

Investigação espectroscópica de sistemas vítreos
dopados com Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+}

Samuel Leite de Oliveira

USP/IFSC/SBI



8-2-001595

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

São Carlos – 2004

Oliveira, Samuel Leite de

“Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+} ”

Samuel Leite de Oliveira – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Área de Física da Universidade de São Paulo,
2004 - Páginas: 153

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

1. Sistemas Vítreos.

I. Título

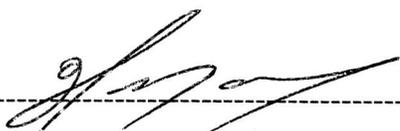


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SAMUEL LEITE DE OLIVEIRA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27-02-2004.

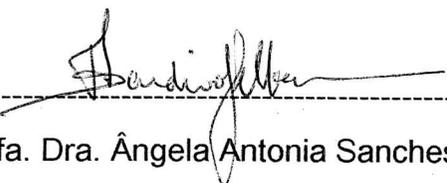
COMISSÃO JULGADORA:



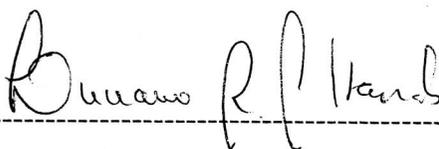
Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes(Orientador e Presidente) – IFSC/USP



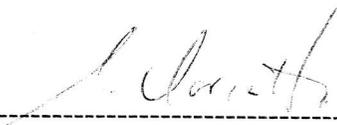
Prof. Dr. Glauco Santos Maciel – UFPe



Profa. Dra. Ângela Antonia Sanches Tardivo Delben – UFMS



Profa. Dra. Luciana Reys Pires Kassab – FATEC/SP



Prof. Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Júnior – IFSC/USP

Aos meus pais, Sonia e Adeides,
fundamentais em minha vida

A minha irmã Sonia Maria,
com sua alegria e perseverança

A minha esposa, Luciana,
amor e compressão desde o começo

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos Profs. Drs. José Renato Delben e Ângela Delben (UFMS), imprescindíveis na minha formação e entusiasmo pela ciência.

Às amigas Dione F. de Souza e Maria José Valenzuela pelas inúmeras discussões e amizade.

Aos Profs. Dr. Tomaz Catunda e José Schneider pela amizade e discussões a respeito de diferentes tópicos durante este trabalho.

Aos amigos Sandro M. Lima e Edna Lima pelo companheirismo.

Aos Profs. Drs. Mauro Luciano Baesso (UEM) e Antonio Carlos Hernandez (IFSC) e aos pesquisadores Ronan Lebullenger e Jurandir Rohling (UEM) pelo fornecimento das amostras.

Ao Prof. Stephen C. Rand pela supervisão durante minha permanência na Universidade de Michigan e amigos Shawn, Bin, Ming e Mits da UMICH.

Aos amigos do IFSC Fernando Batalioto, Solemar, Paulo César, Tânia, Gláucia, Daniel, Acácio, Fernando Zonetti, André Fera, Carlinhos, Newton, Carlos, Djamir, Roberto, Queite, Luiz Humberto, Alexandre, Bonk.

Aos técnicos Josimar, Possato e Rui pelo suporte técnico e amizade.

Aos meus familiares que de uma forma ou outra contribuíram para que eu concluísse essa etapa.

Aos Profs. Helion Vargas, Edson Silva, Roberto Franco, Maria Priscila, Marcelo Gomes, Marcelo Sthel, Marcelo Souza, Marcelo Shoey, Rosane, José, Denise e Delson da UENF-RJ.

Às secretárias do IFSC, aos funcionários da biblioteca e da oficina mecânica/óptica pela atenção e competente atendimento.

A todas as pessoas, cujos nomes involuntariamente não constam aqui, mas que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xix
1. Considerações Gerais.....	1
1.1. Íons Terras Raras.....	1
1.2. Sistemas dopados com Nd^{3+}	3
1.3. Sistemas dopados com Tm^{3+}	7
1.3.1. Emissões no Infravermelho.....	7
1.3.2. Emissões na região Visível – Conversão ascendente de energia.....	10
1.4. Sistemas dopados com $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$	11
1.5. Vidros.....	12
1.5.1. Vidros Fluoretos.....	13
1.5.2. Vidros a base de Aluminato de Cálcio.....	14
1.6. Referências Bibliográficas.....	16
2. Considerações Teóricas.....	19
2.1 Introdução.....	19
2.2 Teoria de Judd-Ofelt.....	19
2.2.1. Força de Oscilador por Dipolo Elétrico Forçado.....	19
2.2.2. Força de Oscilador por Dipolo Magnético.....	23
2.2.3. Determinação dos parâmetros Ω_{λ} 's (Descrição Fenomenológica).....	24
2.3. Mecanismos não-radiativos.....	25
2.3.1. Decaimento multifônon.....	25
2.3.2. Transferência de energia não radiativa.....	26
2.3.2.a Modelo de Dexter (dipolo-dipolo).....	26
2.3.2.b Modelo de Kushida (interação multipolar).....	31
2.3.2.c Modelo de Transferência de energia via Decaimento da Luminescência.....	33
2.4. Equações de Taxa.....	35
2.5. Determinação experimental da eficiência quântica através de espectroscopia foto-térmica.....	36
2.6. Conversão ascendente de energia (<i>upconversion</i>).....	38
2.7. Referências Bibliográficas.....	40
3. Desenvolvimento Experimental.....	43
3.1. Introdução.....	43

3.2. Preparação das amostras.....	43
3.2.1. Vidros Fluoroindogalato.....	43
3.2.2. Vidros Aluminato de Cálcio.....	44
3.3. Absorção.....	46
3.4. Espalhamento Raman.....	47
3.5. Luminescência e conversão ascendente de energia.....	48
3.6. Evolução temporal.....	49
3.6.1. Tempo de vida.....	49
3.6.2. Tempo de subida.....	50
3.7. Espectrometria de Lente Térmica.....	51
3.8. Medidas de Absorção de Estado Excitado.....	54
3.9. Referências bibliográficas.....	58
4. Estudo Espectroscópico do Sistema CASM dopado com íons Tm^{3+}	59
4.1. Introdução.....	59
4.2. Resultados.....	59
4.2.1. Determinação da densidade de íons Tm^{3+}	59
4.2.2. Transmissão no IV e Espalhamento Raman.....	60
4.2.3. Absorção UV-VIS-IV.....	61
4.2.4. Cálculos de Judd-Ofelt.....	62
4.2.5. Emissões no infravermelho.....	64
4.2.5-1. Luminescência no IV.....	64
4.2.5-2. Tempo de vida dos níveis 3H_4 e 3F_4	66
4.2.5-3. Eficiência de geração de calor do sistema CASM-Tm sob excitação no IV.....	68
4.2.5-3.a. Sistema CASM-Tm sob excitação do nível 3H_4 (790 nm).....	68
4.2.5-3.b. Sistema CASM-Tm sob excitação do nível 3H_5 (1090 nm).....	70
4.2.6. Emissões no VIS.....	71
4.2.6-1. Upconversion sob excitação do nível $^3F_{2,3}$ com 660 e 635 nm.....	71
4.2.6-2. Upconversion com excitação em 1090 nm.....	72
4.3. Discussões.....	74
4.3.1. Taxas de decaimento radiativo e eficiências quânticas a partir dos níveis 1D_2 , 1G_4 , 3H_4 e 3F_4	74
4.3.2. Emissões no IV.....	76
4.3.2-1. Processos não radiativos presentes no sistema CASM-Tm.....	76
4.3.2-1.a Decaimento multifônon.....	76
4.3.2-1.b Transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Fe.....	79
4.3.2-1.c Transferência de energia entre íons Tm^{3+}	80

4.3.2-2. Eficiência quântica versus concentração de íons Tm^{3+}	84
4.3.2-3. Determinação das intensidades de estado estacionário das emissões ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	86
4.3.2-4. Descrição da fração de energia convertida em calor (φ) para o bombeio do nível 3H_4 utilizando os tempos de vida medidos e o formalismo de equações de taxa.....	89
4.3.2-5. Determinação dos valores da eficiência quântica do nível 3F_4 através da técnica de Lente Térmica.....	93
4.3.3. Emissões VIS via <i>upconversion</i>	95
4.3.3-1. Excitação em 660 e 635 nm.....	95
4.3.3-2. Excitação em 1090 nm.....	98
4.4. Conclusões.....	103
4.5. Referências bibliográficas.....	105
5. Estudo Espectroscópico do Sistema CASM dopado com íons Ho^{3+} e Tm^{3+}.....	107
5.1 Introdução.....	107
5.2. Resultados.....	107
5.2.1. Sistema CASM- Ho^{3+}	107
5.2.1-1. Densidade de íons Ho^{3+} no sistema vítreo CASM.....	107
5.2.1-2. Cálculos de Judd-Ofelt.....	108
5.2.1-3. Luminescência no IV.....	110
5.2.1-4. Tempo de Vida.....	111
5.2.2 Sistema CASM- Tm^{3+} : Ho^{3+}	112
5.2.2-1. Absorção IV.....	112
5.2.2-2. Luminescência no IV.....	113
5.2.2-3 Cálculos dos micro-parâmetros de transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Ho^{3+}	115
5.3 Discussões.....	118
5.3.1 Taxas de decaimento radiativo e eficiências quânticas dos níveis 5I_7	118
5.3.2 Transferência de energia entre íons Tm e Ho.....	119
5.4 Conclusões.....	122
5.5 Referências bibliográficas.....	123
6. Estudo espectroscópico de sistemas vítreos dopados com íons Nd^{3+}.....	125
6.1 Introdução.....	125
6.2. Resultados.....	125
6.2.1. Determinação da densidade de íons Nd^{3+}	125
6.2.2. Espalhamento Raman.....	126

6.2.3. Transmissão no IV.....	127
6.2.4. Absorção UV-VIS-IV.....	128
6.2.5. Cálculos de Judd-Ofelt.....	129
6.2.6. Luminescência no IV.....	131
6.2.7. Tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$	133
6.2.8. Determinação dos micro-parâmetros de transferência de energia que envolve o nível $^4F_{3/2}$ e o estado fundamental $^4I_{9/2}$	133
6.2.9. Determinação dos micro-parâmetros das relaxações cruzadas que ocorrem a partir do estado $^4F_{3/2}$	138
6.3. Discussões.....	141
6.3.1. Parâmetros espectroscópicos dos vidros dopados com íons Nd^{3+}	141
6.3.2. Contribuição dos mecanismos de transferência de energia para a redução da população no estado $^4F_{3/2}$	143
6.4. Conclusões.....	145
6.5. Referências bibliográficas	146
7. Conclusões	149
Apêndice – Trabalhos publicados e submetidos	151

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Diagrama de níveis de energia de alguns íons terras raras $3+$ e as emissões laser reportadas. As emissões exibidas estão em unidades de μm2
- Figura 1.2. Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} . A interação coulombiana (H_{COUL}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e perturbação provocada pelo campo cristalino (H_{CF}) são representadas. Nesta figura também é mostrado a sobreposição espectral característica da emissão da lâmpada *flash* e a absorção do Nd^{3+} em uma matriz fosfato. Em adição, a região de atuação do laser de diodo também é exibida.....4
- Figura 1.3. Esquema dos mecanismos de perda não radiativa a partir do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do íon Nd^{3+} . RC: relaxação cruzada; $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{OH}$: transferência de energia a partir dos íons Nd^{3+} para grupos OH; $\text{ME} \rightarrow \text{D}$: transferência de energia a partir dos íons Nd^{3+} para defeitos; (DM): decaimento multifônon.....6
- Figura 1.4. Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} indicando a emissão laser em $1,8\mu\text{m}$ e os processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} 8
- Figura 1.5. Comprimento de penetração da luz na água em função do comprimento de onda. Alguns lasers de estado sólido utilizados em medicina são mostrados com os respectivos comprimentos de onda.....9
- Figura 1.6. Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} e Ho^{3+} indicando a emissão laser em $2,1\mu\text{m}$ e os processos de transferência de energia Tm^{3+} e Ho^{3+} 11
- Figura 2.1. Representação das distâncias relativas associadas ao íon doador e aceitador de energia.....26
- Figura 2.2. Representação da superposição espectral das formas de linha de emissão e absorção.....29
- Figura 2.3. Diagrama hipotético de níveis. Os termos que compõe as equações de taxa estão representados: absorção, transferência de energia (relaxação cruzada, RC), decaimento radiativo e multifônon (setas onduladas).....34
- Figura 2.4. (a) Diagrama geral descrevendo o processo de absorção de radiação e emissão de radiação e fônons; (b) Diagrama parcial de níveis energia do íon Nd^{3+} , os processos de excitação, decaimento radiativo, multifônon e relaxação cruzadas são representadas.....37

Figura 2.5. Esquema de nível geral representando alguns processos de upconversion. (a) AEE; (b) UTE; (c) sensibilização cooperativa; (d) emissão cooperativa.....	38
Figura 3.1. Esquema do equipamento Lambda 900 (Perkin Elmer).....	46
Figura 3.2. Esquema do espectrofotômetro Magna 850 FT-IR (Nicolet).....	47
Figura 3.3. Esquema da montagem utilizada nas medidas de espalhamento Raman. L: laser, M: monocromador.....	48
Figura 3.4. Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência e upconversion. M ₁ : motor de passo, M: monocromador, L: laser, C: chopper.....	49
Figura 3.5. Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempo vida no IV e VIS. M: monocromador, L: laser.....	50
Figura 3.6. Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempo de subida no visível. M: monocromador, L: laser, C: chopper.....	51
Figura 3.7. Diagrama dos feixes de excitação e prova utilizado no experimento de Lente Térmica com feixe duplo na configuração descasada. Z é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, w _{oe} e w _p são os raios nas cinturas dos feixes de excitação e prova, respectivamente.....	52
Figura 3.8. Arranjo experimental da montagem utilizada nas medidas de Lente Térmica.....	54
Figura 3.9. Esquema da montagem utilizada para medidas de absorção de estado excitado e emissão estimulada utilizando a técnica <i>pump-probe</i> com excitação modulada.....	55
Figura 3.10. Representação dos processos envolvidos no experimento de AEE utilizando a técnica <i>pump-probe</i>	55
Figura 4.1. Espectro de transmissão (a) e Raman (b) da amostra CASM não dopada..	60
Figura 4.2. Espectro de absorção do íon Tm ³⁺ no vidro 5Tm (a) CASM-Fe e (b) CASM preparado com material com alta pureza. O detalhe da figura 1(a) mostra a intensidade da absorção (³ H ₆ → ³ F ₄) em função da concentração de íons Tm ³⁺ . Nestes gráficos as transições do íon Tm ³⁺ são indicadas.....	61
Figura 4.3. (a) Espectros de emissão normalizados das amostras 0.5 e 5Tm; (b) Diagrama parcial de níveis do Tm ³⁺ com a representação das emissões observadas sob bombeio ressonante ao nível ³ F _{2,3}	64
Figura 4.4. Intensidades das emissões em (a) 800 e (b) 1800 nm em função da concentração de Tm ₂ O ₃	65

Figura 4.5. Curvas da evolução temporal da luminescência a partir do nível (a) 3H_4 e (b) 3F_4 em função da concentração de íons Tm^{3+}	66
Figura 4.6. Valores de tempo de vida dos níveis (a) 3H_4 e (b) 3F_4 em função da concentração de íons Tm^{3+}	67
Figura 4.7. (a) Curva da evolução temporal do efeito de Lente Térmica em uma amostra 5Tm sob excitação em 790 nm; (b) Valores da difusividade térmica (D) versus a concentração de íons Tm^{3+}	69
Figura 4.8. Espectro upconversion de 340 a 530 nm da amostra 2Tm com excitação em (a) 660 nm e (b) 635 nm.....	71
Figura 4.9. Intensidades das emissões $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ sob excitação em (a) 660 nm e (b) 635 nm em função da concentração de Tm_2O_3	72
Figura 4.10. Espectro upconversion no intervalo entre 430 a 900 nm da amostra 1Tm com excitação em 1090nm.....	72
Figura 4.11. Intensidades normalizadas das emissões (a) $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e (b) $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ nm em função da concentração de Tm_2O_3	73
Figura 4.12. (a) Espectro upconversion de 330 a 460 nm da amostra 1Tm e (b) intensidade da emissão $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ nm em função da concentração de Tm_2O_3 sob excitação com 1090 nm.....	73
Figura 4.13. Taxa de relaxação multifônon em função de ΔE nos vidros CASM, Silicato, Fosfato e Borato.....	77
Figura 4.14. Curva da evolução temporal da luminescência a partir do nível 3H_4 na amostra 0,1Tm juntamente com a curva de decaimento obtida a partir da expressão 4.1.....	78
Figura 4.15. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3H_6, ^3H_4$; (b) Representação do mecanismo de transferência.....	80
Figura 4.16. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^3F_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$; (b) Representação do mecanismo de transferência.....	81
Figura 4.17. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$. A sobreposição foi obtida transladando o espectro de emissão do doador para a região de maior energia do espectro equivalente a 1 fônon ; (b) Representação do mecanismo de transferência.....	81
Figura 4.18. Taxa de transferência de energia a partir do nível 3H_4 em função do quadrado da concentração de Tm_2O_3	83

Figura 4.19. Comparação entre os valores da eficiência quântica versus Tm_2O_3 determinada via teoria de Judd-Ofelt e micro-parâmetros de transferência de energia C_{DA} e C_{DD}	85
Figura 4.20. Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Os processos considerados na formulação das equações de taxa são representados	86
Figura 4.21. Intensidades das emissões em (a) 800 e (b) 1800 nm medidas e calculadas através das equações de taxa em função da concentração de Tm_2O_3	88
Figura 4.22. Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Os processos considerados na formulação das equações de taxa são representados.....	89
Figura 4.23. Fração de energia convertida em calor determinado por espectrometria de lente térmica (φ_{exp}), modelo baseado em equações de taxa (φ_{ET}); modelo (φ_{ET} assumindo $\eta_1=1$) e assumindo (φ_{ET} adotando $\eta_1=0$).....	92
Figura 4.24. Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Os processos radiativos e multifônon são representados.....	93
Figura 4.25. Diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} no vidro CASM obtido a partir do espectro de absorção. Neste diagrama estão representados os comprimentos de onda de excitação em 660 e 635 nm. A transferência de energia por relaxação cruzada (RC) também é representada.....	96
Figura 4.26. Intensidades da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (a) e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (b) medidas e calculadas através das equações de taxa em função da quantidade de dopante.....	98
Figura 4.27. Diagrama de níveis do íon Tm^{3+} : (a) representação dos principais mecanismos envolvidos na geração das emissões upconversion; (b) mecanismos de decaimento via relaxação cruzada a partir do nível 1G_4 e (c) mecanismos de decaimento via relaxação cruzada a partir do nível 1D_2	99
Figura 4.28. Intensidade das emissões upconversion $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ em função da potência de bombeio na amostra 0,5Tm.....	100
Figura 4.29. Intensidades das emissões upconversion 460, 660 e 800 nm em função do tempo para as amostras 0,5Tm e 5Tm.....	100
Figura 4.30. Valores do tempo de vida do nível 3F_4 e tempo de subida do nível 3H_4 versus a quantidade de Tm_2O_3 no vidro CASM.....	101
Figura 4.31. Intensidades medidas e determinadas através das equações de taxa da emissão em (a) 360 e (b) 480 nm em função da concentração.....	103
Figura 5.1. Espectro de absorção da amostra 1,5Ho no intervalo de (a) 300 a 700 e (b) 800 a 2200 nm, a 300 K.....	108

Figura 5.2. Espectro de emissão da amostra 2Ho sob bombeio em 457 nm, a 300 K.....	111
Figura 5.3. Intensidade da emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ($\sim 2,0 \mu\text{m}$) em função da concentração de Ho_2O_3	111
Figura 5.4. (a) Evolução temporal da luminescência ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ na amostra 2Ho; (b) Comportamento do tempo de vida do nível 5I_7 em função da densidade de íons Ho^{3+}	112
Figura 5.5. Espectro de absorção da amostra 2,5Ho:4Tm no intervalo de 700 a 2200 nm.....	113
Figura 5.6. Intensidade das transições ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ (Ho^{3+}) e ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ (Tm^{3+}) versus concentração de Ho_2O_3	113
Figura 5.7. Diagrama parcial de energia dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} no sistema CASM e a representação dos principais mecanismos envolvidos na geração da emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ sob bombeio em 800nm.....	114
Figura 5.8. Espectros de emissão no IV das amostras NHo:4Tm sob excitação em 808 nm, ressonante ao nível 3H_4 do íon Tm^{3+} , a 300 K.....	114
Figura 5.9. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^5I_7, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^5I_8$; (b) Representação do mecanismo de migração de energia.....	116
Figura 5.10. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^5I_8, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^5I_7$; (b) Esquema do mecanismo de transferência TE1.....	116
Figura 5.11. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8$ considerando a aniquilação de 1 fônon; (b) Representação do mecanismo de transferência TE2.....	117
Figura 5.12. Eficiência quântica do nível 5I_7 versus concentração de Ho_2O_3	118
Figura 5.13. Diagrama parcial dos níveis de energia do sistema Tm:Ho indicando a emissão laser em $2,1 \mu\text{m}$ e os processos de transferência de energia Tm^{3+} e Ho^{3+}	119
Figura 6.1. Espectros Raman dos vidros PGIZC e CASM.....	126
Figura 6.2. Espectros de transmissão no IV dos vidros PGIZC e CASM.....	127
Figura 6.3. Espectros de absorção do íon Nd^{3+} nos vidros PGIZC e CASM no intervalo de 300 a 1100 nm.....	128
Figura 6.4. Espectros de absorção do íon Nd^{3+} nos vidros PGIZC e CASM no intervalo de 1450 a 1900 nm.....	129

Figura 6.5. (a) Espectros normalizados de luminescência das amostras PGIZC e CASM ns região entre 800 e 1500 nm; (b) Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} com a representação do bombeio e emissões observadas.....	132
Figura 6.6. (a) Espectros normalizados de emissão dos vidros PGIZC e CASM no intervalo entre 1600 e 2300 nm; (b) Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} com a representação do bombeio e emissões observadas.....	132
Figura 6.7. Valores do tempo de vida em função da densidade de íons Nd^{3+} do nível $^4\text{F}_{3/2}$	133
Figura 6.8. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2}$ no vidro CASM; (b) Representação do mecanismo de transferência.....	135
Figura 6.9. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{15/2}$ considerando a aniquilação de 1 fônon no vidro CASM; (b) Esquema do mecanismo de transferência.....	135
Figura 6.10. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2}$ considerando a criação de 1 fônon no vidro CASM; (b) Esquema do mecanismo de transferência.....	135
Figura 6.11. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2}$ no vidro PGIZC; (b) Representação do mecanismo de transferência.....	136
Figura 6.12. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}, ^4\text{I}_{15/2}$ considerando a aniquilação de 2 fônons no vidro PGIZC; (b) Esquema do mecanismo de transferência.....	136
Figura 6.13. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2}$ considerando a criação de 2 fônons no vidro PGIZC; (b) Esquema do mecanismo de transferência.....	136
Figura 6.14. Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} indicando os processos de relaxação cruzada a partir do estado $^4\text{F}_{3/2}$	139
Figura 6.15. (a) Espectros de $\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$ dos vidros PGIZC e CASM. (b) Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} com a representação dos processos de absorção de estado excitado (AEE) e emissão estimulada (EE).....	139
Figura 6.16. Espectro de σ_{EE} e σ_{AEE} do íon Nd^{3+} no vidro PGIZC.....	140

Figura 6.17. Espectro de σ_{EE} e σ_{AEE} do íon Nd^{3+} no vidro CASM.....	140
Figura 6.18. Eficiência quântica em função da densidade de íons Nd^{3+} no vidro CASM.....	144
Figura 6.19. Eficiência quântica em função da densidade de íons Nd^{3+} no vidro PGIZC.....	144

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Identificação do fabricante e grau de pureza dos compostos utilizados na preparação do primeiro conjunto de amostras dopadas com Tm^{3+}	45
Tabela 3.2	Identificação do fabricante e grau de pureza dos compostos utilizados na preparação do primeiro conjunto de amostras dopadas com Tm^{3+}	45
Tabela 4.1.	Concentrações dos precursores e densidade de íons Tm^{3+} medidas por EDX nas amostras CASM.....	59
Tabela 4.2.	Forças de oscilador experimentais (F_{exp}) e calculadas (F_{cal}) juntamente com os comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições.....	62
Tabela 4.3.	Elementos de matriz utilizados na determinação dos parâmetros Ω_{λ} no sistema CASM-Tm.....	63
Tabela 4.4.	Parâmetros de Judd-Ofelt associado aos íons Tm^{3+} em diferentes matrizes.....	64
Tabela 4.5.	Valores dos tempos de vida do nível 3F_4 do íon Tm^{3+} no conjunto (a) CASM(Fe) e (b) CASM.....	67
Tabela 4.6.	Resultados dos parâmetros vinculados as medidas de lente térmica e valores da eficiência de geração de calor para o bombeio ressonante do nível 3H_4 (790 nm).....	69
Tabela 4.7.	Resultados dos parâmetros vinculados as medidas de lente térmica e eficiência de geração de calor para o bombeio 1090 nm.....	71
Tabela 4.8.	Valores das taxas de transição por dipolo elétrico e dipolo magnético, razões de ramificação, tempos de vida radiativo e experimental no sistema CASM dopado com Tm^{3+}	75
Tabela 4.9.	Micro-parâmetros de transferência de energia entre íons Tm^{3+} no vidro CASM.....	82
Tabela 4.10.	Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia entre Tm^{3+} em matrizes vítreas e cristalinas.....	83
Tabela 4.11.	Valores dos tempos de vida experimentais do nível 3F_4 determinadas por espectrometria de lente térmica (LT) e Judd-Ofelt (JO).....	94
Tabela 5.1.	Concentrações dos precursores e densidade de íons Ho^{3+} nas amostras CASM dopadas com íons Ho^{3+}	107
Tabela 5.2.	Concentrações de Ho_2O_3 nas amostras CASM.....	108
Tabela 5.3.	Forças de oscilador experimental (F_{exp}) e calculada (F_{cal}) juntamente com os comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições.....	109

Tabela 5.4. Parâmetros de Judd-Ofelt associado aos íons Ho^{3+} em diferentes matrizes.....	109
Tabela 5.5. Elementos de matriz utilizados na determinação dos parâmetros Ω_λ no sistema CASM-Ho.....	110
Tabela 5.6. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons Ho^{3+} e Tm^{3+} no sistema vítreo CASM. Nesta notação x indica o numero de fônons considerados.....	117
Tabela 5.7. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons Ho^{3+} e Tm^{3+} em diferentes matrizes.....	120
Tabela 5.8. Razão $C_{DA}^{TE1}/C_{DA}^{TE2}$ em diferentes sistemas hospedeiros dopados com íons Ho^{3+} e Tm^{3+}	120
Tabela 5.9. Valores das eficiências de transferência de energia TE1 e TE2 no vidro CASM.....	121
Tabela 6.1. Densidade (N) de íons Nd^{3+} nos vidros CASM e PGIZC.....	125
Tabela 6.2. Elementos de matriz utilizados na determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt nos sistemas vítreos dopados com íons Nd^{3+}	130
Tabela 6.3. Forças de oscilador experimental (F_{exp}) e calculada (F_{cal}) com os respectivos comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições no sistema CASM-Nd.....	130
Tabela 6.4. Forças de oscilador experimental (F_{exp}) e calculada (F_{cal}) com os respectivos comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições no sistema PGIZC-Nd.....	131
Tabela 6.5. Parâmetros de Judd-Ofelt e rms_{erro} associado aos íons Nd^{3+} nos vidros PGIZC e CASM.....	131
Tabela 6.6. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia ME, RC1 e RC2 entre os íons Nd^{3+} no sistema vítreo PGIZC e CASM.	137
Tabela 6.7. Micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons Nd^{3+} vinculados ao processo de upconversion nos vidros PGIZC e CASM.....	141
Tabela 6.8. Valores dos parâmetros espectroscópicos do íon Nd^{3+} nas amostras PGIZC e CASM.....	142

RESUMO

Neste trabalho apresentamos a investigação espectroscópica do sistema vítreo aluminato de cálcio (CASM) dopado com íons Tm^{3+} e Ho^{3+} . O estudo dos mecanismos não-radiativos que provocam a redução da eficiência quântica do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do íon Nd^{3+} nos vidros CASM e fluoreto (PGIZC) também foi realizado.

Importantes características associadas a emissão em $1,8\mu\text{m}$ foram avaliadas no sistema CASM-Tm: valores de eficiência quântica, eficiência do processo de relaxação cruzada ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$, fração de energia convertida em calor (φ) sob bombeio em 790 nm, etc. Nesse trabalho desenvolvemos um método para determinação da eficiência quântica do nível ${}^3\text{F}_4$ baseado na técnica de lente térmica. Intensas emissões de luz visível foram observadas sob bombeio na região de 640 e 1090 nm e o processo responsável pelas emissões foi identificado. Os resultados obtidos indicam o sistema CASM-Tm como uma interessante matriz para ser utilizada no desenvolvimento de dispositivos lasers e luminescentes atuando na região do infravermelho e visível. Em adição, avaliamos a viabilidade do sistema vítreo CASM dopado com $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ como meio ativo para lasers na região de $2,0\mu\text{m}$ através da determinação dos valores da eficiência quântica, micro-parâmetros de transferência de energia, etc.

A partir do estudo espectroscópico dos vidros CASM e PGIZC dopados com Nd^{3+} verificamos que esses sistemas são excelentes candidatos para meio ativo para laser operando na região de $1,06\mu\text{m}$. Constatamos que a relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ é responsável pela redução da eficiência quântica do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ (regime de baixa intensidade de bombeio). Por sua vez, verificamos que a conversão ascendente de energia por transferência de energia a partir do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ é determinante para a redução da população nesse nível durante a ação laser.

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

ABSTRACT

In this work, we present the spectroscopic investigation of Tm^{3+} and Ho^{3+} -doped calcium aluminate glasses (CASM). The study of the nonradiative energy losses from $^4\text{F}_{3/2}$ level of Nd^{3+} in calcium aluminate and fluoride (PGIZC) glasses was also performed.

Important properties related to the 1,8 μm emission were evaluated in the CASM-Tm: quantum efficiency values, cross relaxation mechanism ($^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$), the fractional thermal loading (φ) under 0,790 μm pumping, etc. In addition, we developed a method based on thermal lens spectrometry to determine the $^3\text{F}_4$ fluorescence quantum efficiency. Intense visible light emissions were observed by pumping around 640 and 1090 nm. The mechanism involved in the upconversion emissions was identified. From these results, we demonstrated that CASM glasses are attractive to be used in the development of diode-pumped solid state lasers and photonic devices operating in the infrared and visible region. In addition, the viability of $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ -doped calcium aluminate glasses as active media for lasers at 2,0 μm was evaluated from fluorescence quantum efficiencies values, energy transfer micro-parameters, etc.

The spectroscopic study of Nd^{3+} -doped CASM e PGIZC glasses indicates these systems as good candidates to laser gain media operating at 1,06 μm . Besides, it was verified that $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2}$ cross relaxation is responsible for decrease of $^4\text{F}_{3/2}$ quantum efficiency (low intensity pumping regime). On the other hand, the upconversion energy transfer from $^4\text{F}_{3/2}$ is important for reduction of the $^4\text{F}_{3/2}$ population during the laser action.

1. Considerações Gerais

1.1. Íons Terras Raras

Os elementos terras-raras compõem a série dos lantanídeos (do lantânio ao lutécio) da tabela periódica juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y). Com exceção dos elementos Sc e Y, as configurações eletrônicas apresentam a configuração do gás nobre xenônio (Xe) seguido do preenchimento progressivo da camada 4f. Os lantanídeos geralmente apresentam estado de oxidação 3+, no entanto, alguns elementos podem apresentar estados de oxidação 2+ e 4+ (Eu²⁺, Sm²⁺, Tb⁴⁺, Ce⁴⁺, etc.) [1].

A camada 4f dos íons terras-raras trivalentes é fortemente blindada pelos elétrons nas camadas 5s e 5p. Deste modo, as transições eletrônicas são caracterizadas por linhas estreitas e modificações na composição da matriz hospedeiras provocam pequenas variações nas energias e intensidades das transições. Contudo, diversos estudos apontam vínculos entre a composição da matriz hospedeira e as propriedades espectroscópicas dos íons terras raras [1].

As transições eletrônicas nos íons terras-raras trivalentes ocorrem entre estados da configuração 4f. Tais transições são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico, pois envolvem estados de mesma paridade. No entanto, emissões são observadas, como a intensa emissão do Er³⁺ (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, 550 nm) com $\Delta J = 6$. Esta transição viola a regra de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$. A partir dessas observações, tornou-se necessário o desenvolvimento de uma teoria que justificasse a observação de tais emissões. Em 1962, Judd e Ofelt propuseram que as transições observadas nos íons terras raras estão associadas a misturas de estados da configuração 4f e 5d [2,3]. A partir disso, o

conceito de transição por dipolo elétrico forçado foi introduzido, e as transições observadas podem ser descritas quantitativamente. O desenvolvimento teórico desse modelo é mostrado no capítulo 2.

Os íons terras-raras apresentam um grande número de níveis gerando inúmeras emissões no infravermelho (IV), visível (VIS) e ultravioleta (UV). Tais emissões têm sido utilizadas em aplicações que abrangem desde fósforos para tubos de TV até dispositivos lasers na região do IV e VIS [4,5]. Além disso, novas aplicações como displays planos/3D e dispositivos para chaveamento óptico através do efeito de bi-estabilidade óptica intrínseca têm sido propostos [6-9]. A figura 1.1 exibe os níveis de energia dos íons terras raras e algumas transições utilizadas na fabricação de dispositivos ópticos.

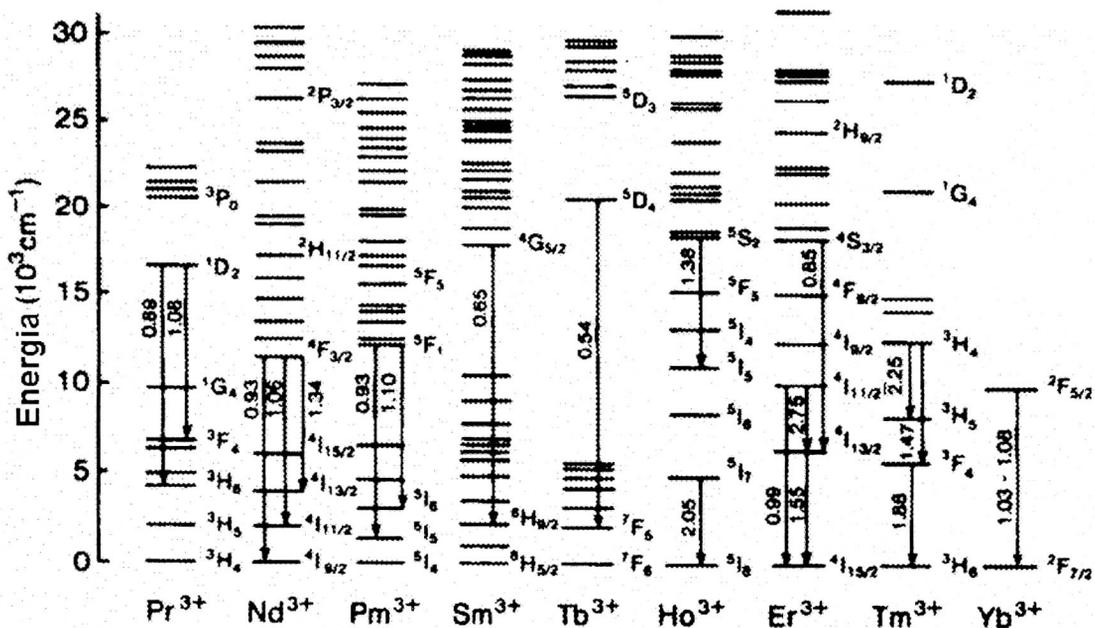


Figura 1.1. Diagrama de níveis de energia de alguns íons terras raras 3+ e as emissões laser reportadas . Os comprimentos de onda das emissões estão em unidades de μm [4].

Matrizes dopadas com íons terras raras apresentam uma grande versatilidade, pois diversas fontes de excitação podem ser utilizadas e diferentes comprimentos de

onda de emissão são obtidos. Por exemplo, o íon Er^{3+} apresenta emissões em 1550 (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 2800 (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) e 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) utilizadas na fabricação de amplificadores ópticos, lasers no infravermelho utilizados em medicina e armazenamento/transmissão de dados, respectivamente [1].

Portanto, inúmeros estudos espectroscópicos com objetivo de desenvolver novos materiais dopados com diferentes íons terras raras, matrizes hospedeiras e condições de bombeio têm sido reportados. A maioria desses trabalhos inclui investigações a respeito da eficiência de fluorescência e bombeio de um determinado nível, dos mecanismos que provocam a diminuição da emissão (decaimento multifônon, transferência de energia, etc), dentre outras.

Nos dois próximos itens são discutidas as características gerais dos íons estudados nesse trabalho (Nd^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+}) e os interesses tecnológicos associados a cada um deles.

1.2. Sistemas dopados com Nd^{3+}

O elemento Nd apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^46s^2$, quando adicionado a uma matriz hospedeira teremos íons Nd^{3+} ($4f^3$). Dentre os íons terras raras, o Nd^{3+} é o mais empregado em dispositivos lasers utilizados em indústrias e pesquisas básicas [4]. Portanto, o número de estudos vinculados a este íon relatados na literatura é significativo quando comparado aos demais íons terras raras. Na Figura 1.2(a) é mostrado o diagrama dos níveis eletrônicos do Nd^{3+} . Nesta mesma figura podem ser observados os desdobramentos da configuração $4f^3$ provocados pela interação coulombiana (H_{COUL}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo cristalino (H_{CF}) [10].

Os íons Nd^{3+} quando excitados produzem emissões na região de 900, 1060, 1350 e 1900 nm provenientes das transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$,

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente. A emissão laser característica ocorre em 1060nm. Na figura 1.2(a) esta emissão é apresentada.

A emissão em 1,06 μm pode ser obtida tanto com bombeio por lâmpada flash como por lasers de diodo, figura 1.2(b). Quando excitado por lâmpada *flash*, o íon Nd^{3+} absorve em diversos comprimentos de onda. Como a diferença de energia entre os níveis é pequena, os íons Nd^{3+} relaxam para o estado metaestável ${}^4F_{3/2}$. Na figura 1.2(b) é mostrada a sobreposição espectral característica da emissão da lâmpada flash e a absorção do Nd^{3+} . Esta forma de bombeio é empregada nos sistemas laser utilizados nas pesquisas sobre fusão nuclear e na maioria dos lasers Nd:YAG disponíveis comercialmente [10].

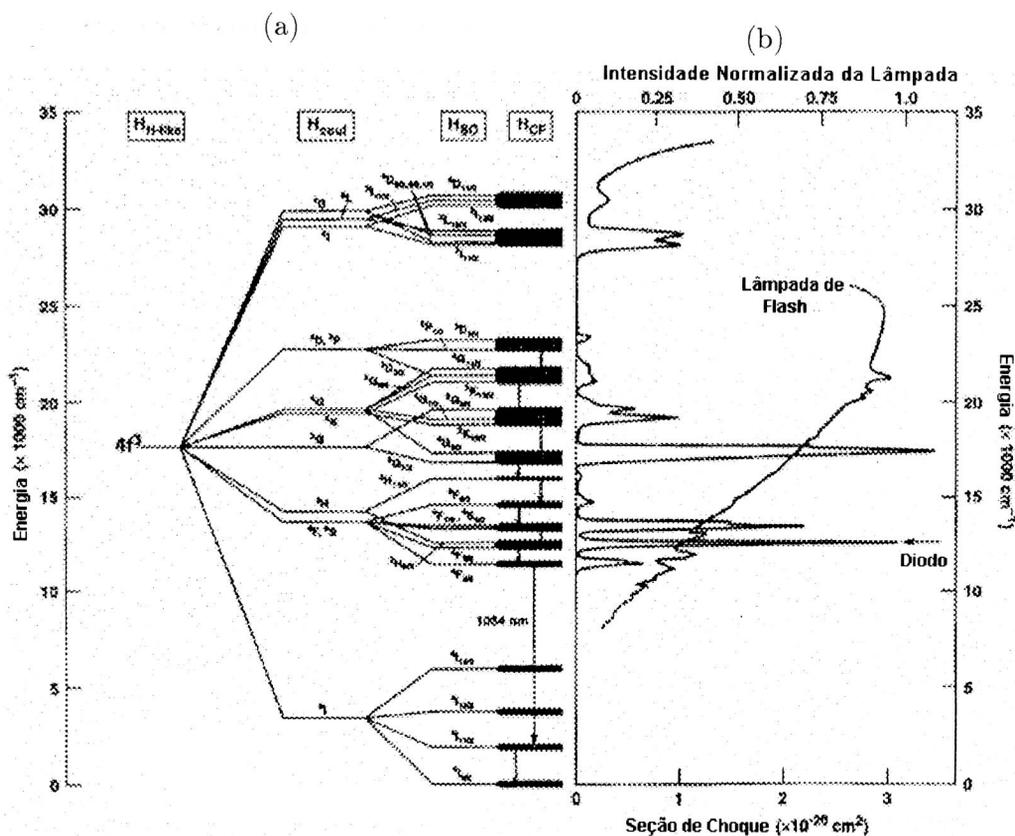


Figura 1.2. Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} . A interação coulombiana (H_{COUL}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e perturbação provocada pelo campo cristalino (H_{CF}) são representadas. Nesta figura também é descrita a sobreposição espectral característica da emissão da lâmpada flash e a absorção do Nd^{3+} em uma matriz vítrea fosfato. A região de atuação do laser de diodo também é exibida.

Nos últimos anos o desenvolvimento de lasers de diodo de alta potência operando na região de 800 nm, região da absorção ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2} + {}^4F_{5/2}$ do Nd^{3+} tem motivado diversas pesquisas. Estas investigações objetivam minimizar o tamanho dos dispositivos, possibilitar a utilização de baterias portáteis, aumentar a eficiência do processo laser e permitir a ação laser no regime contínuo (CW)[10].

A emissão laser a partir de um vidro dopado com íons Nd^{3+} foi relatada pela primeira vez em 1961 [11]. Neste mesmo ano a ação laser em 1,06 μm em uma matriz cristalina foi reportada [12]. A obtenção da ação laser nesse comprimento de onda é relativamente fácil, pois os íons Nd^{3+} se apresentam como um sistema laser de 4 níveis [10]. Embora a ação laser tenha sido verificada em diversas matrizes, estudos que têm como objetivo melhorar, por exemplo, a eficiência da emissão, continuam sendo desenvolvidos. No intuito de melhorar a eficiência da emissão em 1,06 μm investigações a respeito dos mecanismos que provocam a diminuição da população de íons no nível ${}^4F_{3/2}$ têm sido realizadas [13]. Na figura 1.3 são mostrados alguns desses mecanismos.

No processo de relaxação cruzada (RC) um íon Nd^{3+} no nível ${}^4F_{3/2}$ produzirá dois íons no estado ${}^4I_{15/2}$ e/ou ${}^4I_{13/2}$, figura 1.3. A partir desses níveis os íons relaxam para o nível ${}^4I_{9/2}$ produzindo fônons. Outro importante mecanismo é a migração de energia no nível ${}^4F_{3/2}$ (ME) seguida de transferência de energia para impurezas na estrutura (ME \rightarrow D). A supressão da emissão devido à transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow OH$ também precisa ser considerada desde que muitos sistemas dopados são preparados em atmosfera ambiente. Todos os processos citados acima se tornam mais evidentes com o aumento da concentração devido ao aumento da interação entre os íons Nd^{3+} , Nd^{3+} -impurezas e Nd^{3+} -OH. Por sua vez, o processo de decaimento multifônon (DM) provoca diminuição da intensidade de emissão a partir do nível ${}^4F_{3/2}$

desde que o íon excitado ao invés de decair emitindo luz pode relaxar gerando fônons. Este processo não depende da concentração de íons dopante, desde que a adição de dopante não altere as propriedades termo-mecânicas do sistema.

Além dos processos discutidos acima, mecanismos envolvendo transferência de energia e absorções a partir de estados excitados podem ocorrer provocando a diminuição da densidade de íons no estado ${}^4F_{3/2}$ [10]. Estes processos se tornam significativos no regime de alta potência de bombeio, pois a população de íons nos estados excitados se torna significativa.

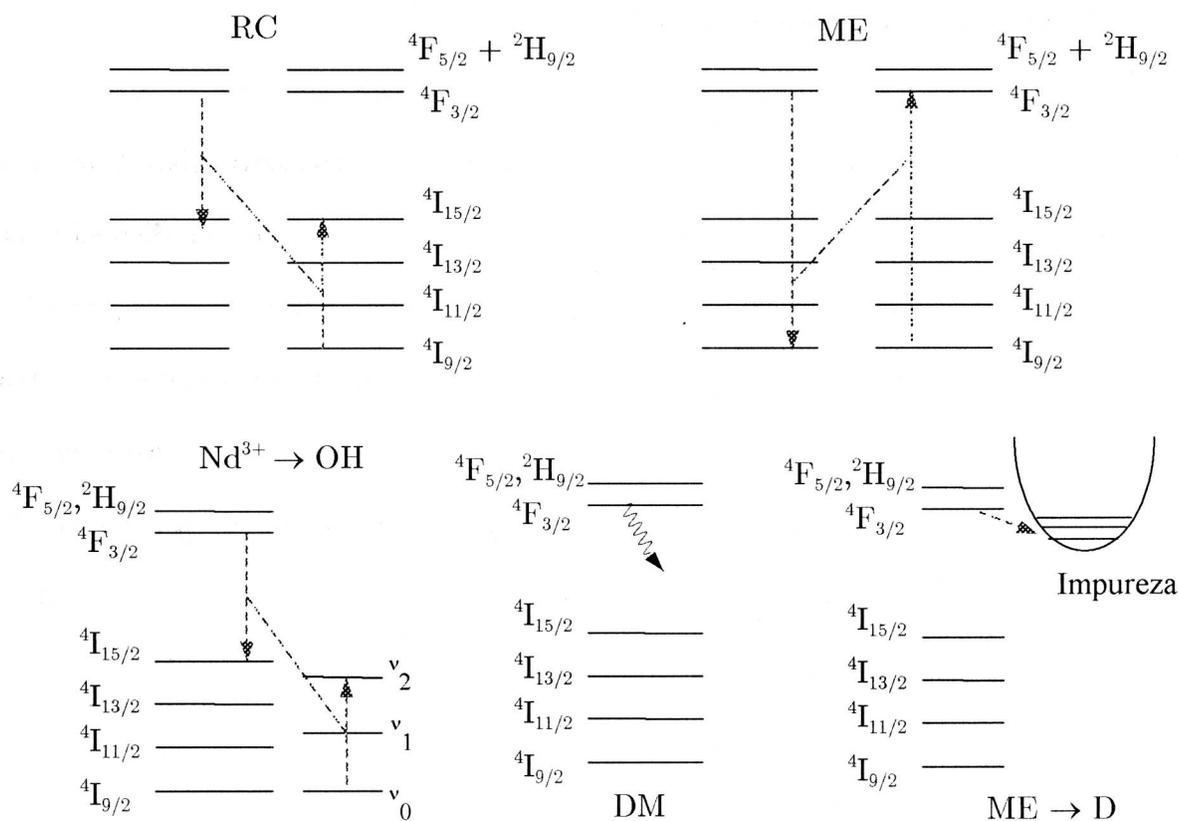


Figura 1.3. Esquema dos mecanismos de perda não radiativa a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} . (RC): relaxação cruzada; (ME) migração de energia; ($\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{OH}$): transferência de energia a partir dos íons Nd^{3+} para grupos OH ; (DM): decaimento multifônon; (ME \rightarrow D): migração de energia entre íons Nd^{3+} seguida de transferência de energia para defeitos;

Neste trabalho apresentamos um estudo espectroscópico detalhado de dois sistemas vítreos dopados com íons Nd^{3+} . Todos os mecanismos de detrimento citados

acima são considerados nessa investigação. Diversas pesquisas expõem que o mecanismo responsável pelo decréscimo da eficiência quântica do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de íons Nd^{3+} é a relaxação cruzada ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$ [14-16]. Neste estudo avaliamos a contribuição do processo de relaxação cruzada ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{13/2}$. Em adição, o comportamento da eficiência quântica de emissão do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} é discutido baseado nos micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons.

1.3. Sistemas dopados com Tm^{3+}

O íon Tm^{3+} apresenta configuração $4f^{12}$ e no estado neutro $[Xe]4f^{13}6s^2$. Sistemas dopados com íons Tm^{3+} têm sido investigados em busca de novos dispositivos lasers com emissões na região IV e VIS [1,17]. O amplo interesse em lasers operando no IV próximo se deve às aplicações em amplificadores ópticos, medicina, dentre outras [18]. Por sua vez, lasers com emissão no VIS podem ser utilizados em armazenamento de dados, leitores ópticos, etc [19]. O diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} é mostrado na figura 1.1. As emissões na região IV e VIS do íon Tm^{3+} são discutidas detalhadamente nos itens 1.3.1 e 1.3.2, respectivamente.

1.3.1. Emissões no Infravermelho

As emissões lasers no IV nos materiais dopados com Tm^{3+} estão localizadas em torno de 1,8, 1,4 e 2,3 μm correspondendo às transições ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$, respectivamente (Figura 1.1). Tais emissões podem ser obtidas através do bombeio com lasers de diodo com emissão na região de 800 nm, ressonante à absorção ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$. Portanto, como no caso do íon Nd^{3+} , dispositivos lasers baseados em

matrizes dopadas com Tm^{3+} têm atraído o interesse dos pesquisadores devido à disponibilidade comercial desses lasers.

As eficiências das emissões no IV dependem drasticamente dos processos de transferência de energia não radiativa ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$, ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$ e ${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$ indicados na figura 1.4 [1,17,18]. Tais mecanismos são denominados por relaxação cruzada (RC), migração de energia entre íons Tm^{3+} (ME1) e (ME2), respectivamente. Além desses processos, perdas por decaimento multifônon e transferência de energia a partir do íon Tm^{3+} para impurezas e/ou grupos OH podem influenciar de modo significativo as intensidades das emissões [1].

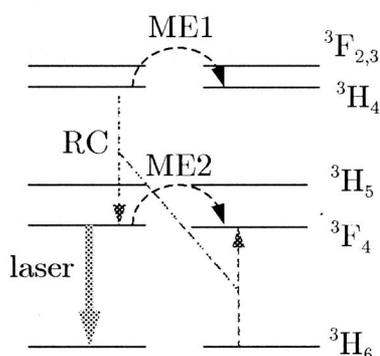


Figura 1.4. Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} indicando a emissão laser (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) em $1,8\mu m$ e os processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} .

As intensidades das emissões na região de $1,4$ (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) e $2,3 \mu m$ (${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$) dependem das taxas de decaimento multifônon e transferência de energia por RC, ME1, TE($Tm^{3+} \rightarrow OH$). Tais mecanismos contribuem para a diminuição da população do nível 3H_4 .

Por sua vez, a emissão na região de $1,8 \mu m$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) é favorecida pela RC desde que um íon no nível 3H_4 produza dois íons no estado 3F_4 , figura 1.4. Um eficiente processo de RC pode melhorar a eficiência de população do nível 3F_4 por um fator 2. O decréscimo da intensidade de emissão a partir do nível 3F_4 está associado

ao processo de migração de energia ME2 seguido de transferência para impureza/OH e relaxação multifônon.

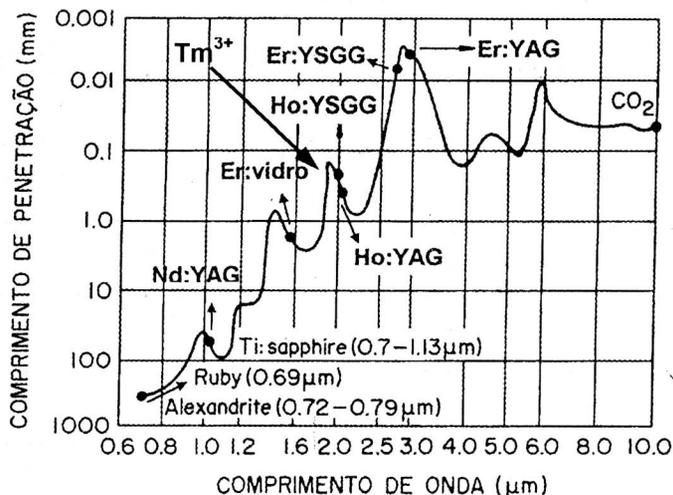


Figura 1.5. Comprimento de penetração da luz na água em função do comprimento de onda. Alguns lasers de estado sólido utilizados em medicina são mostrados com os respectivos comprimentos de onda [20]

A emissão em 1,8 μm tem sido utilizada em dispositivos médicos. Esta emissão apresenta um comprimento de penetração ($l = \alpha^{-1}$, onde α é o coeficiente de absorção) na água de ~ 0,3 mm, ideal para realização de cortes superficiais em tecidos biológicos. A figura 1.5 apresenta a dependência entre o comprimento de penetração na água e o comprimento de onda da luz [20]. Recentemente, a ação laser em 1,9 μm (CW) com potência de emissão de 12W foi observada em fibras de sílica dopadas com Tm^{3+} utilizando com fonte de excitação laser de diodo (790 nm) [21]. Além disso, o espectro “alargado” da emissão ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (~ 300 nm) é interessante para o desenvolvimento de lasers sintonizáveis, como reportado em fibras de sílica dopadas com Tm^{3+} (1,86 até 2,09 μm) [22].

Nesta tese apresentamos a investigação espectroscópica dos vidros aluminato de cálcio dopados com íons Tm^{3+} . Esses estudos incluem, a determinação do efeito dos processos de transferência de energia sobre as intensidades das emissões no IV,

determinação das intensidades a partir do formalismo de equações de taxa, avaliação da fração de energia de excitação que é convertida em calor, dentre outras.

1.3.2. Emissões na região Visível – Conversão ascendente de energia

Lasers compactos com emissões na região do azul e ultravioleta são importantes em aplicações que incluem desde leitores ópticos a dispositivos ópticos para transmissão/armazenamento de informação [5,17,19]. Portanto, dispositivos baseados no processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*) têm sido pesquisados [19]. O mecanismo de *upconversion* se caracteriza pela emissão de fótons, a partir de uma matriz, com energia maior (comprimento de onda menor) do que a utilizada pela fonte de bombeio. Este processo é interessante visto que torna possível a utilização de lasers de diodos como fonte de excitação operando no IV e na região de 670nm [17,19].

Neste sentido, materiais dopados com íons Tm^{3+} são interessantes sistemas, pois, apresentam emissões radiativas em torno de 360 ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$), 450 ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) e 470nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), figura 1.1. Todas essas transições podem ser obtidas a partir do processo *upconversion* usando laser de diodo operando na região do vermelho e IV [19].

Diversos trabalhos relatam a geração de luz visível através do processo *upconversion* em diferentes matrizes hospedeiras e condições de excitação [17]. Entre os vários mecanismos *upconversion* podemos citar: absorção de estado excitado (AEE), *upconversion* por transferência de energia (UTE), emissão cooperativa (EC), etc. A contribuição de cada um desses processos depende do comprimento de onda e intensidade do laser de bombeio, energia de fônon do sistema, etc. Detalhes dos mecanismos envolvidos nos processos de *upconversion* são apresentados no capítulo 2.

Nesse trabalho, estudos associados ao mecanismo *upconversion* no sistema aluminato de cálcio dopado com íons Tm^{3+} foram desenvolvidos empregando diferentes comprimentos de onda de excitação (VIS, IV). Dentre os diversos aspectos abordados podemos citar: identificação dos mecanismos responsáveis pelas emissões *upconversion*, descrição do comportamento das emissões em função da concentração de dopante, etc.

1.4. Sistemas dopados com $Tm^{3+}:Ho^{3+}$

Além da emissão na região de 1,8 μm proveniente dos íons Tm^{3+} , grande atenção tem sido voltada para matrizes dopadas com íons Tm^{3+} e Ho^{3+} ($Tm^{3+}:Ho^{3+}$) [20]. Estes sistemas emitem na região de 2,0 μm a partir dos íons Ho^{3+} . Tal emissão é usada em medicina, pois ocorre numa faixa espectral fortemente absorvida por moléculas de água, figura 1.5 [20].

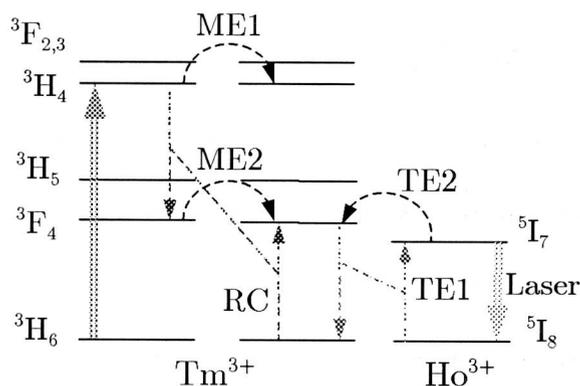


Figura 1.6. Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} e Ho^{3+} indicando a emissão laser em 2,1 μm e os processos de transferência de energia Tm^{3+} e Ho^{3+} .

O íon Ho^{3+} e o elemento Ho apresentam configurações eletrônicas $4f^{10}$ e $4f^{11}6s^2$, respectivamente. Este íon não apresenta uma banda de absorção na região de 0,8 μm , comprimento de onda no qual existem lasers de diodo de alta potência disponíveis

comercialmente. Logo, torna-se útil introduzir no sistema íons Tm^{3+} . Nessa matriz o Tm^{3+} atua como sensibilizador (doador) transferindo a energia absorvida a partir do bombeio em $0,8 \mu\text{m}$ (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) para os íons Ho^{3+} (aceitador) favorecendo a emissão em $2,1 \mu\text{m}$ (${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$), figura 1.6. Este processo pode ser descrito da seguinte maneira: um íon Tm^{3+} no estado ${}^3\text{H}_4$ decai para o estado ${}^3\text{F}_4$ via decaimento multifônon e/ou relaxação cruzada, sendo que a RC converte um íon no estado ${}^3\text{H}_4$ em dois no estado ${}^3\text{F}_4$. Em seguida, o íon Tm^{3+} no nível ${}^3\text{F}_4$ transfere sua energia para o íon Ho^{3+} (TE1). É importante indicar que o íon Ho^{3+} no nível ${}^5\text{I}_7$ pode transferir sua energia para o íon Tm^{3+} (TE2).

A emissão laser CW em $2,0 \mu\text{m}$ foi demonstrada pela primeira vez em 1987 num cristal de $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}$, utilizando como fonte de excitação um laser de diodo em $0,8 \mu\text{m}$ [23]. Inúmeras investigações continuam sendo realizadas. A observação de eficiente ação laser em cristais e fibras de sílica dopadas com $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ foi relatada [24,25].

Como pode ser verificado no diagrama exibido na figura 1.6, o sistema $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ envolve diversos mecanismos de transferência de energia. Nesse trabalho, avaliamos os processos de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$, o comportamento da emissão em $2,0 \mu\text{m}$ em função da concentração de íon Ho^{3+} e Tm^{3+} , dentre outros aspectos relevantes para a caracterização da matriz vítrea aluminato de cálcio dopada com Tm^{3+} e Ho^{3+} .

1.5. Vidros

Vidros dopados com íons terras raras apresentam algumas vantagens quando comparados a sistemas cristalinos tais como: relativa facilidade de preparação,

flexibilidade no ajuste da composição vítrea a fim de se obter as características físicas desejadas, possibilidade de fabricação dos meios ativos com diferentes configurações (barras, placas, etc.), etc. Além disso, meios ativos vítreos dopados com íons terras raras têm sido utilizados no desenvolvimento de lasers de alta potência operando no regime de fentosegundos [26]. As larguras de linhas de absorção e emissão a partir dos íons terras raras são alargadas (diferentes frequências de ressonância) devido à desordem estrutural apresentada pelo vidro favorecendo a operação “multi-modo”.

Diversos sistemas vítreos podem ser utilizados na elaboração de dispositivos lasers. No entanto, o número reduzido de vidros nos quais a ação laser foi observada, como também a quantidade ainda menor de “vidros lasers” disponíveis comercialmente justifica as pesquisas no intuito de estabelecer novas composições vítreas [4]. Embora a ação laser a partir de meios ativos vítreos tenha sido verificada há 42 anos, diversos avanços têm sido alcançados tanto no desenvolvimento de novos vidros quanto na otimização da preparação dos sistemas já conhecidos. Do mesmo modo, diferentes emissões a partir dos íons dopantes e novas técnicas de operação laser têm sido investigadas. A seguir serão expostas algumas informações relacionadas com as matrizes vítreas utilizadas nesse trabalho.

1.5.1. Vidros Fluoretos

Em 1975 ocorreu a descoberta acidental dos vidros fluorozirconados por Michel Poulain et al., despertando o interesse dos grupos de pesquisa por vidros de fluoretos desta classe, denominados vidros de fluoretos de metais pesados (HMFG - *Heavy Metal Fluoride Glasses*) [27]. Estes vidros surgiram como uma excelente alternativa para os vidros baseados em fluoreto de berílio que apresentam alta higroscopicidade e toxicidade do BeF_2 . Estes vidros apresentam uma janela de transparência de 0,25 a 7

μm e energia de fônion (*cut-off*) de aproximadamente 580cm^{-1} . As propriedades ópticas intrínsecas dos vidros HMFG, com sua janela de transmissão a partir do UV até o IV médio, estimulam a exploração de aplicações em fibras ópticas, meio ativos para lasers, etc.

Uma nova composição de vidros fluoretos baseada em fluoreto de chumbo, denominadas fluorindogalatos, tem sido investigada [28,29]. Tais vidros apresentam uma janela de transmissão desde o UV ao IV ($0,25$ a $9\ \mu\text{m}$) e energia de fônion de $520\ \text{cm}^{-1}$. Como no caso dos vidros fluorozirconados, os vidros fluorindogalatos são interessantes, pois apresentam menores taxas de decaimento multifônion do que os vidros óxidos (energia de fônion (*cut-off*) $\sim 1100\ \text{cm}^{-1}$, SiO_2). Estudos espectroscópicos realizados em vidros fluorindogalato dopados com diversos íons terras tais como Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} têm sido reportados [28,29].

1.5.2. Vidros à base de Aluminato de Cálcio

A procura por meios ativos eficientes para lasers no IV e VIS tem sido concentrada em materiais cristalinos dopados com terras raras, tais como, YAG e sistemas vítreos não-óxidos (HMFG). O principal argumento para investir em vidros não-óxidos tem sido a baixa energia de fônion, característica que minimiza as perdas via decaimento multifônion. No entanto, a baixa resistência termomecânica e química de alguns desses vidros têm estimulado a pesquisa por vidros óxidos como hospedeiros para terras raras. Neste sentido, vidros óxidos a base de aluminato de cálcio fundidos a vácuo (CASM) tem sido alvo de inúmeros estudos [30-36]. A emissão em $2,8\ \mu\text{m}$ observada no sistema CASM dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} foi demonstrada[30]. Nesse sistema também foram observadas eficientes emissões em $1,5$ e $0,55\ \mu\text{m}$ que podem ser utilizadas em dispositivos opto-eletrônicos [20]. Recentemente, ação laser em $1,06$

um foi observada nesse vidro dopado com Nd^{3+} [11]. Os vidros CASM apresentam características interessantes, tais como, alta resistência química/mecânica e alta temperatura de transição vítrea (~ 800 °C). A alta condutividade térmica ($\sim 15 \text{ mW/cmK}$) é uma importante vantagem desse material, visto que, permite a dissipação do calor melhorando a performance laser, especialmente quando elevadas potências de excitação são usadas [32]. Tal valor é maior do que o verificado em vidros BK7 e sílica fundida. A energia de fônon desse material ($\sim 850 \text{ cm}^{-1}$) é menor do que os valores observados em vidros silicatos ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) e boratos ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) [1]. Quando comparado com um meio ativo comercial (vidro ED-2) foi observado que as características espectroscópicas são semelhantes [31]. Todas essas características fazem com que o sistema vítreo CASM seja um material promissor como hospedeiro para íons terras raras.

Como discutido nos itens acima, inúmeros trabalhos envolvendo matrizes dopadas com íons Nd^{3+} , Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a eficiências das emissões, tamanho dos dispositivos lasers, etc. A partir disso, investigações que incluem o desenvolvimento de novos materiais hospedeiros e condições de bombeio tornam-se imprescindíveis. Dessa forma esse trabalho tem como objetivo realizar o estudo espectroscópico na região do IV e VIS de um sistema vítreo a base de aluminato de cálcio dopado com Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$. Além disso, estudo dos mecanismos de perda a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ em dois sistemas vítreos dopados com íons Nd^{3+} (fluoreto e aluminato de cálcio) foi realizado.

1.6. Referências Bibliográficas

1. W. J. Miniscalco, in *Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers*, edited by M. J. F. Digonnet (Stanford University Press, Stanford, California, 1993), p. 19-133.
2. B.R. Judd, *Phys. Rev.*, **127** 750 (1962)
3. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37** 511 (1962)
4. M. Weber, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** 208 (1990)
5. W.G. Quirino, “Espectroscopia óptica de vidros tetrafosfatos dopados com Yb^{3+} ”. Tese apresentada no Departamento de Física da UFJF para obtenção do título de mestre em Física, 2003.
6. G.S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor, P.N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **76** 1978 (2001)
7. M. Malinowski, M. Kaczan, R. Piradowckz, Z. Frukacz, J. Sarnecki, *J. Lum.* **29** 94 (2001)
8. M.P. Hehlen, H.U. Güdel, Q. Shu, J. Rai, S. Rai, S.C. Rand, *Phys. Ver. Lett.* **73** 1103 (1994)
9. S. M. Redmond, S. L. Oliveira, S.C. Rand, “Bistable Emission of a Blackbody Radiator”, *Appl. Phys. Lett.* (submetido).
10. J.H. Campbell, T.I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids* **263&264** 318 (2000)
11. E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.* **7** 444 (1961)
12. L.F. Johnson, K. Nassau, *Proc. IRE* **49** 1704 (1961)
13. P.R. Ehrmann, J.H. Campbell, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(5) 1061 (2002)
14. J. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* **8**(7) 1391 (1991)
15. J. Chrysochoos, *J. Chem. Phys.* **61**(11) 4596 (1974)
16. S. A. Brawer, M.J. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **35**(1) 31 (1979)
17. K. Miazato, D.F. de Sousa, A. Delben, J.R. Delben, S.L. de Oliveira, L.A.O. Nunes, *J. Non-Cryst. Solids* **273** 246 (2000)
18. A. S. S. Camargo, S. L. de Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, D. W. Hewak, *J. Phys: Condens. Matter* **14** 9494 (2002)
19. M-F. Joubert, *Opt. Mat.* **11** 181 (1999)
20. D.F. de Sousa, “Espectroscopia óptica de vidros fluoretos e óxidos dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2000.

21. R.A. Hayward, W.A. Clarkson, P.W. Turner, J. Nilsson, A.B. Grudinin, D.C. Hanna, *Electron. Lett.* **36**(8) 711 (2000)
22. W. A. Clarkson, N. P. Barnes, P. W. Turner, J. Nilsson and D. C. Hanna, *Opt. Lett.* **27**, 1989 (2002).
23. T.Y. Fan, G. Huber, R.L.Byer, P. Mitzscherlich, *Opt. Lett.* **12** 678 (1987)
24. V. Sudesh, J.A. Piper, *IEEE J. Quantum Electron.* **36**(7) 879 (2000)
25. C. Ghisler, W. Lüthy, H.P. Weber, *IEEE J. Quantum Electron.* **31**(11) 1877 (1995)
26. C. Hönninger, R. Paschotta, M. Graf, F. Morier-Genoud, G. Zhang, M. Moser, S. Biswal, J. Nees, A. Braun, G.A. Mourou, I. Johannsen, A. Giesen, W. Seeber, U. Keller, *Appl. Phys. B* **69** 3 (1999)
27. M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, *Mater. Res. Bull.* **10** 243 (1975)
28. M. J. Bell, D. F. de Sousa, S. L. de Oliveira, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, *J. Phys: Condens. Matter*, **14** 5651 (23) 2002
29. M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, *J. Appl. Phys.* **87**(12) 8264 (2000)
30. D. F. de Souza, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 908 (1999).
31. D. F. de Souza, L. A. O. Nunes, J. Rohling and M. L. Baesso, *Appl. Phys. B* **77**, 59 (2003) .
32. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama and F. C. G. Gandra, *J. Appl. Phys.* **85**, 8112 (1999).
33. E. Peliçon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. de Sousa, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda, *J. Non-Cryst. Solids* **304** (1-3) 244 (2002)
34. S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3220 (2001).
35. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda and S. Gama, *Phys. Rev. B* **57**, 10545 (1998).
36. S. L. Oliveira, S. M. Lima, T. Catunda, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* **84**(3) 359 (2004)

2. Considerações Teóricas

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os modelos teóricos utilizados na discussão dos resultados (teoria de Judd-Ofelt, transferência de energia, equações de taxa, etc.). O efeito de conversão ascendente de energia (*upconversion*) também é discutido.

2.2 Teoria de Judd-Ofelt

Como exposto anteriormente, a teoria que descreve a intensidade das transições f-f foi proposta por Judd e Ofelt em 1962 [1,2]. A seguir, mostraremos as principais considerações utilizadas no desenvolvimento dessa teoria.

2.2.1. Força de Oscilador por Dipolo Elétrico Forçado.

A força de oscilador F_{DE} de uma transição por dipolo elétrico a partir de um estado $|A\rangle$ para um estado excitado $|B\rangle$ é dada pela equação (2.1).

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc\sigma}{e^2 h} \right] \left| \langle A | \hat{P} | B \rangle \right|^2 \quad (2.1)$$

onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, σ a energia da transição, χ o fator de correção de Lorentz para a refratividade do meio e \hat{P} o operador momento de dipolo elétrico.

O operador \hat{P} pode ser descrito pela equação

$$\hat{P} = -e \sum_i \hat{r}_i = -e \sum_i r_i \left(\hat{C}_q^{(1)} \right)_i \quad (2.2)$$

sendo e a carga do elétron, \hat{r}_i o vetor posição do elétron i . Este vetor pode ser relacionado com os tensores irredutíveis de Racah $\hat{C}_q^{(k)}$, como indicado na equação (2.2). A equação (2.2) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{P} = -e\hat{D}_q^{(1)} \quad (2.3)$$

definindo $\hat{D}_q^{(1)} \equiv \sum_i r_i (\hat{C}_q^{(1)})_i$, sendo $q = 0, \pm 1$. Substituindo na equação (2.1), temos

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] |\langle A | \hat{D}_q^{(1)} | B \rangle|^2 \quad (2.4)$$

De acordo com a equação (2.4) as transições envolvendo somente estados da configuração $4f^N$ são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico por apresentarem a mesma paridade.

No caso dos íons terras raras, para explicar a transição por dipolo elétrico é necessário considerar a mistura da configuração $4f^N$ com outra configuração de paridade oposta. Tal mistura pode ser feita pelos termos ímpares da expansão do campo cristalino. O potencial cristalino pode ser escrito como

$$\hat{V} = \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i^t (\hat{C}_p^{(t)})_i = \sum_{t,p} A_{tp} \hat{D}_p^{(t)} \quad \text{com } t \text{ ímpar} \quad (2.5)$$

os A_{tp} são os parâmetros de campo cristalino.

Considerando o campo cristalino como uma perturbação de primeira ordem, podemos escrever os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ como:

$$|A\rangle = |f^N \psi^{JM}\rangle + \sum_k \frac{\langle f^N \psi''^{JM} | \hat{V} | \psi \rangle | \psi'' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \quad (2.6)$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{\langle f^N \psi'' J' M' | \widehat{V} | \psi' \rangle | \psi'' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} \quad (2.7)$$

Logo, podemos escrever a força da transição por dipolo elétrico entre os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ como:

$$D = \left| e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left[\frac{\langle f^N \psi JM | \widehat{D}_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \widehat{D}_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} + \frac{\langle f^N \psi JM | \widehat{D}_p^{(t)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \widehat{D}_q^{(1)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \right] \right|^2 \quad (2.8)$$

Na teoria de Judd-Ofelt foi assumido que os estados excitados dependem apenas de n e l . Com isso, os termos $E(4f^N J) - E(\psi'')$ e $E(4f^N J') - E(\psi'')$ são substituídos por um denominador de energia média $\Delta E(\psi'')$. Logo, os dois termos do lado direito da equação (2.8) são diferentes somente nos símbolos 3-j obtidos quando tais termos são escritos explicitamente. Além disso, utilizando a relação de simetria dos símbolos 3-j verificamos que estes dois termos são idênticos se λ é par, e são nulos para λ ímpar. Logo, com a introdução da aproximação do denominador de energia média podemos remover os termos com λ ímpar. Por sua vez, os símbolos 6-j restringem λ presentes na expressão (2.8) a valores menores ou iguais a 6. Portanto, podemos reescrever a equação (2.8) da seguinte maneira:

$$D = \left| e \sum_{p,t,\lambda \text{ par}} (-1)^{p+q} A_{tp} [\lambda] \Xi(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^N \psi JM | U_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.9)$$

com

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum (-1)^{f+l} [f][l] \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \langle l \| C^{(t)} \| f \rangle \langle 4f \| r \| nl \rangle \langle nl \| r^t \| 4f \rangle \Delta E(\psi'')^{-1} \quad (2.10)$$

O elemento de matriz na equação (2.9) pode ser “reduzido”, substituindo a equação resultante na expressão (2.4):

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{h} \right] \left| \sum_{p,t,\lambda_{par}} (-1)^{p+q} A_{tp} [\lambda] \Xi(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & -p-q & M' \end{pmatrix} \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle \right|^2 \quad (2.11)$$

A partir desta equação, podemos escrever finalmente

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \sigma}{3(2J+1)h} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

sendo J o momento angular total do íon no estado fundamental e

$$\Omega_{\lambda} = [\lambda] \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t+1)^{-1} \quad (2.13)$$

Os elementos de matriz da equação (2.12) são praticamente independentes da matriz hospedeira e foram calculados por Carnall para os íons terras raras[3]. Deste modo, a força de oscilador de uma determinada transição depende somente dos parâmetros Ω_{λ} 's.

As regras de seleção para a transição por dipolo elétrico derivadas da teoria de Judd-Ofelt são:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1, \quad \Delta S = 0 \quad \text{e} \quad |\Delta L| \leq 6 \\ |\Delta J| &\leq 6, \quad |\Delta J| = 2,4,6 \quad \text{se} \quad J = 0 \quad \text{ou} \quad J' = 0 \\ \Delta M &= 0 \quad (\text{polarização } \sigma) \end{aligned}$$

A taxa de emissão por dipolo elétrico forçado de uma transição é dada por

$$A_{DE} = \chi \left[\frac{64\pi^4 e^2}{3(2J+1)h} \right] \sigma^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle \right|^2 \quad (2.14)$$

2.2.2. Força de Oscilador por Dipolo Magnético

A força de oscilador para uma transição por dipolo magnético é dada por

$$F_{DM} = \chi_{DM} \left[\frac{8\pi^2 mc\sigma}{hc^2(2J+1)} \right] S_{DM} \quad (2.15)$$

Adotando um procedimento similar ao utilizado para simplificar a expressão da força de oscilador para a transição por dipolo elétrico forçado, temos

$$S_{DM} = \left\langle \left\langle f^N \Psi J \left| \frac{e\hbar}{2mc} (\tilde{L} + g_i \tilde{S}) \right| f^N \Psi' J' \right\rangle \right\rangle^2 \quad (2.16)$$

As regras de seleção para transição via dipolo magnético são:

$$\Delta l = 0, \Delta S = 0, \Delta L = 0 \text{ e } \Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{menos } 0 \leftrightarrow 0)$$

$$\Delta M = 0 \text{ (polarização } \sigma) \text{ e } \Delta M = \pm 1 \text{ (polarização } \pi)$$

A força de oscilador F_{DM} também pode ser calculada através da equação proposta por Carnall, Eq. 2.17.

$$F_{DM} = P' n \quad (2.17)$$

sendo P' uma constante determinada por Carnall associada as transições por dipolo magnético do íon terra rara e n o índice de refração do meio [4]. A equação que descreve a taxa de emissão por dipolo magnético é mostrada abaixo:

$$A_{DM} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{\sigma^3}{(2J+1)} n^3 S_{DM} \quad (2.18)$$

S_{DM} é uma constante que depende da transição eletrônica.

2.2.3. Determinação dos parâmetros Ω_λ 's (Descrição fenomenológica)

A força de oscilador calculada de uma transição é dada por

$$F_{cal} = \chi \frac{2\pi^2 mc\sigma}{3(2J+1)\hbar} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi J \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle \right|^2 + P' n \quad (2.19)$$

Para calcularmos o valor F_{cal} de uma transição é necessário conhecermos os valores de Ω_λ , pois os demais parâmetros da equação 2.19 são tabelados. Entretanto, como pode ser verificado na equação (2.13), a determinação direta dos parâmetros Ω_λ 's não é simples. O procedimento adotado para solucionar este problema é baseado nas forças de oscilador experimentais para cada transição observada, equação (2.20).

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.20)$$

sendo e a carga do elétron, N a densidade de íons por cm^3 , c a velocidade da luz e $\int \alpha(\nu) d\nu$ a área da banda de absorção. A partir disso, um sistema de equações com três incógnitas (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) é solucionado minimizando os respectivos valores das forças de oscilador experimentais e calculadas através de um software que aplica o método dos mínimos quadrados.

Sabendo os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt podemos determinar importantes fatores espectroscópicos, incluindo o tempo de vida radiativo do nível i definido pela equação $\tau_{rad}^i = 1 / \sum_{j'} (A_{DE}^{ij'} + A_{DM}^{ij'})$, o denominador representa as soma das taxas de emissão a partir do nível i para os demais estados eletrônicos j' , onde $E_{j'} < E_i$. A partir do tempo de vida radiativo e experimental (τ_i^{exp}) do nível i

podemos calcular o valor da eficiência quântica de fluorescência através da expressão

$$\eta_i = \tau_i^{\text{exp}} \sum_{j'} (A_{DE}^{ij'} + A_{DM}^{ij'}). \text{ Além disso, a contribuição de cada transição para o}$$

decréscimo da população do nível i pode ser avaliada utilizando o fator denominado

$$\text{razão de ramificação dada por } \beta^i = (A_{DE}^{ij} + A_{DM}^{ij}) / \sum_{j'} (A_{DE}^{ij'} + A_{DM}^{ij'}).$$

2.3. Mecanismos não-radiativos

Neste tópico abordaremos os modelos que descrevem a relaxação multifônon e a transferência de energia entre os íons terras raras.

2.3.1 Decaimento multifônon

A relaxação multifônon é um dos mecanismos que influenciam a população dos estados excitados dos íons terras raras. Inúmeras investigações apontam a dependência exponencial entre a taxa de decaimento multifônon (W_{mp}) e a diferença de energia entre os estados envolvidos na relaxação (gap). No modelo proposto por Reiseberg e colaboradores a taxa de decaimento multifônon é descrita pela lei exponencial dada por

$$W_{mp} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.21)$$

As constantes C e α dependem da matriz hospedeira [5]. ΔE é a diferença de energia entre os níveis envolvidos. Esta descrição considera somente os fônons que apresentam alta energia na relaxação (*cut-off*), pois garantem a conservação de energia envolvendo o menor número possível de fônons.

A taxa de decaimento multifônon a partir de um determinado nível pode ser obtida através da expressão $W_{mp} = (1/\tau - 1/\tau_{rad})$, sendo $\tau_{rad} = 1/W_{rad}$ o tempo de

vida radiativo e $\tau = 1/(W_{rad} + W_{mp})$ o tempo de vida experimental em uma amostra com baixa concentração de íons terras raras. Logo, os parâmetros C e α podem ser obtidos a partir do ajuste de W_{mp} em função de ΔE utilizando diferentes íons terras raras.

2.3.2 Transferência de energia não radiativa

Como apresentado no capítulo 1, diversos processos de transferência de energia atuam nos sistemas dopados com íons terras raras. Nesse trabalho estamos interessados nos mecanismos de transferência associados aos íons Nd^{3+} , Tm^{3+} e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$. As teorias utilizadas para descrever quantitativamente tais mecanismos de transferência nesse trabalho são apresentadas a seguir.

2.3.2.a Modelo de Dexter (dipolo-dipolo)

O modelo proposto por Dexter tem sido um dos mais utilizados na determinação das taxas de transferência de energia ressonante entre íons. Este modelo fornece uma descrição quantitativa para taxa de transferência de energia via interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo [6].

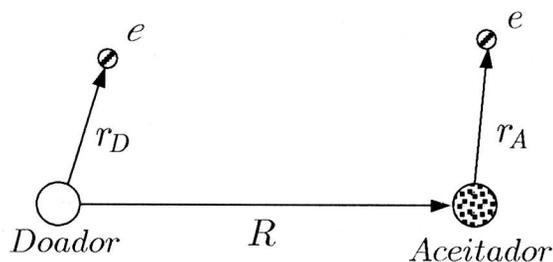


Figura 2.1. Representação das distâncias relativas entre o íon doador e aceitador de energia.

A Hamiltoniana de interação (H_{int}^{DA}) entre os dois íons (doador e aceitador) considerada no modelo é dada pela soma das interações coulombianas entre as distribuições de cargas nos dois íons, então

$$H_{\text{int}}^{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left[\frac{1}{|R + r_A - r_D|} - \frac{1}{|R + r_A|} - \frac{1}{|R + r_D|} + \frac{1}{|R|} \right] \quad (2.22)$$

sendo ε a constante dielétrica do meio. O índice DA indica interação doador-aceitador. Os três últimos termos não contribuem para transferência de energia desde que não acoplam os estados finais e iniciais do íon doador e aceitador (não misturam as funções de onda do íon doador e aceitador). Expandido o primeiro termo em série de potências de R e considerando apenas a contribuição da interação dipolo-dipolo, temos

$$H_{\text{int}}^{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{1}{|R + r_A - r_D|} = \frac{e^2}{\varepsilon R^5} \left[r_D \cdot r_A R^2 - 3(r_D \cdot R)(r_A \cdot R) \right] + \dots \quad (2.23)$$

A taxa de transferência de energia (W_{DA}^{dd}) entre os íons é dada pela Regra de Ouro de Fermi,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_f | H_{\text{int}}^{DA} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (2.24)$$

sendo \hbar a constante de Planck dividida por 2π , e $\rho(E_f)$ a densidade de estados finais. ϕ_f e ϕ_i são as funções de onda do doador e aceitador no estado inicial e final, com energias $E_{D,A}$ e $E'_{D,A}$, respectivamente.

Considerando a média sobre todos os estados finais e orientações de R na equação (2.24) temos

$$W_{DA}^{dd} = \frac{4\pi e^4}{3\hbar\epsilon^2 R^6} \int d\Delta E \left\{ \int dE_A \left[\left| \langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A + \Delta E) W_A(E_A) \right] \cdot \right. \\ \left. \int dE'_D \left[\left| \langle E'_D - \Delta E | r_D | E'_D \rangle \right|^2 \rho(E'_D - \Delta E) W_D(E'_D) \right] \right\} \quad (2.25)$$

$W_A(E_A)$ e $W_D(E'_D)$ são as distribuições de probabilidade normalizadas. Na equação (2.25) podem ser observados termos proporcionais às probabilidades de emissão com energia ΔE pelo íon doador e absorção de um fóton com energia ΔE pelo íon aceitador,

$$P_D(E'_D) = \frac{4e^2(\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3} \left| \langle E'_D - \Delta E | r_D | E'_D \rangle \right|^2 \rho(E'_D - \Delta E)$$

$$P_A(E_A) = \frac{4\pi^2 e^2 (\Delta E)}{3\hbar c} \left| \langle E_A - \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A - \Delta E)$$

Funções forma de linha de emissão e absorção podem ser definidas a partir da taxa de emissão radiativa A_D^{rad} ($\int A(\Delta E) d\Delta E = A_{RAD}$, $\int f_D(\Delta E) d\Delta E = 1$) e seção de choque de absorção ($\sigma(\Delta E) = Q_A F_A(\Delta E)$, $\int F_A(\Delta E) d\Delta E = 1$) [6],

$$f_D(\Delta E) = A_{RAD}^{-1} \int dE'_D W_D(E'_D) P_D(E'_D) \quad (2.26)$$

$$F_A(\Delta E) = \frac{1}{Q_A} \int dE_A W_A(E_A) P_A(E_A) \quad (2.27)$$

A_D^{rad} é a taxa de emissão radiativa do doador na ausência do aceitador e Q_A é a seção de choque de absorção do aceitador,

Considerando tais funções forma de linha, a taxa de transferência de energia ressonante via interação dipolo-dipolo (W_{DA}^{dd}) pode ser definida como:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^4 Q_A A_D^{rad}}{4\pi n^4 R^6} \int \frac{f_D \cdot F_A}{E^4} d\Delta E \quad (2.28)$$

na qual os índices subscritos DA indicam transferência de energia doador-aceitador (doador-doador) e o sobrescrito dd indica interação dipolo-dipolo. Quando a transferência de energia envolve migração de energia, esse processo é representado pelo subscrito DD (doador-doador). O parâmetro $R = [3/(4\pi N)]^{1/3}$ é a distância média entre os íons e n é o índice de refração. A integral da equação 2.28 é a integral de superposição entre as formas de linha de emissão do íon aceitador e absorção do íon aceitador, figura 2.2.

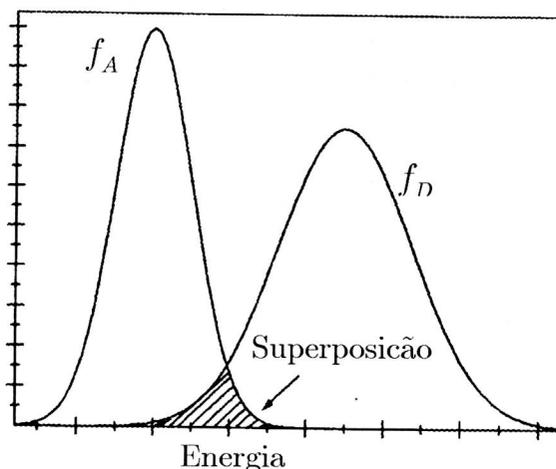


Figura 2.2. Representação da superposição espectral das formas de linha de emissão do doador e absorção do aceitador.

A expressão (2.28) pode ser reescrita em termos da seção de choque de emissão

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_D \cdot F_A}{E^2} d\Delta E \quad (2.29)$$

Os micro-parâmetros de transferência de energia $C_{DA(DD)}$ são muito utilizados na caracterização da interação doador-aceitador (doador-doador) nos trabalhos expostos na literatura. Tais constantes são definidas por

$$C_{DA(DD)}^{dd} = W_{DA(DD)}^{dd} R^6 = \frac{3\hbar c^4 Q_A A_D^{rad}}{4\pi n^4} \int \frac{f_D \cdot F_A}{E^4} d\Delta E \quad (2.30)$$

As equações expostas acima são validas no caso de transferência de energia ressonante. No entanto, mesmo que não haja superposição entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador, existe a possibilidade de ocorrer a transferência de energia. Isto porque, fônons da rede podem ser criados ou aniquilados para compensar a diferença de energia.

Em 1970, Miyakawa e Dexter desenvolveram um formalismo para ser utilizado no cálculo dos micro-parâmetros de transferência de energia em condições de não ressonância [7]. A expressão proposta por eles foi modificada por Tarelho e colaboradores [8]. Neste trabalho, o processo de transferência de energia Stokes e anti-Stokes são descritos pelas equações (2.31) e (2.32), respectivamente.

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{int}}^{DA}|^2 \sum_{N_f} \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^+ P_{(k)}^- P_{(k)}^+ \int \sigma_D(\lambda_{N_f}) \sigma_A(\lambda_f) d\lambda \quad (2.31)$$

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{int}}^{DA}|^2 \sum_{N_f} \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_{(k)}^+ P_{(k)}^- \int \sigma_D(\lambda_{N_f}) \sigma_A(\lambda_f) d\lambda \quad (2.32)$$

na qual k é o número de fônons aniquilados pelo aceitador, $N_f - k$ é o número de fônons criados pelo doador, $\int \sigma_D(\lambda_f) \sigma_A(\lambda_f) d\lambda$ é a integral de superposição obtida transladando o espectro de emissão do doador de N_f fônons. Os fatores de criação e aniquilação de fônons são dados por:

$$P_{N_f}^+ \cong \exp[-(2\bar{n} + 1)S_0] \frac{S_0^{N_f-k}}{(N_f - k)!} (\bar{n} + 1)^{N_f-k} \quad (2.33)$$

$$P_{N_f}^- \cong \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^k}{k!} (\bar{n})^k \quad (2.34)$$

sendo S_0 o fator de Huang-Rhys e \bar{n} o número de ocupação de fônons.

2.3.2.b Modelo de Kushida (interação multipolar)

A transferência de energia não radiativa entre íons terras raras também pode ser avaliada através do modelo proposto por T. Kushida [9]. Neste caso, a Hamiltoniana de interação entre o íon doador e o aceitador é escrita em termos dos parâmetros de Judd-Ofelt. Este modelo também permite calcular as taxas de transferência de energia para interações dipolo-dipolo (dd), dipolo-quadrupolo (dq) e quadrupolo-quadrupolo (qq).

A Hamiltoniana (H_{int}^{DA}) de interação entre os íons é mostrada abaixo:

$$H_{\text{int}}^{DA} = \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \sum_{k_1, k_2, q_1, q_2} \frac{e^2}{R^{k_1+k_2+1}} C_{q_1, q_2}^{k_1, k_2} D_{q_1}^{k_1}(A) D_{q_2}^{k_2}(B) \quad (2.35)$$

com

$$D_q^k = \sum_i r_i^k C_q^k(\theta_i, \varphi_i) = \sum_i r_i^k \left[\left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \right] \quad (2.36)$$

sendo $Y_q^k(\theta_i, \varphi_i)$ a função harmônico esférico, $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ as coordenadas polares do i -ésimo elétron do íon, R a distância entre os dois íons e $C_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}(\theta, \phi)$ um fator numérico que depende do sistema de orientação do eixo de coordenadas. Considerando o caso de transferência de energia ressonante entre os íons A e B, com estados iniciais e finais descritos por a, b e a', b' , respectivamente, podemos escrever

$$W_{DA} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{ii' jj'} \left| \langle ab | H_{\text{int}}^{DA} | a' b' \rangle \right|^2 \int g_{aa'}(E) g_{bb'}(E) dE \quad (2.37)$$

sendo $g(E)$ a função forma de linha normalizada das transições $a_i \rightarrow a'_i$ e $b_j \rightarrow b'_j$.

$J_A(J_D)$ é o momento angular total do íon aceitador (doador) no estado de partida.

Considerando os componentes $(2J+1)$ dos estados envolvidos, obtemos

$$W_{DA} = \frac{1}{(2J_A + 1)(2J_D + 1)} \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{i'j'} \left| \langle a_i b_j | H_{\text{int}}^{DA} | a'_{i'} b'_{j'} \rangle \right|^2 S \quad (2.38)$$

na qual S é a integral da superposição dos espectros de emissão e absorção radiativa das transições em questão, figura 2.2.

Utilizando as equações (2.35) a (2.38) e as considerações assumidas por Judd-Ofelt a respeito das transições inter-configuracionais 4f podemos escrever a taxa de transferência de energia via interação dd , dq e qq .

$$W_{DA}^{dd} = \frac{C_{DA}^{dd}}{R^6} = \left(\frac{2}{3} \right) \frac{1}{R^6} \frac{2\pi e^4}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D \| U^{(\lambda)} \| J_D \rangle^2 \right] \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{A\lambda} \langle J_A \| U^{(\lambda)} \| J_A \rangle^2 \right] S \quad (2.39)$$

$$W_{DA}^{dq} = \frac{C_{DA}^{dq}}{R^8} = \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \frac{1}{R^8} \langle f \| C^2 \| f \rangle \langle J_A \| U^{(\lambda)} \| J_A \rangle \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D \| U^{(\lambda)} \| J_D \rangle^2 \right] S \quad (2.40)$$

$$W_{DA}^{qq} = \frac{C_{DA}^{qq}}{R^{10}} = \left(\frac{14}{5} \right) \frac{1}{R^{10}} \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2 \langle 4f | r_D^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \langle f \| C^2 \| f \rangle^4 \langle J_A \| U^{(\lambda)} \| J_A \rangle^2 \langle J_D \| U^{(\lambda)} \| J_D \rangle^2 S \quad (2.41)$$

sendo $\Omega_{A\lambda}(\Omega_{D\lambda})$ os parâmetros de Judd-Ofelt associados ao íon aceitador(doador),

$\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$ os elementos de matriz reduzidos das transições envolvidas, $\langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle$ a

integral radial do íon aceitador, $\langle f | C^2 | f \rangle = -7 \begin{pmatrix} 3 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{1,87}$ e S a integral de

superposição entre o espectro de emissão do doador e absorção do aceitador. Se o processo de transferência de energia em estudo for não ressonante, o formalismo elaborado por Miyakawa, Dexter e Tarelho deve ser utilizado para determinar o valor da integral de sobreposição S .

2.3.2.c Modelo de Transferência de energia via Decaimento da Luminescência

A transferência de energia entre íons doadores e aceitadores também pode ser avaliada através do decaimento temporal da luminescência a partir do íon doador. Yokota e Tanimoto desenvolveram um modelo considerando a transferência de energia como um processo de difusão [10]. A equação de difusão utilizada é mostrada abaixo

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = K_D \nabla^2 \phi(r, t) - \sum C_{DA} |r - r_n|^{-6} \phi(r, t) - \frac{1}{\tau_0} \phi(r, t) \quad (2.42)$$

sendo $\phi(r, t)$ a densidade de íons doadores no estado excitado, $K_D = 3,37\pi^{4/3} C_{DD}$ a constante de difusão, τ_0 o tempo de vida intrínseco do doador e $C_{DA} |r - r_n|^{-6}$ a taxa de transferência de energia via mecanismo dipolo-dipolo. A partir dessa expressão, Yokota e Tanimoto determinaram a expressão para a evolução temporal da população de estado excitado dos íons doadores, dada por

$$n_D(t) = n_D(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left[\frac{1 + 10,87x + 15,5x^2}{1 + 8,743x}\right]^{3/4}\right) \quad (2.43)$$

com $x = K_D C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$. Esta expressão engloba as taxas de transferência de energia a partir do doador excitado para o aceitador (transferência direta) e migração de energia. Tais mecanismos acontecem em escalas de tempo diferentes. Considerando, os limites nos quais a transferência direta e a migração ocorre, ou seja, $t \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$, obtemos

$$n_D(t) = n_D(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} + \gamma \sqrt{t}\right) \text{ com } \gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} \sqrt{C_{DA}^{dd}} N_A \quad (2.44)$$

$$n_D(t) = n_D(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} + \bar{W}t\right) \quad \text{com } \bar{W} = \pi\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \sqrt{C_{DD}^{dd} C_{DA}^{dd}} N_A N_D \quad (2.45)$$

aonde N_A e N_D são as densidades de íons aceitadores e doadores, respectivamente. C_{DA}^{dd} e C_{DD}^{dd} são os micro-parâmetros de transferência de energia doador-aceitador (transferência direta) e doador-doador (migração) via interação dipolo-dipolo. Os parâmetros γ e \bar{W} descrevem a transferência de energia sem prévia migração (transferência direta) e migração de energia entre os íons envolvidos na interação, por exemplo, a relaxação cruzada (RC) e migração de energia (ME) relacionada aos íons Nd^{3+} (Figura 1.3), respectivamente.

Podemos escrever uma expressão simplificada que descreve o decaimento temporal da luminescência a partir dos íons doadores da seguinte forma,

$$I(t) = I(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \gamma\sqrt{t} - \bar{W}t\right] \quad (2.46)$$

sendo $\tau_0 = 1/(W_{rad} + W_{mp})$ o inverso da soma da taxa de decaimento radiativo e multifônon a partir do nível emissor. A expressão 2.46 pode ser utilizada na determinação dos valores dos micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons terras raras, logo, este modelo surge como uma alternativa para a determinação destes parâmetros.

Avaliando a equação 2.46 constatamos que a evolução temporal da luminescência apresentará uma dependência exponencial quando a migração de energia entre os íons for o processo de transferência dominante. Por sua vez, um comportamento não exponencial será observado se a transferência direta estiver envolvida no decaimento.

2.4. Equações de Taxa

Um sistema de equações de taxa descreve, de uma forma macroscópica, a evolução temporal das populações dos níveis de energia de um determinado íon. A fim de mostrar como é elaborado um sistema de equações de taxa, na figura 2.3 apresentamos um diagrama hipotético de energia no qual são representados os seguintes mecanismos: absorção de estado fundamental e excitado, decaimentos radiativos e multifônon, transferência de energia por relaxação cruzada.

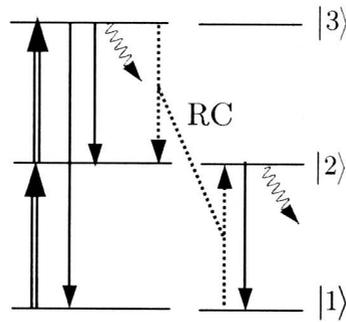


Figura 2.3. Diagrama hipotético de níveis. Os termos que compõem as equações de taxa estão representados: absorção, transferência de energia (relaxação cruzada, RC), decaimento radiativo e multifônon (setas onduladas).

Analisando este diagrama, podemos escrever o seguinte sistema de equações de taxa:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -R_{12}n_1 + W_{31}^{rad}n_3 + (W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp})n_2 - Sn_1n_3 \\ \frac{dn_2}{dt} &= +R_{12}n_1 - R_{23}n_2 + 2Sn_1n_3 + (W_{32}^{rad} + W_{32}^{mp})n_3 - (W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp})n_2 \\ \frac{dn_3}{dt} &= +R_{23}n_2 - Sn_1n_3 - (W_{32}^{rad} + W_{32}^{mp} + W_{31}^{rad})n_3 \end{aligned} \quad (2.47)$$

sendo n_1 , n_2 e n_3 a densidade de população dos níveis $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$, respectivamente. W_{ij}^{rad} a probabilidade de transição radiativa a partir do nível i para o nível j , S o macro-parâmetro de transferência de energia, $R = \sigma I/h\nu$ é a taxa de bombeio (σ é a seção de choque de absorção na energia de bombeio $h\nu$ e I a

intensidade do bombeio) e W_{ij}^{mp} a taxa de decaimento multifônon. As taxas radiativas são obtidas a partir do uso da teoria de Judd-Ofelt. Por sua vez, as taxas de relaxação multifônon podem ser determinadas através do procedimento discutido no item 2.3.1.

Logo, por meio da modelagem adequada do sistema em estudo, podemos obter importantes informações tais como taxas de transferência de energia, seções de choque de absorção, dentre outros. Esses fatores são determinados através dos ajustes das curvas de evolução temporal das populações experimentais e teóricas (modelo). Tais equações também podem ser utilizadas na determinação das intensidades das emissões no regime estacionário. É importante apontar que, na elaboração do sistema de equações normalmente são feitas algumas considerações com o objetivo de minimizar o número de parâmetros envolvidos nos processos.

2.5. Determinação experimental da eficiência quântica de fluorescência através de espectroscopia foto-térmica.

A eficiência quântica absoluta de luminescência (η) é um dos parâmetros mais relevantes na descrição de sólidos dopados com íons terras-raras [11,12]. Entretanto, esta quantidade é determinada normalmente pela comparação entre os valores dos tempos de vida experimental e radiativo (teoria de Judd-Ofelt) do nível em estudo. Contudo, diversos métodos experimentais baseados em espectroscopia foto-térmica (fotoacústica, lente térmica, etc.) têm sido sugeridos visto que a eficiência de geração de calor (φ) e radiação (η) são complementares [11-21].

Para ilustrarmos, a figura 2.4(a) mostra um diagrama de níveis hipotético juntamente com as transições que ocorrem neste sistema. Avaliando os processos

envolvidos podemos determinar o valor de η do nível $|3\rangle$. Analisando este diagrama, considerando a conservação de energia e a ocorrência de uma única emissão radiativa ($|3\rangle \rightarrow |2\rangle$), podemos escrever a relação entre φ e η como

$$\varphi = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{em}} \right) \quad (2.48)$$

onde λ_{em} e λ_{exc} são os comprimentos de onda da emissão $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ e bombeio do sistema, respectivamente. A razão $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ considera a geração de calor provocada pelas transições $|4\rangle \rightarrow |3\rangle$ e $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$

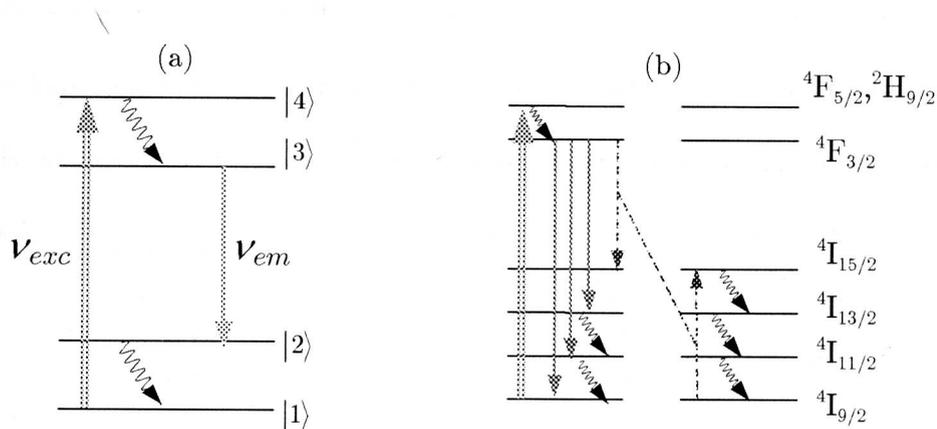


Figura 2.4. (a) Diagrama geral descrevendo o processo de absorção de radiação e emissão de radiação e fônons; (b) Diagrama parcial de níveis energia do íon Nd^{3+} . Os processos de excitação, decaimento radiativo, multifônon (setas onduladas) e relaxação cruzada são representados.

No caso do íon Nd^{3+} (Figura 2.4(b)), para o qual diversos métodos de determinação de η do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ tem sido propostos, a expressão que relaciona φ e η é similar à equação 2.48. No entanto, neste íon ocorrem diversas emissões a partir do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$, logo, é necessário considerar um comprimento de onda de emissão médio definido por $\langle \lambda_{em} \rangle = \sum_i \lambda_i \beta_i$ (λ_i é o comprimento de onda e β_i a razão de

ramificação das emissões a partir do nível ${}^4F_{3/2}$). Portanto, sabendo o valor de φ , λ 's e β 's podemos determinar o valor de η do nível ${}^4F_{3/2}$. Nos últimos anos uma técnica que tem sido bastante aplicada na determinação de φ é a espectrometria de lente térmica, seção 3.7.

2.6. Conversão ascendente de energia (*upconversion*)

Como discutido na seção 1.3.2, diferentes mecanismos podem produzir população em um estado excitado com energia maior do que a energia dos fótons utilizados no bombeio. Tais mecanismos são denominados processos *upconversion* [22]. Estes mecanismos têm sido utilizados no desenvolvimento de detectores de fótons no IV, sensores de temperatura, displays 3D, laser na região azul e UV [22,23]. Tais estudos são motivados pela disponibilidade comercial de lasers de diodo de alta potência atuando na região do IV e 670 nm. Logo, dispositivos compactos e mais acessíveis economicamente podem ser construídos [24,25].

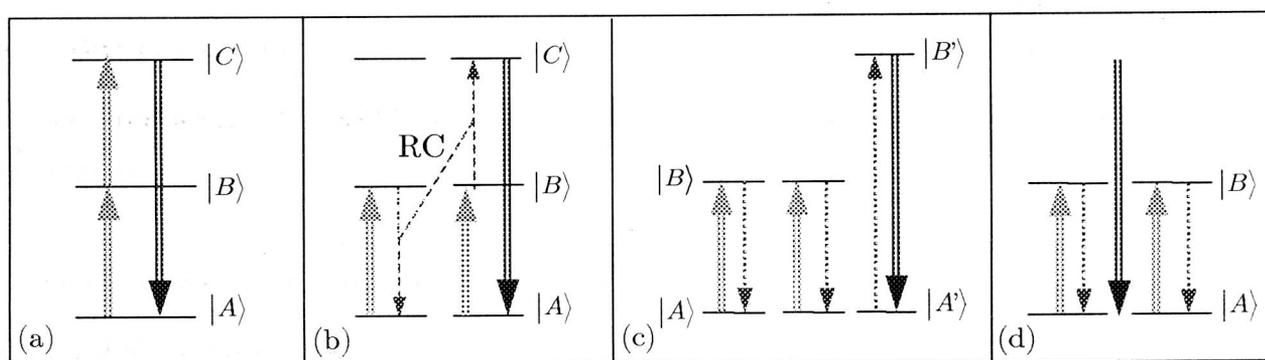


Figura 2.5. Esquema representando alguns processos de upconversion. (a) AEE; (b) UTE; (c) sensibilização cooperativa; (d) emissão cooperativa.

Nesta direção íons terras raras são interessantes dopantes, pois, apresentam níveis intermediários que podem ser excitados através de lasers de diodo. Além disso, os níveis eletrônicos apresentam longos tempos de vida (metaestáveis) devido à

blindagem sofrida pelos elétrons da camada 4f [22]. Emissões upconversion no verde, azul e vermelho têm sido alcançadas a partir de íons como Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} em diferentes matrizes hospedeiras [22,25]. A fim de aumentar a eficiência de tais processos alguns estudos utilizam o íon itérbio (Yb^{3+}) como co-dopante. Este íon pode atuar como doador de energia pois este apresenta alta seção de choque de absorção na região do IR e um eficiente processo de TE para o outro íon terra rara [22].

Entre os vários mecanismos upconversion podemos citar: absorção de estado excitado (AEE), upconversion por transferência de energia (UTE), sensibilização (SC) e emissão cooperativa (EC), figura 2.5. A contribuição de cada um desses processos depende do comprimento de onda de bombeio, intensidade do laser, energia de fônon do sistema, etc.

No processo AEE, o íon no estado fundamental $|A\rangle$ é promovido para um estado intermediário $|B\rangle$ pela absorção de um fóton com energia ressonante a diferença de energia entre os dois estados. A partir do estado intermediário, um outro fóton pode ser absorvido “levando” o íon para um estado $|C\rangle$ de maior energia do que o intermediário. O mecanismo UTE é baseado na transferência de energia entre dois ou mais íons que se encontram em um estado intermediário $|B\rangle$, resultando em um íon promovido para um estado de maior energia $|C\rangle$.

Por sua vez, a sensibilização cooperativa (SC) está associada à transferência de energia a partir de dois íons no estado $|B\rangle$ para um íon diferente, promovendo-o para o estado $|B'\rangle$. A emissão cooperativa é um processo no qual dois íons no estado excitado $|B\rangle$ decaem simultaneamente para o estado fundamental $|A\rangle$ gerando um fóton com o dobro da energia da transição $|B\rangle \rightarrow |A\rangle$. Este processo ocorre a partir da

interação Coulombiana entre os íons e apresenta uma forte dependência com a distância interiônica.

É importante apontar que, em alguns materiais e dependendo das condições de bombeio tanto AEE quanto UTE ocorrem simultaneamente. Além disso, em alguns materiais lasers o processo upconversion atua como um mecanismo que provoca a diminuição da população do nível laser (estado excitado). Por exemplo, no caso de materiais lasers baseados em íons Nd^{3+} , alguns processos de upconversion provocam a diminuição da população do nível $^4\text{F}_{3/2}$, seção 6.3.2.

2.7 Referências Bibliográficas

1. B.R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 750 (1962)
2. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37 511 (1962)
3. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49 4424 (1968)
4. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49 4412 (1968)
5. L.A. Reiseberg, H.W. Moos, *Phys. Rev.*, 174 429 (1968)
6. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 836 (1953)
7. T. Miyakawa, D.L. Dexter, *Phys. Rev. B* 1 2961 (1970)
8. L.V.G. Tarelho, L. Gomes, I.M. Ranieri, *Phys. Rev. B* 56 14344 (1997)
9. T. Kushida, *J. Phys. Soc. Jpn.* 34 1318 (1973)
10. M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 22 779 (1967)
11. S.M. Lima, “Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras raras”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2003.
12. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda and S. Gama, *Phys. Rev. B* 57, 10545 (1998).
13. S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3220 (2001).
14. R.S. Quimby, W.M. Yen, *Opt. Lett.* 3 (5) 181 (1978)
15. E. Rodríguez, J.O. Tocho, F. Cusso, *Phys. Rev. B* 47 (21) 14049 (1993)
16. R.C. Powell, D.P. Neikirk, D. Sardar, *J. Opt. Soc. Am.* 70 (5) 486 (1980)

17. E. Cantelar, R.E. Di Paolo, J.O. Tocho, F. Cussó, *J. Alloys Compounds* 323-324 351 (2001)
18. D. Jaque, J.A. Muñoz, F. Cussó, J. Garcíá Solé, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 7901 (1998)
19. J. A. Muñoz, J. O. Tocho, F. Cussó, *Appl. Optics* 37 (30) 7096 (1998)
20. F. Cusso, J.A. Muñoz, E. Cantelar, J.O. Tocho, N. Rodrigo, *J. Lumin.* 87-89 620 (2000)
21. E. Pelicon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. de Sousa, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (1-3) 244 (2002)
22. M-F. Joubert, *Opt. Mat.* 11 181 (1999)
23. G.S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor, P.N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* 76 1978 (2001)
24. R. Scheps, *Prog. Quantum Eletron.* 20 271 (1996)
25. K. Miazato, D.F. de Sousa, A. Delben, J.R. Delben, S.L. de Oliveira, L.A.O. Nunes, *J. Non-Cryst. Solids* 273 246 (2000)

Main body of the document containing several paragraphs of extremely faint text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

3. Desenvolvimento Experimental

3.1. Introdução

Neste capítulo apresentamos os procedimentos e montagens experimentais usados na investigação espectroscópica dos vidros fluorindogalato e aluminato de cálcio dopados com íons Nd^{3+} e do sistema vítreo a base de aluminato de cálcio dopado com íons Tm^{3+} , Ho^{3+} e $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

3.2. Preparação das amostras

3.2.1. Vidros Fluorindogalato

Na preparação dos vidros fluorindogalato foram utilizados como precursores os compostos PbF_2 , GaF_2 , InF_3 , ZnF_2 e CaF_2 . A composição vítrea desse sistema é

$\Rightarrow 30 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ GaF}_2 - 15 \text{ InF}_3 - 15 \text{ ZnF}_2 - (20 - x) \text{ CaF}_2 - x \text{ NdF}_3$ (mol %), $x = 0,1; 0,5; 1; 2; 3$ e 5 .

Os sais GaF_2 , InF_3 foram sintetizados separadamente a partir das reações dos óxidos In_2O_3 , Ga_2O_3 com o agente de fluoração NH_4HF , respectivamente. As quantidades adequadas de In_2O_3 , Ga_2O_3 e NH_4HF foram misturadas e colocadas em um cadinho de platina a uma temperatura de 300°C por 3 horas em atmosfera ambiente. Após esse período a temperatura foi elevada para 500°C por mais 2 horas para eliminação dos resíduos (NH_4). No final desse processo os produtos finais (InF_3 , GaF_3) foram levadas para a câmara seca. Os sais (PbF_2 , GaF_2 , InF_3 , ZnF_2 , CaF_2 e NdF_3) foram fundidos em cadinho de platina a 800°C durante 1 hora em câmara

seca. Todos os fundidos foram vertidos em um molde de latão previamente aquecido e as amostras foram tratadas (recozimento) por 4 horas à temperatura de ~ 25 °C abaixo de suas respectivas temperaturas de transição vítrea (~ 260 °C). As amostras foram cortadas e polidas cuidadosamente para a realização das medidas ópticas.

O valor do índice de refração (n) foi medido por um refratômetro Pulfrich empregando a linha 587nm. O valor de n nesses vidros é de 1,565. O estado vítreo dessas amostras foi confirmado mediante as medidas de difração de raios-X utilizando o equipamento Rigaku Rotaflex RU 200B com passo $0,02^\circ$ no intervalo de 0 a 100° . Tais amostras foram fornecidas pelo pesquisador Ronan Lebullenger e Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC-USP

3.2.2. Vidros Aluminato de Cálcio

Os vidros a base de aluminato de cálcio foram preparados a partir dos reagentes CaCO_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Ho_2O_3 e Tm_2O_3 com as seguintes composições em (wt.%):

$\Rightarrow (41,5-x) \text{Al}_2\text{O}_3 - 47,4 \text{CaO} - 7,0 \text{SiO}_2 - 4,1 \text{MgO} - x \text{Tm}_2\text{O}_3$, $x = 0,1; 0,5; 1, 2, 3, 4$ e 5 .

$\Rightarrow (41,5-y) \text{Al}_2\text{O}_3 - 47,4 \text{CaO} - 7,0 \text{SiO}_2 - 4,1 \text{MgO} - y \text{Ho}_2\text{O}_3$, $y = 0,1; 0,5; 1$ e 2 .

$\Rightarrow (37,5-y) \text{Al}_2\text{O}_3 - 47,4 \text{CaO} - 7,0 \text{SiO}_2 - 4,1 \text{MgO} - 4,0 \text{Tm}_2\text{O}_3 - y \text{Ho}_2\text{O}_3$, $y = 0,1; 0,5; 1$ e 2 .

Dois conjuntos de amostras dopadas com Tm^{3+} foram preparados utilizando precursores com diferentes graus de pureza, tabela 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 Identificação do fabricante e grau de pureza dos compostos utilizados na preparação do primeiro conjunto de amostras dopadas com Tm^{3+}

Compostos	Grau de Pureza	Fabricante
$CaCO_3$	98%	Ecibra
Al_2O_3	99%	J.T.Baker
SiO_2	99%	Quartzomex
MgO	98%	Synth
Tm_2O_3	99,998%	Alfa Aesar

Tabela 3.2. Identificação do fabricante e grau de pureza dos compostos utilizados na preparação do segundo conjunto de amostras dopadas com Tm^{3+}

Compostos	Grau de Pureza	Fabricante
$CaCO_3$	99,95%	Alfa Aesar
Al_2O_3	99,995%	Alfa Aesar
SiO_2	99,999%	Alfa Aesar
MgO	99,95%	Alfa Aesar
Tm_2O_3	99,998%	Alfa Aesar

É válido apontar que na fusão das amostras dopadas com Ho^{3+} (99,997%, Alfa Aesar) e Tm^{3+} - Ho^{3+} foram utilizados precursores com alto grau de pureza. Todas as amostras foram preparadas em um forno evacuado. A fusão das mesmas foi realizada em cadinho de grafite a temperatura de 1500 °C durante 5 horas. As amostras foram cortadas e polidas cuidadosamente para a realização das medidas ópticas. Essas amostras são denominadas por xTm , yHo e $yHo4Tm$ sendo x , y a porcentagem de Tm_2O_3 e Ho_2O_3 na amostra, respectivamente. O valor de n nesses vidros é 1,655. O estado vítreo das amostras foi confirmado mediante as medidas de difração de Raios-X. As concentrações finais de íons Tm^{3+} e Ho^{3+} nas amostras foi determinada por espectrometria por dispersão de Raios-X (EDX). Todas as amostras desse conjunto

foram fornecidas pelo Prof. Dr. Mauro L. Baesso da Universidade Estadual de Maringá.

3.3. Absorção

Os espectros de absorção das amostras dopadas e não dopadas na região UV-VIS-IR foram adquiridos em um espectrofotômetro de feixe duplo, Lambda 900 (Perkin Elmer). O esquema do equipamento é exibido na figura 3.1. Ele é composto basicamente por dois monocromadores com duas grades holográficas que são utilizadas para a região UV-VIS e IV, duas fontes de excitação (lâmpadas de Deutério para a região UV e Halogênio para a região VIS-IV), dois detectores (fotomultiplicadora e um detector PbS refrigerado) e um conjunto de espelhos.

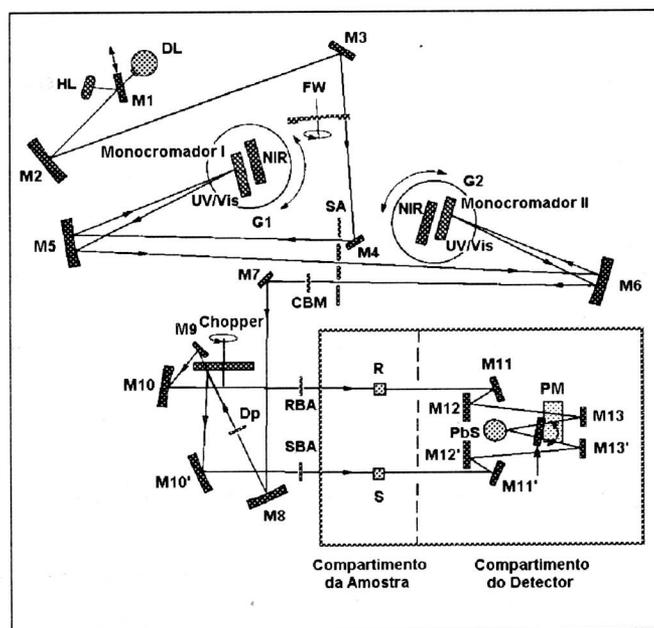


Figura 3.1. Esquema do equipamento Lambda 900 (Perkin Elmer).

As medidas de transmissão das amostras não dopadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} foram adquiridos em um espectrofotômetro Magna FT-IR Nicolet mod. 850

com resolução de 4 cm^{-1} . O esquema da montagem do equipamento é mostrado na figura 3.2.

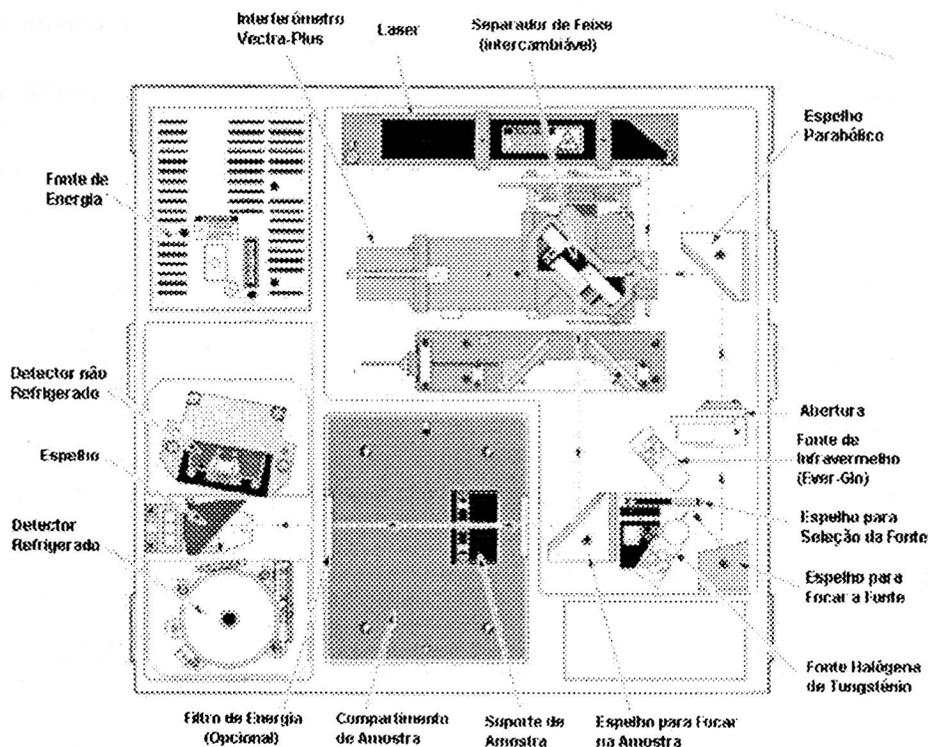


Figura 3.2. Esquema do espectrofotômetro Magna 850 FT-IR (Nicolet).

Este espectrofotômetro opera utilizando um interferômetro que modula o feixe de luz que é emitido pela fonte de radiação. O feixe modulado é focalizado sobre a amostra e a luz transmitida pela mesma chega ao fotodetector. O feixe detectado (interferograma) é convertido em um espectro IV através de processamento matemático utilizando Transformada de Fourier (FT). Um divisor de feixe de KBr e um fotodetector de DTGS foram utilizados nas medidas. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.4. Espalhamento Raman

A figura 3.3 exibe o arranjo experimental utilizado nas medidas de espalhamento Raman. Tais medidas foram realizadas para avaliarmos os modos

vibracionais e as energias de fônon (*cut-off*) dos vidros investigados neste trabalho. Os vidros não dopados foram bombeados com a linha 514nm do laser de Argônio (Spectra Physics mod. 165) com potência de excitação em torno de 300 mW. O espalhamento foi selecionado por um monocromador triplo (SPEX modelo 1877) e detectado por um CCD (Jobin Yvon). Os espectros medidos apresentam resolução de 2 cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

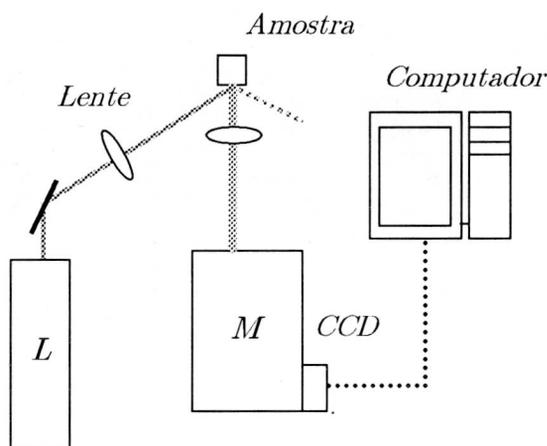


Figura 3.3. Esquema da montagem utilizada nas medidas de espalhamento Raman.

L: laser, M: monocromador

3.5. Luminescência e conversão ascendente de energia

Os espectros de luminescência e conversão ascendente de energia (*upconversion*) das amostras dopadas foram obtidos usando a montagem representada na figura 3.4. Para realização das medidas utilizamos diversos lasers como fontes de bombeio: Argônio (Coherent-Innova) em 1090 nm, Kriptônio (Spectra Physics mod.169) em 640 nm, diodo (808 nm), Corante DCM em torno de 630 nm e $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ (Coherent-MIRA) na região de 800 nm bombeados por um laser de Argônio (Coherent). Os sinais foram “filtrados” por um monocromador simples (Czerny-Turner, Thermo Jarrel-Ash) ou duplo (SPEX modelo 1403). Os sinais foram

intensificados por um amplificador *Lock-in* depois de detectados por uma fotomultiplicadora (RCA31034) ou fotodetector (InAs, InGAs). Posteriormente, os sinais coletados foram enviados para um sistema de aquisição de dados (microcomputador/placa de aquisição). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

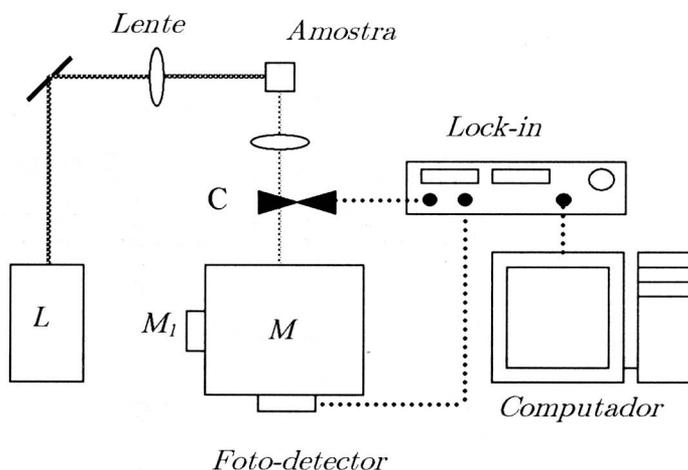


Figura 3.4. Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência e upconversion.

M_1 : motor de passo, M: monocromador, L: laser, C: chopper.

3.6. Evolução temporal

3.6.1. Tempo de vida

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando como fonte de excitação um oscilador paramétrico óptico (OPO-Continuum Surelite) constituído por um cristal de BBO. Este cristal foi bombeado pelo terceiro harmônico (355 nm) do laser de Nd:YAG pulsado (~ 5 ns) (Continuum-Surelite II). A figura 3.5 exibe o arranjo experimental utilizado nas medidas.

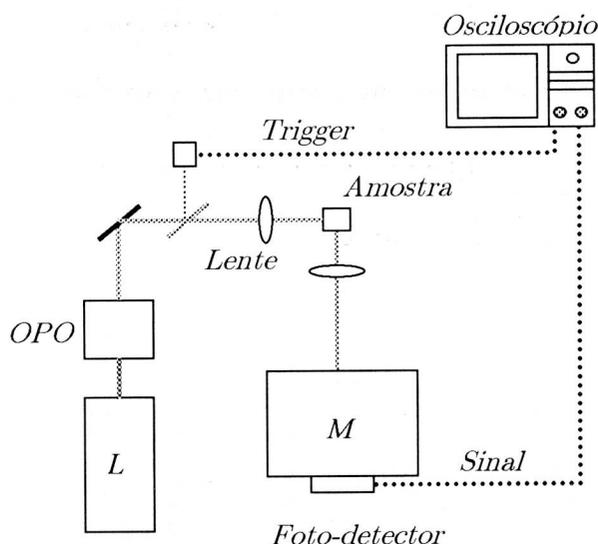


Figura 3.5. Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempo vida no IV e VIS

M: monocromador, L: laser.

O sistema OPO permite sintonizar continuamente comprimentos de onda a partir de 410 a 2200 nm. Os sinais foram coletados por uma fotomultiplicadora (RCA31034) ou fotodetectores de InAs (HTE-2642, EG&G) ou Ge após serem selecionados por um monocromador simples (Czerny-Turner, Thermo Jarrel-Ash). Um osciloscópio digital (Tektronix-TDS 380) foi usado para registrar a evolução temporal das luminescências.

3.6.2. Tempo de subida

A figura 3.6 apresenta o diagrama da montagem experimental utilizada nas medidas de tempo de subida. Neste experimento foi utilizado com fonte de bombeio um laser de Argônio operando em 1090 nm. O feixe laser foi modulado por um chopper mecânico. As emissões upconversion a partir dos vidros CASM dopadas com íons Tm^{3+} foram filtradas por um monocromador simples (Czerny-Turner, Thermo Jarrel-Ash) acoplado a uma fotomultiplicadora (RCA31034). As emissões foram detectadas por um osciloscópio digital (Tektronix-TDS 380).

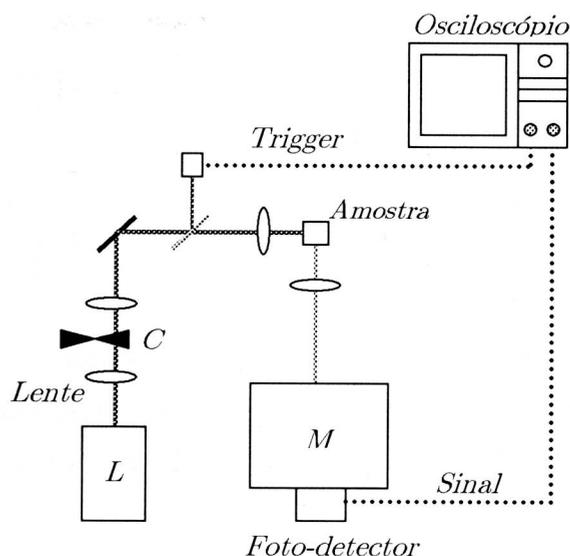


Figura 3.6. Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempo de subida no visível
M: monocromador, L: laser, C: chopper.

3.7. Espectrometria de Lente Térmica

O efeito de lente térmica se baseia no aquecimento de um meio transparente provocado por um feixe de excitação. Este aquecimento induz um gradiente de temperatura no sistema, conseqüentemente uma mudança no índice de refração do material. A propagação de um feixe de prova através desta lente térmica será afetada de tal forma que uma variação temporal na sua intensidade será observada (focalização e “desfocalização”).

O modelo para descrever a variação da intensidade no centro do feixe de prova é baseado no cálculo da evolução temporal da temperatura da amostra $\Delta T(r, t)$ causada pela distribuição de intensidade gaussiana do feixe de excitação [1,2]. Na figura 3.7 é descrito o esquema da posição dos feixes de excitação e prova em relação à amostra no experimento de lente térmica.

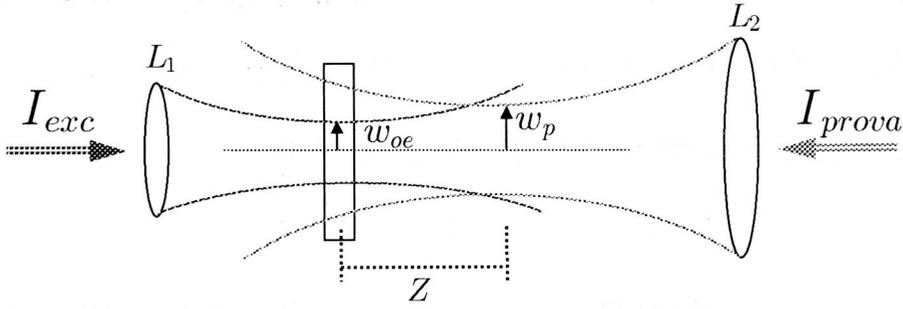


Figura 3.7. Diagrama dos feixes de excitação e prova utilizado no experimento de Lente Térmica com feixe duplo na configuração descasada. Z é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, w_{oe} e w_p são os raios nas cinturas dos feixes de excitação e prova, respectivamente.

Neste modelo a evolução temporal da intensidade no centro do feixe de prova no campo distante é dada por

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.1)$$

sendo $t_c = w_{oe}^2/4D$ a constante temporal característica da lente térmica, D a difusividade térmica do material. $m = (w_p/w_{oe})^2$ e $V = Z/Z_{cp}$ com $Z_{cp} \ll Z_{fotod}$ (Z_{cp} é o comprimento confocal definido como $\pi w_p^2/\lambda_p$ e Z_{fotod} é a distância entre a amostra e o fotodetector) [1,2].

A amplitude do sinal transiente (θ), exibido na equação 3.1, é proporcional a diferença de fase induzida pela lente térmica e é dada por

$$\theta = - \frac{P_e A_e L_{ef}}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.2)$$

com $A_e L_{ef} = [1 - \exp(-A_e L)]$, sendo A_e o coeficiente de absorção da amostras no comprimento de onda de excitação, P_e a potência do feixe de excitação e φ a fração de energia absorvida a partir do feixe de excitação convertida em calor. Vale lembrar

que em materiais não luminescentes φ é igual a 1. Os parâmetros L , $K = \rho c D$ (c e ρ são o calor específico e densidade do meio) e ds/dT são a espessura, condutividade térmica e taxa de variação do caminho óptico com a temperatura, respectivamente.

Portanto, o ajuste do sinal transiente do feixe de prova utilizando a equação (3.1) nos fornece importantes parâmetros termo-ópticos associados à matriz em questão, tais como valores da difusividade térmica e ds/dT [2]. Esse ajuste pode fornecer o valor de φ em uma amostra dopada, visto que, o ajuste do sinal transiente também nos fornece θ , equação 3.1. Portanto, essa técnica pode ser utilizada na determinação da eficiência quântica η de um determinado nível (seção 2.5).

Uma das metodologias fundamentadas na técnica de lente térmica para determinação de η é baseada na utilização de uma amostra padrão (referência) [2]. A partir disso, comparando os dados de lente térmica de uma amostra dopada e não dopada, i.e. $\Theta_{dop} = (-\theta/P_e A_e L_{ef})_{dop}$ e $\Theta_{ref} = (-\theta/P_e A_e L_{ef})_{ref}$, respectivamente, temos

$$\frac{\Theta_{dop}}{\Theta_{ref}} = \varphi_{dop} = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) \quad (3.3)$$

na qual $\langle \lambda_{em} \rangle$ e λ_{exc} são o comprimento de onda de emissão $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ e excitação do sistema, respectivamente. A razão $\lambda_{exc}/\langle \lambda_{em} \rangle$ considera a geração de calor provocada pelas transições $|4\rangle \rightarrow |3\rangle$ e $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$. Neste procedimento é assumido que $K^{-1} ds/dT$ é aproximadamente o mesmo na amostra dopada e referência e que a amostra referência não apresenta nenhuma fluorescência, ou seja, $\varphi_{ref} = 1$ ($\eta_{ref} = 0$).

Nos experimentos de espectrometria de Lente Térmica desenvolvidos nesse trabalho, foram utilizados como fontes de excitação um laser de Argônio (Coherent) em 1090 nm e Ti:Al₂O₃ (Titan) em 790nm bombeado por um laser de Argônio

operando com $\sim 300\text{mW}$, figura 3.8. Um laser de He:Ne operando em 632 nm ($\sim 5\text{ mW}$) foi utilizado como feixe de prova. O feixe de excitação foi modulado por um chopper mecânico. Dois fotodetectores de Si foram utilizados para detecção da variação temporal da intensidade do feixe de prova. O sinal associado ao efeito de Lente Térmica (feixe de prova) foi registrado por um osciloscópio digital (Tektronix-TDS 210). Filtros foram colocados na frente do detector que capta o feixe do laser de He:Ne no intuito de eliminar o laser de excitação.

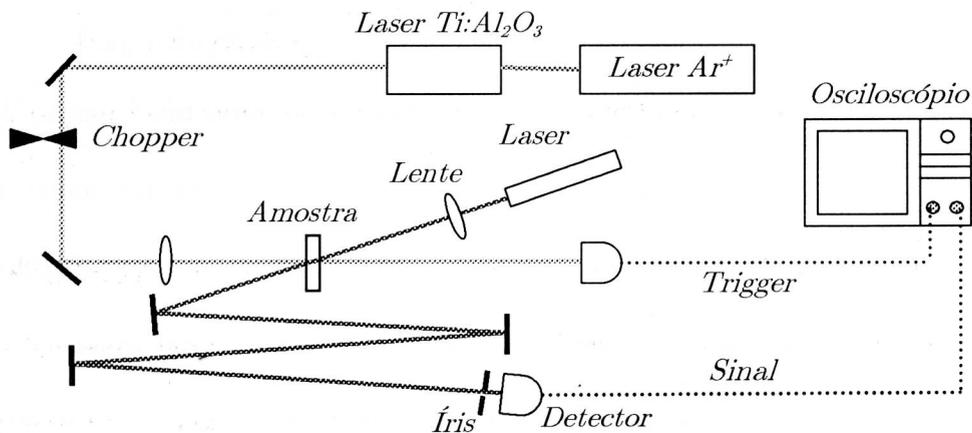


Figura 3.8. Arranjo experimental da montagem utilizada nas medidas de Lente Térmica.

3.8. Medidas de Absorção de Estado Excitado

A Figura 3.9 mostra a configuração experimental utilizada nas medidas de absorção de estado excitado (AEE) [3]. Um laser de Ti:safira foi utilizado como fonte de excitação. Este feixe é modulado por um chopper (14 Hz). Uma lâmpada de filamento de tungstênio (200W) foi usada como fonte do feixe de prova. Este feixe foi modulado com frequência na região de 700 Hz. A amostra foi colocada entre dois “pinholes” para garantir a sobreposição entre os feixes de bombeio e de prova e também para definir o volume de bombeio. O sinal transmitido através da amostra foi filtrado em um monocromador Thermo-Jarrel Ash e coletado por um detector de

Ge. Filtros de cor foram usados na entrada do monocromador para eliminar a incidência de luz espalhada.

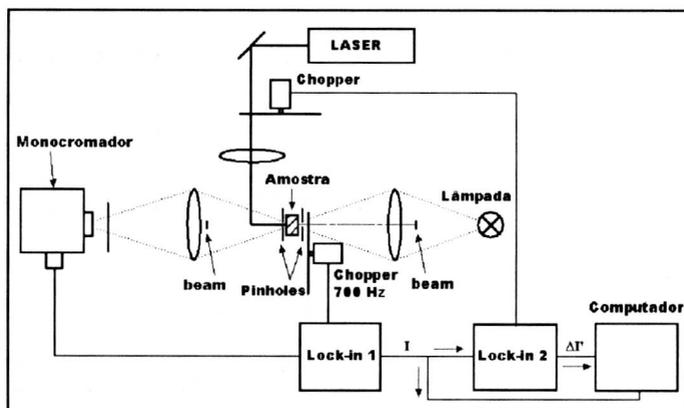


Figura 3.9. Esquema da montagem utilizada para medidas de absorção de estado excitado e emissão estimulada utilizando a técnica *pump-probe* com excitação modulada.

Neste experimento foram utilizados dois amplificadores lock-in. O primeiro tem como referência a modulação da luz de prova (700 Hz). O feixe de excitação introduz uma pequena modulação no sinal que seria medida apenas na presença do feixe de prova (da lâmpada) e para que essa modulação “passe” para o segundo lock-in, a constante de tempo do primeiro amplificador foi 1 ms enquanto que a constante de tempo do segundo lock-in utilizada foi 3 s, para reduzir efeitos dos ruídos presentes no sinal duplamente modulado.

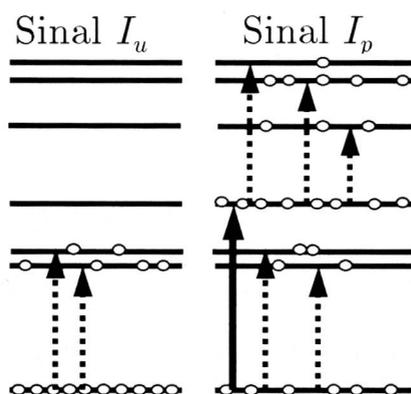


Figura 3.10. Representação dos processos envolvidos no experimento de AEE utilizando a técnica *pump-probe* [3].

O objetivo central do experimento é promover a excitação de um nível metaestável utilizando o feixe de bombeio do laser e então completar os intervalos de energias para que ocorram absorções a partir deste nível, utilizando o feixe de prova (lâmpada), figura 3.10.

Vamos considerar inicialmente que somente a lâmpada esteja ligada. Estando a maior parte da população no estado fundamental do íon ativo, o sinal medido no detector (I_u) irá corresponder apenas a absorção do feixe da lâmpada, portanto

$$I_u = I_0 \exp[-\sigma_{AEF}NL] \quad (3.4)$$

sendo I_0 a intensidade de luz incidente, N é a densidade de íons, L a espessura da amostra e σ_{AEF} a seção de choque de absorção do estado fundamental. Os sub-índices u e p representam a condição “*unpumped*” (não bombeado) e “*pumped*” (bombeado), respectivamente. No caso em que o laser e a lâmpada estão ligados, a excitação a partir de um nível metaestável é muito mais eficiente e portanto absorções de estado excitado podem ser induzidas pela lâmpada. Além disso, poderá também ocorrer emissão estimulada e portanto o sinal I_p da amostra bombeada é dado por

$$I_p = I_0 \exp\left\{-\sigma_{AEF}(N - N_e)L + \sum_i (N_i / N_e)[\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)]N_e L\right\} \quad (3.5)$$

na qual N_e é a densidade total de íons excitados, N_i é densidade de íons excitados ao nível i , σ_{EE} é a seção de choque de emissão estimulada e σ_{AEE} é a seção de choque de absorção de estado excitado. Adotando o logaritmo natural da divisão de I_p por I_u , obtemos

$$\ln(I_p / I_u) = N_e L \left\{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \right\}. \quad (3.6)$$

A intensidade do sinal induzido pelo feixe de prova é analisada no primeiro lock-in. No segundo lock-in medimos $\Delta I = I_p - I_u$ vinculado a modulação produzida pelo feixe de bombeio (14 Hz). Portanto, $I_p / I_u = 1 + \Delta I / I_u$ e como $\Delta I \ll I_u$, temos $\ln(I_p / I_u) = \ln(1 + \Delta I / I_u) \approx \Delta I / I_u$, logo,

$$\Delta I / I = N_e L \left\{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \right\} \quad (3.7)$$

sabendo que I é a intensidade transmitida pelo cristal não bombeado. A saída do segundo lock-in é $\Delta I' = A \Delta I$, (A o fator de amplificação do equipamento). Então,

$$\Delta I' / I = N_e L A \left\{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \right\}. \quad (3.8)$$

Para calibrar os espectros em unidades de seção de choque devemos considerar uma região do espectro em que não haja absorção de estado excitado ou emissão estimulada pois neste caso σ_{AEE} e σ_{EE} são iguais a zero, e a equação (3.8) pode ser escrita como,

$$\Delta I' / I = N_e L A \sigma_{AEF}. \quad (3.9)$$

Logo, o fator $N_e L A$ pode ser determinado a partir do conhecimento de σ_{AEF} , que pode ser obtida a partir de um espectrofotômetro convencional. Finalmente, com os espectros calibrados podemos obter as seções de choque de emissão estimulada e absorção de estado excitado subtraindo o espectro σ_{AEF} . A quantidade resultante dessa subtração é:

$$\sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)]. \quad (3.10)$$

As razões N_i / N_e são iguais às porcentagens de íons excitados em cada nível i . Podemos considerar que apenas os níveis metaestáveis estão ocupados e distribuir a porcentagem de população excitada entre estes níveis. No caso do íon Nd^{3+} a relação N_i / N_e é igual a 1, visto que este íon apresenta apenas um nível metaestável (nível ${}^4\text{F}_{3/2}$).

3.9. Referências bibliográficas

1. J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165 385 (1992)
2. S.M. Lima, "Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras raras". Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2003.
3. J. Koetke e G. Huber, *Appl. Phys. B* 61 (1995) 151.

4. Estudo Espectroscópico do Sistema CASM dopado com íons Tm^{3+}

4.1. Introdução

Neste capítulo os resultados da caracterização espectroscópica do sistema vítreo CASM- Tm^{3+} na região IV e VIS são expostos e discutidos. Nessa investigação foram realizadas medidas de luminescência e upconversion, tempos de vida, eficiências quânticas, dentre outras. Alguns modelos teóricos foram utilizados para descrever as características observadas. A partir dos resultados alcançados, avaliamos a viabilidade do sistema CASM como matriz hospedeira para os íons Tm^{3+} .

4.2. Resultados

4.2.1. Determinação da densidade de íons Tm^{3+}

Na Tabela 4.1 são mostradas as concentrações dos precursores que compõem os vidros do conjunto CASM- Tm determinadas através da espectrometria de dispersão de Raios-X (EDX). Os erros nas concentrações medidas são estimados em 10%.

Tabela 4.1. Concentrações dos precursores e densidade de íons Tm^{3+} medidas por EDX nas amostras CASM (wt.%)

Amostra	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Tm_2O_3	$N(10^{20} Tm^{3+}/cm^3)$
0,1Tm	42,8	43,8	8,7	4,6	0,1	0,1
0,5Tm	43,0	43,2	8,7	4,5	0,6	0,7
1Tm	42,1	42,7	9,4	4,7	1,1	1,2
2Tm	42,9	41,5	8,6	4,6	2,4	2,7
3Tm	42,5	40,8	8,6	4,4	3,7	4,3
4Tm	42,9	39,4	8,6	4,5	4,6	5,4
5Tm	41,9	39,7	8,5	4,2	5,7	6,8

Os valores obtidos apresentam uma boa concordância com aqueles utilizados na preparação dos vidros, i.e. $(41,5-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - 47,4\text{CaO} - 7,0\text{SiO}_2 - 4,1\text{MgO} - x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (wt.%), com $x = 0,1; 0,5; 1, 2, 3, 4$ e 5 . Na tabela 4.1 são exibidas as densidades de íons Tm^{3+} calculadas a partir dos resultados de EDX. As amostras neste trabalho serão denominadas por (wt.% nominal)Tm.

4.2.2. Transmissão no IV e Espalhamento Raman

A figura 4.1(a) exibe o espectro de transmissão na região de 2,5 a 7 μm da amostra CASM não dopada com espessura de 1,45 mm. Nesse espectro não foi detectada a banda de absorção característica dos grupos OH em torno de 3,2 μm . Os vidros CASM são fundidos a vácuo, logo, grupos OH são eliminados. Os vidros são transparentes na região do IV até 5,0 μm . Este valor para o limite de transmissão é maior do que aqueles observados em vidros fosfatos e silicatos os quais transmitem até 4 e 4,5 μm , aproximadamente [1,2].

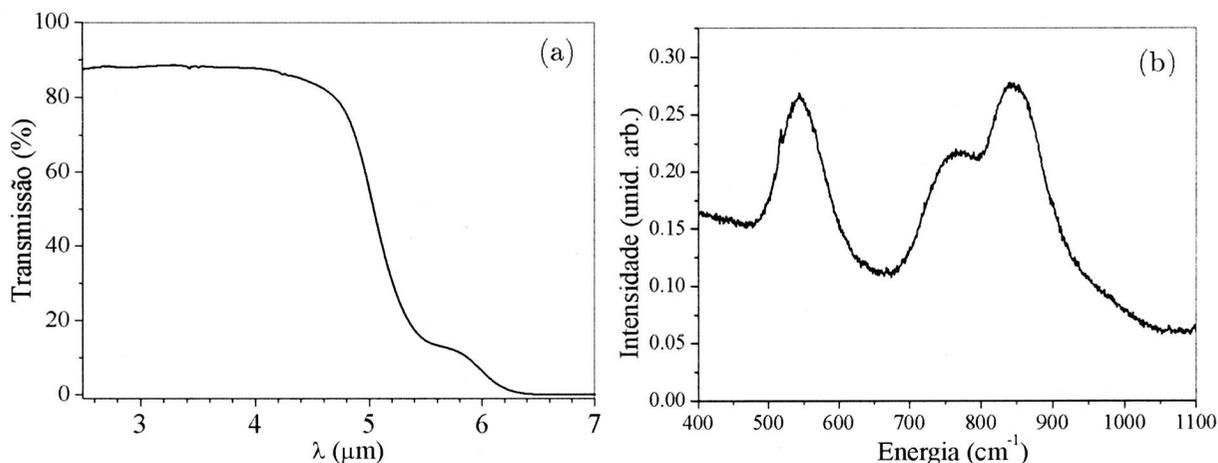


Figura 4.1. Espectro de transmissão (a) e Raman (b) da amostra CASM não dopada.

O espectro Raman da amostra CASM é mostrado na figura 4.1(b). Este espectro indica a existência de dois modos vibracionais em torno de 550 e 850 cm^{-1} . Tais bandas são atribuídas as vibrações de estiramento das ligações Metal-Oxigênio

(Me-O) [3-5]. O modo vibracional em torno de 1100 cm^{-1} associado à vibração Si-O não foi observado, pois, a concentração de SiO_2 utilizada para compor o sistema CASM é menor que 10%.

A partir desse espectro podemos determinar a energia de fônon (*cut-off*) nesse sistema considerando o modo vibracional de maior energia, i.e. $\sim 850\text{ cm}^{-1}$. Portanto, a energia de fônon no sistema CASM é menor do que em vidros silicatos ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), metafosfatos ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) e boratos ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) [6].

4.2.3. Absorção UV-VIS-IV

No início dos estudos nos deparamos com a presença de íons Ferro (Fe) nas amostras CASM-Tm. A figura 4.2(a) apresenta o espectro da amostra 5Tm com $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Na região entre 500 a 1300 nm podemos observar a banda de absorção atribuída aos íons Fe [7,8]. Estes íons podem afetar significativamente as propriedades luminescentes dos íons terras raras devido a processos de transferência de energia entre os íons terras raras e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, seção 4.3.2-1.b.

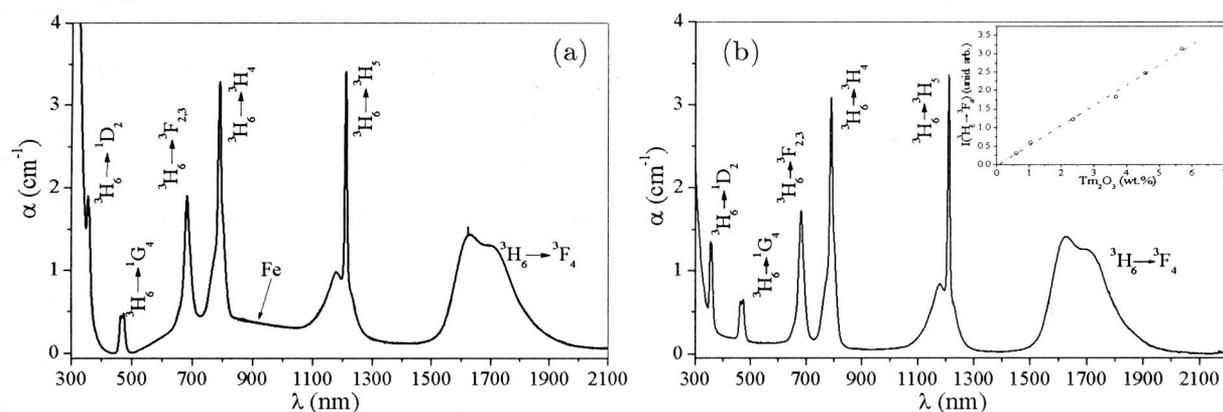


Figura 4.2. Espectro de absorção do íon Tm^{3+} no vidro (a) 5Tm-Fe e (b) 5Tm preparado com material com alta pureza. Nestes gráficos as transições do íon Tm^{3+} são indicadas. O detalhe da figura 4.2(b) mostra a intensidade da absorção ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) em função da concentração de íons Tm^{3+}

Assim sendo, um novo conjunto de amostras foi preparado utilizando materiais de partida com alto grau de pureza. Os espectros de absorção dessas novas amostras não apresentam a banda de absorção dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, figura 4.2(b). No entanto, não descartamos a presença de pequenas quantidades de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que não podem ser detectadas através de medidas de absorção. Neste trabalho, avaliamos a influência dos íons Fe sobre as eficiências quânticas do nível ${}^3\text{F}_4$ realizando a comparação entre os tempos de vida experimentais deste nível no conjunto CASM-Fe e CASM.

4.2.4. Cálculos de Judd-Ofelt

Na figura 4.2(b) é mostrado o espectro de absorção da amostra 5Tm. O coeficiente de absorção apresenta uma dependência linear em função da dopagem revelando a incorporação sistemática de íons Tm^{3+} no vidro CASM, detalhe da figura 4.2(b). Utilizando o espectro de absorção da amostra 5Tm e a teoria de Judd-Ofelt calculamos as forças de oscilador para cada uma das transições observadas, tabela 4.2.

Tabela 4.2. Forças de oscilador experimentais (F_{exp}) e calculadas (F_{cal}) juntamente com os comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições.

${}^3\text{H}_6 \rightarrow$	λ_{abs} (nm)	$F_{\text{exp}}(10^{-6})$	$F_{\text{cal}}(10^{-6})$
${}^3\text{F}_4$	1672	1,80	1,98
${}^3\text{H}_5$	1195	1,22	0,97+0,45*
${}^3\text{H}_4$	788	2,06	1,84
${}^3\text{F}_{2,3}$	682	1,66	1,70
${}^1\text{G}_4$	468	0,79	0,66
${}^1\text{D}_2$	360	1,55	1,46

*Contribuição do mecanismo de dipolo magnético

Detalhes do método de determinação das forças de oscilador são discutidos na seção 2.2.3. Nesses cálculos todas as transições foram utilizadas incluindo, a transição ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ que apresenta contribuição do mecanismo de dipolo magnético. Os elementos de matriz utilizados nesses cálculos são mostrados na tabela 4.3 [9]. O erro referente às forças de oscilador foi determinado através da expressão

$$rms_{\text{erro}} = \frac{\sum_i (F_{\text{exp}}^i - F_{\text{cal}}^i)^2}{\sum_i (F_{\text{cal}}^i)^2} \text{ e vale aproximadamente } 10\%.$$

Tabela 4.3. Elementos de matriz utilizados na determinação dos parâmetros Ω_λ no sistema CASM-Tm [9]

${}^3\text{H}_6 \rightarrow$	$\langle\langle \ U^{(2)}\ \rangle\rangle^2$	$\langle\langle \ U^{(4)}\ \rangle\rangle^2$	$\langle\langle \ U^{(6)}\ \rangle\rangle^2$
${}^3\text{F}_4$	0,5375	0,7269	0,2382
${}^3\text{H}_5$	0,1074	0,2314	0,6383
${}^3\text{H}_4$	0,2373	0,1090	0,5947
${}^3\text{F}_{2,3}$	0	0,3164	1,0992
${}^1\text{G}_4$	0,0483	0,0748	0,0125
${}^1\text{D}_2$	0	0,3156	0,0928

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt encontrados são exibidos na tabela 4.4. Como mencionado na seção 2.2.3, estes parâmetros podem ser utilizados para determinação, por exemplo, dos tempos de vida radiativos dos níveis de interesse, seção 4.3.1.

Na tabela 4.4 também são apresentados os valores do parâmetro de Judd-Ofelt no sistema vítreo CASM (óxido), fluoreto (PGIZC) e calcogeneto (GLS). É interessante apontar, o aumento do parâmetro Ω_2 na seguinte ordem: $\Omega_2(\text{fluoreto}) < \Omega_2(\text{óxido}) < \Omega_2(\text{calcogeneto})$. Diversos trabalhos associam esse comportamento ao aumento do caráter covalente das ligações [10].

Tabela 4.4. Parâmetros de Judd-Ofelt associado aos íons Tm^{3+} em diferentes matrizes.

Sistema	$\Omega_2 (\text{pm}^2)$	$\Omega_4 (\text{pm}^2)$	$\Omega_6 (\text{pm}^2)$	Ref.
PGIZC	1,9	1,7	1,2	[17]
Fluoroindato	1,3	1,4	1,1	[11]
CASM	3,1	1,2	0,5	-
GLS	5,3	1,5	1,2	[16]

4.2.5. Emissões no IV

4.2.5-1. Luminescência no Infravermelho

Na figura 4.3(a) são apresentados os espectros de emissão normalizados das amostras 0,5Tm e 5Tm na região de 0,7 a 2,2 μm com bombeio em 660nm. Podemos observar emissões em 800, 1450 e 1820 nm, as quais são atribuídas as transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ representadas na figura 4.3(b), respectivamente.

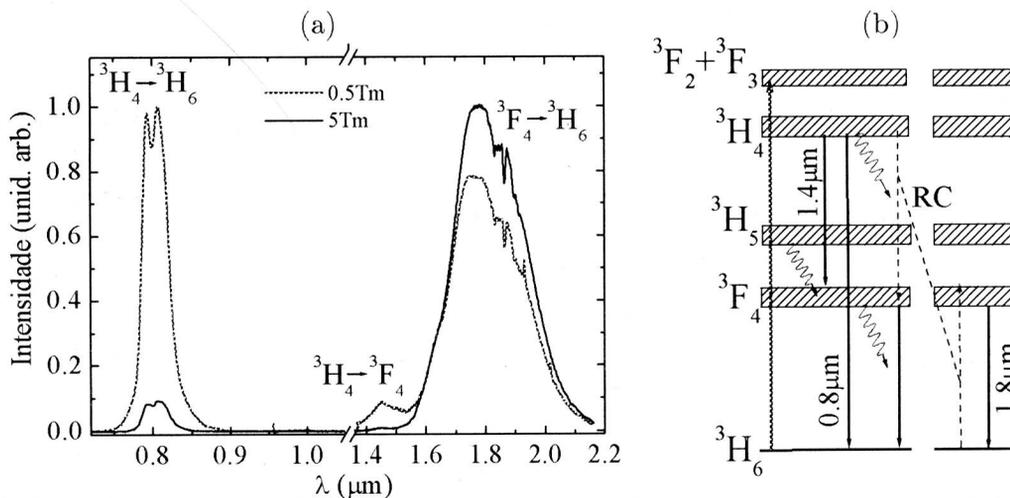


Figura 4.3. (a) Espectros de emissão normalizados das amostras 0,5 e 5Tm; (b) Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} com a representação das emissões observadas sob bombeio ressonante ao nível ${}^3\text{F}_{2,3}$.

Comparando os dois espectros verificamos uma inversão na relação entre as intensidades das emissões ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. Esta diferença é provocada pelo

processo de relaxação cruzada (figura 4.3(b)) favorecido pela diminuição da distância (maior interação) entre os Tm^{3+} na amostra 5Tm. Este processo provoca a redução (aumento) da população do nível $^3H_4(^3F_4)$.

As intensidades das emissões $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em função da concentração de Tm_2O_3 no vidro CASM são mostradas na figura 4.4(a) e (b), respectivamente.

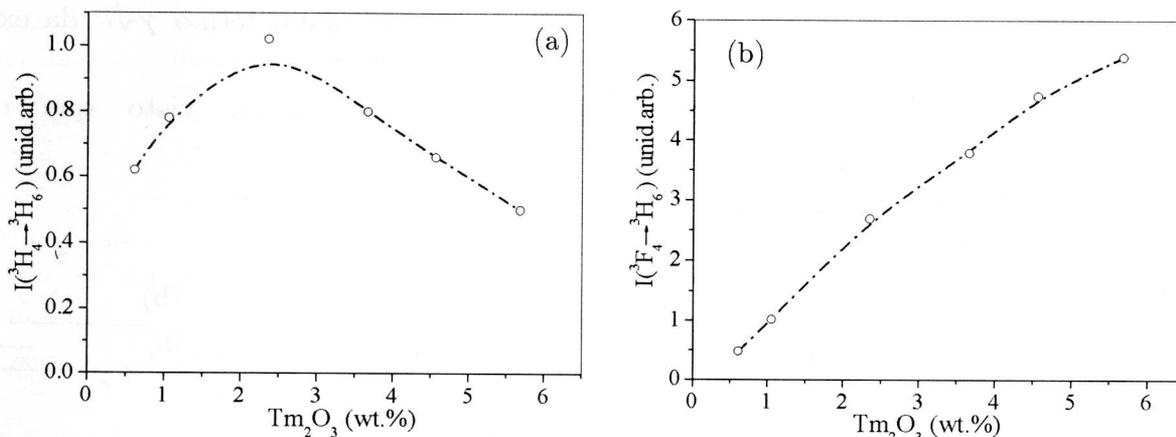


Figura 4.4. Intensidades das emissões em (a) 800 e (b) 1800 nm em função da concentração de Tm_2O_3 no vidro CASM.

A figura 4.4(a) mostra um aumento da intensidade de emissão em 800 nm até a amostra vítrea com 2,4 (wt.%) Tm_2O_3 . Para concentrações maiores, a intensidade da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ diminui devido ao eficiente processo de relaxação cruzada $^3H_4 \rightarrow ^3H_6 \rightarrow ^3F_4$, 3F_4 representado na figura 4.3(b). A emissão na região de 1450 nm apresenta o mesmo comportamento da emissão em 800 nm (resultados não apresentados), visto que ambas emissões partem do mesmo nível. Em adição, a luminescência a partir do nível 3F_4 é favorecida pela relaxação cruzada, este fato é confirmado pela tendência apresentada pela emissão $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em função da concentração até 5,7 (wt.%) Tm_2O_3 , figura 4.4(b).

4.2.5-2. Tempo de vida dos níveis ${}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{F}_4$

Nas figuras 4.5(a) e (b) são mostradas as curvas da evolução temporal da população dos níveis ${}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{F}_4$ nas amostras CASM-Tm, respectivamente. Como pode ser constatado, as curvas de decaimento da luminescência a partir do nível ${}^3\text{H}_4$ não são exponenciais. Esse comportamento pode ser atribuído à presença da relaxação cruzada, representada na figura 4.3(b), fazendo com que o termo $\gamma\sqrt{t}$ da expressão $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0 + \gamma\sqrt{t} + Wt)$ (Eq. 2.46) seja relevante, visto que o fator $\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A \sqrt{C_{DA}}$ reflete a intensidade desse processo.

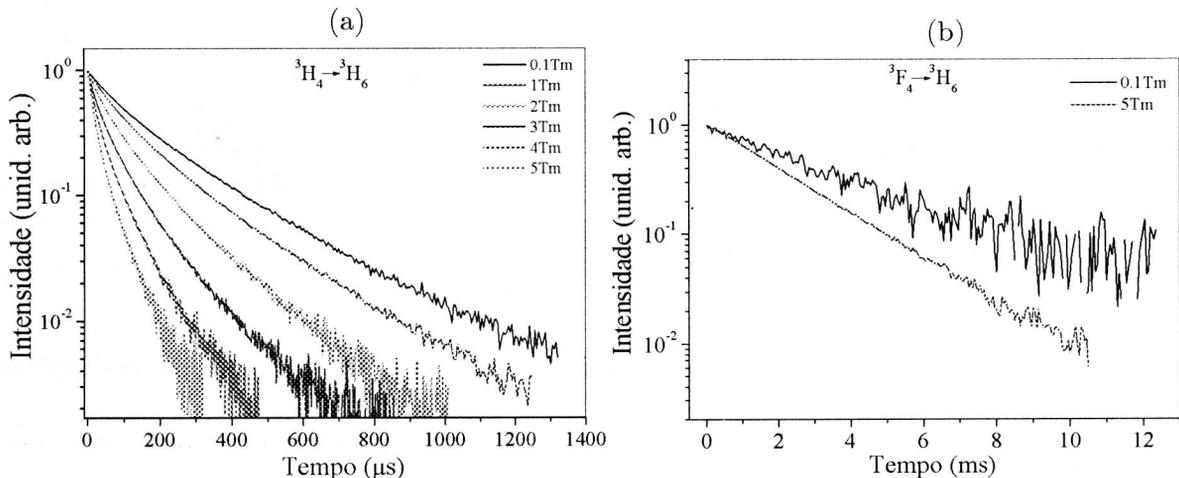


Figura 4.5. Curvas da evolução temporal da luminescência a partir do nível (a) ${}^3\text{H}_4$ e (b) ${}^3\text{F}_4$ em função da concentração de íons Tm^{3+} .

Entretanto, mesmo a amostra 0,1Tm apresenta uma dependência não exponencial. Neste vidro, mecanismos de transferência são desprezíveis devido a distancia entre os íons. Este comportamento é discutido no item 4.3.2-1.a.

As curvas de decaimento a partir do nível ${}^3\text{F}_4$ das amostras 0,1Tm e 5Tm são exibidas na figura 4.5(b). As curvas de decaimento são todas exponenciais indicando decaimento radiativo, multifônon e migração de energia ${}^3\text{F}_4 {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_6$ entre os íons Tm^{3+} . Tais contribuições estão vinculadas aos termos exponenciais da expressão 2.46.

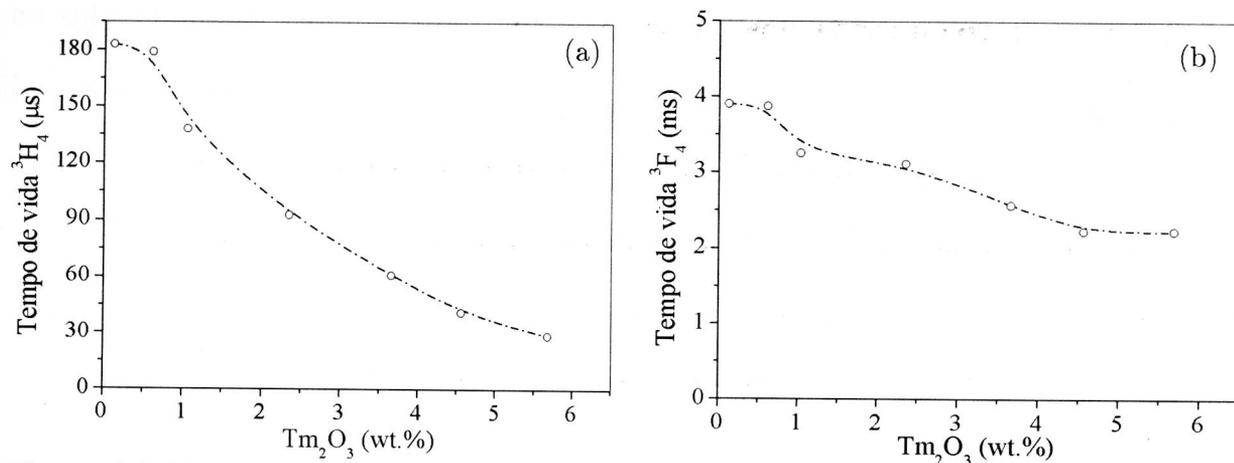


Figura 4.6. Valores de tempo de vida dos níveis (a) ³H₄ e (b) ³F₄ em função da concentração de íons Tm³⁺.

Através das curvas exibidas nas figuras 4.5(a) e (b) obtivemos os tempos de decaimento (τ_{exp}) definido pela expressão $\tau_{\text{exp}} = \int I(t)dt/I(0)$, sendo $I(t)$ a intensidade do sinal da emissão em função do tempo. Na figura 4.6(a) e (b) são mostrados os tempos de vida dos níveis ³H₄ e ³F₄, respectivamente. Os valores expostos indicam que o tempo de vida do nível ³H₄ é fortemente afetado pela concentração de íons Tm³⁺ enquanto o tempo do nível ³F₄ diminui, não bruscamente. A diminuição nos valores dos tempos ocorre devido ao aumento na taxas de RC e migração de energia ³F₄, ³H₆ → ³F₄, ³H₆ seguida de transferência para impurezas [11,17].

Tabela 4.5. Valores dos tempos de vida dos níveis ³H₄ e ³F₄ do íon Tm³⁺ no conjunto (a) CASM-Fe e (b) CASM.

Amostra	³ F ₄ (ms) ^a	³ F ₄ (ms) ^b
0,5Tm	2,3	3,8
1Tm	2,4	3,0
2Tm	2,2	3,1
3Tm	2,0	2,6
4Tm	1,41	2,2
5Tm	0,83	2,2

Para finalizar este item na tabela 4.5 são apresentados os valores dos tempos de vida do nível 3F_4 nas amostras CASM-Fe e CASM. Os valores exibidos indicam que o tempo de vida do nível 3F_4 é sensível a presença de íons Fe. Este comportamento será discutido na seção 4.3.2-1.b.

4.2.5-3. Eficiência de geração de calor com excitação no IV

A emissão na região de $1,8 \mu\text{m}$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) do íon Tm^{3+} é favorecida pela RC, um íon no nível 3H_4 pode produzir dois íons no estado 3F_4 (figura 4.3(b)). Logo, o bombeio ressonante ao nível 3H_4 ($\sim 800 \text{ nm}$) pode melhorar a eficiência de população do nível 3F_4 por um fator 2.

Como discutido na seção 1.3.1, diversos trabalhos relatam a emissão laser em $1,8 \mu\text{m}$ mediante bombeio na região 800 nm . Então, torna-se relevante avaliarmos a eficiência de geração de calor (φ) do sistema CASM sob bombeio do nível 3H_4 (790 nm). Além disso, uma metodologia baseada nos valores de φ para a excitação em 1090 nm foi desenvolvida para determinação da eficiência quântica do nível 3F_4 .

4.2.5-3.a. Sistema CASM-Tm sob excitação do nível 3H_4 (790 nm)

A figura 4.7(a) exibe a curva de evolução temporal do sinal de lente térmica para a amostra 5Tm sob excitação ressonante do estado 3H_4 (790 nm). As demais amostras do conjunto CASM-Tm apresentam praticamente as mesmas características tendo como único diferencial a amplitude do sinal de lente térmica.

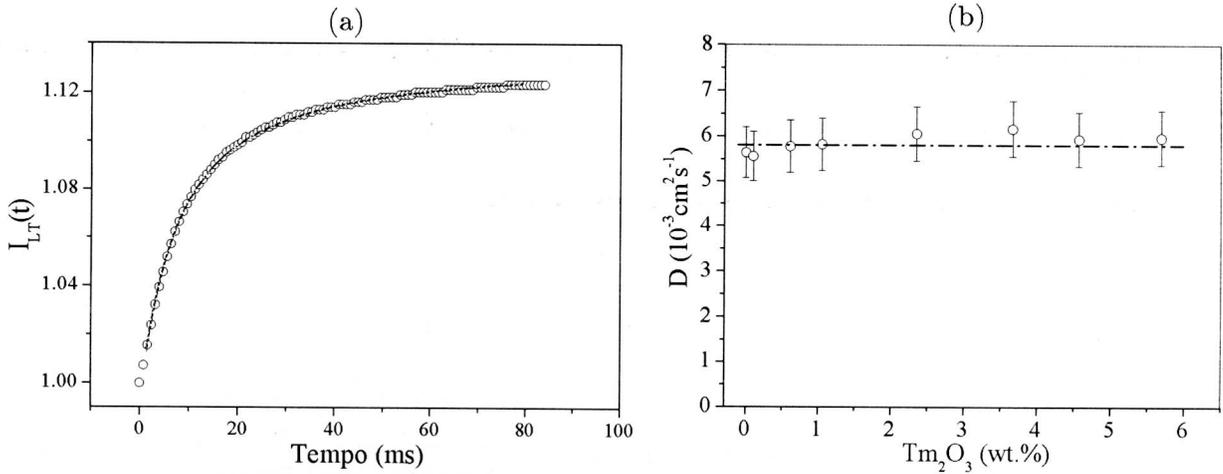


Figura 4.7. (a) Curva da evolução temporal do efeito de lente térmica na amostra 5Tm sob excitação em 790 nm; (b) Valores da difusividade térmica (D) versus a concentração de Tm_2O_3

Através do ajuste dessas curvas utilizando a equação 3.1 determinamos a constante de tempo característico (t_c) e amplitude (θ) do sinal de lente térmica. Os valores das difusividades térmicas das amostras CASM foram calculados a partir dos tempos característicos do efeito de lente térmica, figura 4.7(b). Como indicado, a difusividade térmica é praticamente independente da concentração de íons dopantes até 5,6 wt.% Tm_2O_3 . O valor médio encontrado para a difusividade térmica nesse sistema vale $5,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [12].

Na tabela 4.6 são exibidos os valores da amplitude do sinal transiente normalizada pela potência do feixe de excitação em 790 nm. Além disso, também são relacionados os coeficientes de absorção (A_e), espessura (L) e Θ definido por $\Theta = -\theta/P_e A_e L_{ef}$ (Eq. 3.3).

Tabela 4.6. Resultados dos parâmetros vinculados às medidas de lente térmica e valores da eficiência de geração de calor para o bombeio ressonante do nível $^3\text{H}_4$ (790 nm).

Amostra	θ/P_e (W^{-1})	A_e (cm^{-1})	L (cm)	Θ (W^{-1})	ϕ
0Tm	0,05	0,025	0,195	10,27	1,00
0,5Tm	0,40	0,30	0,180	7,39	0,72

Amostra	θ/P_e (W^{-1})	A_e (cm^{-1})	L (cm)	Θ (W^{-1})	φ
1Tm	0,86	0,51	0,205	8,66	0,84
2Tm	1,53	1,18	0,184	7,83	0,76
3Tm	2,40	1,87	0,180	8,35	0,81
4Tm	3,62	2,36	0,25	8,14	0,79
5Tm	4,01	2,99	0,204	8,79	0,85

Com o objetivo de avaliarmos as frações de energia convertida em calor (φ) pelas diferentes amostras do conjunto sob bombeio em 790nm, determinamos φ através da expressão 3.3. Como podemos constatar nessa tabela, os valores de φ permanecem praticamente constantes em função da densidade de íons Tm^{3+} , apresentando como valor médio 0,78.

4.2.5-3.b. Sistema CASM-Tm sob excitação do nível 3H_5 (1090 nm)

Como descrito na figura 4.4(b), as amostras 4Tm e 5Tm do sistema CASM-Tm apresentam as maiores intensidades de emissão a partir do nível 3F_4 (~ 1800 nm). Portanto, selecionamos essas amostras para avaliarmos um método para determinação da eficiência quântica do nível 3F_4 baseada em espectrometria de lente térmica. Além disso, avaliamos a influência do comprimento de onda de bombeio (790 ou 1090 nm) sobre a fração de energia de excitação convertida em calor, seção 4.3.2-5. É relevante expor que o comprimento de onda de 1090 nm foi escolhido visto que pode ser absorvido pelo nível 3H_5 , do qual relaxa não radiativamente para o nível 3F_4 .

Na tabela 4.7 são exibidos os parâmetros relevantes para o desenvolvimento desse estudo. Os valores de Θ obtidos para a amostra 0Tm (não dopada) nos dois bombeio são similares. Podemos verificar que, os valores de φ obtidos sob excitação em 790 e 1090 nm são semelhantes e não dependem das concentrações de Tm_2O_3 .

Tabela 4.7. Resultados dos parâmetros vinculados as medidas de lente térmica e eficiência de geração de calor para o bombeio 1090 nm

Amostra	θ/P_e (W ⁻¹)	A_e (cm ⁻¹)	L (cm)	Θ (W ⁻¹)	ϕ
4Tm	0,37	0,18	0,25	8,5	0,80
5Tm	0,33	0,20	0,204	8,3	0,82

4.2.6. Emissões no VIS

4.2.6-1. Upconversion sob excitação do nível $^3F_{2,3}$ com 660 e 635 nm

As figuras 4.8(a) e (b) exibem os espectros upconversion da amostra 2Tm sob excitação em 660 e 635nm, respectivamente. São detectadas emissões em torno de 365, 455 e 485 nm atribuídas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente. Intensa emissão na região azul foi observada por inspeção visual em todas as amostras do conjunto.

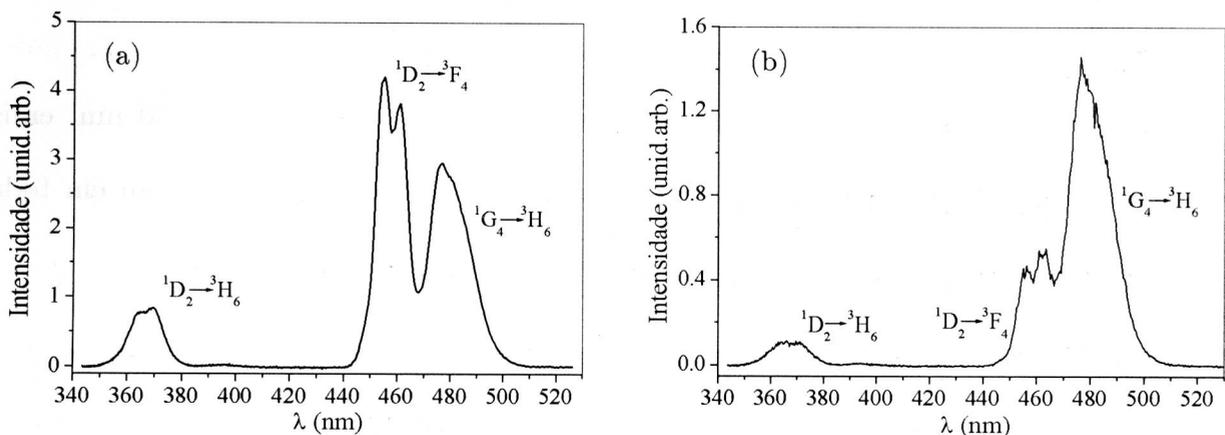


Figura 4.8. Espectro upconversion de 340 a 530 nm da amostra 2Tm com excitação em (a) 660 nm e (b) 635 nm.

A principal diferença entre o espectro obtido com excitação em 660 nm em relação ao adquirido com 635 nm é a maior intensidade da emissão $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ em relação à $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$. Tais diferenças podem ser explicadas considerando as condições de ressonância associadas aos comprimentos de onda de bombeio, seção 4.3.3-1.

Nas figuras 4.9(a) e (b) são mostradas as intensidades normalizadas das emissões upconversion em função da concentração de íons Tm^{3+} para os dois comprimentos de onda de bombeio (660 e 635 nm). Todas as emissões apresentam o mesmo comportamento em função da dopagem e frequência de excitação utilizada.

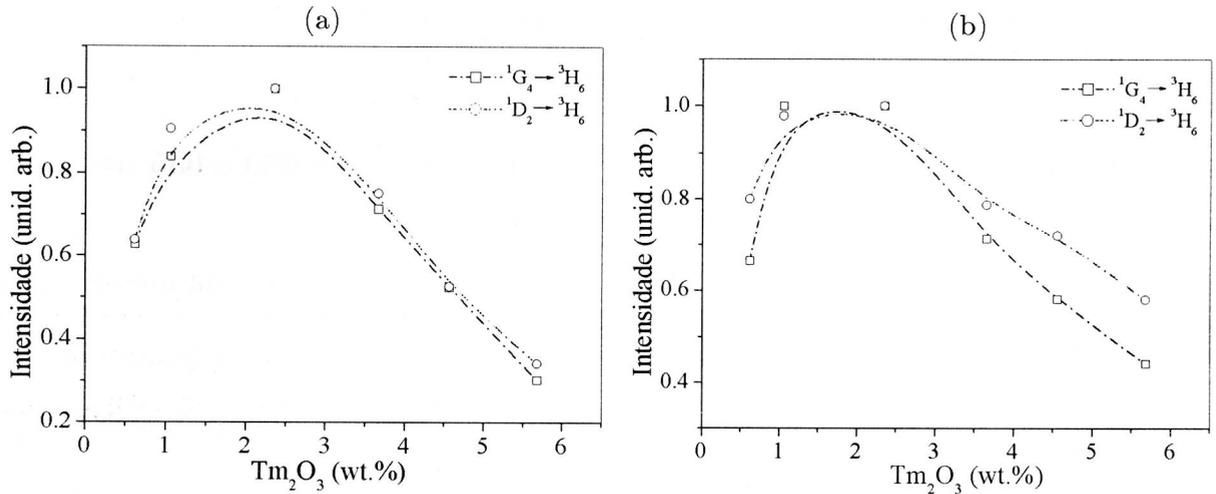


Figura 4.9. Intensidades normalizadas das emissões $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ sob excitação em (a) 660 nm e (b) 635 nm em função da concentração de Tm_2O_3 .

4.2.6-2. Upconversion com excitação em 1090 nm

De modo similar ao relatado para o bombeio em torno de 650 nm, emissões upconversion na região do azul e vermelho foram observadas a olho nu em todas as amostras do conjunto CASM-Tm sob excitação em 1090 nm.

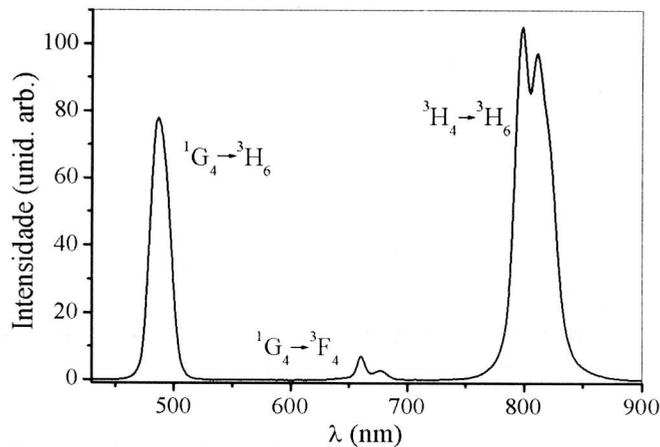


Figura 4.10. Espectro upconversion no intervalo entre 430 a 900 nm da amostra 1Tm com excitação em 1090nm.

O espectro upconversion de 420 a 900 nm da amostra 1Tm é exibido na figura 4.10. As emissões observadas na região de 480, 660 e 800 nm são provenientes das transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente.

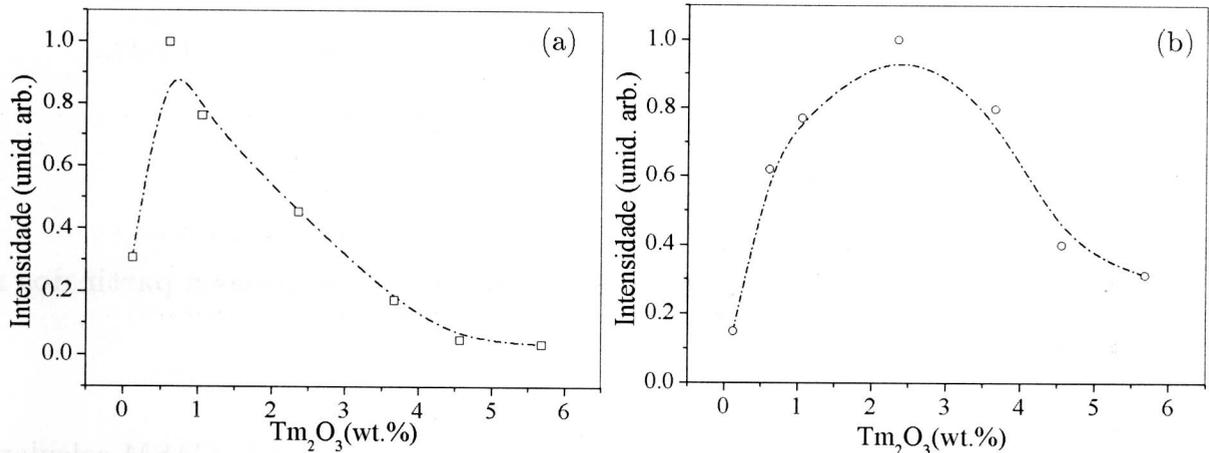


Figura 4.11. Intensidades normalizadas das emissões (a) $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e (b) $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ em função da concentração de Tm_2O_3 .

As dependências das intensidades das emissões em 480 e 800 nm versus a concentração de dopante são indicadas nas figuras 4.11(a) e 4.11(b). A intensidade da transição em 480 nm diminui a partir de 0,68 (wt.%) Tm_2O_3 . Por sua vez, a emissão em 800 nm diminui para concentrações acima de 2,4 (wt.%) Tm_2O_3 . Estes comportamentos são avaliados nos item 4.3.3-2.

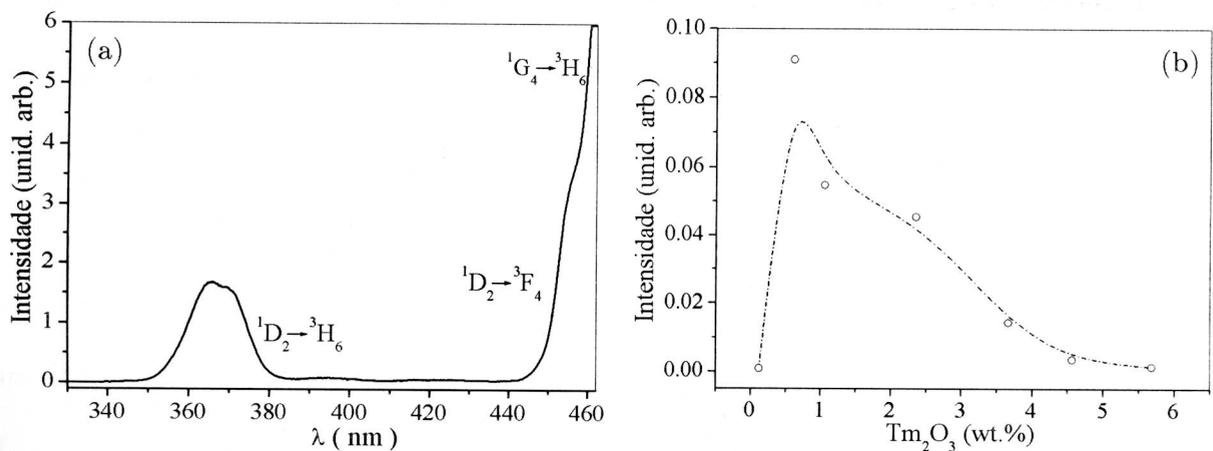


Figura 4.12. (a) Espectro upconversion de 330 a 460 nm da amostra 1Tm e (b) intensidade da emissão $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ nm em função da concentração de Tm_2O_3 .

A figura 4.12(a) mostra o espectro upconversion a partir de 330 a 465 nm. Neste espectro pode ser observada claramente a emissão em torno de 360 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$). Emissões relacionadas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ também foram detectadas. A figura 4.12(b) indica que a intensidade da luminescência em 365 nm diminui nas amostras com concentrações maiores que 0,68 (wt.%) Tm_2O_3 .

4.3. Discussões

4.3.1. Taxas de decaimento radiativo e eficiências quânticas a partir dos níveis 1D_2 , 1G_4 , 3H_4 e 3F_4

A partir dos parâmetros Ω_λ 's para o íon Tm^{3+} na matriz CASM calculamos as taxas de decaimento radiativo por dipolo elétrico (A_{DE}), dipolo magnético (A_{DM}), razão de ramificação (β) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}) dos níveis do Tm^{3+} . Tais fatores foram determinados utilizando as expressões exibidas na seção 2.2.3. Esses resultados são sumarizados na tabela 4.8. Os tempos de vida experimentais (τ_{exp}) dos níveis do íon Tm^{3+} na amostra 0,1Tm também são mostrados nessa tabela.

A partir dos valores de tempos de vida, determinamos a eficiência quântica (η) definida pela expressão $\eta = \tau_{exp}/\tau_{cal}$ dos níveis 1D_2 , 1G_4 , 3H_4 e 3F_4 . Os valores encontrados são 30, 50, 15 e 60%, respectivamente. Tais valores de eficiência são maiores do que os reportados para vidros a base de sílica e fosfatos. Miniscalco reportou que η dos níveis 3H_4 e 3F_4 atinge no máximo 15 e 3% em vidros silicato, respectivamente [6]. Além disso, no mesmo trabalho ele estimou que a eficiência do nível 1G_4 está entre 25 e 50%. A incerteza observada nesse valor foi atribuída a determinação do tempo de vida radiativo do Tm^{3+} naquele sistema.

Tabela 4.8. Valores das taxas de transição por dipolo elétrico e dipolo magnético, razões de ramificação, tempos de vida radiativo e experimental no sistema CASM dopado com Tm^{3+} .

Transição	λ_{em} (nm)	A_{DE} (s^{-1})	A_{DM} (s^{-1})	β	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1853	149,67	-	1	6,68	3,80
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	1236	133,23	63,33	0,99	5,02	
$^3H_5 \rightarrow ^3F_4$	4541	2,61	0,09	0,01		
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	803	740,0	-	0,88	1,18	0,18
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1455	70,67	16,48	0,10		
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	2505	12,85	5,72	0,02		
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	695	1011,75	-	0,78	0,77	
$^3F_3 \rightarrow ^3F_4$	1176	24,39	-	0,06		
$^3F_3 \rightarrow ^3H_5$	1687	209,48	-	0,16		
$^3F_3 \rightarrow ^3H_4$	5898	1,69	0,15	0		
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	660	265,59	-	0,30	1,14	
$^3F_2 \rightarrow ^3F_4$	1079	487,86	-	0,56		
$^3F_2 \rightarrow ^3H_5$	1509	110,71	-	0,13		
$^3F_2 \rightarrow ^3H_4$	4069	10,29	-	0,01		
$^3F_2 \rightarrow ^3F_3$	13106	0,03	0,06	0		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	479	689,19	-	0,52	0,75	0,36
$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	670	74,14	8,26	0,06		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	810	302,27	87,13	0,29		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1227	118,84	21,19	0,10		
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3$	1541	23,55	2,39	0,02		
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	1747	7,37	-	0,01		
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	366	5097,99	-	0,26	0,050	0,014
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	458	11731,91	-	0,61		
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	529	42,54	-	0		
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	685	965,23	-	0,05		
$^1D_2 \rightarrow ^3F_3$	787	723,04	62,17	0,04		
$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	821	607,10	38,13	0,03		
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	1695	97,40	-	0,01		

Podemos identificar três fatores determinantes para obtenção dos altos valores das eficiências dos níveis do íon Tm^{3+} nos vidros do conjunto CASM-Tm: (1) ausência de grupos OH nesses vidros, os quais produziriam uma diminuição do tempo de vida experimental (decréscimo da eficiência quântica) provocado pela transferência $Tm \rightarrow OH$; (2) menores taxas de decaimento multifônon e (3) ausência de impurezas nessa matriz, eliminando o mecanismo de transferência $Tm \rightarrow Fe$. Os dois últimos fatores serão discutidos detalhadamente nos itens 4.3.2-1.a e 4.3.2-1.b, respectivamente.

4.3.2. Emissões no IV

4.3.2-1. Processos não radiativos presentes no vidro CASM dopado com Tm^{3+}

4.3.2-1.a Decaimento multifônon

A figura 4.13 apresenta os valores das taxas de decaimento multifônon (W_{mp}) em função de ΔE no vidro CASM. Os valores de W_{mp} foram calculados utilizando a metodologia exposta na seção 2.3.1. Os tempos de vida experimentais de diferentes níveis dos íons terras raras Er^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} na matriz CASM foram medidos em amostras com baixa concentração de dopante. Os valores determinados foram comparados com os respectivos tempos de vida radiativos. Nesse gráfico também são mostrados as curvas de W_{mp} nos vidros silicato, fosfato e borato.

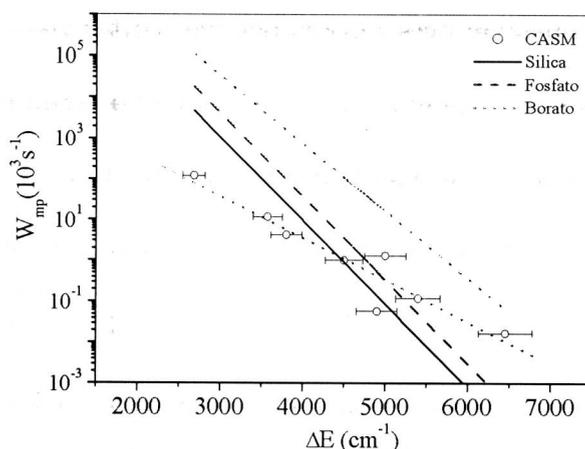


Figura 4.13. Taxa de relaxação multifônon em função de ΔE nos vidros CASM, Silicato, Fosfato e Borato.

O valor médio das diferenças de energia entre os níveis eletrônicos do íon Tm^{3+} vale aproximadamente 5000 cm^{-1} . Logo, as taxas de decaimento multifônon no vidro CASM dopado com íons Tm^{3+} são similares àquelas apresentadas pelos sistemas silicato e fosfato, figura 4.13. Portanto, podemos sugerir que os menores valores das eficiências quânticas nos vidros silicato e fosfato estão relacionados à presença de grupos OH e/ou impurezas.

Outro aspecto a ser discutido é o comportamento não exponencial do decaimento temporal da luminescência do nível 3H_4 na amostra 0,1Tm, figura 4.14. A causa desse comportamento pode estar vinculada diretamente ao decaimento multifônon. A evolução temporal da luminescência a partir de um nível desprezando processos de transferência de energia é descrita como

$$I(t) = I(0) \exp\{-[W_{rad} + W_{mp}(\Delta E)]t\}$$

sendo W_{rad} a taxa de decaimento radiativo e $W_{mp}(\Delta E)$ definido pela equação 2.21. Esta expressão indica que a evolução temporal da luminescência deve apresentar um comportamento exponencial desde que a diferença de energia (ΔE) entre os níveis 3H_4 e 3H_5 dos íons Tm^{3+} seja constante. Portanto, para descrevermos o comportamento

não exponencial observado na amostra 0,1Tm, consideramos uma distribuição gaussiana, $g(\Delta E)$. O decaimento temporal para a luminescência nessas condições pode ser descrito pela equação a seguir [13]:

$$I(t) = I(0) \int g(\Delta E) \exp[-(W_{rad} + W_{mp}(\Delta E))t] d\Delta E \quad (4.1)$$

Para o sistema estudado, consideramos uma distribuição constituída por três gaussianas no intuito de melhor descrever o nível 3H_5 . O valor da taxa de decaimento radiativo a partir do nível 3H_4 é mostrado na tabela 4.8. Um programa para resolução dessa expressão foi desenvolvido.

A figura 4.14 mostra a evolução temporal da luminescência a partir do nível 3H_4 obtida a partir da equação 4.1. O valor de W_{rad} é 847 s^{-1} (tabela 4.8) e as constantes C e α vinculadas a equação $W_{mp} = C \exp(-\alpha\Delta E)$ (Eq. 2.21) foram alcançadas a partir do ajuste de W_{mp} versus ΔE , figura 4.13. Os valores obtidos foram $C = 4,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 0,0025 \text{ cm}^{-1}$. A figura 4.14 também mostra o decaimento da luminescência a partir do nível 3H_4 na amostra 0,1Tm. Como podemos verificar, a curva descrita pela equação 4.1 apresenta uma boa concordância com aquela obtida experimentalmente.

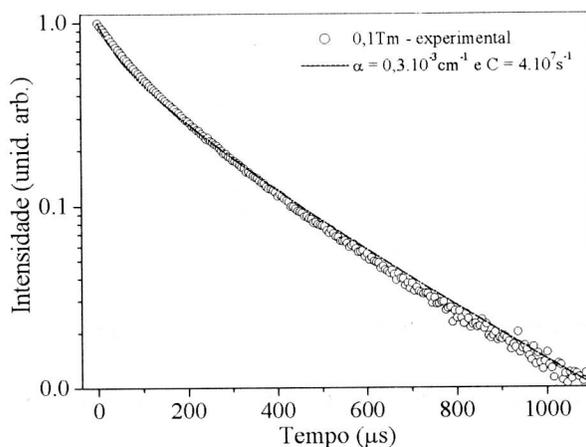


Tabela 4.14. Curva da evolução temporal da luminescência a partir do nível 3H_4 na amostra 0,1Tm juntamente com a curva de decaimento obtida a partir da expressão 4.1.

É válido apontar que esse comportamento não exponencial da evolução temporal da emissão não é observado no sistema vítreo fluoreto com baixa concentração de íons Tm^{3+} . Isto é compreensível, visto que a taxa de decaimento multifônon a partir do estado ${}^3\text{H}_4$ nesses vidros é praticamente nula ($W_{\text{rad}} \gg W_{\text{mp}}(\Delta E)$). Portanto, o baixo valor de W_{mp} faz com que a dependência com a distribuição de energia $g(\Delta E)$ não seja relevante, Eq. 4.1.

4.3.2-1.b Transferência de energia entre íons Tm e Fe

Para avaliarmos a influência dos íons Fe sobre a eficiência quântica da emissão em 1,8 μm realizamos medidas de tempo de vida do nível ${}^3\text{F}_4$ no conjunto CASM e CASM-Fe. Os valores obtidos são exibidos na tabela 4.5. Como indicado, o estado ${}^3\text{F}_4$ é fortemente afetado pela presença dos íons Fe. A partir dos valores do tempo de vida podemos verificar que em média a eficiência quântica desde nível no conjunto CASM-Fe é 67% menor do que na matriz preparada com precursores com alto grau de pureza.

Portanto, o processo de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} ({}^3\text{F}_4) \rightarrow \text{Fe}$ provoca uma diminuição significativa da população de íons Tm^{3+} no nível ${}^3\text{F}_4$. Deste modo, a emissão em 1,8 μm é prejudicada pela presença de íons Fe na matriz. Tais íons podem ser introduzidos na matriz durante o processo de fusão e/ou pelos materiais precursores utilizados na síntese dos vidros.

Finalizando, os valores de eficiência quântica dos níveis do íon Tm^{3+} no vidro CASM são maiores do que aqueles apresentados pelas matrizes silicato e fosfato (seção 4.3.1). Esta característica pode ser atribuída à ausência de íons Fe na matriz CASM, visto que as taxas de decaimento multifônon nesses sistemas são semelhantes (seção 4.3.2-1.b).

4.3.2-1.c Transferência de energia entre íons Tm^{3+}

Para avaliarmos os processos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} discutidos na seção 1.3.1, determinamos os micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} . As equações propostas por Dexter e Kushida para interação dipolo-dipolo (seções 2.3.2.a e 2.3.2.b) foram utilizadas. No sistema Tm^{3+} precisam ser considerados os seguintes mecanismos de transferência de energia: migração de energia ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$ e ${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$ e relaxação cruzada ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$, denominados por ME1, ME2 e RC, respectivamente.

O micro-parâmetro de migração de energia C_{DD}^{ME1} é calculado a partir da sobreposição entre os espectros de emissão do doador (${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$) e absorção do aceitador (${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$). A figura 4.15(a) mostra a sobreposição entre os dois espectros. O mecanismo de migração de energia ME1 é ressonante. Portanto, os micro-parâmetros de transferência de energia são determinados através das equações 2.28. A mesma metodologia foi adotada na determinação do micro-parâmetro de migração de energia C_{DD}^{ME2} . A sobreposição espectral entre a emissão do doador (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) e absorção do aceitador (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$) é mostrada na figura 4.16(a).

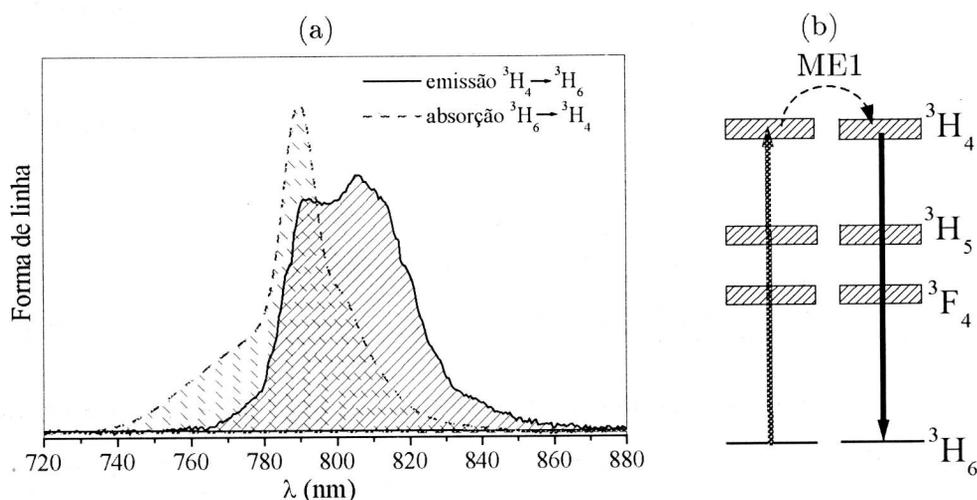


Figura 4.15. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$; (b) Representação do mecanismo de transferência.

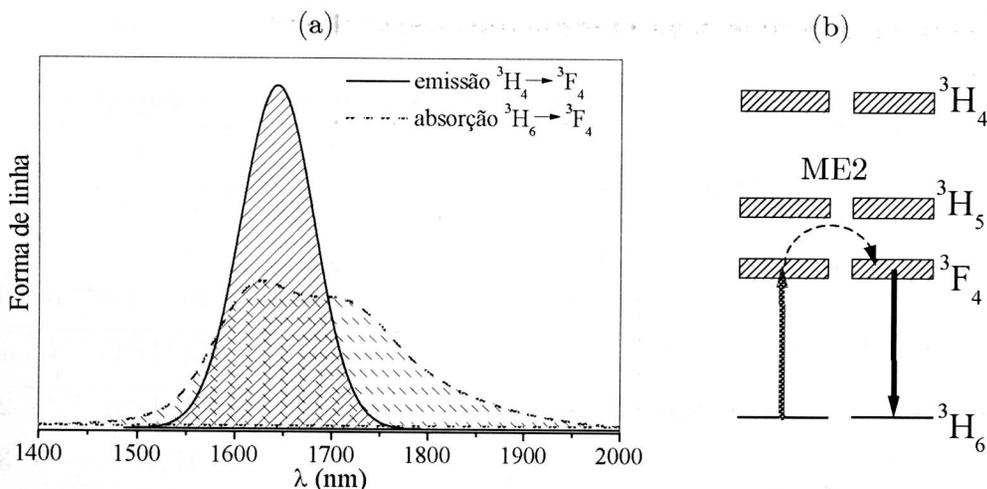


Figura 4.16. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$; (b) Representação do mecanismo de transferência.

Por sua vez, no caso dos processos de transferência de energia RC a sobreposição entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador é pequena. Logo, devemos considerar a criação de fônons nesse processo. Na figura 4.17(a) é ilustrada a sobreposição alcançada deslocando o espectro de emissão do doador equivalente a 1 fônons do sistema. Os micro-parâmetros de transferência de energia são determinados através das equações 2.28 a 2.34. O valor do fator de Huang-Rhys (S_0) adotado é 0,31 [14].

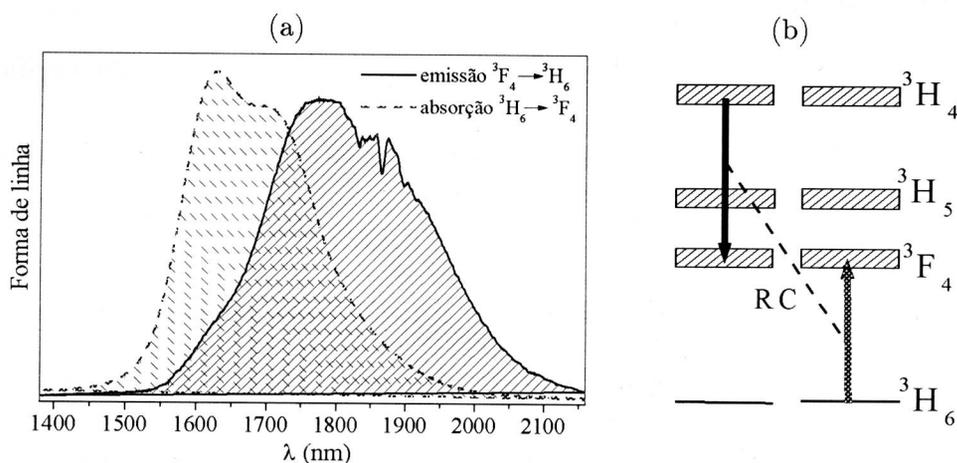


Figura 4.17. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$. A sobreposição foi obtida transladando o espectro de emissão do doador para a região de maior energia do espectro equivalente a 1 fônons; (b) Representação do mecanismo de transferência.

Os valores dos micro-parâmetros de transferência de energia obtidos são resumidos na tabela 4.9. Os valores de Ω_λ 's utilizados nas equações do modelo de Kushida são mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.9. Micro-parâmetros de transferência de energia entre íons Tm^{3+} no vidro CASM.

Mecanismo	$C_{DA}(RC)$	$C_{DD}(ME1)$	$C_{DD}(ME2)$
Dipolo-dipolo (Dexter) ($10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$)	3,5	9,4	21,2
Dipolo-dipolo (Kushida) ($10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$)	3,2	10,7	35,0

Podemos verificar que os valores dos micro-parâmetros obtidos através do modelo de Dexter e Kushida estão em bom acordo. Nesse ponto, vale analisar se as interações dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo contribuem para as taxas de transferência, visto que, alguns trabalhos relatam que tais interações são imprescindíveis para descrição dos mecanismos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} [15,16].

As contribuições de tais interações podem ser avaliadas pela dependência entre a taxa de transferência de energia W_{ET} e a concentração de íons. No caso de interação dipolo-dipolo, W_{ET} apresenta uma dependência quadrática com a concentração, pois substituindo $R = [3/(4\pi N)]^{1/3}$ na equação 2.28 verificamos que a taxa pode ser reescrita como $W_{ET}^{dd} = CN^2$ (N a densidade de íons e C uma constante).

A figura 4.18 apresenta a taxa de transferência de energia a partir do nível 3H_4 em função do quadrado da concentração de íons Tm^{3+} . Os valores das taxas foram calculados utilizando a expressão $W_{ET} = 1/\tau(NTm) - 1/\tau(0,1Tm)$, $\tau(NTm)$ e o tempo de vida experimental do nível 3H_4 na amostra NTm .

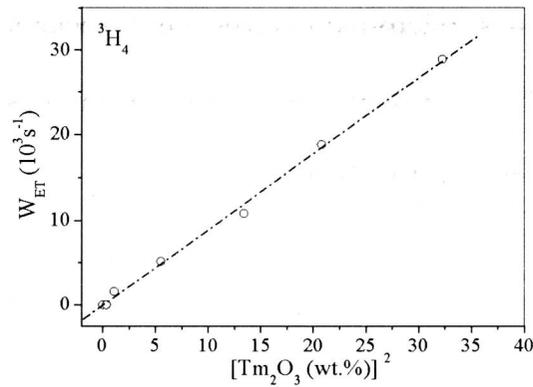


Figura 4.18. Taxa de transferência de energia a partir do nível ${}^3\text{H}_4$ em função do quadrado da concentração de Tm_2O_3

Podemos observar nesse gráfico, a dependência quadrática entre a taxa de transferência e a concentração de íons Tm. Portanto, a transferência de energia via mecanismo dipolo-dipolo é predominante no sistema CASM-Tm. As taxas de transferência de energia via interação dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo podem ser reescritas como $W_{ET}^{dq} = C_1 N^{8/3}$ e $W_{ET}^{qq} = C_2 N^{10/3}$, respectivamente.

Como apresentado na seção 1.3, estamos interessados em sistemas que apresentem eficientes mecanismos de relaxação cruzada. Portanto, é interessante analisar os micro-parâmetros de transferência de energia em diferentes matrizes para avaliarmos as características apresentadas pelo sistema vítreo CASM. Na tabela 4.10 são resumidos os valores dos micro-parâmetros de transferência de energia em algumas matrizes hospedeiras.

Tabela 4.10. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia entre Tm^{3+} em matrizes vítreas e cristalinas.

Matriz	C_{DD}^{ME1}	C_{DA}^{RC}	C_{DD}^{ME2}	Ref.
CASM	9,4	3,5	21,2	
PGIZC	6,0	2,0	20,0	17
GLS	59	1,3		16
YLF	14,6	0,2	42,7	18
YLF	17,3	0,9	31,7	19

Como pode ser constatado, o sistema vítreo CASM se mostra como uma excelente alternativa, pois o micro-parâmetro de relaxação cruzada nesse vidro é maior do que aqueles apresentados pelos demais materiais. Além disso, os baixos valores para os parâmetros de migração de energia no nível 3F_4 nos vidros fazem com que a migração de energia seguida de transferência para impureza seja minimizada.

Em resumo, os altos valores de eficiência quântica a partir dos níveis eletrônicos do íon Tm^{3+} no vidro CASM devido a ausência de grupos OH e impurezas juntamente com eficientes mecanismos de relaxação cruzada apontam o sistema CASM como uma excelente opção para ser utilizado no desenvolvimento de meios ativos dopados com Tm^{3+} para lasers operando em torno de 1,8 μm .

4.3.2-2. Eficiência quântica versus concentração de íons Tm^{3+}

Os valores da eficiência quântica (η) do nível 3H_4 em função da concentração de Tm_2O_3 podem ser determinados a partir dos micro-parâmetros de transferência de energia e as taxas de decaimento radiativo e multifônon desse nível. Para isso, a equação que descreve a intensidade da luminescência em função do tempo (Eq. 2.46) é utilizada. Podemos definir a eficiência quântica de fluorescência como

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(0) \exp(-W_{rad}t) dt} \quad (4.2)$$

sendo

$$I(t) = I(0) \exp\left[-(W_{rad} + W_{mp})t - \gamma\sqrt{t} - \bar{W}t\right] \quad (4.3, 2.47)$$

As constantes são $\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} \sqrt{C_{DA}^{dd}} N_A$ e $\bar{W} = \pi \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \sqrt{C_{DD}^{dd} C_{DA}^{dd}} N_A N_D$. Os fatores W_{rad} e W_{mp} são as taxas de decaimento radiativo e multifônon do ${}^3\text{H}_4$, respectivamente. A expressão 4.2 pode ser simplificada, então

$$\eta = W_{rad} \int_0^{\infty} \exp\left(- (W_{rad} + W_{mp})t - \gamma\sqrt{t} - \bar{W}t\right) dt \quad (4.4)$$

Resolvendo a integral da equação 4.4, temos

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W} \left\{ 1 - \sqrt{\pi} x \exp(x^2) [1 - \text{erf}(x)] \right\} \quad (4.4)$$

com $W = W_{rad} + W_{mp} + \bar{W}$, $x = \gamma / (2\sqrt{W})$ e $\text{erf}(x)$ é a função erro [20]. Portanto, a expressão 4.4 fornece os valores da eficiência quântica em função da concentração de íons mediante o conhecimento dos micro-parâmetros de transferência de energia.

Os valores da eficiência de emissão do nível ${}^3\text{H}_4$ foram determinados utilizando a equação 4.4 e os micro-parâmetros de transferência $C_{DD}(\text{ME1})$ e $C_{DA}(\text{RC})$ mostrados na tabela 4.9. Os valores obtidos são exibidos na figura 4.19 juntamente com as eficiências calculadas a partir da teoria de Judd-Ofelt e dos tempos de vida.

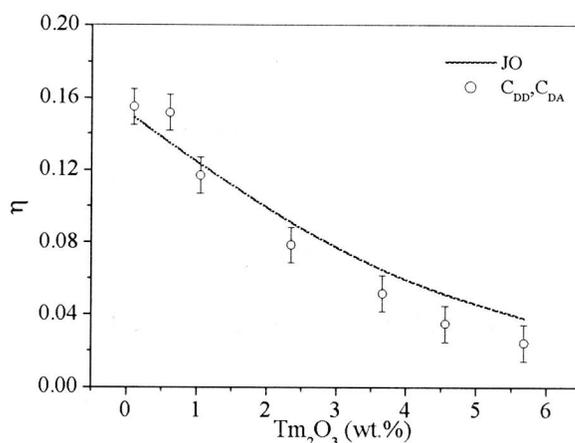


Figura 4.19. Comparação entre os valores da eficiência quântica do nível ${}^3\text{H}_4$ determinados via teoria de Judd-Ofelt e micro-parâmetros de transferência de energia C_{DA} e C_{DD} em função da concentração de Tm_2O_3 .

Os valores de η do nível ${}^3\text{H}_4$ obtidos a partir da equação 4.4 mostram uma excelente concordância com aqueles alcançados através da teoria de Judd-Ofelt. Assim sendo, os micro-parâmetros de transferência de energia $C_{DD}(\text{ME1})$ e $C_{DA}(\text{RC})$ fornecem uma boa descrição microscópica das emissões a partir do sistema CASM-Tm.

4.3.2-3. Determinação das intensidades de estado estacionário das emissões ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$

Uma análise macroscópica do comportamento das intensidades de emissão em função da concentração de Tm_2O_3 no sistema CASM-Tm foi realizada. Este estudo é baseado na elaboração de um sistema de equações de taxa. Nesta descrição todos os processos presentes no sistema CASM-Tm são considerados direta ou indiretamente, visto que, os tempos de vida são utilizados.

Analisando os espectros de emissão no IV das amostras 0,5 e 5Tm mostrados na figura 4.3(a) verificamos a influência do processo de relaxação cruzada e decaimento multifônon sobre as emissões a partir dos níveis ${}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{F}_4$. Um sistema de equações de taxa baseado nestes mecanismos é proposto para descrever a dependência das intensidades das emissões em 800 e 1800 nm em função da concentração de íons Tm^{3+} .

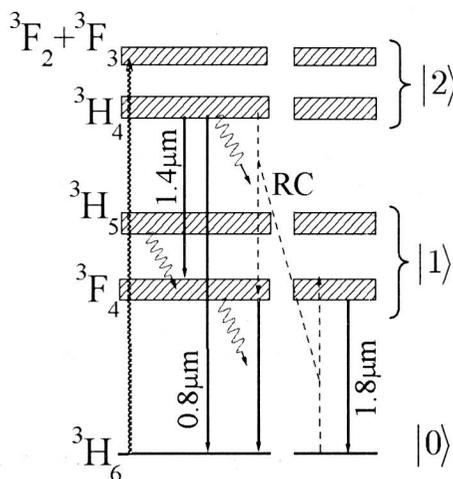


Figura 4.20. Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Os processos considerados na formulação das equações de taxa são representados.

Na figura 4.20 é mostrado o diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} e os mecanismos relevantes para a descrição do comportamento das intensidades. Com o objetivo de simplificar a elaboração do sistema de equações consideramos os níveis ${}^3F_{2,3}$ e 3H_4 como um único nível ($|2\rangle$), visto que os íons no estado ${}^3F_{2,3}$ relaxam rapidamente para o nível 3H_4 . A mesma consideração foi assumida para os níveis 3H_5 e 3F_4 . O sistema de equações de taxa elaborado é exibido a seguir:

$$\frac{dn_0}{dt} = -R_{02}n_0 + W_{20}^{rad}n_2 + (W_{10}^{rad} + W_{10}^{mp})n_1 - Sn_0n_1 \quad (4.5)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +2Sn_0n_2 + (W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp})n_2 - (W_{10}^{rad} + W_{10}^{mp})n_1 \quad (4.6)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = +R_{02}n_0 - Sn_0n_2 - (W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp} + W_{20}^{rad})n_2 \quad (4.7)$$

com n_0 , n_1 e n_2 representando as populações dos níveis 3H_6 , 3F_4 e 3H_4 , respectivamente. W_{ij}^{rad} (W_{ij}^{mp}) é a taxa de transição radiativa (multifônon) a partir do nível i para o nível j , S é o coeficiente de transferência de energia do processo RC (figura 4.20) e R_{02} é a taxa de bombeio. Considerando o sistema no regime estacionário ($dn_i/dt = 0$) e sob baixa densidade de excitação ($n_0 = n_T$), podemos escrever as populações dos níveis 3H_4 (n_2) e 3F_4 (n_1), então

$$n_2 = \frac{R_{02}n_T}{W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp} + W_{20}^{rad} + Sn_T} = R_{02}\tau_2n_T \quad (4.8)$$

e

$$n_1 = R_{02}\tau_1\tau_2(2Sn_T + W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp})n_T \quad (4.9)$$

sendo $\tau_1 = 1/(W_{10}^{rad} + W_{10}^{mp})$ e $\tau_2 = 1/(W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp} + W_{20}^{rad} + Sn_T)$ os tempos de vida dos níveis 3F_4 e 3H_4 , respectivamente. A taxa de decaimento multifônon a partir do nível

|2) pode ser determinada a partir da equação $W_{mp} = (1/\tau(0,1Tm) - 1/\tau_{rad})$, logo ~ 4500 s^{-1} . Sabendo que a taxa de decaimento radiativo $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ vale $100 s^{-1}$ (tabela 4.8)

podemos considerar $W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp} \approx W_{21}^{mp}$, portanto

$$n_1 = R_{02}\tau_1\tau_2(2SN_T + W_{21}^{mp})n_T \quad (4.10)$$

A taxa de decaimento multifônon W_{21}^{mp} independe da concentração de íons e a taxa de transferência de energia SN_T é avaliada pela expressão $SN_T = 1/\tau_2(NTm) - 1/\tau_2(01Tm)$, sendo $\tau_2(NTm)$ o tempo de vida medido do nível 3H_4 da amostra NTm .

As intensidades em função da quantidade de íons Tm^{3+} das emissões ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ são proporcionais às populações dos níveis $|2\rangle$ e $|1\rangle$. Portanto, as intensidades das emissões em 800 e 1800 nm podem ser obtidas a partir das expressões 4.8 e 4.10. As intensidades medidas (I_{exp}) e calculadas (I_{cal}) em função da concentração são ilustradas nas figuras 4.21(a) e (b).

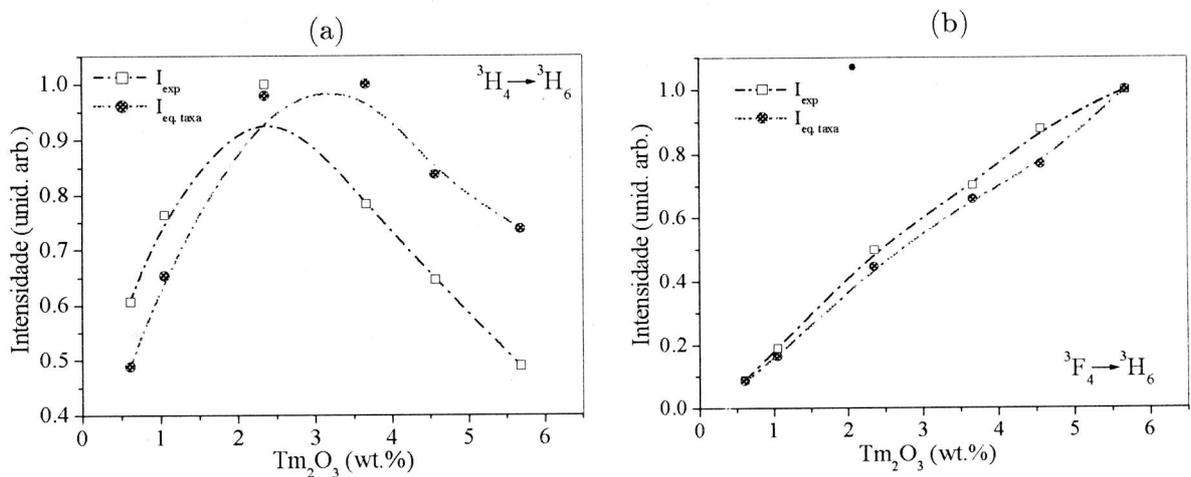


Figura 4.21. Intensidades normalizadas das emissões em (a) 800 e (b) 1800 nm medidas e calculadas através das equações de taxa em função da concentração de Tm_2O_3 .

Podemos observar que, através dos tempos de vida medidos e do sistema de equação de taxa proposto podemos estimar o comportamento das emissões em função da concentração. Logo, os mecanismos considerados nessa análise macroscópica (decaimento radiativo, multifônon e relaxação cruzada) são indispensáveis para a descrição das emissões no IV a partir do conjunto CASM-Tm.

4.3.2-4. Descrição da fração de energia convertida em calor (φ) para o bombeio do nível 3H_4 utilizando o formalismo de equações de taxa

O sistema CASM-Tm apresenta um eficiente processo de geração de calor sob bombeio em 790 nm. Como avaliado na seção 4.2.5-3.a, 80% da energia utilizada na excitação é transformada em calor. Para descrever o comportamento de φ em função da concentração de Tm_2O_3 , elaboramos um sistema de equações de taxa (Eq. 4.11 a 4.14). A figura 4.22 exibe os processos considerados na formulação das equações de taxa.

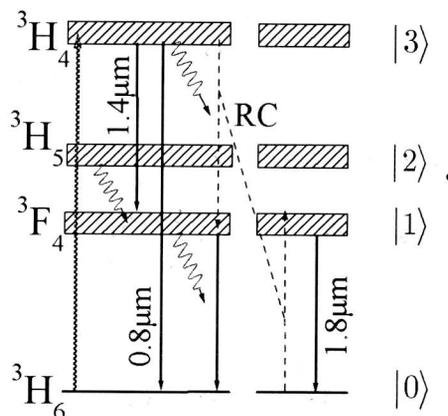


Figura 4.22. Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Os processos considerados na formulação das equações de taxa são representados.

$$\frac{dn_0}{dt} = -R_{03}n_0 - Sn_0n_3 + W_{30}^{rad}n_3 + W_{20}^{rad}n_2 + (W_{10}^{rad} + W_{10}^{mp})n_1 \quad (4.11)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +2Sn_0n_3 + (W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp})n_2 + W_{31}^{rad}n_3 - (W_{10}^{rad} + W_{10}^{mp})n_1 \quad (4.12)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = (W_{32}^{rad} + W_{32}^{mp})n_3 - (W_{21}^{rad} + W_{21}^{mp})n_2 \quad (4.13)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_{03}n_0 - (W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp})n_3 - Sn_0n_3 \quad (4.14)$$

com n_0 , n_1 , n_2 e n_3 representam a população do estado 3H_6 , 3F_4 , 3H_5 e 3H_4 , respectivamente. W_{ij}^{rad} (W_{ij}^{mp}) é a taxa de transição radiativa (multifônon) a partir do nível i para o nível j , S é o coeficiente de transferência de energia do processo RC e $R_{03} = \sigma I/h\nu_E$ é a taxa de bombeio (σ é a seção de choque de absorção na frequência de excitação ν_E e intensidade I). Assumindo o sistema no regime estacionário e $n_0 \cong n_T$ (n_T é a densidade total de íons Tm^{3+} na amostra), temos:

$$n_3 = \frac{R_{03}n_T}{W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + Sn_T} \quad (4.15)$$

$$n_2 = \left[\frac{W_{32}^{rad} + W_{32}^{mp}}{W_{21}^{mp} + W_{21}^{rad}} \right] \frac{R_{03}n_T}{W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + Sn_T} \quad (4.16)$$

$$n_1 = R_{03}n_T \frac{W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{32}^{mp} + 2Sn_T}{(W_{10}^{rad} + W_{10}^{mp})(W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + Sn_T)} \quad (4.17)$$

O calor gerado por unidade de tempo por unidade de volume, H , pode ser escrito como

$$H = R_{03}(h\nu_E - E_{30})n_T + W_{32}^{mp}E_{32}n_3 + W_{21}^{mp}E_{21}n_2 + W_{10}^{mp}E_{10}n_1 \quad (4.18)$$

onde E_{ij} é a diferença de energia entre os níveis i e j . Algumas considerações precisam ser feitas para escrevermos H em função das taxas de decaimento radiativo

e relaxação cruzada. Tanto $W_{32}^{rad} \approx 19s^{-1}$ quanto $W_{31}^{rad} \approx 87s^{-1}$ são menores do que a taxa de decaimento total do nível 3H_4 . Deste modo, podemos escrever

$$\frac{W_{32}^{rad}}{W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + Sn_T} \ll 1$$

$$\frac{W_{31}^{rad}}{W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + Sn_T} \ll 1$$

$$\frac{W_{32}^{mp} + W_{30}^{rad} + Sn_T}{W_{32}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{30}^{rad} + W_{32}^{mp} + Sn_T} = \varphi_3(n_T) + \eta_3(n_T) + k(n_T) = 1$$

$$\varphi_1 + \eta_1 = 1$$

sendo $\varphi_3(n_T)$, $\eta_3(n_T)$ e $k(n_T)$ as eficiências de geração de calor, decaimento radiativo e transferência de energia a partir do nível 3H_4 ($|3\rangle$), respectivamente. φ_1 e η_1 a eficiência de geração de calor e radiação a partir do nível 3F_4 ($|1\rangle$).

Considerando n_3 , n_2 e n_1 fornecidos pelas equações (4.15) a (4.17) e assumindo as considerações mostradas, podemos escrever H em termos das eficiências envolvidas, então

$$H = R_{03}n_T h\nu_E \left[1 - \frac{E_{30}}{h\nu_E} + \varphi_3 \frac{E_{32}}{h\nu_E} + \varphi_3 \frac{E_{21}}{h\nu_E} + \varphi_1(\varphi_3 + 2k) \frac{E_{10}}{h\nu_E} \right] \quad (4.19)$$

Portanto, a eficiência de geração de calor, φ , é descrita pela expressão

$$\varphi = \frac{H}{R_{03}n_T h\nu_E} = \left[1 - \frac{E_{30}}{h\nu_E} + (1 - \eta_3^{rad} - k) \frac{(E_{32} + E_{21})}{h\nu_E} + (1 - \eta_1)(1 - \eta_3^{rad} + k) \frac{E_{10}}{h\nu_E} \right] \quad (4.20)$$

Esta equação pode ser simplificada, logo

$$\varphi = 1 - \eta_3 \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{30}} \right) - (1 - \eta_3 + k) \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{10}} \right) \eta_1 \quad (4.21)$$

O segundo termo do lado direito dessa equação corresponde à transição radiativa a partir do nível 3H_4 para 3H_6 , e o terceiro termo incorpora a fração de energia absorvida que relaxa radiativamente para o nível 3F_4 incluindo o processo de relaxação cruzada, relaxação multifônon e decaimento radiativo.

Utilizando a equação 4.21 podemos obter a evolução da geração de calor em função da concentração de Tm_2O_3 , figura 4.23. Os valores de η_1 e η_3 utilizados na equação 4.21 foram determinados a partir da relação $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$ e a eficiência de transferência de energia (k) através da equação $k = [1/\tau_3(NIm) - 1/\tau_3(0,1Im)]\tau_3(NIm)$. Uma boa concordância entre os valores medidos (φ_{exp}) e aqueles determinados através do modelo (φ_{ET}) pode ser observada.

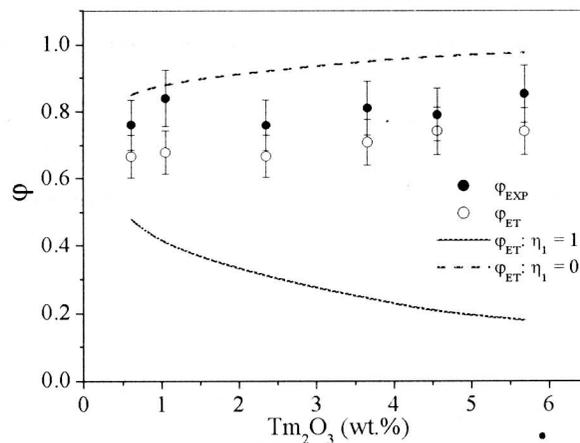


Figura 4.23. Fração de energia convertida em calor determinado por espectrometria de lente térmica (φ_{exp}), modelo baseado em equações de taxa (φ_{ET}); modelo (φ_{ET} assumindo $\eta_1=1$) e assumindo (φ_{ET} adotando $\eta_1=0$)

Nesse mesmo gráfico são plotados os valores de φ obtidos via Eq. 4.21 considerando $\eta_1 = 0$ e $\eta_1 = 1$. O comportamento de φ_{ET} com $\eta_1 = 1$ mostra que mecanismo de relaxação cruzada a partir do nível $|3\rangle$ contribui significativamente para a diminuição de φ . Por outro lado, no caso de φ_{ET} assumindo $\eta_1 = 0$,

observamos que a geração de calor aumenta aproximadamente 15% com a inserção de íons Tm^{3+} , mesmo com a presença da relaxação cruzada.

Portanto, a fração de energia absorvida em 790 nm convertida em calor no sistema vítreo CASM-Tm depende do processo de relaxação cruzada a partir do estado 3H_4 e da eficiência quântica do nível 3F_4 [21]. A contribuição do processo RC não é tão efetiva para diminuição do calor gerado no vidro CASM, pois a eficiência quântica do nível 3F_4 (nível favorecido pela RC), assume valores entre 0,57 (0,1Tm) a 0,33 (5Tm).

4.3.2-5. Determinação dos valores da eficiência quântica do nível 3F_4 através da técnica de Lente Térmica

Os valores da eficiência quântica de fluorescência (η) do nível 3F_4 podem ser determinados com o auxílio da espectrometria de lente térmica. Para isso, precisamos estabelecer a relação entre η e a fração de energia convertida em calor (ϕ) pelo sistema sob bombeio em 1090 nm.

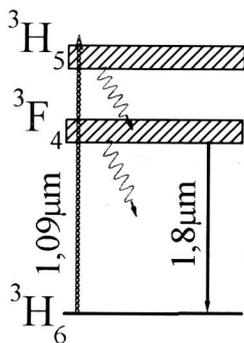


Figura 4.24. Diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Os processos radiativos e multifônons são representados.

Na figura 4.24 é apresentado o diagrama parcial de níveis do Tm^{3+} . Nesta figura são representados os comprimentos de onda de excitação e emissão juntamente

com os processos multifônon (setas onduladas). Analisando este diagrama podemos constatar que η pode ser determinado a partir da equação:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_{em}} \quad (4.22)$$

sendo λ_{exc} e λ_{em} os comprimentos de onda de excitação e emissão. Em nosso caso, λ_{exc} e λ_{em} valem 1090 e 1800 nm, respectivamente. O comprimento de onda de 1090 nm foi selecionado, pois pode ser absorvido pelo nível 3H_5 , do qual relaxa não radiativamente para o nível 3F_4 . A partir da equação 4.22 e utilizando os valores de φ exibidos na tabela 4.7 determinamos a eficiência quântica desse nível. A tabela 4.11 exibe os valores de η do nível 3F_4 [21].

Tabela 4.11. Valores das eficiências quânticas de fluorescência dos níveis 3F_4 determinadas por espectrometria de lente térmica (LT) e Judd-Ofelt (JO).

Nível	Amostra	η_{LT}	η_{JO}
3F_4	4Tm	0,25	0,34
	5Tm	0,28	0,33

Nessa tabela também são mostrados os valores de η determinados a partir da teoria de Judd-Ofelt (JO). Como podemos verificar, os valores da eficiência do nível 3F_4 determinados experimentalmente estão em bom acordo com aqueles determinados através da teoria de Judd-Ofelt. O valor da eficiência quântica desse nível no vidro CASM é maior do que aqueles reportados em vidros silicatos e fosfatos dopados com íons Tm^{3+} (seção 4.3.1).

A metodologia para determinação da eficiência do estado 3F_4 baseada em medidas de lente térmica aqui demonstrada é a primeira reportada na literatura[21].

Para finalizar este item, nas seções 4.2.5-3.a. e 4.2.5-3.b. foi mostrado que os valores de φ independem do comprimento de onda de excitação (790 ou 1090nm). Este comportamento pode ser avaliado através das equações 4.21 e 4.22. Considerando, por exemplo, os valores das eficiências dos níveis ${}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{F}_4$ na amostra 5Tm e o defeito quântico, i.e. $\lambda_{exc}/\lambda_{em} = 0,44$ para o bombeio com 1090 nm, temos $\varphi_{790nm} = 0,8$ e $\varphi_{1090nm} \approx 0,9$. Em resumo, $\sim 20\%$ da energia utilizada no bombeio do sistema CASM-TM é convertida em emissão radiativa. Nos vidros silicatos e fosfatos esse valor é maior, pois apresentam menores valores de eficiência quântica. É interessante apontar que, a “carga” térmica sobre o sistema é intensa, logo, o material tem que apresentar um alto valor de condutividade térmica. Nesse sentido, o vidro CASM também apresenta vantagens em relação aos demais, pois apresenta maior condutividade térmica (~ 15 mW/cm.K) do que os vidros silicatos (~ 10 mW/cm.K) [12].

4.3.3. Emissões VIS via upconversion

4.3.3-1. Excitação em 660 e 635 nm

Nos espectros exibidos na figura 4.8 podemos observar que a relação entre as intensidades de emissão ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ depende do comprimento de onda de excitação. Para entendermos a causa desse comportamento avaliamos as condições de ressonância para os dois comprimentos de onda, i.e. 660 e 635 nm. Na figura 4.25 é apresentado o diagrama de níveis do Tm^{3+} na matriz CASM

Nesta figura são indicados os mecanismos responsáveis pelas emissões upconversion [11]. O bombeio em 660 nm é ressonante à transição ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$ e não ressonante às absorções de estado excitado ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ e ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$. Nesse bombeio as

emissões a partir do nível 1D_2 devem ser predominantes, visto que este comprimento de onda apresenta uma maior ressonância com a transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ do que $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$.

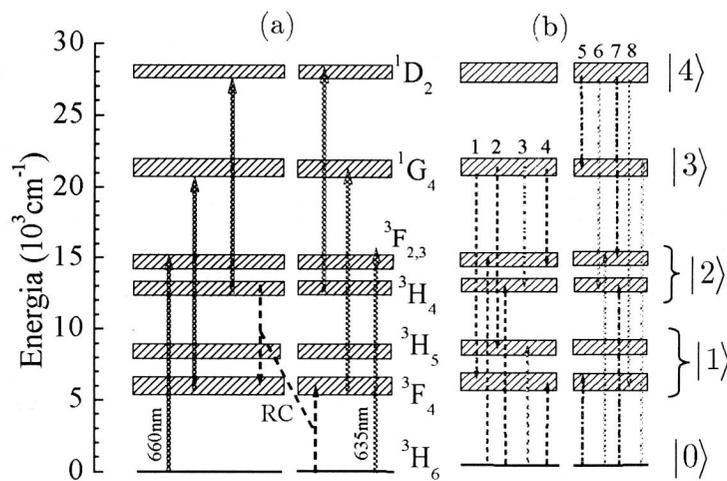


Figura 4.25. (a) Diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} no vidro CASM obtido a partir do espectro de absorção. Neste diagrama estão representados os comprimentos de onda de excitação em 660 e 635 nm; (b) A transferência de energia por relaxação cruzada (RC) também é representada.

Por sua vez, o comprimento de onda de excitação 635 nm não é ressonante à transição $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$, o que justifica a baixa intensidade de emissão apresentada nesses espectros. As absorções $^3F_4 \rightarrow ^1G_4$ e $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ são ressonantes à excitação em 635 nm. Embora esta excitação seja ressonante à absorção $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, a população no estado 3H_4 é reduzida devido ao valor do tempo de vida (μs) deste nível. Portanto, a intensidade da emissão $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ deve ser maior do que a $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$.

Estabelecidos os mecanismos responsáveis pela população dos níveis 1G_4 e 1D_2 podemos descrever o comportamento das intensidades upconversion em função da concentração, elaborando um conjunto de equações de taxa. Este modelo se baseia no diagrama de níveis mostrados na figura 4.25. A seguir são mostradas as expressões que descrevem a dinâmica das populações dos níveis $|3\rangle$ e $|4\rangle$.

$$\frac{dn_4}{dt} = +R_{24}n_2 - (W_{40}^{rad} + W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad} + W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp})n_4 - \sum_{i=5}^8 S_i n_0 n_4 \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} = & R_{13}n_1 + (W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp})n_4 + (S_5 + S_6)n_0 n_4 - \\ & (W_{30}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{32}^{rad} + W_{32}^{mp})n_3 - \sum_{i=1}^4 S_i n_0 n_3 \end{aligned} \quad (4.24)$$

n_0, n_1, n_2, n_3 e n_4 representam as população dos estados ${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_4, {}^1\text{G}_4$ e ${}^1\text{D}_2$, respectivamente. W_{ij}^{rad} (W_{ij}^{mp}) é a taxa de transição radiativa (multifônon) a partir do nível i para o nível j , $\sum_{i=1}^4 S_i$ e $\sum_{i=5}^8 S_i$ representam a soma dos macro-parâmetros de transferência por relaxação cruzada associados à diminuição de população do estado $|3\rangle$ e $|4\rangle$, respectivamente. S_5 e S_8 são os parâmetros de relaxação cruzada que contribuem para o acréscimo de população no nível $|3\rangle$. R_{13} e R_{24} são as taxas de excitação relacionadas as transições (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$) e (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$). Sendo o comportamento das emissões independente do comprimento de onda de excitação (660 e 635 nm) assumimos que $R_{24} = R_{13} = R$ ($\sigma_{24} = \sigma_{13} = \sigma$) descreve a taxa de bombeio nos dois casos, figura 4.9. Considerando o sistema no regime estacionário e $n_0 \cong n_T$, temos:

$$n_4 = R_{24}\tau_4 n_2 \quad (4.25)$$

$$n_3 = \left[n_1 + (W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp} + (S_5 + S_8)n_T)\tau_4 n_2 \right] R\tau_3 \quad (4.26)$$

Podemos avaliar o comportamento das intensidades das emissões a partir dos níveis ${}^1\text{D}_2$ e ${}^1\text{G}_4$ a partir destas expressões, pois são proporcionais às populações dos estados $|3\rangle$ e $|4\rangle$, respectivamente. As populações n_1 e n_2 são descritas pelas equações 4.8 e 4.10. Nas figuras 4.26(a) e (b) são exibidos os resultados encontrados para a emissão em 360 e 460 nm a partir das equações 4.25 e 4.26. Os valores das taxas de transferência de energia $(S_5 + S_8)n_T$ são desconhecidas. Portanto,

consideramos a taxa total de decaimento por transferência de energia a partir do nível 1D_2 , $S n_T = 1/\tau_4(N T m) - 1/\tau_4(0,1 T m)$ (τ_4 é o tempo de vida experimental do nível 1D_2).

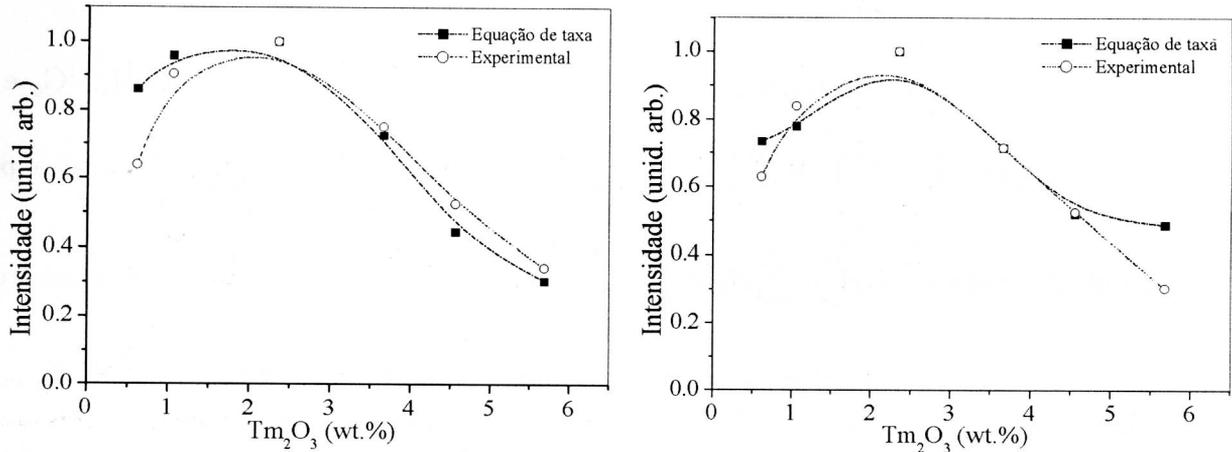


Figura 4.26. Intensidades da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (a) e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (b) medidas e calculadas através das equações de taxa em função da quantidade de dopante.

Um bom acordo entre os resultados obtidos experimentalmente e os calculados via equação de taxa pode ser observado. Logo, a descrição macroscópica das emissões upconversion no sistema CASM-Tm nos fornece excelentes resultados. Vale ressaltar, que todos os parâmetros utilizados nas equações 4.25 e 4.26 foram determinados através de medidas de tempos de vida e da teoria de Judd-Ofelt.

4.3.3-2. Excitação em 1090 nm

Como mencionado na seção 2.6, os processos upconversion dependem dos mecanismos de transferência de energia (TE) e/ou absorção de estado excitado (AEE). A intensidade do sinal upconversion (I) está associado à potência de excitação (P) através da relação $I \propto P^n$, sendo n a razão entre o número de fótons

absorvidos e emitidos. Logo, medidas de I em função de P podem contribuir para a determinação do processo responsável pela emissão upconversion.

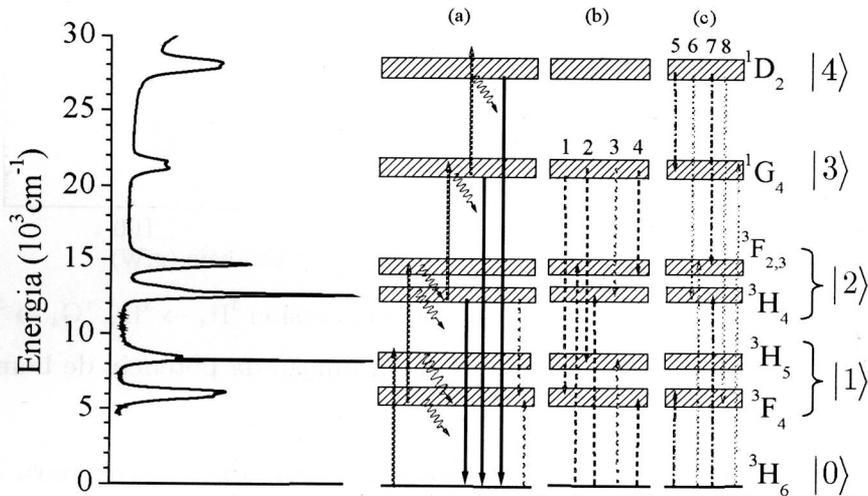


Figura 4.27. Diagrama de níveis do íon Tm^{3+} : (a) representação dos principais mecanismos envolvidos na geração das emissões upconversion; (b) mecanismos de decaimento via relaxação cruzada a partir do nível 1G_4 e (c) mecanismos de decaimento via relaxação cruzada a partir do nível 1D_2 .

Analisando o diagrama da figura 4.27 podemos verificar que tanto AEE quanto TE produzem a mesma dependência do sinal I com a potência de excitação (n idênticos) para as emissões observadas. A transferência de energia entre íons está associada ao produto das populações dos níveis envolvidos. Portanto, no vidro CASM-Tm podemos excluir a contribuição dos mecanismos de transferência de energia, pois envolvem níveis excitados com tempos de vida da ordem de μs e ms .

Para confirmarmos a AEE como o mecanismo responsável pelas emissões em 360, 460, 660 e 800nm com bombeio em 1090 nm realizamos medidas de I em função de P em todas as amostras do conjunto. Os resultados observados na amostra 0,5Tm são exibidos na escala log-log (figura 4.28).

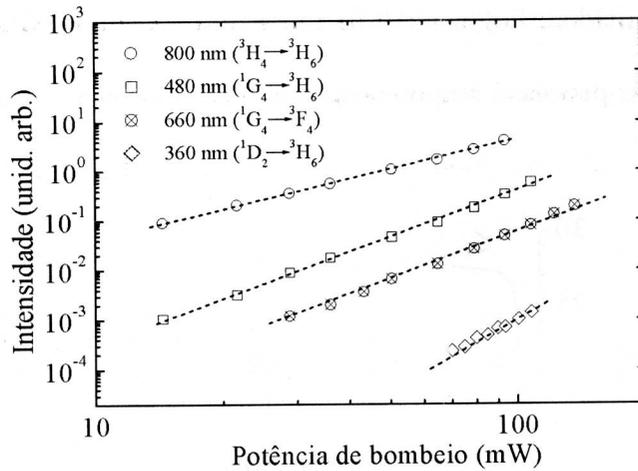


Figura 4.28. Intensidade das emissões upconversion ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ na amostra 0,5Tm em função da potência de bombeio.

Os valores de n determinados a partir das curvas para as transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ valem em média 2, 3, 3 e 4, respectivamente. O mecanismo de absorção de estado excitado é representado na figura 4.27(a). O processo pode ser explicado da seguinte maneira: o íon é promovido para o nível ${}^3\text{H}_5$ logo após ele relaxa via fônons para o nível ${}^3\text{F}_4$. A partir do nível ${}^3\text{F}_4$ o íon Tm^{3+} absorve um outro fóton levando o sistema para o estado ${}^3\text{F}_{2,3}$ e conseqüentemente para o nível ${}^3\text{H}_4$. Por sua vez, as populações dos níveis ${}^1\text{G}_4$ e ${}^1\text{D}_2$ são geradas pela absorção de um terceiro e quarto fóton, respectivamente.

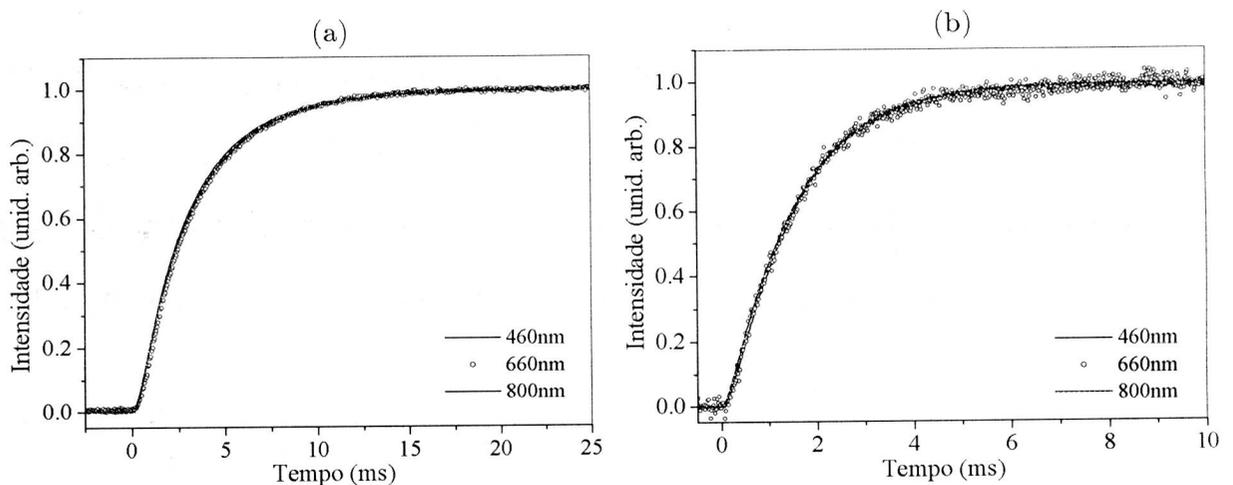


Figura 4.29. Intensidades normalizadas das emissões upconversion 460, 660 e 800 nm em função do tempo para as amostras 0,5Tm e 5Tm

Nas figuras 4.29(a) e (b) são mostradas as evoluções temporais das emissões nas amostras 0,5Tm e 5Tm, respectivamente. Como indicado, os tempos de subida das emissões em 460, 660 e 800 nm são idênticos para uma determinada concentração.

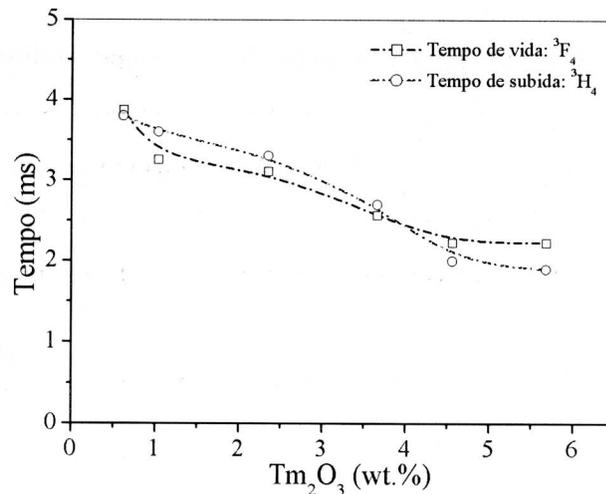


Figura 4.30. Valores do tempo de vida do nível ³F₄ e tempo de subida do nível ³H₄ versus a quantidade de Tm₂O₃ no vidro CASM.

Os valores do tempo de subida do nível ³H₄ e tempo de vida do nível ³F₄ são exibidos na figura 4.30. Os resultados indicam que o tempo de vida do nível metaestável ³F₄ governa o tempo de subida das emissões upconversion. Este nível se comporta como um reservatório de íons Tm³⁺ capazes de participar do processo upconversion.

O comportamento das emissões em função da concentração de íons Tm³⁺ pode ser descrito utilizando um sistema de equações de taxa. O sistema foi escrito fundamentado no esquema de níveis mostrado na figura 4.27. Abaixo são mostradas as expressões que descrevem a evolução temporal das populações dos níveis ¹D₂ e ¹G₄.

$$\frac{dn_4}{dt} = +R_{34}n_3 - (W_{40}^{rad} + W_{41}^{rad} + W_{42}^{rad} + W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp})n_4 - \sum_{i=5}^8 S_i n_0 n_4 \quad (4.27)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_{23}n_2 - R_{34}n_3 + (W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp})n_4 + (S_5 + S_6)n_0n_4 - (W_{30}^{rad} + W_{31}^{rad} + W_{32}^{rad} + W_{32}^{mp})n_3 - \sum_{i=1}^4 S_i n_0 n_3 \quad (4.28)$$

n_0, n_1, n_2, n_3 e n_4 são as populações nos níveis ${}^3H_6, {}^3F_4, {}^3H_4, {}^1G_4$ e 1D_2 , respectivamente. W_{ij}^{rad} (W_{ij}^{mp}) é a taxa de transição radiativa (multifônon) a partir do nível i para o nível j , $\sum_{i=5}^8 S_i$ ($\sum_{i=1}^4 S_i$) representa a soma dos macro-parâmetros de transferência por relaxação cruzada vinculados à diminuição de população do estado $|4\rangle$ ($|3\rangle$). S_5 e S_6 são os parâmetros de relaxação cruzada que contribuem para o acréscimo de população no nível $|3\rangle$. R_{23} e R_{34} são as taxas de excitação relacionadas às transições (${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$) e (${}^1G_4 \rightarrow {}^1D_2$). Considerando o sistema no regime estacionário e $n_0 \cong n_T$ podemos escrever

$$n_4 = R_{34}\tau_4 n_3 \quad (4.29)$$

$$n_3 = \left\{ \frac{R_{23}}{R_{34} + (\tau_3)^{-1} - [W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp} + (S_5 + S_6)n_T]R_{34}\tau_4} \right\} n_2 \quad (4.30)$$

Esta expressão pode ser simplificada visto que os valores para R_{23} , R_{34} e $[W_{43}^{rad} + W_{43}^{mp} + (S_5 + S_6)n_T]R_{34}\tau_4$ são estimados em 100 s^{-1} . Como o valor de $(\tau_3)^{-1}$ é da ordem 3000 s^{-1} a equação 4.30 pode ser reescrita como

$$n_3 = R_{23}\tau_3 n_2 \quad (4.31)$$

As intensidades das emissões ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ em função da densidade de íons Tm^{3+} obtidos a partir das equações 4.29 e 4.31 são representados na figura 4.31(a) e (b), respectivamente. Nos cálculos consideramos que a população do nível 2

(n_2) é descrita pela equação 4.8. Nessa mesma figura são mostradas as intensidades medidas.

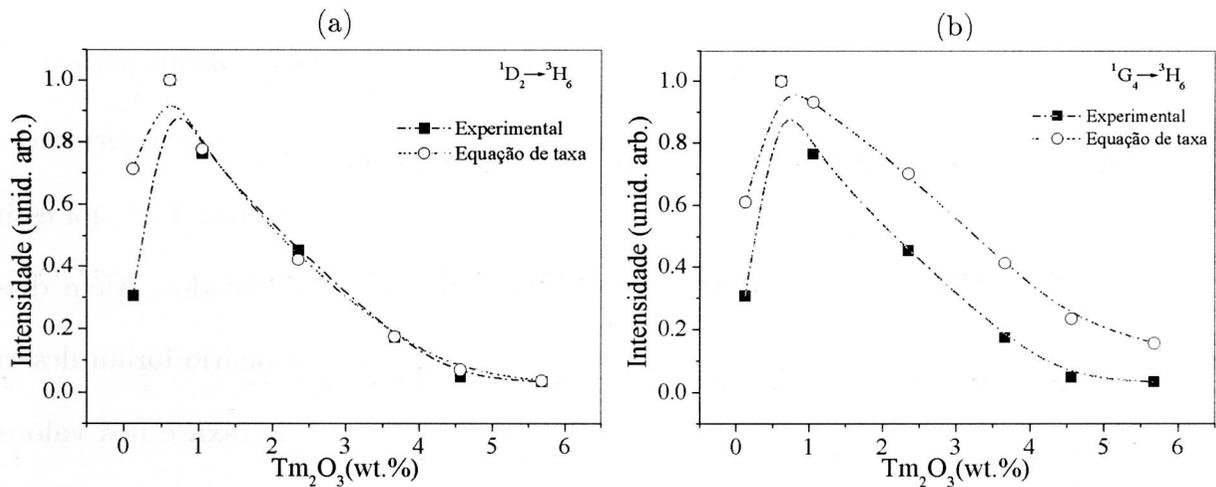


Figura 4.31. Intensidades normalizadas medidas e calculadas através das equações de taxa da emissão em (a) 360 e (b) 480 nm em função da concentração de Tm^{3+}

O modelo proposto fornece uma boa descrição das intensidades upconversion em função da concentração. Vale ressaltar que nenhum parâmetro ajustável foi adotado na avaliação das intensidades.

4.4. Conclusões

Neste capítulo foram expostos os resultados e discussões relacionados à caracterização espectroscópica do sistema vítreo a base de aluminato de cálcio (CASM) dopado com íons Tm^{3+} . A partir desse estudo verificamos que os vidros do conjunto CASM-Tm apresentam maiores valores de eficiência quântica de emissão a partir dos níveis 3F_4 , 3H_4 , 1G_4 e 1D_2 (emissões na região IV e VIS) em relação aos vidros silicatos e fosfatos. A diferença nos valores das eficiências entre esses sistemas pode ser atribuída a transferência de energia $Tm \rightarrow$ impurezas (íons Fe, etc.).

A contribuição do mecanismo de relaxação cruzada (${}^3\text{H}_4 {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$) para o aumento da população no nível ${}^3\text{F}_4$ foi investigada. O valor do micro-parâmetro vinculado a este processo é maior no vidro CASM do que em alguns sistemas reportados na literatura. Aspecto que torna esse sistema interessante para ser usado como meio ativo para lasers operando na região de 1,8 μm . O comportamento da eficiência quântica do nível ${}^3\text{H}_4$ em função da concentração de íons Tm^{3+} foi estimado através dos micro-parâmetros de transferência de energia calculados. Além disso, as intensidades das emissões em 800 e 1800 nm no estado estacionário foram descritas a partir de um modelo baseado em um sistema de equações de taxa e nos valores dos tempos de vida dos níveis em estudo.

A fração de energia convertida em calor (ϕ) no sistema CASM-Tm sob bombeio em 790 nm foi determinada. Os resultados mostram que ϕ depende da eficiência da relaxação cruzada e de luminescência do nível ${}^3\text{F}_4$. O valor de ϕ independe do comprimento de onda de bombeio (790 ou 1090 nm), visto que o defeito quântico para a excitação com 1090 nm é relevante ($\sim 0,44$). Uma metodologia baseada em espectrometria de lente térmica para determinação da eficiência quântica do nível ${}^3\text{F}_4$ foi desenvolvida. Os valores da eficiência estão em bom acordo com aqueles calculados através da teoria de Judd-Ofelt.

Nesse trabalho também observamos intensas emissões upconversion a partir do sistema CASM sob bombeio na região de 640 e 1090 nm. Os mecanismos responsáveis pelas emissões (absorção de estado excitado) foram identificados. A dependência dessas emissões em função da densidade de íons Tm^{3+} para os dois comprimentos de onda de excitação foi descrita por sistemas de equações de taxa.

Além disso vale apontar que a condutividade térmica do sistema CASM (~ 15 mW/cm.K) é maior do que nos vidros fluoretos (~ 7 mW/cm.K), calcogenetos (~ 6

mW/cm.K) e silicatos (~ 10 mW/cm.K). Com isso, maiores densidades de potência de excitação podem ser utilizadas na excitação do vidro CASM em relação aos vidros silicatos, fluoretos e calcogenetos.

Em resumo, a combinação das excelentes propriedades termomecânicas com os altos valores das eficiências quânticas do íon Tm^{3+} no sistema CASM faz desse sistema um excelente candidato para ser utilizado como meio ativo laser ou em dispositivos ópticos operando tanto na região do infravermelho quanto no visível.

4.5. Referências bibliográficas

1. D.L. Rocco, "Estudo espectroscópico dos vidros sódio aluminofosfatos: matrizes não dopadas e dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} ". Dissertação apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de mestre em Física, 2002.
2. F.W. Glaze, D.H. Blackburn, W. Capps, National Bureau of Standards for Wright Air Development Center, Technical Report 54 457 (1955)
3. P.F. McMillan, B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids* 55 241 (1983)
4. P.F. McMillan, B. Piriou, A. Navrostky, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 2021 (1982)
5. B.O. Mysen, D. Virgo, I. Kushiro, *Am. Mineral.* 66 678 (1981)
6. W. J. Miniscalco, in *Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers*, edited by M. J. F. Digonnet (Stanford University Press, Stanford, California, 1993), p. 19-133.
7. D.S. Knight, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* 71(7) C342 (1988)
8. K.E. Fox, T. Furukawa, W.B. White, *Physics Chem. Glasses* 23(5) 169 (1982)
9. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 4424 (1968)
10. C. Göler-Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* 25, editado por K.A. Gschneidner, L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1987)
11. K. Miazato, D.F. de Sousa, A. Delben, J.R. Delben, S.L. de Oliveira, L.A.O. Nunes, *J. Non-Cryst. Solids* 273 246 (2000)

12. S.M. Lima, “Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras raras”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2003.
13. J.R. Lincoln, W.S. Brocklesby, F. Cusso, J.E. Townsend, A.C. Tropper, A. Pearson, *J. Lumin.* 50 297 (1991)
14. L.V.G. Tarelho, L. Gomes, I.M. Ranieri, *Phys. Rev. B* 56 14344 (1997)
15. D.F. de Sousa, L.A.O. Nunes, *Phys. Rev. B* 66 024207 (2002)
16. A. S. S. Camargo, S. L. de Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, D. W Hewak, *J. Phys: Condens. Matter* 14 9494 (2002)
17. D.F. de Sousa, “Espectroscopia óptica de vidros fluoretos e óxidos dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ ”. Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2000.
18. A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, R. Moncorgé, *IEEE J. Quantum Elect.* 34 2246 (1998)
19. A.M. Tkachuk, I.K. Razumova, M-F. Joubert, R. Moncorgé, D.I. Mironov, A.A. Nikitichev, *Optics and Spect.* 85 885 (1997)
20. J. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8(7) 1391 (1991)
21. S. L. Oliveira, S. M. Lima, T. Catunda, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 84(3) 359 (2004)

5. Estudo Espectroscópico do Sistema CASM dopado com Ho^{3+} e Tm^{3+}

5.1 Introdução

Neste tópico são expostos os resultados e discussões do estudo do sistema vítreo CASM dopado com íons Ho^{3+} e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$. A investigação realizada nessa matriz engloba a determinação dos parâmetros radiativos (tempo de vida, seções de choque, eficiência quântica, etc), luminescência no IV em função da concentração de íons Ho^{3+} , luminescência no IV do sistema $\text{Tm}:\text{Ho}$ sob bombeio em 800nm e avaliação dos processos de transferência de energia através da determinação dos micro-parâmetros de transferência.

5.2. Resultados

5.2.1. Sistema CASM- Ho^{3+}

5.2.1-1. Densidade de íons Ho^{3+} no sistema vítreo CASM

A tabela 5.1 mostra os valores das concentrações de íons Ho^{3+} na matriz CASM determinados através da técnica EDX. Os valores encontrados são similares àqueles utilizados na síntese dos vidros, i. e. $(41,5-y) \text{ Al}_2\text{O}_3 - 47,4 \text{ CaO} - 7,0 \text{ SiO}_2 - 4,1 \text{ MgO} - y \text{ Ho}_2\text{O}_3$, $y = 0,1; 0,5; 1$ e 2 . A densidade de íons Ho^{3+} em cada um dos vidros também está indicada nessa tabela.

Tabela 5.1. Concentrações de Ho_2O_3 e densidade de íons Ho^{3+} nas amostras CASM-Ho

NHo	Ho_2O_3	Densidade ($10^{20}/\text{cm}^3$)
0,2Ho	0,2	0,2
0,5Ho	0,6	0,7
1Ho	1,1	1,2
1,5Ho	1,6	1,8
2,0Ho	2,3	2,7

A tabela 5.2 apresenta os valores das concentrações nas amostras do conjunto Tm:Ho. As amostras desse sistema apresentam concentração de íons Tm^{3+} similares, aproximadamente 4,6 Tm_2O_3 (wt.%). A escolha dessa concentração é discutida no item 5.2.2-2.

Tabela 5.2. Concentrações de Ho_2O_3 nas amostras CASM dopadas com $Tm^{3+}:Ho^{3+}$

NHo:4Tm	Ho_2O_3 (wt.%)
0,2Ho:4Tm	0,2
0,5Ho:4Tm	0,5
1Ho:4Tm	1,2
1,5Ho:4Tm	1,7
2Ho:4Tm	2,1
2,5Ho:4Tm	2,4

5.2.1-2. Cálculos de Judd-Ofelt

O espectro de absorção do íon Ho^{3+} na matriz CASM no intervalo de 300 a 2200 nm é exibido na figura 5.1(a) e (b). As transições numeradas nas figuras são identificadas na tabela 5.3. O coeficiente de absorção da transição $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ (1,97 μm) no conjunto CASM-Ho apresenta um comportamento linear em função da concentração de Ho_2O_3 indicando a incorporação sistemática de íons Ho^{3+} no sistema CASM-Ho.

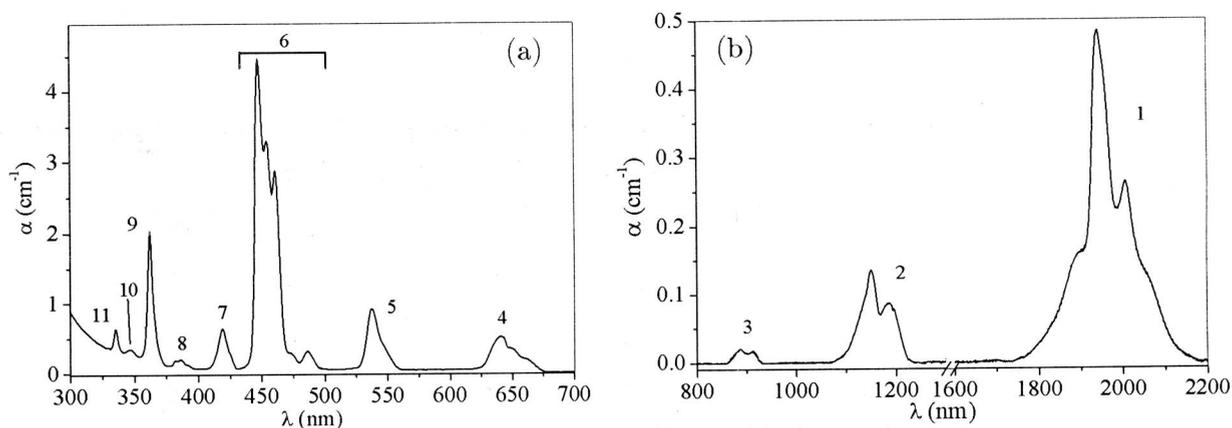


Figura 5.1. Espectro de absorção da amostra 1,5Ho no intervalo de (a) 300 a 700 e (b) 800 a 2200 nm.

De maneira similar ao realizado na matriz CASM-Tm, determinamos as forças de oscilador para cada uma das transições do íon Ho^{3+} utilizando o espectro de absorção e a teoria de Judd-Ofelt, tabela 5.3. O erro (rms_{erro}) relacionado às forças de oscilador vale 4%. Nos cálculos as transições vinculadas ao mecanismo de dipolo magnético foram consideradas. Os elementos de matriz reduzidos utilizados nos cálculos são apresentados na tabela 5.5 [1].

Tabela 5.3. Forças de oscilador experimental (F_{exp}) e calculada (F_{cal}) juntamente com os comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições.

	$^5\text{I}_8 \rightarrow$	λ_{abs} (nm)	$F_{\text{exp}}(10^{-6})$	$F_{\text{cal}}(10^{-6})$
1	$^5\text{I}_7$	1958	0,94	0,87+0,49*
2	$^5\text{I}_6$	1154	0,41	0,63
3	$^5\text{I}_5$	896	0,06	0,11
4	$^5\text{F}_5$	643	1,89	1,84
5	$^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$	538	2,61	2,23
6	$^5\text{F}_3 + ^5\text{F}_2 + ^3\text{K}_8 + ^5\text{G}_6$	455	22,3	22,1+0,01*
7	$^5\text{G}_5$	419	1,92	2,02
8	$^5\text{G}_4 + ^3\text{K}_7$	385	0,47	0,40
9	$^5\text{G}_5 + ^3\text{H}_6 + ^3\text{H}_5$	363	4,97	5,15
10	$^5\text{G}_3 + ^3\text{L}_9$	346	0,22	0,73
11	$^3\text{K}_6 + ^3\text{F}_4 + ^3\text{H}_4 + ^3\text{G}_4$	335	0,64	0,66

*Contribuição do mecanismo de dipolo magnético

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt calculados no vidro CASM-Ho e em outras matrizes vítreas são mostrados na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Parâmetros de Judd-Ofelt associado aos íons Ho^{3+} em diferentes matrizes.

Sistema	Ω_2 (pm^2)	Ω_4 (pm^2)	Ω_6 (pm^2)	Ref.
Fluoroindato	1,0	2,8	1,9	[2]
Fluorozirconato	2,3	2,1	1,7	[3]
CASM	5,5	1,7	0,9	-
Telureto	6,9	2,8	1,4	[4]

O comportamento apresentado para o parâmetro Ω_2 nos sistemas dopados com íons Ho^{3+} apresenta a mesma tendência observada nos materiais dopados com Tm^{3+} , ou seja, quanto maior o caráter covalente das ligações entre os constituintes dos sistemas maior o fator Ω_2 .

Tabela 5.5. Elementos de matriz utilizados na determinação dos parâmetros Ω_λ no sistema CASM-Ho [1]

	${}^5\text{I}_8 \rightarrow$	$\langle \ U^{(2)}\ \rangle^2$	$\langle \ U^{(4)}\ \rangle^2$	$\langle \ U^{(6)}\ \rangle^2$
1	${}^5\text{I}_7$	0,0249	0,1341	1,5231
2	${}^5\text{I}_6$	0,0087	0,0389	0,6920
3	${}^5\text{I}_5$	0	0,0102	0,0930
4	${}^5\text{F}_5$	0	0,4201	0,5701
5	${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2$	0	0,2385	0,9235
6	${}^5\text{F}_3 + {}^5\text{F}_2 + {}^3\text{K}_8 + {}^5\text{G}_6$	1,5035	0,8518	0,8440
7	${}^5\text{G}_5$	0	0,5239	0
8	${}^5\text{G}_4 + {}^3\text{K}_7$	0,0056	0,0395	0,0667
9	${}^5\text{G}_5 + {}^3\text{H}_6 + {}^3\text{H}_5$	0,2540	0,2337	0,1609
10	${}^5\text{G}_3 + {}^3\text{L}_9$	0,0185	0,0052	0,1669
11	${}^3\text{K}_6 + {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{H}_4 + {}^3\text{G}_4$	0,0026	0,1262	0,0073

5.2.1-3. Luminescência no IV

O espectro de luminescência da amostra 2Ho sob excitação em 457 nm no intervalo de 1,6 a 2,5 μm é exibido na figura 5.2. A emissão observada em torno de 2,0 μm é atribuída à transição ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ do íon Ho^{3+} .

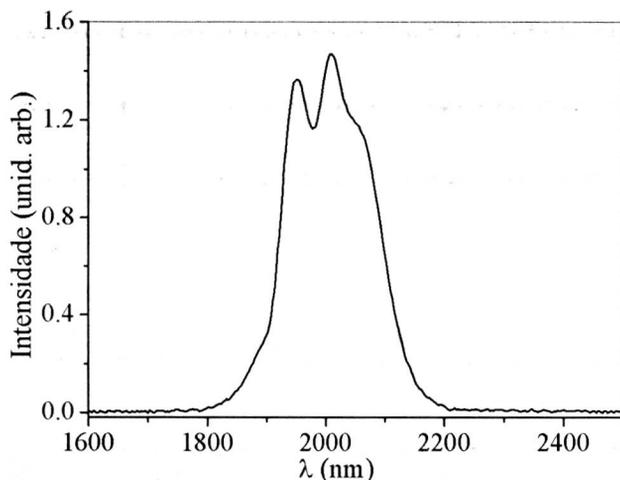


Figura 5.2. Espectro de emissão da amostra 2Ho sob bombeio em 457 nm, a 300 K.

O comportamento da intensidade dessa luminescência em função da concentração de íons Ho^{3+} no vidro é apresentado na figura 5.3. A intensidade da emissão em $2,0 \mu\text{m}$ aumenta linearmente com a concentração de Ho_2O_3 até a amostra 2Ho (amostra com maior concentração de íons Ho^{3+} do conjunto CASM-Ho).

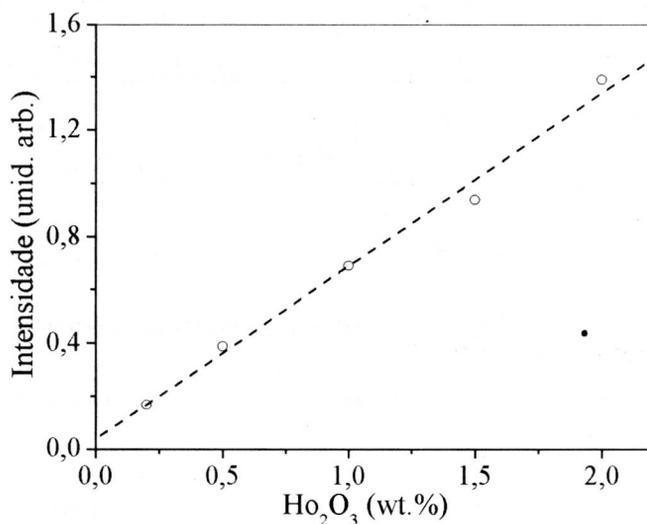


Figura 5.3. Intensidade da emissão ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ($\sim 2,0 \mu\text{m}$) em função da concentração de Ho_2O_3 .

5.2.1-4. Tempo de Vida

A figura 5.4(a) exibe a curva da evolução temporal da luminescência a partir do nível ${}^5\text{I}_7$ da amostra 2Ho. O comportamento exponencial pode ser claramente

identificado neste gráfico. Esta mesma dependência temporal foi observada em todas as amostras do conjunto CASM-Ho.

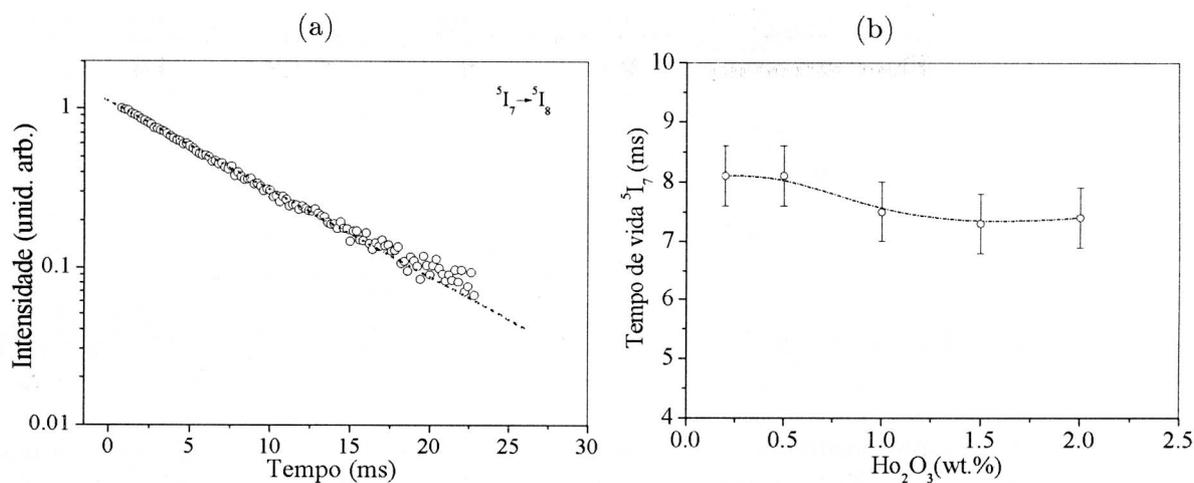


Figura 5.4. (a) Evolução temporal da luminescência ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ na amostra 2Ho; (b) Comportamento do tempo de vida do nível 5I_7 em função da densidade de íons Ho^{3+} .

O tempo de vida do estado 5I_7 na amostra 0,2Ho vale 8,1 ms. Com a adição de íons Ho^{3+} na matriz esse valor praticamente não se altera, atingindo 7,4 ms na amostra 2Ho, figura 5.4(b). Este comportamento sugere que mecanismos de transferência de energia não contribuem significativamente para a redução da população do nível 5I_7 .

5.2.2 Sistema CASM-Tm³⁺:Ho³⁺

5.2.2-1. Absorção IV

A figura 5.5 mostra o espectro de absorção da amostra 2,5Ho:4Tm entre 700 a 2200 nm. Nesse gráfico podemos identificar transições associadas ao íon Ho^{3+} (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ e ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$) e Tm^{3+} (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$). É importante assinalar que, as seções de choque de absorção para os dois íons nesse sistema são idênticas àsquelas observadas nos vidros dopados com apenas Tm^{3+} ou Ho^{3+} . Portanto, as taxas de decaimento radiativo são idênticas àsquelas determinadas nos sistemas CASM-Tm e CASM-Ho.

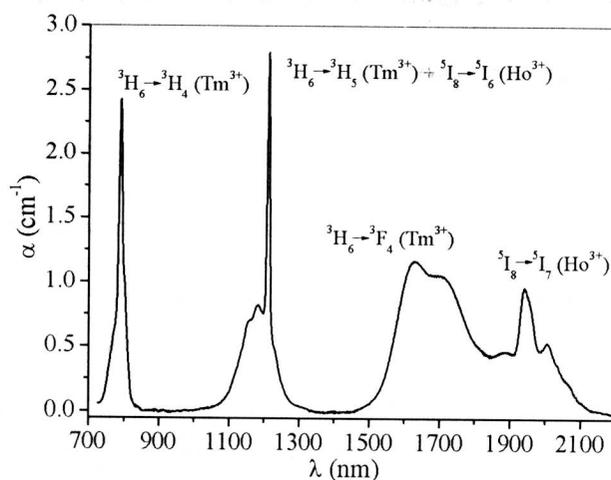


Figura 5.5. Espectro de absorção da amostra 2,5Ho:4Tm no intervalo de 700 a 2200 nm.

Na figura 5.6 são expostas as áreas das absorções ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ (Ho^{3+}) e ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (Tm^{3+}) em função da concentração de Ho_2O_3 . Como indicado, a intensidade da transição ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ é idêntica nas amostras desse conjunto, enquanto a absorção ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ aumenta linearmente com a concentração de Ho_2O_3 indicando a incorporação sistemática de Ho^{3+} .

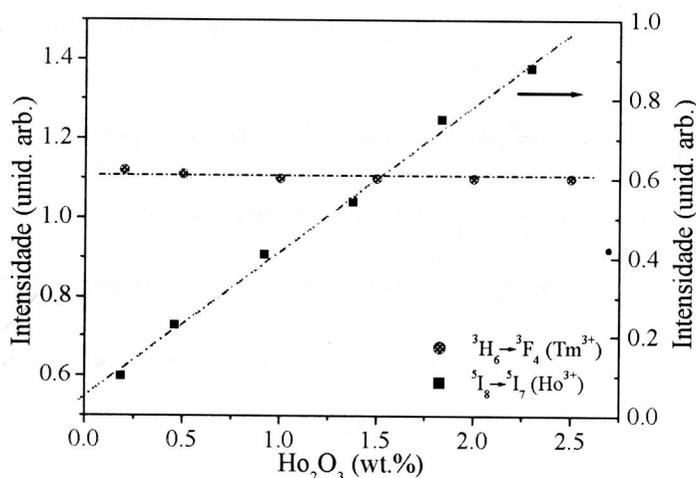


Figura 5.6. Intensidade das transições ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ (Ho^{3+}) e ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (Tm^{3+}) versus concentração de Ho_2O_3 .

5.2.2-2. Luminescência no IV

Como exposto na seção 1.4, estamos interessados na transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ (3F_4 , ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, 3H_6) representada na figura 5.7. Logo, precisamos

selecionar a amostra do conjunto CASM-Tm com intensa emissão em torno de 1800 nm (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$), visto que esta apresenta uma significativa população no nível 3F_4 . Na figura 4.5(b)(capítulo 4) podemos observar que as amostras 4Tm e 5Tm apresentam intensas emissões na região de 1,8 μm . Portanto, selecionamos a amostra 4Tm e variamos a concentração de Ho_2O_3 no vidro CASM.

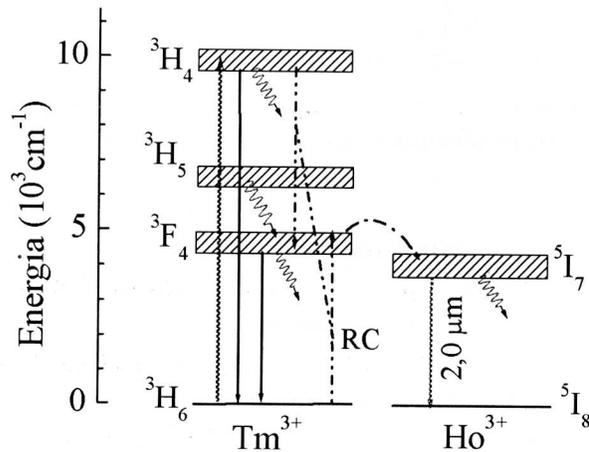


Tabela 5.7. Diagrama parcial de energia dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} no sistema CASM e a representação dos principais mecanismos envolvidos na geração da emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ sob bombeio em 800nm.

Os espectros de luminescência das amostras NHo:4Tm e 4Tm são mostrados na figura 5.8(a). Tais emissões foram obtidas utilizando como fonte de bombeio um laser de diodo operando em 808 nm, ressonante ao nível 3H_4 do Tm^{3+} .

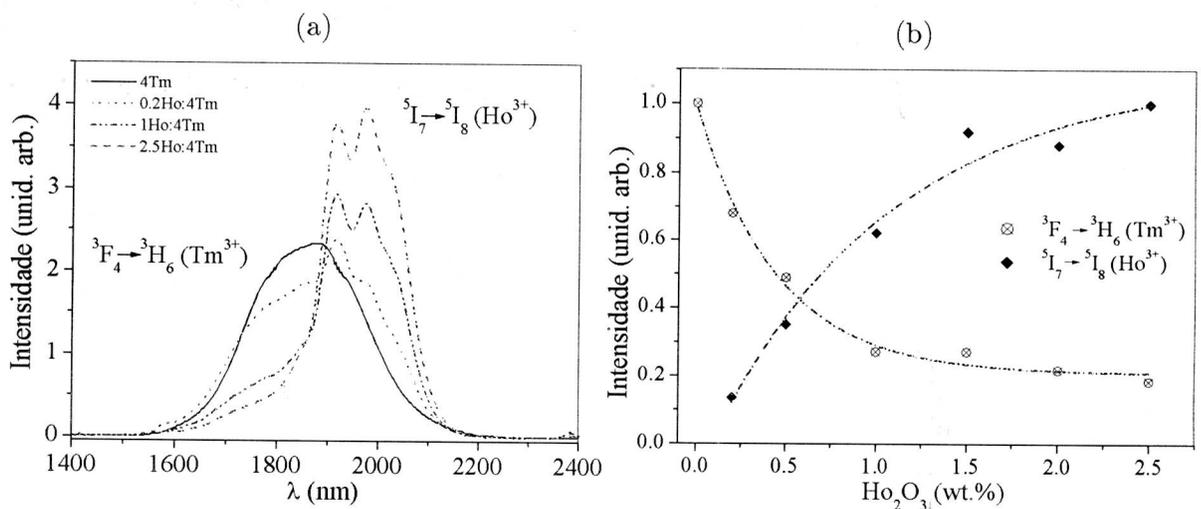


Figura 5.8. (a) Espectros de emissão no IV das amostras 0; 0,2; 1 e 2,5Ho:4Tm sob excitação em 808 nm; (b) Intensidade das transições ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$

Os espectros mostram um aumento progressivo da intensidade da emissão em 2,0 μm do Ho^{3+} acompanhado de um decréscimo da emissão em 1,8 μm do Tm^{3+} com a adição de íons Ho^{3+} no vidro CASM. Esta tendência indica que na matriz CASM ocorre um eficiente processo de transferência de energia a partir do íon Tm^{3+} para o Ho^{3+} . Estes comportamentos são explicitados nas curvas das intensidades das emissões em função da concentração de Ho_2O_3 exibidas na figura 5.8(b).

5.2.2-3 Cálculos dos micro-parâmetros de transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Ho^{3+}

A determinação dos micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons terras raras foi realizada utilizando a mesma metodologia adotada no caso do sistema CASM-Tm. As equações propostas por Dexter mostradas na seção 2.3.2.a foram utilizadas. No caso dos vidros CASM-Tm:Ho, três mecanismos adicionais de transferência de energia precisam ser considerados. Tais processos são migração de energia entre os íons Ho^{3+} (${}^5\text{I}_7, {}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7, {}^5\text{I}_8$), transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ (${}^5\text{I}_8, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^5\text{I}_7$) e $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ (${}^5\text{I}_7, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^5\text{I}_8$) denominados ME3, TE1 e TE2, respectivamente.

Para determinarmos o valor do micro-parâmetro de migração de energia C_{DA}^{ME3} precisamos obter a sobreposição entre os espectros de emissão do doador (${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) e absorção do aceitador (${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$), figura 5.9(a).

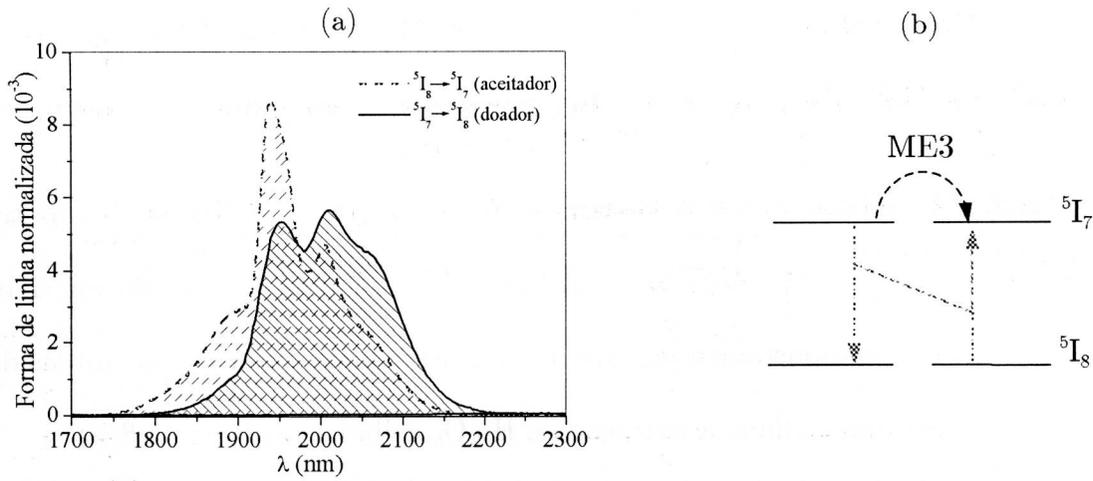


Figura 5.9. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^5I_7, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^5I_8$; (b) Representação do mecanismo da migração de energia entre íons Ho^{3+} .

Por sua vez, no caso dos processos de transferência de energia TE1 e TE2 a sobreposição entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador é pequena, figuras 5.10(a) e 5.11(a), respectivamente. Logo, devemos considerar o envolvimento de fônons no processo de transferência de energia. As sobreposições entre as curvas no caso dos processos TE1 e TE2 são obtidas considerando a criação e aniquilação de fônons, respectivamente.

As figuras 5.10(a) e 5.11(a) exibem as sobreposições alcançadas deslocando os espectros de emissão dos doadores equivalente a alguns fônons do sistema. A partir disso, os micro-parâmetros de transferência de energia são determinados através das equações 2.28 a 2.34.

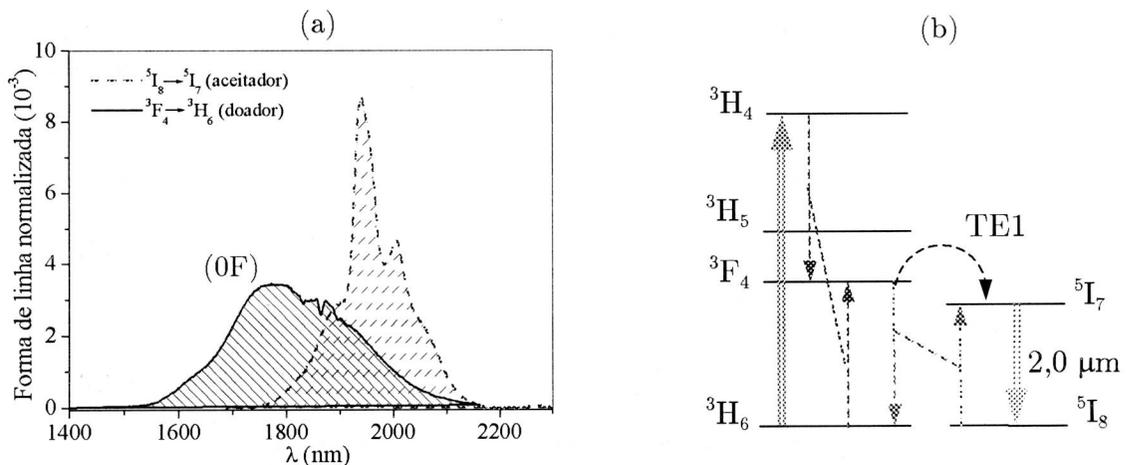


Figura 5.10. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^5I_8, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^5I_7$; (b) Esquema do mecanismo de transferência TE1.

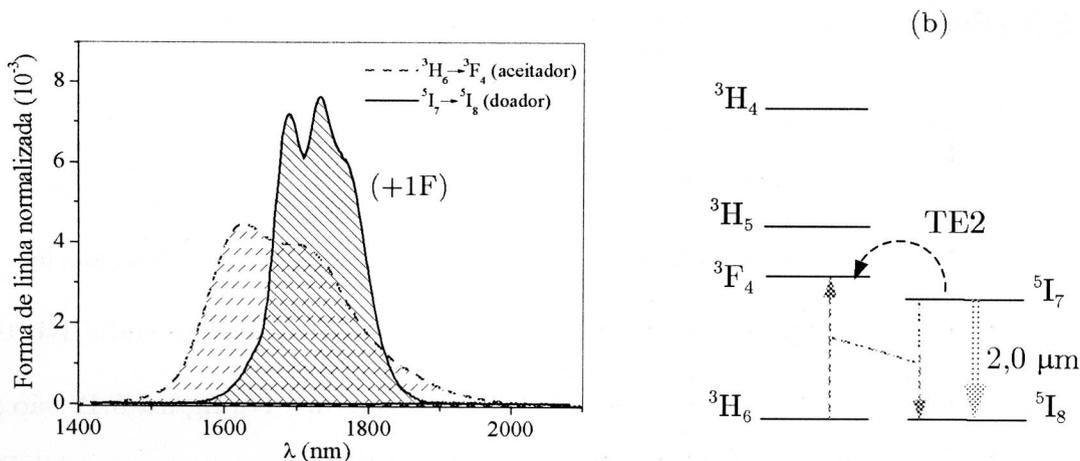


Figura 5.11. (a) Forma de linha de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8$ considerando a aniquilação de 1 fônon; (b) Representação do mecanismo de transferência TE2.

Na tabela 5.6 são sumarizados os valores dos micro-parâmetros de transferência ME3, TE1 e TE2. Os micro-parâmetros de transferência relacionados à criação e aniquilação de fônons são mostrados separadamente. Uma análise preliminar dos resultados indica que a transferência de energia TE1 é mais eficiente do que TE2.

Tabela 5.6. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons Ho^{3+} e Tm^{3+} $C_D^{TE}(x)$ no sistema vítreo CASM. Nesta notação x indica o numero de fônons considerados.

Mecanismos de Transferência	Micro-parâmetros ($10^{-40} cm^6/s$)	CASM
${}^5I_7, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^5I_8$	C_{DA}^{ME3}	26,1
$({}^5I_8, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^5I_7)$	$C_{DD}^{TE1}(0)$	19,7
$({}^5I_8, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^5I_7) - 1\hbar\omega$	$C_{DD}^{TE1}(1)$	4,3
	$\sum C_{DD}^{TE1}$	24,0
$({}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8)$	$C_{DD}^{TE2}(0)$	0,7
$({}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8) + 1\hbar\omega$	$C_{DD}^{TE2}(1)$	0,06
$({}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8) + 2\hbar\omega$	$C_{DD}^{TE2}(2)$	~ 0
	$\sum C_{DD}^{TE2}$	0,8

5.3 Discussões

5.3.1 Taxas de decaimento radiativo e eficiências quânticas dos níveis 5I_7

Os valores das taxas de transição por dipolo elétrico e magnético calculadas são 38,0 e 28,4 s^{-1} , respectivamente. Logo, a taxa de decaimento radiativo total é 66,4 s^{-1} e o tempo de vida radiativo do nível 5I_7 vale 15,1 ms. Na figura 5.12 são mostrados os valores da eficiência quântica do nível 5I_7 em função da concentração de Ho_2O_3 no conjunto CASM-Ho.

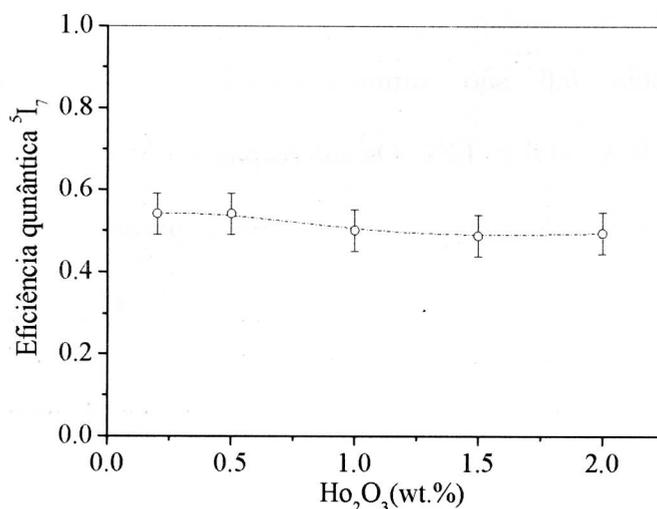


Figura 5.12. Eficiência quântica do nível 5I_7 versus concentração de Ho_2O_3 .

Neste gráfico podemos constatar que a eficiência quântica do estado 5I_7 decresce apenas 10% nesse intervalo de concentrações. Portanto, processos de transferência de energia a partir do nível 5I_7 não contribuem para a diminuição da emissão em 2,0 μm . Esta indiferença à concentração pode ser justificada pela ausência de eficientes processos de relaxação cruzada a partir desse nível [2].

Estes resultados apontam que para essas concentrações de Ho^{3+} mecanismos de transferência de energia a partir do íon Ho^{3+} para impurezas (metais de transição, etc.) são desprezíveis. Portanto, o valor da eficiência quântica está associado somente

às taxas de decaimento radiativo e multifônon. Esta observação é confirmada pelo decaimento exponencial da luminescência apresentado por essa amostra, figura 5.4(a).

5.3.2 Transferência de energia entre íons Tm e Ho

A figura 5.13 apresenta o diagrama parcial dos níveis de energia do sistema Tm:Ho juntamente com a representação dos mecanismos de transferência de energia que ocorrem nessa matriz.

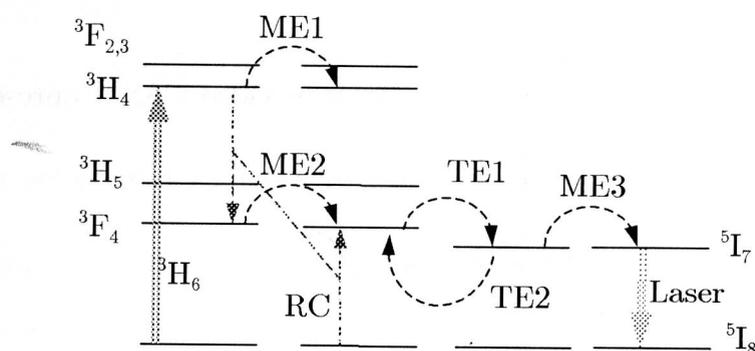


Figura 5.13. Diagrama parcial dos níveis de energia do sistema Tm:Ho indicando a emissão laser em 2,0 μm e os processos de transferência de energia Tm³⁺ e Ho³⁺.

Para construir um laser baseado no sistema Tm:Ho é preciso desenvolver uma matriz hospedeira que apresente eficientes mecanismos de transferência de energia RC e TE1. Por sua vez, o processo TE2 precisa ser minimizado, pois, constitui um mecanismo de perda para a emissão laser em 2,0 μm . Desse modo, torna-se relevante compararmos os micro-parâmetros de transferência de energia em diferentes matrizes com o intuito de avaliarmos as características apresentadas pelo sistema vítreo CASM. Os valores dos micro-parâmetros de transferência de energia em alguns materiais são sumarizados na tabela 5.7.

Tabela 5.7. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia (10^{-40} cm⁶/s) entre os íons Ho³⁺ e Tm³⁺ em diferentes matrizes.

Matriz	C_{DD}^{ME1}	C_{DA}^{RC}	C_{DD}^{ME2}	C_{DA}^{TE1}	C_{DA}^{TE2}	C_{DD}^{ME3}	Ref.
CASM	9,4	3,5	21,2	24,0	0,8	26,1	
PGIZC	6,0	2,0	20,0	2,0	0,4	54	5
GLS	59	1,3					6
YAG				10,9	1,1		7
YLF			43,7	17,0	2,7	99,5	8
YLF	14,6	0,2	42,7				9
YLF	17,3	0,9	31,7				10

Os valores mostrados indicam que o vidro CASM apresenta o maior valor do micro-parâmetro C_{DA}^{RC} e C_{DA}^{TE1} entre os sistemas reportados nessa tabela. A razão $C_{DA}^{TE1}/C_{DA}^{TE2}$ pode ser adotada como figura de mérito para avaliarmos os materiais quanto a contribuição do processo TE2. Na tabela 5.8 são relacionados os valores da razão $C_{DA}^{TE1}/C_{DA}^{TE2}$ em algumas matrizes.

Tabela 5.8. Razão $C_{DA}^{TE1}/C_{DA}^{TE2}$ em diferentes sistemas hospedeiros dopados com Ho³⁺ e Tm³⁺

Razão	CASM	PGIZC	YLF	YAG
$C_{DA}^{TE1}/C_{DA}^{TE2}$	30	5	6	10
Ref.		5	[5-10]	7

Mediante os valores obtidos, pode-se constatar que os vidros CASM apresentam a melhor figura de mérito dentre os vidros analisados. Portanto, o sistema vítreo CASM é um excelente hospedeiro para os íons Ho³⁺ e Tm³⁺. Em adição, podemos avaliar a eficiência dos mecanismos TE1 e TE2 em função da densidade de íons Ho³⁺ no sistema CASM. A eficiência de transferência pode ser definida como

$$\eta(TE) = \frac{W(TE)\tau_{\text{exp}}}{1 + W(TE)\tau_{\text{exp}}} \quad (5.1)$$

sendo $W(TE) = C_{DA}^{TE}/R^6$ a taxa de transferência de energia, $R = (3/4\pi N)^{1/3}$ a distância entre os íons e τ_{exp} o tempo de vida do nível do íon doador na ausência do íon aceitador [11]. Os valores obtidos são sumarizados na tabela 5.9.

Tabela 5.9. Valores das eficiências de transferência de energia TE1 e TE2 no vidro CASM

XHo:4Tm	$\eta(\text{TE1})$	$\eta(\text{TE2})$
0,2	0,04	0,005
0,5	0,30	0,05
1	0,56	0,13
1,5	0,74	0,23
2	0,87	0,43

Pode-se notar que, a amostra 2Ho:4Tm apresenta a maior eficiência de transferência TE1 do conjunto. No entanto, a eficiência $\eta(\text{TE2})$ nessa amostra vale 0,43. Embora esse retorno seja eficiente, a concentração de íons Ho^{3+} presente nessa matriz minimiza o efeito desse processo sobre a população do nível $^5\text{I}_7$. Como mostrado na figura 5.8, este vidro apresenta a maior intensidade de emissão em 2,0 μm do conjunto investigado. Por sua vez, a amostra 0,2Ho:4Tm apresenta a maior relação entre $\eta(\text{TE1})$ e $\eta(\text{TE2})$, entretanto a baixa concentração de Ho^{3+} nesse vidro faz com que a emissão a partir do nível $^5\text{I}_7$ não seja intensa (figura 5.8).

5.4 Conclusões

Neste capítulo avaliamos as características espectroscópicas do sistema vítreo CASM dopados com íons Ho^{3+} e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$. Os resultados indicam que esse sistema apresenta um eficiente processo de transferência $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ (${}^5\text{I}_8, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^5\text{I}_7$), confirmado pelos espectros de luminescência desse sistema. Os valores dos micro-parâmetros de transferência de energia obtidos tanto para relaxação cruzada entre íons Tm^{3+} quanto para transferência $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ (${}^5\text{I}_8, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^5\text{I}_7$) são maiores do que os verificados em importantes matrizes hospedeiras. Portanto, tais características aliadas ao excelente conjunto de propriedades termomecânicas apresentadas pelo sistema vítreo CASM-Tm:Ho tornam esse material um possível meio ativo para construção de dispositivos laser atuando na região de $2,0 \mu\text{m}$

5.5 Referências bibliográficas

1. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49** 4424 (1968)
2. A. Flórez, S.L. Oliveira, M. Flórez, L.A. Gomes, L.A.O. Nunes, "Spectroscopic investigation of 2.0 μm emission in Ho^{3+} -doped fluoroindate glasses", *J. Non-Cryst. Solids* (submetido)
3. K. Tanimura, M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown, *Phys. Rev. B* **30**(5) 2429 (1984)
4. R. Reisfeld, J. Hormadaly, *J. Chem. Phys.*, **64** 3207 (1976)
5. D.F. de Sousa, "Espectroscopia óptica de vidros fluoretos e óxidos dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ ". Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2000.
6. A. S. S. Camargo, S. L. de Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, D. W Hewak, *J. Phys: Condens. Matter* **14** 9494 (2002)
7. B.M. Walsh, N.P. Barnes, B. Di Bartolo, *J. Lum.* **90** 39 (2000)
8. S.A. Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano, W.F. Krupke, *J. Phys. D.* **4** 8525 (1992)
9. A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, R. Moncorgé, *IEEE J. Quantum Elect.* **34** 2246 (1998)
10. A.M. Tkachuk, I.K. Razumova, M-F. Joubert, R. Moncorgé, D.I. Mironov, A.A. Nikitichev, *Optics and Spect.* **85** 885 (1997)
11. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** 836 (1953)

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

6. Estudo espectroscópico de sistemas vítreos dopados com íons Nd³⁺.

6.1 Introdução

Matrizes dopadas com Nd³⁺ têm sido utilizadas no desenvolvimento de lasers operando na região de 1060 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Como discutido na seção 1.2, a intensidade dessa emissão depende dos mecanismos de transferência de energia entre íons Nd³⁺, Nd³⁺ → OH e Nd³⁺ → impureza.

Neste capítulo é apresentada a investigação dos mecanismos que provocam a diminuição da população do nível metaestável ${}^4F_{3/2}$ nos vidros fluorindogalato e aluminato de cálcio, os quais serão denominados por PGIZC e CASM, respectivamente.

6.2. Resultados

6.2.1. Determinação da densidade de íons Nd³⁺

Os valores das concentrações de Nd₂O₃(wt.%) e NdF₃(mol.%) e as respectivas densidades de íons Nd³⁺ nos vidros PGIZC e CASM são sumarizados na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Densidade (N) de íons Nd³⁺ nos vidros CASM e PGIZC.

Matriz	Nd ₂ O ₃ (wt.%)	N (10 ²⁰ íons/cm ³)	Matriz	NdF ₃ (mol.%)	N (10 ²⁰ íons/cm ³)
CASM	0,5	0,63	PGIZC	0,1	0,21
	1,0	1,27		0,2	0,43
	1,5	1,92		0,5	1,10
	2,0	2,58		1,0	2,13
	2,5	3,24		2,0	4,23
	3,0	3,90		3,0	6,30
	3,5	4,57		5,0	10,35
	4,0	5,25			
	4,5	5,94			
	5,0	6,63			

6.2.2. Espalhamento Raman

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas com o objetivo de avaliarmos as frequências vibracionais existentes nos vidros CASM e PGIZC. Os espectros são mostrados na figura 6.1. O vidro PGIZC apresenta um modo vibracional em 520 cm^{-1} causado pelas vibrações Metal-Fluor [1]. Por sua vez, o espectro da amostra CASM apresenta uma banda na região de 550 cm^{-1} vinculada às ligações Metal-Oxigênio [2-4]. Como discutido na seção 4.2.2, o vidro CASM apresenta modos vibracionais em 760 e 850 cm^{-1} associados ao estiramento das ligações Metal-Oxigênio.

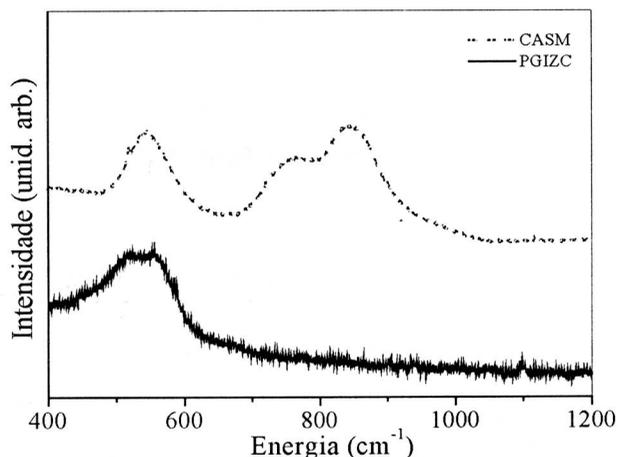


Figura 6.1. Espectros Raman dos vidros PGIZC e CASM.

Analisando os espectros vibracionais podemos estimar a energia de fônon (*cut-off*) dos vidros, considerando as maiores energias vibracionais de cada sistema e as intensidades relativas entre as bandas. Os valores determinados são 520 e 850 cm^{-1} nos vidros PGIZC e CASM, respectivamente. Estes valores foram utilizados nos cálculos de transferência de energia.

6.2.3. Transmissão no IV

Os espectros de transmissão dos vidros PGIZC e CASM foram obtidos na região entre 2,5 a 10 μm , figura 6.2. As amostras com 1,45 mm de espessura foram utilizadas nessas medidas. Os comprimentos de onda que definem o limite de transmissão no IV nos vidros PGIZC e CASM valem 8,3 e 5,0 μm , respectivamente. Tais números foram obtidos considerando o comprimento de onda no qual o valor da transmissão é igual a 50% da transmissão inicial.

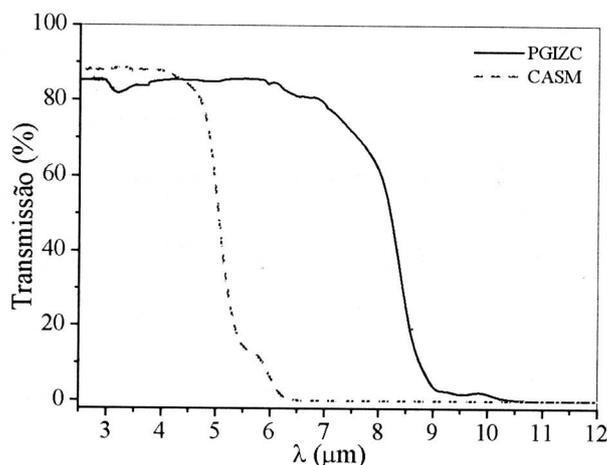


Figura 6.2. Espectros de transmissão no IV dos vidros PGIZC e CASM.

O limite de transmissão no IV está associado ao processo de absorção multifônon. Portanto, esse limite está diretamente ligado à energia de fônon de cada matriz. Neste sentido, o vidro PGIZC deve ser transparente a maiores comprimentos de onda do que o vidro CASM.

A transmissão no IV é fortemente afetada pelos grupos OH na matriz. Estes grupos apresentam intensas absorções na região de 2,5 a 6,5 μm [5]. O vidro PGIZC apresenta uma pequena absorção na região de 3,2 μm do espectro indicando a presença de uma pequena quantidade de grupos OH. Embora estes vidros tenham sido preparados em atmosfera controlada, os precursores InF_3 e GaF_3 são sintetizados

em atmosfera ambiente. Logo, uma pequena quantidade de radicais OH pode ser introduzida na matriz vítrea. Por sua vez, os vidros CASM são preparados em um forno evacuado a 1500 °C. Deste modo, estes vidros não apresentam quantidades significativas de OH, figura 6.2.

6.2.4. Absorção UV-VIS-IV

As figuras 6.3 e 6.4 mostram os espectros de absorção nos intervalos de 300 a 1100 nm e 1450 a 1900 nm dos vidros PGIZC e CASM. As transições são identificadas na tabela 6.2.

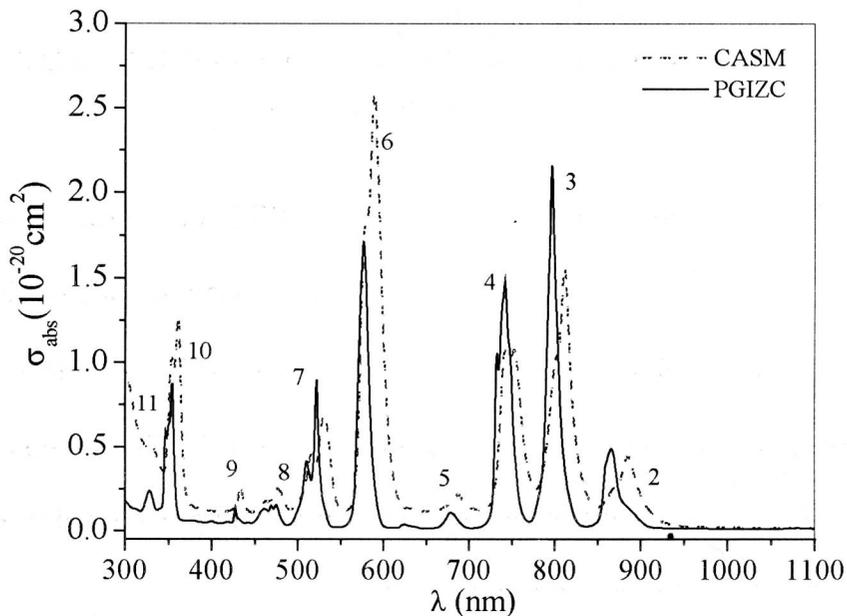


Figura 6.3. Espectros de absorção do íon Nd^{3+} nos vidros PGIZC e CASM no intervalo de 300 a 1100 nm.

Observando tais espectros podemos verificar claramente que a relação de intensidade entre as transições ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{5/2}$ (6) e ${}^5\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ (3) são diferentes. Em geral, as intensidades das transições eletrônicas nos íons terras raras 3+ sofrem pequenas alterações com a mudança do ambiente químico. No entanto, algumas transições são mais sensíveis à matriz hospedeira (transições hiper-sensitivas). A transição (6) é

considerada hiper-sensitiva à vizinhança do íon Nd^{3+} , logo, alterações em sua intensidade e posição (energia) são esperadas com a mudança de matriz [6].

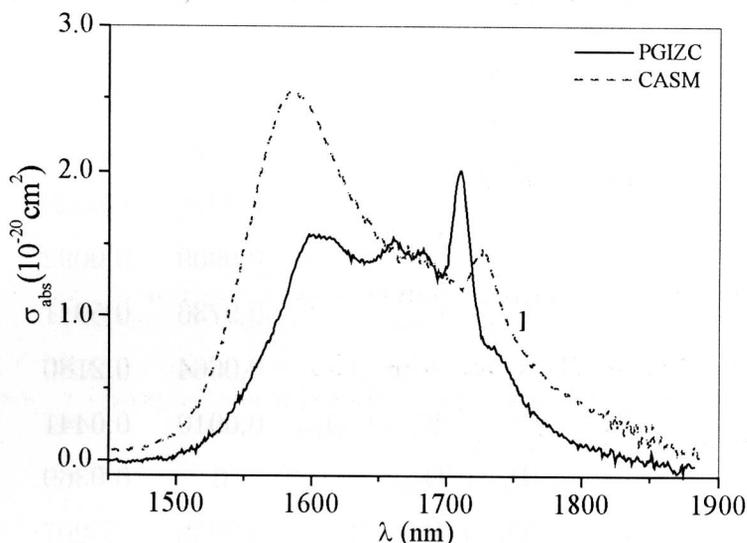


Figura 6.4. Espectros de absorção do íon Nd^{3+} nos vidros PGIZC e CASM no intervalo entre 1450 a 1900 nm.

Além disso, constatamos que o vidro PGIZC apresenta maior seção de choque na região de 800 nm do que o vidro CASM. Deste modo, o vidro PGIZC é um interessante material para ser utilizado no desenvolvimento de lasers em 1,06 μm , bombeado por laser de diodo em 800nm. O vidro CASM apresenta maiores larguras de linha de absorção devido ao intenso campo ligante ao redor do íon Nd^{3+} e/ou grande variedade de sítios com íons Nd^{3+} .

6.2.5. Cálculos de Judd-Ofelt

A partir dos espectros de absorção dos vidros CASM e PGIZC, exibidos nas figuras 6.3 e 6.4, determinamos as forças de oscilador, e conseqüentemente os parâmetros Ω_λ . Os elementos de matriz utilizados nos cálculos são sumarizados na tabela 6.2 [7]. O mecanismo de dipolo magnético foi considerado.

Tabela 6.2. Elementos de matriz utilizados na determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt nos sistemas vítreos dopados com íons Nd^{3+} [7]

	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	$\langle \ U^{(2)}\ ^2 \rangle$	$\langle \ U^{(4)}\ ^2 \rangle$	$\langle \ U^{(6)}\ ^2 \rangle$
1	${}^4\text{I}_{15/2}$	0	0,0001	0,0452
2	${}^4\text{F}_{3/2}$	0	0,2293	0,0548
3	${}^5\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$	0,0102	0,2451	0,5124
4	${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$	0,0010	0,0449	0,6597
5	${}^4\text{F}_{9/2}$	0,0009	0,0092	0,0417
6	${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{5/2}$	0,9736	0,5941	0,0673
7	${}^4\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{7/2} + {}^2\text{K}_{13/2}$	0,0664	0,2180	0,1271
8	${}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{11/2} + {}^2\text{K}_{15/2} + {}^2\text{D}_{3/2}$	0,0010	0,0441	0,0364
9	${}^2\text{P}_{1/2} + {}^2\text{D}_{5/2}$	0	0,0369	0,0021
10	${}^4\text{D}_{1/2} + {}^4\text{D}_{3/2} + {}^4\text{D}_{5/2} + {}^2\text{I}_{11/2}$	0,0005	0,5207	0,0479
11	${}^4\text{D}_{7/2} + {}^2\text{I}_{13/2}$	0,0001	0,0050	0,0097

As tabelas 6.3 e 6.4 exibem os valores das forças de oscilador do íon Nd^{3+} nas amostras CASM e PGIZC.

Tabela 6.3. Forças de oscilador experimental (F_{exp}) e calculada (F_{cal}) com os respectivos comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições no sistema CASM-Nd.

	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	λ_{abs} (nm)	$F_{\text{exp}}(10^{-6})$	$F_{\text{cal}}(10^{-6})$
1	${}^4\text{I}_{15/2}$	1620	0,19	0,14
2	${}^5\text{F}_{3/2}$	882	1,38*	2,17
3	${}^5\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$	806	5,35	5,39
4	${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$	749	4,73	4,76
5	${}^4\text{F}_{9/2}$	686	0,39*	0,40
6	${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{5/2}$	585	19,09	19,11
7	${}^4\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{7/2} + {}^2\text{K}_{13/2}$	526	5,34*	5,02
8	${}^2\text{G}_{9/2} + {}^4\text{G}_{11/2} + {}^2\text{K}_{15/2} + {}^2\text{D}_{3/2}$	471	1,22	1,06
9	${}^2\text{P}_{1/2} + {}^2\text{D}_{5/2}$	432	0,70*	0,64
10	${}^4\text{D}_{1/2} + {}^4\text{D}_{3/2} + {}^4\text{D}_{5/2} + {}^2\text{I}_{11/2}$	358	11,35	11,29
11	${}^4\text{D}_{7/2} + {}^2\text{I}_{13/2}$	328	-	-

*Contribuição do mecanismo de dipolo magnético

Tabela 6.4. Forças de oscilador experimental (F_{exp}) e calculada (F_{cal}) com os respectivos comprimentos de onda (λ_{abs}) das transições no sistema PGIZC-Nd.

	${}^4I_{9/2} \rightarrow$	λ_{abs} (nm)	$F_{\text{exp}}(10^{-6})$	$F_{\text{cal}}(10^{-6})$
1	${}^4I_{15/2}$	1647	0,24	0,18
2	${}^5F_{3/2}$	869	1,62*	1,47
3	${}^5F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	799	5,67	5,44
4	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	742	5,60	6,06
5	${}^4F_{9/2}$	680	0,39*	0,46
6	${}^4G_{5/2} + {}^2G_{5/2}$	577	8,40	8,48
7	${}^4G_{9/2} + {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2}$	517	4,72*	3,57
8	${}^2G_{9/2} + {}^4G_{11/2} + {}^2K_{15/2} + {}^2D_{3/2}$	467	1,27	0,89
9	${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$	428	0,28*	0,38
10	${}^4D_{1/2} + {}^4D_{3/2} + {}^4D_{5/2} + {}^2I_{11/2}$	351	6,55	6,89
11	${}^4D_{7/2} + {}^2I_{13/2}$	328	-	-

*Contribuição do mecanismo de dipolo magnético

Os parâmetros de Judd-Ofelt obtidos são resumidos na tabela 6.5. Nessa mesma tabela o erro (rms_{erro}) na determinação das forças de oscilador calculadas é citado.

Tabela 6.5. Parâmetros de Judd-Ofelt e rms_{erro} nos vidros PGIZC e CASM dopados com íons Nd^{3+} .

Parâmetros de Judd-Ofelt (pm^2)	PGIZC	CASM
Ω_2	1,47	4,14
Ω_4	2,75	4,36
Ω_6	4,50	3,00
rms_{erro}	0,1	0,04

6.2.6. Luminescência no IV

Espectros de luminescência dos vidros CASM e PGIZC com excitação em 808 nm no intervalo entre 750 e 1500 nm são apresentados nas figuras 6.5(a). As emissões

detectadas em 890, 1060 e 1340 nm são atribuídas às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, respectivamente. Estas transições são esquematizadas na figura 6.5(b).

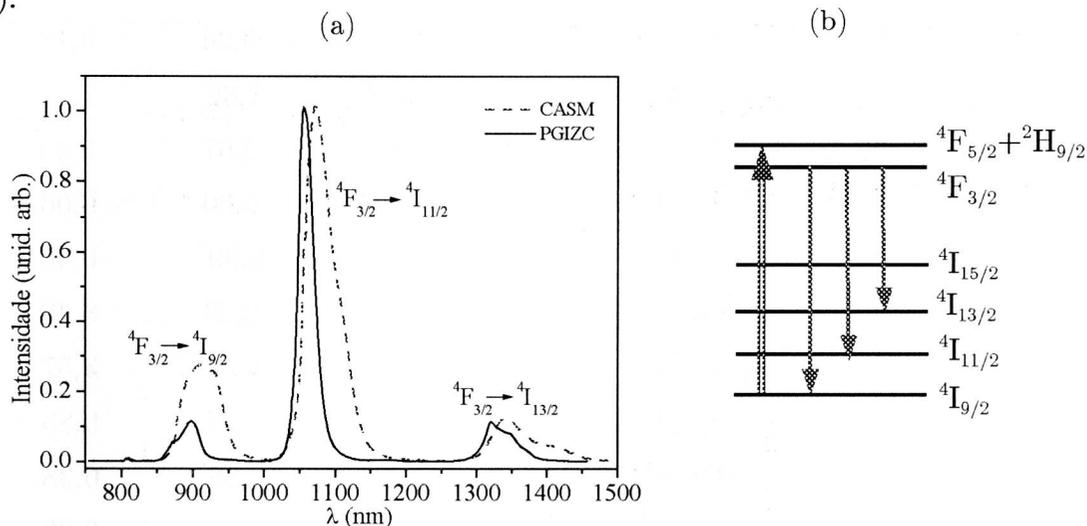


Figura 6.5. (a) Espectros normalizados de luminescência das amostras PGIZC e CASM na região entre 750 e 1500 nm; (b) Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} com a representação do bombeio e emissões observadas.

A figura 6.6(a) mostra os espectros de emissão dessas amostras no intervalo entre 1600 e 2300 nm. A emissão observada nesse intervalo é causada pela transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. A representação dessa luminescência é exibida na figura 6.6(b).

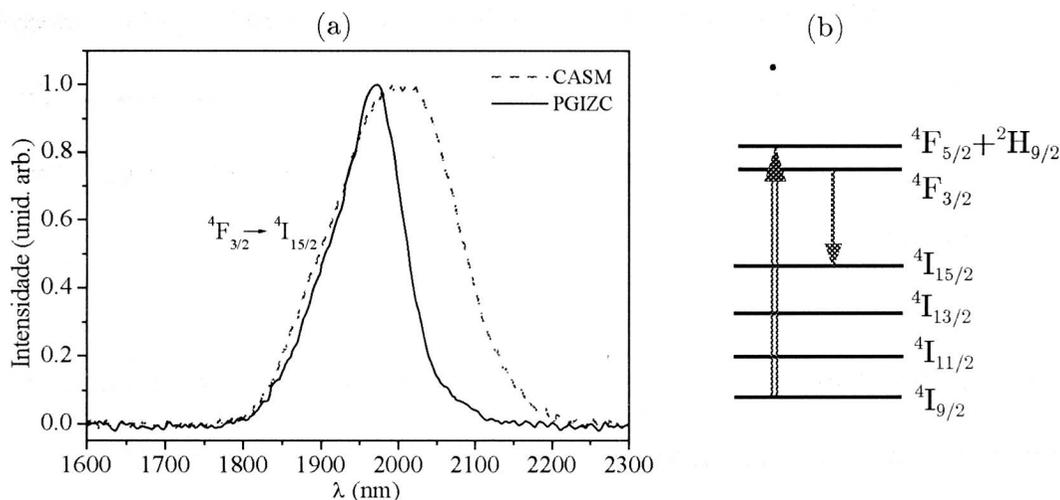


Figura 6.6. (a) Espectros normalizados de emissão dos vidros PGIZC e CASM no intervalo entre 1600 e 2300 nm; (b) Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} com a representação do bombeio e emissões observadas.

6.2.7. Tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$

Os valores do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da densidade de íons Nd^{3+} nos dois sistemas vítreos investigados são sumarizados na figura 6.7. Esses valores foram obtidos através da equação $\tau_{\text{exp}} = \int I(t)dt/I(0)$, sendo $I(t)$ a intensidade medida da luminescência a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ em função do tempo.

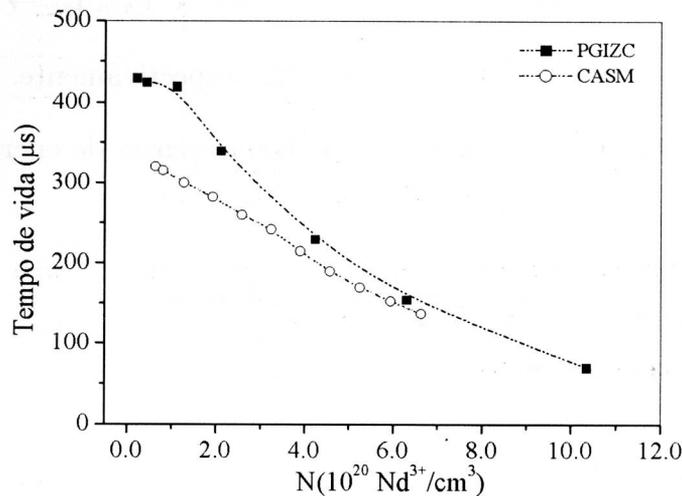


Figura 6.7. Valores do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da densidade de Nd^{3+} .

Podemos observar um decréscimo do tempo de vida com a inserção de íons Nd^{3+} nos dois conjuntos. Esta tendência é motivada pelos mecanismos de transferência de energia (relaxação cruzada, etc.) que provocam a diminuição da população de íons no estado ${}^4F_{3/2}$, seção 1.2. Tais processos serão discutidos detalhadamente na seção 6.3.

6.2.8. Determinação dos micro-parâmetros de transferência de energia que envolve íons Nd^{3+} no nível ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4I_{9/2}$ (estado fundamental).

Inúmeros trabalhos têm sido publicados indicando que o mecanismo responsável pelo decréscimo da eficiência quântica do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da

concentração de íons Nd^{3+} é a relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ [8-10]. Contudo, a contribuição do processo de relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ precisa ser investigada. Portanto, neste trabalho avaliamos qual desses mecanismos é o responsável pela diminuição de população do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} nos vidros PGIZC e CASM.

Para isso, calculamos os micro-parâmetros de transferência para migração de energia ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2}$ e relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ denominados ME, RC1 e RC2, respectivamente. Tais parâmetros foram determinados considerando o modelo de transferência de energia proposto por Dexter (Eqs. 2.28 a 2.34).

As figuras 6.8 e 6.11 mostram as sobreposições entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador nos vidros CASM e PGIZC para a migração de energia ME, respectivamente. A partir dessas curvas os micro-parâmetros de migração de energia (C_{DD}^{ME}) foram determinados, tabela 6.6.

Por sua vez, nas figuras 6.9 e 6.12 são exibidas as sobreposições espectrais da emissão do doador e absorção do aceitador para o processo RC1. Este é um processo de transferência anti-Stokes visto que o íon precisa absorver fônons do sistema. Nesses gráficos as curvas resultantes da translação dos espectros de emissão pela absorção de alguns fônons são exibidas. O mecanismo RC2 ocorre desde que fônons sejam criados (processos Stokes). Isto pode ser confirmado pelas curvas de sobreposição dos espectros de emissão(absorção) do doador(aceitador), figuras 6.10 e 6.13. A partir dessas superposições, os micro-parâmetros de transferência RC1 e RC2 foram obtidos utilizando as equações 2.28 a 2.34.

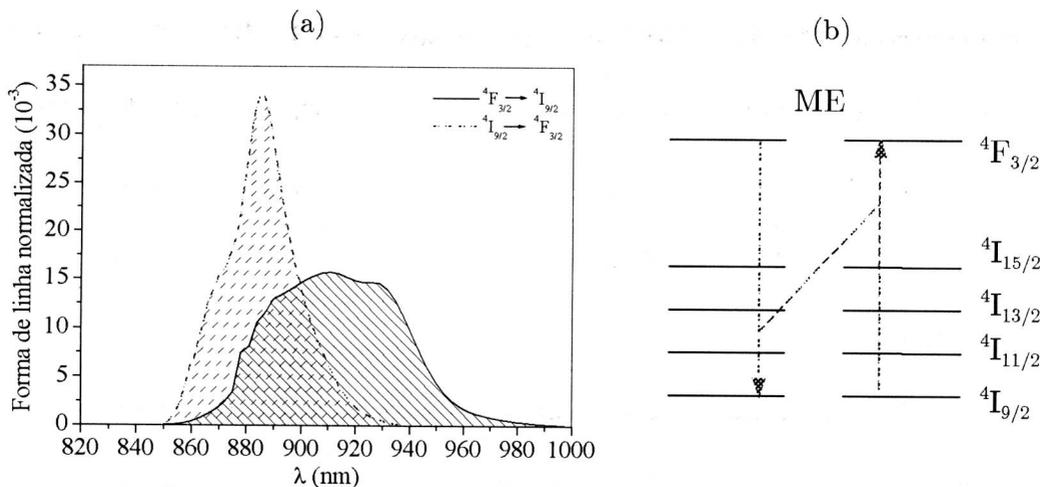


Figura 6.8. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}$ no vidro CASM; (b) Representação do mecanismo de transferência.

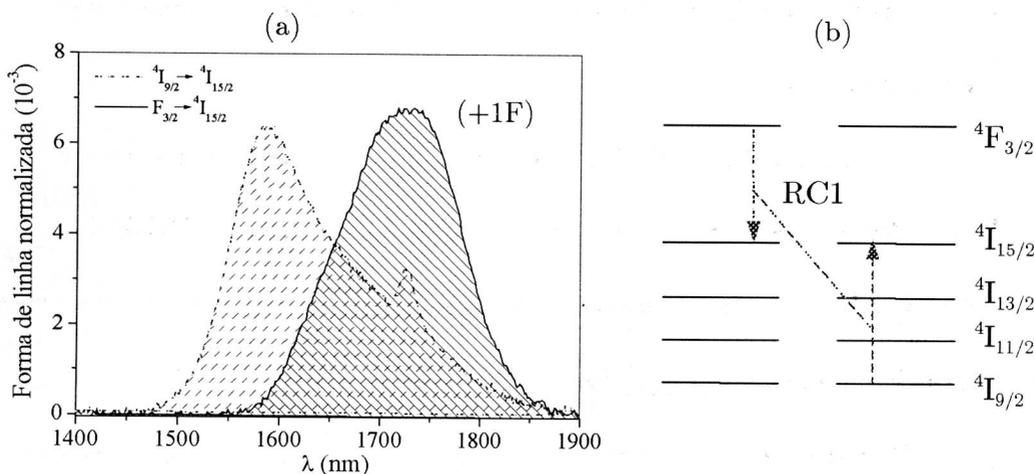


Figura 6.9. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}, {}^4I_{15/2}$ considerando a aniquilação de 1 fônon no vidro CASM; (b) Esquema do mecanismo de transferência.

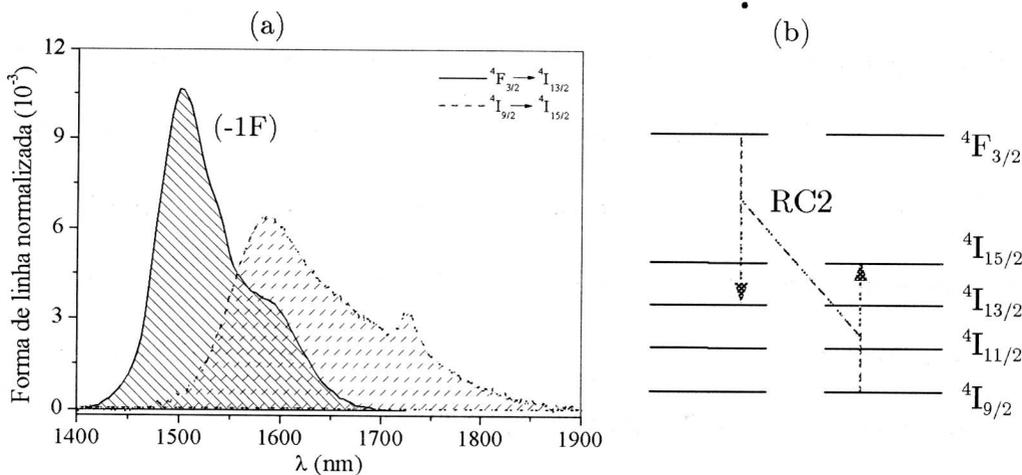


Figura 6.10. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}, {}^4I_{13/2}$ considerando a criação de 1 fônon no vidro CASM; (b) Esquema do mecanismo de transferência.

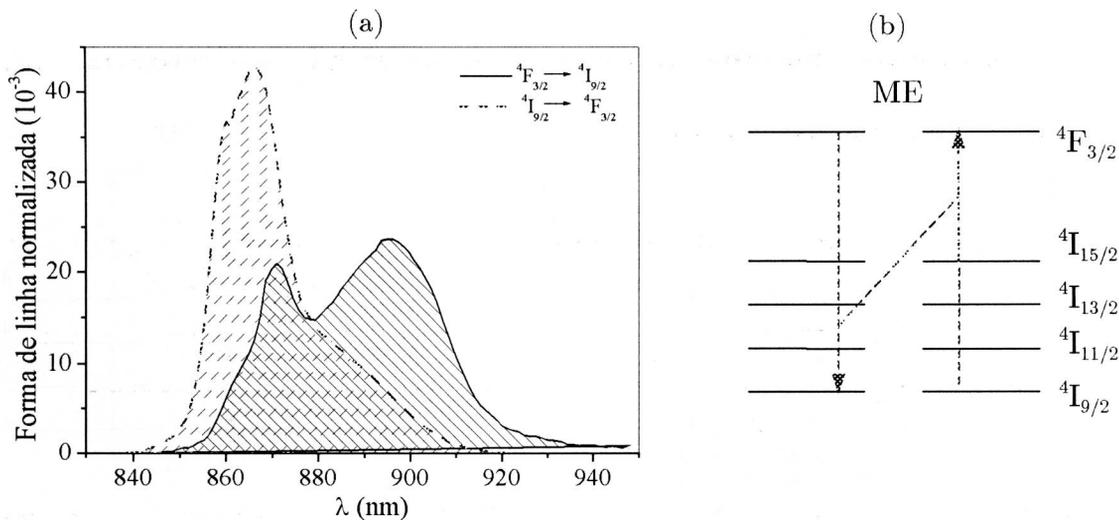


Figura 6.11. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}$ no vidro PGIZC; (b) Representação do mecanismo de transferência.

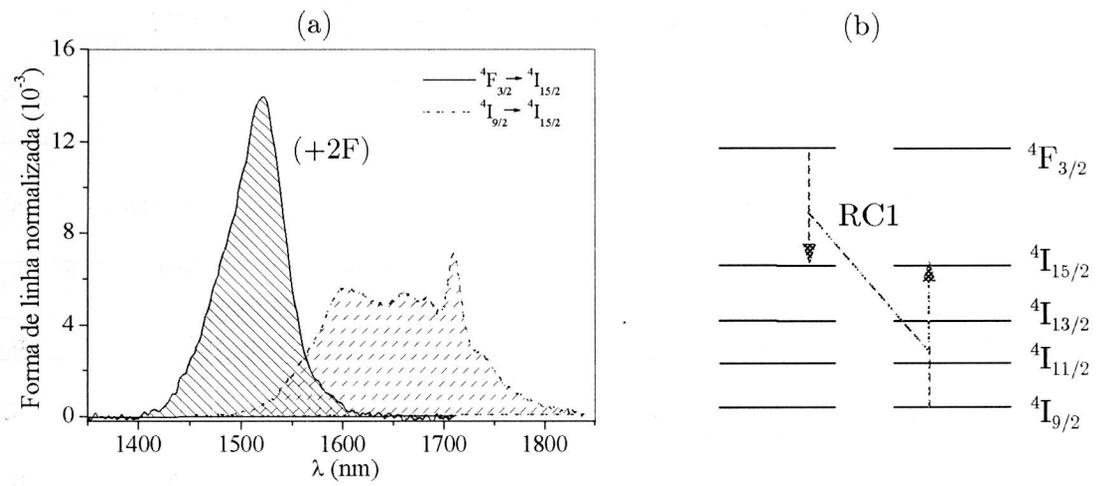


Figura 6.12. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}, {}^4I_{15/2}$ considerando a aniquilação de 2 fônons no vidro PGIZC; (b) Esquema do mecanismo de transferência.

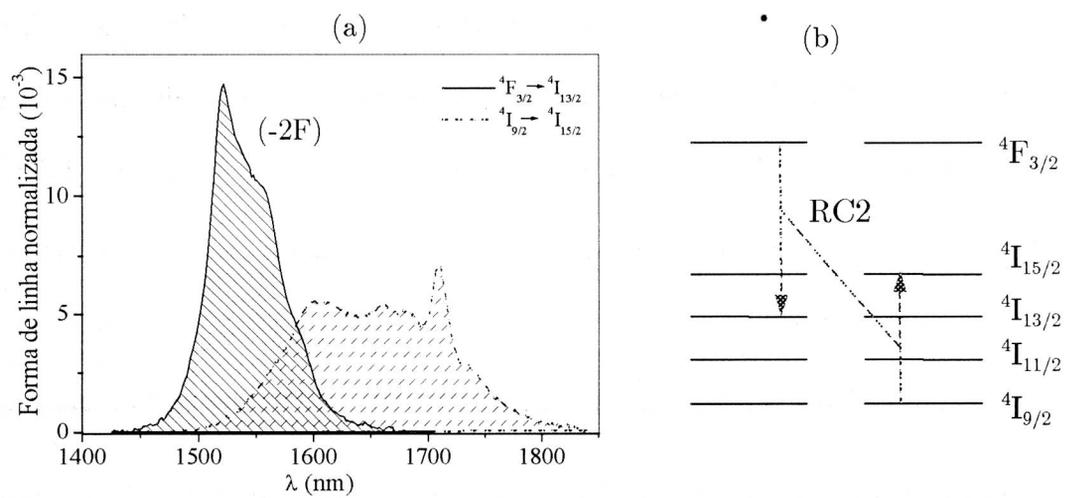


Figura 6.13. (a) Forma de linha normalizada de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}, {}^4I_{13/2}$ considerando a criação de 2 fônons no vidro PGIZC; (b) Esquema do mecanismo de transferência.

Os micro-parâmetros de transferência de energia dos processos ME, RC1 e RC2 são sumarizados na tabela 6.6.

Tabela 6.6. Valores dos micro-parâmetros de transferência de energia ME, RC1 e RC2 entre os íons Nd^{3+} no sistema vítreo PGIZC e CASM.

Mecanismos	($10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$)	PGIZC	CASM
${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{F}_{3/2}$	C_{DD}^{ME}	28,4	14,6
${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$	$C_{DA}^{RC1} (0\text{F})$	0,0006	0,0024
$({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}) + 1\hbar\omega$	$C_{DA}^{RC1} (+1\text{F})$	0,0035	0,0007
$({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}) + 2\hbar\omega$	$C_{DA}^{RC1} (+2\text{F})$	0,0002	~ 0
	$\sum C_{DA}^{RC1}$	0,0043	0,0034
${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$	C_{DA}^{RC2}	~ 0	0,006
$({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) - 1\hbar\omega$	$C_{DA}^{RC2} (-1\text{F})$	0,004	0,36
$({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) - 2\hbar\omega$	$C_{DA}^{RC2} (-2\text{F})$	0,13	0,04
$({}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) - 1\hbar\omega$	$C_{DA}^{RC2} (-3\text{F})$	0,06	~ 0
	$\sum C_{DA}^{RC2}$	0,19	0,41

Analisando os valores para os micro-parâmetros de migração ME observamos que o vidro PGIZC apresenta uma intensa migração de energia entre os níveis ${}^4\text{F}_{3/2}$. Esta migração pode “estimular” tanto a relaxação cruzada (RC) quanto a transferência $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{impurezas}/\text{OH}$ uma vez que a energia pode migrar entre os íons Nd^{3+} até encontrar íons aptos a participar do processo de transferência.

Além disso, verificamos que o valor do micro-parâmetro de transferência C_{DA}^{RC2} é muito maior do que C_{DA}^{RC1} . Portanto, o mecanismo de relaxação cruzada RC2 é o responsável pela diminuição da população de íons no nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ com o aumento da

concentração de íons Nd^{3+} . Vale apontar que o mecanismo RC2 é relevante se a densidade de íons no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ for pequena. Se a matriz estiver sob alta intensidade de bombeio outros mecanismos passam a ser importantes. Tais mecanismos são discutidos na próxima seção.

6.2.9. Determinação dos micro-parâmetros de transferência (relaxações cruzadas) entre íons no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$

Processos de absorção de estado excitado e transferência de energia que envolve íons no estado excitado também precisam ser considerados na descrição da eficiência quântica do estado ${}^4\text{F}_{3/2}$. Estes mecanismos provocam a diminuição da população do nível excitado, e se tornam relevantes mediante a utilização de altas potências de bombeio (população expressiva no estado excitado). Alguns trabalhos têm investigado a influência desses processos sobre a população do estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ do íon Nd^{3+} [11-14]. Essas pesquisas consideram a relaxação cruzada entre íons no nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ fundamental para descrição da intensidade da emissão laser em função da potência de excitação.

Deste modo, medidas de absorção de estado excitado e emissão estimulada foram realizadas nas amostras PGIZC e CASM com o intuito de avaliarmos os valores dos micro-parâmetros de transferência upconversion C_{DA}^{UP1} e C_{DA}^{UP2} , figura 6.14 [11,12].

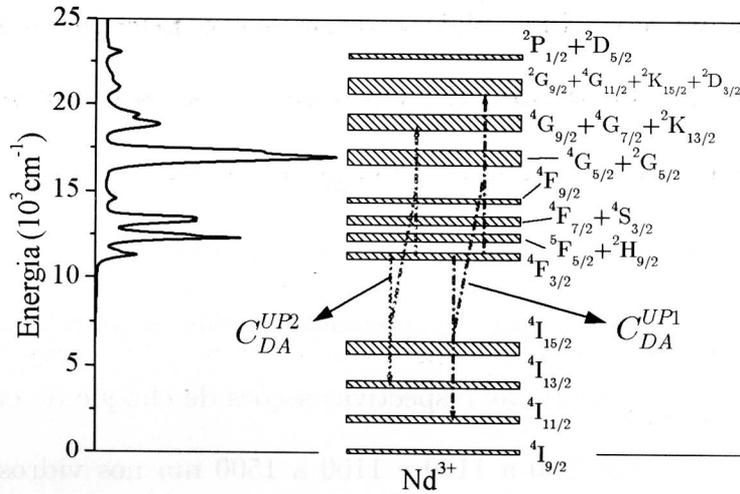


Figura 6.14. Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} indicando os processos de relaxação a partir do estado $4F_{3/2}$.

Espectros da diferença entre absorção de estado excitado (AEE) e emissão estimulada (EE), $(\sigma_{EE} - \sigma_{AEE})$, dos íons Nd^{3+} nos sistemas CASM e PGIZC são exibidos na figura 6.15(a). Nesses espectros observamos emissões estimuladas na região de 890 ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$) e 1060 ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$) nos dois vidros. Por sua vez, emissão estimulada em 1350 ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$) foi observada apenas no vidro PGIZC.

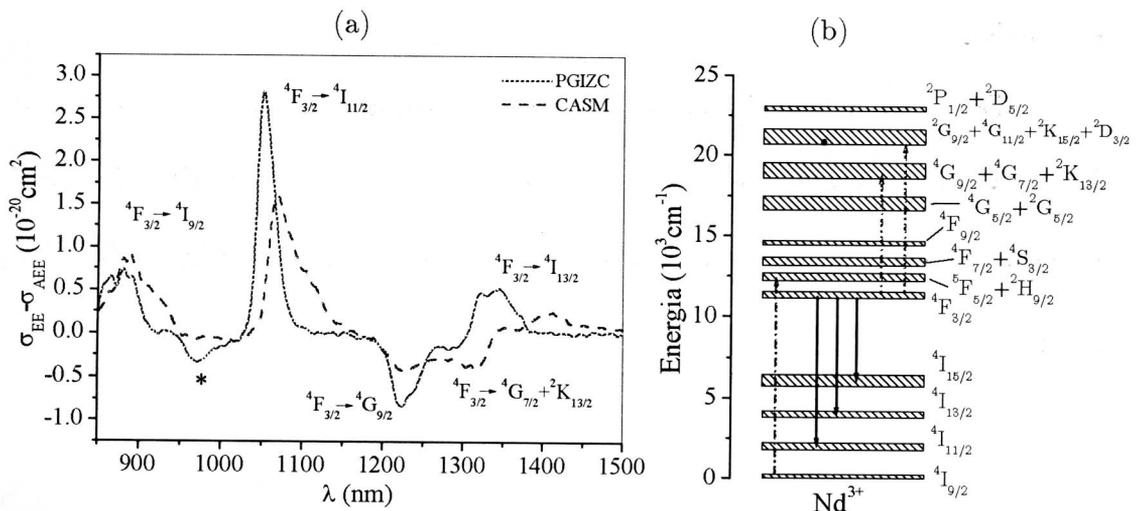


Figura 6.15. (a) Espectros de $\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$ dos vidros PGIZC, CASM. (*) $4F_{3/2} \rightarrow 2G_{9/2} + 4G_{11/2} + 2K_{15/2} + 2D_{3/2}$; (b) Diagrama de níveis do íon Nd^{3+} com a representação do bombeio e dos processos upconversion.

Absorções de estado excitado em torno de 1020, 1225 e 1300 nm foram observados nos dois vidros. Tais absorções são atribuídas às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} + {}^2D_{3/2}$, respectivamente. As representações dessas transições são exibidas na figura 6.15(b).

A partir desses espectros podemos avaliar separadamente as absorções de estado excitado subtraindo as respectivas seções de choque de emissão estimulada. Os espectros na região de 930 a 1140 e 1100 a 1500 nm nos vidros PGIZC e CASM são exibidos nas figuras 6.16 e 6.17, respectivamente.

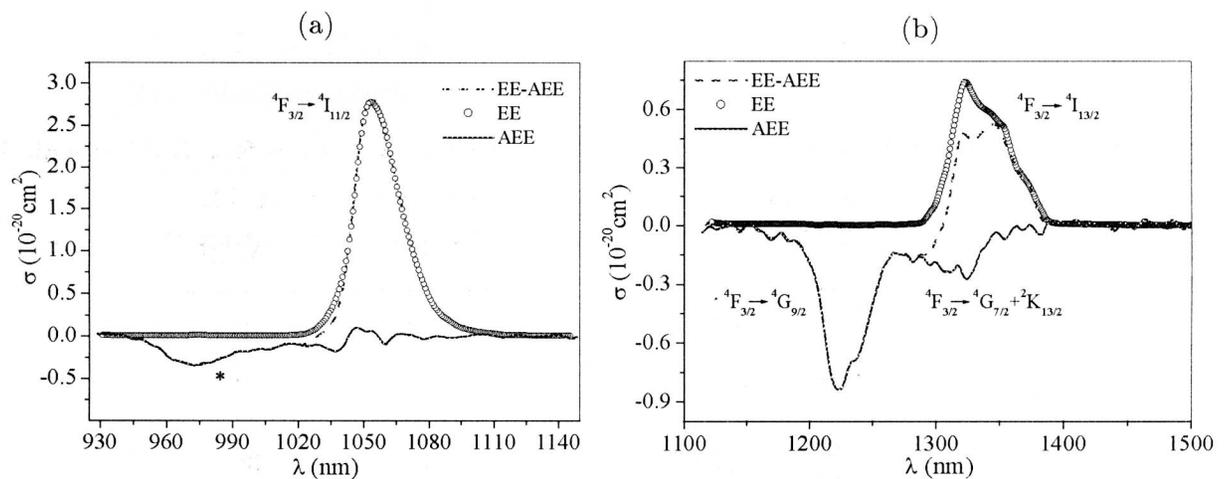


Figura 6.16. Espectro de σ_{EE} e σ_{AEE} do íon Nd^{3+} no vidro PGIZC. (*) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$, ${}^2K_{15/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^2D_{3/2}$.

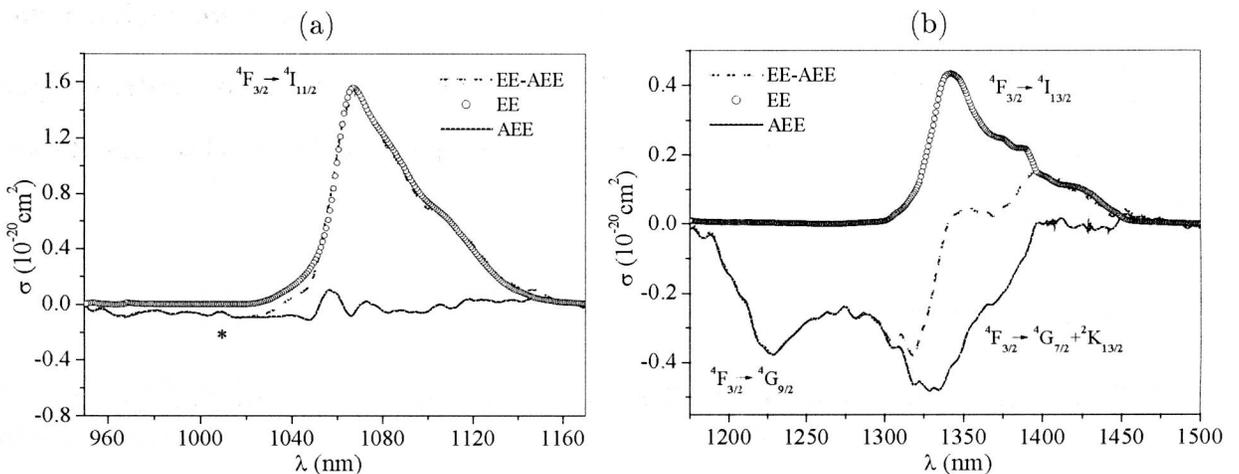


Figura 6.17. Espectro de σ_{EE} e σ_{AEE} do íon Nd^{3+} no vidro CASM. (*) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$, ${}^2K_{15/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^2D_{3/2}$.

Diante dos espectros de absorção de estado excitado e emissão estimulada, calculamos os micro-parâmetros de relaxação cruzada C_{DA}^{UP1} e C_{DA}^{UP2} considerando o modelo de transferência proposto por Dexter (Eq. 2.28). O parâmetro C_{DA}^{UP1} está relacionado à sobreposição espectral entre a emissão do doador (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e absorção do aceitador (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^4G_{11/2} + {}^2D_{3/2}$) e o parâmetro C_{DA}^{UP2} está associado à sobreposição espectral entre a emissão (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) e a absorção (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2}$). Estas superposições foram obtidas a partir dos espectros de emissão estimulada e absorção de estado excitados mostrados nas figuras 6.16 e 6.17. Os valores dos micro-parâmetros são resumidos na tabela 6.7.

Tabela 6.7. Micro-parâmetros de transferência de energia entre os íons Nd^{3+} vinculados ao processo upconversion nos vidros PGIZC e CASM.

Micro-parâmetro	PGIZC	CASM
C_{DA}^{UP1} (10^{-40} cm ⁶ /s)	4	2
C_{DA}^{UP2} (10^{-40} cm ⁶ /s)	27	37
$\sum C_{DA}^{UP}$ (10^{-40} cm ⁶ /s)	31	39

Como pode ser observado, os valores de $\sum C_{DA}^{UP}$ são bem maiores do que $\sum C_{DA}^{RC2}$. Em adição, constatamos que o mecanismo que mais contribui para a transferência de energia upconversion é aquele que envolve a absorção de estado excitado ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2} + {}^4G_{9/2}$.

6.3. Discussões

6.3.1. Parâmetros espectroscópicos dos vidros dopados com íons Nd^{3+}

Na tabela 6.8 são sumarizados os valores de algumas características espectroscópicas importantes para a avaliação dos sistemas vítreos. Esses valores

foram obtidos nos diferentes vidros a partir das medidas de absorção, emissão e tempo de vida juntamente com a teoria de Judd-Ofelt.

Tabela 6.8. Valores dos parâmetros espectroscópicos do íon Nd^{3+} nas amostras PGIZC e CASM.

Parâmetros espectroscópicos		PGIZC	CASM
Razões de ramificação a partir ${}^4F_{3/2}$			
${}^4I_{9/2}$		0,349	0,472
${}^4I_{11/2}$		0,534	0,451
${}^4I_{13/2}$		0,113	0,075
${}^4I_{15/2}$		0,005	0,003
Taxa de decaimento radiativo ${}^4F_{3/2}$ (s^{-1})	A_{rad}	1944	2456
Tempo de vida radiativo (μs)	τ_{rad}	514	407
Tempo de vida experimental (μs)	τ_0	440	330
Comprimento de onda de absorção (nm) *	λ_{abs}	796	811
Seção de choque de absorção (10^{-20}cm^2) *	σ_{abs}	2,2	1,3
Largura de linha da absorção (nm)	$\Delta\lambda_{\text{abs}}$	13	23
Comprimento de onda de emissão (nm) *	λ_{em}	1054	1070
Seção de choque de emissão (10^{-20}cm^2) *	σ_{em}	2,9	1,5
Largura de linha da emissão (nm)	$\Delta\lambda_{\text{em}}$	23	42

* Valor vinculado ao máximo (pico) da respectiva banda de absorção e emissão; τ_0 : tempo de vida da amostra com baixa concentração de íons Nd^{3+} .

Atualmente, o interesse por meios ativos dopados com Nd^{3+} que possam ser bombeados por lasers de diodo na região de 800 nm tem aumentado. Deste modo, a procura por sistemas com altos valores de seção de choque de absorção (σ_{abs}) na região de 800 nm e emissão estimulada ($\sigma_{\text{em}} = \left[\lambda_p^4 / (8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}) \right] A({}^4F_{3/2}; {}^4I_{11/2})$), sendo λ_p o comprimento de onda de emissão e $\Delta\lambda_{ef}$ a largura de linha da emissão) em 1,06 μm se faz necessária. Dentre os vidros investigados nesse trabalho, o sistema que alia

esses dois aspectos é o PGIZC. O vidro CASM apresenta um menor valor tanto para σ_{abs} como σ_{em} uma vez que a grande desordem estrutural/intenso campo ligante do sistema provoca o alargamento das transições.

O valor da eficiência quântica (η) do nível ${}^4F_{3/2}$ nos vidros dopados com baixa concentração de íons Nd^{3+} foi obtido através da relação entre os tempos de vida radiativo (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) desse nível. Os valores encontrados nos vidros PGIZC e CASM são 86 e 81%, respectivamente. Os vidros PGIZC e CASM não apresentam quantidades significativas de grupos OH, logo, os valores de η estão associados ao decaimento multifônon a partir do estado ${}^4F_{3/2}$ e/ou transferência $\text{Nd} \rightarrow \text{impureza}$.

Em resumo, dentre os sistemas investigados e os parâmetros espectroscópicos avaliados, o vidro PGIZC reúne algumas das condições necessárias para ser utilizado no desenvolvimento de meios ativos dopados com íons Nd^{3+} . No entanto o vidro CASM pode compensar as desvantagens ópticas, pois apresenta uma maior condutividade térmica ($\sim 15 \text{ mW/cm.K}$) em relação ao vidro PGIZC ($\sim 7 \text{ mW/cm.K}$) [15]. Logo, o vidro CASM pode suportar maiores intensidades de bombeio sem provocar danos ao vidro (fraturas, etc.).

6.3.2. Contribuição dos mecanismos de transferência de energia para a redução da população no estado ${}^4F_{3/2}$

As taxas de relaxação cruzada dependem das populações dos estados envolvidos. Portanto, somente os mecanismos que envolvem o estado fundamental do íon Nd^{3+} são relevantes quando o sistema está sob baixa intensidade de excitação. Nessa situação, os processos RC2 e ME colaboram para a diminuição da população do nível ${}^4F_{3/2}$ (nível de partida da emissão laser).

Para avaliarmos a contribuição de tais processos para o decréscimo da eficiência quântica do nível ${}^4F_{3/2}$ nos dois sistemas vítreos utilizamos a metodologia exposta na seção 4.3.2-2. Para isso, consideramos os micro-parâmetros transferência de energia C_{DD}^{ME} e $\sum C_{DA}^{RC2}$ calculados nos vidros CASM e PGIZC, tabela 6.6 e 6.7. Os valores das eficiências obtidos através da equação 4.4 são apresentados nas figuras 6.18 e 6.19, respectivamente. Nessas figuras também são plotados os valores das eficiências quânticas determinadas a partir dos tempos de vida radiativo e experimental (baixa intensidade de bombeio).

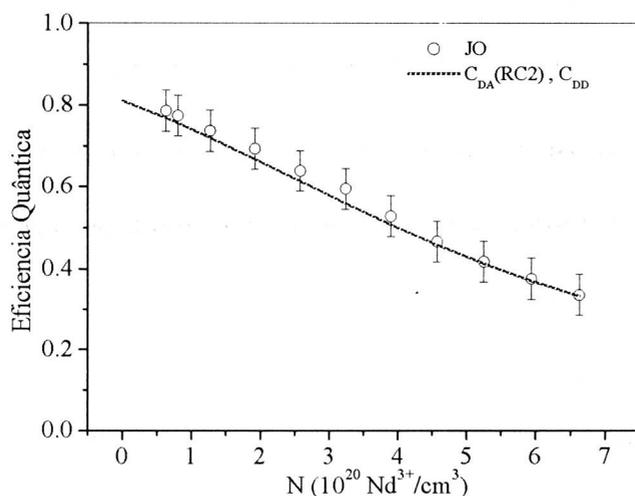


Figura 6.18. Eficiência quântica em função da densidade de íons Nd^{3+} no vidro CASM.

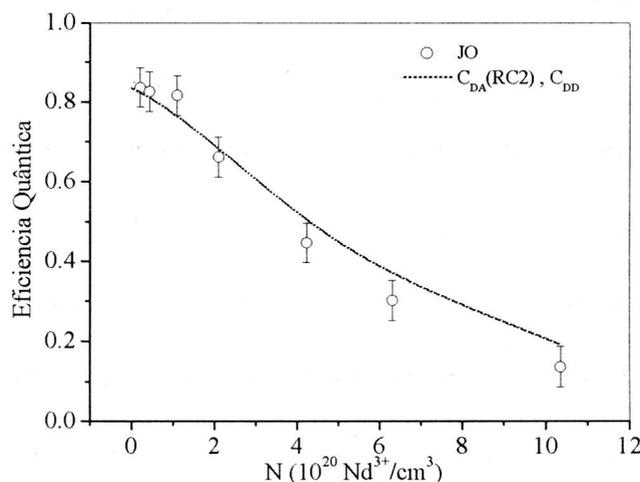


Figura 6.19. Eficiência quântica em função da densidade de íons Nd^{3+} no vidro PGIZC.

Pode ser verificado que, os valores estimados através da expressão 4.4 descrevem satisfatoriamente a diminuição da eficiência quântica com a inserção de íons Nd^{3+} . Assim sendo, verificamos que os processos de migração de energia ME e relaxação cruzada RC2 são os responsáveis pela redução da população no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ para esse regime de excitação.

No entanto, quando a população no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ é significativa (alta densidade de excitação), a contribuição dos processos de transferência de energia upconversion para a redução da densidade de íons no nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ não pode ser desprezada. Como exposto, o valor de $\sum C_{DA}^{UP}$ no vidro CASM é 100 vezes maior do que $\sum C_{DA}^{RC2}$. Por sua vez, $\sum C_{DA}^{UP}$ no vidro PGIZC é 150 vezes maior do que $\sum C_{DA}^{RC2}$. Em resumo, o mecanismo de transferência de energia upconversion a partir do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ é o responsável pela diminuição da eficiência quântica desse nível em regimes de alta taxa de excitação.

6.4. Conclusões

O estudo espectroscópico de dois sistemas vítreos (fluoreto e aluminato) dopados com íons Nd^{3+} foi realizado. Neste estudo verificamos que o vidro fluoreto apresenta excelentes propriedades espectroscópicas quando comparados com o vidro CASM. Tais características fazem desse sistema um excelente candidato para meio ativo para laser operando na região de 1,06 μm . Não obstante, o sistema CASM não pode ser descartado, pois apresenta excelentes propriedades termomecânicas. Recentemente foi reportada a ação laser no vidro CASM dopado com Nd^{3+} [16].

Além disso, constatamos que a relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ é responsável pela diminuição da população no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ (regime de baixa

intensidade de bombeio), ao contrário do que exposto em diversos trabalhos na literatura. Em adição, sugerimos que a transferência de energia upconversion a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ precisa ser minimizada, pois é determinante para a redução da população nesse nível (regime de alta intensidade de bombeio) durante a ação laser.

6.5. Referências bibliográficas

1. S. L. Oliveira, J. Schneider, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, Short Range Organization in Fluorophosphate Glasses prepared in atmosphere conditions, *Chemistry of Materials* (submetido)
2. P.F. McMillan, B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids* 55 241 (1983)
3. P.F. McMillan, B. Piriou, A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 2021 (1982)
4. B.O. Mysen, D. Virgo, I. Kushiro, *Am. Mineral.* 66 678 (1981)
5. N. Neuroth, *Properties, processing and applications of glass and rare earth-doped glasses for optical fibres*, editado por D. Hewak (INSPEC publication), p. 87-91
6. C. Göler-Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* 25, editado por K.A. Gschneidner, L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1987)
7. W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49 4424 (1968)
8. J. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8(7) 1391 (1991)
9. J. Chrysoschoos, *J. Chem. Phys.* 61(11) 4596 (1974)
10. S. A. Brawer, M.J. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, 35(1) 31 (1979)
11. S.A. Payne, G.D. Wilke, L.K. Smith, W.F. Hrupke, *Opt. Commun.* 111 263 (1994)
12. J.L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, R. Moncorgé, *Phys. Rev. B* 62(7) 4459 (2000)
13. Y. Guyot, H. Manaa, J.Y. Rivoire, R. Moncorgé, N. Garnier, E. Descroix, M. Bon, P. Laporte, *Phys. Rev. B* 51 784 (1995)
14. M. Pollnau, P.J. Hardman, W.A. Clarkson, D.C. Hanna, *Opt. Commun.* 147 203 (1998)

15. S.M. Lima, "Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras raras". Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP para obtenção do título de doutor em Física, 2003.
16. D. F. de Souza, L. A. O. Nunes, J. Rohling and M. L. Baesso, *Appl. Phys. B* 77, 59 (2003).

[Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side.]

7. Conclusões

Nesta tese apresentamos o estudo espectroscópico dos vidros aluminato de cálcio (CASM) dopados com íons Tm^{3+} (IV e VIS) e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ (IV). Os vidros CASM dopados com íons Tm^{3+} apresentam uma eficiência quântica de emissão em 1,8 μm maior do que nos vidros de sílica, os quais são geralmente utilizados no desenvolvimento de lasers com meio ativo vítreo operando em 1,8 μm . O vidro CASM também apresenta um eficiente processo de relaxação cruzada ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$, favorecendo a emissão em 1,8 μm .

A fração de energia convertida em calor (ϕ) no sistema CASM-Tm sob bombeio em 790 nm foi determinada. Este parâmetro é relevante, pois normalmente o bombeio ressonante ao nível ${}^3\text{H}_4$ (~ 800 nm) é utilizado. O valor de ϕ no sistema CASM-Tm vale $\sim 80\%$. Vale ressaltar que nos vidros de sílica esse valor deve ser maior, visto que as eficiências quânticas de emissão são menores. Nesse trabalho foi desenvolvido um método para determinação da eficiência quântica do nível ${}^3\text{F}_4$ baseado na medida do calor gerado pelo sistema quando excitado com 1090nm.

Intensas emissões upconversion na região do azul e vermelho foram observadas a olho nu no sistema CASM-Tm sob bombeio na região de 640 e 1090 nm. O processo de absorção de estado excitado foi identificado como responsável pelas emissões observadas. Os resultados aqui reportados aliados às excelentes características termomecânicas, indicam o sistema CASM como uma promissora matriz hospedeira para íons Tm^{3+} a ser utilizada no desenvolvimento de dispositivos lasers e luminescentes atuando na região de IV e VIS.

Por sua vez, o sistema vítreo CASM dopados com $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ é um material interessante para ser utilizado em lasers na região de 2,0 μm (${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$). Tais vidros

apresentam eficientes processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Ho^{3+} e alto valor da eficiência quântica do nível $^5\text{I}_7$.

Estudos dos mecanismos de perda a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ nos sistemas vítreos fluoreto (PGIZC) e CASM dopados com íons Nd^{3+} também foram realizados. A partir dessa investigação constatamos que o vidro PGIZC apresenta melhores características espectroscópicas do que o CASM. No entanto, as excelentes propriedades termomecânicas do vidro CASM podem compensar as desvantagens apresentadas. Portanto, os dois vidros são bons candidatos a meio ativo para laser operando na região de 1,06 μm . Como exposto (capítulo 6, ref. 16), a ação laser no vidro CASM dopado com Nd^{3+} foi observada. Os mecanismos que provocam a diminuição da população do nível $^4\text{F}_{3/2}$ também foram avaliados. Constatamos que a relaxação cruzada $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2}$ é responsável pela redução da eficiência quântica do nível $^4\text{F}_{3/2}$ (regime de baixa intensidade de bombeio). Esta verificação é relevante, visto que, vários trabalhos na literatura atribuem essa diminuição da eficiência a relaxação $^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{15/2}$. Além disso, verificamos que a transferência de energia upconversion a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ é determinante para a redução da população nesse nível durante a ação laser.

APENDICE

Durante o doutoramento foi realizado um estágio na Universidade de Michigan (College of Electrical Engineering and Computer Science) entre agosto e novembro de 2002, tendo como supervisor o Prof. Stephen C. Rand. Neste período foram investigados os efeitos de bistabilidade óptica intrínseca e localização de luz em nanogrãos dopados com íons terras raras.

LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

- S. L. Oliveira, S. M. Lima, T. Catunda, J. H. Rohling, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, High Fluorescence Quantum Efficiency of 1.8 μm in Tm-doped low silica calcium aluminate glasses *Applied Physics Letters* 84(3) (2004), 359-361
- S. L. Oliveira, S. M. Lima, T. Catunda, J. H. Rohling, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, Observation of Intense Visible Light Emission by pumping at 1090nm in Tm³⁺-doped Low Silica Calcium Aluminate Glasses; *Applied Physics Letters* (em fase de correção)
- J. R. J Delben, A. A. S. T. Delben, K. Miazato, S. L. Oliveira, Y. Messaddeq, Thermal Stability of Fluorochloroindate Glasses, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2004), 637-642
- S. L. Oliveira, J. Schneider, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, Short Range Organization in Fluorophosphate Glasses, *Chemistry of Materials* (submetido)
- S. M. Redmond, H-Y. Chan, E. Mattson, A. Mock, B. Li, J. R. Potts, S. C. Rand, S. L. Oliveira, J. Marchal, T. Hinklin, R. M. Laine, Electrical Generation of Stationary Light in Random Scattering Media, *Journal of Optical Society of America B* 21(1) (2004) 214-222

- S. M. Redmond, S. L. Oliveira, S. C. Rand, Bistable Emission of a Blackbody Radiator, *Applied Physics Letters* (submetido)
- A. Florez, S. L. Oliveira, M. Florez, L. A. Gomez, L. A. O. Nunes, Spectroscopic investigation of 2.0 μm emission in Ho^{3+} -doped fluoroindate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* (submetido)
- J. Schneider, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, F. Bonk, H. Panepucci, Short Range Structure of Calcium Aluminum Metaphosphate Glasses, *Inorganic Chemistry* (aceito)
- Carlos J. da Silva, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, T. Catunda, J. D. Myers and M. J. Myers, Normalized lifetimes thermal lens determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd^{3+} -doped glasses *Applied Physics Letters* (em fase de redação)
- J. Schneider, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, H. Panepucci, Local Structure of Sodium-Aluminum-Meta-Phosphate Glasses, *J. Am. Cer. Soc.* 86 (2) (2003), 317-324
- M. J. V. Bell, W. Quirino, S. L. Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, Cooperative Luminescence in Yb^{3+} doped Phosphate Glasses, *J. Phys: Condens. Matter.* 15 (2003) 4877-48887
- A. S. S. Camargo, S. L. de Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, D. W. Hewak, Spectroscopic Properties and Energy Transfer Microparameters of Tm^{3+} Doped GalS Chalcogenide Glasses, *J. Phys: Condens. Matter* 14 (2002), 9495-9505
- M. J. Bell, D. F. de Sousa, S. L. de Oliveira, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, Avalanche Upconversion in Tm^{3+} Doped Fluoroindogallate Glasses, *J. Phys: Condens. Matter*, 14 (23) 2002, 5651-5663.

- E. Pelicon, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, D. F. de Sousa, S. L. Oliveira, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. A. O. Nunes, T. Catunda, Temperature Dependence of Fluorescence Quantum Efficiency of Optical Glasses Determined by Thermal Lens Spectrometry, *J. Non-Cryst. Solids* 304 (1-3) 2002, 244-250
- D. F. de Sousa, F. Batalioto, M. J. V. Bell, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, Spectroscopy of Nd³⁺ and Yb³⁺ Codoped Fluoroindogallate Glasses, *J. Appl. Phys.* 90 (7) (2001), 3308-3313
- K. Miazato, D.F. de Sousa, A. Delben, J.R. Delben, S.L. de Oliveira, L.A.O. Nunes, Upconversion Mechanisms in Tm³⁺ Doped Lead Fluoroindogallate Glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000), 246-251.