



**MONTAJE DE UN SISTEMA ÓPTICO PARA OBTENER ESPECTROS DE
LUMINISCENCIA Y TIEMPOS DE VIDA RADIATIVA EN VIDRIOS DOPADOS
CON TIERRAS RARAS**

**JULIÁN AUGUSTO VALDIVIESO CÁRDENAS
JAIME RODRÍGUEZ**

**Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ciencias
Escuela De Física
Bucaramanga
2010**

**MONTAJE DE UN SISTEMA ÓPTICO PARA OBTENER ESPECTROS DE
LUMINISCENCIA Y TIEMPOS DE VIDA RADIATIVA EN VIDRIOS DOPADOS
CON TIERRAS RARAS**

**JULIÁN AUGUSTO VALDIVIESO CÁRDENAS
JAIME RODRÍGUEZ**

**Proyecto de Grado presentado como requisito para
Optar al título de FÍSICO**

Director:

Msc. Rafael Cabanzo Hernández

Codirector:

Dr. Ancízar Flórez Londoño

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ciencias

Escuela De Física

Bucaramanga

2010

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a toda mi familia, tíos y tías, primos y primas, sobrinos y sobrinas; en especial a Hortensia mi madre, y a mis hermanos Alba, Claudio, Libia, Guillermo, Elsy, Angélica, Óscar, Sandra, Magda, Julio, Diego y Carlos, de quienes a pesar de las adversidades no ha pasado un segundo sin recibir su apoyo y credibilidad. A Sonia por sostener mi mano.

Julián

Agradezco a mi madre Irene Rodríguez, a mi hermano Hernando por su incondicional apoyo, a Luz Dary Rueda por su amor y compañía, a mis hijos que son la motivación de mí vida y a mis compañeros de trabajo por su constante motivación y cariño.

jaime

Los autores agradecen a los Miembros del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM); muy especialmente al Msc. Rafael Cabanzo Hernández por su dedicación y valiosas enseñanzas; y al Dr. Enrique Mejía Ospino por su constante interés y colaboración.

Al Dr Ancízar Flórez Londoño y el Msc. Elkin Mauricio Ulloa del Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos (GIMF) por facilitar las muestras usadas en la validación del montaje.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) por la financiación del proyecto 5135 para el LEAM.

A la Vicerrectoría Académica, en cabeza del Dr. Álvaro Gómez Torrado por su muy oportuna ayuda y diligencia; igualmente al Dr. Jaime Enrique Meneses Fonseca por su preocupación y consecuente apoyo.

A todos aquellos que de una u otra manera han formado parte de este proyecto.

DEDICATORIA

**A Dios... pues es el viento que me lleva a buenos puertos.
A Ángel María... porque su rectitud, es y será el vector para mi Norte.
Y a Hortensia... que con su amor y buen ejemplo, mantiene la nave que no
me deja naufragar.
A ellos tres dedico este trabajo... y el resto de mi vida.
Julián.**

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES	15
1.1. ESPECTROSCOPIA	15
1.1.1. Espectroscopía de Emisión	15
1.2. Fotoluminiscencia	16
1.3. RESOLUCIÓN TEMPORAL	16
1.4. TIEMPO DE VIDA RADIATIVA	17
1.5. VIDRIOS DOPADOS CON TIERRAS RARAS	19
2. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS DEL MONTAJE EXPERIMENTAL	21
2.1. SISTEMAS DE EXCITACIÓN	22
2.1.1. Fuentes de excitación extensa	23
2.1.2. Fuentes de excitación láser	24
2.1.2.1. Laser de Diodos	24
2.1.2.2. Laser en modo pulsado	26
2.2. SISTEMAS DE DETECCIÓN	26
2.2.1. Fotomultiplicador HAMAMATSU H5783 – 04	27
2.3. SISTEMA DE PROCESAMIENTO DE DATOS	32
3. RESULTADOS Y ANALISIS	33
4. CONCLUSIONES	36
BIBLIOGRAFÍA	37

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura 1. Decaimiento de la emisión luminiscente no dispersa de un vidrio fluoroindato tras excitación pulsada de 8 ns con láser de Nd:YAG con longitud de onda de 532 nm.	18
Figura 2A. Montaje experimental para la obtención de espectros de luminiscencia en régimen estacionario usando como fuente una lámpara extensa.	21
Figura 2B. Montaje experimental para la obtención de espectros de luminiscencia en régimen estacionario usando como fuente un laser de diodos.	22
Figura 2C. Montaje experimental para medidas del tiempo de vida radiativa con láser pulsado.	22
Figura 3. Espectro de la lámpara de mercurio de 200 W.	23
Figura 4. Monocromador H-20 Jovin Yvon	24
Figura 5. Láser Driver 2000 APC de Thorlabs	25
Figura 6. Vidrio fluoroindato en excitación	26
Figura 7. Monocromador DK480	27
Figura 8: Fotomultiplicador Hamamatsu 5783	27
Figura 9. Plano electrónico de la fuente de alimentación para el fotomultiplicador.	29
Figura 10. Montaje del fotomultiplicador en el monocromador	30
Figura 11. Grafica de ganancia Vs control de voltaje del fotomultiplicador tipo 04.	30
Figura 12. Curva de respuesta del fotocátodo tipo 04.	31
Figura 13. Espectro de luminiscencia de vidrio fluoroindato dopado con Er^{3+} excitado con radiación de 355nm de longitud de onda.	33

Figura 14. Ancho temporal de pulso del laser de Nd: YAG.	34
Figura 15. Tiempo de vida a 670 nm para vidrio fluorindato dopado con Er^{3+}	35

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A: INFORMACION TECNICA DE FILTROS OPTICOS	39
ANEXO B: ESPECTROS DE LUMINISCENCIA DE VIDRIOS DOPADOS CON Er ³⁺	45
ANEXO C: ESPECTROS DE LUMINISCENCIA DE VIDRIOS DOPADOS CON Nd ³⁺	48
ANEXO D: TIEMPOS DE VIDA RADIATIVA	51

RESUMEN

TITULO: MONTAJE DE UN SISTEMA OPTICO PARA OBTENER ESPECTROS DE LUMINISCENCIA Y TIEMPOS DE VIDA RADIATIVA EN VIDRIOS DOPADOS CON TIERRAS RARAS*

AUTORES: JULIAN AUGUSTO VALDIVIESO CARDENAS
JAIME RODRIGUEZ****

PALABRAS CLAVES: luminiscencia, vidrios, tiempo de vida, espectroscopia.

DESCRIPCIÓN:

La fotoluminiscencia es una técnica empleada en la espectroscopia de emisión, y en la cual se excitan con luz los átomos de un analito, provocando dentro de ellos la promoción de sus electrones a niveles de energía superiores. Posteriormente y durante un tiempo característico denominado tiempo de vida radiativa, esta energía es emitida por canales tanto no radiativos, como radiativos. En estos últimos, se emiten los fotones propios de lo que se conoce como la luminiscencia de la muestra motivo de análisis; la cual para su estudio se registra mediante un espectrofotómetro que entrega las diferentes longitudes de onda separadas en un espectro (espectro de luminiscencia de la muestra), que con los detectores apropiados y los sistemas de adquisición de datos son convertidos en archivos sistematizados para su posterior análisis.

En este trabajo se incluyen resultados obtenidos con este montaje, para espectros de luminiscencia en el rango de 200 a 1100nm, y tiempos de vida radiativa tomados en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander con muestras de vidrios dopados con tierras raras producidas por el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos (GIMF) de la Universidad Industrial de Santander. Por último estos resultados son confrontados con los espectros de absorción y los tiempos de vida Radiativa existentes en la literatura correspondiente para la validación del montaje óptico.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Msc. Rafael Cabanzo Hernández. Co-director: PhD. Ancízar Flórez Londoño

ABSTRACT

TITLE: ASSEMBLY OF AN OPTICAL SYSTEM TO OBTAIN LUMINESCENCE SPECTRUM AND RADIATES LIFETIMES IN GLASSES DOPED WITH RARE HEARTHS

**AUTHORS: JULIÁN AUGUSTO VALDIVIESO CÁRDENAS
JAIME RODRÍGUEZ**

KEY WORDS: photoluminescence, glasses, lifetimes, spectroscopy

DESCRIPTION:

The photoluminescence is a technique used in the spectroscopy of emission, and in which the atoms of the sample are stimulated with light, causing within them the excitation and promotion of its electrons at superior levels of energy. Later and during a characteristic time, denominated lifetime, this stored energy is emitted by nonradiates channels, as much as radiates. In these last ones are emitted the own photons of which it is known as the luminescence of the sample purpose of analysis; which for its study is solved through of a spectrophotometer that gives the different wavelengths separated in a spectrum (luminescence's spectrum of the sample), that with the appropriate detectors and the system of data acquisition is turned archives systematized for their later analysis.

In this work results obtained with this assembly are included, for luminescence's spectrums in the rank from 200 to 1100 nm. and radiate lifetimes taken in the Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy (LEAM) with glass samples doped with rare earth produced by the Research Group in Photonic Materials (GIMF) of the Universidad Industrial Santander. Finally, these results are confronted with the absorption spectrums and radiate lifetimes that exist in corresponding Literature to validate the optical assembly.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Msc. Rafael Cabanzo Hernández. Co-director: PhD. Ancízar Flórez Londoño

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia por fotoluminiscencia es una técnica de espectroscopía de emisión atómica en la cual se usan lámparas extensas y láseres como fuente de excitación causando la absorción y posterior emisión de los sistemas fisicoquímicos. La fotoluminiscencia ha sido ampliamente utilizada en diversos campos relacionados con el análisis de materiales; siendo especialmente útil su ventaja de técnica no destructiva.

En el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se ha desarrollado un sistema instrumental que permite la implementación de la técnica de espectroscopia por fotoluminiscencia con base en el espectrómetro DK480 de resolución media, un fotomultiplicador Hamamatsu como detector de respuesta rápida, y sistemas de adquisición, digitalización y procesamiento de datos provenientes de la señal de luminiscencia.

Por su parte, en el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos (GIMF) de la UIS se ha utilizado la espectroscopia de absorción como base para la caracterización óptica de sus materiales (vidrios especiales) con el uso del modelo de intensidades $f-f$ de la teoría cuántica de Judd- Ofelt.

El presente trabajo tiene como objetivo implementar un montaje experimental para la técnica espectroscópica de fotoluminiscencia, basado en el fotomultiplicador Hamamatsu 5783-04 de reciente adquisición por parte del LEAM, explorando sus ventajas y limitaciones para la adquisición de espectros de luminiscencia de alta calidad, y medición de tiempos de vida radiativa de los estados excitados en muestras de vidrios fluoroindatos dopados con tierras raras.

El análisis correspondiente a los espectros de luminiscencia, y los tiempos de vida radiativa obtenidos, quedan fuera de los alcances de esta investigación; siendo ellos material para posteriores estudios. Se centra entonces la presente, en la calidad de las mediciones que el montaje llegue a efectuar.

En el primer capítulo se exponen los conceptos generales de espectroscopia; generalidades de la fotoluminiscencia, resaltando los análisis espectral y temporal que en ella se puede hacer; y breve comentario sobre los vidrios fluoroindatos.

En el segundo capítulo se presentan las características y recomendaciones del montaje experimental tanto el su conjunto, como en el despiece explicativo de cada uno de sus sistemas componentes como son el de excitación, el de detección, y el de adquisición y digitalización de datos.

En el tercer capítulo se presentan los resultados del análisis de uno de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos, y del tiempo de vida de uno de los

estados excitados cuya transición fue encontrada en dicho espectro. Los restantes resultados son mostrados en los anexos.

Finalmente en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones del trabajo.

1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1.1. ESPECTROSCOPIA

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia, comprende los diversos métodos para la obtención de espectros, su medida y aplicaciones, además de su interpretación teórica en relación con la estructura atómico-molecular de la materia ⁽¹⁾.

Un espectro puede definirse como una representación gráfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida, por una muestra, en función de la longitud de onda (ó frecuencia) de dicha radiación ⁽¹⁾.

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, la radiación puede ser absorbida, emitida o dispersada. Cada uno de estos mecanismos da origen a métodos espectroscópicos diferentes y es así como se clasifica la espectroscopía en: Espectroscopía de absorción, de emisión o de dispersión. Debido a que el montaje espectroscópico se basa en la obtención de información relacionada con la radiación emitida por la muestra, a continuación se presentan algunas definiciones de interés.

1.1.1 Espectroscopía de Emisión

El espectro de emisión se obtiene excitando adecuadamente una muestra para que emita radiación electromagnética cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda (ó frecuencia), mediante un espectrómetro. El espectro de emisión es característico para cada elemento ó molécula aunque puede presentar diferencias de acuerdo al mecanismo de excitación usado ^(1,2).

Un espectro atómico de emisión consiste en un número de líneas que son imágenes de la hendidura de entrada del espectrómetro formadas por la radiación de diferentes longitudes de onda emitida. Las líneas espectrales se producen por transiciones de electrones entre niveles de energía en átomos e iones; cada transición genera una línea de frecuencia y/o longitud de onda característica.

Según la teoría cuántica, los átomos e iones sólo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie realiza una transición de un estado a otro absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados. La energía de la radiación emitida o absorbida se da por ⁽³⁾:

$$E_1 - E_0 = h\nu_{01}$$

Donde:

$$\begin{aligned} E_1 &= \text{Energía del estado superior} \\ E_0 &= \text{Energía del estado inferior} \\ h &= \text{Constante de Planck} \\ \nu_{01} &= \text{Frecuencia característica para la transición } 1 \rightarrow 0 \end{aligned}$$

1.2. FOTOLUMINISCENCIA

La luminiscencia es la emisión espontánea de radiación desde una especie excitada electrónica ó vibracionalmente y que no está en equilibrio con su entorno⁽⁴⁾. La luminiscencia es formalmente dividida en dos categorías, Fluorescencia y Fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado.

En el estado excitado singulete, el electrón está apareado (Spin opuesto) al electrón en el estado fundamental. Consecuentemente, cuando desexcita regresa al estado base y ocurre rápidamente con la emisión de un fotón. Las velocidades de emisión de fluorescencia son típicamente de 10^8s^{-1} , de modo que un tiempo de vida de fluorescencia típico esta cerca de 10ns. Como será descrito más adelante, el tiempo de vida τ de un fluoróforo es el tiempo promedio entre su excitación y el regreso al estado de menor energía involucrado.

La fosforescencia es la emisión de la luz desde un estado excitado triplete en el cual el electrón en el estado excitado tiene la misma orientación del spin que la del electrón en el estado de menor energía (normalmente, el estado fundamental). Las transiciones con variación de spin son prohibidas (en primera aproximación) y los tiempos de emisión son largos (10^{-3} a 10^0s) de modo que los tiempos de vida de la fosforescencia son típicamente de milisegundos a segundos⁽⁴⁾.

La fluorescencia de iones lantánidos resulta de las transiciones electrónicas entre orbitales tipo f apantallados por orbitales llenos más altos. Los lantánidos muestran largos tiempos de decaimiento debido a este apantallamiento y bajas velocidades de emisión⁽⁶⁾.

1.3. RESOLUCIÓN TEMPORAL

Las técnicas experimentales básicas en espectroscopía óptica, que analizan la absorción y emisión de luz son tomadas como técnicas continuas (Régimen estacionario) puesto que la radiación incidente (excitación) y la emitida se consideran constantes en el tiempo. Sin embargo el tiempo es también una variable importante a la hora de caracterizar las propiedades ópticas de un

material; la resolución temporal permite en este caso determinar el tiempo de vida de los estados excitados.

Las líneas espectrales que resultan de la obtención de los espectros de emisión en el régimen estacionario, son las que muestran aquellos estados excitados a los cuales interesa efectuar el seguimiento del comportamiento temporal de su población, permitiendo así determinar cuál es la vida media de un nivel energético excitado, es decir cuánto tarda en decaer en un factor “e”, la población de dicho nivel.

1.4. TIEMPO DE VIDA RADIATIVA

La resolución temporal del espectro de emisión luminiscente es precisamente la determinación de su “tiempo de vida radiativa” a partir del retardo temporal de la emisión de luz después de la excitación. Cuando una muestra se excita de forma “instantánea”, la población N del nivel excitado decrece con el tiempo con cierta probabilidad γ , característica de la transición correspondiente ⁽³⁾.

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma N.$$

Donde el signo negativo se debe a que la población decrece con el tiempo. Integrando la expresión anterior y tomando $t_0 = 0$ obteniendo:

$$N = N_0 \text{Exp} (-\gamma t)$$

Donde N_0 es la población del nivel excitado en el instante inicial t_0 , luego la población del nivel excitado decrece exponencialmente con el tiempo transcurrido después de la excitación. Sin embargo la medición experimental de esta variación de población no se hace directamente sino que se recurre a otro parámetro que en forma indirecta indique su comportamiento.

Si se considera que cada vez que se produce una transición tiene lugar la emisión de fotones; es decir se origina la luminiscencia, la cual es proporcional al número de fotones emitidos. Al medir la variación se obtiene el ritmo de decaimiento de la población verificando así para la luminiscencia, un decaimiento exponencial con el tiempo análogo a la de la población N, es dado decir:

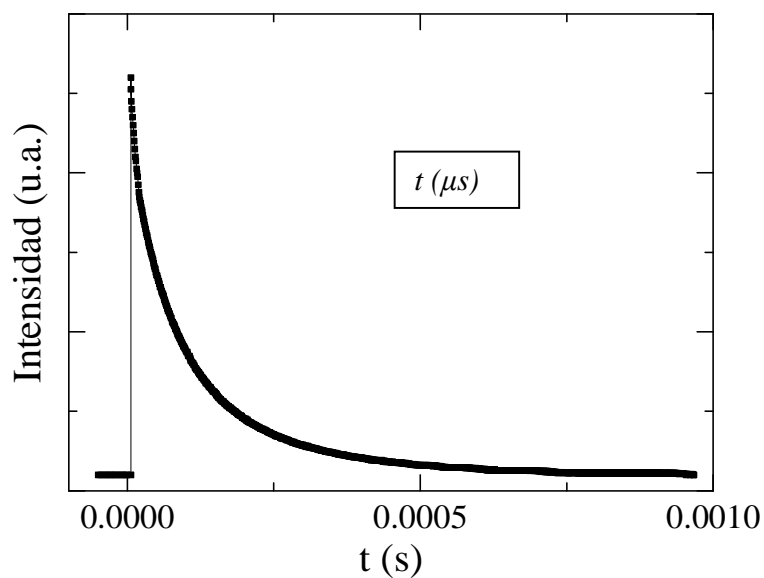
$$I = -K \frac{dN}{dt} = I_0 \exp(-\gamma t)$$

Donde $I_0 = \gamma K N_0$ es la luminiscencia registrada cuando se inician los decaimientos. “K” es el factor de proporcionalidad que existe entre la variación de la población y la luminiscencia (siempre una variable positiva). Se define entonces el tiempo necesario para que la emisión decaiga en un factor “e” con respecto a su valor inicial como “tiempo de vida”⁽³⁾. Se denota por la letra $\tau = \gamma^{-1}$

$$I = -K \frac{dN}{dt} = I_0 \exp(-t\tau^{-1})$$

En la práctica se obtiene el registro de la emisión luminiscente en función del tiempo como lo mostrado en la figura 1.

Figura 1. Decaimiento de la emisión luminiscente no dispersa de un vidrio fluoroindato tras excitación pulsada de 8 ns con láser de Nd:YAG con longitud de onda de 532 nm.



Es importante resaltar que el tiempo de vida radiativa es otra forma de caracterizar la probabilidad de una transición óptica. Transiciones ópticas muy permitidas dan lugar a intensas bandas de absorción y emisión (secciones eficaces elevadas) y tiempos de vida cortos; mientras que transiciones poco permitidas dan lugar a absorciones y emisiones débiles con tiempos de vida largos.

En la práctica el rango de variación de los tiempos de vida radiativa es muy amplio, pudiendo ser tan cortos como picosegundos ($1\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$) para transiciones permitidas, como de varios milisegundos ($1\text{ms} = 10^{-3}\text{s}$) para transiciones prohibidas; e incluso más largas ⁽³⁾ (fosforescencia).

Por otro lado, la desexcitación de un determinado nivel no se realizará, mediante una única emisión, es decir se puede desexcitar a niveles inferiores diferentes ⁽³⁾.

$$\tau^{-1} = \gamma = \sum_i \gamma_{ei}$$

El inverso del tiempo de vida (τ^{-1}), es decir, la probabilidad de transición del nivel excitado (γ), es la suma de las γ_{ei} probabilidades de desexcitación entre todos los niveles involucrados.

1.5. VIDRIOS DOPADOS CON TIERRAS RARAS

La espectroscopia de fotoluminiscencia es utilizada en la caracterización óptica de materiales de importancia tecnológica con aplicaciones en telecomunicaciones tales como fibras ópticas, sensores, laser, etc.

Entre dichos materiales se encuentran los cristales, vidrios borosilicatos, vidrios fluorozirconados y vidrios fluoroindatos (reportados en 1985 por M. Poulain, y G. Maze). Estos últimos mejoraron sus propiedades frente a la cristalización cuando fueron dopados con tierras raras. Presentan mejores propiedades físicas y químicas, lo que los hace potencialmente importantes para las aplicaciones mencionadas en telecomunicaciones.

Los iones trivalentes de las tierras raras que actúan como dopantes en estos vidrios, tienen la capa 4f semillena y apantallada por las capas más externas $5s^2$ y $5p^6$ que le ofrecen un blindaje de capa cerrada ⁽⁶⁾ y el campo cristalino del vidrio matriz afecta muy poco la estructura de niveles de energía de ión libre y por tanto, al gran número de transiciones en el rango visible e infrarrojo, dentro de la capa 4f.

La interpretación de las intensidades de las tierras raras en los diferentes materiales se realiza mediante el modelo de intensidades f-f ó teoría de Judd-Ofelt ^(7,8) ya que funciona muy bien para la mayoría de ellas ⁽⁹⁾.

El alto número de transiciones electrónicas de los iones de tierras raras en el rango mencionado son producto sólo de comportamientos lineales entre la excitación y la emisión o luminiscencia. Para la caracterización óptica son muy usadas técnicas espectroscópicas de absorción (donde el resultado es un espectro con las longitudes de onda para las cuales la muestra absorbe radiación) siendo esta la que provee la información que se procesa con el modelo de intensidades f-f ya mencionado.

2. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

Los elementos componentes del sistema espectroscópico implementado para la obtención de espectros de luminiscencia y tiempos de vida radiativa en vidrios dopados con tierras raras, se presentan en la figuras 2A, 2B y 2C. En las figuras 2A y 2B se muestra el montaje para la obtención de los espectros de luminiscencia de los vidrios en régimen estacionario, utilizando una lámpara y/o un láser de diodos como fuentes de excitación. En 2C se representa un montaje que utiliza como fuentes de excitación, láseres en modo pulsado (Nd:YAG o N₂). A continuación se describe cada uno de los elementos constituyentes y se explica en forma detallada su funcionamiento, circuitos electrónicos, rangos y cuidados de operación. Por último se indican los algoritmos para la realización, adquisición y registro de la información espectral.

Figura. 2A. Montaje experimental para la obtención de espectros de luminiscencia en régimen estacionario usando como fuente una lámpara extensa.

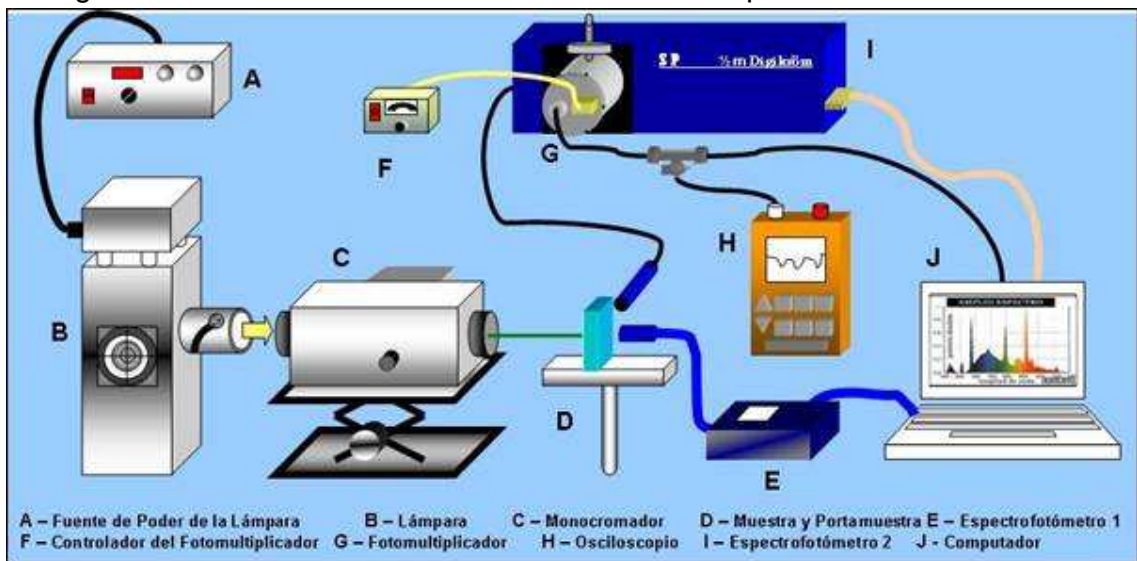


Figura. 2B. Montaje experimental para la obtención de espectros de luminiscencia en régimen estacionario usando como fuente un láser de diodos.

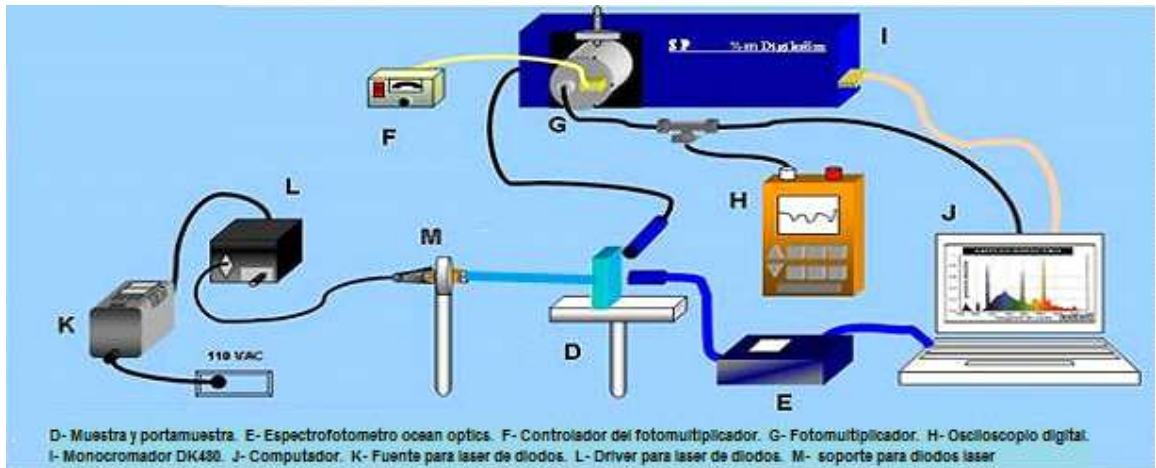
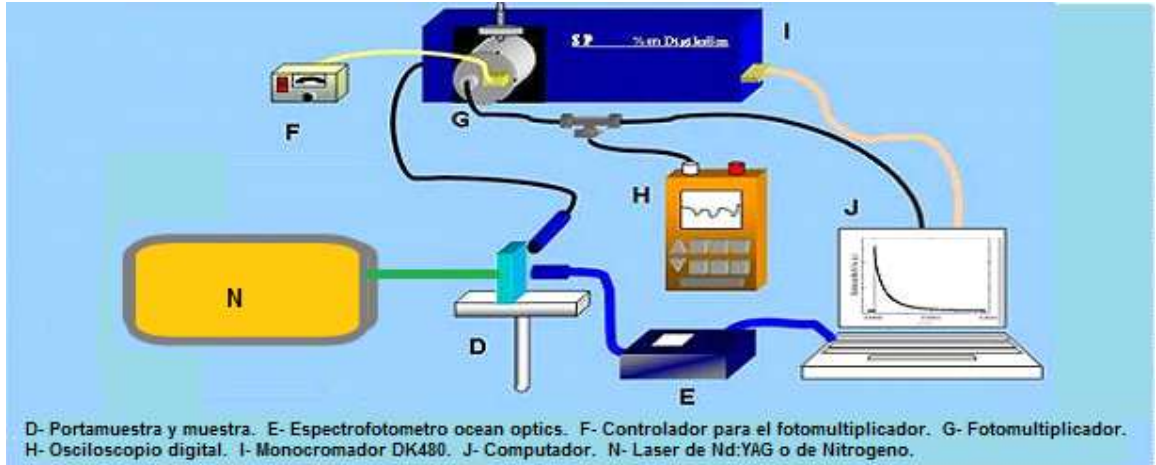


Figura. 2C. Montaje experimental para medidas del tiempo de vida radiativa con láser pulsado.



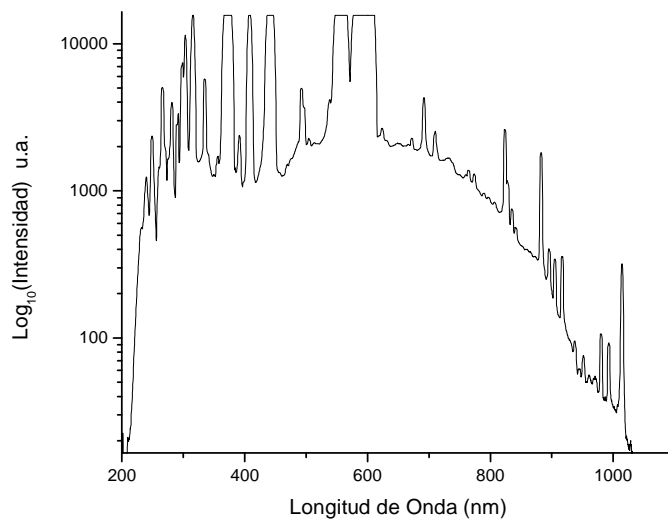
2.1. SISTEMAS DE EXCITACIÓN

Estos constituyen la primera parte a utilizar para toda prueba que se realice con el montaje. Consta de las partes necesarias que en conjunto suministran la radiación, con las características espectrales necesarias para excitar la muestra. Las fuentes de excitación son dos:

2.1.1. Fuentes de excitación extensa

Como se muestra la figura 2A, se utiliza una lámpara (B) de bulbos intercambiables con su fuente de alimentación (A) y de potencia variable desde un mínimo de 75 W hasta un máximo de 200 W dependiendo del bulbo utilizado, con lo que se proporciona una luz de intensidad constante durante un tiempo tan prolongado como sea necesario en un amplio rango espectral como el mostrado por el espectro de emisión de la lámpara en la figura 3.

Figura 3. Espectro de la lámpara de mercurio de 200 W, en el rango 200 a 1100nm.



Puesto que la radiación emitida por la lámpara es espectralmente extensa, se hace necesario utilizar un monocromador (C) que selecciona el rango espectral adecuado para excitar la muestra D. Para lograr estabilidad en la irradiancia se debe precalentar la lámpara por unos 15 minutos aproximadamente. La luz producida por la lámpara es colimada y enfocada sobre la hendidura de entrada de un monocromador H-20 JOBIN YVON⁽¹⁰⁾ el cual permite seleccionar una banda espectral estrecha de la radiación. El ancho de banda seleccionado depende esencialmente del ancho de las hendiduras de entrada y salida, así como del poder de resolución de la red de difracción.

Figura 4: Monocromador H-20 Jovin Yvon



El control de la longitud de onda de la radiación en la hendidura de salida se hace rotando la red de difracción mediante el tornillo de precisión del JOVIN YVON (ver figura 4), el cual provoca el desplazamiento del espectro de la luz fuente, sobre su hendidura de salida. La red de difracción existente actualmente en este monocromador tiene un rango espectral de 400 a 1600nm y una densidad de 600 planos/mm. Para verificar el rango espectral seleccionado en la excitación de la muestra se utiliza el espectrofotómetro Ocean Optics⁽¹¹⁾ (E), haciendo incidir la radiación sobre la fibra óptica que se acopla en su entrada y realizando la lectura correspondiente en el PC (J).

A pesar del excelente trabajo hecho por el monocromador, en ocasiones interfieren en la radiación de salida algunas longitudes de onda indeseables, producto de segundos órdenes de difracción y/o reflexiones en el interior del monocromador u otras partes del montaje. Como un complemento para subsanar estos inconvenientes se adquirieron filtros ópticos para diferentes longitudes de onda. Ellos ayudan a que la radiación emergente del monocromador tienda más a la monocromía para disponer de un rango más estrecho de longitudes de onda, impidiendo el paso de aquellas no deseadas. La información perteneciente a estos filtros se encuentra consignada en el Anexo A.

2.1.2. Fuentes de excitación láser

Para los casos en que sea necesaria y posible la excitación del sistema fisicoquímico con alguna longitud de onda en particular y a buena potencia, se ha provisto el montaje con fuentes de luz coherente tanto para régimen estacionario como para transitorios.

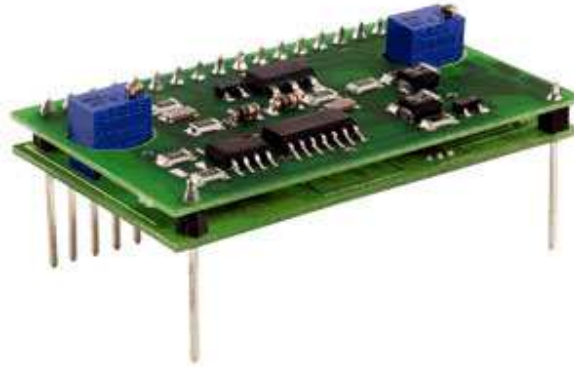
2.1.2.1. Láser de diodos

Para el primero (régimen estacionario) se ha implementado un láser de diodos el cual consta de un driver (L) LD2000 APC (ver figura 5) con el cual se regula la intensidad del diodo láser de turno (M) que emite a una longitud de onda

específica. A continuación se relacionan las principales especificaciones ⁽¹²⁾ del driver:

- Límite de Corriente de salida: de 0 a 100 mA.
- Rango de corriente en el fotodiodo: de 20 a 125 μ A.
- Corriente de la fuente: 30 mA, mas la corriente del Laser.
- Voltaje de la fuente: de 8 a 12 V.
- Temperatura de funcionamiento: de -20 a +60 $^{\circ}$ C

Figura 5: Laser Driver 2000 APC de Thorlabs.



Este driver fue montado y acondicionado para su óptimo funcionamiento con su fuente (K) que lo alimenta y regula. Adicionalmente se ha elaborado un soporte que mantiene alineados a los diodos en el montaje y sirve para intercambiarlos de forma segura y ágil.

Ya que la intensidad de emisión de estos diodos es tan sensible a los cambios de temperatura (inclusive a cambios tan sutiles como los del aire), este soporte se diseño con los dispositivos (como termocupla y disipadores de calor) para el crítico control térmico que precisan estas fuentes de luz.

Queda el laboratorio de espectroscopia con una gran variedad de diodos de diferentes potencias (del orden de 5 mW) y longitudes de onda (nm) para ser utilizados en esta fuente de excitación. Por las características de su emisión, esta fuente puede ser empleada en el montaje para régimen estacionario (obtención de espectros de luminiscencia) y para la generación de otros espectros en las muestras.

2.1.2.2. Láser en modo pulsado

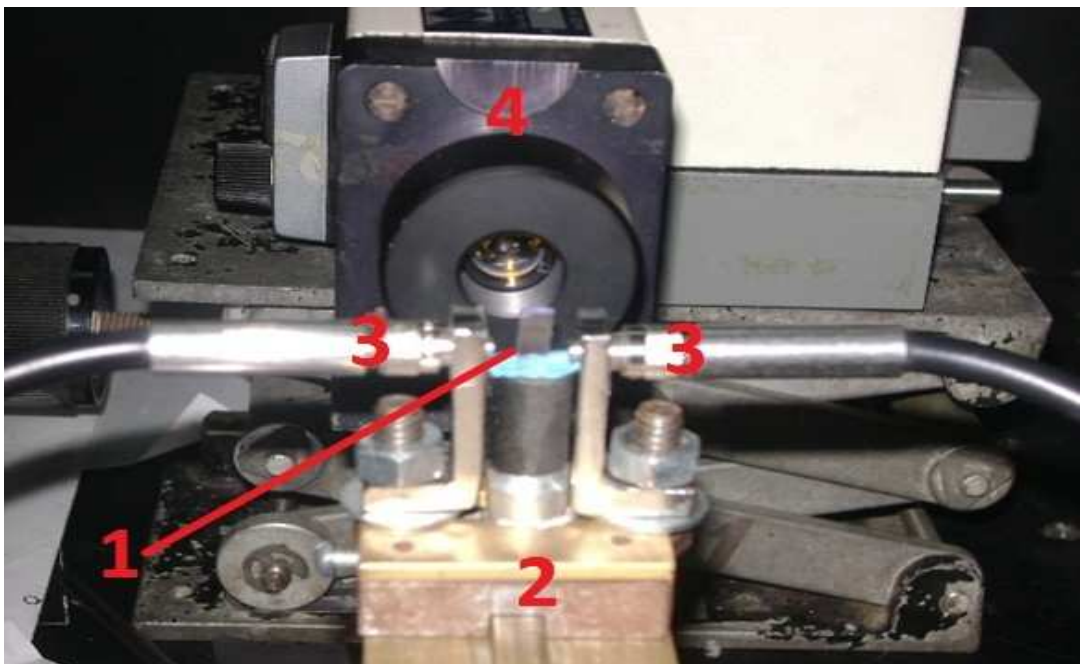
Para la obtención de transitorios se dispone de fuentes láser en modo pulsado cuyo tiempo de incidencia puede ser lo suficientemente corto. Tal es el caso de los láseres (N) de Nd:YAG y de N_2 puesto que la radiación suministrada por ellos es de alta intensidad y suministran radiación durante un tiempo corto (pulso laser) comparado con el rango de duración de los tiempos de vida radiativa esperados para los materiales de muestra (en vidrios fluoruroindatos del orden de ms).

Así, estos láseres (aunque también sirven para obtención de espectros de emisión) mayormente pueden ser usados para la excitación durante la obtención de tiempos de vida radiativa.

2.2. SISTEMAS DE DETECCIÓN

Una vez los átomos en la muestra son excitados, ellos emiten la radiación en las longitudes de onda propias de su espectro de luminiscencia.

Figura 6. Vidrio fluoruroindato en excitación 1; fijo en su soporte 2; con dos fibras ópticas 3 ubicadas para recolectar su luminiscencia. La radiación para la excitación proviene del monocromador del fondo 4.



Como se puede observar en la figura 6, la radiación emitida por la muestra es recolectada mediante dos fibras ópticas a lado y lado de la muestra, ubicadas perpendicularmente a la propagación del haz incidente (luz extensa o láser) y llevan la luz emitida hasta el espectrofotómetro (I) Digikrom DK480⁽¹³⁾ (dotado con tres rejillas de difracción) de 0,03nm de resolución máxima y velocidad de barrido de 1 hasta 1200nm/min (ver figura 7).

Figura 7: Monocromador DK480



Este equipo descompone la radiación incidente y la hace incidir sobre el detector (G) que se describe a continuación.

2.2.1. Fotomultiplicador HAMAMATSU H5783 - 04:

Figura 8: Fotomultiplicador Hamamatsu 5783



Es un detector (ver figura 8) de respuesta rápida (0,78 ns) y alta sensibilidad (con sensibilidad luminosa catódica mínima de 80 $\mu\text{A}/\text{lm}$) que convierte la energía luminica en señales eléctricas. La Tabla 1 muestra las características ⁽¹⁴⁾ propias del mismo.

Tabla 1. Ficha técnica de Fotomultiplicador HAMAMATSU H5783-04.

PARAMETROS		VALOR	UNID	
Spectral response		185 a 850	nm	
Input voltaje		+11.5 to +15.5	V	
Max. Input voltaje		+18	V	
Max. Input current		9	mA	
Max. Output signal current		100	μA	
Max. control voltage ^{*1}		+1.0 (input impedance 100 k Ω)	V	
Recommended control voltage adjustment range		+0.25 to +0.9	V	
Diameter of Effective area		$\phi 8$	Mm	
Sensitivity adjustment range		1:10 ⁴	-	
Peak sensitivity wavelength		400	nm	
Cathode	Luminous sensitivity	Min.	80	$\mu\text{A}/\text{lm}$
		Typ.	150	$\mu\text{A}/\text{lm}$
	Radiant sensitivity ^{*2}		60	mA/W
Anode	Luminous sensitivity	Min.	15	A/lm
		Typ.	75	A/lm
	Radiant sensitivity ^{*2*} ³		3.0 x 10 ⁴	A/W
	Dark current ^{*3*} ⁴	Min.	0.4	nA
Typ.		4	nA	
Rise time ^{*3}		0.78	ns	

*1 Aplicando el valor máximo por más de 30 segundos puede producir daños.

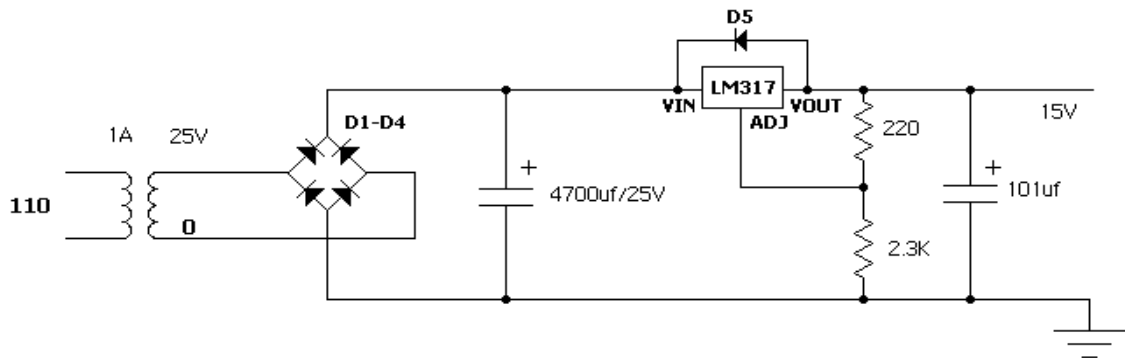
*2 Medido en la longitud de onda para el pico de la sensibilidad.

*3 Voltaje de control = +0.8V.

*4 Después de 30 minutos de almacenamiento en la oscuridad

Para el correcto funcionamiento del fotomultiplicador se construyó una fuente de alimentación de 15V estables a la salida. La figura 9 muestra el plano electrónico, y en la figura 10 se aprecia la fuente ensamblada (1) y conectada al fotocátodo.

Figura 9. Plano electrónico de la fuente de alimentación para el fotomultiplicador.



Así mismo se adecuó un soporte que presta la función de capsula de protección contra ruidos electromagnéticos y señales lumínicas intensas, al mismo tiempo que protege el fotomultiplicador contra riesgos mecánicos. En la figura 10 se aprecia este soporte (2) de forma cilíndrica y color gris instalado en el espectrofotómetro DK480 (3). El tornillo de precisión que se observa en su parte superior regula el ancho de la hendidura de entrada de la radiación a la ventana sensible del detector; y a la vez indica la correcta posición de instalación del soporte. Además, se muestra la forma de conexión con la fuente de alimentación del fotomultiplicador (izquierda) mediante el cable gris. Los cables rojo y negro son los que permiten monitorear el voltaje de control, el cual se efectúa mediante un multímetro externo u osciloscopio.

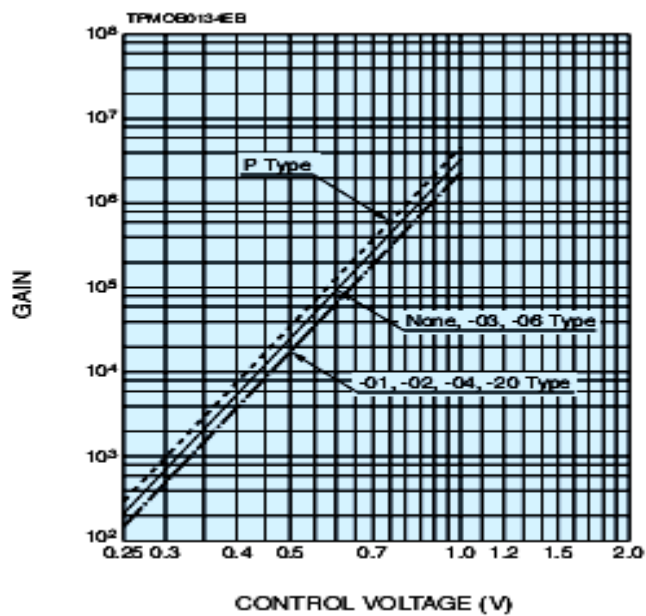
La característica primordial del sensor es la ganancia; la cual hace referencia a la amplificación que éste hace de la señal inicial proveniente de la radiación que cae sobre la superficie sensible. Esta función se controla desde la fuente de alimentación, aumentando o disminuyendo la ganancia, variando el voltaje de control.

Es importante que el voltaje de control se mantenga dentro del rango de trabajo 0.25 - 0.9V, y si es necesario trabajar con el máximo voltaje se recomienda no usarlo por tiempos prolongados. La figura 11 muestra el comportamiento de la ganancia del fotomultiplicador (rotulado como 04-Type) con el voltaje de control.

Figura 10. Montaje del fotomultiplicador en el cual se muestra la ubicación en el monocromador: 1.Fuente de energía. 2.Fotomultiplicador. y 3.Monocromador.

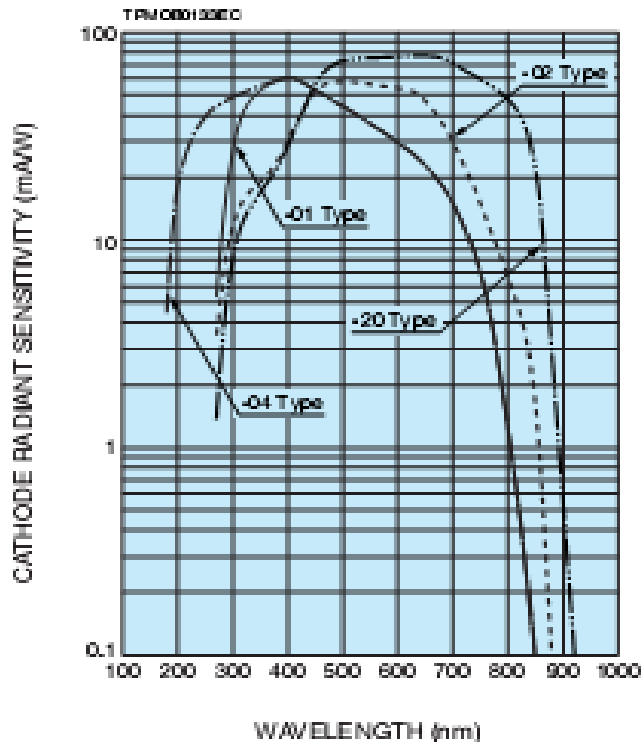


Figura 11. Gráfica de ganancia Vs control de voltaje del fotomultiplicador tipo 04.Datos www.hamamatsu.com



Como los sensores tienen un rango espectral dentro del cual son sensibles, la figura 12 muestra la curva de respuesta del fotocátodo utilizado en el montaje, identificado como tipo 04.

Figura 12. Curva de respuesta del fotocátodo tipo 04. Datos www.hamamatsu.com



El fotomultiplicador se puede utilizar en dos formas: Para la medida de los tiempo de vida radiativa de estados excitados, en cuyo caso se utiliza el osciloscopio como equipo de monitoreo; y para el registro del espectro de luminiscencia dentro del rango espectral para el cual el fotocátodo es sensible; haciendo que el monocromador DK480 trabaje en el modo de barrido (Scan), en cuyo caso, se utiliza como elemento de registro la tarjeta DAS20⁽¹⁵⁾ y un computador, o el mismo osciloscopio.

Cualquiera que sea el sistema de monitoreo de la señal que se utilice (osciloscopio Fluke 199B de 200Mhz de ancho de banda o tarjeta DAS20) si el monocromador se encuentra haciendo un barrido entre dos longitudes de onda, la traza del osciloscopio corresponderá a una gráfica de intensidad versus tiempo que puede ser convertida en una gráfica de intensidad versus longitud de onda.

La lectura de datos mediante la tarjeta DAS20⁽¹⁵⁾ se controla desde el computador con la velocidad de adquisición de los datos (parámetros D1 y D2). Es importante

saber aquí que la tarjeta toma valores de voltaje entre +10 y -10voltios, saturándose por fuera de este rango y evidenciándose como un error en la grafica correspondiente, la cual se puede visualizar una vez terminada la toma de datos en el mismo computador ó en algún software para leer archivos de datos.

2.3. SISTEMAS DE PROCESAMIENTO DE DATOS

Son los sistemas, que permiten digitalizar las señales provenientes de las demás partes del montaje. Son usados cinco, y se relacionan en la siguiente lista:

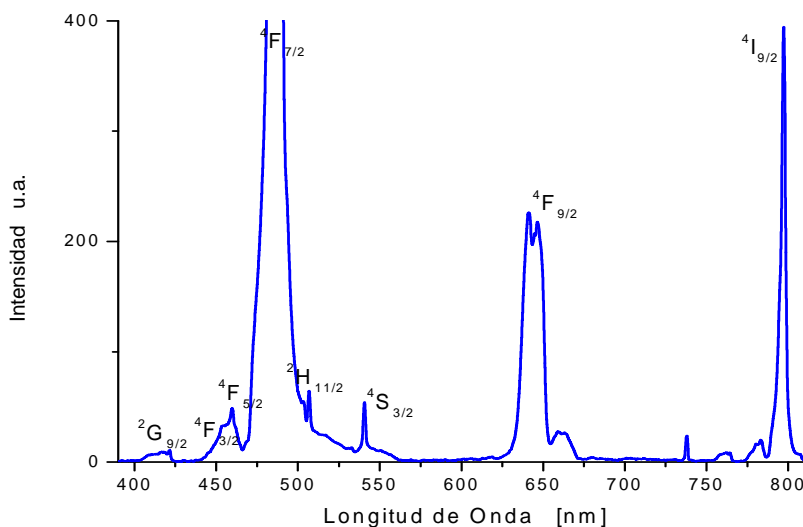
- Tarjeta DAS20 ⁽¹⁵⁾ (software incluido) para adquisición y almacenamiento de datos suministrados analógicamente por el fotomultiplicador.
- Software para procesamiento de datos y realización de gráficas.
- OOlbase 32 para la observación cualitativa y cuantitativa de señales luminosas procesadas por el espectrofotómetro Ocean Optics ⁽¹¹⁾.
- DK-ABI (labview RUN-TIME) para control del espectrofotómetro Digikrom DK480 ⁽¹³⁾
- Osciloscopio digital Fluke 199B (software incluido) para el monitoreo y captura de los tiempos de vida radiativa de los estados excitados. De fácil interfaz con puerto óptico del PC.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las muestras de los vidrios con los cuales se trabajó para la validación del presente montaje, son vidrios fluorindatos producidos en el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos (GIMF) por el estudiante de maestría, Físico Elkin Mauricio Ulloa Reyes⁽¹⁶⁾ y bajo la dirección del Doctor Ancízar Flórez Londoño. Las longitudes de onda para la excitación fueron establecidas previamente también por el señor Ulloa, basado en los espectros de absorción⁽¹⁶⁾ y el modelo de intensidades 4f- 4f de la teoría de Judd-Ofelt, con la cual trabaja actualmente el GIMF para la caracterización óptica de sus productos.

En la figura 13 se presenta el espectro de luminiscencia para un vidrio fluorindato dopado con Er^{3+} y excitado ópticamente con radiación de 355nm de longitud de onda. El espectro se registró en el rango espectral de 350 a 850nm.

Figura 13. Espectro de luminiscencia de vidrio fluorindato dopado con Er^{3+} excitado con radiación de 355nm de longitud de onda.

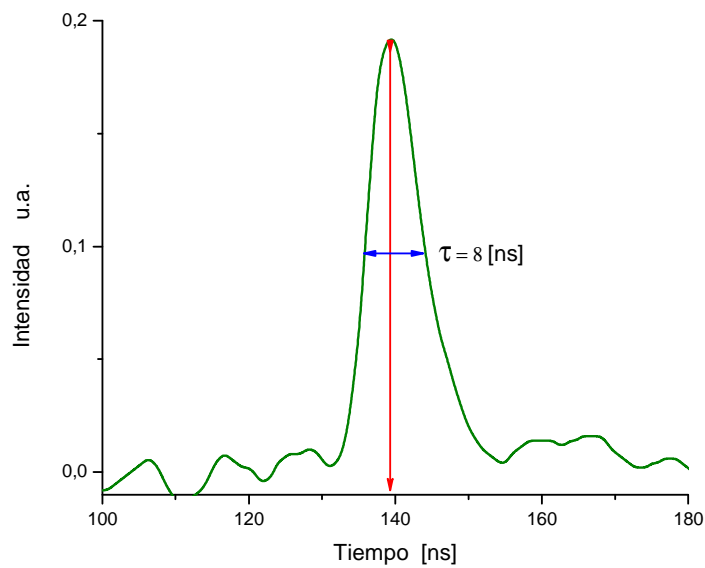


Los espectros obtenidos con el montaje implementado, fueron enviados al Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos GIMF para confrontarlos e identificar los estados electrónicos entre los cuales se presentan las transiciones. Así, con ayuda del espectro de absorción del Er^{3+} medido por Ulloa⁽¹⁶⁾, se identificaron claramente ocho bandas entre las cuales vemos a la línea correspondiente al estado excitado $4\text{F}_{9/2}$ en los 670 nm.

Los resultados obtenidos para otros vidrios dopados con Er^{3+} y excitados a otras longitudes de onda se encuentran en el Anexo B; igualmente los espectros de emisión obtenidos para los vidrios dopados con Nd^{3+} se encuentran en el Anexo C

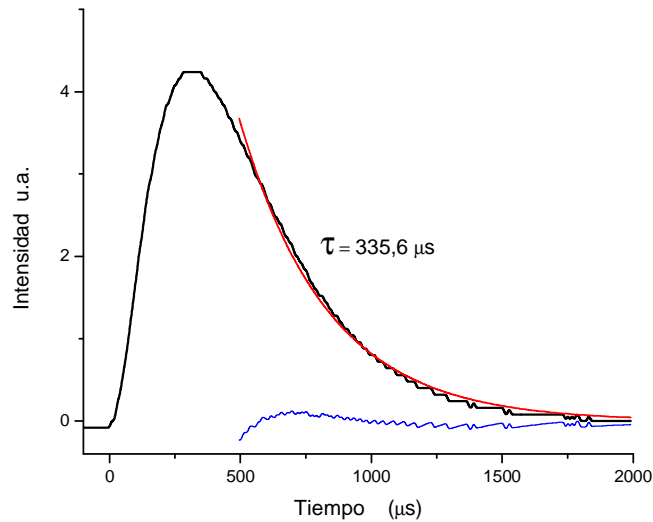
Como comprobación de la fiabilidad del montaje para la medición del tiempo de vida radiativa, se realizó la medición del ancho temporal del pulso láser del Nd:YAG, el cual se encuentra en la figura 14. Las especificaciones técnicas de este láser indican que dicho ancho corresponde a 8ns

Figura 14. Ancho temporal de pulso del laser de Nd: YAG. Medido con el montaje.



Por otra parte se presenta a continuación el resultado obtenido para el tiempo de vida radiativa de la muestra de vidrio fluorindato dopado con Er^{3+} , el cual fue irradiado con el láser Nd:YAG, e inspeccionado con el monocromador DK480 sintonizándolo en la longitud de onda correspondiente a los 670nm donde se registró la señal de la figura 12 (color azul y rojo) que como se indicó anteriormente corresponde al estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ según el espectro de absorción del Er^{3+} . Otras señales fueron obtenidas a diferentes longitudes de onda, y sus graficas están consignadas en el Anexo D.

Figura 15. Tiempo de vida a 670 nm para vidrio fluorindato dopado con Er³⁺



Los datos fueron procesados asumiendo un decaimiento monoexponencial, obteniendo la medición del mismo en 335,6 μs . El gráfico correspondiente a este ajuste se ve en la curva color negro de la figura 15. En color rojo se muestra la región de datos utilizada para ajustar el decaimiento monoexponencial.

Este resultado se ha confrontado con los tiempos de vida radiativa del Er³⁺ calculados por Ulloa ⁽¹⁶⁾ con el modelo de intensidades de Judd- Ofelt. Así se observó que el tiempo de vida para el estado energético ⁴F_{9/2} corresponde a un rango de valores entre 204 y 233 μs lo cual concuerda con el orden de la medición efectuada con el montaje de este trabajo.

4. CONCLUSIONES

Se dotó al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y molecular de la Universidad Industrial de Santander, con un montaje de alta sensibilidad y respuesta rápida para la detección de señales luminosas comprendidas en el rango de 185 a 850 nm, cuyo sensor consta de un fotomultiplicador Hamamatsu H5783-04.

Gracias a la alta sensibilidad del fotomultiplicador implementado, es posible para el LEAM obtener los espectros de luminiscencia de muestras, con un alto nivel de detalle, según la necesidad y conveniencia del caso particular.

En virtud de la rapidez de respuesta del sensor instalado, se hace posible para el LEAM la determinación de los tiempos de vida radiativa de los estados excitados en sistemas fisicoquímicos de interés.

Las fuentes de luz empleadas para régimen estacionario y para medición de transitorios suministran a las muestras, los modos y la intensidad mínima requerida para que los sistemas de detección fuesen estimulados por la emisión de la fotoluminiscencia por parte de los analitos, además que tienen la capacidad para estimularlos de forma tal que se puedan observar y estudiar otros fenómenos ópticos.

La cantidad de datos recolectada en los archivos por los sistemas de adquisición de datos resulta apropiada para que el montaje realice un buen muestreo; de modo que la resolución del mismo permita distinguir gran número de detalles en los espectros de luminiscencia y los gráficos de tiempos de vida radiativa.

BIBLIOGRAFIA

1. MORCILLO RUBIO J. y otros. Espectroscopía. Estructura y espectros atómicos. Madrid, Editorial Alhambra, 1972.
2. PADILLA D. "Diseño e implementación de un sistema de observación axial para una antorcha de plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP)". Tesis, UIS, 2001.
3. SKOOG, HOLLER, NIEMAN. "Principios de análisis instrumental"
4. Glosario de términos usados en fotoquímica. Pure and Applied Chemistry vol 60, Num 7, 1055-1106, 1998
5. L. Niu, H-HYUN CHO, K. SONG, H. CHA, Y. KIM, Y-ILL LEE. Applied Spectroscopy. 56, Number 11, 2002.
6. PEACOCK R.D. The Intensities of Lanthanide f-f Transitions. Struct. Bond. 22 83-122, (1975).
7. CARNALL, W.T, CROSSWHITE, H, CROSSWHITE H.M. Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃. Argone, National Laboratory, Report 1977.
8. CARNALL W.T, FIELDS P.R, RAJNAK K. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ and Ho³⁺. J. Chem. Phys. 49, 10, 4412-4423, (1968).
9. MESSADDEQ A, MALTA O. L, AEGERTER M.A. Optical Transition Probabilities and Compositional Dependence of Judd-Ofelt Parameters of Er³⁺ ions in Fluoroindate Glass. J. Alloys and Compounds. 227, 135-140, (1995).

10. www.horiba.com/scientific/products/opticalspectroscopy/spectrometers-monochromators/h-20/h-20-196/

11. LOPEZ E. "implementación de un montaje experimental para la técnica LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) Basado en el espectrómetro HR4000 de ocean optics

12. www.thorlabs.com/Thorcat/0100/0187-D01.pdf

13. www.spectralproducts.com/catalog/product_info.php?products_id=15/DK480_Monochromator.php

14. http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_H/H5783-20.pdf

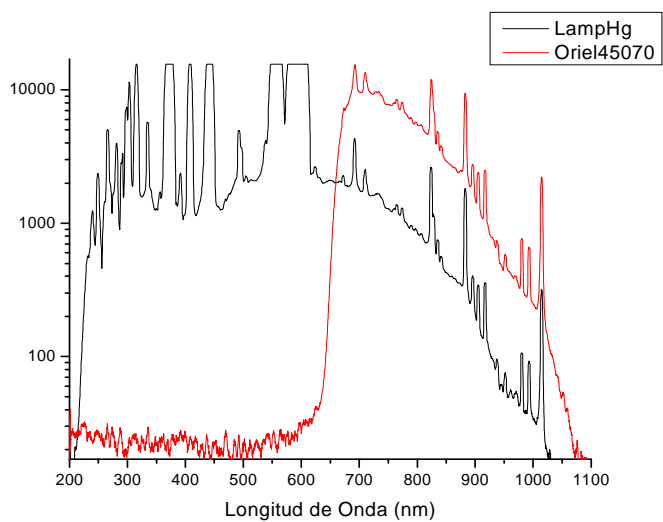
15. DAS 20 de Keithley- Metrabyte "User guide for the DAS 20 A/C and D/A data Acquisition boards" de Keithley instruments inc. Data Acquisition Division

16. ULLOA E. "Fabricación y caracterización de dos prototipos de bastón para Laser dopados con Er^{3+} y Nd^{3+} ." Tesis de Maestría UIS.

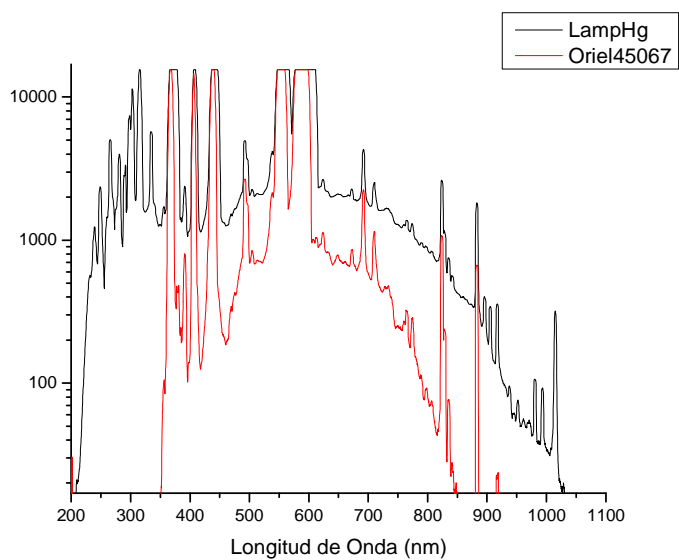
ANEXOS

ANEXO A. Información Técnica de los Filtros Ópticos

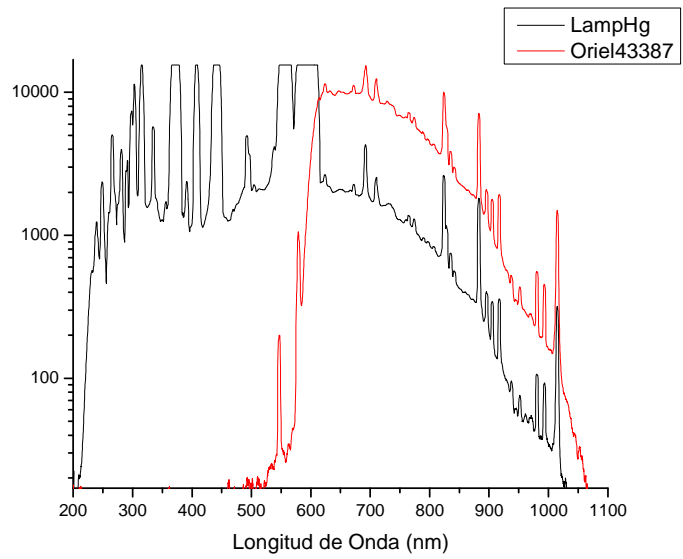
Luz de lámpara de Hg con filtro Oriel 45070



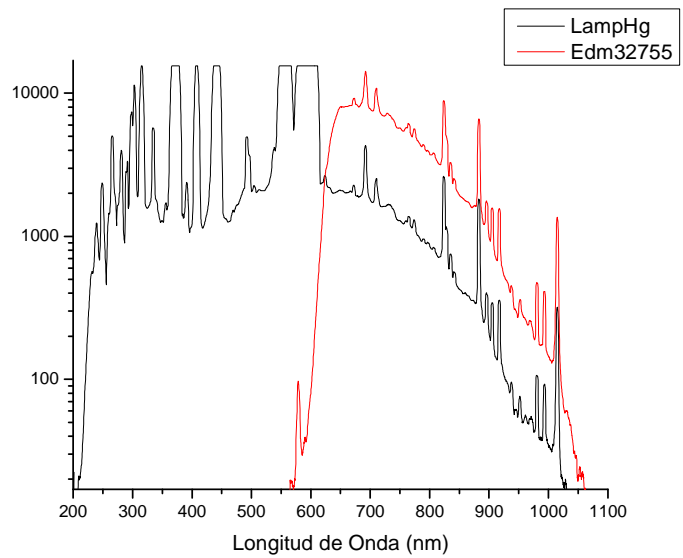
Luz de lámpara de Hg con filtro Oriel 45067



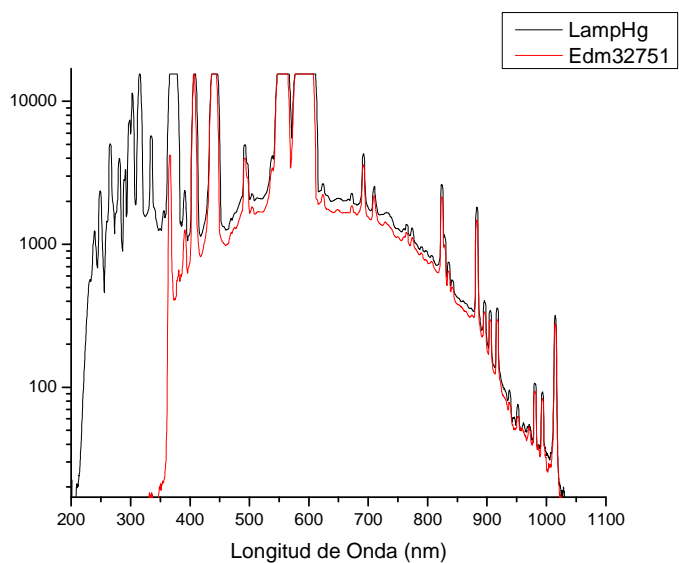
Luz de lámpara de Hg con filtro Oriel 43387



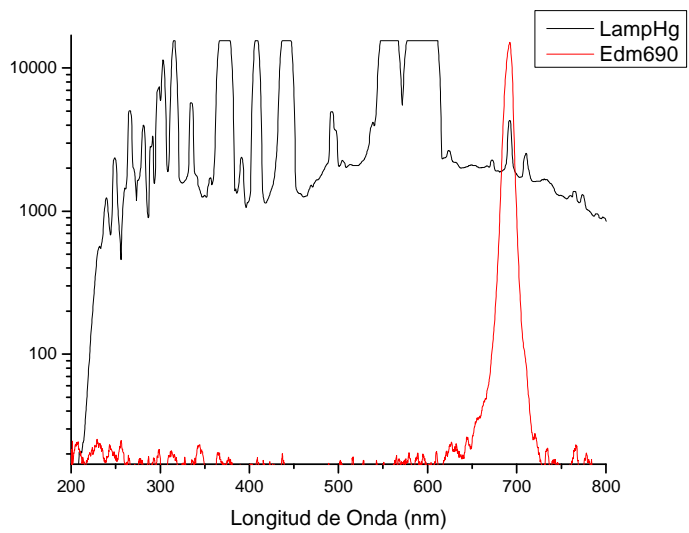
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 32755



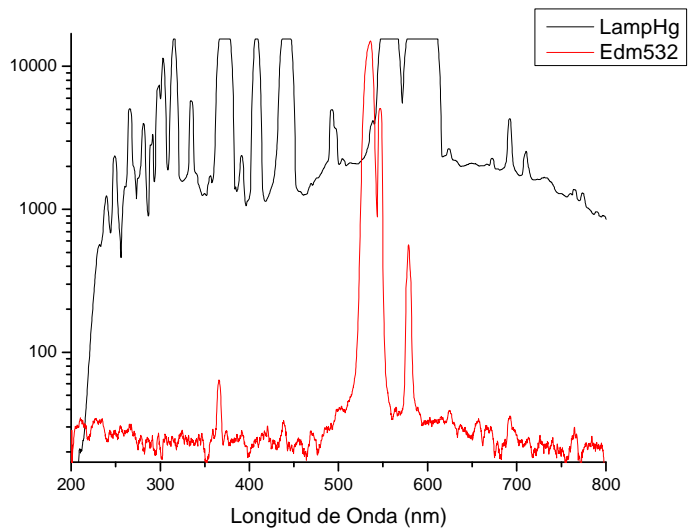
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 32751



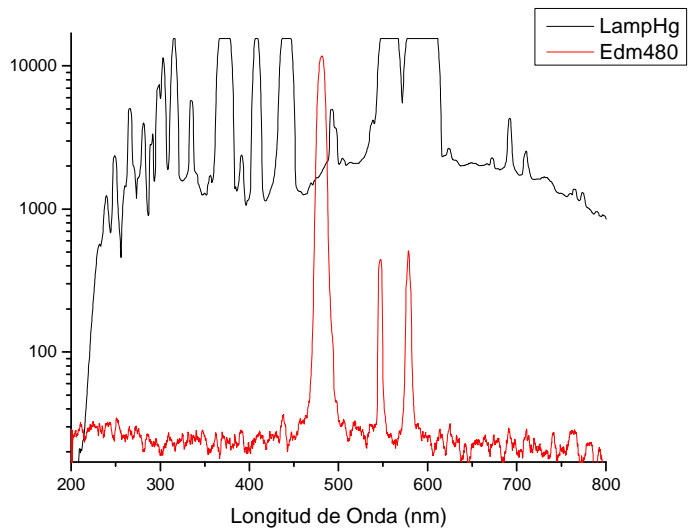
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 690



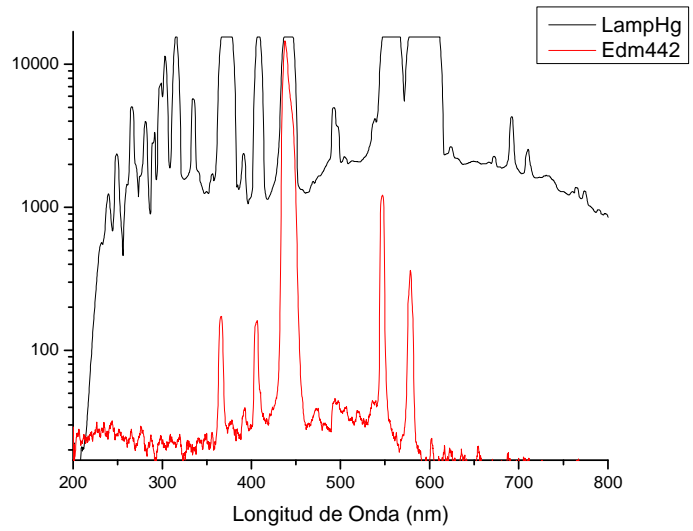
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 532



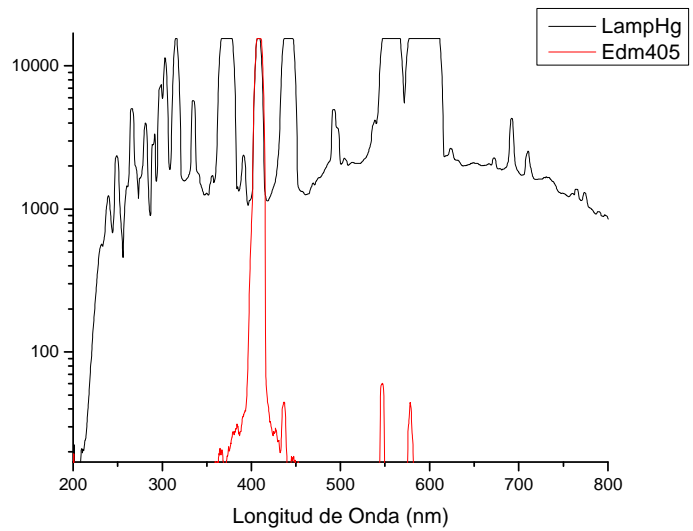
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 480



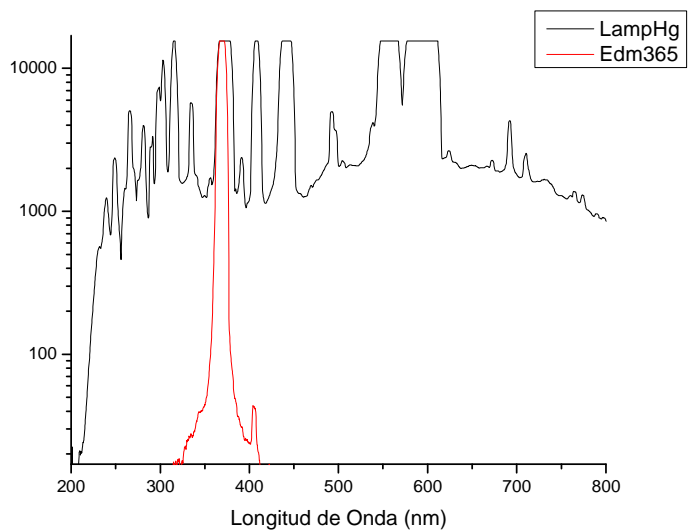
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 442



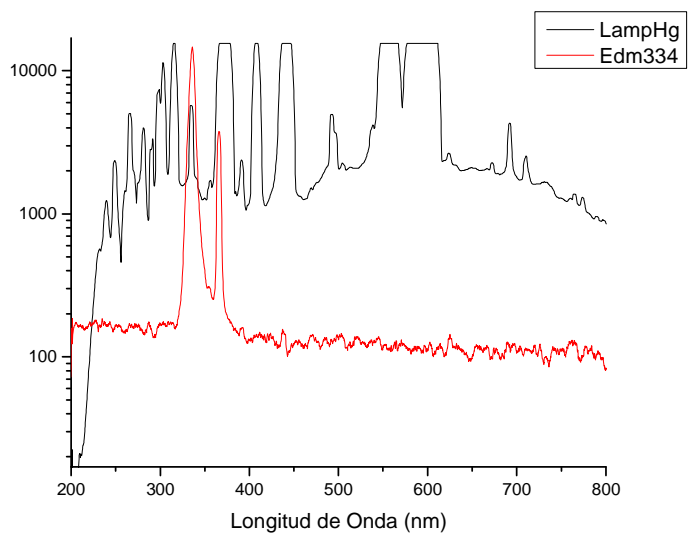
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 405



Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 365



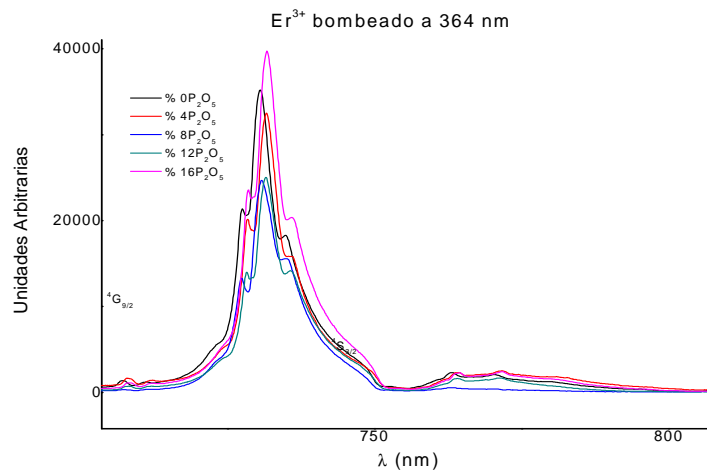
Luz de lámpara de Hg con filtro Edm 334



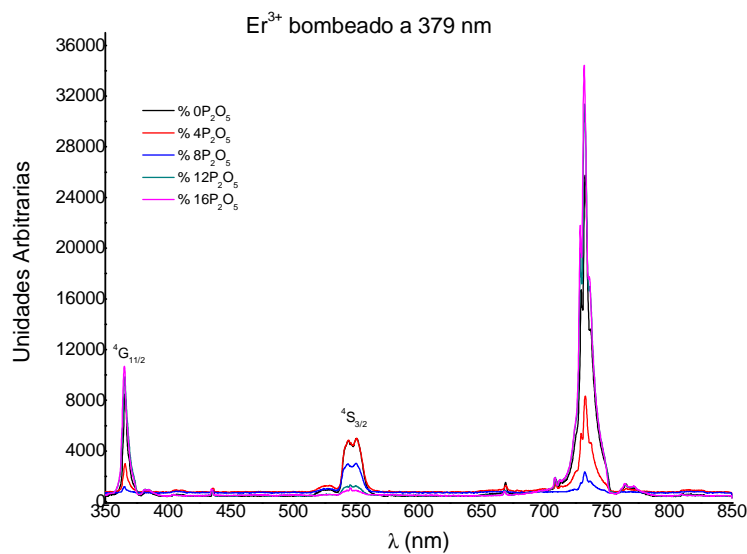
ANEXO B. Espectros de Luminiscencia de Vidrios dopados con Er³⁺

Los siguientes son los resultados obtenidos para los espectros de luminiscencia de la serie de vidrios fluoroindatos dopados con Er³⁺ y codopados con diferentes concentraciones de P₂O₅, los cuales fueron bombeados ópticamente con las longitudes de onda de 364, 379, 405, 449, 486, 522nm. Dichos espectros fueron registrados en el rango espectral de 350 a 850nm.

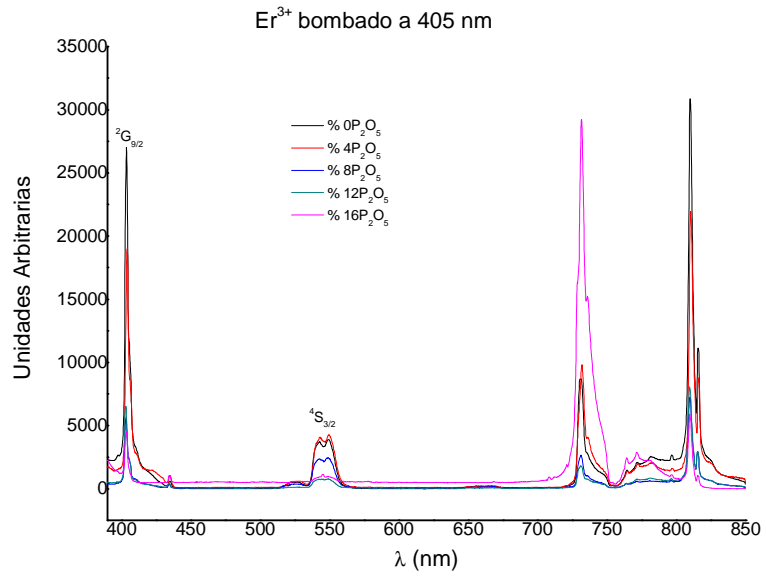
Er³⁺ bombeado a 364nm



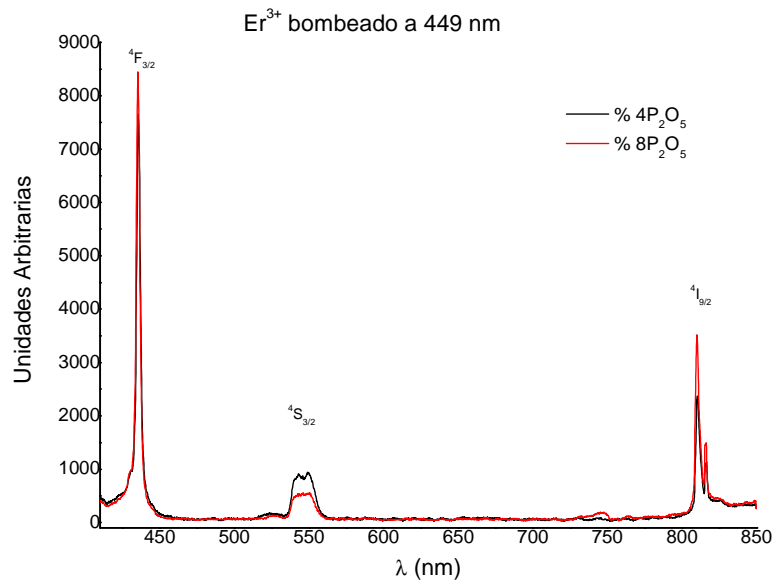
Er³⁺ bombeado a 379nm



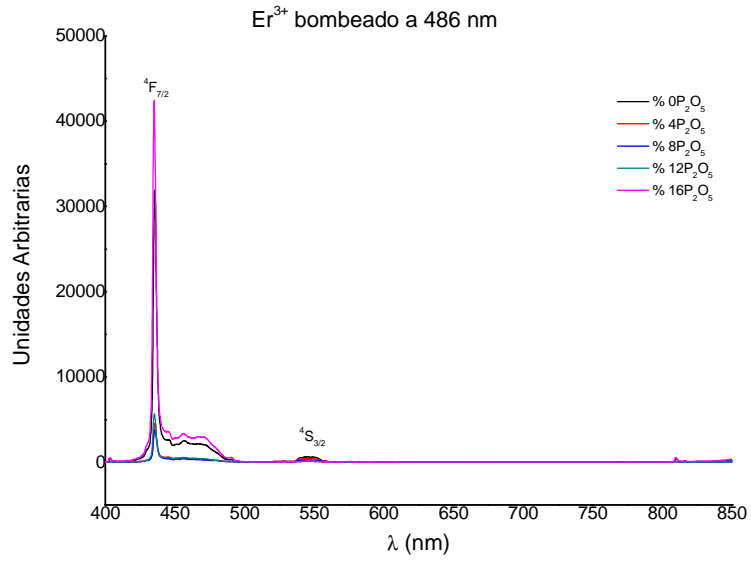
Er³⁺ bombeado a 405nm



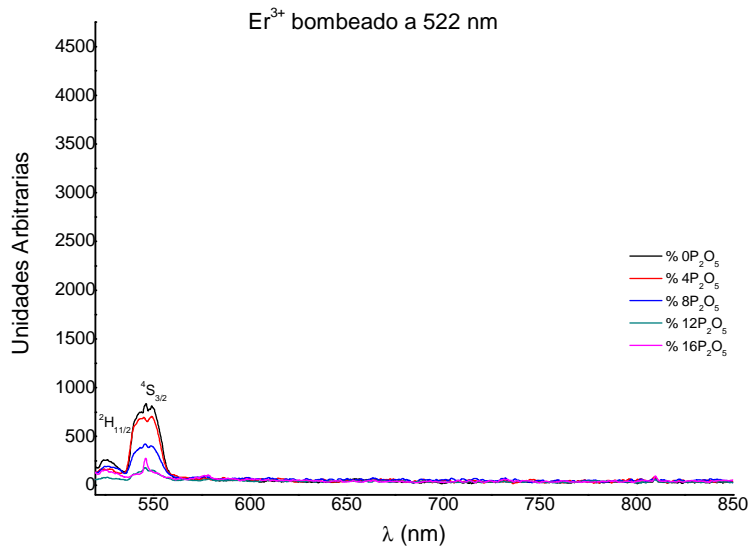
Er³⁺ bombeado a 449nm



Er³⁺ bombeado a 486nm



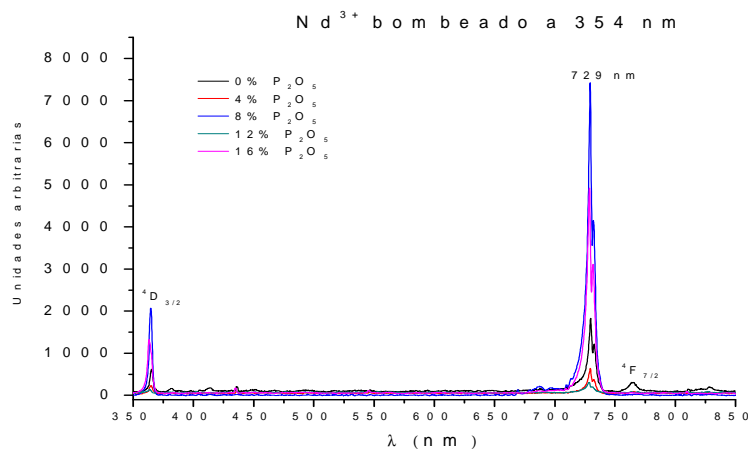
Er³⁺ bombeado a 522nm



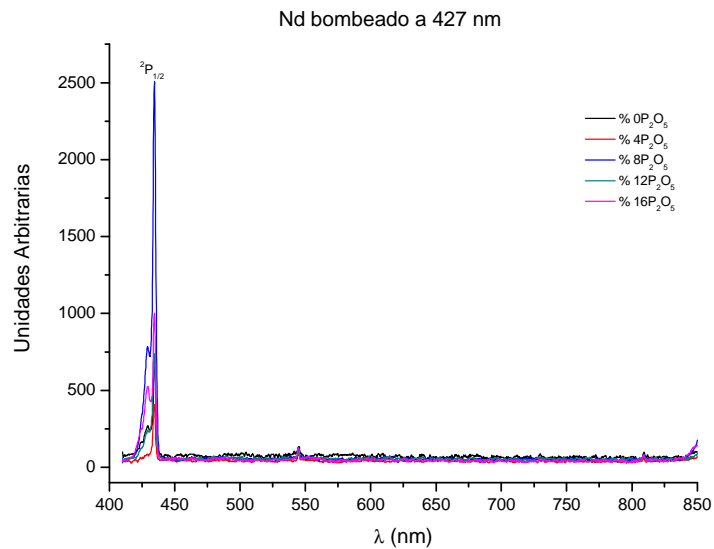
ANEXO C. Espectros de Luminiscencia de Vidrios dopados con Nd³⁺

Los siguientes son los resultados obtenidos para los espectros de luminiscencia de la serie de vidrios fluoroindatos dopados con Nd³⁺ y codopados con diferentes concentraciones de P₂O₅, los cuales fueron bombeados ópticamente con las longitudes de onda de 354, 427, 475, 522, 576, 624nm. Dichos espectros fueron registrados en el rango espectral de 350 a 850nm.

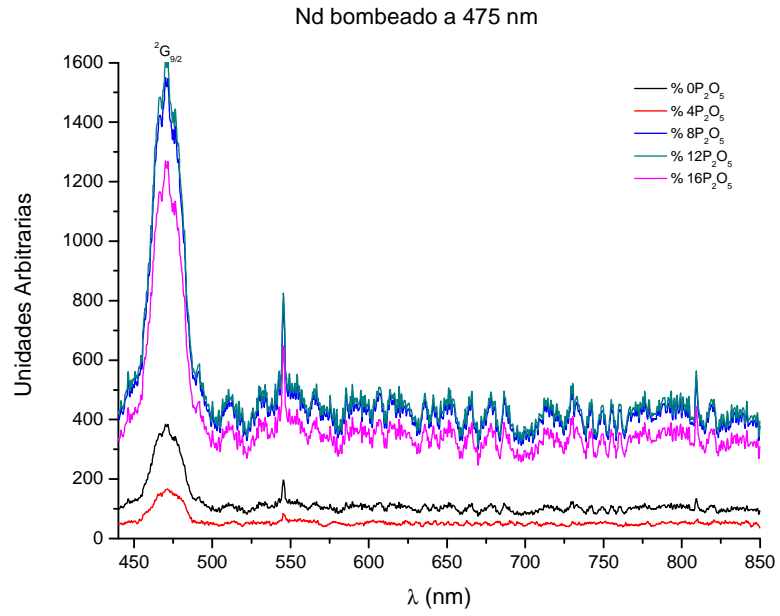
Nd³⁺ bombeado a 354nm



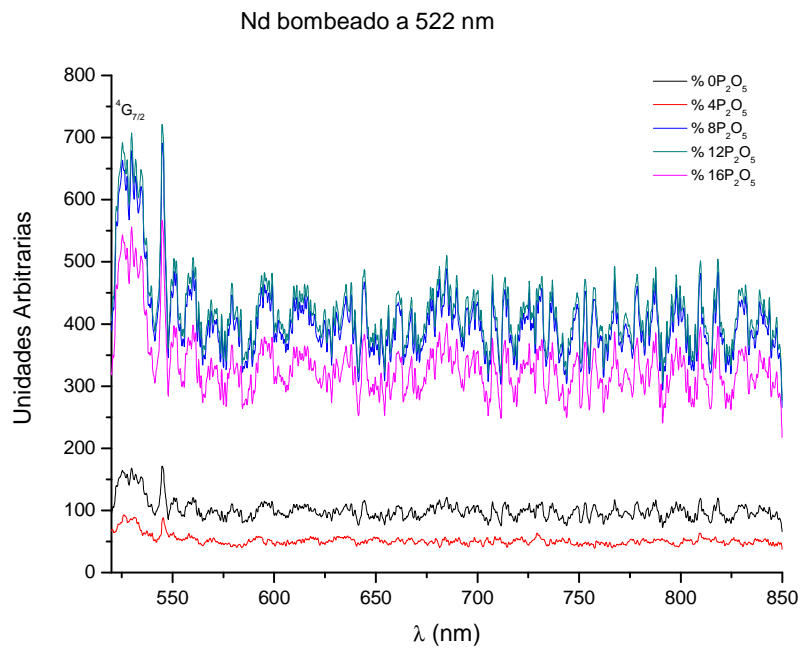
Nd³⁺ bombeado a 427nm



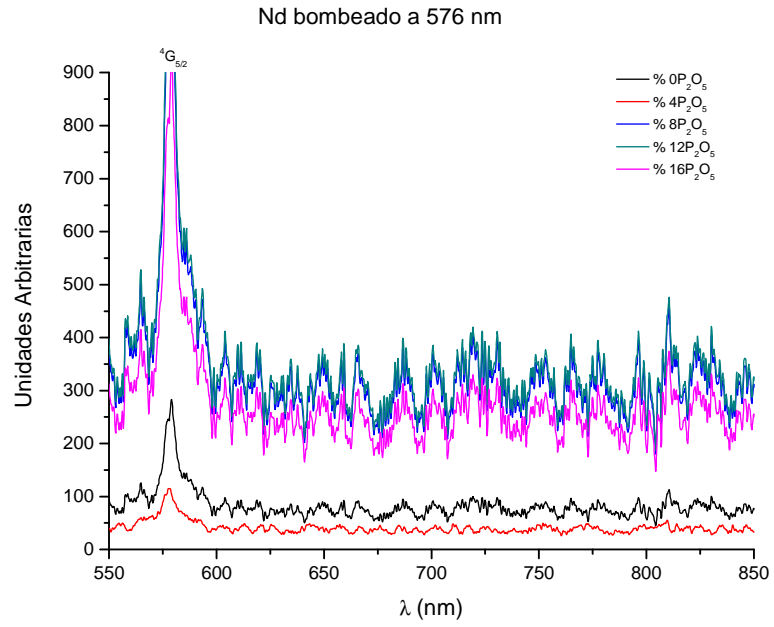
Nd³⁺ bombeado a 475nm



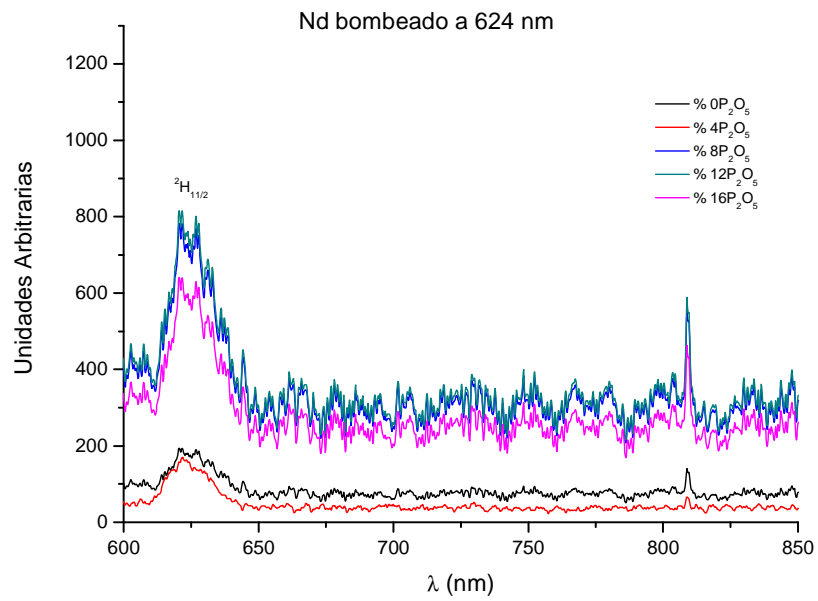
Nd³⁺ bombeado a 522nm



Nd³⁺ bombeado a 576nm



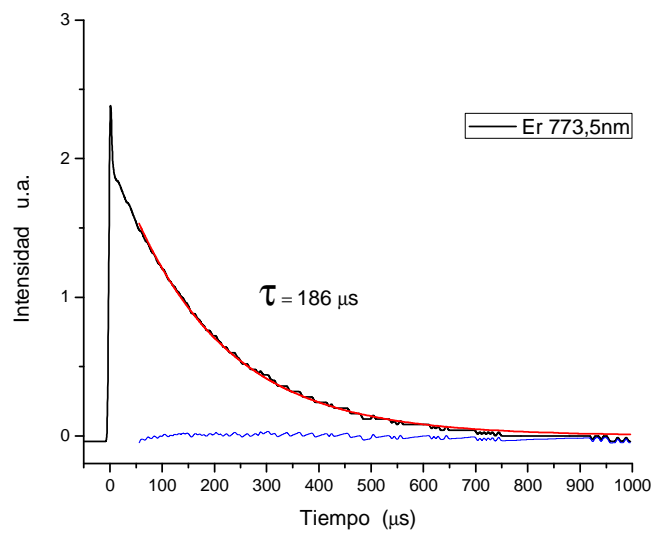
Nd³⁺ bombeado a 624nm



ANEXO D. Tiempos de Vida Radiativa

A continuación se muestran los resultados de otros tiempos de vida radiativa hallados para vidrio fluoroindato dopado con Erblio.

Tiempo de vida radiativa en 773.5nm



Tiempo de vida radiativa en 826,5nm

