tabla III.I), esto es que los valores porcentuales de abundancia relativa de los productos químicos medidos al principio de la fabricación con los arrojados por el análisis TEM son relativos. Una situación similar se encontró para la muestra B en la cual se ha encontrado que la relación es de $\sim 3,6$ mientras que para la muestra A (que no contiene Ag) el análisis de resultado es un valor medio de la relación cerca de 2, que está de acuerdo con la relación de los productos químicos primarios utilizados. En contraste, las mediciones del contenido de Ag en las muestras A, B, y C dan como resultado los siguientes valores: 0.0, 3.2 y 7.5% en peso, al ser comparados con 0, 4 y 8% en peso, es decir, están de acuerdo con las cantidades utilizadas en la etapa de fabricación (véase la Tabla III.I). Podemos detectar una tendencia en estos resultados, esto es, una gran desviación de las relaciones de Yb / Ho medidos en las muestras, en comparación con la proporción utilizada para la fabricación. Estos resultados pueden indicar que un aumento de la concentración de SNP (Ag) conduce a la formación de zonas en las que la relación de Yb / Ho se desvía de su valor medio en volumen con prevalencia de Yb sobre Ho. Esta tendencia podría ser debido a las propiedades intrínsecas del vidrio, o de falta de homogeneidad en la matriz de vidrio surgido en el proceso de fabricación. En cualquier caso, los resultados de TEM muestran que las tierras raras tienden a agruparse (aglomerado) en presencia de SNP. Por lo tanto, no se puede excluir que la Ag (en forma de SNP) es un agente responsable del fenómeno. Somos conscientes del hecho de que esto podría afectar a las propiedades fluorescentes (mejora) del vidrio $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-SNP}$. Este es un punto interesante y merece estudios futuros más detallados.

En la figura. 3.2 se presenta el espectro de absorción de las muestras A, B, y C en el rango de 400 a 2,400 nm, mientras que los picos de absorción de las muestras A y C (numerados de 1 a 11) se enumeran en la Tabla III.III, incluyendo las transiciones asociadas al Ho^{3+} e Yb^{3+} (con el fin de facilitar la lectura restante de la tesis se incluyo la figura. 3.3, donde se muestran esquemáticamente diferentes transiciones en el sistema vidrio de fosfato $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-SNP}$). La curva A de la figura 3.2 muestra el espectro de absorción de la muestra que contiene Ho^{3+} e Yb^{3+} , pero no SNP, mientras que las curvas B y C representan los espectros de absorción de las muestras que contienen Ho^{3+} , Yb^{3+} , y SNP (4 y 8 en peso.%, respectivamente). Los prominentes picos del Ho^{3+} / Yb^{3+} (ver Tabla III.III) que aparecen en la amplia banda de plasmón revelan una gran absorción, con un efecto de aumento en los valores más grandes en la concentración de SNP.

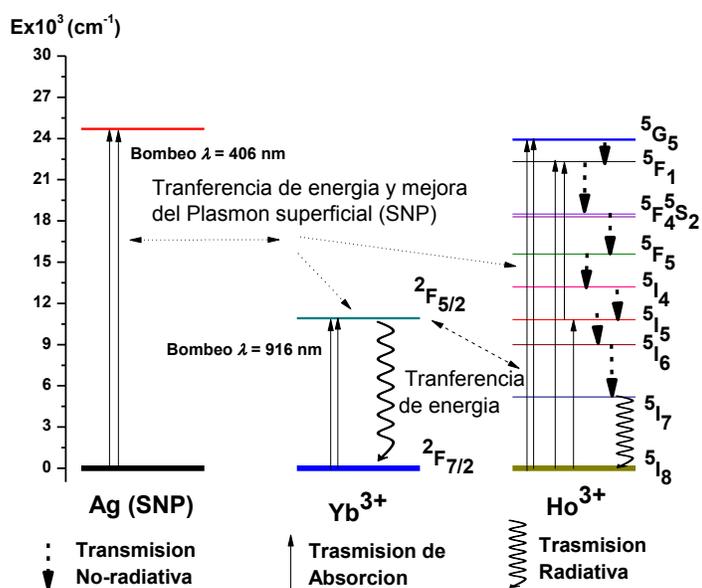


Figura 3.3. Diagrama de niveles de energías mostrando las transiciones de Yb^{3+} / Ho^{3+} / SNP en vidrios de fosfato que contienen nanopartículas de plata.

Tabla III.III: Picos de absorción de las muestras A y C en el visible y en el cercano IR y sus transiciones asociadas.

Muestra A	<i>Longitud</i>	Transición	Sample C	<i>Longitud</i>	Transición
(0% SNP)	<i>de onda</i>		(8% SNP)	<i>de onda</i>	
#	<i>central</i>		#	<i>central</i>	
	<i>(nm)</i>			<i>(nm)</i>	
1	418	$^5I_8 \rightarrow ^5G_5:Ho^{3+}$	1	418	$^5I_8 \rightarrow ^5G_5:Ho^{3+}$
2	448	$^5I_8 \rightarrow ^5F_1:Ho^{3+}$	2	448	$^5I_8 \rightarrow ^5F_1:Ho^{3+}$
3	473	$^5I_8 \rightarrow ^5F_2:Ho^{3+}$	3	473	$^5I_8 \rightarrow ^5F_2:Ho^{3+}$
4	536	$^5I_8 \rightarrow ^5F_4:Ho^{3+}$	4	536	$^5I_8 \rightarrow ^5F_4:Ho^{3+}$
5	646	$^5I_8 \rightarrow ^5F_5:Ho^{3+}$	5	646	$^5I_8 \rightarrow ^5F_5:Ho^{3+}$
6	925	$^5I_8 \rightarrow ^5I_5:Ho^{3+}$	6	925	$^5I_8 \rightarrow ^5I_5:Ho^{3+}$
7	915, 975	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}:Yb^{3+}$	7	915, 975	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}:Yb^{3+}$
8	1154	$^5I_8 \rightarrow ^5I_6:Ho^{3+}$	8	1154	$^5I_8 \rightarrow ^5I_6:Ho^{3+}$
9	1184	$^5I_8 \rightarrow ^5F_6:Ho^{3+}$	9	1184	$^5I_8 \rightarrow ^5F_6:Ho^{3+}$
10	1945	$^5I_8 \rightarrow ^5F_7:Ho^{3+}$	10	1945	$^5I_8 \rightarrow ^5F_7:Ho^{3+}$
11	2000	$^5I_8 \rightarrow ^5I_7:Ho^{3+}$	11	2000	$^5I_8 \rightarrow ^5I_7:Ho^{3+}$

En la figura. 3.4 (a) se presenta el espectro de fluorescencia de las muestras A, B y C a 406 nm de bombeo. La diferencia en los resultados para las muestras A, B y C en el

rango (500 - 700) nm se asocia a la presencia de SNP, mientras que las diferencias en el rango (950-1100) nm se pueden atribuir a la presencia de iones de Ho^{3+} / Yb^{3+} aunque los espectros también revelan el papel central de las SNP en la mejora de la fluorescencia en el rango (950 - 1100) nm. Aunque una descripción detallada de los fenómenos implicados en este efecto está más allá del alcance de este trabajo, nosotros hacemos la observación de la física detrás del mecanismo, la cual es la oscilación colectiva de los electrones de valencia de los metales nobles, que son excitados resonantemente por la luz, causando una mejora de la campo electromagnético en las proximidades de la SNP¹⁸. Esto significa que los iones de Yb^{3+} y Ho^{3+} localizados en las proximidades a las nanopartículas, hacen más intenso el campo¹⁹, en comparación con la excitación directa en un entorno libre de plasmón.

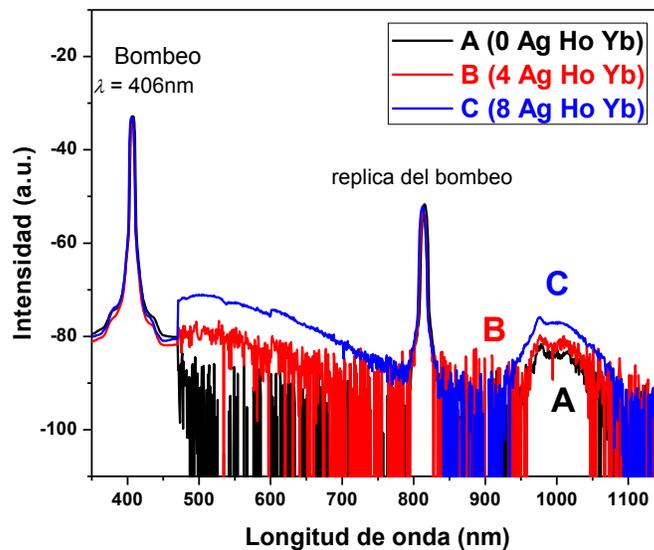


Figura 3.4(a). Espectros de emisión, alrededor de $1\ \mu\text{m}$, de las muestras A, B, y C con un bombeo a $\lambda = 406\ \text{nm}$ (60 mW).

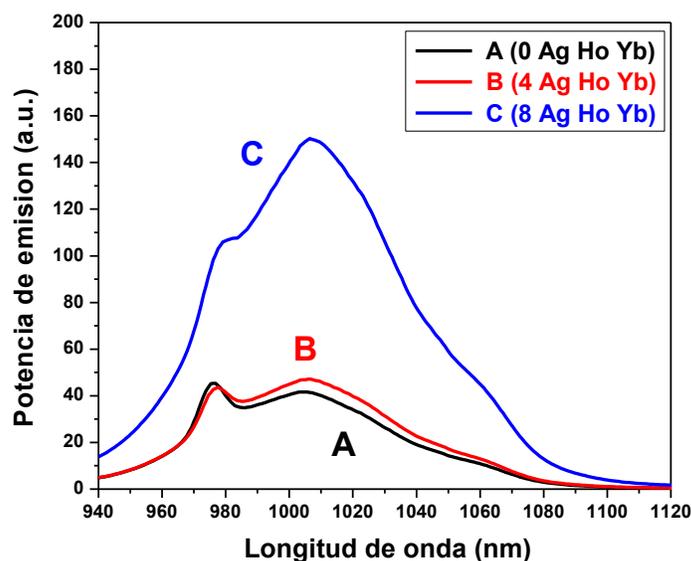


Figura 3.4(b). Espectros de emisión del VIS y cercano IR de las muestras A, B, y C, con un bombeo a $\lambda = 916\text{nm}$ (200 mW).

El resto de esta sección contiene los resultados obtenidos en el bombeo a 916 nm. En la figura. 3.4 (b), se observa una banda de emisión intensa en el rango (940 hasta 1120) nm. Los picos que aparecen en la figura. 3.4 (b) se asocian a la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) y, probablemente, a la transición ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_6$ (Ho^{3+}). Queremos destacar la magnitud relativa de su potencia en los picos a 975 y alrededor de 1015 nm, mientras que para la muestra A estos picos tienen una potencia similar para la muestra C el pico alrededor de 1015 nm aumentó significativamente. Dada la fuerte absorción a 975 nm reportados en la figura. 3.2, el aumento mencionado se interpreta en términos de re-absorción a 975 nm. Esta interpretación se puede formular de la siguiente manera. Las figuras 3.5 (a) y (b) muestran los espectros de absorción y emisión normalizado para las muestras A y C.

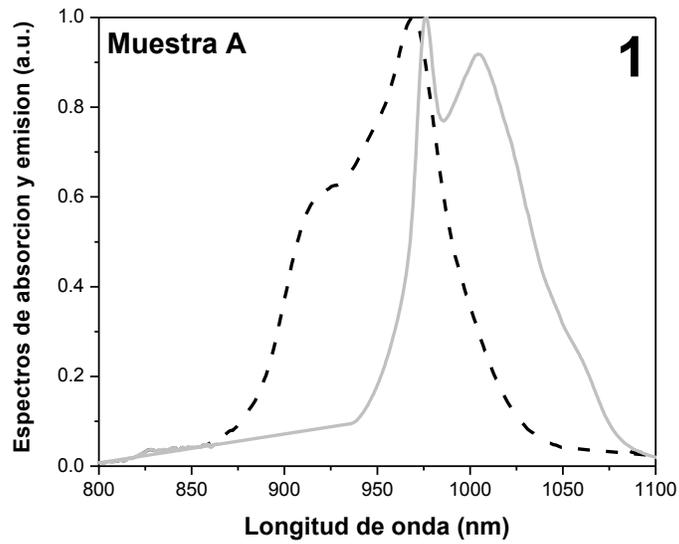


Figura 3.5 (a). Espectros de absorción (línea discontinua) y emisión (línea continua) normalizados de la muestra A con un bombeo a 916 nm.

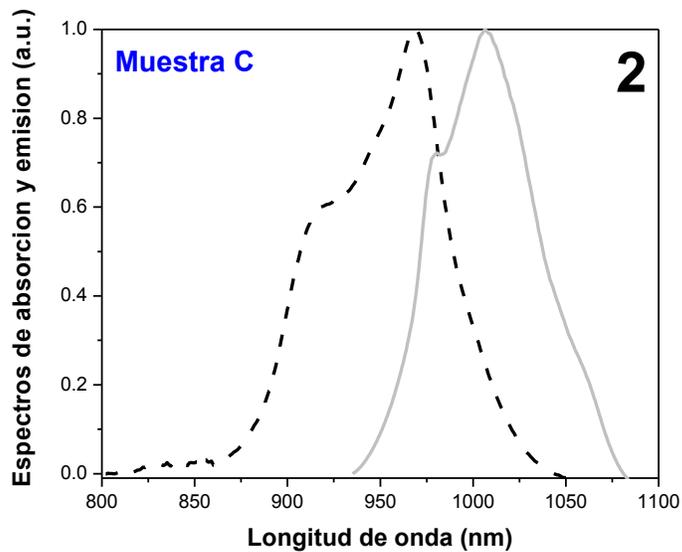


Figura 3.5 (b) Espectros de absorción (línea discontinua) y emisión (línea continua) normalizados de la muestra C con un bombeo a 916 nm.

Debido a la normalización, los picos de absorción tienen un aspecto similar, aunque de acuerdo a la figura. 3.2 la absorción es mayor para la muestra C (la muestra con una concentración más alta de SNP). En lo que se refiere a la emisión, el pico a 975 nm es más prominente que el pico a ~ 1015 nm para la muestra A, mientras que ocurre lo contrario para la muestra C. Estos resultados pueden ser entendidos, atribuyendo un papel prominente a la re-absorción de la fluorescencia a 975 nm.

En este y en el siguiente apartado se considera el papel de activación de los vidrios de fosfato con tierras raras. La curva 1 en la figura 3.6 (véase también la Tabla III.III) muestra el espectro de emisión de la muestra B (dopado con Yb^{3+} - Ho^{3+} -SNP) mientras que la curva 2 el espectro de emisión de la muestra D (sólo dopado con SNP y Yb^{3+}). Los datos experimentales muestran que para la muestra D la potencia de emisión del pico a 975 nm es más alto que el pico a 1015 nm y que mediante la adición de Ho^{3+} (muestra B) el pico a ~ 1015 nm se ve reforzado por lo que es más grande que la potencia de emisión del pico a 975 nm.

Con el fin de llegar a una interpretación de estos resultados experimentales, es conveniente recordar los siguientes hechos relativos a las propiedades de emisión del Ho^{3+} . Bajo el bombeo a 916 nm el estado $^5\text{I}_5$ es poblado produciendo fluorescencia a 2 micras. El estado $^5\text{I}_5$ también puede sufrir rápidamente transición NR del $^5\text{I}_6$ que decae al estado fundamental $^5\text{I}_8$ para producir emisión en 1200 nm. En contraste, a nuestros resultados no se detectó emisión del Ho^{3+} en el rango espectral (1.1 a 1.2) μm . Además en la figura. 3.4

(b) es evidente que un aumento en la concentración SNP produce un incremento en la potencia emisión en el rango (990-1060) nm. Un efecto similar se observa en la figura. 3.6 en donde se muestra un aumento en la potencia de emisión en el rango (990 a 1060) nm cuando se añade Ho^{3+} en la muestra. Estos datos experimentales se pueden entender por medio de la transferencia de energía de Ho^{3+} a Yb^{3+} , que está asistida por las SNP.

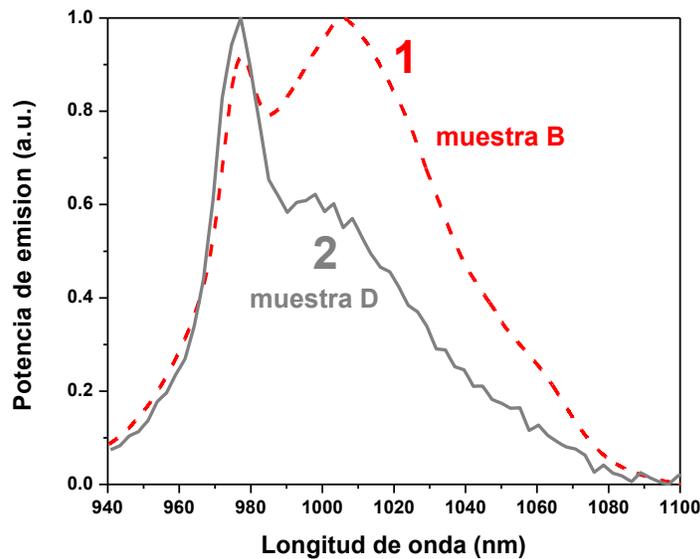


Figura 3.6. Espectros de emisión de las muestras B (línea discontinua 1) y D (línea continua 2) en la región 1 μm .

Hasta ahora he hablado de los espectros de emisión de alrededor de 1 μm ; enseguida consideramos los espectros de emisión en el rango (2.25-2.36) micras (con un bombeo a 916 nm), que se asigna a la transición $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}). En la figura. 3.7, se presenta los datos en que se observa una emisión intensiva más allá de 2 micras en las tres muestras, lo que indica una transferencia de energía de alta eficiencia de Yb^{3+} para Ho^{3+} , mientras que una comparación de la intensidad de emisión de las muestras A, B y C apunta a una mejora

del proceso de transferencia de energía en presencia de SNP. El máximo de emisión en cercano IR más allá de 2 micras se desplaza hacia el lado de los Stokes, probablemente debido al efecto de reabsorción cerca de 2 a 2.2 micras.

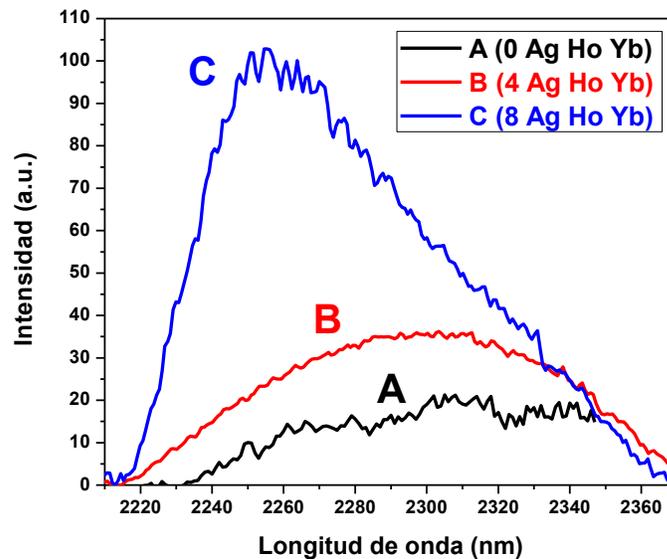


Figura 3.7. Espectros de emisión de las muestras A, B, C y con un bombeo a $\lambda = 916$ nm (200 mW) en la región de 2 μ m.

El tiempo de decaimiento proporciona una pieza más de información acerca de las propiedades espectroscópicas de los vidrios. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia se midió en la longitud de onda de alrededor de 1 μ m, y por lo tanto es exclusivamente atribuible a la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}). La información experimental disponible es la dependencia del tiempo de la intensidad de emisión (TDEI), de hecho, el osciloscopio proporciona el promedio de 16 mediciones de la TDEI. Se encontró que un ajuste a los datos utilizando un decaimiento exponencial (plus background) no es lo suficientemente bueno, donde la calidad de ajuste se mide en términos de la suma residual de R^2 . De hecho,

para las tres muestras, es alcanzable un ajuste de alta calidad ($R^2 > 0.996$) utilizando dos exponente de-convolución de la cinética de decaimiento. Uno de los tiempos obtenidos a partir del ajuste (orden de magnitud de 1 ms) se atribuye al tiempo de decaimiento radiativo (τ_{rad}) de iones Yb^{3+} , mientras que el otro (τ_{et}) cuyo orden de magnitud es de ~ 100 ms, es más probable su relación con el proceso no radiactivo de transferencia de energía desde Yb^{3+} al Ho^{3+} , cuya relevancia para el sistema en estudio ya se ha comentado.

Los resultados de los ajuste a los datos obtenidos a partir de las muestras A, B y C se presentan en la Tabla III.IV. Al considerar estos resultados, es importante tener en cuenta los siguientes puntos: i) El tiempo de vida radiativo τ_{rad} del Yb^{3+} obtenido de las tres muestras son diferentes. De hecho, los resultados parecen indicar que τ_{rad} crece a medida que aumenta la concentración de SNP. ii) Cuando el conjunto de datos y el ajuste asociado a dos muestras se grafican juntos, es evidente que los dos conjuntos se superponen. Teniendo en cuenta el segundo punto, el resultado que indica el crecimiento de τ_{rad} tiene que ser tomado con cautela. En lo que se refiere al primer punto, vale la pena mencionar que el aumento de τ_{rad} con el aumento de contenido de SNP es consistente con la dependencia del tiempo de vida con el índice de refracción efectivo (n_{eff}) del medio²⁰ mostrando de la siguiente forma:

$$\tau_{rad} = \frac{\tau_{rad}^{vac}}{n_{eff} \left(\frac{n_{eff} + 2}{3} \right)^2}$$

De hecho, se midió el índice de refracción de las tres muestras con un Metricon Modelo 2010 / M Prism Coupler²¹. Nuestros resultados indican que n_{eff} disminuye a medida que aumenta la concentración de SNP, de acuerdo con los resultados reportados en la Tabla II.IV. Por desgracia, no tenemos a nuestra disposición un detector sensible a la emisión de 2 micras que nos permita la medición del tiempo de decaimiento de los iones del Ho^{3+} .

Tabla III.IV: Tiempos de vida de la fluorescencia del Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) obtenidos en la región de 1- μm para las muestras A, B, y C.

Muestra	τ_{rad} (ms)	τ_{et} (μs)
A	1.27	140
B	1.33	130
C	1.50	130

Finalmente para verificar los resultados del tiempo de decaimiento se realizó un estudio ANOVA, para descartar que se trate del mismo tiempo de decaimiento debido al factor de error en las mediciones (ver apéndice página 73).

3.4 Conclusiones

Se fabricaron vidrios de fosfato activados con iones de Yb^{3+} y Ho^{3+} y que también contienen nano partículas de plata (SNP) situadas en la mayor parte de la matriz. La caracterización de estas muestras dieron lugar a los siguientes resultados experimentales : I) los espectros de absorción muestran una banda centrada a 410 nm , II) el incremento de la concentración de SNP produce una mejora de la fluorescencia alrededor de las bandas 1 - micras y 2 - micras , III) no se observó emisión verde ni conversión ascendente típica de los iones Ho^{3+} en $\sim 1,2 \mu\text{m}$ y iv) dentro de las incertidumbres experimentales, se observó una tendencia del tiempo de decaimiento útil del estado meta estable ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) que se incrementa cuando se aumenta la concentración de las SNP.

Se utilizaron diferentes condiciones experimentales para proporcionar evidencia de la interpretación de los datos antes mencionados. Para ello se utilizaron muestras activadas con $\text{Yb}^{3+} / \text{Ho}^{3+}$ y diferente concentración de SNP, y una muestra con Yb^{3+} -SNP pero que no contenía Ho^{3+} . Por otra parte se estudió el mismo vidrio al bombear a $\lambda = 916 \text{ nm}$ (dentro de la banda de resonancia tierras raras) y $\lambda = 406 \text{ nm}$ (dentro de la banda de plasmones). A lo largo del texto he argumentado que los hechos experimentales pueden ser entendidos en términos de: I) La resonancia de plasmones, es decir, en términos de mejora del campo electromagnético en las proximidades de SNP^{18} y los iones de Yb^{3+} y Ho^{3+} localizados en las proximidades a las nanopartículas, hacen más intenso el campo¹⁹, en comparación con la excitación directa en un entorno libre de plasmón.

II) La doble activación y dos efectos relacionados con ella: la re- absorción a 975 nm y el proceso de transferencia de energía entre las tierras raras asistidos por las SNP.

2.5 Referencias

1. Chin Yun Tee, Gautom Kumar Das, Yan Zhang and Timothy Thatt Yang Tan. Rare Earth Materials in Optoelectronic Applications. Timothy Tan Thatt Yang. Rare Earth Nanotechnology. 2012. Pan Stanford Publishing. Print ISBN: 9789814316309.
2. G. X. Chen, Q. Y. Zhang, G.F. Yang, Z. H. Jiang, “Mid-Infrared Emission Characteristic and energy transfer of Ho³⁺-Doped Tellurite Glass Sensitized by Tm³⁺”. Journal of Fluorescence. 2007. 17: 301-307.
3. Wang Meng, Yi Li-xia, Zhang Li-yan, Wang Guo-nian, Hu Li-li, Zhang Jun-jie. “2 μ m Fluorescence performance of Yb-Tm-Ho triply-doped fluorophosphates glass under 980 nm excitation”. Acta photonica sinica. 2008. 37: 5-9.
4. A.V. Kir'yanov, V.P. Minkovich, Yu.O. Barmenkov, M.A. Martinez Gamez, A. Martinez-Rios. “Multi-wavelength visible up-converted luminescence in novel heavily doped Ytterbium-Holmium silica fiber under low-power IR diode pumping”. J. of Luminescence. 2005. 111(1): 1-8.
5. F. Rivera-López, P. Babu, Ch. Basavapoornima, C. K. Jayasankar, and V. Lavín, “Efficient Nd³⁺-Yb³⁺ energy transfer processes in high phonon energy phosphate glasses for 1.0 μ m Yb³⁺ laser”. J. of Appl. Phys. 2011. 109. 123514.
6. C.B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, “Multi-phonon relaxation of rare earth-ions in oxide glasses”. Phys. Rev. B. 1977. 16(1): 10.
7. C. Vandembem, L. S. Froufe-Pérez and R. Carminati. “Fluorescence signal of a single emitter coupled to a nanoparticle through a plasmonic film”. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2009. (11) 114007- 8.

8. M. Thomas, J.J. Greffet, and R. Carminati, J.R. Arias-Gonzalez. "Single-Molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures". *Appl. Phys. Lett.* 2004. 85(17): 3863-3.
9. Davinson Mariano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab, Stefan R. Lüthi, Cid B. de Araújo, Anderson S. L. Gomes and Maria José Valenzuela Bell. "Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 2007. 90(8): 081913-3.
10. M.A. Martínez Gámez, A.V. Kir'yanov, J.L. Lucio M, C.Wiechers, G.A. Kumar. "Near-IR emission from holmium–ytterbium co-doped alkali bismuth gallate and fluorophosphate fiber glass performs". *Journal of Alloys and Compounds.* 2009. 473(1-2): 500–504.
11. Xi-xian Luo, Wang-he Cao. "Upconversion luminescence of holmium and ytterbium co-doped yttrium oxysulfide phosphor". *Materials Letters.* 2007. 61(17): 3696–3700.
12. P. E.-A. Möbert, A. Dienen, E. Heumann, G. Huber, and B. H. T. Chai. "Room-Temperature Continuous-Wave Upconversion-Pumped Laser Emission in Ho, Yb: KYF4 at 756, 1070, and 1390 nm". *Laser Physics.* 1998. 8(1): 210–213.
13. L.F.Shen, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin. "Gain properties of the transition emissions near the second telecommunication window in Ho^{3+} -doped multicomponent heavy-metal gallate glasses". *Journal of Luminescence.* 2012. 132(3): 676-681.
14. T. Schweizer, B.N. Samson, J.R. Hector, W.S. Brocklesby, D.W. Hewak, D.N. Payne. "Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass". *Infrared Physics & Technology.* 1999. 40(4): 329-335.

15. C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes and T. Catunda. "Energy transfer processes in Yb-doped phosphate glasses". *J. of Apply Phys.* 2006. 100(11): 113103-6.
16. Jie Ding, Qiang Zhang, Jimeng Cheng, Xiaofeng Liu, Geng Lin, Jianrong Qiu, Danping Chen. "Multicolor upconversion luminescence from RE³⁺-Yb³⁺ (RE=Er, Tm, Tb) codoped LaAlGe₂O₇ glasses". *Journal of Alloys and Compounds.* 2010. 495(1): 205–208.
17. J. Kalkman, L. Kuipers, and A. Polman. "Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag". *Applied Phys. Lett.* 2005. 86(4): 041113-3.
18. Sergei Kühn, Ulf Hakanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. "Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna". *Physical Review Letters.* 2006. 97(1): 0174021-1.
19. Maik Eichelbaum and Klaus Rademann. "Plasmonic Enhancement or Energy Transfer? On the Luminescence of Gold-, Silver-, and Lanthanide-Doped Silicate Glasses and Its Potential for Light-Emitting Devices". *Adv. Funct. Mater.* 2009. 19(13): 2045–2052.
20. Ksenia Dolgaleva, Robert W. Boyd and Peter W. Milonni, "Influence of local-field effects on the radiative lifetime of liquid suspensions of Nd:YAG nanoparticles". *JOSA B.* 2007. 24(3): 516-521.
21. Metricon Corporation. <http://www.metricon.com/basic.html>. [accessed April 16 2013].

Capítulo IV

4.1 Conclusiones

Se fabricaron vidrios de fosfato activados con iones Yb^{3+} y Ho^{3+} y que también contienen (SNP) situadas en la mayor parte de la matriz. La caracterización de las muestras dio lugar a las siguientes conclusiones:

En el caso del sistema vidrio de fosfato activados con Yb^{3+} -SNP, los resultados experimentales muestran una mejora de la fluorescencia del Yb^{3+} a 975nm la cual asumimos que está en función del contenido de las SNP, dicho fenómeno está ayudado por el efecto plasmónico de las SNP. Con los espectros de absorción y de fluorescencia junto con los tiempos de vida de la fluorescencia del Yb^{3+} en 975nm, se analizó el potencial de las muestras como materiales láser, calculando los parámetros: la intensidad de saturación de bombeo, y las secciones transversales de emisión y absorción, llegando a la conclusión de que los vidrios fabricados muestran un incremento en su potencial como material láser, con el aumento del contenido de (SNP).

En el caso del sistema vidrio de fosfato activados con Yb^{3+} - Ho^{3+} -SNP, basándonos en los espectros de absorción se logró ver una banda centrada a 410 nm la cual concluyo que es provocada por el efecto (banda del plasmon) que producen las SNP en la matriz, dichas

SNP juegan un rol muy importante en el aumento de la fluorescencia alrededor de las bandas a 1 y 2 micras, debido a que la fluorescencia aumenta con el incremento de SNP en la matriz. La misma tendencia se observó en el tiempo de decaimiento del estado metaestable $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) el cual aumento cuando se incrementó la concentración SNP. Por lo que podemos decir que la resonancia de plasmones mejora el campo electromagnético en las aproximaciones de SNP y los iones de Yb^{3+} y Ho^{3+} localizados en las proximidades a las nanopartículas, hacen más intenso el campo debido a la transferencia de energía entre los iones Yb^{3+} y Ho^{3+} la cual es asistida por las SNP.

Debido a estas conclusiones y unido a que los vidrios de fosfato dopados con Yb^{3+} - Ho^{3+} e Yb^{3+} y que contienen SNP están fabricados en bulto nos abren la gran oportunidad de proponerlos como precursores de materiales laser ya que pueden ser estirados para transfórmalos en fibras, y usarlos como fibra activada dentro del laser, o utilizarlos como material activo en un laser de bulto, ambos sistemas (Yb^{3+} - Ho^{3+} - SNP e Yb^{3+} - SNP) emitiendo en la longitud de onda característicos descritos en los capítulos 2 y 3 respectivamente.

Finalmente podemos decir que en cualquiera de los dos sistemas analizados (Yb^{3+} - Ho^{3+} -SNP y Yb^{3+} -SNP) las SNP aumentan sus propiedades espectroscópicas haciendo cualquiera de los dos sistemas más atractivos que los sistemas que no contienen SNP.

APENDICE

En la tabla II.III y II.IV se muestran los resultados de tiempo de vida de tres muestras inspeccionadas. Con estos datos se calcularon los Promedio de los cuadrados entre grupos (MST) y Promedio de los cuadrados dentro de los grupos esta dado por (MSE), dichos cálculos se describen detalladamente en la tabla IV, donde también se muestran los grados de libertad que se obtienen con la siguiente fórmula: $K - 1$, donde K es el número de grupos en este caso $K=3$ por lo tanto: $3-1 = 2$, también se utiliza $N - K$, por lo tanto: $20-3=17$, donde N es el número total de mediciones. Finalmente se obtiene la Función de prueba (F): Es el valor obtenido de la división de los promedios de los cuadrados entre los grupos y dentro de los grupos. Si el valor obtenido de la división es mayor que el valor crítico de la función que es obtenido de las tablas de ANOVA¹, entonces se rechaza la hipótesis nula con lo que aseguramos que nuestros tiempos de vida tienen diferencias significativas².

Apéndice Tabla I: Detalle de los cálculos del ANOVA.

Muestra	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Means	1.148	1.305	1.565
T_c (Sum of measurements)	9.19	10.44	6.26
$\sum x^2$ (sum of square of each measurement)	10.58	13.62	9.86
n_c (number of measurements)	8	8	4
S^2 (Variance)	0.0044125	0.0006285	0.0225666

$$SST(\text{treatment sum of squares}) = \sum \left(\frac{T_c^2}{n_c} \right) - (\sum x)^2 / N = 0.4635075 \quad \text{with}$$

$N = \text{total number of observations} = 20$

$$MST(\text{mean square of treatments}) = 0.23175375 = SST / K - 1$$

$SSE(\text{error sum of squares}) = \sum x^2 - \sum(Tc^2/n_c)=0.1029875$
$MSE(\text{mean square of error})=0.00605809=SSE/N-K$
$F\text{-ratio}=MST/MSE =38.25526$
$F_{\text{critical}}(2/17)= 6.11 \text{ at the } \alpha=.01 \text{ level of significance}$

Referencias

1. Engineering Statistics Handbook:

<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section4/prc434.htm> [accessed March 4 2014].

2. Table of critical values for the F distribution:

<http://homepages.wmich.edu/~hillenbr/619/AnovaTable.pdf> [accessed March 4 2014].