



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Fisica Applicata *Nello Carrara*
Via Madonna del Piano 10 – 50019 Sesto Fiorentino, Italy

Short Term Mobility 2010 – soggiorno a Madrid del dr. **Giancarlo Righini** presso l'***Instituto de Ceramica y Vidrio*** (ICV) del CSIC (28 giugno – 19 luglio 2010)

RELAZIONE SCIENTIFICA

Il gruppo “Materiali e Dispositivi per la Fotonica” (MDF-Lab) dell’IFAC lavora da molti anni su materiali vetrosi per applicazioni ottiche e fotoniche, e si è occupato in particolare di sviluppare e caratterizzare vetri contenenti terre rare (Erbio in primis) per amplificazione ottica e laser. E’ stato scelto di focalizzare l’attenzione su matrici di vetri ossidi aventi come principale componente la silice (SiO_2) perché questi vetri hanno una notevole stabilità chimica, termica e meccanica, che li rende adatti a processi di fabbricazione di guide ottiche mediante scambio ionico. Tali vetri hanno, tuttavia, alcune limitazioni, legate principalmente alla non elevata solubilità degli ioni di terre rare ed alla elevata energia fononica (circa 1100 cm^{-1}), che aumenta la probabilità di decadimenti non radiativi. D’altra parte, sia vetri ossifluoruri (come i fluorofosfati e fluoro zirconati) o vetri non ossidi (ad es. vetri calcogenuri dei sistemi La-Ga-S, Ge-Ga-S o As-S), sia, a maggior ragione, matrici cristalline (ad es. basate su fluoruri LiF , CaF_2 , LaF_3 ecc.) presentano migliori caratteristiche spettroscopiche ma anche maggiore instabilità fisico-chimica.

Una elegante soluzione al problema è stata proposta nel 1993 da Wang e Ohwaki (Appl. Phys. Lett. **63**, 3268) che utilizzarono una vetroceramica trasparente contenente nanocristalli di PbF_2 , drogata con terre rare: il vantaggio di questi materiali sta nel fatto che gli ioni di terre rare sono incorporati selettivamente nella fase nanocristallina dei fluoruri, con energia fononica bassa ($300 - 400 \text{ cm}^{-1}$), creata attraverso un opportuno trattamento termico della matrice vetrosa. Il materiale rimane trasparente perché le dimensioni dei cristalli sono molto inferiori rispetto alla lunghezza d’onda della luce visibile.

Da allora, lo studio di vetri ossifluoruri nanocompositi (vetroceramiche) drogati con terre rare è proseguito cercando di individuare le composizioni delle matrici vetrose e delle terre rare droganti, e le caratteristiche di processo più convenienti per lo sviluppo di laser a stato solido e amplificatori ottici in fibra o integrati.

Il gruppo MDF aveva già iniziato a studiare vetroceramiche drogate con terre rare^{i,ii} ed il sottoscritto ha ritenuto estremamente interessante poter sviluppare una collaborazione scientifica con il gruppo della Prof.ssa Duràn presso l’ICV – CSIC, che ha esperienza nello studio dei fenomeni di cristallizzazione in matrici vetrose.^{iii,iv,v}

La collaborazione ha visto il gruppo ICV studiare la sintesi di vetri ossifluoruri drogati con terre rare (con composizione $70\text{SiO}_2 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 8\text{Na}_2\text{O} - 8\text{K}_2\text{O} - 7\text{LaF}_3$ % molare a cui è stato aggiunto lo 0.7% mol. di Tm_2O_3) e la creazione delle corrispondenti vetroceramiche attraverso opportuni processi termici, ed il gruppo IFAC studiare la realizzazione di guide ottiche sia nei vetri che nelle vetroceramiche, per poter arrivare allo sviluppo di amplificatori ottici o di sorgenti integrate.

In occasione della visita all’ICV, il sottoscritto ha presentato i risultati delle prove di fabbricazione di guide planari con la tecnica dello scambio ionico, sia $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ che $\text{K}^+ - \text{Na}^+$; la Figura 1 mostra, a titolo di esempio, il numero dei modi (ed i rispettivi indici di rifrazione



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Fisica Applicata *Nello Carrara*
Via Madonna del Piano 10 – 50019 Sesto Fiorentino, Italy

effettivi) sostenuti a diverse lunghezze d'onda da due guide ottenute per scambio ionico Ag^+ - Na^+ alla temperatura di 325 °C e con durata 30 minuti, rispettivamente nella matrice vetrosa e nella vetroceramica ottenuta con trattamento a 540 °C per 100 ore.

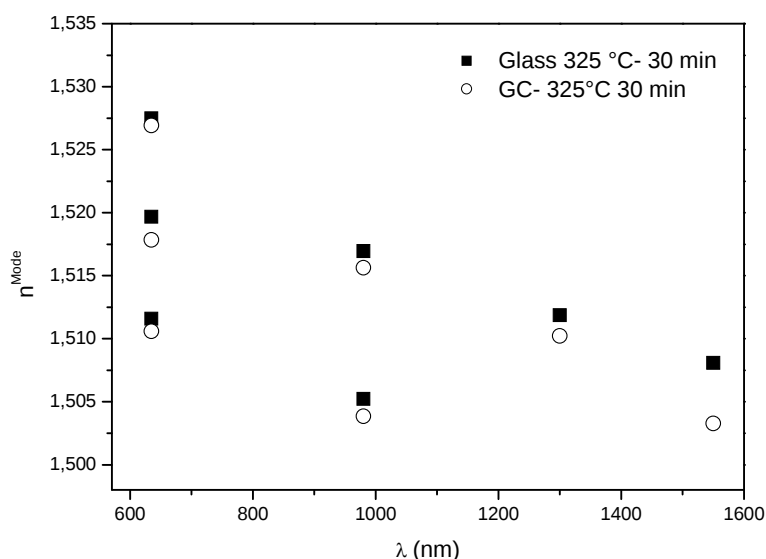


Figura 1

Prove effettuate con tempi di scambio più lunghi (ad esempio, 2 ore) hanno mostrato che nelle vetroceramiche si formano delle cricche (Figura 2), che evidentemente danno luogo a diffusione della luce ed aumentano significativamente l'attenuazione delle guide ottiche,

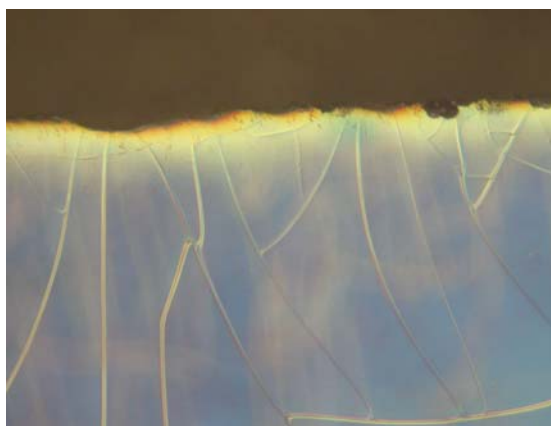


Figura 2

Questo fenomeno è stato oggetto di discussione, ed è stato deciso che all'ICV avrebbero eseguito indagini strutturali, sia per ottenere un profilo di concentrazione dell'argento nelle guide ottiche, sia per determinare il coefficiente di dilatazione termica in funzione della distanza dalla superficie, e quindi un possibile profilo di stress.

Dal punto di vista delle proprietà spettroscopiche di questi materiali, abbiamo discusso i risultati delle misure di fluorescenza che erano stati eseguite all'IFAC; gli spettri di



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Fisica Applicata *Nello Carrara*
Via Madonna del Piano 10 – 50019 Sesto Fiorentino, Italy

assorbimento e di fluorescenza della matrice vetrosa e della corrispondente vetroceramica (GC) sono riportati rispettivamente in Figura 3 e 4.

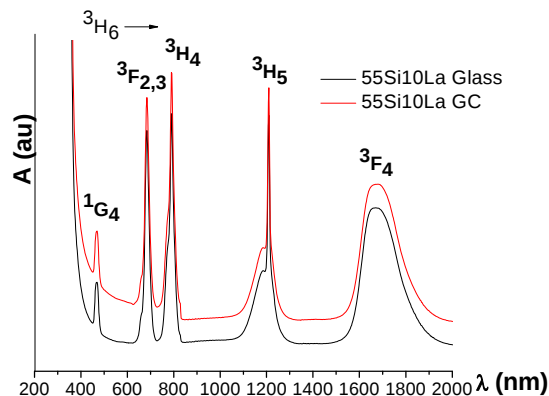


Figura 3

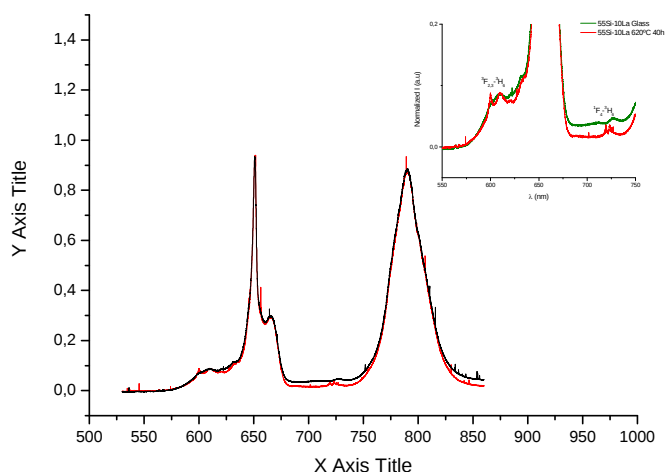


Figura 4

Questi spettri mostrano, per es. per quanto riguarda la larghezza di banda, differenze tra la matrice vetrosa e la vetroceramica inferiori a quanto ci aspettavamo; per appurarne le cause, abbiamo deciso di effettuare ulteriori misure strutturali presso ICV ed ottiche-spettroscopiche presso IFAC. D'altra parte, l'analisi TEM che abbiamo effettuato all'ICV conferma chiaramente la presenza dei nanocristalli di LaF_3 , di dimensione media intorno a 14 nm (Figura 5).

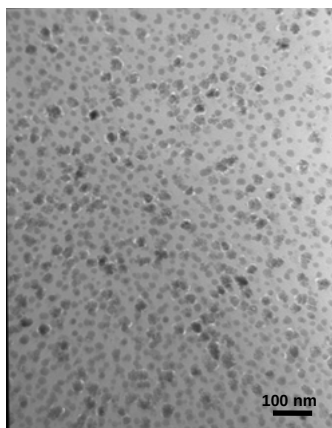


Figura 5



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Fisica Applicata *Nello Carrara*
Via Madonna del Piano 10 – 50019 Sesto Fiorentino, Italy

A seguito delle misure effettuate e delle discussioni avvenute durante il soggiorno del sottoscritto presso l'ICV, è stato deciso di procedere con le seguenti azioni:

- preparazione di uno o più lavori che raccolgano i risultati già ottenuti, da sottoporre ad una rivista internazionale;
- sintesi di nuovi campioni presso ICV, sia con diversa composizione della matrice vetrosa, sia con diversa concentrazione di terre rare;
- caratterizzazione ottica e spettroscopica dei nuovi campioni presso IFAC;
- preparazione di un progetto comune da sottoporre a CNR e CSIC nell'ambito degli accordi bilaterali per il biennio 2011-2012;
- possibile partecipazione comune ad un progetto Marie-Curie (ITP) per la formazione di giovani ricercatori nell'area dei vetri nano strutturati e delle loro applicazioni fotoniche.

Firenze, 27/09/2010

Giancarlo Righini

Per presa visione ed approvazione
Il proponente
Renzo Salimbeni

ⁱ S.N.B. Bhaktha, F. Beclin, M. Bouazaoui, B. Capoen, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Kinowski, G.C. Righini, O. Robbe, and S. Turrell, ***Enhanced fluorescence from Eu^{3+} in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO_2 content***, Appl. Phys. Lett. **93**, 211904 (2008).

ⁱⁱ C. Goyes, M. Ferrari, C. Armellini, A. Chiasera, Y. Jestin, G.C. Righini, F. Fonthal, E. Solarte, ***CO_2 laser annealing on erbium-activated glass-ceramic waveguides for photonics***, Opt. Mat. **31**, 1310–1314 (2009).

ⁱⁱⁱ M. J. Pascual, A. Durán and L. Pascual, ***Sintering process of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$*** , J. Non-Crystall. Solids **306**, 58-69 (2002).

^{iv} M.J. Pascual, C. Lara, A. Durán, ***Non-isothermal crystallisation kinetics of devitrifying RO-BaO-SiO₂ (R=Mg, Zn) glasses***, Eur. J. Glass Sci. Techn. B **47**, 572-581 (2006).

^v S. Bhattacharyya, T. Höche, N. Hemono, M.J. Pascual, P.A. van Aken, ***Nano-crystallization in $\text{LaF}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass***, J. Crystal Growth **311**, 4350-4355 (2009).