

## 16. Ciencias e Ingeniería de Materiales

### Preparación de vidrios oxifluoroborato dopados con erbio

Roth, Guillermo<sup>1</sup>; *Orientador*: Rodríguez, Mauricio<sup>2,3</sup>

groth@fq.edu.uy; mrodriguez@cure.edu.uy

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>2</sup>Grupo de Desarrollo de las Ciencias Físicas y sus Aplicaciones, Polos de Desarrollo Universitario, Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República, Rocha, Uruguay

<sup>3</sup>Grupo de Desarrollo de Materiales y Estudios Ambientales, Área Radioquímica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

### Resumen

Vidrios dopados con tierras raras (TR) vienen siendo ampliamente estudiados para usos como materiales ópticamente activos. Se han buscado estrategias para mejorar el proceso de emisión de luz. Es conocido que compuestos a base de fluoruros, debido a la baja energía fonónica, exhiben buenas eficiencias. Sin embargo, la usual higroscopicidad de los mismos limita su aplicación. Para mejorar la estabilidad se puede incorporar en una matriz vítrea a base de óxidos. Dada la alta solubilidad de las TR en la fase de fluoruro, se obtienen materiales con excelentes cualidades. En este trabajo se prepararon vidrios oxifluoroborato dopados con erbio, de composición  $(100-x)[23.3\%BaO, 46.7\%B_2O_3, 30.0\%NaF], x[ErF_3]$  con  $x = 0.5, 1, 2, 3$  y  $5$  % mol. El método de preparación fue por fusión a  $1200^\circ C$  y enfriamiento rápido. Luego las piezas fueron tratadas térmicamente a  $460^\circ C$ . Una parte de las muestras se caracterizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), y la otra fue sometida a pulido hasta calidad óptica y posterior medición del espectro de absorbancia. Los DSC revelaron la transición vítrea ( $T_g \approx 453^\circ C$ ) y dos picos de cristalización ( $520$  y  $590^\circ C$ ). El primer pico corresponde a la fase de fluoruro. En consecuencia, para la obtención de vitrocerámicos se cristalizó a  $520^\circ C$  por 15, 30 y 60 min. A partir del espectro de absorbancia y a datos de bibliografía, se asignaron las bandas de mayor intensidad observadas a 377 y 520nm a las transiciones  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  respectivamente. Adicionalmente se obtuvo los espectros de emisión excitando a dichas longitudes de onda. Se comparó el espectro de cada muestra cristalizada con el del vidrio de origen, sugiriéndose fenómenos de conversión descendente. A futuro se pretende estudiar el mecanismo de conversión ascendente.

**Palabras clave:** cristalización, fluorescencia, oxifluoroborato, vitrocerámicos.

## Introducción

En las últimas dos décadas se ha intensificado notoriamente el estudio de materiales ópticamente activos dopados con tierras raras (TR). Las transiciones 4f que presentan los cationes trivalentes de las TR constituyen el factor clave para el funcionamiento de diversos dispositivos de transmisión óptica de datos, sensores, celdas fotovoltaicas y láseres, entre otros<sup>[1]</sup>. Muchas de estas aplicaciones se basan en fenómenos de conversión ascendente (*upconversion*), procesos que implican la absorción de dos o más fotones de baja energía para la consecuente emisión de una radiación de menor longitud de onda que la de excitación. Esta línea de investigación fue difundida en gran medida por Auzel<sup>[2]</sup> a partir de la década del 60.

En los iones de las TR los orbitales 4f parcialmente ocupados se encuentran blindados por las capas externas 5s, 5p y 6s. En consecuencia, cuando las TR se encuentran alojadas en el interior de un sólido anfitrión, existe una baja incidencia sobre sus electrones 4f por parte de las perturbaciones vibracionales del entorno de ligandos. Gracias a esto, las mismas presentan un comportamiento óptico muy similar al encontrado en iones libres, es decir, líneas espectrales agudas e intensas. De todas maneras, la influencia de la geometría del campo cristalino

presente juega un papel crucial cuando se busca describir la naturaleza de ciertas transiciones electrónicas. La teoría de Judd-Ofelt se enfoca en el estudio del efecto de los campos cristalinos sobre las TR, y fue desarrollada para justificar el origen y la intensidad de las particulares transiciones electrónicas f-f que estos elementos presentan. Si bien los abordajes de Judd y Ofelt no dejan de ser aproximaciones simplificadas, permitieron describir de manera eficiente mediante un modelo físico-cuántico el acoplamiento forzado de estados energéticos de distinta paridad. Más allá de la teoría, si bien las cualidades espectroscópicas de las TR son prometedoras, su utilización está actualmente limitada a óptica de precisión debido a los costos elevados relacionados a su escasez en la corteza terrestre y su dificultosa purificación<sup>[3]</sup>.

La tendencia actual apunta a la obtención de materiales que alcancen eficiencias altas en los distintos procesos de emisión. Una estrategia consiste por ejemplo en desarrollar matrices vítreas que exhiban vibraciones reticulares de baja energía, lo que permite minimizar las pérdidas por procesos no radiativos<sup>[4]</sup>. En particular, los vidrios en base fluoroborato tienen ventajas sobre otros vidrios, como elevada dureza y transparencia, baja higroscopicidad y temperatura de fusión, y buena resistencia

química. Al cristalizar estos vidrios se pueden obtener materiales con fonones de baja energía. Esto convierte a los vidrios fluoroborato en matrices de excelente calidad para desarrollar vitrocerámicos portadores de TR, ya que al verse reducidas las pérdidas energéticas correspondientes a las relajaciones vibracionales multi-fonónicas, se alcanzan altas eficiencias en los procesos radiativos de interés<sup>[3]</sup>.

### Objetivos

El presente trabajo propone obtener vidrios de base  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-NaF-ErF}_3$  y medir las propiedades ópticas, térmicas y estructurales de interés. Es prioritario direccionar el análisis hacia la exploración de condiciones de optimización para la preparación de vitrocerámicos de elevada transparencia y actividad óptica. En particular se busca obtener vitrocerámicos con cristalitas de tamaño nanométrico para minimizar fenómenos de dispersión de radiación. Para el análisis de los sólidos obtenidos se pretende integrar técnicas de espectroscopía, calorimetría y difracción de Rayos X.

### Materiales y Métodos

#### Preparación de los vidrios

Los vidrios de la serie  $(100-x)[23.3\% \text{BaO}, 46.7\% \text{B}_2\text{O}_3, 30.0\% \text{NaF}], x[\text{ErF}_3]$  con  $x =$

0, 0.5, 1, 2, 3 y 5 % mol fueron preparados por el método clásico de fusión, vertido y enfriamiento rápido. Se pesaron en cantidades apropiadas  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y  $\text{NaF}$  (grado ACS), y  $\text{ErF}_3$  (99.99%), previendo obtener 15 ó 20 g de cada vidrio. Tanto el  $\text{BaCO}_3$  como el  $\text{H}_3\text{BO}_3$  fueron secados previamente en estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 1 hora. Los reactivos fueron mezclados y homogeneizados en un molino de bolas de alta velocidad durante dos ciclos de 1 minuto. Se utilizaron recipientes y esferas de circonio para el mezclado. Las mezclas de partida fueron fundidas en crisoles de platino a  $1200^\circ\text{C}$  por 5 minutos en un horno eléctrico. Los fundidos fueron vertidos en un molde de acero inoxidable (precalentado para minimizar el choque térmico), y a continuación se desmoldaron y dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Para todos los vidrios las tensiones fueron eliminadas mediante tratamiento térmico de acuerdo a los resultados de transición vítrea obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Para esto se utilizó un equipo Netzsch STA 449F5 Jupiter. Los vidrios fueron cortados en piezas de menor tamaño con sierra diamantada. Para la obtención de muestras para análisis térmico, una pieza de cada vidrio fue molida en mortero de ágata y en molino de

bolas hasta alcanzar tamaños de partícula capaces de atravesar un tamiz de 45  $\mu\text{m}$ . Las muestras destinadas a las caracterizaciones espectroscópicas fueron pulidas hasta calidad óptica.

#### Preparación de los vitrocerámicos

Para la obtención de los vitrocerámicos, los vidrios fueron tratados térmicamente en una mufla a 520°C por 15 o 30 min. La temperatura del tratamiento fue seleccionada en base a la posición del primer pico de cristalización en los diagramas de Calorimetría Diferencial de Barrido previamente obtenidos.

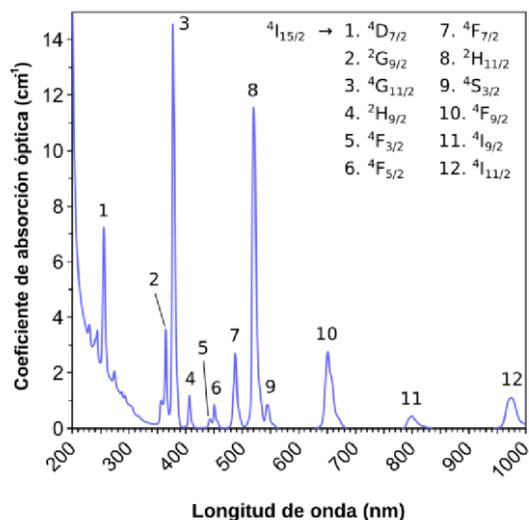
#### Análisis realizados

Los vidrios fueron medidos en un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 10S UV-Visible, obteniéndose los espectros de absorción entre 200 y 1100 nm. En un espectrofluorofotómetro Shimadzu RF-5301-PC se midieron los espectros de emisión de los vidrios, excitando a dos longitudes de onda, 377 y 798 nm. Adicionalmente se obtuvieron difractogramas de Rayos X en un difractor de polvo Empyrean PANalytical, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

### Resultados y Discusión

#### Espectros de absorción

En la **Figura 1** se puede observar el espectro de absorción obtenido para el vidrio con la mayor concentración de  $\text{ErF}_3$ .



**Fig.1.** Espectro de absorción del vidrio con 5% mol de  $\text{ErF}_3$ . Picos numerados asignados a transiciones electrónicas desde el nivel  $4I_{15/2}$

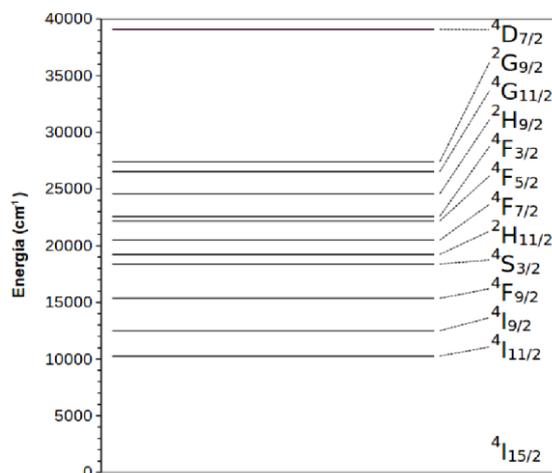
Se analizaron un total de 12 picos de los presentes en los espectros, con máximos situados a 256, 365, 377, 407, 443, 451, 488, 520, 544, 651, 800 y 974 nm. Los datos de cada corrida fueron previamente corregidos en función del espesor (camino óptico) de los vidrios, medido con un calibre manual.

La **Tabla 1** indica las longitudes de onda de los máximos relacionándolos con transiciones electrónicas del  $\text{Er}^{3+}$  desde el estado fundamental  $4I_{15/2}$ . La identificación de los picos se realizó mediante el cálculo de la energía a las longitudes de onda de los máximos y posterior consulta de información bibliográfica. Las fuentes consultadas figuran en la tabla.

**Tabla 1:** Transiciones electrónicas del Er<sup>3+</sup> en las muestras de vidrio obtenidas.

Energía experim. (cm <sup>-1</sup> )	Energía (bibliog.)	Transición electrónica	Bibliog.
39063 (256 nm)	39063 [5]	$4I_{15/2} \rightarrow 4D_{7/2}$	[5,6,7]
27397 (365 nm)	27397 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 2G_{9/2}$	[8,9]
26525 (377 nm)	26455 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$	[4,8,9]
24570 (407 nm)	24570 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 2H_{9/2}$	[4,9]
22573 (443 nm)	22573 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{3/2}$	[1,9]
22173 (451 nm)	22173 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{5/2}$	[1,8,9]
20492 (488 nm)	20492 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$	[1,8,9]
19231 (520 nm)	19194 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$	[4,8,9]
18382 (544 nm)	18382 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$	[1,4,9]
15361 (651 nm)	15361 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$	[1,8,9]
12500 (800 nm)	12516 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$	[1,9]
10267 (974 nm)	10256 [8]	$4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$	[1,9]

En base a las energías calculadas (cm<sup>-1</sup>), se elaboró un diagrama parcial de niveles de energía (**Figura 2**). En el mismo figuran solamente los niveles correspondientes a los máximos estudiados. Por debajo del nivel  $4I_{11/2}$  se halla el  $4I_{13/2}$ , cuyo pico correspondiente se encontraría fuera del rango de longitudes de onda de medición<sup>[7]</sup>.

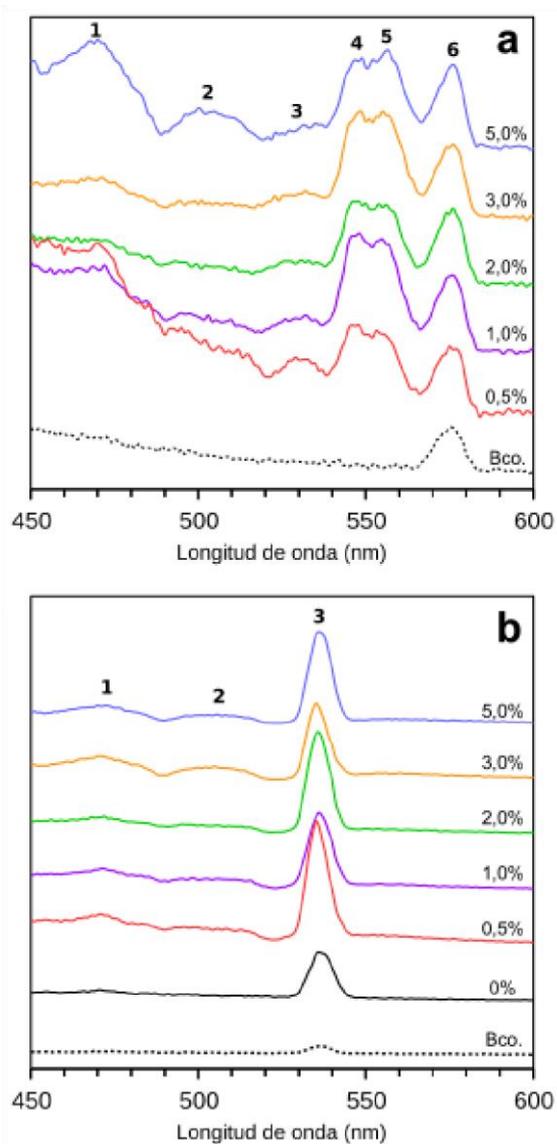


**Fig. 2.** Diagrama de energía calculado

Entre el nivel  $2G_{9/2}$  y  $4D_{7/2}$  existen niveles relativos a picos de muy baja absorción, que no fueron tomados en cuenta para el análisis realizado. Por ejemplo, en la **Figura 1**, el hombro a la izquierda del máximo 2 corresponde a la transición  $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{7/2}$ , y el pico que se encuentra a la derecha del máximo 1, a la transición  $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{9/2}$ .

### Espectros de emisión

Los espectros de emisión de los vidrios pueden apreciarse en la **Figura 3**. Los espectros en **a** corresponden a la primera longitud de onda de excitación (377 nm), la cual coincide con la diferencia de energía entre los niveles  $4I_{15/2}$  y  $4G_{11/2}$ . Los espectros en **b** fueron obtenidos excitando a 798 nm, radiación cuya energía es ligeramente mayor a la diferencia entre los niveles  $4I_{15/2}$  y  $4I_{9/2}$ .



**Fig. 3.** Espectros de emisión de los vidrios: a) Excitando a 377 nm, máximos: 1 - 470, 2 - 500, 3 - 532, 4 - 548, 5 - 555 y 6 - 576 nm. b) Excitando a 798 nm. Máximos a 1 - 470, 2 - 506 y 3 - 536 nm. Se expresan los porcentajes molares de  $\text{ErF}_3$ .

Los rangos de longitudes de onda fueron acotados a las zonas con presencia de picos. La **Tabla 2** resume la información extraída de los dos espectros de emisión.

**Tabla 2:** Datos experimentales de los máximos de los espectros de emisión.

$\lambda$ de excitación: 377 nm			$\lambda$ de excitación: 798 nm		
Máx.	$\lambda$ (nm)	Energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	Máx.	$\lambda$ (nm)	Energía ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	470	21277	1	470	21277
2	500	20000	2	506	19763
3	532	18797	3	536	-
4	548	18248	-	-	-
5	555	18018	-	-	-
6	576	-	-	-	-

Para la excitación a 377nm se compararon los datos de absorción con los de emisión y se elaboró la **Tabla 3**, la cual contiene los posibles mecanismos de transición electrónica y emisión para los máximos identificados.

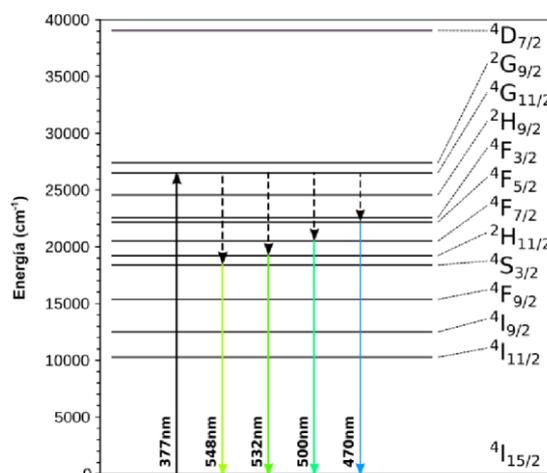
**Tabla 3:** Mecanismos de emisión a  $\lambda_{\text{exc}} = 377$  nm. Las siglas NR indican procesos no radiativos.

Máx.	$\lambda$ (nm)	Posible mecanismo	Energía ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\lambda$ (nm)
1	470	$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ (NR)	4352	19
		$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	22173	
2	500	$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (NR)	6033	12
		$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	20492	
3	532	$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ (NR)	7494	20
		$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	19231	
4	548	$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ (NR)	8143	4
5	555	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	18382	11
6	576	-	-	-

Se omitió el máximo de 576 nm por ser una señal dispersiva ajena al sistema estudiado, evidenciada por su presencia en el blanco. Espectros de emisión a 377 nm

han sido reportados en la literatura en numerosas ocasiones<sup>[10,11]</sup>, por lo que se dispuso de un recurso adicional para la verificación de la identidad de las señales. Se observó que siempre existe un factor  $\Delta\lambda$  que representa la diferencia entre la energía de la radiación emitida y la correspondiente al nivel involucrado en la transición. Este desplazamiento tipo Stokes (batocrómico) posiblemente se deba a la combinación de efectos de disipación térmica y otros fenómenos no radiativos<sup>[11]</sup>, pero un análisis más riguroso es necesario para comprender la pérdida de eficiencia. Para el caso de la excitación a 798 nm, se encontraron picos tenues a longitudes de onda menores a la de excitación. Esto sugiere la aparición de procesos anti-Stokes, como fenómenos de conversión ascendente. En el presente desarrollo no se tratarán estos procesos, ya que escapan a los objetivos de optimización propuestos.

A partir de los posibles mecanismos para las emisiones por excitación a 377 nm, se esquematizaron los procesos en el diagrama parcial de niveles de energía previamente construido (**Figura 4**). El color de las flechas se corresponde a la longitud de onda de emisión de cada etapa radiativa. Las flechas segmentadas simbolizan transiciones no radiativas.



**Fig. 4.** Diagrama parcial de energía con posibles mecanismos de emisión. Las flechas punteadas indican transiciones no radiativas.

#### Análisis térmico

De las curvas de calorimetría diferencial de barrido se pudo extraer información de relevancia para la optimización, como la transición vítrea ( $T_g$ ), los picos de cristalización ( $T_c$ ) y el intervalo de fusión. Los intervalos de las señales más importantes están representados en la **Tabla 4**.

**Tabla 4:** Intervalos de señales presentes en las curvas de calorimetría diferencial de barrido

Señal	T (°C)	Identidad
$T_g$	440 a 470	Transición vítrea
$T_{c,1}$	500 a 540	Cristalización
$T_{c,2}$	550 a 600	Cristalización
$T_{c,3}$	680 a 710	Cristalización
$T_{c,4}$	710 a 760	Cristalización
$T_m$	780 a 920	Fusión

La temperatura del segundo pico ( $T_{C,2}$ , máxima temperatura de cristalización), muestra un desplazamiento hacia valores mayores a medida que aumenta la concentración de  $Er^{3+}$ . Esto puede indicar un decrecimiento en la cinética de cristalización. La introducción del dopante parece limitar la formación de los núcleos de cristalización y el crecimiento de los mismos, tendencia opuesta a la reportada en la bibliografía<sup>[12]</sup>. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) no se ve afectada de manera significativa a medida que se agrega el dopante, al menos hasta la concentración ensayada. El intervalo de fusión de los vidrios se mantiene prácticamente invariable para todas las muestras.

### Difracción de Rayos X

De los vitrocerámicos obtenidos, se analizaron por difracción de Rayos X de polvo únicamente aquellos con concentración de  $ErF_3$  de 0, 0.5, 1.0 y 3.0 % mol. Se propuso realizar el estudio de las condiciones de cristalización para analizar la influencia de los parámetros tiempo y temperatura. Como es necesaria la obtención de cristalitas de escala nanométrica, resulta crítico ejercer un estricto control de los tiempos de cristalización en relación al programa de temperatura seleccionado.

Los diagramas de las fases cristalinas de referencia fueron generados mediante el software Mercury, desarrollado por el Centro de Datos Cristalográficos de la Universidad de Cambridge, a partir de archivos de información cristalográfica (CIF) obtenidos de la base de datos de dominio público Crystallography Open Database (COD). Primariamente se observó que todas excepto una de las muestras ensayadas presentaron un difractograma cristalino. En general, para concentraciones altas de dopante son necesarios tiempos mayores para alcanzar la cristalización. A partir del análisis de los difractogramas, se observó la posible cristalización de  $BaF_2$ . Los resultados son promisorios, aunque restan estudios para confirmar lo expuesto.

### **Conclusiones**

Los vidrios de la serie fueron preparados con éxito, mostrando una alta transparencia y ausencia de burbujas. Es posible introducir al menos hasta 5% mol de  $ErF_3$  sin que exista segregación de fases. Se logró obtener vitrocerámicos con elevado carácter cristalino y de buena transparencia con tiempos de cristalización de 15 min para las concentraciones bajas de dopante, y de 30 min para las concentraciones altas. Se espera que el presente trabajo sea extendido con un

enfoque sistemático aplicado a la obtención bajo condiciones optimizadas de vitrocerámicos de buena transparencia y libres de fracturas. Una vez logrado esto, se espera hallar evidencias de fenómenos ópticos de interés como la conversión ascendente en busca de una caracterización energética y estructural más integral.

### Bibliografía

- [1] Rayappan, I.A., y Marimuthu K. (2013). Luminescence spectra and structure of  $\text{Er}^{3+}$  doped alkali borate and fluoroborate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(11), 1570-77.
- [2] Auzel F. (2003). Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in Solids. *Chemical Reviews*, 104(1), 139-74.
- [3] Walsh B. (2006). Judd-Ofelt theory: Principles and practices. En B. Di Bartolo. (Ed.), *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* (pp. 403-33). Holanda, Dordrecht: Springer.
- [4] Kumar, K. y Rai, S.B. (2007). Enhancement of luminescence properties in  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-PbX}$  ( $X=\text{O}$  and  $\text{F}$ ) ternary glasses. *Spectrochimica Acta*, 66(4), 1052-7.
- [5] Reddy, Y. y Waaiz, M. (2017). Optical properties of fluoroborate glasses doped with Samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ), *International Journal of Pure and Applied Physics*, 13 (2), 249-57.
- [6] Zheng, K. y Song, W. (2015). Fivephoton UV upconversion emissions of  $\text{Er}^{3+}$  for temperature sensing, *Optics Express*, 23(6), 7653-8.
- [7] Yang, Y. y Mi, C. (2014). Ultraviolet C upconversion fluorescence of trivalent erbium in  $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$  phosphor excited by a visible commercial light-emitting diode, *Optics Letters*, 39(7), 2000-3.
- [8] Sathyanarayana J.V. y Annapurna K. (1994). Absorption and emission spectra of erbium<sup>3+</sup> doped fluoroborate glasses, *Materials Research Bulletin*, 29(12), 126370.
- [9] Rayappan, I.A. y Marimuthu, K. (2013). Structural and luminescence behavior of the  $\text{Er}^{3+}$  doped alkali fluoroborate glasses, *Journal of NonCrystalline Solids*, 367(1), 43-50.
- [10] Sada, C., Borsella, E. y Caccavale, F. (1998). Erbium doping of  $\text{LiNbO}_3$  by the ion exchange process, *Applied Physics Letters*, 72(26), 3431-3.
- [11] Som, T. y Karmakar, B. (2009). Efficient green and red fluorescence upconversion in erbium doped new low phonon antimony glasses. *Optical Materials*, 31(4), 609-18.
- [12] Dantelle, G. y Mortier, M. (2005). Nucleation efficiency of erbium and ytterbium fluorides in transparent oxyfluoride glass-ceramics, *J. Mater. Res.*, 20(2), 472-81.