



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

**Vidros oxifluoretos dopados com íons terras
raras para aplicações em fotônica**

Lidiane Maria Omena da Silva

Maceió - Brasil
Fevereiro – 2010



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônica

Lidiane Maria Omena da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências pelo programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Maceió - Brasil
Fevereiro – 2010

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586v Silva, Lidiane Maria Omena da.
Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicação em fotônica /
Lidiane Maria Omena da Silva, 2010.
109 f. : il. tabs., graf.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.
Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 77-83.
Apêndices: f. [84]-92.
Anexos: f. [93]-109

1. Espectroscopia. 2. Vidros. 3. Vidros oxifluoretos. 4. Terra rara. 5. Fotônica.
I. Título.

CDU: 538.9



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

*“Vidros oxifluoretos dopados com íons Terras Raras para
aplicações em Fotônica”.*

por

Lidiane Maria Omena da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinícius Dias Vermelho (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Luciano Avallone Bueno, do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 26 de fevereiro de 2010

Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Prof. Pedro Valentim dos Santos

Prof. Luciano Avallone Bueno

Dedico este trabalho
A minha mãe Claudete e a minha irmã Lívia,
Ao meu namorado Neto.

Agradecimentos

A Deus, por ter sido o meu rochedo e a minha fortaleza nesta fase tão difícil.

A minha mãe Claudete, por estar sempre ao meu lado com suas palavras de conforto e seu amor incondicional. Pelas palavras de conforto e por ensinar-me a crer sempre na providência de Deus.

A minha irmã Lívia, que sempre foi um exemplo de determinação na minha vida. Sua perseverança na busca de conhecimentos e responsabilidade com que administra suas atividades motivou-me a melhorar cada vez mais.

Ao Neto, pelo seu carinho e conforto que me traziam alegria e foram essenciais nos momentos mais difíceis. Por seu companheirismo e cumplicidade que me ajudaram a traçar o meu caminho.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho, pelos seus ensinamentos que me conduziram a grandes superações em minha vida. Por toda a paciência diante das minhas limitações como aluna.

Ao Prof. Dr. Pedro Valentim, por ter aceitado participar da banca.

Ao Prof. Dr. Luciano A. Bueno, por ceder o material de estudo desta dissertação.

Aos professores e alunos do grupo de fotônica e fluidos complexos, GFFC, pelo apoio e aprendizagem.

A Nuccia, por todo conhecimento e idéias que trocamos ao longo do mestrado. Pela sua alegria e personalidade inigualável.

Ao André (Gabé), pela sua grande ajuda na construção desta dissertação. Por estar sempre disposto a ajudar e repassar todo o seu conhecimento.

As minhas amigas e companheiras, também muito queridas, Moniellen e Manu Satiko, pelas horas de alegrias, diversão e claro, muita ciência! Por estarem sempre presente na minha caminhada.

As minhas queridas amigas Rosa e Patrícia, que mesmo um pouco ausentes se mostram companheiras e especiais. Sempre a disposição nas horas mais importantes. Agradeço as horas de descontração regadas a muito chocolate.

Aos amigos do IF: Socorro, Wandearley, Alex, Francisco, Henrique, Frederico, Ueslen, Wesley, Rafael, Atila, Wagner, Askery, Thiago e todos os outros, por serem pessoas insubstituíveis. Não poderia esquecer a Dona Edileusa e o Marcos, pessoas muito queridas.

Aos grandes amigos D. Fátima, Sr. Ilson, André (Dew), Regina, Ivens, Gabriela, Marcela, Feline, Juninho, Fernanda, Ielson, Thayane, Ilson Jr., Lidyane, por todo apoio e por transformar meus dias de angustia em dias repletos de alegria. Em especial, meu amigo Dew, por ter salvo a minha dissertação com seu modem 3G.

Resumo

A busca por novos materiais hospedeiros candidatos para aplicações em fotônica devido suas propriedades ópticas nos conduziu a caracterização de duas matrizes vítreas dopadas com íons terras raras. As matrizes vítreas a base de fluorofosfatos com a composição típica ($\text{NaPO}_3 - \text{PbO} - \text{MgF}_2$) dopadas com íons de Er^{3+} com concentração variando de 0,75-5mol% foram investigada para aplicações em amplificação óptica na região de interesse em telecomunicações. As amostras vítreas a base de fluorogermanatos com as seguintes composições $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$ e $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ foram dopadas com íons de Nd^{3+} e co-dopadas com Tm^{3+} e triplamente dopada com $\text{Nd}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ observando a influência dos co-dopantes nas propriedades dos íons de Nd^{3+} . Os vidros fluorogermanatos apresentam transmissão óptica com baixas perdas na região 400-2000 nm, tem excelente durabilidade química e baixa energia de fônons devido à presença dos germanatos. As matrizes dos vidros fluorofosfatos possuem baixo índice de refração (~ 1.6), baixa dispersão na região do infravermelho próximo e larga janela de transmissão óptica, que se estende desde o ultravioleta ao infravermelho.

Através de bombeamento em 808 nm, processos de transferência de energia nos sistemas co-dopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ em vidros fluorogermanatos foram investigados. Foi investigado como a presença de Tm^{3+} afeta o desempenho do Nd^{3+} . Os íons de túlio contribuem com o bombeamento, entretanto a probabilidade de transferência dos íons de Nd para Tm reduz a eficiência desse último. O sistema co-dopado $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ foi investigado com bombeamento em 980 nm. Neste caso foi observado processos de conversão ascendente de energia nos íons de túlio e a existência de uma concentração ótima para os íons de Yb a partir da qual processos de transferência reversa de energia domina reduzindo a eficiência de emissão dos íons de túlio. Nos sistemas triplamente dopados observamos comportamento semelhante ao obtido para os sistemas anteriores, fazendo com que os sistemas propostos neste trabalho de dissertação não sejam eficientes para aplicações que usam o bombeamento em torno de 800nm.

As propriedades ópticas de amostras dopadas com Er^{3+} foram investigadas observando luminescências na região do infravermelho próximo, na região da $1,5\mu\text{m}$. Utilizando como fonte de bombeamento o laser de Ti:Safira operando em 980nm, o

nível ${}^4I_{11/2}$ do íon de Er^{3+} foi bombeado diretamente, para determinar suas propriedades de luminescência e tempo de vida. Utilizando a técnica de Judd-Ofelt para a determinação dos parâmetros fenomenológicos $\Omega_{2,4,6}$, foram obtidas informações como: forças de oscilador, razão de ramificação, tempo de vida radiativo, entre outras. A espectroscopia Raman foi utilizada para determinar a energia máxima de fônon e identificar alguns modos vibracionais das matrizes hospedeiras investigadas.

Abstract

The search for new host materials for applications in photonics due to their optical properties leads us to characterize two glass matrixes doped with rare-earth ions. The fluorophosphate based glass matrixes with typical composition ($\text{NaPO}_3 - \text{PbO} - \text{MgF}_2$) doped with Er^{3+} ions in which the concentration ranges from 0.75 to 5.0mol% are investigated for applications in optical amplification in the wavelength region of interest for telecommunications. The fluorogermanate vitreous samples with compositions $70\text{PbGeO}_3-15\text{PbF}_2-15\text{CdF}_2$ and $60\text{PbGeO}_3-20\text{PbF}_2-20\text{CdF}_2$ are Nd^{3+} doped and Tm^{3+} co-doped and $\text{Nd}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ doped observing the co-doping influence on the Nd^{3+} ions properties. The fluorogermanate presents low loss optical transmission in the spectral range 400-2000 nm, moreover has excellent chemical durability and low phonon energy due to the germanates. The fluorophosphate glass matrixes have low refractive index (~ 1.6), low dispersion in the near infrared region and large optical transmission window which extend from the ultraviolet to the infrared.

Through pump at 808 nm, process of energy transfer in the $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped systems in fluorogermanate glasses are investigated. It is studied the manner in which the Tm^{3+} alters the developing of Nd^{3+} . The thulium ions contribute with pump, besides the transfer probability of Nd^{3+} to Tm^{3+} reduces the efficiency of the last ion. The $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped system is investigated with pump at 980nm. In this case is observed energy up-conversion process in thulium ions and the existence of an optimal concentration to the Yb^{3+} ions from which reverse energy transfer dominates reducing the thulium ions emission efficiency. In triply doped systems we observed similar behavior to the obtained in previous systems, making the proposed system in this dissertation work not efficient to applications with pump at 800nm.

The optical properties of Er^{3+} doped samples are investigated observing luminescence in the near infrared region, on the $1.5\mu\text{m}$ region. It was used a Ti:Sapphire at 980nm to pump directly the $^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+} level in order to determine its luminescence and lifetime optical properties. By using the Judd-Ofelt technique to determine the $\Omega_{2,4,6}$ phenomenological parameters it was possible to obtain information of fowling the type: oscillator strength, branch ratio and lifetime. To determine the maximum phonon energy and identify some vibrational modes it was used Raman spectroscopy.

Lista figuras:

Figura 1	Representação gráfica de um tetraedro de sílica[19]	6
Figura 2	Níveis de energia dos íons terras raras[30]	11
Figura 3	Diagrama parcial de níveis energia do íon de Er ³⁺ indicando as transições referentes à excitação em 980nm	12
Figura 4	Diagrama parcial de níveis de energia do íon de Tm ³⁺ indicando transições referentes à excitação em 800nm	14
Figura 5	Diagrama parcial de níveis de energia do íon de Nd ³⁺ indicando as transições correspondentes à excitação em 800nm	15
Figura 6	Diagrama parcial de níveis de energia do íon de Yb ³⁺ indicando as transições correspondentes à excitação em 800nm	16
Figura 7	Representação da sobreposição espectral das formas de linha de emissão do doador e absorção do aceitador	19
Figura 8	Esquema gráfico do alargamento homogêneo e não homogêneo[59]	26
Figura 9	Esquema da interação entre um fóton e uma molécula. (b) Representação da colisão elástica. (c) Representação da colisão inelástica	31
Figura 10	Aparato experimental utilizado nas medidas de absorção óptica	40
Figura 11	Espectro de absorção óptica na região do visível e infravermelho próximo da amostra vítrea de fluorogermanato (70PbGeO ₃ -15PbF ₂ - 15CdF ₂) co-dopadas com 0,5mol% Nd ³⁺ / 1,0mol%Tm ³⁺ .	41
Figura 12	Aparato experimental utilizado nas medidas de emissão com laser de Ti:Safira em 808nm	42
Figura 13	Espectro de emissão de amostras vítreas de fluorogermanato (70PbGeO ₃ -15PbF ₂ - 15CdF ₂) bombeados com laser de Ti:Safira com comprimento de onda em 808nm.	44
Figura 14	Diagrama de níveis de energia com rotas de transferência de energia entre os íons Tm ³⁺ e Nd ³⁺ para o bombeamento em 808nm	46
Figura 15	Comportamento das áreas dos picos de emissão da região do infravermelho em razão da emissão em 1800nm em função do aumento da concentração de íons de Tm ³⁺ (mol%) para as amostras de maior dopagem. Em destaque temos o decaimento das áreas normalizadas	47
Figura 16	Comportamento das áreas dos picos de emissão da região do infravermelho em razão da emissão em 1800nm em função do aumento da concentração de íons de Tm ³⁺ (mol%) para as amostras de menor dopagem. Em destaque temos o decaimento das áreas normalizadas	47
Figura 17	Aparato experimental utilizado nas medidas de tempo de vida	49

Figura 18	Tempo de vida das amostras vítreas de fluorogermanatos co-dopadas com $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para a emissão em 1060nm.	51
Figura 19	Evolução temporal das medidas de tempo de vida do laser em 808nm	52
Figura 20	Decaimento da luminescência da amostra vítrea de fluorogermanato dopada com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/0,5\% \text{Nd}^{3+}$.	53
Figura 21	Curva linearizada da luminescência da amostra vítrea de fluorogermanato com dopada com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/0,5\% \text{Nd}^{3+}$.	53
Figura 22	Diferenciação Temporal do sinal linearizado da amostra vítrea de fluorogermanato com dopada com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/0,5\% \text{Nd}^{3+}$.	54
Figura 23	Diferenciação Temporal do sinal linearizado da amostra vítrea de fluorogermanato com dopada com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/0,5\% \text{Nd}^{3+}$, variando a frequência do <i>chopper</i> .	55
Figura 24	Diferenciação Temporal do sinal linearizado das amostras vítreas de fluorogermanato com dopagem de $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$.	56
Figura 25	Espectro de absorção óptica da amostra vítrea de fluorogermanato co-dopada com 0,1% Tm^{3+} e 2,0% Yb^{3+} , cuja matriz é $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$.	58
Figura 26	Espectro de absorção óptica na região do infravermelho da amostra vítrea de fluorogermanato co-dopada com 0,1% Tm^{3+} e 0,1% Yb^{3+} , cuja matriz é $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$.	58
Figura 27	Aparato experimental utilizado nas medidas de emissão com laser de Diodo em 975nm.	60
Figura 28	Espectro de emissão de amostras vítreas de fluorogermanato ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) bombeados com laser de diodo com comprimento de onda em 975nm.	61
Figura 29	Espectro de emissão de amostras vítreas de fluorogermanato ($60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$) bombeados com laser de diodo com comprimento de onda em 975nm.	61
Figura 30	Diagrama de níveis de energia com rotas de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} para o bombeamento em 975nm.	62
Figura 31	Intensidade normalizada das bandas de emissão das amostras vítreas de fluorogermanato ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$, onde $x=0,1\%, 1,0\%, 2,0\%$ e $3,0\%$.	64
Figura 32	Intensidade das bandas de emissão das amostras vítreas de fluorogermanato ($60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$) dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/x\% \text{Yb}^{3+}$, onde $x=0,1\%, 0,2\%$ e $0,5\%$.	64
Figura 33	Espectro de absorção óptica para amostras vítreas de fluorogermanato triplamente dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+} / 3,0\% \text{Yb}^{3+} / x\% \text{Nd}^{3+}$, onde $x=1,5\%$ e $2,0\%$.	66
Figura 34	Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras vítreas de fluorogermanato triplamente dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+} / 0,5\% \text{Nd}^{3+} / x\% \text{Yb}^{3+}$, onde $x=0,5\%, 1,0\%, 1,5\%, 2,0\%$ e $3,0\text{ mol}\%$, com λ_p de 800nm.	67

Figura 35	Comportamento dos picos de intensidades em 890nm, 980nm e 1060nm em função do aumento da concentração de íons de Yb^{3+} na matriz.	68
Figura 36	Diagrama de níveis de energia para o sistema triplamente dopado com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/$ 0,5% $\text{Nd}^{3+}/ x \text{Yb}^{3+}$, onde $x= 0,5\%$, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 3,0 <i>mol%</i> .	69
Figura 37	Tempo de vida calculado para as amostras triplamente dopadas para as amostras vítreas de fluorogermanato.	70
Figura 38	Comportamento dos picos de intensidades em 890nm, 980nm e 1300nm em função do aumento da concentração de íons de Nd^{3+} na matriz.	71
Figura 39	Diagrama de níveis de energia para o sistema triplamente dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/$ 3,0% $\text{Yb}^{3+}/ x \text{Nd}^{3+}$, onde $x= 0,5\%$, 1,0%, 1,5% e 2,0 <i>mol%</i> .	71
Figura 40	Aparato experimental utilizado para medidas de absorção óptica das amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com íons de Er^{3+} .	79
Figura 41	Espectro de absorção óptica da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 5 <i>mol%</i> de Er^{3+} .	80
Figura 42	Parâmetros de Judd-Ofelt das amostras vítreas de fluorofosfatos.	82
Figura 43	Aparato experimental utilizado na realização das medidas de fluorescência das amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com Er^{3+} .	85
Figura 44	Espectro de emissão na região do infravermelho para amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 5 <i>mol%</i> de Er^{3+} .	86
Figura 45	Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} .	87
Figura 46	Seção de choque de absorção e fluorescência da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 0,5 <i>mol%</i> Er^{3+} .	89
Figura 47	Aparato experimental utilizado para a realização das medidas de Tempo de Vida das amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com Er^{3+} .	91
Figura 48	Medida de tempo de vida da amostra vítrea de fluorofosfatos dopadas com 4 <i>mol%</i> Er^{3+} .	92
Figura 49	Linearização da curva da figura 48 e reta de ajuste para medida em pontos diferentes no resultado experimental.	92
Figura 50	Tempo de vida experimental e radiativo.	93
Figura 51	Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon - SPEX, Division d'Instruments S.A. com seu sistema de micro-análise.	95
Figura 52	Espectro vibracional da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 1,0 <i>mol%</i> Er^{3+} .	96

Lista de Tabelas

Tabela 1	Relação dos elementos terras raras, seus números atômicos, símbolos químicos e distribuição eletrônica.	10
Tabela 2	Quadro comparativo dos principais resultados obtidos por Kushida.	22
Tabela 3	Relação de amostras e suas respectivas concentrações.	40
Tabela 4	Relação entre regiões e bandas de absorção para os íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} .	42
Tabela 5	Relação de amostras estudadas e suas respectivas concentrações.	57
Tabela 6	Relação entre regiões e bandas de absorção para os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} .	59
Tabela 7	Relação das concentrações e suas respectivas matrizes.	65
Tabela 8	Relação entre regiões e bandas de absorção para os íons de Nd^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} .	66
Tabela 9	Relação de amostras vítreas de fluorofosfatos utilizadas nos estudos desenvolvidos neste capítulo.	77
Tabela 10	Relação das concentrações em mol por cento e em íons por centímetro cúbico das amostras vítreas de fluorofosfatos.	78
Tabela 11	Comparação entre parâmetros de Judd-Ofelt das amostras vítreas de fluorofosfatos com a literatura.	83
Tabela 12	Razão de Ramificação para o nível ${}^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} nas matrizes vítreas de fluorofosfatos.	84
Tabela 13	Razão de Ramificação para o nível ${}^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} nas matrizes vítreas de fluorofosfatos.	84
Tabela 14	Quadro comparativo dos parâmetros relevantes para aplicações em fotônica.	94

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE VIDROS	3
VIDROS ÓXIDOS	5
OS ÍONS TERRAS RARAS	9
ÉRBIO	12
TÚLIO	13
NEODÍMIO	14
ITÉRBIO	15
TRANSIÇÕES RADIATIVAS	16
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TERRAS RARAS	18
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	22
ABSORÇÃO ÓPTICA	22
LUMINESCÊNCIA	25
TEMPO DE VIDA	27
CONCENTRATION QUENCHING	28
EFEITO RAMAN	29
REFERÊNCIAS.....	33

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO	36
SISTEMA CO-DOPADO COM Nd^{3+}/Tm^{3+}	39
SISTEMA CO-DOPADO COM Yb^{3+}/Tm^{3+}	57
SISTEMA CO-DOPADO COM $Nd^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$	65
CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS.....	73

CAPÍTULO 3

INTRODUÇÃO	75
MEDIDAS DE ABSORÇÃO	77
ANÁLISE DE JUDD-OFELT	80
MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA	85
MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA	89
ESPECTROSCOPIA RAMAN	94
CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS.....	98

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
--	----

APÊNDICES

A. PRINCÍPIO DE ARQUÍMEDES	102
B. TEORIA DE JUDD-OFELT.....	104

CAPÍTULO 1:

Espectroscopia em vidros especiais para aplicações em fotônica

1.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos fotônicos ativos, baseados em vidros especiais dopados com íons terras raras, como exemplo amplificadores ópticos em fibras dopadas com íons terras raras, é de grande interesse para o desenvolvimento de redes de telecomunicações com arquitetura totalmente óptica[1, 2]. Atualmente, o desenvolvimento de dispositivos com dimensões reduzidas, também denominados de *micro-chips*, é outra linha de pesquisa intensa e em constante desenvolvimento [3, 4]. Para atender as dimensões exigidas por esses dispositivos, torna-se necessário o desenvolvimento de matrizes com altas dopagens de íons terras raras como forma de compensar os pequenos comprimentos de interação da radiação com a matéria. Por outro lado, alta concentração de íons terras raras aumenta fatores de perda devido ao

aumento na probabilidade de interações entre íons opticamente ativos introduzidos na matriz [5].

A escolha de uma matriz hospedeira para íons terras raras está relacionada à sua aplicação. A investigação e caracterização de processos de transferência de energia entre íons terras raras são fundamentais como forma de otimizar a eficiência da emissão da luminescência. Isto é significativo do ponto de vista de suas aplicações práticas para materiais laser. No caso particular dos dispositivos ópticos dopados com íons terras raras é de fundamental importância avaliar a fração desses íons excitados que efetivamente participam do processo radiativo (emissão espontânea), ou decaimento não radiativo com o envolvimento de fônons da rede cristalina, ou mesmo outros processos como absorção de estado excitado de diferentes radiações presentes no processo.

Dos possíveis meios utilizados para a dopagem dos íons terras raras destacam-se as matrizes vítreas e cristalinas. A diferença fundamental entre elas é a ausência de periodicidade de curto alcance dos meios amorfos quando comparados com os cristalinos[6]. Isto reflete nas propriedades das emissões dos íons terras raras. Para uma transição específica de um determinado íon, a luminescência deste comporta-se de forma diferenciada quando o íon faz parte de um cristal ou de uma matriz vítrea: a periodicidade dos cristais é refletida em uma grande seção de choque e estreita largura de linha de emissão/absorção [7]. Em contrapartida, a aleatoriedade dos íons terras raras em meios amorfos reduz a amplitude da seção de choque da transição, mas por outro lado aumenta consideravelmente a largura de banda de emissão/absorção, resultando em um aumento na largura de linha da transição. Este efeito de alargamento é denominado de não homogêneo. Largura de banda ampla pode ser um fator fundamental na escolha da matriz para o uso dos íons terras raras como no caso de aplicações em lasers pulsados com pulsos ultra-curtos ou amplificadores ópticos com a tecnologia DWDM (*Dense Wavelength Division Multiplexing*).

Este trabalho concentra-se em meios amorfos dopados com íons terras raras. Mesmo dentro desta categoria, a composição química da matriz hospedeira pode influenciar profundamente nas características espectroscópicas de um determinado íon terra rara. Características como índice de refração e energia máxima de fônons podem também ser fatores decisivos na escolha da mesma. Temos como exemplo desses meios amorfos os vidros teluritos, fluorofosfatos, silicatos entre outros. Com as amostras de

fluorofosfatos dopadas com Er^{3+} , cuja matriz é da forma $\text{NaPO}_3 - \text{PbO} - \text{MgF}_2$, realizamos a caracterização no infravermelho próximo através da espectroscopia óptica e da espectroscopia vibracional. Enquanto que com as matrizes fluorogermanato investigamos possíveis processos de transferência de energia entre íons doadores e aceitadores em sistemas co-dopados, onde constituíam os seguintes dopantes $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, e em sistemas triplamente dopados, $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

O presente trabalho será apresentado da seguinte forma: neste capítulo 1 serão discutidas algumas considerações relevantes que auxiliaram no bom entendimento do conteúdo que serão abordados posteriormente. Inicialmente serão apresentadas algumas considerações sobre as características dos vidros de uma forma geral. Posteriormente serão apresentadas algumas características dos vidros fluorofosfatos e fluorogermanatos. Também apresentaremos algumas considerações sobre íons terras raras (destacando suas características, propriedades e comportamento quando adicionado a uma matriz). Também serão abordadas as principais características dos íons terras raras imersos em matrizes hospedeiras. Em seguida abordaremos as transições de energia radiativas e não radiativas, quando então, discutiremos alguns métodos já bem conhecidos na literatura que descrevem os processos de transferência de energia entre íons imersos em uma matriz hospedeira. Por fim, apresentaremos as características e importâncias das técnicas experimentais que foram utilizadas para realizar o estudo aqui proposto. No capítulo 2, será desenvolvido todo o estudo sobre os processos de transferência de energia em sistemas vítreos de fluorogermanatos. No capítulo 3, a caracterização das matrizes vítreas de fluorofosfatos dopados com Er^{3+} será apresentada.

1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE VIDROS

Além de estudar as principais características dos íons terras raras como dopantes, é de fundamental importância estudar a matriz que os incorporam, pois estas também desempenham um papel importante no desenvolvimento de dispositivos integrados.

O *vidro*, do latim *vitrum*, refere-se a um material dos mais antigos conhecidos da humanidade[8]. Do ponto de vista científico, não há definição precisa sobre a natureza

do estado vítreo. De forma geral, as definições baseiam-se no conceito da viscosidade de sólidos, tendo em vista que até então, eles eram preparados unicamente por fusão-resfriamento. Pelo critério de viscosidade define-se sólido como material rígido e que mesmo sob a ação de forças moderadas não escoam.

No entanto, uma definição clássica freqüente classifica vidros como sólidos amorfos, não cristalinos, que exibem o fenômeno da transição vítrea, ou de transformação vítrea (T_g). Esta transição determina a região de temperatura para a qual o resfriamento do material líquido passe diretamente para o estado vítreo mantendo a aleatoriedade do primeiro. Por vezes, esse material é também referido como líquido *superresfriado*. Segundo Zarzycki [9], pode-se defini-lo como “um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização”, ou ainda, “um vidro é um sólido não-cristalino”.

Os vidros pertencem ao grupo de materiais amorfos, cuja principal característica é a falta de simetria na distribuição dos constituintes moleculares e a não periodicidade da estrutura a longo alcance. Estes materiais também apresentam características como larga região espectral com baixa atenuação óptica, são isotrópicos e são facilmente reproduzíveis com alta qualidade óptica em várias formas como: fibra óptica, guias de onda ou na forma de amostras volumétricas. Macroscopicamente, estes materiais são homogêneos e não apresentam ordem de longo alcance.

Para o desenvolvimento de dispositivos, podemos determinar estruturas vítreas a partir de formas diversificadas de moléculas simples, como é o caso da sílica vítrea (SiO_2). Atualmente dispomos de diversas famílias de vidros que possibilitam sua aplicação na elaboração de lasers e amplificadores de estado sólido, uma vez que estas têm sido desenvolvidas visando à incorporação de íons terras raras. Dentre elas podemos citar as famílias dos calcogenetos [10], teluritos [11], óxidos[12], fluoretos[11, 13], fosfatos[14, 15] e germanatos[16]. Dentre as diversas características mencionadas para os materiais vítreos, podemos citar para os calcogenetos e teluritos a larga janela óptica, que se estende desde ultravioleta até o infravermelho, e o alto índice de refração de 2,40 e ~2, respectivamente. Ambos apresentam energia de fônon relativamente baixa, sendo $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ para os calcogenetos e $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ para os teluritos. Os fluoretos por apresentarem baixa energia de fônon ($\sim 550 \text{ cm}^{-1}$) desperta grande interesse tecnológico, uma vez que este valor é inferior se comparado com a sílica ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$).

Por apresentar baixas perdas intrínsecas, eles são amplamente utilizados em telecomunicações à longa distância. Os vidros fosfatos apresentam alto índice de refração, alta energia de fônon e são higroscópicos, o que limita suas aplicações em dispositivos ópticos. Os germanatos por sua vez são excelentes candidatos para aplicativos ópticos, uma vez que eles possuem boa transmissão no infravermelho, boa durabilidade química e baixa energia de fônon.

Um dos requisitos fundamentais para o desenvolvimento e otimização de dispositivos fotônicos é determinar matrizes com boas qualidades ópticas, como por exemplo, atenuação mínima na região de comprimento de onda de interesse, tempo de resposta rápido, capacidade de incorporar altas concentrações de íons terras raras, entre outros. Sendo assim, nesta dissertação concentramos nossa atenção nos estudos de matrizes propostas para aplicações em óptica. Que foram as matrizes fluorogermanato e fluorofosfatos. A seguir discutiremos algumas características de importantes famílias vítreas que nos darão embasamento para compreender melhor nossos resultados.

Dentre os vários grupos vítreos existentes, destacam-se os grupos dos óxidos, dos silicatos e o dos halogênios, sobre os quais apresentaremos algumas propriedades características e vantagens destes grupos vítreos.

1.2.1 VIDROS ÓXIDOS

Os principais formadores de vidros óxidos são SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 e P_2O_5 [17], esses elementos estão entre os grupos III e V da tabela periódica. Eles formam óxidos de elementos com eletronegatividade intermediária, estes elementos não são suficientemente eletropositivo para formar estruturas iônicas, tais como MgO e NaCl , mas também não são suficientemente eletronegativos para formar ligações covalentes, pequenas estruturas moleculares, como por exemplo, CO_2 . Todavia, as ligações são usualmente combinações de ligações iônicas e covalentes.

Dentre os grupos dos vidros óxidos formadores de rede, SiO_2 , B_2O_3 são capazes de formar vidros com sistema unitário. Entretanto, como forma de adaptação de suas propriedades físicas e químicas para atender finalidades específicas, íons modificadores de redes são adicionados à sua composição [18].

Zachariasen [17] determinou de forma empírica algumas regras que devem ser observada para a formação de vidros óxidos. Considerando sua capacidade relativa de formadores de óxidos simples concluiu como condição ideal para a formação de vidro a

capacidade do material em formar redes tridimensionais extensas sem ordem de longo alcance. Além disso, as seguintes condições devem ser obedecidas: a) os átomos metálicos participantes devem ter um número de oxidação reduzido; b) nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions formadores de vidros; c) os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces; d) pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Dentre os vidros óxidos, os vidros silicatos e suas variações são os representativos. A célula unitária de uma rede de sílica é o tetraedro silício-oxigênio como representado na figura 1, onde cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio formam um tetraedro. Os tetraedros de sílica estão ligados uns aos outros através dos vértices, ou seja, através do compartilhamento de um átomo de oxigênio por dois átomos de silício. Assim, todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados com outros quatro tetraedros formando uma rede tridimensional, figura 1, como prediz as regras de Zachariasen.

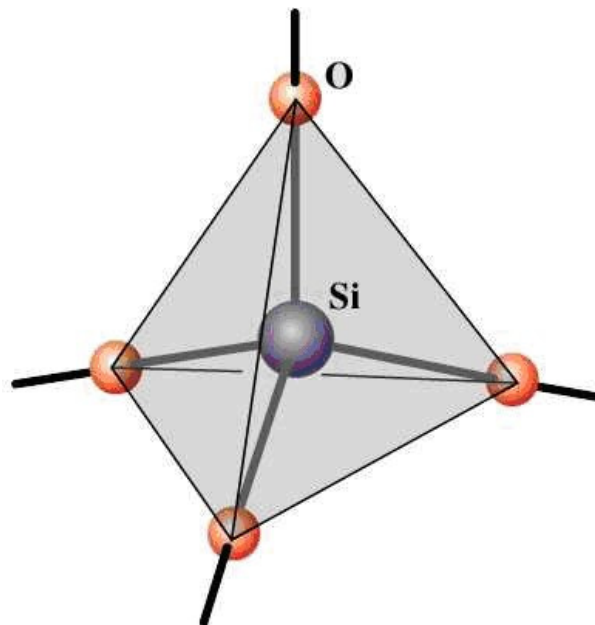


Figura 1: Representação gráfica de um tetraedro de sílica[19].

Um dos fatores que tornam os vidros silicatos atrativos para aplicações em fotônica é sua larga banda de transmissão em regiões de interesse. Eles apresentam bandas de absorção óptica fundamental que se estende da região de $0,1\mu\text{m}$ do ultravioleta UV (10eV), devido as transições eletrônicas, à região de $10\mu\text{m}$ do infravermelho IR (0,1eV) devido as vibrações moleculares em SiO_4 [20]. A absorção

devido aos centros de defeito aparece na região do UV ao visível [21]. Os picos de absorção no ultravioleta estão localizados em 10,2; 11,7; 14,3 e 17,2 eV e são compreendidos como transições eletrônicas de várias bandas de valência para bandas de condução dos elétrons O_{2p} . Os picos de absorção no infravermelho aparecem em 9,1; 12,5 e 21 μm são devido aos modos vibracionais moleculares por estiramentos assimétricos (ν_3) e simétricos ($\nu_1=2\nu_4$), assim como os modos devido a dobra (ν_4) [22].

Fazem parte deste grupo de vidros os fosfatos e os germanatos. Os fosfatos (PO_3) são materiais que apresentam baixas temperaturas de transição vítrea e coeficiente de expansão vítrea maior que o encontrado em vidros de sílica. Possuem alta energia de fônon ($\sim 1300\text{cm}^{-1}$), alto índice de refração e boa qualidade óptica. A ligação P-O-Pb, contida em vidros fosfatos de chumbo, oferecem melhor durabilidade química e reduz a temperatura de fusão. Os germanatos também apresentam boa durabilidade química, são fotossensíveis, porém possuem baixa energia de fônon ($\sim 850\text{cm}^{-1}$) quando comparados com silicatos ($\sim 1100\text{cm}^{-1}$). Os óxidos de germânio (GeO_2) transmitem a luz no infravermelho numa região maior que os silicatos, tal propriedade faz deste um bom candidato a aplicações nesta região[23].

Outro grupo vítreo também muito importante são os halogenetos. Estes são compostos químicos no qual um elemento do grupo dos halogênios (Cl^- , Br^- , F^- e I^-) é o único ânion ou o ânion principal. Uma das características destes halogênios é que eles formam íons grandes, de carga (-1), facilmente polarizáveis. Combinando-se estes ânions a cátions grandes, pouco polarizáveis e de baixa valência, como os metais alcalinos, formam os exemplos mais próximos de ligações iônicas pura, resultando nas seguintes propriedades: alto grau de simetria, dureza relativamente baixa, entre outras. Enquanto que, quando o cátion é menor e mais facilmente polarizável, resulta em ligações químicas com um caráter ligeiramente mais covalente, conseqüentemente com simetria mais baixa. Dentro deste grupo de materiais temos os vidros fluoretos, que são materiais de grande interesse tecnológico por apresentarem baixas energias de fônons, que varia de 270 a 600 cm^{-1} , o que propicia aplicações em telecomunicações a longa distância. São matrizes hospedeiras de íons terras raras trivalentes com baixa perda no infravermelho que favorece aplicações em lasers e amplificadores de sinal óptico no infravermelho, etc. Porém, uma das desvantagens apresentadas por estes vidros é o fato de serem altamente higroscópicos, o que afeta suas propriedades ópticas[7].

Como resultado da junção de grandes grupos vítreos obtemos uma classe de vidros com características que resulta da combinação dos grandes grupos. Baseados nos grupos fluoretos, fosfatos e germanatos, as novas classes são os fluorofosfatos e os fluorogermanatos que serão estudados no decorrer deste trabalho de dissertação.

Vidros fluorofosfatos tem sido têm sido intensamente investigados devido seu potencial como matriz hospedeira para laser com íons terras raras como elementos ativos [24-26]. Dentre suas principais características estão: capacidade de incorporação de altas concentrações de íons dopantes, fácil sinterização e boas propriedades de formação vítrea. Estes vidros também apresentam propriedades características como: baixo índice de refração ($\sim 1,6$), baixa dispersão e ampla janela óptica com alcance desde o ultravioleta ao infravermelho. Segundo Ju H. Choi e colaboradores [27], estes vidros possuem uma melhor estabilidade térmica e durabilidade química quando comparados com os vidros fluoretos, estas características estão relacionadas a presença de fosfatos na matriz.

Os vidros fluorogermanatos também despertam interesse científico. Luciano A. Bueno[23, 28] desenvolveu um estudo completo destes materiais em sua dissertação de mestrado e tese de doutorado. Segundo L. A. Bueno, os vidros germanatos apresentam transmissão na região do visível ao infravermelho. Devido à forte interação entre Ge^{4+} e O_2 , estes vidros apresentam melhor estabilidade térmica e força mecânica superior ao de outros vidros com transmitância no infravermelho[29]. Porém, estes vidros apresentam ainda uma anomalia, conhecida como “Anomalia do Germanato”, que está relacionada à mudança de número de coordenação dos átomos de germânio de 4 para 6 quando se adiciona um cátion modificador na matriz GeO_2 .

Portanto, o estudo de novas matrizes vítreas é de fundamental importância para aplicações em telecomunicações, uma vez que há a necessidade de materiais com características peculiares que favoreçam o transporte de informações através de canais ópticos. O estudo das características dos íons terras raras também é de fundamental importância, uma vez que o utilizamos como dopantes para estudar as matrizes hospedeiras.

1.3 OS ÍONS TERRAS RARAS

Os íons terras raras correspondem aos elementos lantanídeos que apresentam números atômicos entre 57 e 71. Na tabela periódica estes elementos estão compreendidos entre o Lantânio (La) e Lutécio (Lu), juntamente com os elementos escândio (Sc) e o ítrio (Y). No final do século XVIII se deu a descoberta tardia de um novo e incomum minério e o início de sua difícil separação. A partir deste minério uma nova "terra" ou óxido denominado gadolinita foi isolado. Após alguns anos, outro óxido pode ser obtido, sendo denominado de cerita. Com o tratamento da gadolinita, foi possível conduzir ao isolamento dos elementos ítrio, gadolínio, itérbio, lutécio, túlio e disprósio. Enquanto que a análise da cerita resultou nos elementos cério, lantânio, gadolínio, samário, európio, praseodímio e neodímio. Apenas em 1945 deu-se a descoberta do Promécio através da fissão do ^{235}U .

O termo terra rara não é usado pelo fato de ser um material escasso, como o nome sugere, mas sim, pelo fato de ser difícil separá-los dos diversos minerais que os contém. Os íons terras raras não são elementos escassos quando considerados em termos de sua abundância na crosta terrestre. Mais de 150 minerais estão catalogados. O minério mais abundante é o cério, ele é tão comum quanto os elementos zinco e estanho, enquanto que o mais raro é o túlio, ele está presente no mesmo nível que a prata.

Estes elementos formam cátions trivalentes e há alguns que apresentam estados de oxidação divalentes e tetravalentes. Os íons terras raras neutros, com exceção do escândio e do ítrio, possuem a forma comum da estrutura eletrônica do gás nobre Xenônio dada por $[\text{Xe}]4f^n$, com n variando de 0 a 14. Na Tabela 1 estão representados todos os elementos terras raras e suas respectivas distribuições eletrônicas.

Os íons Escândio e Ítrio apresentam configurações $[\text{Ar}]3d^14s^2$ e $[\text{Kr}]4d^15s^2$, respectivamente. Os íons terras raras são elementos caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada 4f, com exceção do Escândio (Sc), Ítrio (Y) e Lantânio (La). Quando o número de elétrons aumenta na configuração destes íons, faz com que sua carga efetiva aumente devido o surgimento de uma blindagem imperfeita por causa dos elétrons sobre eles mesmos. Resultando em uma maior atração dos elétrons pelo núcleo.

Quando há um aumento significativo desta atração ocorre um efeito conhecido como “contração lantanídica”.

Z		Terras Raras	Dist. Eletrônica
21	Sc	<i>Escândio</i>	[Ar]4s ² 3d ¹
39	Y	<i>Ítrio</i>	[Kr]5s ² 3d ¹
57	La	<i>Lantânio</i>	[Xe]6s ² 5d ¹
58	Ce	<i>Cério</i>	[Xe]4f ⁵ d6s ²
59	Pr	<i>Praseodímio</i>	[Xe]4f ³ 6s ²
60	Nd	<i>Neodímio</i>	[Xe]4f ⁴ 6s ²
61	Pm	<i>Promécio</i>	[Xe]4f ⁵ 6s ²
62	Sm	<i>Samário</i>	[Xe]4f ⁶ 6s ²
63	Eu	<i>Európio</i>	[Xe]4f ⁷ 6s ²
64	Gd	<i>Gadolínio</i>	[Xe]4f ⁷ 5d6s ²
65	Tb	<i>Térbio</i>	[Xe]4f ⁹ 6s ²
66	Dy	<i>Disprósio</i>	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	<i>Hólmio</i>	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
68	Er	<i>Érbio</i>	[Xe]4f ¹² 6s ²
69	Tm	<i>Túlio</i>	[Xe]4f ¹³ 6s ²
70	Yb	<i>Ytérbio</i>	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
71	Lu	<i>Lutécio</i>	[Xe]4f ¹⁴ 5d6s ²

Tabela 1: Relação dos elementos terras raras, seus números atômicos, símbolos químicos e distribuição eletrônica.

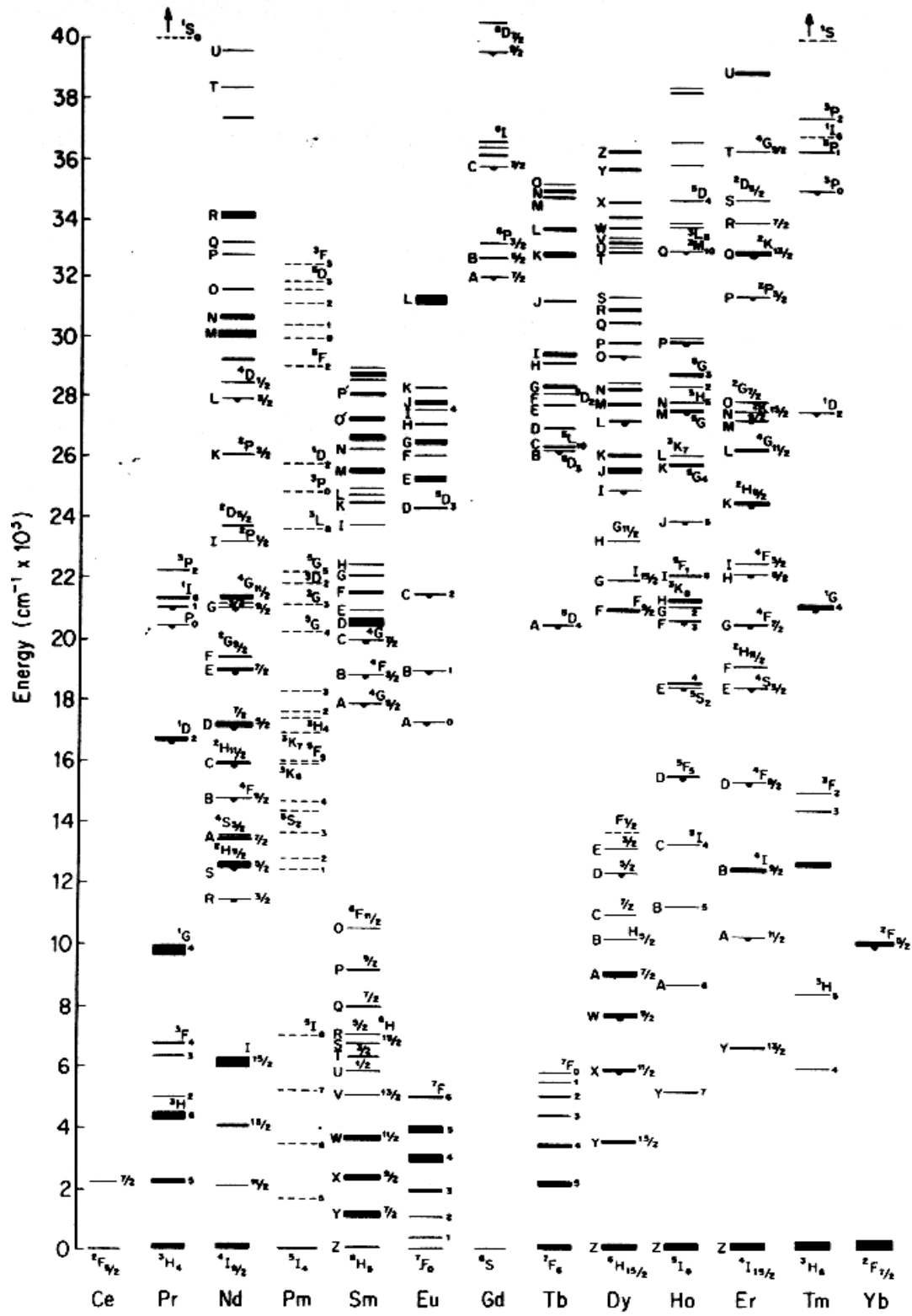


Figura 2: Níveis de energia dos íons terras raras[30].

Assim, quando a série (lantanídeos) é percorrida, ocorre uma contração progressiva dos raios iônicos. Esta blindagem faz com que estes elementos não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes que estão inseridos. Estes íons apresentam inúmeras e bem definidas emissões no infravermelho (IV), visível (VIS) e ultravioleta (UV) relativamente insensíveis ao meio hospedeiro em que estão inseridos. A figura 2 apresenta o diagrama de níveis parcial para estes elementos.

Dentre os terras raras mencionados acima, daremos uma maior ênfase aos íons de Érbio, Túlio, Neodímio e Ytérbio, uma vez que estes serão o nosso material de estudo neste trabalho.

1.3.1 ÉRBIO

O íon de Érbio é o elemento terra rara de número atômico 68 e de configuração eletrônica $[Xe]4f^{12}6s^2$. Este é freqüentemente encontrado em seu estado de oxidação eletrônica Er^{3+} e com configuração eletrônica $4f^{11}$, conseqüentemente apresenta uma grande variedade de níveis nesta configuração.

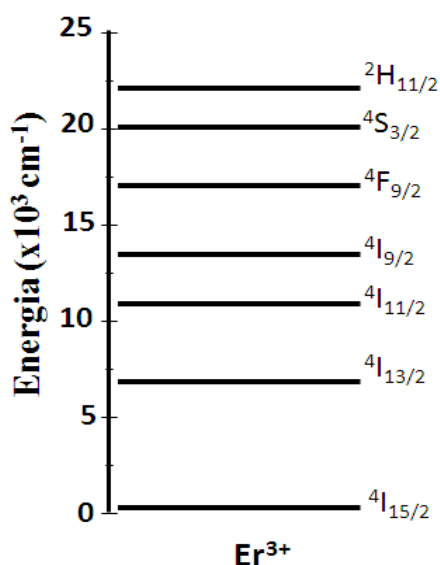


Figura 3: Diagrama parcial de níveis energia do íon de Er^{3+} indicando as transições referentes à excitação em 980nm.

Dentre os íons terras raras, o íon de érbio é o que apresenta maior eficiência na característica de emissão por *upconversion*, sendo largamente estudado no estado trivalente (Er^{3+}) [31]. É citado como “rico no fenômeno de luminescência” [32]. Os

níveis de energia de maior interesse do ponto de vista de desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados em conversão ascendente de energia são $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, responsáveis por luminescências na região espectral das radiações no visível em 530 nm, 550 nm e 650 nm respectivamente. Além da transição de grande interesse em telecomunicações em 1550 nm relativa à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [33, 34]. As principais bandas de absorção com possibilidade de se usar bombeamento com laser de diodo são $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (em 980 nm) e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (em 800 nm). Além de características espectroscópicas relevantes para caracterizar o desempenho de dispositivos fotônicos [35, 36], como por exemplo, seção de choque, tempo de vida, taxa de transições radiativa e não radiativa, os efeitos como transferência de energia, são decisivos no desempenho dos dispositivos fotônicos. A transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (em 2800nm) também ganha importante aplicação no campo da medicina, uma vez que nesta faixa de energia, este íon apresenta uma alta absorção da água possibilitando aplicação laser para realização de cortes de precisão em tecidos humanos e redução da necessidade de anestesia em cirurgias de pele [37].

1.3.2 TÚLIO

O íon de Túlio é o elemento terra rara de número atômico 69 e de configuração eletrônica $[Xe]4f^{13}6s^2$. Este é frequentemente encontrado em seu estado de oxidação eletrônica Tm^{3+} , conseqüentemente apresenta uma grande variedade de níveis nesta configuração.

O íon de túlio desperta grande interesse para fabricação de lasers de estado sólido, uma vez que este apresenta a transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (em $1,8\mu m$). Esta transição é importante pelo fato de apresentar banda larga com possibilidade de sintonia para operar entre $1,65\mu m$ e $2,05\mu m$, uma vez que lasers neste comprimento de onda podem ser utilizados como sensores [38]. Este íon também apresenta a possibilidade de, a partir da conversão ascendente de energia, obter laser azul que é muito importante, pois pode ser empregado em diversos campos como comunicação submarina e armazenamento óptico de informações [39].

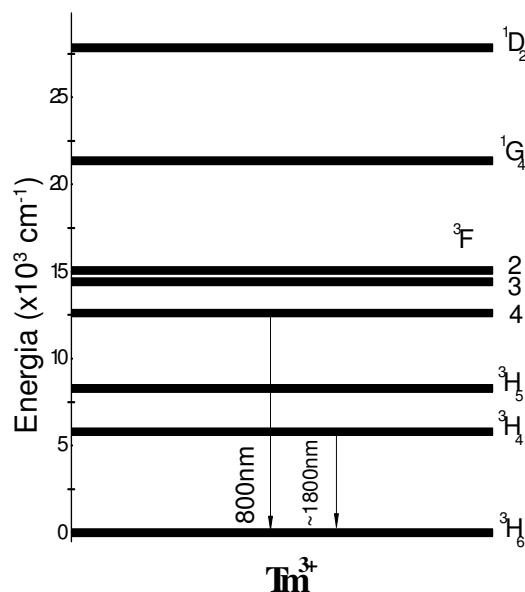


Figura 4: Diagrama parcial de níveis de energia do íon de Tm^{3+} indicando transições referentes à excitação em 800nm

1.3.3 NEODÍMIO

O Neodímio tem número atômico 60 e apresenta configuração eletrônica $[Xe]4f^46s^2$. Ele pode ser encontrado em três estados de oxidação: 2+ ($4f^4$, no NdI_2) [37], o mais comum 3+ ($4f^3$) e o 4+ ($4f^2$, no CS_3NdF_7) [37].

Dentre os íons mencionados até o momento Nd é o que tem sido mais explorado do ponto de vista tecnológico. O primeiro laser de Nd^{3+} no estado sólido que operou continuamente a temperatura ambiente foi o de $CaWO_4:Nd^{3+}$, em 1961 [40]. Durante a década de 70, houve um grande impulso na utilização de lasers de alta potência, que empregava como meio ativo o Nd^{3+} em matriz vítrea, o que elevou o interesse em estudar esse íon em outros sistemas. O neodímio no estado 3+ tornou-se o mais importante dentre os terras raras, uma vez que apresenta uma emissão em 1064nm que é a mais utilizada nas pesquisas científicas e tem importante aplicação como em lasers industriais aplicados à medicina e à odontologia [41]. A emissão em 890nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) e 1300nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) também apresenta importantes aplicações nas telecomunicações. Principalmente lasers emitindo radiação em 1300 nm permitem, operando no regime anômalo de propagação em fibras ópticas comerciais.

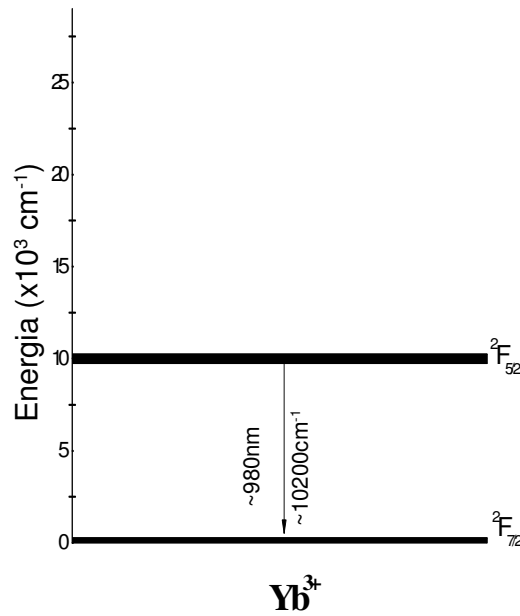


Figura 6: Diagrama parcial de níveis de energia do íon de Yb³⁺ indicando as transições correspondentes à excitação em 800nm.

Uma vez que mencionamos as propriedades e possíveis aplicações no meio tecnológico apresentadas pelos íons de Er³⁺, Tm³⁺, Nd³⁺ e Yb³⁺, que são objeto de estudo deste trabalho, discutiremos a seguir as principais características espectroscópicas desses íons quando incorporados em matrizes. Dentre as diversas características, enfatizaremos as transições radiativas e não radiativas.

1.4 TRANSIÇÕES RADIATIVAS

A taxa de emissão espontânea W_r , determinada por Einstein para uma transição radiativa entre os estados inicial a e final b para uma interação do tipo dipolo elétrico pode ser descrita segundo a equação (1.1).

$$W_r(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(ab) \quad (1.1)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, m e e correspondem a massa e a carga do elétron, respectivamente, c é a velocidade da luz, ν é a frequência de transição, n é o índice de refração e $f(ab)$ é a força do oscilador, onde este é dado a partir da equação (1.2).

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m \nu}{3he^2} |\langle b|D|a \rangle|^2 \quad (1.2)$$

Onde g_a é a degenerescência do estado inicial, h é a constante de Planck e D é o operador de dipolo elétrico. Podemos, ainda, estabelecer uma relação entre a probabilidade de emissão espontânea W_r e o tempo de vida radiativo do estado excitado τ_r , esta relação podemos verificar a partir da equação (1.3).

$$W_r = \frac{1}{\tau_r} \quad (1.3)$$

Para uma transição de dipolo elétrico permitida, ao tempo de vida do estado excitado é da ordem de 10^{-8} s enquanto que para os íons terras raras este valor varia entre 10^{-5} e 10^{-3} s [42, 43]. Nem toda transição de um estado excitado para outro de menor energia ocorre com a emissão de fótons, está pode ocorrer de forma não radiativa. A possibilidade de o decaimento ocorrer desta forma será discutida a seguir.

TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS

A determinação das taxas de decaimento não-radiativo a partir de estados excitados dos íons terras raras é de fundamental importância para se compreender também os vários mecanismos de conversão ascendente de energia em diversos hospedeiros. Elas são dominadas principalmente por transferências de energia e processos multifônons, variando com a temperatura e o intervalo de energia entre os níveis onde ocorre a transição. Estes mecanismos causam transições mais rápidas e redução dos tempos de vida dos níveis de energia. Portanto, os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem uma combinação de probabilidades para possíveis transições radiativas e não radiativas.

Os processos de relaxação que envolvem mais de um fônon da rede são denominados de multifônicos. Estes processos consistem em transições eletrônicas que envolvem a assistência de fônons da rede. O sistema pode criar fônons quando este

necessita dissipar uma quantidade de energia que está em excesso, ou absorve fônons quando este adquire da rede uma quantidade necessária para que haja a transição [44, 45].

Encontramos na literatura vários métodos para se determinar as taxas de transição por multifônon [46-49]. Porém, existe uma lei empírica que retrata de forma aproximada essas taxas para qualquer íon terra rara.

$$W_{nr}(\Delta E) = W_{nr}(0) e^{-\alpha \Delta E} \quad (1.4)$$

Onde $W_{nr}(\Delta E)$ é a probabilidade de transição não radiativa, α e $W_{nr}(0)$ são parâmetros que dependem somente da natureza da matriz hospedeira, ΔE é a diferença de energia entre os níveis, que é maior do que a energia de um único fônon para qualquer matriz hospedeira.

1.5 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TERRAS RARAS

Muitos trabalhos foram desenvolvidos para descrever os processos de transferência de energia entre íons terras raras e estudar as probabilidades com que ocorrem estes processos. O trabalho pioneiro foi realizado por Dexter[50] na década de 50, nele foi avaliado o mecanismo do processo pelo qual a energia de excitação é transferida do íon doador para o íon aceitador, também foi investigada a eficiência deste processo como uma função da temperatura e da concentração dos íons doadores e aceitadores. O modelo para a transferência de energia inicialmente proposto por Dexter tratava da sensibilização de luminescência por impureza em uma matriz isolante considerando a transferência radiativa entre níveis ressonantes. Neste modelo foi considerado também que as concentrações dos íons doadores e aceitados são baixas, de modo que não há superposição das funções de onda e não há a formação de aglomerados de íons (*clusters*) ou pares iônicos. Assim, as interações ocorrem apenas entre íons isolados na matriz, como mencionado anteriormente.

Quando mencionamos o processo de transferência de energia não radiativa ressonante, estamos nos referindo ao processo no qual toda a energia transferida do doador será absorvida pelo aceitador sem perdas para o meio, ou seja, não há necessidade de emissão ou absorção de fônons do meio.

Partindo de considerações baseadas na mecânica quântica, Dexter mostrou que a probabilidade desta transferência de energia por dipolo-dipolo elétrico pode ser dada pela equação (1.5).

$$P_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \frac{1}{R_{DA}^6 \tau_D} Q_A \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE \quad (1.5)$$

Onde n corresponde ao índice de refração da matriz, c é a velocidade da luz. A constante \hbar é apenas uma abreviação conveniente para $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck. R_{DA} é a distância entre o íon doador e o íon aceitador, E é a energia envolvida na transferência de energia, Q_A é a seção de choque eficaz de absorção, onde esta seção de choque pode ser obtida através da área sob a curva de seções de choque de absorção do aceitador e é definida pela equação (1.6). τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador. Portanto, a probabilidade de ocorrer transferência de energia entre um íon doador e um íon aceitador é proporcional à integral de sobreposição dos espectros normalizados de emissão do doador $f_D(\Delta E)$ e de absorção do aceitador $f_A(\Delta E)$, como mostrado na figura 7.

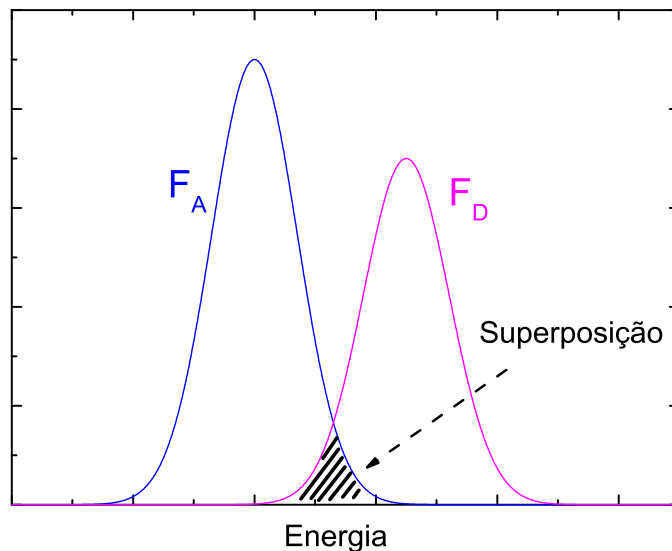


Figura 7: Representação da sobreposição espectral das formas de linha de emissão do doador e absorção do aceitador.

As funções de emissão e absorção normalizadas são:

$$Q_A = \int \sigma_A(E) dE \quad (1.6)$$

$$f_D(\Delta E) = \tau_D \int d\varepsilon_D W_D(\varepsilon_D) P_D(\Delta E) \quad (1.7)$$

$$f_A(\Delta E) = \left(\frac{1}{Q_A} \right) \int d\varepsilon_A W_A(\varepsilon_A) P_A(\Delta E) \quad (1.8)$$

$$\int f_D(E) dE = \int f_A(E) dE = 1 \quad (1.9)$$

Onde P_D e P_A são as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e pelo aceitador respectivamente. σ_A é a seção de choque de absorção do aceitador. W_D e W_A são funções de normalização. A expressão (1.5) pode ser reescrita em termos da seção de choque de emissão do doador, como mostrado na equação (1.10).

$$P_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2 R_{DA}^6} \int \frac{f_D(E) f_A(E)}{E^2} dE \quad (1.10)$$

Onde Q_D é a área sob a curva da seção de choque de emissão do doador. Ou ainda, a equação (1.5) pode ser sensivelmente simplificada se for considerado um parâmetro denominado como distância crítica R_0 . Isto implica que dois íons a uma distância R_0 irão transferir a energia de excitação a uma taxa de transferência de energia de um por segundo, isto é $P_{DA} \tau_D = 1$. Então R_0 é definido pela equação (1.11).

$$R_0 = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} Q_A \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE \quad (1.11)$$

Logo, a equação (1.5) pode ser escrita como uma função do tempo de vida, da distância entre os íons envolvidos no processo e da distância crítica.

$$P_{DA}^{dd} = \frac{1}{\tau_d^*} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (1.12)$$

Outros processos envolvendo interação do tipo dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo também foram considerados na teoria de Dexter. Entretanto, estes apresentam eficiência muito menor que a interação dipolo-dipolo. Nesta podemos

observar que a probabilidade é inversamente proporcional à R^8 , onde R é a distância entre os íons envolvidos. Ou ainda, obtemos que P_{DA}^{dq}/P_{DA}^{dd} é da ordem de $(a/R)^2$, onde a é uma constante.

Juntamente com Miyakawa, Dexter [6] estendeu o modelo anterior de transferência de energia permitindo estimar transferência de energia entre íons dopantes em uma matriz para o caso de não ressonância. Estes processos são também denominados de transferência de energia assistida por fônons. A expressão que permite avaliar a probabilidade de transferência de energia é dada pela expressão (1.13) e o coeficiente β é definido pela equação (1.14).

$$P_{AD}(\Delta E) = P_{AD}^{dd}(0)e^{-\beta\Delta E} \quad (1.13)$$

$$\beta = \alpha - \frac{\ln\left(1 + \frac{S_1}{S_2}\right)}{h\nu} \quad (1.14)$$

Onde $P_{AD}^{dd}(0)$ é a probabilidade de transferência de energia para o caso ressonante, $P_{AD}(\Delta E)$ é a probabilidade de transferência de energia para o caso não ressonante. S_1 e S_2 são parâmetros de acoplamento elétron-fônon (Huang-Rhys).

No caso de transferência de energia não ressonante os íons envolvidos podem não ser da mesma espécie. Desta forma, as curvas de emissão do doador e as curvas de absorção do aceitador não estão superpostas em energia, havendo assim a emissão ou absorção de fônons para o meio com o intuito de preencher a diferença de energia entre os níveis do doador e do aceitador.

Um método alternativo para estimar a transferência de energia foi proposto por Takashi kushida [51-53] empregando o método de operador tensorial. Com isto, seu modelo leva em consideração características individuais dos níveis envolvidos no processo de transferência de energia, aumentando consideravelmente a precisão das previsões.

Kushida faz uma comparação entre os resultados obtidos em seu trabalho com os resultados obtidos por Miyakawa e Dexter e por outros experimentais, como Gandrud e Moos, ver tabela 2. Esses resultados são referentes à (1) taxa de transferência de excitação ressonante para íons terras raras (*energy-matched pair*), (2) taxa de transferência de excitação cooperativa para um íon de Tb^{3+} de dois íons Tb^{3+} próximos e

(3) taxa da intensidade de excitação para produzir a mesma potência para a fluorescência visível em $YF_3:Yb-Tb$ e $YF_3:Yb-Er$.

Processos estudados	Modelo Kushida	Outros Modelos	Resultados
1	$P^{(qq)}(7a_0) \sim 10^8 \text{ sec}^{-1}$ $\sum_R P(R) \sim 10^8 - 10^9 \text{ sec}^{-1}$	Miyakawa e Dexter[54] $P^{(qq)}(7a_0) \sim 10^{12} \text{ sec}^{-1}$	Gandrud e Moos [55] $\sum_R P(R) = 7 \times 10^{19} \text{ sec}^{-1}$
2	$P^{(coop)} \sim 2.4 \text{ sec}^{-1}$	Miyakawa e Dexter [54] $P^{(coop)} \sim 6.6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$	
3	$\sim 10^2$	Miyakawa e Dexter [54] $\sim 10^5$	Ostermayer e Van Uitert [56] 130

Tabela 2: Quadro comparativo dos principais resultados obtidos por Kushida.

1.6 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

1.6.1 ABSORÇÃO ÓPTICA

A adição de agentes modificadores em uma matriz pode causar modificações nas propriedades ópticas deste material. Esses agentes modificadores podem ser dopantes e/ou íons modificadores, como também imperfeições na matriz.

Através do espectro de absorção óptica podemos identificar os agentes modificadores existentes em uma matriz, que são responsáveis pelas bandas de absorção como também pela coloração da matéria. Por exemplo, o espectro de absorção óptica na região de longos comprimentos de onda (infravermelho) é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos dopantes, através de modos vibracionais.

Com as medidas de absorção podemos determinar a absorbância (ou densidade óptica), onde este representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria.

O decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar um meio de espessura l é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, como mostra a equação(1.15), conhecida como Lei de Beer-Lambert.

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I \quad (1.15)$$

Onde I é a intensidade da luz e α_a é o coeficiente de absorção e é dado em unidades de cm^{-1} .

Assim, a medida de absorção linear está baseada na Lei de Beer-Lambert: para uma frequência específica a intensidade de um feixe após a transmissão através de uma amostra com espessura l é reduzida obedecendo à seguinte relação (1.16):

$$I(l) = I(0) \exp(-\alpha_a l) \quad (1.16)$$

A absorbância A é definida seguindo a equação (1.17), conseqüentemente sua relação com o coeficiente de absorção óptica α_a pode ser expressa segundo a equação (1.18).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.17)$$

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2,303}{l} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2,303}{l} A \quad (1.18)$$

MÉTODO DE McCUMBER

Uma das generalizações das equações de Einstein mais aceitas foi desenvolvida por McCumber. Esta generalização foi desenvolvida para determinar as secções de choque de emissão de uma determinada transição, desde que não haja campo radiativo externo atuando no sistema, uma vez que as equações de Einstein nos permitem obter

uma relação entre as taxas de absorção e emissão de uma determinada transição, para isto basta conhecer a seção de choque de absorção σ_A para se obter a seção de choque de emissão σ_E .

Este método foi utilizado por Kushida[51] em íons terras raras e posteriormente demonstrado por Payne[57] em sólidos cristalinos. Pode-se comprovar que a expressão é válida para sistemas de íons no qual o fator de Huang-Rhys é menor que um, sendo que essa condição é satisfeita para transições entre íons terras raras no estado trivalente imersos em sólidos.

A equação que relaciona a seção de choque de absorção com a de emissão é dada pela equação (1.19).

$$\sigma_E = \sigma_A \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \quad (1.19)$$

Onde N_1 e N_2 são respectivamente, as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental e do excitado para uma dada temperatura, $\hbar\omega$ é a energia de absorção que está relacionada com o comprimento de onda da radiação e k é a constante de Boltzmann.

Através da distribuição de Boltzmann aplicada aos níveis Stark dos estados fundamentais e excitados, podemos determinar as populações de equilíbrio N_1 e N_2 .

$$N_1 = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (1.20)$$

$$N_2 = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (1.21)$$

Onde g_i e g_j são as degenerescências dos subníveis, com i para o estado fundamental e j para o estado excitado.

Portanto, é necessário determinar a fração entre as populações de equilíbrio dos estados fundamentais N_1 e excitado N_2 , conhecer as energias dos subníveis eletrônicos e suas respectivas degenerescências para se obter a seção de choque de emissão utilizando o método de McCumber.

1.6.2 LUMINESCÊNCIA

Segundo Gurney e Mott [58], após o elétron ser excitado e levado a um estado de maior energia, três processos podem ocorrer. No primeiro, o elétron pode decair para o estado fundamental emitindo radiação. Se este decaimento ocorrer com uma probabilidade considerável, então a substância apresentará luminescência. A intensidade da radiação pode ser determinada pela equação.

$$I(t) = I_0 e^{-\alpha t} \quad (1.22)$$

No segundo processo, o elétron pode decair para o seu estado fundamental emitindo calor. O calor é emitido através de vibrações da rede. Este fenômeno ocorre em materiais que não apresentam fotocondutividade nem luminescência. Enquanto que no terceiro processo, antes que ocorram os processos descritos no primeiro e segundo processos, o movimento de calor dos átomos vizinhos pode remover o elétron da banda de condução.

As características das propriedades luminescentes são obtidas adicionando-se um íon ativador em pequenas quantidades a uma matriz hospedeira. O processo da luminescência ocorre no sistema da seguinte forma: a radiação da excitação é absorvida pelo íon ativador, passando do nível fundamental para um nível excitado. A emissão ocorre com o retorno do estado excitado ao estado fundamental. Dentro da definição de luminescência podemos apresentar um material luminescente conhecido como fósforo que emite radiação geralmente na faixa do espectro visível, mas também pode emitir em outras regiões do espectro, como por exemplo, no ultravioleta ou no infravermelho. Estes materiais podem ser orgânicos ou inorgânicos e podem ser usados em uma grande variedade de aplicações, tais como radar, televisores, camadas de lâmpadas fluorescentes entre outros. Dentro deste contexto, também podemos definir os fenômenos de fluorescência e fosforescência. Fluorescência é a emissão de radiação enquanto o material está sendo excitado. De outro modo, a fosforescência é a emissão da radiação que ocorre após cessar a excitação.

ALARGAMENTO HOMOGÊNEO E NÃO HOMOGÊNEO

O alargamento dos níveis Starks tem duas origens, a primeira é o alargamento homogêneo que está relacionado a um dado íon em uma matriz, enquanto que a segunda

é o alargamento não homogêneo que é a distribuição global de todas as contribuições homogêneas da rede. Na figura 8 encontramos a ilustração destes dois casos.

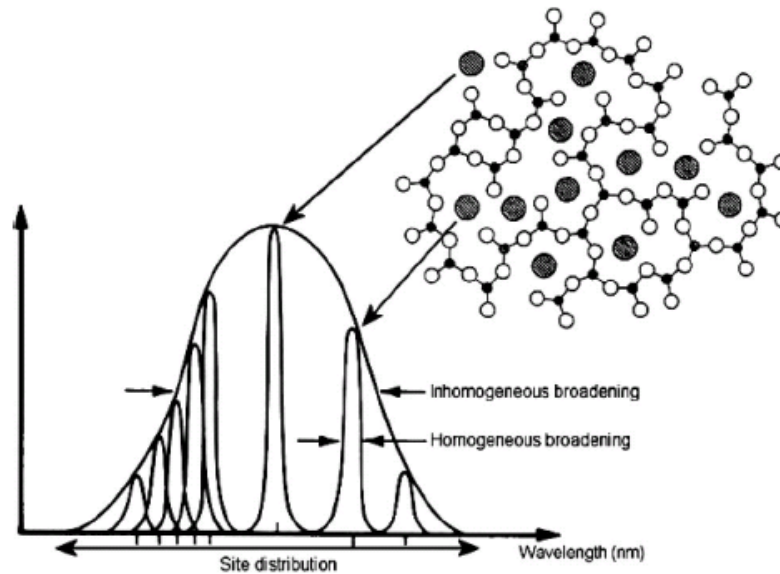


Figura 8: Esquema gráfico do alargamento homogêneo e não homogêneo[59].

ALARGAMENTO HOMOGÊNEO

Em altas temperaturas, há várias contribuições para este alargamento, como por exemplo, o processo de fônon direto, processo de dois fônons (processo Raman, por exemplo) e ambas as relaxações multifônons e radiativa. Todos estes processos sob forma de linha Lorentziana.

ALARGAMENTO NÃO HOMOGÊNEO

Como neste caso o alargamento é resultante de todas as contribuições homogêneas na rede, temos que para o caso dos vidros, este alargamento está relacionado à existência de diferentes sítios nos quais os íons podem estar imersos. Comumente, é assumido que este alargamento resulta em uma forma de linha Gaussiana. Para estes materiais vítreos, a largura de linha é em torno de centenas de comprimento de onda (cm^{-1}), que é dito em torno de 1000 vezes maior que os cristais, onde o ambiente é muito mais uniforme.

Consequentemente a largura da transição entre dois níveis Starks pode ser escrito como mostra a equação (1.23).

$$\Delta E(T) = E_{N\tilde{A}OHOMOG\tilde{E}NEO} + \underbrace{E(T)_{Direto} + E(T)_{Raman} + E(T)_{Multif\tilde{O}non} + E_{Rad}}_{E_{HOMOG\tilde{E}NEO}} \quad (1.23)$$

Onde $E_{N\tilde{A}OHOMOG\tilde{E}NEO}$ é referente ao processo de alargamento não homogêneo. E_{Direto} é referente ao processo de fônon direto, E_{Raman} é referente ao processo de dois fônons (que neste caso consideramos o Raman), $E_{Multif\tilde{O}non}$ é referente aos processos multifônons e o E_{Rad} referente aos processos radiativos, onde este refere-se ao alargamento homogêneo.

1.6.3 MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA

Os tempos de vida de um determinado nível meta-estável encontrado nos íons terras raras estão compreendidos entre dezenas de microssegundos ($\sim 10^{-6}$ s)[42], na região mais energética do espectro até dezenas de milissegundos ($\sim 10^{-3}$ s), no infravermelho[43]. Considerando a população de um nível j de um átomo isolado, sujeito a uma excitação dependente do tempo $E(t)$, como sendo $N_j(t)$, sua dependência temporal será dada pela equação (1.24).

$$\frac{dN_j(t)}{dx} = -\frac{N_j}{\tau_j} + E(t) \quad (1.24)$$

Onde τ_j é o tempo de vida do nível e estão incluídas todas as contribuições de emissão radiativa, não radiativa e processos de transferência de energia quando cabível, como mostra a equação (1.25).

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nrad} \quad (1.25)$$

Onde τ_{rad} é o tempo de vida radiativo e W_{nrad} é a taxa de decaimento não radiativo devido às perdas por processos de relaxação cruzada, perdas multifônons, entre outros.

A determinação da dependência temporal da intensidade da fluorescência devido à emissão espontânea, pode ser feita considerando o comportamento da fluorescência a partir do instante em que a excitação modulada é bloqueada, tomando $E(t=0)$, o

comportamento temporal da população e conseqüentemente da intensidade da fluorescência, é dada pela equação (1.26).

$$N_j(t) = N_j(0) \exp\left(-t/\tau_j\right) \quad (1.26)$$

Onde $N_j(0)$ é a população do nível j no instante inicial e τ_j é o tempo de vida do nível. O ajuste desta função, que pode ser expressa em função da intensidade da radiação através da equação (1.27), ao resultado experimental das medidas de luminescência permite estimar o tempo de vida do nível.

$$I_j(t) = I_j(0) \exp\left(-t/\tau_j\right) \quad (1.27)$$

1.6.4 CONCENTRATION QUENCHING

Um método de análise experimental foi proposto por Miniscalco[60] com o objetivo de avaliar as diversas contribuições de processos não radiativos de uma transição, para isto, foi utilizada medida de tempo de vida em função da concentração de íons terras raras. No caso específico dos íons de neodímio o método apresenta uma expressão consideravelmente simples que descreve o ajuste da curva, uma vez que neste caso, os processos não radiativos relevantes são devido à relaxação cruzada.

As contribuições dos processos não radiativos podem ser descritos através da teoria de Forster-Dexter para interações dipolo-dipolo elétrico, equação (1.5). No caso do neodímio, onde os processos W_{TE}^{nr} são predominadas pelos processos de relaxação cruzada (W_{Cr}^{nr}), temos:

$$W_{Cr}^{nr} = \left(\frac{2\pi\sigma_a \lambda^4 \Omega}{3(2\pi n)^4} \right) \frac{\rho^2}{\tau_r} = Q^2 \frac{\rho^2}{\tau_r} \quad (1.28)$$

Onde

$$\left(\frac{2\pi\sigma_a \lambda^4 \Omega}{3(2\pi n)^4} \right) = Q^2 \quad (1.29)$$

Onde Ω é a integral de superposição (*overlap*), σ_a é seção de choque de absorção e ρ é a concentração de íons dopantes na matriz. Esta aproximação nos permite obter uma expressão que define um parâmetro para estimar a influência da supressão da luminescência Q .

$$\tau_r W_{Cr}^{nr} = \left(\frac{\rho}{Q}\right)^2 \quad (1.30)$$

Assim, podemos determinar uma relação para descrever o tempo de vida em função da supressão de concentração de íons de neodímio em materiais vítreos ou cristalinos, que pode ser verificada equação (1.31)[61].

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^2} \quad (1.31)$$

Onde τ_0 é o tempo de vida no limite de concentração zero, ou seja, tempo de vida radiativo. Q é a concentração na qual o tempo de vida decai a metade daquela na ausência de transferência de energia ($\tau(Q) = \tau_0/2$).

Portanto, este fenômeno consiste na redução do tempo de vida de fluorescência do estado eletrônico de um íon com o aumento da concentração deste íon. Quando a concentração de íons luminescentes aumenta é observado um decréscimo do tempo de vida, o efeito é conhecido como supressão devido à concentração. Para o caso geral, temos:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^p} \quad (1.32)$$

Onde p é o parâmetro de ajuste, o qual em princípio está relacionado à quantidade de íons interagindo.

1.6.5 EFEITO RAMAN

Para melhor compreender o efeito Raman, vamos considerar uma molécula interagindo com fótons de um campo de radiação eletromagnética monocromática (laser) de frequência ν_0 e energia $h\nu_0$, onde vamos considerar o modelo de espalhamento para descrever a colisão entre o fóton e a molécula, para isto, supomos

que a molécula é constituída por um conjunto de átomos ligados uns aos outros devido a forças elétricas. Assim, consideraremos dois tipos de espalhamento, o espalhamento elástico e o espalhamento inelástico.

No espalhamento elástico, temos que a molécula ao se chocar com o fóton, esta se comporta como uma esfera rígida sem sofrer movimentos internos fazendo com que o fóton seja espalhado conservando toda sua energia inicial, como pode ser verificado na figura 9(b). Este tipo de espalhamento é mais comum entre colisões de fótons e moléculas.

Enquanto que, no espalhamento inelástico, a molécula não se comporta como uma esfera rígida, assim, ao colidir o fóton pode excitar alguns momentos dos átomos da molécula, figura 9(c). A estes momentos, dá-se o nome de modos normais de vibração. Neste tipo de espalhamento, a energia final do fóton (espalhado) é diferente da energia inicial. Esse espalhamento inelástico com troca de energia entre o fóton incidente e a molécula é chamado de espalhamento Raman.

Os modos normais internos de vibração de uma molécula são os movimentos dos átomos que deixam fixo o centro de massa da molécula. Caso o centro de massa se desloque, este movimento é de translação. A molécula também pode descrever um movimento de rotação, onde esta gira em torno de um eixo que passa pelo seu centro de massa mantendo fixas as distâncias entre os átomos. No total, há três movimento de translação (uma para cada direção do espaço tridimensional) e três de rotação (cada um em torno dos três eixos que cruzam o centro de massa da molécula. Assim, o numero n de vibrações ou modos internos de uma molécula com N átomos será dada pela equação (1.33).

$$n = 3N - 6 \quad (1.33)$$

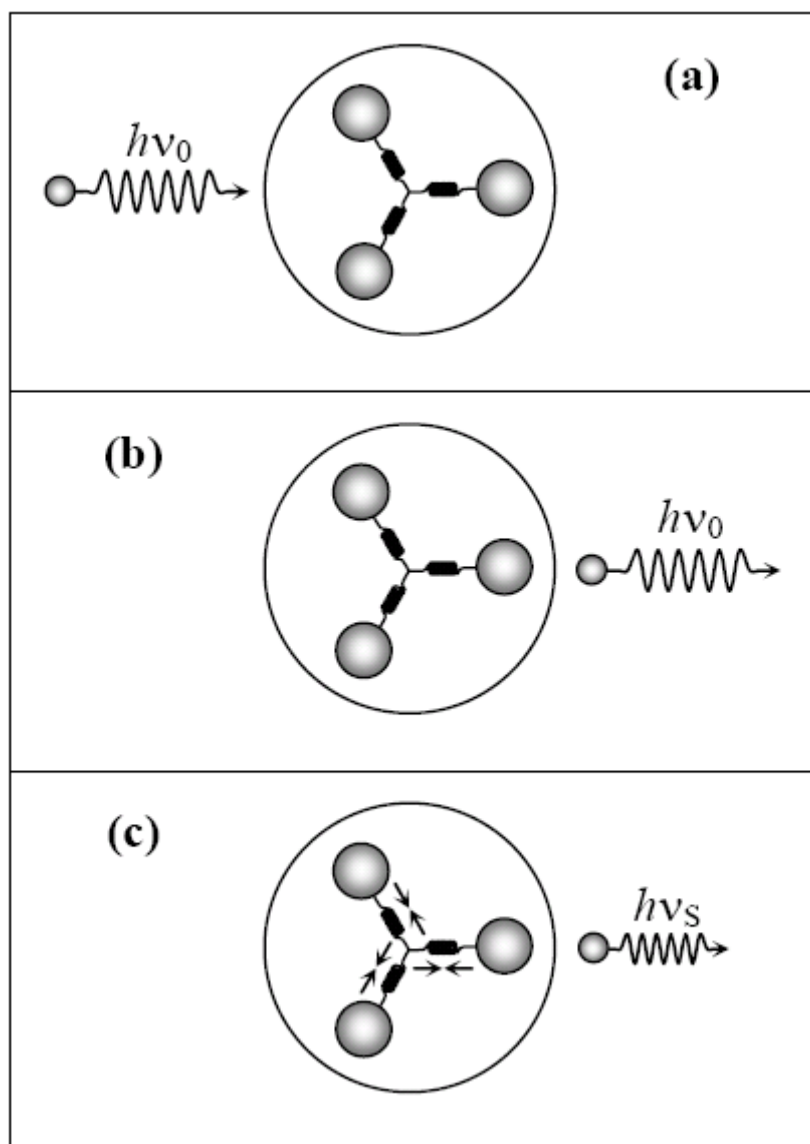


Figura 9: Esquema da interação entre um fóton e uma molécula. (b) Representação da colisão elástica. (c) Representação da colisão inelástica[62].

Neste capítulo abordamos características gerais sobre vidros e sobre os íons terras raras. Apresentamos alguns conceitos de maior relevância para o entendimento deste trabalho de dissertação. Também estudamos algumas técnicas experimentais para caracterização óptica.

No próximo capítulo, apresentaremos os resultados das investigações sobre transferência de energia entre os íons Tm^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} dopados em amostras vítreas de fluorogermanatos.

1.7 REFERÊNCIAS

1. Ribeiro, J.A.J., *Características da Propagação em Fibras Ópticas.*, in Instituto Nacional de Telecomunicações.
2. Pereira, D.B.M., *Aplicações de Amplificadores de Fibras Dopadas com Érbio na Banda L.* Revista do DETUA, 2002: p. 628.
3. Chen, D., Xia, J., Peng, M., Yang, L., Meng, X., Da, N., Qiu, J., Zhu, C., *Fluorescence properties and laser demonstrations of Nd-doped high silica glasses prepared by sintering nanoporous glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 1226-1229.
4. Kraft, S., et al., *Atom-optical elements on micro chips.* European Physical Journal D, 2005. **35**(1): p. 119-123.
5. Messias, D.N., et al., *Blue Energy Upconversion Emission in Thulium-Doped SiO₂-P₂O₅ Channel Waveguides Excited at 1.064 μm.* IEEE Journal of Quantum Electronics, 2002. **38**: p. 1647.
6. Alves, O.L., *Vidros.* Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola, 2001 (Edição Especial).
7. Kenyon, A.J., *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics.* Progress in Quantum Electronics, 2002. **26**(4-5): p. 225-284.
8. Nascimento, L.F.N., *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos,* in Instituto de Física. 2000, Universidade de São Paulo – USP.
9. Zarzycki, I.J., *Glasses and Vitreous State.* Cambridge University Press, 1991.
10. Yeh, C.C., et al., IEEE Journal of Quantum Electronics, 1997. **9**: p. 1104.
11. Allain, J.Y., M. Monerie, and H. Poignant, *Blue Upconversion Fluorozirconate Fiber Laser.* Electronics Letters, 1990. **26**(3): p. 166-168.
12. Snitzer, E., *Glass Lasers.* Applied Optics, 1966. **5**(10): p. 1487-&.
13. Allain, J.Y., M. Monerie, and H. Poignant, Journal Non-Crystalline Solids, 1993. **161**: p. 270.
14. Brito, T.B., et al., *Optical characterization of Nd³⁺- and Er³⁺-doped lead-indium-phosphate glasses.* Journal of Applied Physics, 2007. **102**(4): p. -.
15. Lin, H., E.Y.B. Pun, and X.R. Liu, *Er³⁺-doped Na₂O center dot Cd₃Al₂Si₃O₁₂ glass for infrared and upconversion applications.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **283**(1-3): p. 27-33.
16. Yang, Z. and Z. Jiang, *Thermal Stability and Spectroscopic Properties of Er³⁺-doped Lead Fluorogermanate Glasses.* Journal of Luminescence, 2006. **121**: p. 149.
17. Zachariasen, W.H., *Atomic Arrangement in Glass.* Journal of American Chemical Society, 1932. **54**: p. 3841-3851.
18. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology.* 1997: The Royal Society of Chemistry
19. Básica, Q., *Silica-Gel,* in http://quimica_basica.sites.uol.com.br/silicates.htm.
20. Sigel Jr, G.H., *In Optical Absorption of Glasses.*, in *Treatise on Materials Science and Technology.*, M. Tomozawa and R.H. Doremus, Editors. 1977, Academic Press: New York. p. 5-89.
21. Urbach, F., *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids.* Physical Review, 1953. **92**(5): p. 1324-1324.
22. Wadia, W. and Ballooma, Ls., *On Interpretation of Vibrational Spectra of Fused Silica.* Physics and Chemistry of Glasses, 1968. **9**(4): p. 115-&.

23. Bueno, L.A., *Vidros e Vitrocerâmicas em Sistemas Oxifluoretos.*, Instituto de Química de Araraquara. 2003, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
24. Stokowski, S.E., W.E. Martin, and S.M. Yarema, *Optical and Lasing Properties of Fluorophosphate Glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **40**(1-3): p. 481-487.
25. Balda, R., et al., *Temperature-dependent concentration quenching and site-dependent effects of Nd³⁺ fluorescence in fluorophosphate glasses*. Physical Review B, 1996. **53**(9): p. 5181-5189.
26. Balda, R., J. Fernandez, and A. Depablos, *Optical-Properties of Nd³⁺ Ions in Fluorophosphate Glasses*. Journal De Physique Iv, 1994. **4**(C4): p. 509-512.
27. Choi, J.H., et al., *Novel alkaline-free Er³⁺-doped fluorophosphate glasses for broadband optical fiber lasers and amplifiers*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **450**(1-2): p. 540-545.
28. Bueno, L.A., *Estudo Estrutural e Cristalização em Vidros Fluorogermantos*, Instituto de Química de Araraquara. 1999, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
29. Jiang, X., et al., *Fluorogermanate glass with reduced content of OH-groups for infrared fiber optics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(37-42): p. 2015-2019.
30. Carnall, W.T., et al., *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single-Crystal LaF₃*. Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(7): p. 3443-3457.
31. Tsuda, M., et al., *Upconversion mechanism in Er³⁺-doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(1): p. 29-37.
32. Chen, X.B., et al., *The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between ErYb : oxyfluoride glass and vitroceramics*. Optics Communications, 2000. **184**(1-4): p. 289-304.
33. Yamada, M., H. Ono, and Y. Ohishi, *Low-noise, broadband Er³⁺-doped silica fibre amplifiers*. Electronics Letters, 1998. **34**(15): p. 1490-1491.
34. Pedersen, B., et al., *The Design of Erbium-Doped Fiber Amplifiers*. Journal of Lightwave Technology, 1991. **9**(9): p. 1105-1112.
35. Roman, J.E., et al., *Ion-Exchanged Er/Yb Wave-Guide Laser at 1.5-Mu-M Pumped by Laser-Diode*. Electronics Letters, 1995. **31**(16): p. 1345-1346.
36. Whitley, T.J., et al., *Upconversion Pumped Green Lasing in Erbium Doped Fluorozirconate Fiber*. Electronics Letters, 1991. **27**(20): p. 1785-1786.
37. Pecoraro, E., *Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd³⁺ e de Vidros a Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*, Instituto de Física de São Carlos. 1999, Universidade de São Paulo.
38. Sampaio, J.A., Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
39. Smart, R.G., et al., *Continuous-Wave Oscillation of Tm³⁺-Doped Fluorozirconate Fiber Lasers at around 1.47-Mu-M, 1.9-Mu-M and 2.3-Mu-M When Pumped at 790 Nm*. Optics Communications, 1991. **82**(5-6): p. 563-570.
40. Yamada, M., et al., *Pr³⁺-doped fluoride fiber amplifier module pumped by a fiber coupled master oscillator/power amplifier laser diode*. Ieee Photonics Technology Letters, 1997. **9**(3): p. 321-323.
41. Moncorge, R., et al., *Nd doped crystals for medical laser applications*. Optical Materials, 1997. **8**(1-2): p. 109-119.

42. Ivanova, T.Y., A.A. Man'shina, and A.V. Povolotskiy, *Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S : Er³⁺ chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(16-17): p. 1403-1409.
43. Bonar, J.R., et al., *Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides*. Optics Communications, 1998. **149**(1-3): p. 27-32.
44. Auzel, F., in *Advances in nonradiative processes in solids*. 1991: New York.
45. Auzel, F., *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials*, in *Centre National d'Etudes des Télécommunications*. 1992: Paris.
46. Weber, M.J., *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y₂O₃*. Physical Review, 1968. **171**(2): p. 283-&.
47. Partlow, W.D. and H.W. Moos, *Multiphonon Relaxation in LaCl₃ - Nd³⁺*. Physical Review, 1967. **157**(2): p. 252-&.
48. Riseberg, L.A., W.B. Gandrud, and H.W. Moos, *Multiphonon Relaxation of near-Infrared Excited States of LaCl₃ - Dy³⁺*. Physical Review, 1967. **159**(2): p. 262-&.
49. Shinn, M.D., et al., *Optical-Transitions of Er³⁺ Ions in Fluorozirconate Glass*. Physical Review B, 1983. **27**(11): p. 6635-6648.
50. Dexter, D.L., *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(5): p. 836-850.
51. Kushida, T., *Energy Transfer and Cooperative Optical Transition in Rare-Earth Doped Inorganic Materials*.
I. Transition Probability Calculation. Journal of The Physical Society of Japan, 1973. **34**: p. 1318.
52. Kushida, T., *Energy-Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials .2. Comparison with Experiments*. Journal of the Physical Society of Japan, 1973. **34**(5): p. 1327-1333.
53. Kushida, T., *Energy-Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials .3. Dominant Transfer Mechanism*. Journal of the Physical Society of Japan, 1973. **34**(5): p. 1334-1337.
54. Miyakawa, T. and D.L. Dexter, *Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids*. Physical Review B, 1970. **1**(7): p. 2961-&.
55. Gandrud, W.B. and H.W. Moos, *Rare-Earth Infrared Lifetimes and Exciton Migration Rates in Trichloride Crystals*. Journal of Chemical Physics, 1968. **49**(5): p. 2170-&.
56. Ostermay.F.W. and Vanuiter.L.G., *Cooperative Energy Transfer from Yb³⁺ to Tb³⁺ in Yf₃*. Physical Review B, 1970. **1**(11): p. 4208-&.
57. Payne, S.A., et al., *Infrared Cross-Section Measurements for Crystals Doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1992. **28**(11): p. 2619-2630.
58. Gurney, R.W. and N.F. Mott, *Luminescence in Solids*, 1938.
59. Bigot, L., A.-M. Jurdyc, and B. Jacquier, *Resonant Fluorescence Line Narrowing Measurements in Erbium-doped Glasses for Optical Amplifiers*. Physical Review B, 2002. **66**: p. 214204.
60. Miniscalco, W.J., *Optical and Eletronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses.*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers.*, M.J.F. Dignonnet, Editor: United States of America.

61. Miniscalco, W.J., *Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500-Nm*. Journal of Lightwave Technology, 1991. **9**(2): p. 234-250.
62. Santos, C.C., *Fônons nos sistemas RVO_4 e $La_{1-x}Ce_xPO_4$* , Departamento de Física. 2006, Universidade Federal do Ceará.

CAPÍTULO 2:

Vidros Fluorogermanatos

1. INTRODUÇÃO

A utilização de vidros dopados com íons de neodímio tem sido estudada por várias décadas com intuito de se obter sistemas laser operando na região de $1,05\mu\text{m}$. Snitzer em 1961 [1] obteve pela primeira vez um laser de sílica dopada com Nd^{3+} , a partir de então, as atenções voltaram-se para a preparação de lasers utilizando vidros como matriz hospedeira para os íons terras raras. Devido à facilidade de bombeamento com lâmpadas emitindo na região visível-ultravioleta e de possibilidade de operação à temperatura ambiente, o Nd^{3+} sempre foi muito utilizado como objeto de pesquisas. Uma vez que suas características ópticas importantes para o desenvolvimento de lasers em estado sólido variam com a composição da matriz, intensas pesquisas continuam

sendo dedicada para o desenvolvimento de novos materiais hospedeiros, conforme pode ser constatado pelos inúmeros trabalhos encontrados na literatura específica investigando suas características tanto em matrizes vítreas como em matrizes cristalinas.

As matrizes cristalinas são bastante utilizadas como materiais hospedeiros para íons terras raras. Os lasers de cristais dopados com Nd^{3+} que são mais conhecidos são: Nd:YAG (cristal de ítrio e alumínio), Nd:YLF (fluoreto de ítrio e lítio) e Nd:YVO (vanadato de ítrio). O cristal Nd:YAG, muito conhecido por suas aplicações comerciais, é normalmente utilizado em operações de alta potência, uma vez que este apresenta boas propriedades térmicas devido sua elevada condutividade térmica. Além disto, o laser de Nd:YAG também possui ampla aplicação na medicina e odontologia [2], proporcionando tratamentos mais rápido e confortável tanto para o paciente quanto para o profissional.

Uma das principais características apresentadas pelos cristais é a ordem estrutural de longo alcance. Esta característica permite que sejam obtidos espectros de emissão laser com largura de linha muito estreita e com altas intensidades. Porém, pelo fato dos vidros não apresentarem ordem de longo alcance ocasiona um alargamento espectral da sua emissão devido a não homogeneidade nas características espaciais dos sítios onde encontram-se os íons. Este alargamento espectral possibilita a utilização para desenvolvimento de lasers de pulsos curtos (lasers operando no regime de femtossegundos). A principal utilização dos lasers de femtessegundos está no estudo de fenômenos de relaxação ultra-rápida em materiais [3-5].

Há vários tipos representativos de vidros dopados com Nd^{3+} que são potencialmente úteis, como os vidros a base de óxidos (particularmente o óxido de silício), os vidros fosfatos, os germanatos e os fluoretos, como também combinações destes tipos. Como exemplo, temos os fluorofosfatos e fluorogermanatos, que são os materiais objeto de estudo deste trabalho. Os germanatos apresentam características semelhantes aos dos fluoretos, como por exemplo, baixas resistências mecânicas e térmicas. Porém, apresentam baixa energia de fônon ($\sim 850\text{cm}^{-1}$), boa durabilidade química e uma janela de transmissão um pouco menor que os fluoretos, pois compreende apenas a região de 400- 4500nm. Enquanto que os fluoretos apresentam características como baixas perdas intrínsecas.

Além das características espectroscópicas influenciada pela matriz hospedeira no desempenho dos íons terras raras, o comprimento de onda de bombeamento para aplicações em dispositivos é também de fundamental importância. A utilização de fontes de bombeamento no comprimento de onda (λ_p) de 800nm como forma de excitação para matrizes dopadas com Nd^{3+} é bastante utilizada em pesquisas de caracterização óptica [6-8], uma vez que este íon apresenta absorção nesta região de excitação, correspondendo à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2}$, possibilitando assim a construção de lasers na região do infra-vermelho bombeados por um laser de diodo comercialmente disponível e de baixo custo.

A disponibilidade de lasers comerciais com comprimento de bombeamento adequado pode ser um fator decisivo no desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Uma alternativa muito utilizada como forma de otimizar o sistema de bombeamento consiste na utilização de co-dopagem com íons terras raras diferentes. Sistemas como Érbio-Itérbio tem sido amplamente utilizado para bombeamento em 980 nm utilizando a larga seção de choque dos íons de Yb^{3+} [9]. O sistema Ho-Yb é também um exemplo da utilização dos íons de itérbio utilizado para absorver os fótons de bombeamento em 980 nm, transferindo parte dessa energia para os íons de Ho^{3+} gerando fluorescência na região de 2000 nm [10]. Dentro desse mesmo contexto encontram-se muitas aplicações para sistemas co-dopados como Tm-Yb [11, 12], Pr-Yb [13], somente para citar alguns. As seções de choque dos íons de túlio na região de 800 nm fazem desses íons candidatos à co-dopantes em diversos sistemas. Dentre eles podemos citar Tm-Ho [14] utilizando os íons de túlio para absorção da radiação de bombeamento em 800 nm; ou mesmo o sistema Er-Tm [15] onde ambos absorvem em 800 nm. A contribuição desses íons nesses sistemas dependerá dos processos de transferência de energia entre eles e suas eficiências. Buscamos nesse capítulo investigar a influência dos íons de Tm^{3+} como co-dopante no sistema Tm-Nd. Os íons de Tm^{3+} bombeados em 800 nm, absorvendo sob a transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, têm sido amplamente investigados para aplicações em fotônica nas regiões de 1480 nm para amplificadores ópticos na banda S, assim como na região de 1800 nm para aplicações em dispositivos com aplicações em meio-ambiente ou na área biomédica. A utilização destes dois íons leva em consideração ressonância dos níveis de bombeamento com a energia de excitação.

Portanto, visando estudar propriedades características das matrizes fluorgermanato, neste capítulo apresentaremos uma série de estudos buscando um

melhor sistema para aplicações em telecomunicações. Os trabalhos desenvolvidos nesse capítulo foram baseados em dois conjuntos de matrizes, que correspondem a $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$ e $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$. A pequena variação na composição química das amostras não representa grandes variações nas suas propriedades, conforme verificado nas análises realizadas por Luciano A. Bueno [16, 17]. Neste trabalho iremos desconsiderar as variações dos pesos na composição vítrea apresentada pelos dois conjuntos de amostras e iremos considerar: sistemas com alta concentração de íons dopantes ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) e sistemas com baixas concentrações de íons dopantes ($60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$).

2. SISTEMAS CO-DOPADOS COM $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

Primeiramente estudaremos o sistema co-dopado com íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} visando aumentar a eficiência dos sistemas dopados com Nd^{3+} , uma vez que ambos os íons apresentam absorções do estado fundamental na região de 800nm correspondendo aos níveis $^3\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ do Nd^{3+} e $^3\text{F}_4$ do Tm^{3+} , respectivamente. A utilização do bombeamento operando em 800nm visa à utilização de laser de diodo comercial para aplicações. Na tabela 3 estão relacionadas às amostras utilizadas com suas respectivas concentrações de íons terras raras em mol por cento. Através desses conjuntos poderão ser explorados efeitos devido à presença dos dois íons em situações variando entre baixa e alta razão entre as concentrações. A redução da concentração de Nd para o conjunto com razão alta evita transferência de energia entre íons de Tm.

Inicialmente foram feitas medidas de absorção óptica dessas amostras com o objetivo de identificar nas matrizes os íons dopantes. As medidas de absorção envolvidas neste trabalho estão compreendidas na faixa de 400nm a $1,4\mu\text{m}$ e foram realizadas utilizando aparato experimental descrito na figura 10. Este é constituído de uma fonte de luz branca (*Ocean Optic*) com espectro de emissão entre 360nm a $2,5\mu\text{m}$, *chopper* (SR 540) com pá de seis furos operando na frequência de 139Hz utilizado para modular um sinal que foi utilizado como referência para o amplificador *Lock-in* (*Stanford research system* – SR530). Um cabo de fibra óptica foi usado para conduzir o feixe de luz emergente da amostra até a entrada do monocromador de varredura $0,67\text{m}$ (*MacPherson*) - com resolução de aproximadamente 0,1nm - controlado pelo motor de

passo modelo 789-A-3 (*MacPherson*), utilizado para a decomposição espectral dos sinais nos seus diferentes comprimentos de onda. A detecção do sinal foi realizada através da fotomultiplicadora do tipo-S20 que responde no intervalo de 300nm a 850nm para a região do visível e um fotodetector refrigerado de InGaAs (*Electrooptics system*) para a medida no infravermelho na região de 800-1800nm.

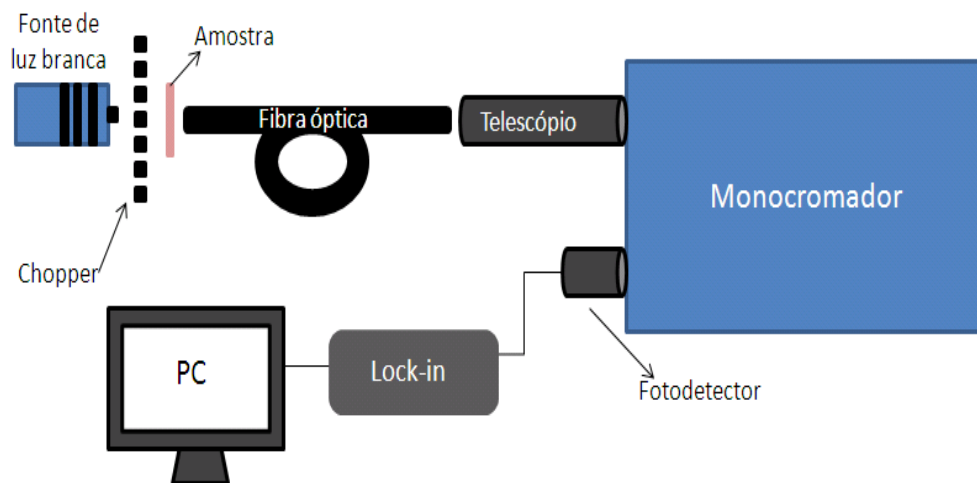


Figura 10: Aparato experimental utilizado nas medidas de absorção óptica.

	Dopagem		Razão
	Tm ³⁺ (mol%)	Nd ³⁺ (mol%)	Tm/Nd
60PbGeO₃-20PbF₂-20CdF₂ (Baixa concentração de dopantes)	0,1	0,1	1,0
	0,2	0,1	2,0
	0,5	0,1	5,0
70PbGeO₃-15PbF₂-15CdF₂ (Alta concentração de dopantes)	0,1	0,5	0,2
	0,5	0,5	1,0
	0,8	0,5	1,6
	1,0	0,5	2,0

Tabela 3: Relação de amostras e suas respectivas concentrações.

O espectro típico de absorção óptica correspondendo à região do visível encontra-se representado na figura 11. Nesta figura as informações grifadas em azul correspondem aos íons de Tm³⁺. As bandas apresentadas correspondem as seguintes transições: as bandas observadas na região de 410-440nm são atribuídos às transições relativas aos níveis de energia ²P_{1/2}+²D_{5/2} dos íons de Nd³⁺. Na região de 450-485nm

existe a sobreposição de absorções dos dois íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} , a banda em 480 nm é atribuída a absorção $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ dos íons de Tm^{3+} e $^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2}$ relativos à absorção do estado fundamental dos íons de Nd^{3+} . Na região entre 490 a 610nm são encontrada somente absorções relativas aos íons de Nd, são elas $^2\text{K}_{13/2} + ^2\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{5/2}$ referentes as bandas em 530 nm e 580 nm respectivamente. Na região de 655-710nm existe a sobreposição das bandas $^2\text{F}_{2,3}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ relativos ao Tm^{3+} e Nd^{3+} , respectivamente. Absorção na região de 720-765nm referente aos níveis de energia $^2\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ do Nd^{3+} . As bandas de absorção entre a região de 765-840nm são particularmente de grande interesse deste trabalho. Pode-se observar a sobreposição entre as bandas $^3\text{H}_4$ e $^5\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ relativos ao Tm^{3+} e Nd^{3+} que correspondem aos níveis de energia utilizados para o bombeamento das amostras investigadas. As demais bandas medidas são referentes aos íons de Nd em 890 nm, $^4\text{F}_{3/2}$, e aos íons de Tm, $^3\text{H}_5$. As medidas de absorção das amostras, conforme mostrada no espectro típico, permitiram a determinação das bandas de absorção relevantes dentro da região óptica de interesse. Ver tabela 4.

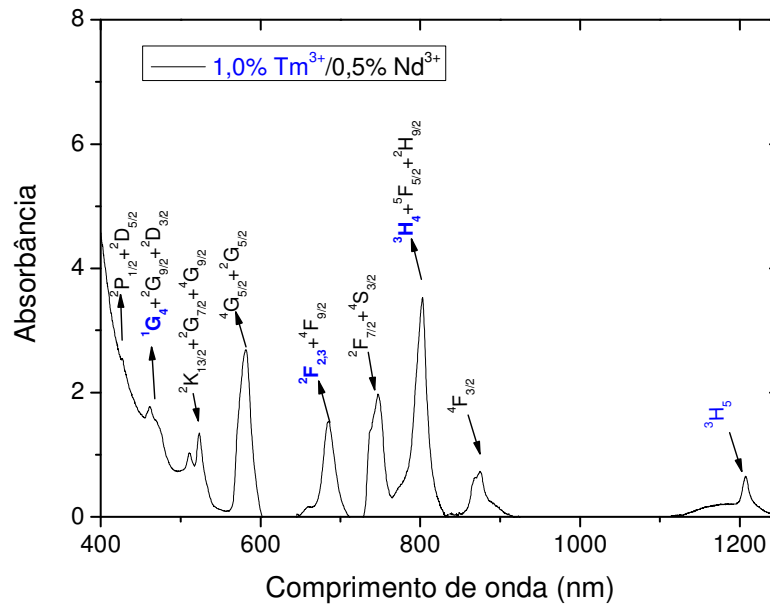


Figura 11: Espectro de absorção óptica na região do visível e infravermelho próximo da amostra vítrea de fluorogermanato ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) co-dopadas com $0,5\text{mol}\%$ Nd^{3+} / $1,0\text{mol}\%$ Tm^{3+} .

Região	Banda de Absorção	
	Tm ³⁺	Nd ³⁺
410-440nm	-	² P _{1/2} + ² D _{5/2}
450-485nm	³ H ₆ → ¹ G ₄	² G _{9/2} + ² D _{3/2}
490-550nm	-	² K _{13/2} + ² G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}
550-610nm	-	⁴ G _{5/2} + ² G _{5/2}
655-710nm	² F _{2,3}	⁴ F _{9/2}
720-765nm	-	² F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}
765-840nm	³ H ₄	⁵ F _{5/2} + ² H _{9/2}
850-900nm	-	⁴ F _{3/2}
1100-1250nm	³ H ₅	-

Tabela 4: Relação entre regiões e bandas de absorção para os íons de Tm³⁺ e Nd³⁺.

Nesta próxima seção serão investigadas as propriedades da luminescência com as variações dos íons dopantes. O aparato experimental utilizado está mostrado na figura 12 abaixo.

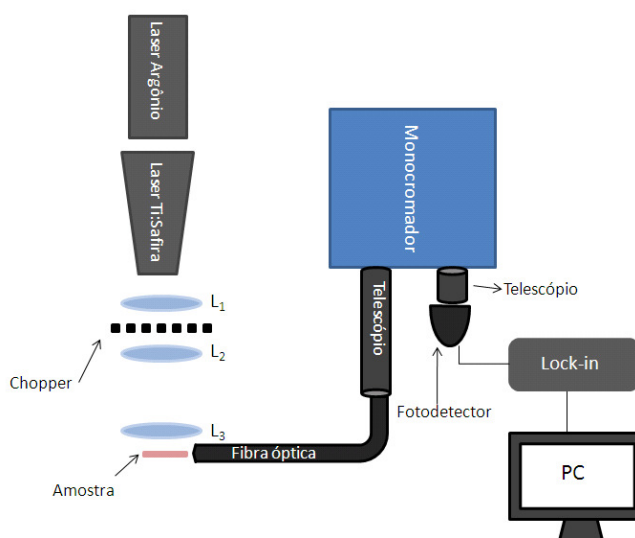


Figura 12: Aparato experimental utilizado nas medidas de emissão com laser de Ti:Safira em 808nm.

Para as medidas de emissão utilizamos o laser de Ti:Safira (Coherent – Inova 90C) operando em $\lambda_p = 808\text{nm}$ como fonte de bombeio, as lentes objetivas L₁ e L₂ de foco 5cm cada constituíam um telescópio e no foco desse conjunto foi posicionada a pá do *chopper* para modular a radiação de bombeamento. Uma lente objetiva L₃ (5x 0,12) foi utilizada para focalizar a radiação do laser na amostra. O sinal era coletado de forma perpendicular por um cabo de fibra óptica e conduzido até a fenda de entrada do

monocromador de varredura 0,67m (*MacPherson*), o mesmo utilizado nas medidas de absorção descrito anteriormente. Para corrigir a divergência do feixe oriundo da fibra, utilizamos um telescópio entre o cabo de fibra e a fenda de entrada do monocromador. Na fenda de saída do mesmo foi posicionado outro telescópio de foco 10 cm para focalizar o sinal no fotodetector. O sinal foi então conduzido ao amplificador Lock-in e em seguida ao PC onde eram adquiridos e tratados os dados. O fotodetector utilizado para estas medidas na região do visível foi a fotomultiplicadora do tipo-S20 que responde no intervalo de 300nm a 850nm. Para a região do infravermelho foi o fotodetector refrigerado de InGaAs (*Electrooptics systems*).

Utilizando o bombeamento em ~800nm não foi possível detectar radiação na região espectral do visível. A baixa eficiência de processos de conversão ascendente de energia dos íons de Nd e/ou Tm é conhecida na literatura. Segundo a literatura específica, os íons de Tm^{3+} em diferentes matrizes quando bombeados nessa região apresentam apenas emissões em ~800nm e ~1800nm. No nosso caso específico, não permitiu a detecção da primeira pois coincide com o comprimento de onda de bombeio. Os íons de Nd^{3+} por sua vez tem emissões em ~890nm, ~1060nm, ~1300nm e ~1800nm. Na figura 13 está o espectro típico obtido para os grupos de amostras investigados. Tanto para o grupo com a maior dopagem como o de menor dopagem de íons dopantes não apresentaram emissão distinta dos íons de Tm. As emissões observadas estão relacionadas com as transições dos íons de Nd: para emissão em ~890nm devido a ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, em ~1060nm ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, em ~1300nm ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Entretanto a transição em ~1800nm pode ter contribuições de ambos, Nd(${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) e Tm(${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$).

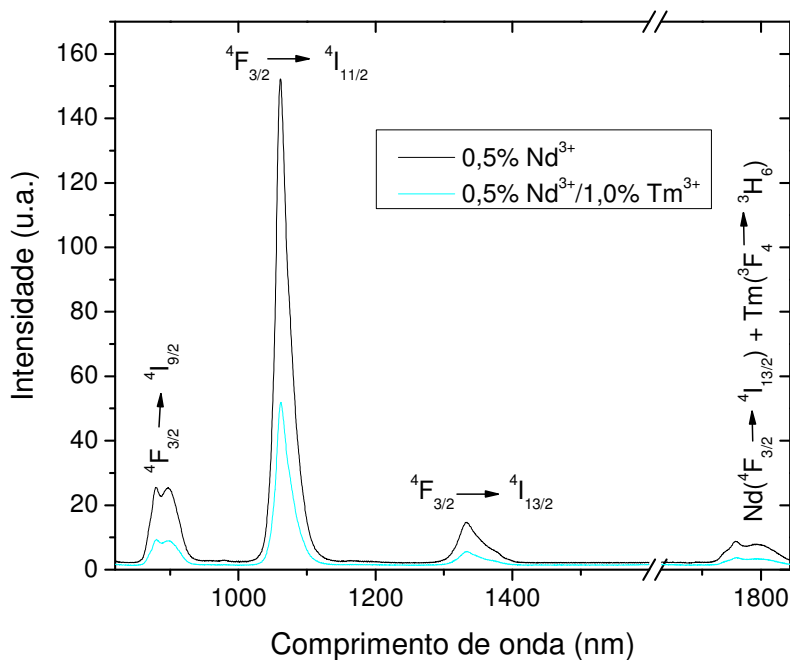


Figura 13: Espectro de emissão de amostras vítreas de fluorogermanato ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) bombeados com laser de Ti:Safira com comprimento de onda em 808nm.

Com os resultados obtidos, analisamos as possíveis e prováveis rotas de transferência de energia para o sistema co-dopado com íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} . O comprimento de onda de bombeamento em $\sim 800\text{nm}$ favorece a excitação simultânea e direta nos níveis ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ dos íons de Nd^{3+} e o ${}^3\text{F}_4$ dos íons de Tm^{3+} . Uma vez que estes níveis são ressonantes, há a possibilidade do Tm^{3+} transferir energia para o Nd^{3+} ou vice versa. Porém, através da análise da equação de Dexter que descreve a probabilidade da transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores, conforme relatado no capítulo 1, podemos identificar dois parâmetros como responsáveis pela eficiência do processo: a seção de choque do íon aceitador e o tempo de vida do íon doador. A seção de choque apresenta uma dependência direta com a probabilidade, porém o tempo de vida é inversamente proporcional. Sabendo que o tempo de vida do Tm^{3+} é da ordem de alguns milissegundos [18] e do Nd^{3+} de centenas de microsegundos [19] podemos estimar que, essa diferença pode chegar a uma ou duas ordens de grandeza, sendo decisiva no sentido da transferência de energia entre os íons. Além disso, a diferença de seção de choque está na mesma ordem de grandeza. Então temos

que há maior probabilidade do Nd^{3+} estar transferindo energia para o Tm^{3+} . Portanto, na figura 14, a transição mais favorável a ocorrer é indicação I.

$$P_{DA}^{dd} \propto \frac{Q_A}{\tau_D} \quad (2.1)$$

Onde Q_A é a seção de choque do íon aceitador e τ_D o tempo de vida do doador, nesta situação consideramos que as informações como distância entre os íons doadores e aceitadores para ambos os casos serão iguais, o mesmo ocorre para a integral de superposição das bandas de emissão e absorção dos dois íons envolvidos.

Para o sistema estudado são esperadas as verificações das emissões em 890nm, 1060nm, 1300nm e 1800nm relativas ao Nd^{3+} , que são provenientes do mesmo nível de energia dos íons de Nd^{3+} , $^4F_{3/2}$, além da contribuição para a emissão em 1800nm referente ao Tm^{3+} . Esta emissão esta relacionada a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. Porém há a possibilidade desta emissão em 1800 nm dos íons de Tm^{3+} transferir não radiativamente parte desta energia para os íons de Nd^{3+} para o nível $^4I_{15/2}$, e deste decair não radiativamente para o nível fundamental $^4I_{9/2}$.

As análises das possíveis contribuições dessas emissões estão mostradas nas figuras 15 e 16, evidenciando a dependência das emissões dos íons de Nd^{3+} - com picos de emissão nas regiões ~890nm, ~1060nm e 1300nm - em relação ao comprimento de onda ~1800nm. Utilizamos as áreas integradas das bandas em vez do valor de pico, por exemplo, como forma de quantificação, pois desta forma, possíveis variações em largura de linha serão sempre considerada. A escolha da banda em 1800 nm como parâmetro é motivado pela maior possibilidade dessa banda ser a mais afetada pela presença dos dois íons uma vez que ambos podem emitir na mesma região espectral. Em detalhe interno nas figuras mostramos a dependência das áreas das emissões com a concentração de Tm^{3+} . Na figura 15 os valores das áreas foram normalizados aos da amostra sem dopagem de Tm^{3+} , e na figura 16 a normalização foi com a amostra de menor dopagem desses íons. Em ambos os resultados foram observados redução nos valores das áreas das emissões com a concentração de Tm^{3+} , todavia não foi possível observar qualquer comportamento peculiar entre elas. Como forma de aumentar a sensibilidade dessas medidas realizamos a razão entre as áreas das luminescências relativas a da banda em 1060 nm. Esta escolha está baseada no fato das luminescências dos íons de Nd^{3+} serem originárias do mesmo nível meta-estável (4F_3), enquanto a de

1800 nm podendo ter contribuição de ambos os íons dopantes. Desta forma, a ausência de interação entre os íons de Nd^{3+} e Tm^{3+} mostraria um valor constante para todas as razões. Conforme observado no ajuste linear dos resultados das duas figuras, através do coeficiente linear negativo e da redução dos valores das luminescências, inferimos que a variação relativa das luminescências dos íons de Nd decresce com o aumento da dopagem dos íons de Tm na matriz. Isto equivale a assumir que existe uma pequena contribuição a esta emissão dos íons de Tm^{3+} . Este fato pode ser inferido observando o comportamento das luminescências em 890 nm e 1300 nm em ambas as figuras. Estas pequenas variações podem estar contidas nos erros experimentais devido às baixas intensidades das emissões, principalmente em 1300nm. Por outro lado, as evidências da dependência do comportamento desse efeito com a probabilidade de transferência de energia são marcantes, como mostrados nos resultados das amostras com maiores razões de dopagens entre Tm/Nd. Outro fato a ser ressaltado é a maior variação relativa para a banda em 1060 nm. Neste caso, justifica-se pela probabilidade de absorção pelos íons de túlio através das possíveis absorções seqüenciais: $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Como no caso das outras bandas, esta apresenta o mesmo comportamento observado correspondendo as razões entre as concentrações de íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} .

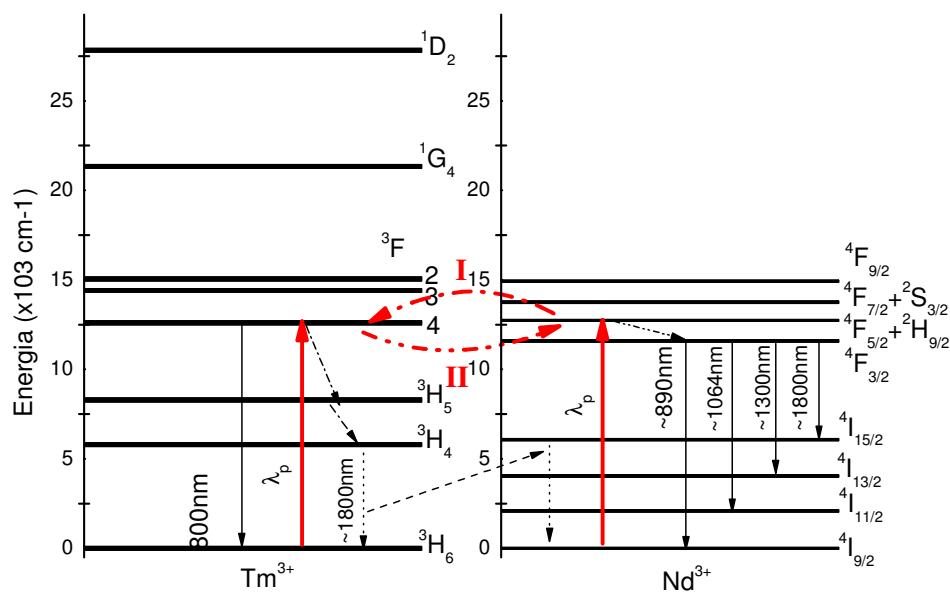


Figura 14: Diagrama de níveis de energia com rotas de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Nd^{3+} para o bombeamento em 808nm.

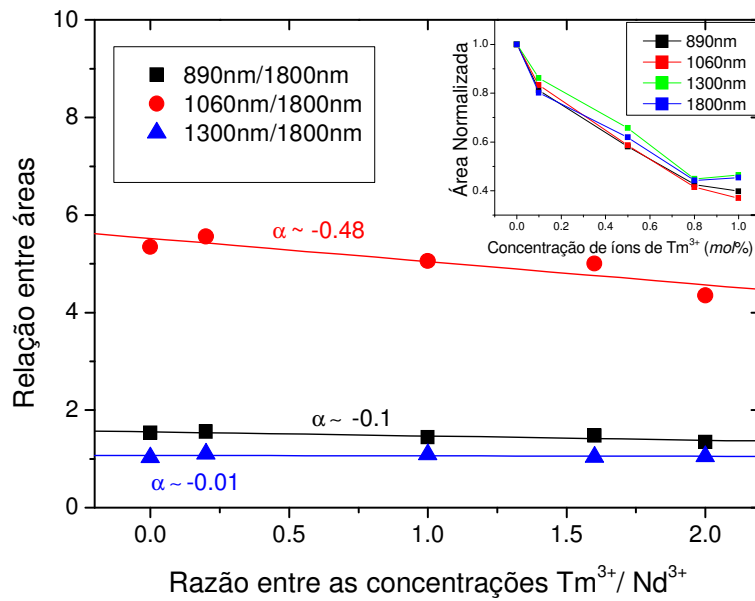


Figura 15: Comportamento das áreas dos picos de emissão da região do infravermelho em razão da emissão em 1800nm em função do aumento da concentração de íons de Tm^{3+} (mol%) para as amostras de maior dopagem. Em destaque temos o decaimento das áreas normalizadas.

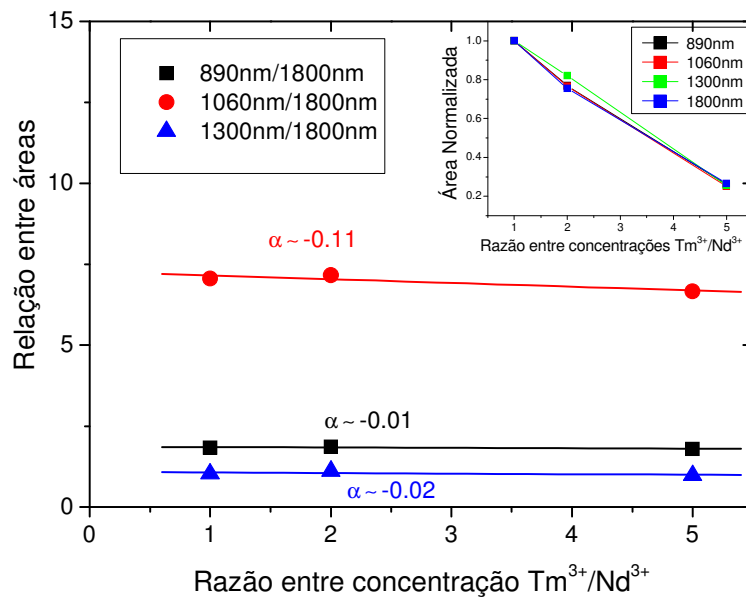


Figura 16: Comportamento das áreas dos picos de emissão da região do infravermelho em razão da emissão em 1800nm em função do aumento da concentração de íons de Tm^{3+} (mol%) para as amostras de menor dopagem. Em destaque temos o decaimento das áreas normalizadas.

Com a análise dos resultados mostrados foi possível observar o efeito deletério sobre a eficiência quântica das emissões das amostras vítreas de fluorogermanatos dopadas com Nd^{3+} devido a co-dopagem de Tm^{3+} . Também podemos verificar que há uma participação diferenciada do Tm^{3+} na emissão em 1800nm. São levantadas as seguintes hipóteses para justificar a reduzida contribuição dos íons de Tm^{3+} na emissão radiativa em 1800nm: a energia referente a emissão em 1800 pode ser transferida não radiativamente para o Nd^{3+} , onde este decai até o nível fundamental de forma não radiativa; ou a absorção pelos íons de Tm^{3+} da energia referente à emissão em 1060nm. Uma nova tentativa de esclarecer a influência do Tm^{3+} sobre as emissões na região do infravermelho foi calcular o tempo de vida dos níveis em questão. As medidas de tempo de vida são realizadas como forma de se analisar os processos de transferência de energia entre íons imersos numa matriz hospedeira. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para o tempo de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ referente ao íon de Nd^{3+} .

O aparato experimental para as medidas de tempo de vida consistiu em um laser Ti:Safira (Coherent – Inova 90C) sintonizado em $\lambda_p = 808\text{nm}$. Uma lente objetiva L_3 ($\times 5$) foi utilizada para focalizar a radiação do laser na amostra. Um conjunto de lentes objetivas L_1 e L_2 formou um telescópio e no foco desse conjunto, localizado entre as lentes, foi posicionada a pá do *chopper* para modular a radiação de bombeamento. Este conjunto foi utilizado para otimizar as medidas de tempo de vida. O sinal da luminescência foi coletado perpendicularmente a direção do bombeamento, como já mencionado, tal medida foi tomada como forma de evitar que a radiação intensa do laser esteja presente no sistema de detecção, podendo causar a saturação dos dispositivos detectores. O fotodetector utilizado foi o de Germânio, pois este apresenta um curto tempo de resposta sendo ideal para as medidas de tempo de vida, uma vez que queremos medir tempos da ordem de centenas de microsegundos. O tempo de vida foi medido a partir do decaimento da intensidade da emissão. O aparato experimental utilizado está descrito na figura 17.

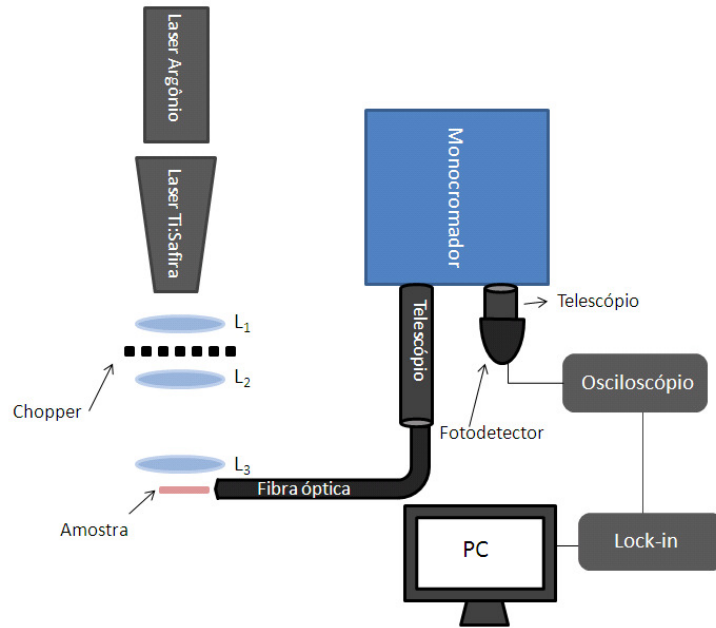


Figura 17: Aparato experimental utilizado nas medidas de tempo de vida.

O tempo de vida medido para as amostras co-dopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ está apresentado na figura 18. A utilização do monocromador no aparato experimental resultou na redução da intensidade do sinal obtido, fazendo com que houvesse uma diminuição na precisão dos dados. Tendo em vista este fato, utilizamos vários métodos para calcular o tempo de vida dos dados obtidos. Os métodos foram: cálculo da área sob a curva de decaimento (apresentada na figura 20), ajuste linear (obtido da figura 21), ajuste exponencial e o cálculo do tempo de vida médio, obtido a partir da equação (2.2).

$$\tau_m = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (2.2)$$

Os cálculos foram realizados para os diversos picos de emissão encontrados no infravermelho (890nm, 1060nm, 1300nm e 1800nm), os valores encontrados não sofreram variação significativa. Na figura 18, podemos verificar o comportamento dos valores de tempo de vida do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ obtidos na região do 890nm em função do aumento da concentração de íons de Tm^{3+} na matriz. Observe que no limite em que a concentração de Tm^{3+} tende a zero o valor obtido foi de aproximadamente $192\mu\text{s}$, quando acrescentamos $0,1 \text{ mol}\%$ de Tm^{3+} este valor reduz para $176\mu\text{s}$. No detalhe do gráfico podemos conferir os resultados para o grupo de amostras com menor dopagem. Para este grupo obtemos um valor de tempo de vida de aproximadamente $242\mu\text{s}$ para a

amostra com 0,1mol% de Tm^{3+} e 0,1mol% de Nd^{3+} . Superior ao obtido para o grupo anterior. A diferença encontrada da ordem de 26% entre os valores de baixa concentração de Tm^{3+} pode ser atribuída a duas origens. Primeiramente erro experimental devido as baixas intensidades dos sinais ou a diferença na composição da matriz. Esta segunda hipótese foi testada com medidas de espectroscopia vibracional (Espectroscopia Raman), mas as medidas embora estas não apresentaram variação significativa entre elas. Todavia pode ser observado pelo ajuste utilizando a equação empírica (2.3), discutida no capítulo 1, que as amostras com menores razões entre as dopagens de Tm/Nd apresentam as maiores capacidades de incorporação de íons terras raras. Como determinado através dos parâmetros Q, que foram estimados em $Q = 1,94mol\%$ e $Q = 1,56mol\%$ para as menores e maiores razões, respectivamente. Isto pode ser um indicativo da influência da matriz no tempo de vida das amostras. Conforme mostrado por Powell [20] esta expressão tem a forma apresentada neste trabalho considerando somente a existência de relaxação cruzada entre íons de Nd. Neste caso o expoente p é considerado fixo e igual a 2. Entretanto a mesma é utilizada na literatura considerando a existência de outros processos de transferência de energia e, neste caso, o parâmetro p é também utilizado como parâmetro de ajuste podendo variar entre $1 \leq p \leq 2$.

$$\tau_m = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N_{Tm}}{Q} \right)^p} \quad (2.3)$$

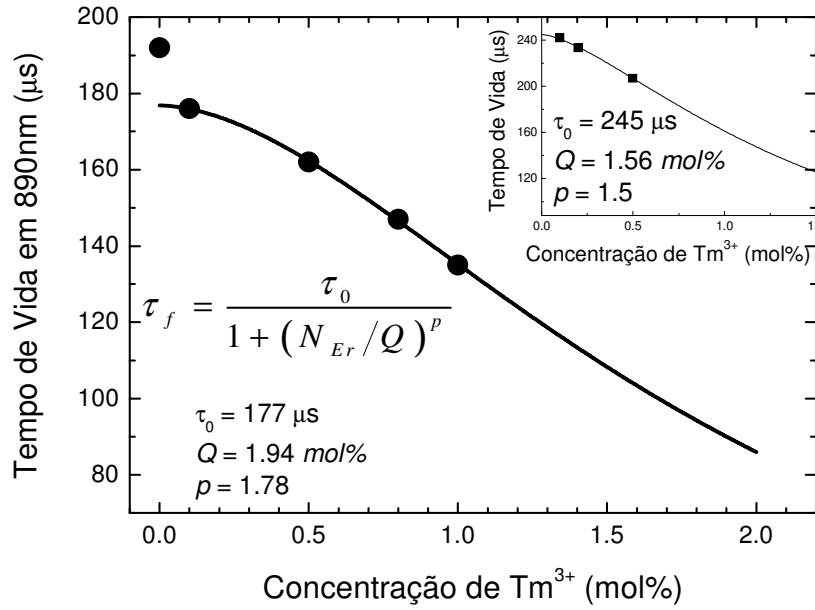


Figura 18: Tempo de vida das amostras vítreas de fluorogermanatos co-dopadas com Nd³⁺/Tm³⁺ para a emissão em 890nm.

As informações como processos de transferência de energia entre os íons podem ser obtidas através da equação proposta por Burshtein [21], cuja qual relaciona o decaimento da fluorescência com possíveis processos de transferência de energia entre íons doadores e aceitadores ou doadores-doadores, como por exemplo, efeito de migração da excitação podem ser avaliados pelos parâmetros γ_{DA} e κ_{DD} respectivamente através da relação mostrada na equação abaixo:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_{DA}\sqrt{t} - \kappa_{DD}t\right) \quad (2.4)$$

Neste caso $I(t)$ é o decaimento temporal da intensidade do sinal, I_0 é a intensidade inicial, τ_0 é o tempo de vida radiativo, γ_{DA} e κ_{DD} são os parâmetros que consideram os diferentes processos de transferência de energia, sendo γ_{DA} devido ao processo de transferência de energia entre doador e aceitador enquanto que κ_{DD} é devido a processos envolvendo migração entre íons doadores. Como forma de aumentar a sensibilidade nas medidas de tempo de vida e avaliar a contribuição de processos de transferências de energia lançamos mão de computação analógica durante a aquisição

dos dados. Primeiramente o sinal com a evolução temporal obtido pelo fotodetector é linearizado através do módulo SR245 do Boxcar:

$$\ln\left(\frac{I(t)}{I_0}\right) = -\frac{t}{\tau_0} - \gamma_{DA}\sqrt{t} - \kappa_{DD}t \quad (2.5)$$

Este sinal foi processado por um circuito diferenciador de onde pode ser obtida as contribuições para variação do tempo de vida devido a processos de transferência de energia:

$$\frac{d}{dt}\left(\ln\frac{I(t)}{I_0}\right) \Rightarrow \frac{I_0}{I(t)} = -\left[\frac{1}{\tau_0} + \kappa_{DD}\right] - \frac{\gamma_{DA}}{2\sqrt{t}} \quad (2.6)$$

O aparato utilizado para obter estas informações foi o mesmo utilizado nas medidas de tempo de vida apresentado na figura 17. A resposta temporal do sistema está apresentada nas figuras 19, onde esta corresponde à curva obtida pelo laser no comprimento de onda de 808nm. Desta medida determinamos que o tempo de resposta do sistema foi estimado da ordem de 60 μ s. O decaimento observado está associado à dinâmica da corrente induzida no fotodetector pelo sinal.

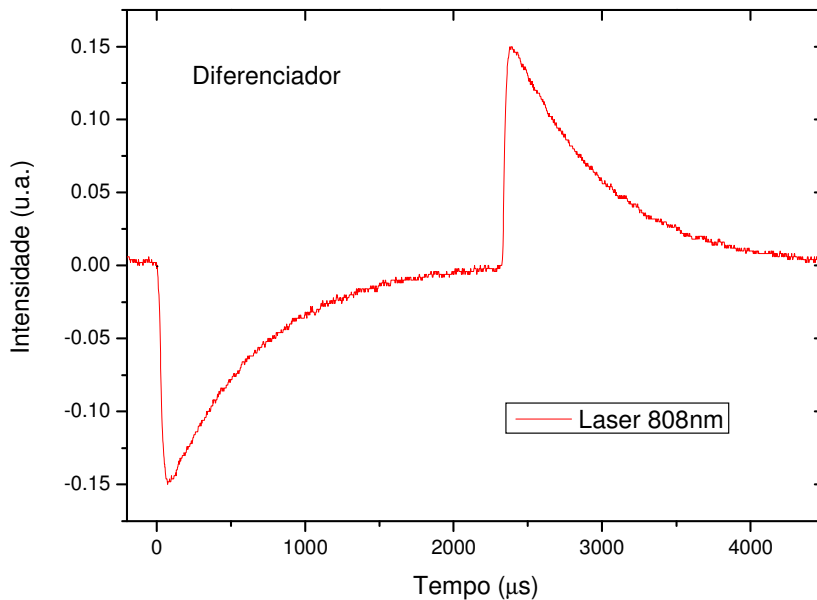


Figura 19: Evolução temporal das medidas de tempo de vida do laser em 808nm.

Um resultado típico das diversas etapas das medidas de tempo de vida com computação analógica é mostrado nas figuras 20, 21 e 22 correspondendo a amostra com dopagem de 0,1% Tm^{3+} e 0,5% Nd^{3+} . A figura 20 mostra o decaimento da luminescência, na figura 21 temos a curva linearizada através da computação analógica (logaritmo natural) do sinal e na figura 22 a diferenciação temporal do sinal linearizado.

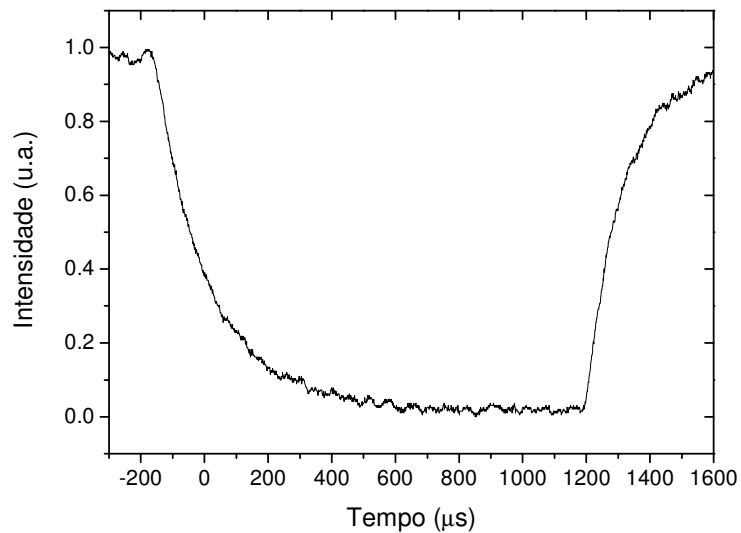


Figura 20: Decaimento da luminescência da amostra vítrea de fluorogermanato dopada com 0,1% Tm^{3+} /0,5% Nd^{3+} .

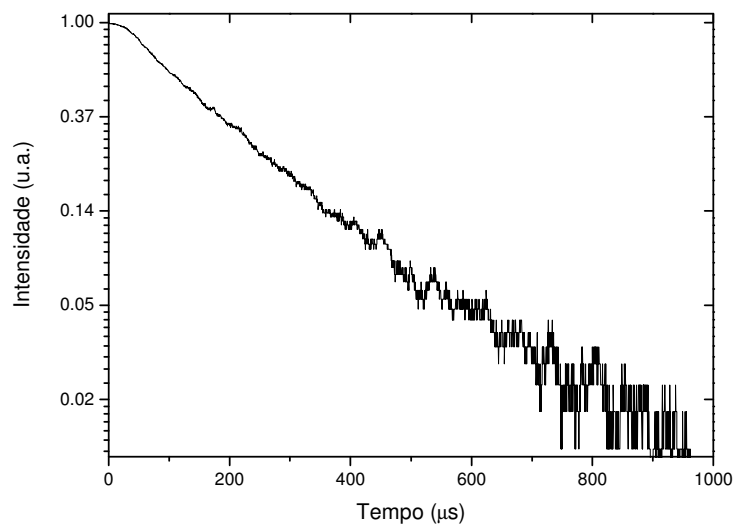


Figura 21: Curva linearizada da luminescência da amostra vítrea de fluorogermanato com dopada com 0,1% Tm^{3+} /0,5% Nd^{3+} .

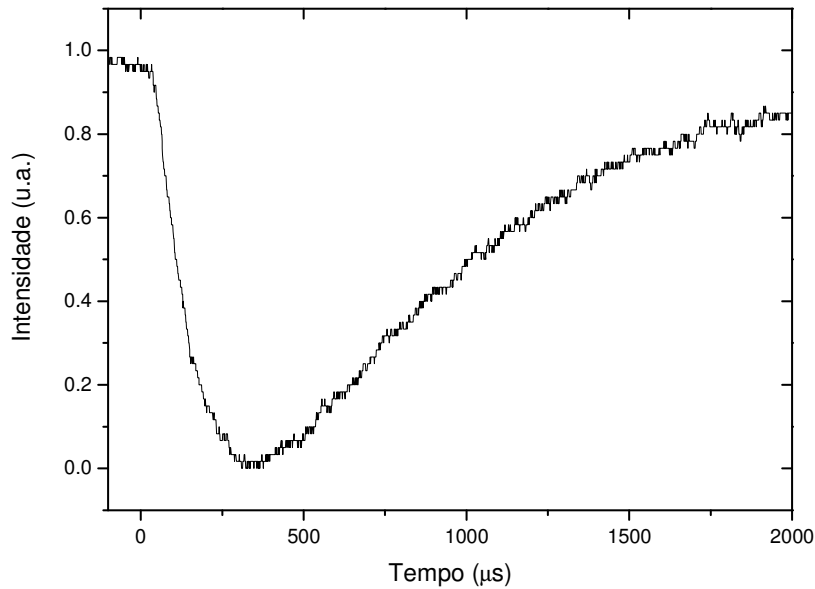


Figura 22: Diferenciação Temporal do sinal linearizado da amostra vítrea de fluorogermanato com dopada com 0,1% Tm^{3+} /0,5% Nd^{3+} .

Em se tratando de medidas envolvendo comportamento temporal, investigamos a princípio a influência do tempo de corte da radiação devido ao modulador. Medidas variando a velocidade do *chopper* foram realizadas para determinar alguma influência. Como podemos observar, na faixa de frequência da modulação, entre 96-350 Hz, não há variação considerável na resposta do sistema, figura 23. Vale ressaltar somente que, para maiores frequências o comportamento da curva mostra a dependência com o tempo de resposta do fotodetector. Conforme vimos, para frequência em torno de 350 Hz a curva tem um tempo de restauração menor.

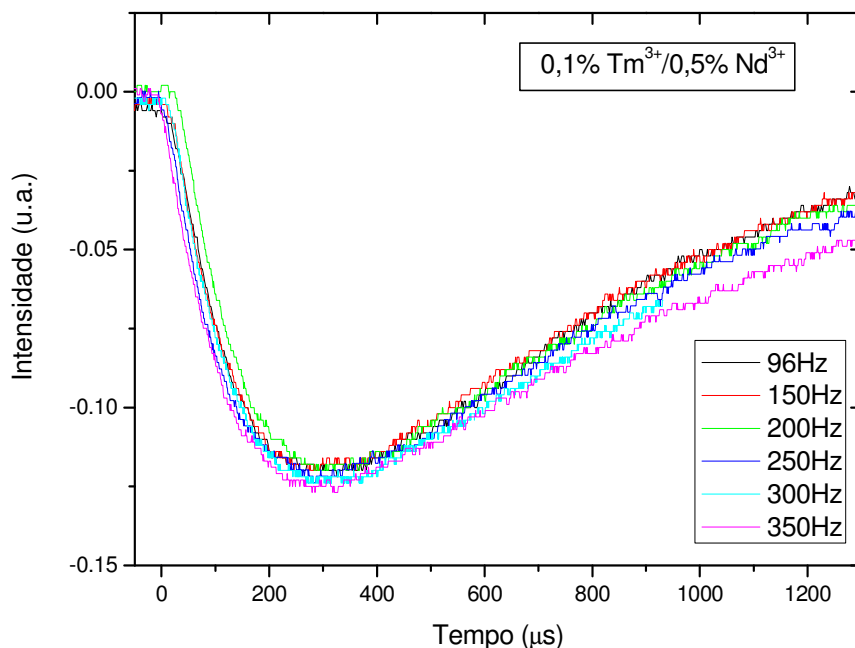


Figura 23: Diferenciação Temporal do sinal linearizado da amostra vítrea de fluorogermanato com dopada com 0,1% Tm^{3+} /0,5% Nd^{3+} , variando a frequência do *chopper*.

Na figura 24 temos os resultados obtidos para todas as amostras do grupo de maior dopagem. Nele observamos como o aumento da concentração de íons de Tm^{3+} afeta o comportamento da curva. Para menores concentrações há uma inclinação acentuada evidenciando a ocorrência de processos de transferência de energia entre os íons dopantes, uma vez que este comportamento é regido pelo parâmetro γ_{DA} . A variação na amplitude está relacionada com o comportamento da intensidade da fluorescência. Para uma avaliação mais detalhada as luminescências foram normalizadas aos seus respectivos valores mínimos e dois coeficientes angulares foram determinados por ajustes lineares. O primeiro corresponde do tempo inicial ao tempo em que a função atinge um mínimo, enquanto o segundo ajuste utilizou a porção linear após o ponto de mínimo.

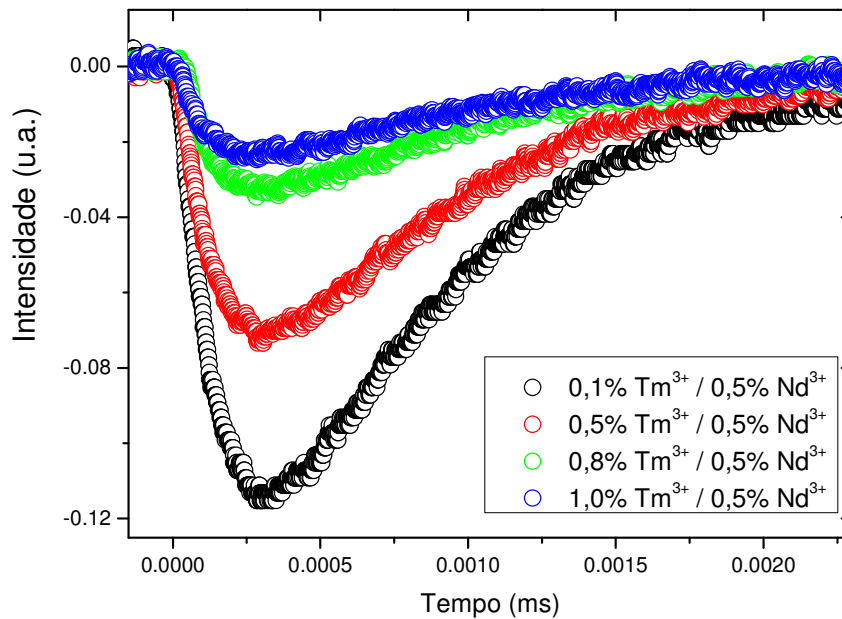


Figura 24: Diferenciação Temporal do sinal linearizado das amostras vítreas de fluorogermanato com dopagem de Tm^{3+}/Nd^{3+} .

Portanto, podemos concluir que a presença do Tm^{3+} no sistema prejudicou o desempenho do Nd^{3+} , pois observamos que houve uma redução expressiva nas intensidades dos picos de emissão, uma vez que comprovamos a transferência da energia de excitação do Nd para o Tm. Com a adição do Tm, o tempo de vida sofre um decréscimo bastante expressivo.

Para contornar as desvantagens encontradas na utilização do Tm como um co-dopante, iremos propor a inserção do íon de Yb^{3+} com o objetivo de melhorar a eficiência deste sistema. A utilização do Yb^{3+} como um terceiro dopante se deve ao fato de se tratar de um íon bastante conhecido na literatura e que o Yb^{3+} não interage diretamente com o Nd^{3+} . Antes de analisarmos o comportamento deste novo grupo triplamente dopado, iremos estudar as características apresentadas pelo sistema co-dopado como Tm^{3+} e Yb^{3+} , onde a concentração de Tm^{3+} será mantida constante enquanto variamos a de Yb^{3+} .

3. SISTEMAS CO-DOPADOS COM Yb³⁺/Tm³⁺

Para este grupo de amostra obtivemos primeiramente os espectros de absorção óptica, que foram adquiridos utilizando o mesmo aparato descrito para o sistema co-dopado com Nd³⁺/Tm³⁺, figura 10. Na tabela 5, estão relacionados às variações das concentrações de Tm³⁺ e Yb³⁺ para os grupos de maior e menor dopagem.

	Dopagem	
	Tm ³⁺ (mol%)	Yb ³⁺ (mol%)
60PbGeO ₃ -20PbF ₂ -20CdF ₂ (Baixa concentração de dopantes)	0,1	0,1
	0,1	0,2
	0,1	0,5
70PbGeO ₃ -15PbF ₂ -15CdF ₂ (Alta concentração de dopantes)	0,1	0,1
	0,1	1,0
	0,1	2,0
	0,1	3,0

Tabela 5: Relação de amostras estudadas e suas respectivas concentrações

Na figura 25 apresentamos um dos espectros de absorção óptica obtido para as amostras de fluorogermanato, cuja dopagem é 0,1mol% Tm³⁺ e 2,0mol% Yb³⁺. O espectro está compreendido entre a região de 600nm a 1050nm. As bandas de absorção localizadas nas regiões de 685nm e 800nm são referentes às bandas ³F₂ e ³F₃ do Tm³⁺, respectivamente. A partir do espectro de absorção apresentado, observamos uma larga banda de absorção na região de 900-1010nm referente transição ²F_{7/2} → ²F_{5/2} do Yb³⁺, como já conhecido na literatura, este íon apresenta uma larga seção de choque de absorção favorecendo possíveis bombeamentos em 980nm para obtenção de informações a partir do espectro de emissão. Na figura 26 está apresentado o espectro referente à região do infravermelho da amostra de menor concentração de íons dopantes (0,1% Tm³⁺/0,1% Yb³⁺), os níveis de energia responsável pela absorção nesta região de ~1,2μm é ³H₆ → ³H₅ do Tm³⁺. Ver tabela 6.

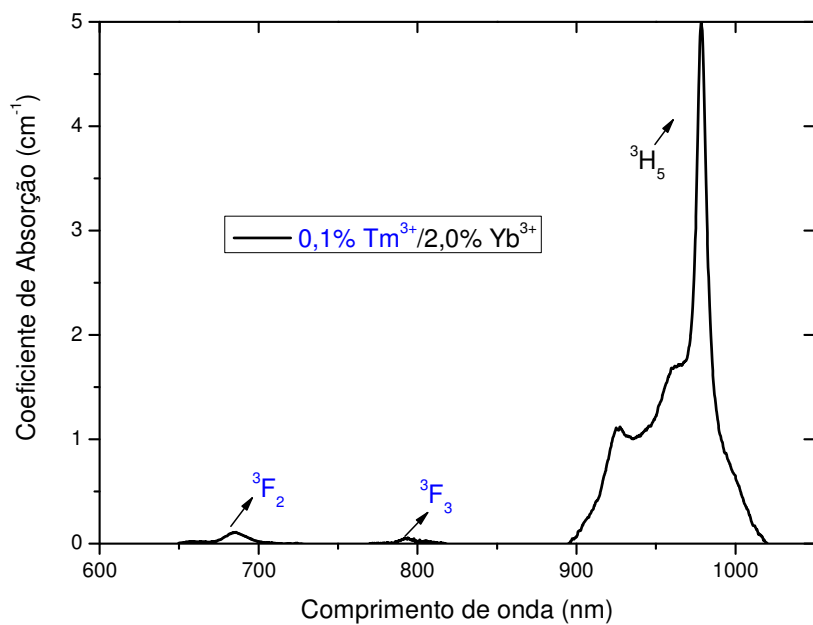


Figura 25: Espectro de absorção óptica da amostra vítrea de fluorogermanato co-dopada com 0,1% Tm³⁺ e 2,0% Yb³⁺, cuja matriz é 70PbGeO₃-15PbF₂-15CdF₂.

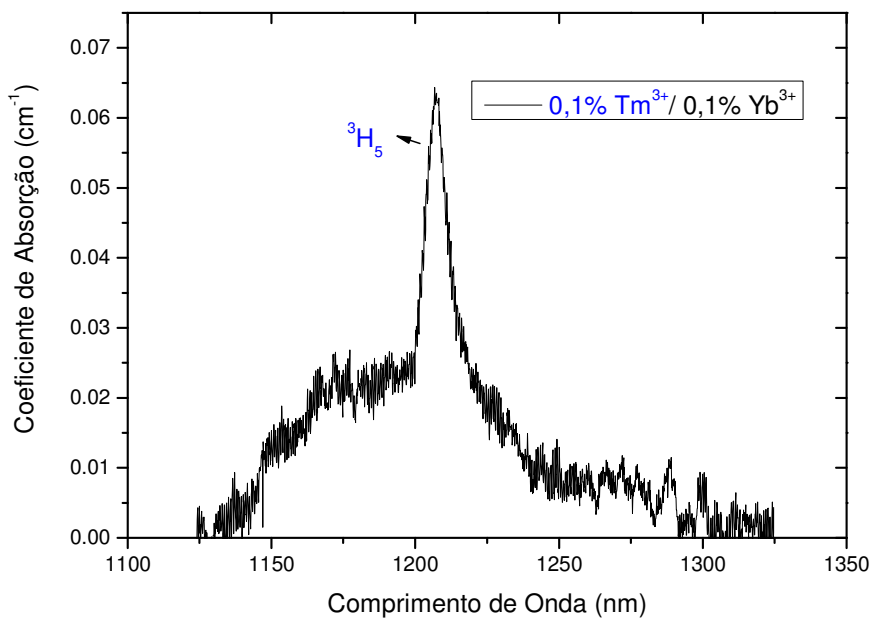


Figura 26: Espectro de absorção óptica na região do infravermelho da amostra vítrea de fluorogermanato co-dopada com 0,1% Tm³⁺ e 0,1% Yb³⁺, cuja matriz é 70PbGeO₃-15PbF₂-15CdF₂.

Região	Banda de Absorção	
	Tm ³⁺	Yb ³⁺
670-700nm	³ F ₂	-
780-810nm	³ F ₃	-
900-1010nm	-	² F _{5/2}
1150-1300nm	³ H ₅	-

Tabela 6: Relação entre regiões e bandas de absorção para os íons de Tm³⁺ e Yb³⁺.

Em amostras dopadas com Yb³⁺ encontramos intensa absorção do estado fundamental de ²F_{7/2} para o estado excitado ²F_{5/2} no comprimento de onda de 980nm, como mostrado na medida anterior, evidenciando que este íon pode ser excitado por um laser de diodo comercial. A vantagem em se utilizar esse laser está na sua eficiência, portabilidade e baixo custo. Tendo em vista este fato, utilizaremos uma fonte de bombeio neste comprimento de onda para realizar as medidas de emissão para se estudar a eficiência dos processos de transferência de energia presentes no sistema, uma vez que por meio destes podemos traçar as rotas de transferência de energia entre os íons e a matriz. Os espectros de emissão foram obtidos através do aparato experimental mostrado na figura 27. A fonte de bombeio utilizada foi um laser de diodo operando em 975nm com potência de 444mW de potência. Para corrigir a alta divergência do feixe, utilizamos um telescópio com distância focal de 10cm. O feixe foi modulado por um *chopper* mecânico – modelo SR540 – com frequência de 104Hz, este sinal foi utilizado como referência para o amplificador *Lock-in*. A focalização do feixe de excitação na amostra foi realizada com uma lente 20×0,4. A fluorescência a se detectada foi coletada de forma perpendicular ao feixe de bombeamento como forma de minimizar sua interferência nas medidas. O monocromador *Science Tech* modelo 9055F de resolução ~0.1nm e resposta espectral de 400 a 1500nm (correspondendo a região do ultravioleta ao infravermelho próximo) foi usado para realizar a decomposição espectral. Para a detecção do sinal emitido pela amostra, foi utilizada a fotomultiplicadora para a região do visível do espectro. O sinal do fotodetector amplificado pelo *Lock-in* (modelo SR530 da *Stanford Research*) é aquisitionados por um computador.

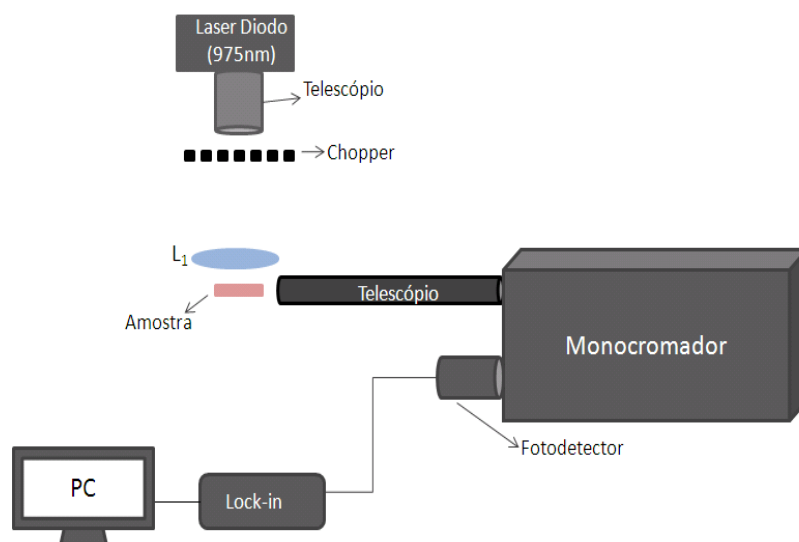


Figura 27: Aparato experimental utilizado nas medidas de emissão com laser de Diodo em 975nm.

Nas figuras 28 e 29 apresentamos os espectros de emissão para o sistema de alta e baixa concentração de íons dopantes, respectivamente. Para este conjunto de amostras, não foi detectada a emissão em $1,8\mu\text{m}$ correspondendo à transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do íon de Tm^{3+} , que tem aplicações em monitoramento em meio-ambiente ou em aplicações relacionadas a áreas biológicas.

No espectro apresentado na figura 29, observamos duas banda de emissão centrada em 550 e 600nm e com baixa intensidade. Estas emissões não estão relacionadas com os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , mas trata-se de uma possível contaminação da matriz por íons de Er^{3+} em 550nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), pois estes apresentam emissões neste comprimento de onda [22] e em 600nm também seria resultado de uma possível contaminação, porém não conseguimos identificar o íon responsável. A partir dos picos de emissões obtidos nos espectros acima, determinamos as possíveis rotas de transferência de energia entre os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} . O diagrama de níveis está apresentado na figura 30.

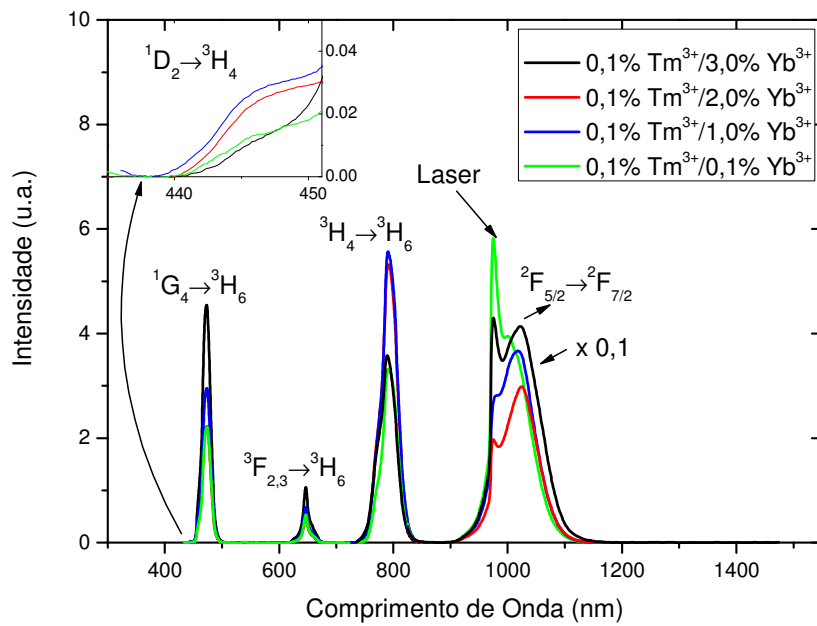


Figura 28: Espectro de emissão de amostras vítreas de fluorogermanato ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) bombeados com laser de diodo com comprimento de onda em 975nm.

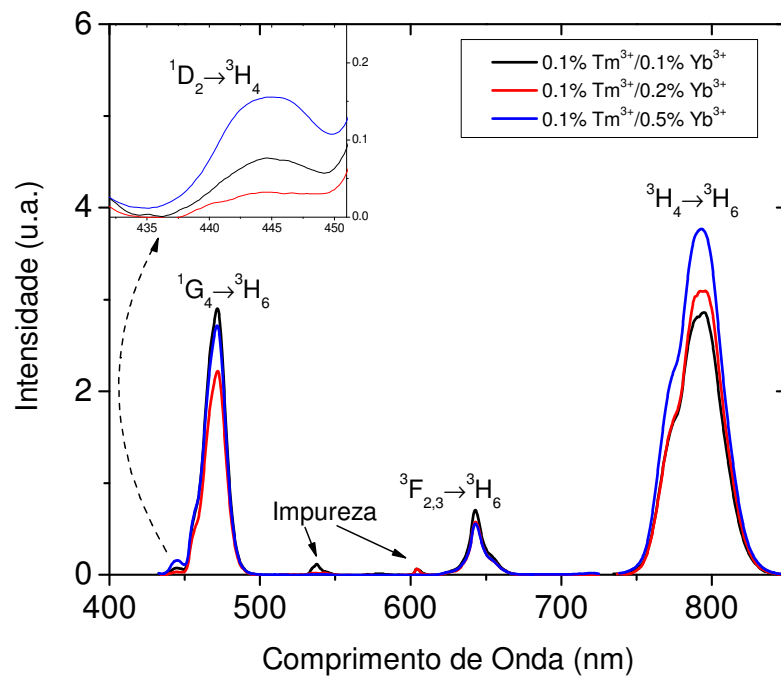


Figura 29: Espectro de emissão de amostras vítreas de fluorogermanato ($60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$) bombeados com laser de diodo com comprimento de onda em 975nm.

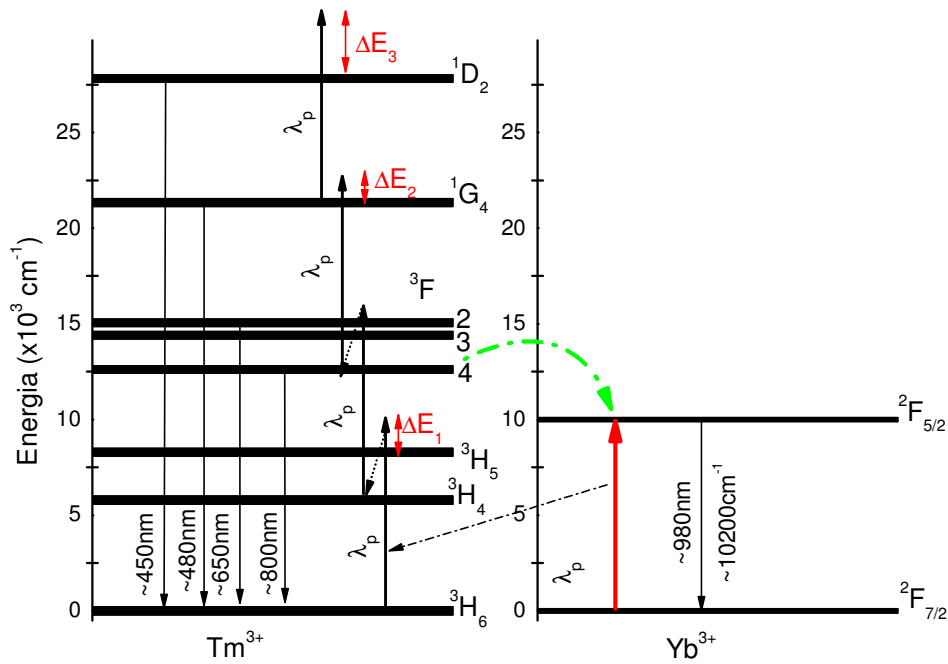


Figura 30: Diagrama de níveis de energia com rotas de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} para o bombeamento em 975nm.

No diagrama de níveis proposto para o sistema co-dopado com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , apresentado na figura 30, verificamos que o bombeio sintonizado em 980nm é ressonante com a banda de absorção do Yb^{3+} (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$), onde esta transição corresponde a uma energia de $\sim 10200\text{cm}^{-1}$. Em seguida, esta excitação é transferida para o Tm^{3+} resultando na transição $\text{Yb}({}^2F_{5/2}) + \text{Tm}({}^3H_6) \rightarrow \text{Yb}({}^2F_{7/2}) + \text{Tm}({}^3H_5)$. Uma vez que esta transição é não ressonante, pois para a transição $\text{Tm}({}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5)$ requer uma energia de 8300cm^{-1} , logo é perdido para a rede um ΔE_1 equivalente a 1900cm^{-1} . Posteriormente, o íon relaxa não radiativamente do nível 3H_5 para 3H_4 onde recebe uma nova excitação, $\text{Yb}({}^2F_{5/2}) + \text{Tm}({}^3H_4) \rightarrow \text{Yb}({}^2F_{7/2}) + \text{Tm}({}^3F_2)$, este decai não radiativamente para o nível 3F_4 e é excitado novamente, $\text{Yb}({}^2F_{5/2}) + \text{Tm}({}^3F_4) \rightarrow \text{Yb}({}^2F_{7/2}) + \text{Tm}({}^1G_4)$ que não são ressonantes, pois a transição $\text{Tm}({}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4)$ requer uma energia de 8300cm^{-1} , onde novamente é perdido um ΔE_2 equivalente a 1900cm^{-1} para rede. Por fim, o Tm^{3+} recebe um nova excitação, $\text{Yb}({}^2F_{5/2}) + \text{Tm}({}^1G_4) \rightarrow \text{Yb}({}^2F_{7/2}) + \text{Tm}({}^1D_2)$, perdendo um ΔE_3 equivalente a 3700cm^{-1} para rede, pois trata-se de níveis não ressonantes. Portanto, as emissões obtidas nos espectros de emissão estão relacionadas

com as transições: 450nm (Tm: $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$), 480nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 650nm ($^3F_2 \rightarrow ^3H_6$), 800nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$).

Na figura 31 está representado o comportamento das intensidades dos picos de emissão em função da variação da concentração dos íons de Yb^{3+} relativas ao sistema de maior dopagem (70PbGeO₃-15PbF₂-15CdF₂). Neste gráfico podemos verificar que com o aumento de íons de Yb^{3+} na matriz, as emissões em 480 e 650nm apresentam flutuações, mas tem comportamento linear, enquanto em 800 e 980nm há um comportamento singular. Note que a emissão em 800nm sofre um aumento em sua intensidade quando aumentamos a concentração de Yb^{3+} , porém na amostra com 0,1% Tm³⁺ e 3,0% Yb³⁺ a intensidade decai consideravelmente enquanto que a emissão em 980nm diminui com a concentração de Yb^{3+} , mas aumenta expressivamente com a maior dopagem. O aumento descrito pela emissão em 800nm seguida pelo decréscimo se deve ao fato do Yb^{3+} transmitir cada vez mais energia ao Tm³⁺, porém alcançada uma concentração limite estes íon de íon de Yb^{3+} começam processos de transferência reversa de energia do Tm³⁺, por isso a intensidade em 980nm que antes decrescia (pois toda energia era transmitida para o Tm³⁺) volta a aumentar. Este comportamento está descrito na figura 30 através da seta verde, onde descreve a transição Tm(3H_5) + Yb($^2F_{7/2}$) → Tm(3H_6) + Yb($^2F_{5/2}$). Para o sistema de menor dopagem (60PbGeO₃-20PbF₂-20CdF₂) verificamos um crescimento linear entre as intensidades dos picos de emissão, uma vez que a dopagem de Yb^{3+} não alta o suficiente para exercer influência sobre a emissão do Tm³⁺ em 800nm.

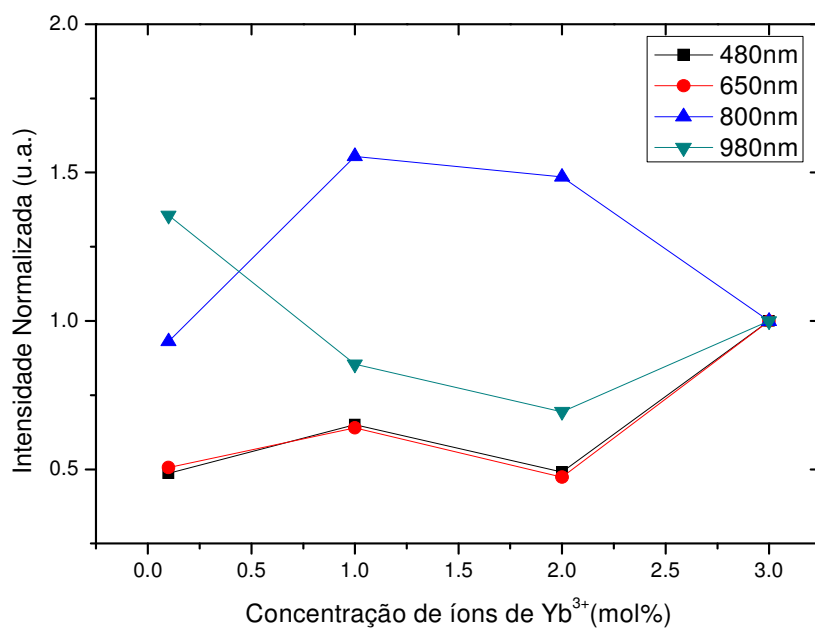


Figura 31: Intensidade normalizada das bandas de emissão das amostras vítreas de fluorogermanato ($70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$) dopadas com $0,1\% \text{ Tm}^{3+}/x\% \text{ Yb}^{3+}$, onde $x=0,1\%$, $1,0\%$, $2,0\%$ e $3,0\%$.

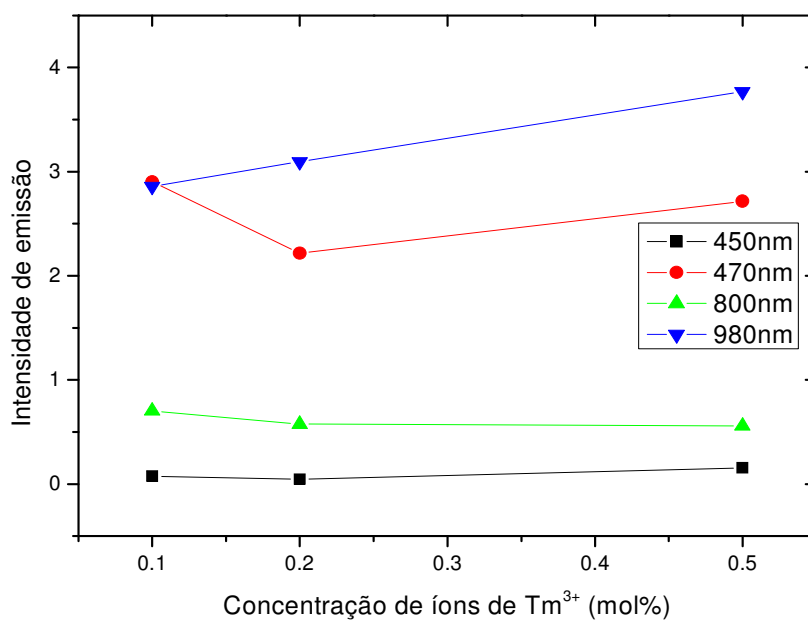


Figura 32: Intensidade das bandas de emissão das amostras vítreas de fluorogermanato ($60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$) dopadas com $0,1\% \text{ Tm}^{3+}/x\% \text{ Yb}^{3+}$, onde $x=0,1\%$, $0,2\%$ e $0,5\%$.

Com a análise dos resultados apresentados para o grupo de amostras co-dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} , podemos concluir que de Yb^{3+} na matriz afeta o desempenho do Tm^{3+} a partir de certa concentração, quando processos de transferência reversa de energia reduzem a eficiência do processo.

Portanto, iremos análise o sistema triplamente dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, para os seguintes casos: a) Mantendo fixas as concentrações de Tm^{3+} e Nd^{3+} , variando apenas a de Yb^{3+} . b) Mantendo fixas as concentrações de Tm^{3+} e Yb^{3+} , variando apenas a de Nd^{3+} .

4. SISTEMAS TRIPLAMENTE DOPADOS COM $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Nesta etapa do trabalho realizaremos o estudo das rotas de transferência de energia para dois sistemas triplamente dopados com os íons de $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, onde em um deles a concentração de túlio e neodímio permanecem inalterados enquanto que aumentamos a de Itérbio, no outro a concentração de túlio e itérbio permanecem constante enquanto que a de neodímio varia. A variação da dopagem destas amostras estão relacionadas na tabela 7.

	Dopagem		
	$\text{Tm}^{3+}(\text{mol}\%)$	$\text{Nd}^{3+}(\text{mol}\%)$	$\text{Yb}^{3+}(\text{mol}\%)$
60PbGeO ₃ -20PbF ₂ -20CdF ₂ (Baixa concentração de dopantes)	0,1	0,1	0,1
	0,1	0,1	0,2
70PbGeO ₃ -15PbF ₂ -15CdF ₂ (Alta concentração de dopantes)	0,1	0,5	0,5
	0,1	0,5	1,0
	0,1	0,5	1,5
	0,1	0,5	2,0
	0,1	0,5	3,0
	0,1	1,0	3,0
	0,1	1,5	3,0
0,1	2,0	3,0	

Tabela 7: Relação das concentrações e suas respectivas matrizes.

Com o aparato utilizado para medidas de absorção, mencionado anteriormente, determinamos um espectro típico para a região do visível devido à presença do Nd^{3+} e Tm^{3+} , como foi verificado na primeira seção, uma banda de absorção localizada em

980nm devido à presença do Yb^{3+} . As bandas de absorção e suas respectivas regiões são: ~450nm devido $\text{Nd} [{}^2\text{P}_{1/2} + {}^2\text{D}_{5/2}]$, ~470nm devido ao $\text{Tm} [{}^1\text{G}_4] + \text{Nd} [{}^2\text{G}_{9/2} + {}^2\text{D}_{3/2}]$, ~550nm devido ao $\text{Nd} [{}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{5/2}]$, ~650nm devido ao $\text{Tm} [{}^4\text{F}_{2,3}] + \text{Nd} [{}^4\text{F}_{9/2}]$, ~730nm devido ao $\text{Nd} [{}^2\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}]$, ~780nm devido ao $\text{Tm} [{}^3\text{H}_4] + \text{Nd} [{}^5\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}]$, ~850nm devido ao $\text{Nd} [{}^4\text{F}_{3/2}]$ e, por fim, em 980nm $\text{Yb} [{}^2\text{F}_{5/2}]$. Na figura 32, apresentamos os espectros para as amostras dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+}/3,0\% \text{Yb}^{3+}/x \text{Yb}^{3+}$, onde $x = 1,5\%$ e $2,0\%$. Ver tabela 8.

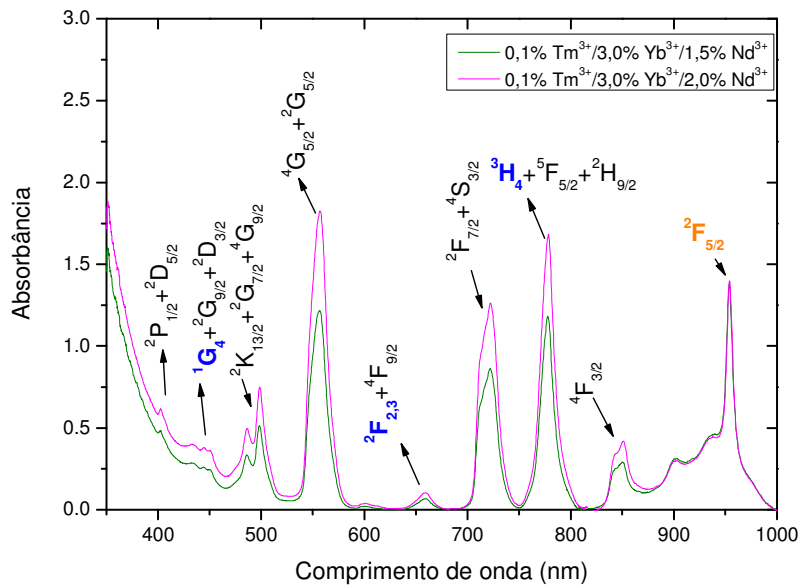


Figura 33: Espectro de absorção óptica para amostras vítreas de fluorogermanato triplamente dopadas com 0,1% $\text{Tm}^{3+} / 3,0\% \text{Yb}^{3+} / x \text{Nd}^{3+}$, onde $x = 1,5\%$ e $2,0\%$.

Região	Banda de Absorção		
	Yb^{3+}	Tm^{3+}	Nd^{3+}
410-440nm	-	-	${}^2\text{P}_{1/2} + {}^2\text{D}_{5/2}$
450-485nm	-	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$	${}^2\text{G}_{9/2} + {}^2\text{D}_{3/2}$
490-550nm	-	-	${}^2\text{K}_{13/2} + {}^2\text{G}_{7/2} + {}^4\text{G}_{9/2}$
550-610nm	-	-	${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{5/2}$
655-710nm	-	${}^2\text{F}_{2,3}$	${}^4\text{F}_{9/2}$
720-765nm	-	-	${}^2\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$
765-840nm	-	${}^3\text{H}_4$	${}^5\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$
850-900nm	-	-	${}^4\text{F}_{3/2}$
900-1000nm	${}^2\text{F}_{5/2}$	-	-

Tabela 8: Relação entre regiões e bandas de absorção para os íons de Nd^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} .

As medidas de fluorescência foram realizadas obtendo o mesmo aparato utilizado para o grupo de amostras co-dopadas com os íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} , figura 33, com o laser bombeando em 800nm. Foram obtidos os espectros apenas para a região do infravermelho, uma vez que o sistema de bombeamento não favorecia a obtenção de espectros na região do visível, pois estava emitindo um sinal intenso em 550nm. Na figura 34, estão apresentados os resultados obtidos para o grupo de amostras em que a concentração de Tm^{3+} e Nd^{3+} são fixas, 0,1 mol% e 0,5 mol% respectivamente, enquanto que variamos a concentração de íons de Yb^{3+} , desde 0,5% a 3,0 mol%. Os picos de emissão verificados são: 890nm referente à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} , 980nm referente à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} e 1060nm referentes à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} . Na figura 35, apresentamos o comportamento dos picos de intensidades com a variação da concentração de íons de Yb^{3+} na matriz vítrea de fluorogermanato. Neste podemos observar uma redução expressiva na intensidade de emissão nas regiões de 890nm e 1060nm em função do aumento da concentração de Yb^{3+} . Porém, a emissão em 980nm também sobre uma redução em sua intensidade.

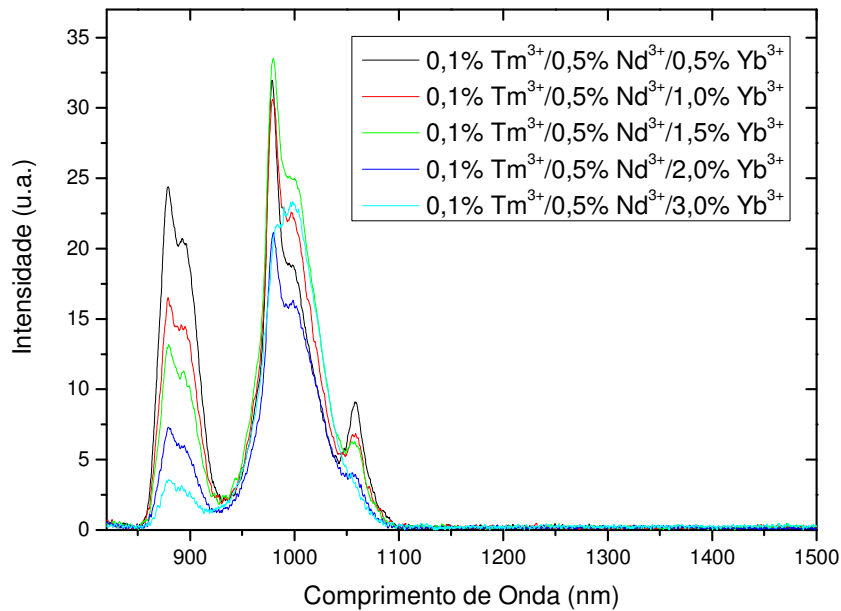


Figura 34: Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras vítreas de fluorogermanato triplamente dopadas com 0,1% Tm^{3+} /0,5% Nd^{3+} / x Yb^{3+} , onde $x=0,5\%$, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 3,0 mol%, com λ_p de 800nm.

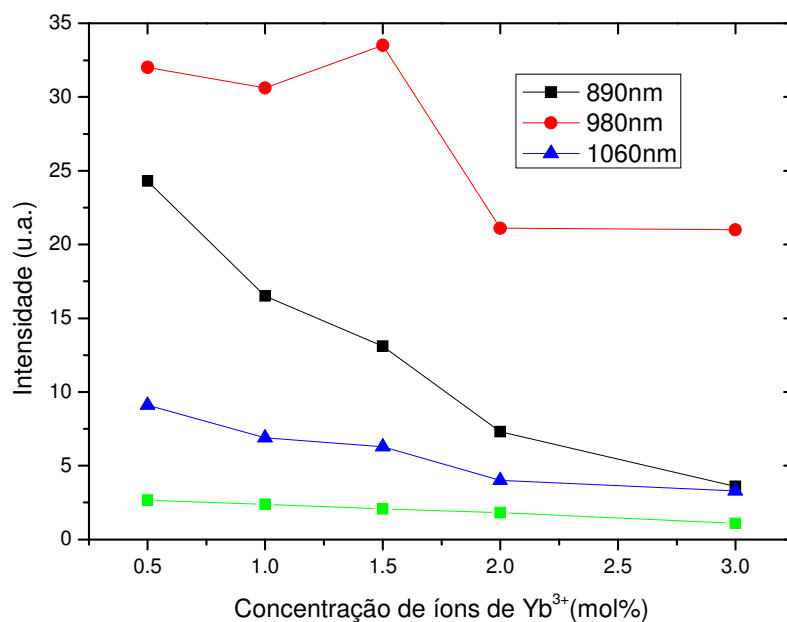


Figura 35: Comportamento dos picos de intensidades em 890nm, 980nm e 1060nm em função do aumento da concentração de íons de Yb³⁺ na matriz.

No diagrama de níveis de energia, figura 36, podemos verificar as possíveis rotas de transferência de energia para o sistema triplamente dopado. Bombeado em 800nm podemos excitar simultaneamente os íons de Tm³⁺ e Nd³⁺, diretamente nos níveis ressonantes ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd³⁺ e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm³⁺. Os íons de Tm³⁺ e Nd³⁺ transferem a energia de excitação para ao Yb³⁺ perdendo parte da energia para a rede. A redução na emissão em 980nm está relacionada a possíveis transferências desta energia para o Nd³⁺, onde decai não radiativamente, ou para o Tm³⁺, onde decai não radiativamente para o nível 3H_4 e emite em 1800nm.

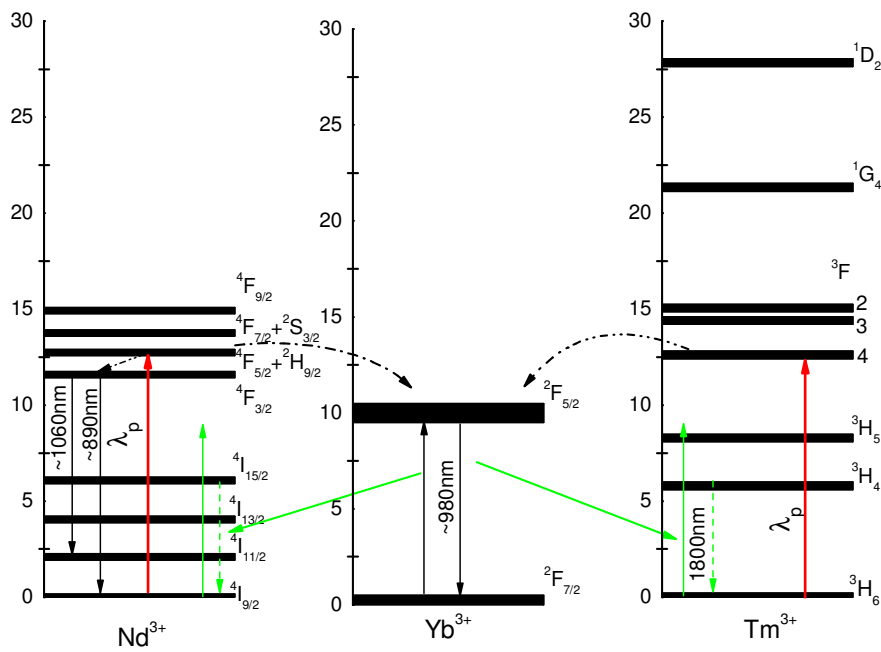


Figura 36: Diagrama de níveis de energia para o sistema triplamente dopado com 0,1% Tm^{3+} / 0,5% Nd^{3+} / x Yb^{3+} , onde $x= 0,5\%$, $1,0\%$, $1,5\%$, $2,0\%$ e $3,0 \text{ mol}\%$.

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando o aparato descrito anteriormente para as amostras co-dopadas com Nd^{3+} e Tm^{3+} , figura 17. Na figura 37, pode ser verificado os tempos de vida relativos às emissões em 1060nm referentes ao íon Nd^{3+} e em 980nm referente ao íon Yb^{3+} . Foi realizado o ajuste de curva para o decaimento referente a região 1060nm. A partir da equação (2.3), os valores utilizados para o ajuste foram $Q = 0,1 \text{ mol}\%$, neste caso o expoente p assumiu valor de 0,4. O tempo de vida radiativo foi igual $419,3 \mu\text{s}$.

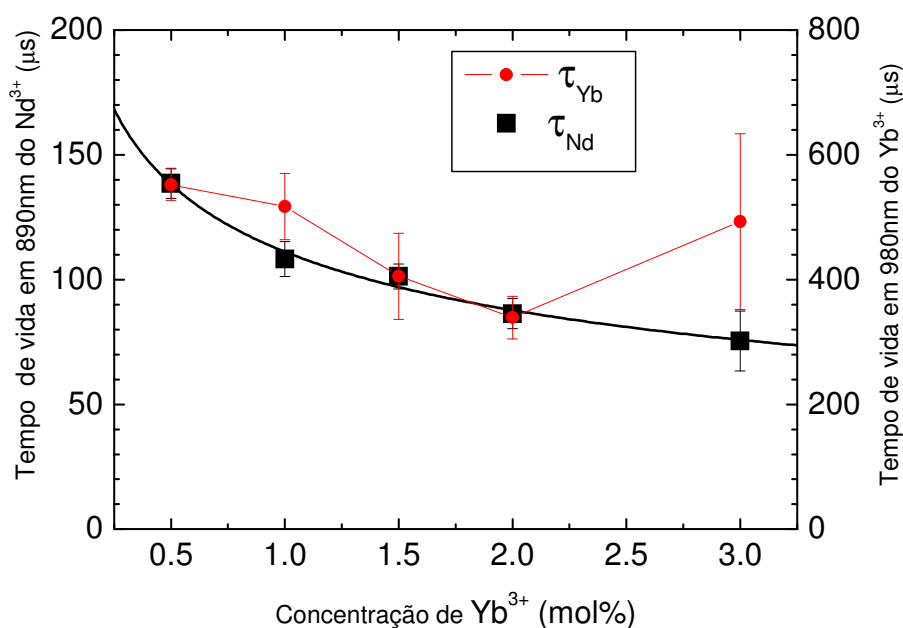


Figura 37: Tempo de vida calculado para as amostras triplamente dopadas para as amostras vítreas de fluorgermanato.

Os espectros de emissão na região do infravermelho foi obtido para o grupo de amostras em que a concentração de Tm^{3+} e Yb^{3+} são fixas, $0,1 \text{ mol}\%$ e $3,0 \text{ mol}\%$ respectivamente, enquanto que variamos a concentração de íons de Nd^{3+} , desde $0,5\%$ a $2,0 \text{ mol}\%$. Para este grupo de amostras podemos verificar os seguintes picos de emissão: em 890nm referente à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ do Nd^{3+} , 980nm referente à transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} , emissão bastante expressiva, 1060nm referentes à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Nd^{3+} e 1300nm referente à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Nd^{3+} . Na figura 38, podemos verificar o comportamento das intensidades dos picos de emissão em função do aumento da concentração de íons de Nd^{3+} na matriz. As emissões em 890nm e 980nm decaem com o mesmo comportamento, enquanto que a emissão em 1300nm sofre um aumento quando a concentração de Nd^{3+} varia de $0,5\%$ a $1,5 \text{ mol}\%$, mas decai com a concentração de $2,0 \text{ mol}\%$.

Os diagramas de níveis de energia para o sistema triplamente dopado, mantendo as concentrações de Tm^{3+} e Yb^{3+} fixas e variando a de Nd^{3+} , figura 39, podemos verificar as possíveis rotas de transferência de energia para este sistema.

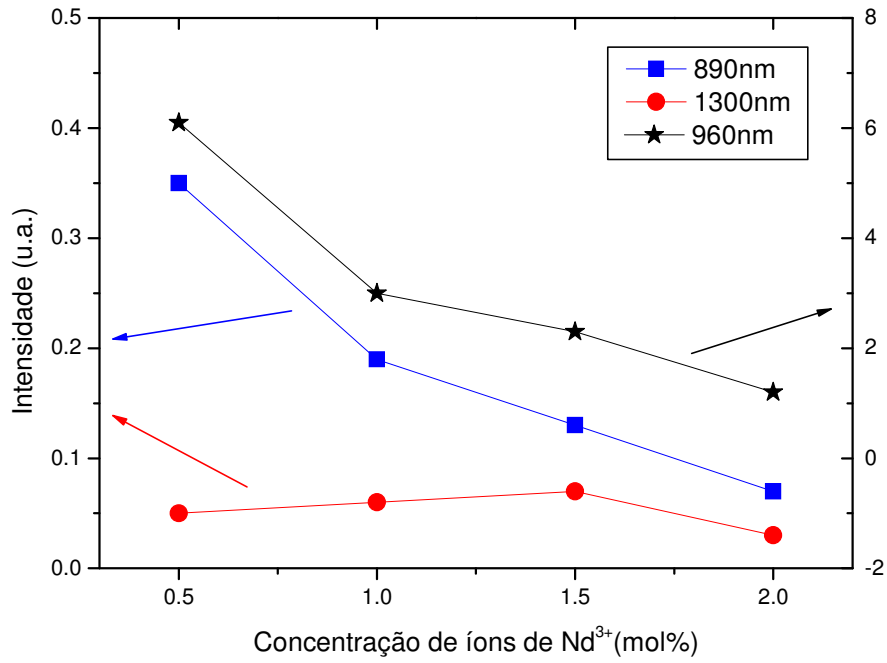


Figura 38: Comportamento dos picos de intensidades em 890nm, 960nm e 1300nm em função do aumento da concentração de íons de Nd³⁺ na matriz.

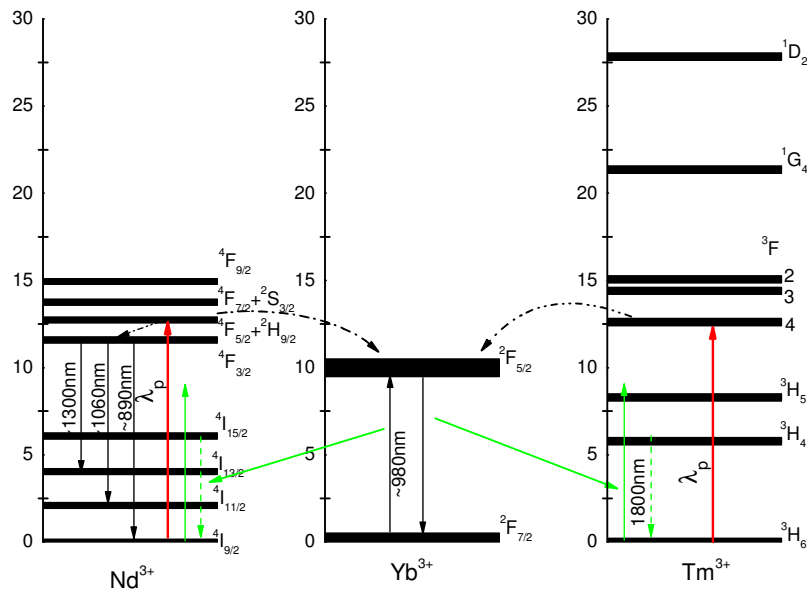


Figura 39: Diagrama de níveis de energia para o sistema triplamente dopadas com 0,1% Tm³⁺/ 3,0% Yb³⁺/ x Nd³⁺, onde x= 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0 mol%.

5. CONCLUSÃO

No sistema co-dopado com $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ estudado sob o bombeio de 800nm visando utilização de lasers de diodo comerciais como forma de excitação, podemos verificar que a presença dos íons de Tm^{3+} na matriz reduz consideravelmente a eficiência das emissões dos Nd^{3+} , como pode ser verificado através das medidas de tempo de vida, onde foi visto que o tempo de vida na ausência de Tm^{3+} é igual a $192\mu\text{s}$, porém quando adicionamos Tm^{3+} este valor reduz a $176\mu\text{s}$.

No sistema co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ bombeados no comprimento de onda 980nm visando excitar diretamente os níveis de energia do Yb^{3+} . Este sistema foi proposto com o intuito de contornar as desvantagens encontradas na utilização do Tm^{3+} como co-dopante. Neste podemos observar que os íons de Yb^{3+} afeta o desempenho do Tm^{3+} a partir de certa concentração, uma vez que processos de transferência reversa de energia podem estar ocorrendo e conseqüentemente reduzindo a eficiência do processo.

Os sistemas triplamente dopados $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, utilizando como fonte de bombeio excitação laser no comprimento de onda de 800nm, não se mostrou vantajoso, uma vez que este teve comportamento semelhante ao sistema co-dopado $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, onde os picos de emissão do Nd^{3+} sofreram redução expressiva com o aumento da concentração de Tm^{3+} , como por exemplo, a emissão na região do 1300nm que não foi detectada no sistema $0,1\% \text{Tm}^{3+}/0,5\% \text{Nd}^{3+}/x \text{Yb}^{3+}$, com $x = 0,5\%, 1,0\%, 1,5\%, 2,0\%$ e $3,0\text{mol}\%$. Portanto, os sistemas co-dopados com íons de Nd^{3+} propostos neste capítulo não se mostraram vantajosos utilizando bombeamento no comprimento de onda de 800nm.

6. REFERÊNCIAS

1. Snitzer, E., *Optical Maser Action of Nd³⁺ in a Barium Crown Glass*. Physical Review Letters, 1961. **7**(12): p. 444-&.
2. Rocha, K.C.S., *Aplicação do laser CO2 e de Nd:YAG no tratamento das lesões periodontais.*, in *Faculdade de Odontologia*. 1998, Universidade Federal de Minas Gerais.
3. Mathies, R.A., et al., *Direct Observation of the Femtosecond Excited-State Cis-Trans Isomerization in Bacteriorhodopsin*. Science, 1988. **240**(4853): p. 777-779.
4. Cruz, C.H.B., et al., *Spectral Hole Burning in Large Molecules Probed with 10 fs Optical Pulses*. Chemical Physics Letters, 1986. **132**(4-5): p. 341-344.
5. Becker, P.C., et al., *Femtosecond Photon-Echoes from Band-to-Band Transitions in GaAs*. Physical Review Letters, 1988. **61**(14): p. 1647-1649.
6. Wang, X., Song, J., Sun, H., Xu, Z., Qiu, J., *Multiphoton-excited upconversion luminescence of Nd:YVO₄*. Optical Society of America, 2007.
7. Wang, F., et al., *Hydrothermal synthesis of Nd³⁺-doped orthoborate nanoparticles that emit in the near-infrared*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3346-3350.
8. Chen, D., Xia, J., Peng, M., Yang, L., Meng, X., Da, N., Qiu, J., Zhu, C., *Fluorescence properties and laser demonstrations of Nd-doped high silica glasses prepared by sintering nanoporous glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 1226-1229.
9. Yung, S.W., et al., *Concentration Effect of Yb³⁺ on the Thermal and Optical Properties of Er³⁺/Yb³⁺-codoped ZnF₂-Al₂O₃-P₂O₅ Glasses*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **117**: p. 29.
10. Zhou, B., et al., *Judd-Ofelt Analysis, Frequency Upconversion, and Infrared Photoluminescence of Ho³⁺-doped and Ho³⁺/Yb³⁺-codoped Lead Bismuth Gallate Oxide Glasses*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**: p. 103105.
11. Wang, L., et al., *Effect of Crystal Structure and Ions Concentration on Luminescence in Yb³⁺ and Tm³⁺ codoped Fluoride Microcrystals*. Journal of Fluorine Chemistry, 2009. **130**: p. 1059-1062.
12. Jacinto, C., et al., *Thermal Lens Study of Energy Transfer in Yb³⁺/Tm³⁺-codoped Glasses*. Optics Express, 2007. **15**.
13. dos Santos, P.V., et al., *IR-Visible Upconversion and Thermal Effects in Pr³⁺/Yb³⁺-codoped Ga₂O₃:La₂S₃ Chalcogenide Glasses*. Journal Physics: Condens. Matter, 2000. **12**: p. 10003-10010.
14. Pan, J., et al., *Enhanced 2.0µm Emission in Tm³⁺/Ho³⁺ codoped Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics Containing β-PbF₂ Nano-crystal*. Solids State Communications, 2010. **150**: p. 78-80.
15. de Souza, A.B., et al., *Energy Transfer Between Tm³⁺ and Er³⁺ Ions in a TeO₂-based Glass Pumped at Diode Laser Wavelength*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**: p. 94-101.
16. Bueno, L.A., *Vidros e Vitrocerâmicas em Sistemas Oxifluoretos.*, in *Instituto de Química de Araraquara*. 2003, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
17. Bueno, L.A., *Estudo Estrutural e Cristalização em Vidros Fluorogermantos*, in *Instituto de Química de Araraquara*. 1999, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

18. Bonar, J.R., et al., *Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides*. Optics Communications, 1998. **149**(1-3): p. 27-32.
19. Ivanova, T.Y., A.A. Man'shina, and A.V. Povolotskiy, *Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S : Er³⁺ chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(16-17): p. 1403-1409.
20. Powell, R.C., in *Physics of Solid-State Laser Materials*, R.C. Powell, Editor. 1998: New York.
21. Joshi, H.C., et al., *Role of Diffusion in Excitation Energy Transfer: A Time-Resolved Study*. Journal of Luminescence, 2000. **90**: p. 17-25.
22. Letz, M., et al., *Er³⁺ doped glasses: Correlating the glass composition with spectroscopic properties and with the local symmetry of the Er³⁺ site*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**: p. 1067-1071.

CAPÍTULO 3:

Vidros Fluorofosfatos

1. INTRODUÇÃO

Nos recentes anos, vários grupos de pesquisadores têm direcionado atenção para o desenvolvimento de dispositivos em miniatura com vidros dopados com terras raras, como é o caso dos dispositivos compactos para lasers em microchips, amplificadores ópticos e lasers de guia de onda [1-3]. Os guias de onda vítreos dopados com íons terras raras têm despertado bastante interesse devido ao seu potencial para uso como elementos ativos em dispositivos ópticos integrados a sistemas ópticos de comunicação[4].

Dispositivos em miniatura, que são apenas uns poucos centímetros em comprimento, requerem vidros para proporcionar um ganho por unidade de comprimento tão grande quanto possível. O ganho por unidade de comprimento é linearmente proporcional.

Novos materiais adequados para o desenvolvimento de novos lasers de estado sólido / amplificadores de mídia ativa são de interesse científico e tecnológico considerável. Dispositivos fotônicos para aplicações em optoeletrônica ou médica no comprimento de onda ~ 1500nm seguro para os olhos têm sido amplamente investigado [5, 6]. O potencial da fluorescência na região do infravermelho incoerente de banda larga em aplicações como giroscópios ópticos [7, 8], ou nos sistemas de comunicações ópticas, por exemplo, dispositivos de multiplexação [9], também é significativo. Ao explorar o alargamento não homogêneo, que se manifestam como relativamente grandes larguras das linhas de emissão e absorção também têm sido utilizados para o meio laser sintonizável e ultra rápido.

Além das importantes características do íon terra rara, a matriz hospedeira vítrea também desempenha um papel fundamental na determinação do desempenho de dispositivos fotônicos, desde que as características de emissão estimulada de um íon terra rara trivalente dependem da matriz em torno de acolhimento em que os íons são incorporados. O campo em torno do íon ligante exerce uma influência considerável sobre a seção de absorção e de emissão estimulada e as taxas de decaimento de fluorescência, bem como a eficiência quântica do sistema.

Neste capítulo são investigados e discutidos a caracterização óptica e vibracional das matrizes vítreas de fluorofosfatos dopadas com íons de Er^{3+} . As principais características espectroscópicas são determinadas e, através da técnica de Judd-Ofelt, são estimada outras propriedades relevantes e não acessíveis experimentalmente. Utilizou-se um conjunto de amostras com concentração variando entre 0,75% a 5,0 mol% e todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

2. MEDIDAS DE ABSORÇÃO

A determinação de informações sobre as bandas de absorção de um íon quando incorporado numa matriz hospedeira é fundamental. A partir delas podemos determinar parâmetros espectroscópicos relevantes como seção de choque das transições, forma de linha e comprimentos de onda de absorção de radiação de bombeamento. Além disso, é a partir dessa informação que os parâmetros de Judd-Ofelt [6] podem ser estimados e conseqüentemente os microparâmetros de transferência de energia determinados. Para realização dessas medidas de absorção, foi utilizado um conjunto de amostras vítreas dopadas com diversas concentrações do íon terra rara Érbio (Er^{3+}). A matriz hospedeira das amostras tem composição molar típica $\text{NaPO}_3 - \text{PbO} - \text{MgF}_2$, tais matrizes são conhecidas como fluorofosfatos. Essas amostras foram cortadas e polidas até obter rugosidade adequada para as medidas ópticas (para comprimento de onda inferior a 300 nm). A variação da concentração dos íons de Er^{3+} na matriz e suas respectivas espessuras estão relacionadas na tabela 9 seguinte.

Amostras	Dopagem Er^{3+} (mol%)	Espessura (cm)
$\text{NaPO}_3 - \text{PbO} - \text{MgF}_2$	5,0	0,14
	4,0	0,13
	3,0	0,16
	1,5	0,13
	1,0	0,17
	0,75	0,13

Tabela 9: Relação de amostras vítreas de fluorofosfatos utilizadas nos estudo desenvolvido neste capítulo.

A caracterização óptica dessas amostras foi realizada a partir da obtenção da seção de choque dos diversos íons de Er^{3+} dopados em vidros fluorofosfatos. Para determinar as seções de choque destas amostras, foi necessário realizar as medidas de densidade, que tinha como objetivo determinar as concentrações de íons por cm^3 contidos em cada amostra. As medidas de densidade foram realizadas com base no princípio de Arquimedes, ver apêndice A. Os resultados obtidos para a concentração de íons de Er^{3+} por unidade de volume estão apresentados na tabela 10.

Amostras	Dopagem Er ³⁺ mol%	Concentração Íons de Er ³⁺ /cm ⁺³
NaPO ₃ – PbO – MgF ₂	5,0	4,83 x 10 ²⁰
	4,0	3,87 x 10 ²⁰
	3,0	2,90 x 10 ²⁰
	1,5	1,45 x 10 ²⁰
	1,0	1,17 x 10 ²⁰
	0,75	1,12 x 10 ²⁰

Tabela 10: Relação das concentrações em mol por cento e em íons por centímetro cúbico das amostras vítreas de fluorofosfatos.

O aparato experimental utilizado para a realização destas medidas de absorção está mostrado na figura 40. Tal aparato consiste de uma fonte de luz branca (*Ocean Optic*) que foi utilizada como fonte de radiação com espectro compreendido entre 360nm à 2500nm. O conjunto de lentes L₁ e L₂ formam um telescópio e tinha como objetivo corrigir o feixe de luz isotrópico e focalizá-lo na fenda de entrada do monocromador. Isto permitiu utilizar uma maior quantidade de radiação que seria perdida pela grande divergência do feixe, assim como focalizá-lo aumentando a precisão nas medidas do monocromador. O sistema composto pelo monocromador de varredura 0,67m (*MacPherson*) - com resolução de aproximadamente 0,1nm - controlado pelo motor de passo modelo 789-A-3 (*MacPherson*) foi utilizado para a decomposição espectral dos sinais nos seus diferentes comprimentos de onda. Sua grade de difração com 600 linhas/mm foi otimizada para medidas na região espectral do infravermelho próximo a 800 nm e com resolução para comprimentos de ondas abaixo de 2200nm.

Para a detecção dos sinais e posterior aquisição e tratamento foram utilizados diferentes dispositivos dependendo da região espectral a ser medida. Para medidas na região do espectro visível, comprimentos de ondas menores que 900 nm, foi utilizada uma fotomultiplicadora do tipo-S20 que responde no intervalo de 300nm a 850nm. Para a região espectral no infravermelho próximo entre 900 nm até o limite do monocromador (2000nm) foi utilizado um detector alimentado do tipo PbS (*Electrooptics systems*) com a curva de resposta compreendida entre 900-2800 nm. Os sinais eletrônicos gerado pelos detectores foram adquiridos por um amplificador Lock-in modelo SR530 da Stanford Research. Um programa desenvolvido em linguagem LABVIEW™, da *National Instruments*, foi especificamente desenvolvido para a aquisição e tratamento dos dados.

O procedimento típico adotado para cada medida de absorção se resume da seguinte forma: inicialmente era feita a medida do espectro na região de interesse sem a amostra. Os dados desta medida eram utilizados como referência $I_0(t)$ e ficavam armazenados. Posteriormente, a mesma medida era feita com a amostra sendo iluminada pelo mesmo feixe correspondendo às medidas de $I(t)$. Os dados dessas medidas eram então tratados pelo programa de tal forma a termos somente o produto $\alpha_a l$, onde α_a é o coeficiente de absorção e l a espessura da amostra.

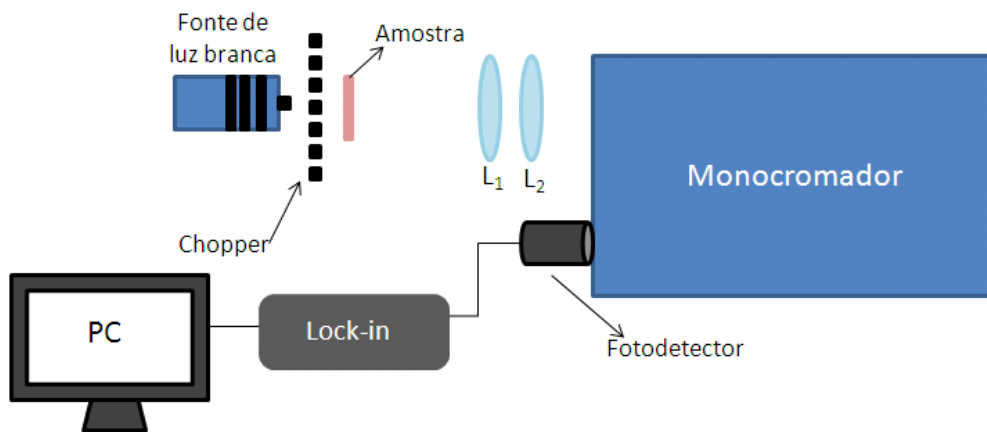


Figura 40: Aparato experimental utilizado para medidas de absorção óptica das amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com íons de Er^{3+} .

O espectro típico de absorção da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 5,0mol% de Er^{3+} compreendendo as regiões do visível e do infravermelho próximo é mostrado na figura 41. Essas medidas foram corrigidas com relação à espessura da amostra. Não houve alteração com relação às outras amostras exceto aquelas devido às reduções das concentrações. Todas as medidas foram devido a absorções do estado fundamental dos íons de Er^{3+} correspondendo ao estado $^4\text{I}_{15/2}$. A absorção referente à região de 1.400-1.700nm é atribuída à absorção do nível de energia $^4\text{I}_{13/2}$, a absorção na região 900-1100nm é referente ao nível de energia $^4\text{I}_{11/2}$, absorção na região 780-830nm é devido ao nível de energia $^4\text{I}_{9/2}$, absorção em 630-700nm é atribuído ao nível de energia $^4\text{F}_{9/2}$. Absorção referente à região de 535-570nm refere-se ao nível de energia $^4\text{S}_{3/2}$. A absorção na região de 510-540nm é atribuída ao nível de energia $^2\text{H}_{11/2}$. Na de 470-510nm é devido a absorção do nível de energia $^4\text{F}_{7/2}$. Por fim, a absorção na região de

435-470nm corresponde aos níveis termicamente acoplados referentes aos níveis de energia $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$.

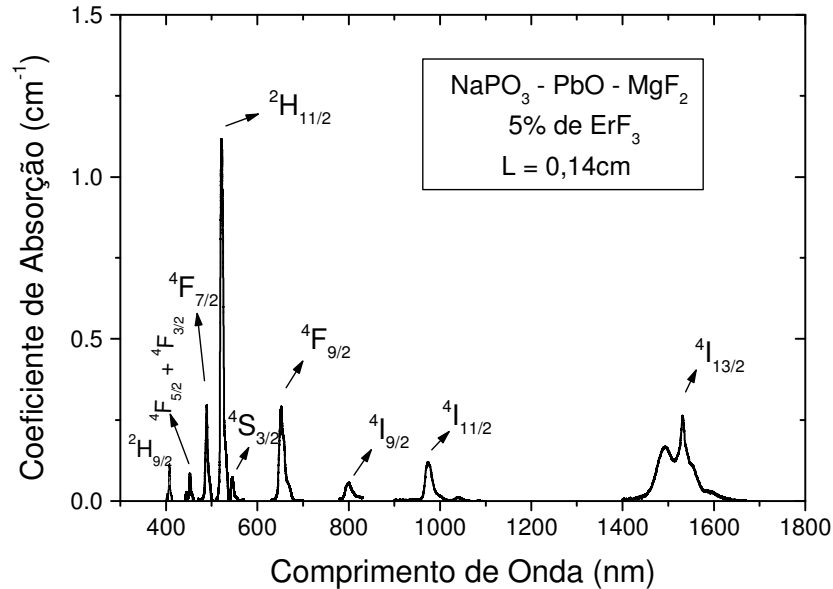


Figura 41: Espectro de absorção óptica da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 5mol% de Er^{3+} .

Obtidas os coeficientes de absorção e as concentrações de íons de Er^{3+} por unidades de volume, então podemos determinar as seções de choque de absorção para este grupo de amostras. Para a amostra doada com 5mol% Er^{3+} obtemos: Para $\lambda = 1525nm$ foi obtido a seção de choque de absorção $\sigma = 5,8 \times 10^{-21} cm^2$, para $\lambda = 970nm$ $\sigma = 2,0 \times 10^{-21} cm^2$ e para $\lambda = 797nm$ $\sigma = 0,7 \times 10^{-21} cm^2$. As informações sobre as bandas de absorção dos íons de Er^{3+} foram utilizadas para as análises dos cálculos de Judd-Ofelt.

2.1. ANÁLISE DE JUDD-OFELT

A técnica de Judd-Ofelt permite comparar os valores das forças de oscilador experimental de diversas bandas com suas respectivas forças de oscilador teóricas. Através de métodos numéricos de ajuste de curvas, determina-se os valores dos parâmetros Ω_{λ} utilizando os valores dos elementos de matrizes reduzidas encontrados em tabelas, minimizando o desvio quadrático médio,

$$\delta_{rms} = \sqrt{\sum_{i=1}^p (f_{cal}^{(i)} - f_{exp}^{(i)})^2 / (p-3)}$$
 para p bandas de absorções medidas, determina-se os

parâmetros (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) que trazem somente informações inerentes ao íon estudado dentro da respectiva matriz. Ou seja, esses parâmetros são específicos para cada meio. Os cálculos de Judd-Ofelt foram determinados a partir das equações apresentadas no apêndice B. Através da equação (3.1) podemos determinar os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

$$\Omega_t = (2t+1) \sum_{p,s} |A_{sp}|^2 \Xi_{(s,t)}^2 (2s+1)^{-1} \text{ com } t=2,4,6 \text{ e } s=1,3,5 \quad (3.1)$$

Desta forma, os parâmetros de intensidade Ω_t mantêm informações sobre a matriz através dos termos $A_{s,p}$ e $\Xi(s,t)$. A ordem s é determinada pela desigualdade triangular para acoplamento de momentos angulares, $|1-t| \leq s \leq |1+t|$ ($s = 1$ ou 3 para $t = 2$, $s = 3$ ou 5 para $t = 4$, e $s = 5$ ou 7 para $t = 6$)

Estes resultados para os parâmetros fenomenológicos podem ser verificados no gráfico representado pela figura 42, onde podemos observar o comportamento esperado, onde os valores de $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, uma vez que os valores de Ω_2 são muito sensíveis ao ambiente no qual está imerso os íons de Er^{3+} , ou seja, estes valores são afetados pelo parâmetro de campo cristalino A_{sp} mais que os outros dois parâmetros. Enquanto que os valores de Ω_6 são mais influenciados pela distribuição eletrônica, uma vez que as linhas de força de emissão dos íons de Er^{3+} do estado fundamental $^4I_{13/2}$ para o nível excitado $^4I_{15/2}$ são basicamente dominadas pelo parâmetro Ω_6 . Este fator é importante no que concerne a utilização dessas matrizes para amplificação óptica. De acordo com a equação (3.2), observamos que a contribuição de transição por dipolo elétrico é dominada pelos valores de Ω_6 , uma vez que o elemento de matriz reduzida desse parâmetro é o mais relevante.

$$S = S_{md} + S_{ed} = S_{md} + e^2 (0,0195\Omega_2 + 0,1173\Omega_4 + 1,4316\Omega_6) \quad (3.2)$$

Assim, apesar da variação sentida pela alteração o campo cristalino com a concentração de íons terras raras, o caráter amplificador do íon é pouco afetado.

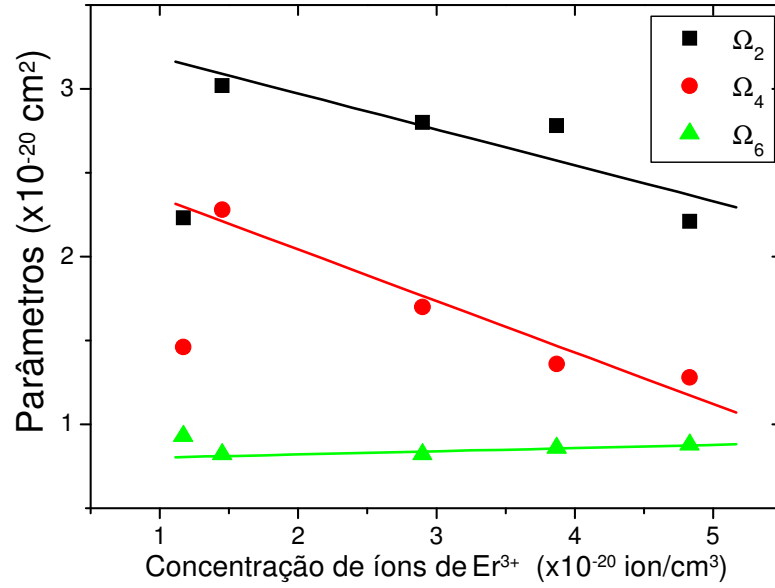


Figura 42: Parâmetros de Judd-Ofelt das amostras vítreas de fluorofosfatos.

Sendo assim, com a determinação dos parâmetros podem-se investigar propriedades espectroscópicas desses íons. Além disso, a partir da força de interação elétrica entre os dipolos (interação dipolar elétrica) podemos calcular a probabilidade de transição dipolar elétrica, relacionada com a absorção dos íons terras raras.

A interpretação das variações observadas nos parâmetros fenomenológicos podem ser analisadas da seguinte forma. Os parâmetros de intensidade Ω_λ contêm informações sobre a matriz através dos termos $A_{s,p}$ e $\Xi(s,\lambda)$. Onde $A_{s,p}$ traz informações sobre a ligação do íon terra rara com o campo cristalino [10] através da seguinte expressão:

$$A_{s,p} = (-1)^p \left\{ \frac{(s-p)!}{(s+p)!} \right\}^{1/2} \sum_n g_n \frac{e^2}{r_n^{s+1}} P_s^p(\cos \phi_n) \exp(-ip\theta_n) \quad (3.3)$$

Neste caso o parâmetro g_n localiza as cargas ligantes na coordenada (r_n, θ_n, ϕ_n) , em coordenadas esféricas. Logo, $A_{s,p}$ está associado com os parâmetros do campo local. Através das regras de seleção para s e t , observamos que o termo dominante na expressão (3.1) com a dependência com a distância radial dos íons terras raras aos íons ligantes da matriz afeta principalmente o parâmetro Ω_2 . Assim a redução observada em

Ω_2 sugere um aumento na distancia radial com o aumento de concentração de íons terras raras. Isto de fato pode afetar a distribuição radial desses íons.

Por outro lado, $\Xi(s, \lambda)$ tem mais informações sobre a distribuição eletrônica dentro do íon e sua influência com níveis energeticamente fora da camada 4f. Esta contribuição é proporcional as contribuições $\langle 4f|r|nl \rangle$ e $\langle nl|r^s|4f \rangle$. As contribuições das influências externas a camada 4f é levada em consideração em $\Delta E(nl)$. As contribuições são avaliadas através da expressão final:

$$\Xi(s, \lambda) = \sum_n \left(a(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|nd \rangle \langle nd|r^s|4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|ng \rangle \langle ng|r^s|4f \rangle}{\Delta E/ng)} \right) \quad (3.4)$$

Enquanto $\Xi(s, \lambda)$ representa uma soma complexa sobre todas as configurações do estado excitado. Comparando os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt aqui determinados com alguns resultados recentes pesquisados na literatura, verifica-se que os mesmos estão de acordo com o que é conhecido para esta família vítrea. Tabela 11.

Matriz	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)
NaPO₃ - PbO - MgF₂	2.56	1.45	0.96
19NaF-38RF ₂ -30AlF ₃ -5YF ₃ -4Al(PO ₃) ₃ -4ErF ₃ [11]	7.36	2.01	1.11
MgF ₂ - BaF ₂ - Ba(PO ₃) ₂ - Al(PO ₃) ₃ [12]	4.47	1.31	0.81
x Na ₂ O- (60-x) PbCl ₂ - 40P ₂ O ₅ [13]	3.36	0.51	1.51

Tabela 11: Comparação entre parâmetros de Judd-Ofelt das amostras vítreas de Fluorofosfatos com a literatura.

Os parâmetros de Judd-Ofelt são também utilizados para se determinar o tempo de vida radiativo do estado excitado $^4I_{13/2}$ que corresponde ao valor aproximado de 10,1ms. Também podemos determinar a probabilidade de transição radiativa (A) e a razão de ramificação (β) através destes parâmetros, estes valores encontram-se nas tabelas 12 e 13.

Transições	$A(s^{-1})$					
	5 mol%	4 mol%	3 mol%	1,5 mol%	1 mol%	0,75 mol%
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	73.5267	73.1775	72.5561	73.4093	79.0201	143.5388
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	90.7070	92.1209	89.1858	87.9051	96.4847	182.0618
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	101.0554	108.2467	134.0178	176.2923	117.2789	221.6634
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1003.4322	1033.8271	1184.9800	1428.4926	1113.4480	2076.7020
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	768.3498	748.6117	713.3806	689.4553	829.3967	1467.1415
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	3287.9136	3936.6886	4160.7328	4626.6490	3451.1298	7982.4376
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	2039.9465	2035.7516	2101.9540	2256.3729	2202.4101	4005.3506
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	913.8580	894.6779	848.3537	821.0403	969.1955	1727.8998
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	823.6161	786.4951	764.3459	740.1145	875.6354	1558.3468
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	854.8210	840.6545	840.8272	871.1009	911.2096	1648.6740

Tabela 12: Razão de Ramificação para o nível ${}^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} nas matrizes vítreas de fluorofosfatos.

Transições	$\beta(\%)$					
	5 mol%	4 mol%	3 mol%	1,5 mol%	1 mol%	0,75 mol%
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	88.4	88.6	88.0	87.2	88.1	88.4
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	76.2	77.5	81.7	85.3	77.1	78.4
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	91.8	91.8	92.3	92.8	92.1	92.0
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	67.8	67.8	67.6	67.3	67.7	67.7
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	95.1	95.4	95.3	95.2	95.0	95.4
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	77.1	76.1	73.4	70.4	76.5	75.7
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	46.0	44.9	41.5	37.1	45.3	44.3
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	46.7	46.4	43.4	40.1	46.3	45.6
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	43.9	42.0	40.9	39.4	44.1	41.6

Tabela 13: Razão de Ramificação para o nível ${}^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} nas matrizes vítreas de fluorofosfatos.

Com os resultados apresentados para a taxa de transição e a razão de ramificação, mostrados na tabela 12 e 13, observamos que o aumento da concentração de íons de Er^{3+} na matriz vítrea não alterou significativamente estas características. Isto é um fato favorável para a utilização dessa matriz para amplificação óptica mesmo para altas concentrações de íons terras raras. Característica relevante para desenvolvimento de amplificadores ópticos miniaturizado.

A seguir serão mostradas as caracterizações do comportamento da luminescência com a concentração dos íons de érbio.

3. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

Através de medidas de fluorescência de um íon terra rara, em conjunto com as de absorção óptica, é possível se obter um conjunto de informações sobre vários processos ocorrendo na amostra. Com as medidas de fluorescência podemos determinar o tempo de vida de um determinado nível *Stark* meta-estável, determinar a seção de choque de emissão, a eficiência quântica do nível, etc. Esta é a medida fundamental para espectroscopia. O aparato experimental utilizado nas medidas realizadas neste trabalho está ilustrado na figura 43.

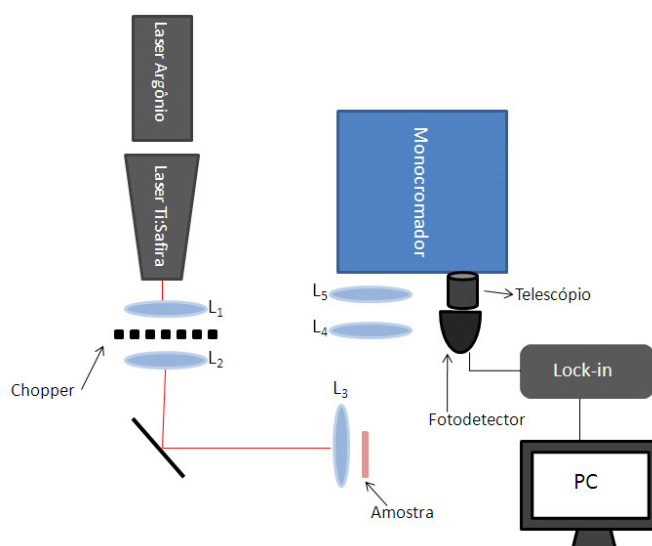


Figura 43: Aparato experimental utilizado na realização das medidas de fluorescência das amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com Er^{3+} .

O sistema de detecção composto pelo telescópio (L_1 e L_2), monocromador, detectores e sistema de aquisição de dados é semelhante ao descrito anteriormente para as medidas de absorção. A alteração fundamental está na utilização da fonte de excitação. Neste caso foi utilizado um laser Ti:Safira sintonizável na região 940-1000 nm (Coherent – Inova 90C) operando com pico da emissão em $\lambda_p = 980\text{nm}$ que corresponde a absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} . Uma lente objetiva L_3 ($\times 5$) foi utilizada para focalizar a radiação do laser na amostra. Um conjunto de lentes objetivas L_1 e L_2 formou um telescópio e no foco desse conjunto, localizado entre as lentes, foi posicionada a pá do *chopper* para modular a radiação de bombeamento. Este conjunto foi utilizado para otimizar as medidas de tempo de vida conforme descrito no próximo item. Um conjunto de lentes objetivas L_4 e L_5 foi utilizado para colimar o feixe de luz que é emitido pela amostra. O sinal da luminescência foi coletado perpendicularmente a direção do bombeamento como forma de evitar que a radiação intensa do laser esteja presente no sistema de detecção, podendo causar a saturação dos dispositivos detectores. O espectro típico de fluorescência para a região do infravermelho para a amostra vítrea de fluorofosfatos mais dopada, com $5\text{mol}\%$ de Er^{3+} , é mostrado na figura 44.

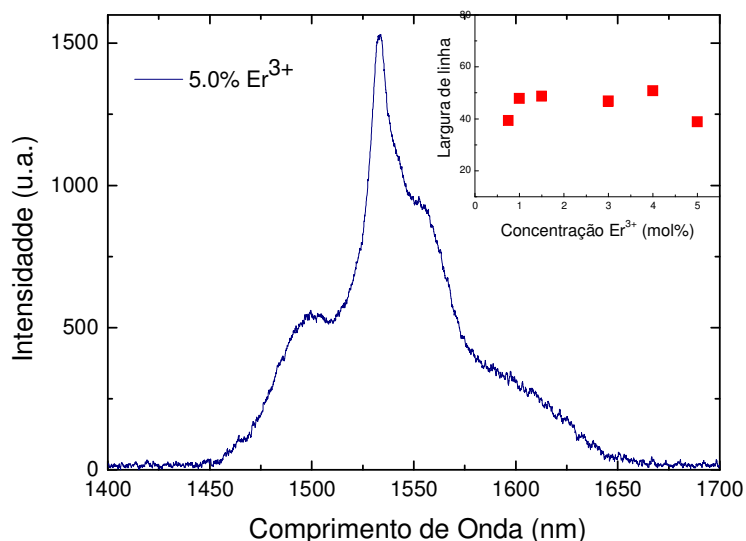


Figura 44: Espectro de emissão na região do infravermelho para amostra vítrea de fluorofosfato dopada com $5\text{mol}\%$ de Er^{3+} .

A partir da figura 44, podemos notar que para a maior concentração de íons dopantes (5 mol% de Er^{3+}) verificou-se ampla emissão com pico em 1.530nm. Em destaque podemos observar o comportamento linear da largura de linha de emissão em função da variação da concentração de íons de Er^{3+} na matriz. Como mostrado a largura de linha não apresentou variação considerável. Os valores encontrados foram determinados $\Delta\lambda \approx 50\text{nm}$. Isto indica que a variação sofrida na matriz como mostrado nos valores de Ω_2 não afeta o alargamento não homogêneo devido. A figura 45 apresenta o diagrama de níveis de energia simplificado para os íons de Er^{3+} com emissão em 1.530nm. Não foi observado efeitos de conversão ascendente de energia para que ocorresse emissão na região do visível. A baixa eficiência de conversão ascendente de energia em íons de érbio bombeado em 980 nm é peculiar, todavia, vale ressaltar que nos vidros fluorofosfatos investigados não foi detectado qualquer evidência. Isto pode ser atribuído ao curto tempo de vidro do nível $^4\text{I}_{11/2}$, impedindo que o íon receba um segundo fóton, que o conduziria do nível $^4\text{I}_{11/2}$ ao nível $^2\text{H}_{11/2}$, ele decai não radiativamente para o nível $^4\text{I}_{13/2}$.

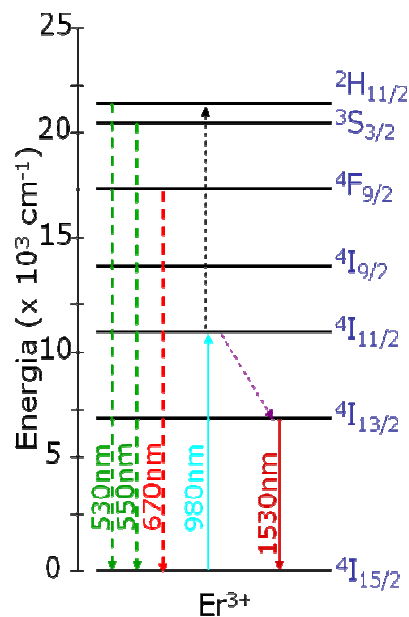


Figura 45: Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} .

É importante mencionar que a análise da absorção, realizada anteriormente, mostra que não houve nenhuma alteração significativa na forma de linha observada e/ou largura de linhas das bandas de absorção e emissão, como mostra em destaque a figura

44. A definição de largura de banda efetiva $\Delta\lambda_{eff}$ é dada pela equação (3.4), onde os valores foram aproximadamente 45,4nm.

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I(\lambda_p)} \quad (3.5)$$

onde $I(\lambda)$ é a intensidade de emissão e $I(\lambda_p)$ é a intensidade no λ do pico.

Para determinar a linha de emissão intrínseca em 1.530nm livre de reabsorção, calculamos o espectro de emissão do íon de Er^{3+} utilizando o método recíproco de McCumber, discutido no capítulo 1, onde este relaciona as seções de choque de absorção e emissão através da equação (3.5).

$$\sigma_E = \sigma_A \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \quad (3.6)$$

Na figura 46, podemos notar que as duas seções de choque estão relatadas com a mesma escala ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$). Devido à sobreposição dos espectros de absorção e emissão do íon de Er^{3+} em 1.530nm, a tendência do alargamento da largura de banda de emissão poderia ser atribuída à reabsorção. Este fenômeno sempre ocorre em sistemas típicos de três níveis quando os espectros de absorção e emissão se sobrepõem, tal como $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ no íon de Er^{3+} em 1.530nm. O aumento da concentração de íons de Er^{3+} pode fazer com que a fluorescência emitida seja afetada significativamente pela reabsorção. Portanto, algumas características observadas foram: (a) a posição do pico das linhas de absorção e emissão permanece inalterada. (b) larga sobreposição entre os espectros de absorção e emissão em torno de 1530nm [14].

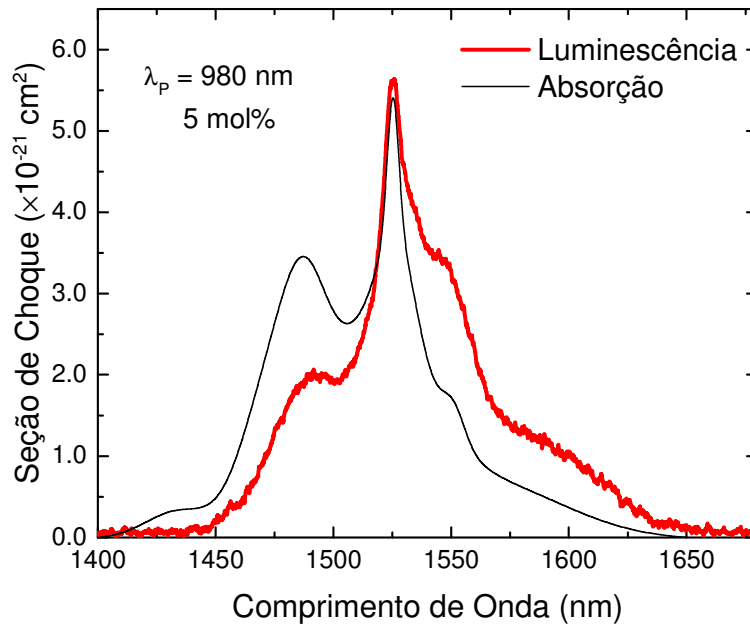


Figura 46: Seção de choque de absorção e fluorescência da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 0,5 mol% Er^{3+} .

Outro parâmetro relevante para a caracterização de dispositivos ópticos ativos, como amplificadores ópticos ou lasers, refere-se ao tempo de vida do nível meta-estável de interesse. Na próxima seção serão mostrados os resultados relativos à determinação desse parâmetro.

5. MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA

As medidas de tempo de vida são procedimentos que exigem maior dificuldade experimental devido ao número de detalhes a serem observados em seu desenvolvimento. Os tempos de vida de um determinado nível meta-estável encontrado nos íons terras raras estão compreendidos entre dezenas de microssegundos ($\sim 10^{-6}$ s) [15], na região mais energética do espectro até dezenas de milissegundos ($\sim 10^{-3}$ s), no infravermelho [16]. O procedimento padrão para determinar os tempos de vida nesta faixa temporal é feito utilizando um feixe de bombeamento contínuo, modulado mecanicamente (geralmente através de um *chopper*) com uma frequência adequada para

haver o bombeamento e de população do nível em questão durante os intervalos de tempo que o feixe está incidindo ou não sobre a amostra.

Como já foi discutido no capítulo 1, a determinação da dependência temporal da intensidade da fluorescência devido à emissão espontânea, pode ser feita considerando o comportamento da fluorescência a partir do instante em que a excitação é bloqueada, tomando $E(t=0)$, o comportamento temporal da população e conseqüentemente da intensidade da fluorescência, é dado pela equação (3.6).

$$N_j(t) = N_j(0) \exp(-t/\tau_j) \quad (3.7)$$

Onde $N_j(0)$ é a população do nível j no instante inicial. O ajuste desta função, que pode ser expressa em função da intensidade da radiação através de $I_j(t) = I_j(0) \exp(-t/\tau_j)$, ao resultado experimental das medidas de luminescência permite estimar o tempo de vida do nível. A seguir serão levantadas algumas considerações sobre os procedimentos adotados para reduzir os possíveis erros nas medidas dos tempos de vida.

O aparato experimental para as medidas de tempo de vida consistiu em um laser Ti:Safira sintonizável na região 940-1000 nm (Coherent – Inova 90C) operando com pico da emissão em $\lambda_p = 980\text{nm}$ que corresponde a absorção ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} . Uma lente objetiva L_3 ($\times 5$) foi utilizada para focalizar a radiação do laser na amostra. Um conjunto de lentes objetivas L_1 e L_2 formou um telescópio e no foco desse conjunto, localizado entre as lentes, foi posicionada a pá do *chopper* para modular a radiação de bombeamento. Este conjunto foi utilizado para otimizar as medidas de tempo de vida. O sinal da luminescência foi coletado perpendicularmente a direção do bombeamento como forma de evitar que a radiação intensa do laser esteja presente no sistema de detecção, podendo causar a saturação dos dispositivos detectores. As lentes L_4 e L_5 foram utilizadas com o objetivo de focalizar na fenda de entrada do monocromador o sinal emitido pela amostra. A lente L_3 foi utilizada para focalizar o feixe laser na amostra. O fotodetector usado foi o de germânio. O aparato experimental utilizado está apresentado na figura 47.

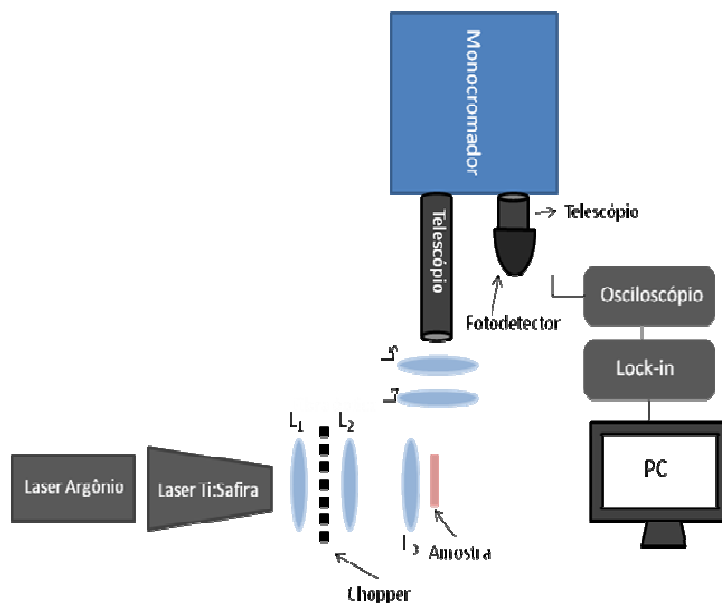


Figura 47: Aparato experimental utilizado para a realização das medidas de Tempo de Vida das amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com Er^{3+} .

O tempo de vida foi medido a partir do decaimento exponencial da intensidade da emissão, como mostra a figura 48. Com os resultados obtidos verificamos que o tempo de decaimento da intensidade depende da concentração de íons dopantes na matriz. Assim, utilizamos varias dopagem, desde 0,75% a 5,0mol% de Er^{3+} , para estudar o efeito da concentração sobre o tempo de vida. Os resultados obtidos para as matrizes vítreas de fluorofosfatos estão apresentadas na figura 50 em função da variação da concentração de Er^{3+} .

Para cada medida aquisição, foram consideradas as possíveis variações nas inclinações da reta do tempo de vida, conforme mostrado na figura 49, que mostra linearização da curva de decaimento da intensidade e a reta de ajuste linear utilizada para determinação dos valores de tempo de vida.

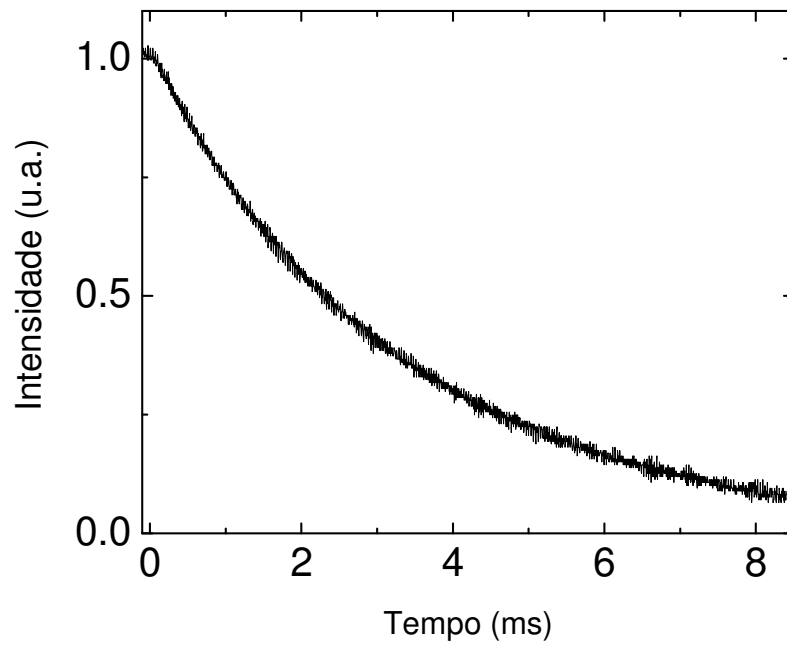


Figura 48: Medida de tempo de vida da amostra vítrea de fluorofosfatos dopadas com 4mol% Er³⁺.

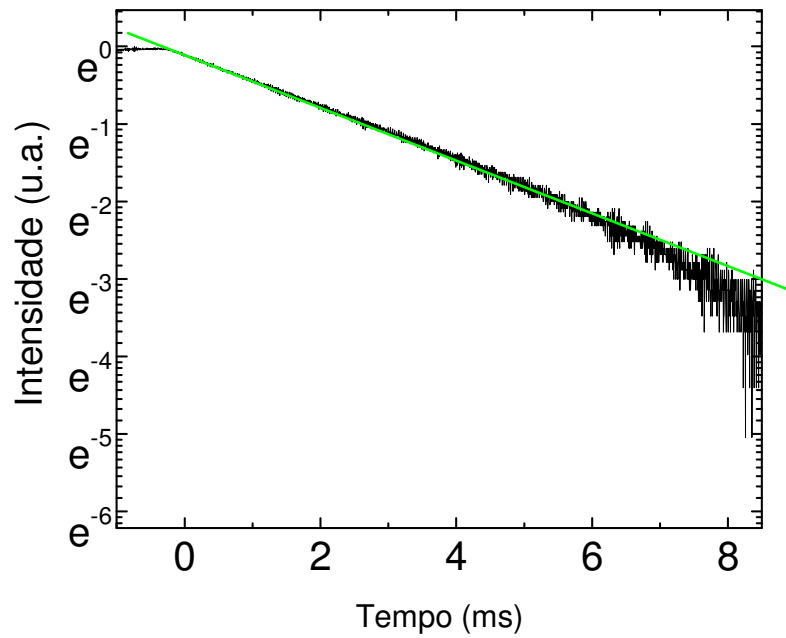


Figura 49: Linearização da curva da figura 48 e reta de ajuste para medida em pontos diferentes no resultado experimental.

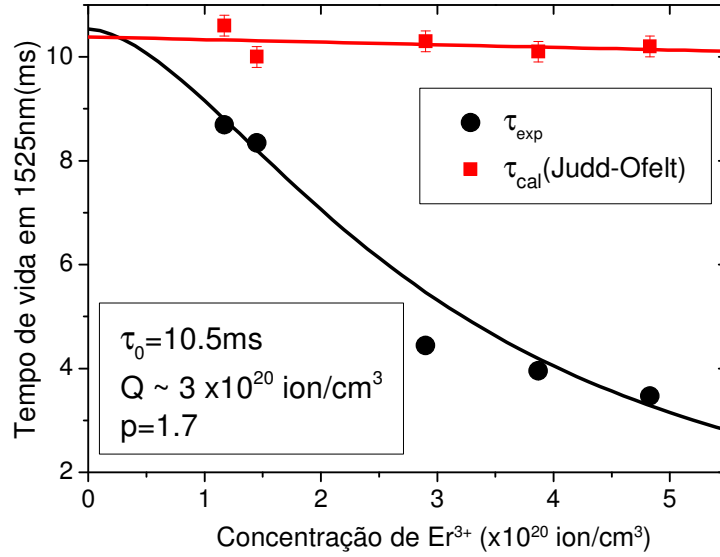


Figura 50: Tempo de vida experimental e radiativo.

Na figura 50, observamos que o tempo de vida da radiação diminui expressivamente com o aumento da concentração de Er³⁺. Este efeito de supressão da radiação foi estimado através da relação empírica proposta por Miniscalco [17] e Stokowski [9]:

$$\tau_f = \frac{\tau_0}{1 + (N_{Er} / Q)^p} \quad (3.8)$$

Onde τ_0 é o tempo de vida da luminescência no limite de concentração zero de Er³⁺, N_{Er} corresponde a concentração de íons terras raras, Q é o parâmetro que estima o efeito da supressão da radiação devido a concentração de íons terras raras (*quenching concentration*), e p é um parâmetro fenomenológico que caracteriza a dependência de processos de transferência de energia. Pode-se observar a concordância entre os valores do tempo de vida radiativo calculado por Judd-Ofelt e o estimado pela equação (3.8). Ambos apresentaram valores de tempo de vida da ordem de 10 ms para baixas concentrações de íons terras raras. Um fator a ser ressaltado é o do parâmetro Q . Este foi estimado da ordem de 3.0×10^{20} íons/cm³ indicando que esta matriz suporta considerável nível de concentração de íons terras raras para reduzir o tempo de vida da radiação. Isto é crucial para o desenvolvimento de dispositivos ópticos ativos, uma vez

que o tempo de vida da fluorescência da transição $Er^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é um fator crítico não apenas por sua contribuição para propriedades de alto ganho, mas também porque um longo tempo de vida facilita inversão de população.

Na tabela 14, realizamos uma comparação entre os parâmetros espectroscópicos mais importantes para aplicações em fotônica. Podemos verificar que os valores da seção de choque de emissão (σ_{emi}), largura de banda ($FWHM$) e tempo de vida (τ_f) estão em acordo com os valores apresentados pela família dos fosfatos e também para os fluorofosfatos. Os valores para o produto destes parâmetros também foram determinados, uma vez que estes valores são importantes para maximizar o ganho de dispositivos.

Vidros	σ_{emi} ⁻²¹ ($\times 10^2$ cm ²)	FWHM (nm)	τ_f (ms)	$\sigma_{emi} \times FWHM$	$\sigma_{emi} \times \tau_f$
NaPO₃ - PbO - MgF₂					
5 % Er³⁺	6,38	39,26	3,46	250,48	22,1
1 % Er³⁺	6,38	47,83	8,8	305,16	56,1
Fosfato [18]	6,40	37,0	–	236,8	–
Fosfato [19]	8,00	55,0	7,90	440,0	63,2
Fluorofosfato [20]	6,77	56,0	$\geq 7,36$	379,1	$\geq 49,8$

Tabela 14: Quadro comparativo dos parâmetros relevantes para aplicações em fotônica.

As características espectroscópicas na região óptica são fundamentais para avaliar a potencialidade dessa matriz vítrea como candidata a dispositivos fotônicos. Todavia, propriedades de espectroscopia vibracional também pode ser fator limitante para tal aplicação. Na próxima seção serão descritos os resultados obtidos através de espectroscopia Raman.

6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A caracterização vibracional destes vidros foi realizada na Universidade Federal do Ceará, no departamento de Física. Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente e utilizando um retroespalhamento de um feixe de laser de argônio operando com pico da emissão em $\lambda_p = 514,5\text{nm}$, modelo Innova 70 da Coherent Inc., cuja potência varia entre 150 e 200 mW. O espalhamento da luz era detectado através do sistema T64000 da Jobin Yvon – SPEX, Division d'Instruments S.A., como mostra a

figura 51, este sistema consiste em um espectrômetro triplo no qual foi acoplado um sistema de micro-análise, um micro-computador e um sistema de detecção tipo Coupled Charge Device (CCD). O sistema de micro-análise é formado por uma câmera de vídeo ligada a um monitor e adaptada a um microscópio Olympus BX40. Através deste sistema, podemos focalizar o feixe sobre a superfície da amostra garantindo boa precisão. O aparato utilizado pode ser verificado na figura 51.

Na figura 52, está apresentado o espectro vibracional obtidos experimentalmente para as amostras vítreas de fluorofosfatos. Nestas medidas verificamos o valor da energia máxima de fônons de aproximadamente 1060 cm^{-1} , onde este valor é consistente com o estiramento da molécula O-P-O. A banda em 750 cm^{-1} é atribuída a vibrações do P-F da formação da cadeia de flúor. Em 887 cm^{-1} está relacionada com o estiramento assimétrico do P-O-P e a banda $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ devido a vibração O-P-F, respectivamente. Contudo, um comportamento inesperado foi observado, onde ao aumentar a concentração de íons de Er^{3+} na matriz ocorreu uma redução considerável na área sob o pico em torno de 1060 cm^{-1} , de forma que, para as amostras de maior dopagem não foram verificados espectros vibracionais. Tais medidas foram repetidas exaustivamente, com o intuito de comprovar este comportamento. Fizemos incidir o laser em diferentes pontos da amostra e variamos o tempo de aquisição destes dados, desde 30 minutos a 1 hora e 30 minutos. Estes resultados não proporcionaram uma análise conclusiva sobre esse comportamento.

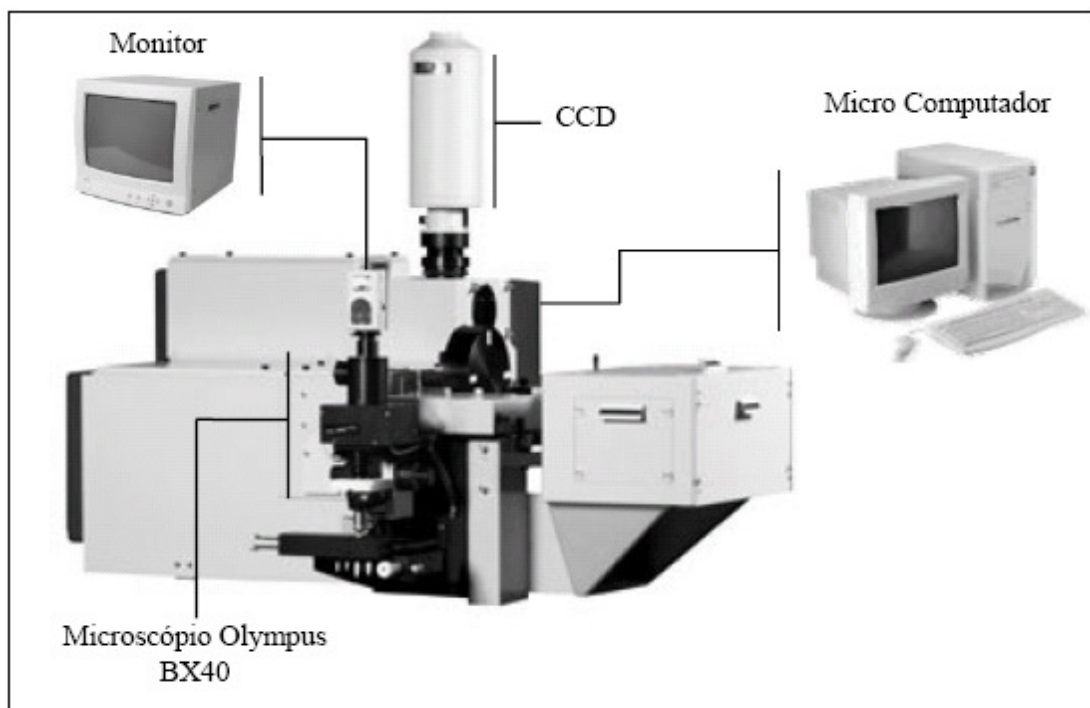


Figura 51: Espectrômetro T64000 da Jobin Yvon - SPEX, Division d'Instruments S.A. com seu sistema de micro-análise.

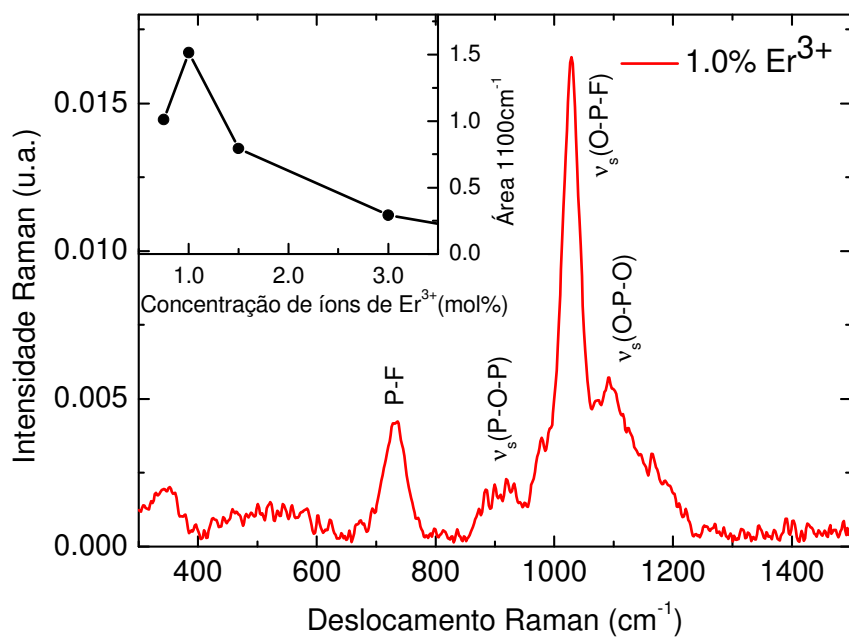


Figura 52: Espectro vibracional da amostra vítrea de fluorofosfato dopada com 1,0mol% Er³⁺.

7. CONCLUSÃO

Neste capítulo realizamos a caracterização das propriedades ópticas e vibracionais das matrizes vítreas de fluorofosfatos dopados com íons de Er^{3+} com concentração variando de 0,75% a 5,0 mol%.

Os valores das densidades foram determinados pelo princípio de Arquimedes. A partir destes valores e dos coeficientes de absorção podemos determinar informações importantes na caracterização de materiais com aplicações ópticas. Os parâmetros obtidos são: seção de choque de absorção igual a $5,8 \times 10^{-21}$ íons/cm³ para a região de 1500nm, parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_2 = 2,56 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 1,45 \times 10^{-20}$ cm² e $\Omega_6 = 0,96 \times 10^{-20}$ cm² e probabilidades de transição, mostrados na tabela 9.

Os resultados de tempo de vida obtidos, nos levaram a observar um decréscimo expressivo do valor obtido experimentalmente de 8ms, para a amostra de menor concentração, com o aumento da concentração de íons de Er^{3+} . O valor determinado para o *Concentration quenching* foi de aproximadamente 3×10^{20} íons/cm³, para o tempo de vida radiativo de aproximadamente 10ms, obtido pelo cálculo de Judd-Ofelt, e $p=2$.

Através das medidas de fluorescência verificamos uma forte emissão em 1530nm, porém não foi detectada emissão na região do visível, ou seja, não houve conversão ascendente suficiente para que houvesse emissão nesta região do espectro. Este comportamento faz destes vidros um candidato especial para matriz hospedeira de íons terras raras para aplicações em dispositivos fotônicos.

Nas medidas de espectroscopia Raman, realizadas para obter a caracterização vibracional desta matriz, verificamos uma energia máxima de fônons de aproximadamente 1100 cm⁻¹, porém obtivemos um resultado inesperado, que foi a ausência de espectro vibracional para as amostras de maior concentração.

8. REFERÊNCIAS

1. Weber, M.J., *Science and Technology of Laser Glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **123**(1-3): p. 208-222.
2. Kenyon, A.J., *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*. Progress in Quantum Electronics, 2002. **26**(4-5): p. 225-284.
3. Vermelho, M.V.D., *A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition*, in Faculty of Engineering. 1999, University of Glasgow.
4. Yamada, M., et al., *Broadband and gain-flattened amplifier composed of a 1.55 μ m-band and a 1.58 μ m-band Er^{3+} -doped fibre amplifier in a parallel configuration*. Electronics Letters, 1997. **33**(8): p. 710-711.
5. Harun, S.W. and H. Ahmad, *Gain and noise figure improvements in double-pass S-band EDFA*. Optics and Laser Technology, 2007. **39**(5): p. 935-938.
6. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511-&.
7. Iwatsuki, K., IEEE Journal of Quantum Electronics, 1991. **3**.
8. Wysocki, P.F., et al., Journal Lightware Technology, 1994. **12**: p. 550.
9. Stokowski, S.E., R.A. Saroyan, and M.J. Weber, *Nd-Doped Laser Glass Spectroscopic and Physical Properties*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, M.J.F. Digonnet, Editor. 1981.
10. Imhof, R.E. and F.H. Read, *Measurement of Lifetimes in Atoms, Molecules and Ions*. Reports on Progress in Physics, 1977. **40**(1): p. 1-104.
11. Lian, M., et. al., Appl.Phys.B, 2007. **86** :p. 83-89.
12. Choi, J.H., et. al., Journal of Alloys and Compounds, 2008. **450**,:p. 540-545.
13. Pradeesh, K., et. al., Optical Materials, 2008. **31**:p. 155-160.
14. Jaba, N., *Spectral Broadening and Luminescence Quenching of 1,53 μ m Emission in Er^{3+} -doped Zinc Tellurite Glass*. Journal of Luminescence, 2009. **129**: p. 270-276.
15. Ivanova, T.Y., A.A. Man'shina, and A.V. Povolotskiy, *Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S : Er^{3+} chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(16-17): p. 1403-1409.
16. Bonar, J.R., et al., *Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides*. Optics Communications, 1998. **149**(1-3): p. 27-32.
17. Miniscalco, W.J., *Optical and Eletronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses.*, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers.*, M.J.F. Digonnet, Editor: United States of America.
18. Zou, X.L., et. al., J. Non-Crys. Sol., 1993. **162**:p. 68-80.
19. Jiang, S.B., et. al.,J. Opt. Soc. American B- Opt. Phys, 2001.**18**:p.602-609(2001)
20. Liao, H., et. al., Appl. Phys.B-Lasers and Opt B, 2007. **6**:p. 83-89.

Capítulo 4: Conclusão

Neste trabalho de dissertação investigamos os processos de transferência de energia entre os íons de Nd^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} em sistemas co-dopados e triplamente dopados em amostras vítreas a base de fluorogermanato visando aumentar a eficiência dos sistemas dopados com Nd^{3+} para aplicações em fotônica. Também realizamos a caracterização óptica e vibracional do sistema vítreo a base de fluorofosfato dopado com Er^{3+} visando a região do infravermelho próximo para aplicações em telecomunicações.

Os resultados obtidos para as amostras vítreas de fluorogermanato comprovaram a baixa eficiência do sistema dopado com Nd^{3+} e utilizando Tm^{3+} e Yb^{3+} como co-dopantes. No primeiro grupo de amostras, co-dopagem $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, com as medidas de fluorescência verificou-se que o Tm^{3+} exerce certa influencia nas emissões do Nd^{3+} ,

principalmente na região do 1800nm, onde o Tm^{3+} também tem probabilidade de emitir. Com o intuito de esclarecer tal influencia, foram realizadas as medidas de tempo de vida. Os valores obtidos foram: 192 μ s para o sistema dopado com 0,5mol% Nd^{3+} e 176 μ s para o sistema dopado com 0,5mol% Nd^{3+} e 0,1mol% Tm^{3+} , onde podemos observar uma redução expressiva nos valores com a presença do Tm^{3+} na matriz. Visando melhorar o desempenho do sistema propomos utilizar o Yb^{3+} como co-dopante. Realizamos inicialmente o estudo do sistema co-dopado Tm^{3+}/Yb^{3+} para investigar o desempenho do Tm^{3+} . Neste sistema utilizamos a excitação em 980nm bombeando diretamente os níveis de energia do Yb^{3+} . Nas medidas de luminescência podemos verificar a ocorrência de reabsorções por parte do Yb^{3+} resultando na redução das intensidades dos picos de emissão do Tm^{3+} . No sistema triplamente dopado, utilizamos a excitação em 800nm visando bombear diretamente os íons de Tm^{3+} e Nd^{3+} , comprovando o comportamento observado para o sistema de Tm^{3+}/Nd^{3+} estudado, ou seja, este também mostrou-se ineficaz para aplicações em fotônica.

Com a caracterização óptica das amostras vítreas de fluorofosfatos podemos comprovar que estas apresentam características como larga seção de choque de absorção para região do 1500nm igual a $5,8 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ e longos tempos de vida, da ordem de 8ms. Com a análise de Judd-Ofelt determinamos seus parâmetros fenomenológicos equivalentes a: $\Omega_2 = 2,56 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 1,45 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_6 = 0,96 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. O tempo de vida radiativo foi de ~10ms. Com o ajuste realizado para as medidas de tempo de vida, obtivemos o parâmetro de *Concentration quenching* de 3×10^{20} íons/cm³, comprovando a capacidades destas matrizes de suportarem altas concentrações. A caracterização vibracional obtemos a energia máxima de fônons equivalente a 1100cm⁻¹. Portanto, com os resultados obtidos, observamos que esta matriz mostrou-se uma possível candidata a aplicações em fotônica.

Apêndices

A. Princípio de Arquimedes

O princípio de Arquimedes afirma que quando um corpo está imerso completa ou parcialmente em um fluido, este exerce sobre o corpo uma força orientada de baixo para cima igual ao peso do volume do líquido deslocado pelo objeto. Através deste princípio determinamos a equação (A.1) que nos permite determinar a densidade de corpos imersos no fluido.

$$d_c = \left(\frac{m_0}{m_0 - m_{ap}} \right) d_f \quad (\text{A.1})$$

Onde m_0 é a massa do corpo, m_{ap} é a massa aparente, d_f é a densidade do fluido e d_c a densidade do corpo.

Para determinar a densidade das amostras vítreas de fluorofosfatos, descritas no capítulo 3, utilizamos o aparato experimental que consistiu em uma balança *Bel Engineering*, modelo Mark 210A, cuja precisão era de 0,0001g. Um suporte de acrílico no formato retangular, Becker com água deionizada e suporte para amostra. Na figura 1, temos um esquema do aparato utilizado.

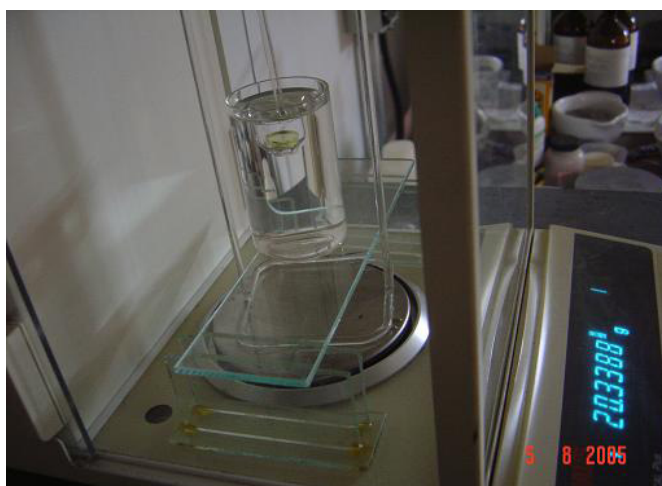


Figura 53: Aparato experimental utilizado nas medidas de densidades realizadas para as amostras vítreas de fluorofosfatos dopadas com Er^{3+} .

O procedimento utilizado para cada medida se resume da seguinte forma: a) primeiramente, mediu-se as massas das amostras (m_0). b) em seguida, foi medido o aparato descrito acima e assim, zerada a balança. c) Então foram medida as massas

aparentes (m_{ap}), valor indicado na balança referente a amostra posta juntamente com o aparato ilustrado na figura 53. d) tomamos nota da temperatura do ambiente. Durante a realização do experimento, foi necessário desligar o ar condicionado, pois este gerava pequenas oscilações no líquido de referência e conseqüentemente erros na medida.

B. Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt baseia-se na idéia de que íons inseridos em matrizes sólidas são submetidos à interação com cargas elétricas no interior destas matrizes, onde o campo gerado por estas cargas dá origem a um chamado potencial cristalino. São os parâmetros Ω 's que caracterizam a matriz vítrea, mais explicitamente, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (pares), $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, isto porque os ímpares são eliminados utilizando relações de simetria. A partir destes parâmetros de intensidade, podemos então calcular algumas propriedades ópticas do sistema como, por exemplo: taxas de transição radiativa, eficiência quântica de fluorescência, razões de ramificação, seção de choque de emissão entre outros.

De modo geral, esta teoria permite calcular as intensidades das transições eletrônicas entre os estados 4f. Esta teoria é um método teórico experimental que consiste em igualar as forças do oscilador experimental provenientes do espectro de absorção do íon terra rara com a expressão teórica obtida para as mesmas. O sistema de equações resultante possui a quantidade de equações equivalentes ao número de bandas de absorção observada. A força do oscilador de uma determinada banda de absorção é o resultado da somatória das forças de oscilador por mecanismos de dipolo elétrico e magnético.

- Cálculo da força do oscilador

A intensidade de uma banda de absorção é expressa em termos de uma quantidade chamada de força do oscilador. Experimentalmente, ele é relacionado com a área integrada na banda de absorção e pode ser expressa em termos de coeficientes de absorção $\alpha_{(\nu)}$ e a energia da transição ν em (cm^{-1}) pela equação (B.1) [1,2].

$$P_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha_{(\nu)} d\nu = 4.3218 \times 10^{-9} \frac{1}{Cd} \int D_{0(\nu)} d\nu \quad (\text{B.1})$$

Onde m é a massa do elétron, e é a carga do elétron, respectivamente. c é a velocidade da luz, N é o número de íons por unidade de volume (em cm^{-3}) dado por $N=10^{-3}N_0C$, onde N_0 é o número de Avogrado e C é a concentração de íons. $\alpha_{(\nu)}=\ln 10 D_{0(\nu)}/d$ é o coeficiente de absorção medido em um dado comprimento de onda. $D_{0(\nu)}$ é a densidade óptica ($\log I/I_0$) como função de ν e d é a espessura da amostra.

- Ajuste para Parâmetros de Judd-Ofelt

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt [1,2] a força do oscilador de uma transição dipolo elétrica do estado inicial $|aJ\rangle$ para o estado final $|bJ'\rangle$, P_{ed} pode ser obtido de três parâmetros Ω_t ($t=2,4,6$) a partir da equação (B.2).

$$P_{ed} = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \frac{v_p}{2J+1} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle aJ \| U^{(t)} \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (\text{B.2})$$

Onde v_p é o centro da transição de absorção (em cm^{-1}), J o número quântico do momento angular do estado inicial, n é o índice de refração do meio, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz e h é a constante de Planck. $\left| \langle aJ \| U^{(t)} \| bJ' \rangle \right|^2$ representa o quadrado dos elementos de matriz do operador tensor unitário $U^{(t)}$ conectando os estados iniciais e finais.

A distribuição do dipolo magnético da força do oscilador é dado pela equação (B.3).

$$P_{md} = \frac{2\pi^2}{3hmc} \frac{nv_p}{2J+1} \left| \langle aJ \| L+2S \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (\text{B.3})$$

Onde v_p é o centro da transição de absorção (em cm^{-1}), J o número quântico do momento angular do estado inicial, n é o índice de refração do meio, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz e h é a constante de Planck. $\left| \langle aJ \| L+2S \| bJ' \rangle \right|^2$ representa.

- Descrição dos parâmetros Ω_t de Judd-Ofelt:

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt[46-49], os parâmetros Ω_t ($t=2,4,6$) podem ser dados pela equação (B.4).

$$\Omega_t = (2t+1) \sum_{p,s} |A_{sp}|^2 \Xi_{(s,t)}^2 (2s+1)^{-1} \quad (\text{B.4})$$

Onde temos que:

(i) A_{sp} é o conjunto de constantes dependendo do campo cristalino e é expressa pela equação (B.5):

$$A_{s,p} = -e \int \frac{\rho(R)}{R^{s+1}} (-1)^p C_{s-p}(\theta, \phi) d\tau \quad (\text{B.5})$$

Onde, C_{s-p} é o operador tensor, ρ é a densidade de cargas do campo cristalino, R é a distância entre o centro do íon terra rara e as coordenadas dos átomos da matriz, θ e ϕ são parâmetros angular de íons ligados ao íon central. θ e ρ e ϕ representa uma regra chave induzindo no ambiente, em torno do centro do íon terra rara, uma assimetria.

(ii) Ξ representa uma soma complicada sobre todas as configurações excitadas, equação (B.6).

$$\Xi(s, \lambda) = \sum_n \left(a(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|nd \rangle \langle nd|r^s|4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|ng \rangle \langle ng|r^s|4f \rangle}{\Delta E(ng)} \right) \quad (\text{B.6})$$

Onde $\Delta E_{(nl)}$ é a diferença de energia entre a configuração $4f$ e a configuração $4f^{N-1}nl^1$. $\langle 4f|r|nl \rangle$ e $\langle nl|r^s|4f \rangle$ representa as integrais radiais.

- Parâmetro Ω_2

Ω_2 é afetado pelo parâmetro de campo cristalino A_{sp} mais do que os Ω_4 e Ω_6 . Assim, Ω_2 pode ser concisamente expressa pela equação (B.9).

$$\Omega_2 \propto (2t+1) \sum_{p,s} |A_{sp}|^2 (2s+1)^{-1} \quad (\text{B.9})$$

Este sugere que a distribuição assimétrica dos elétrons em relação à origem contribui acentuadamente para a probabilidade de transição. Os valores Ω_2 são muito sensíveis ao ambiente em que o íon está imerso. Ω_2 é afetado pela assimetria do campo cristalino e pelas cargas da covalência dos íons e átomos ligantes na matriz.

- Parâmetro Ω_6

Desde que a linha de força de emissão S do íon é basicamente dominada pelo parâmetro Ω_6 de acordo com a equação (B.10).

$$S = S_{md} + S_{ed} = S_{md} + e^2 (0,0195\Omega_2 + 0,1173\Omega_4 + 1,4316\Omega_6) \quad (\text{B.10})$$

Onde S_{md} é uma constante independente do campo.

Valores de Ω_6 é mais influenciado pelo Ξ mais do que pelo A_{sp} , sendo diferente dos valores de Ω_2 , desde que ele é insensível a mudança do campo ligante.

- Referência

1. Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962. **127**(3): p. 750-&.
2. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511-&.

$$(a/R)^2$$