

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

“Espectroscopia Óptica de Vidros dopados com Er^{+3} e Yb^{+3} “

Luiz Fernando da Costa Zonetti

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências “Física Aplicada”.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

São Carlos – São Paulo
1999

USP/IFSC/SBI



8-2-001257

Zonetti, Luiz Fernando da Costa

Espectroscopia Óptica de Vidros Dopados com Er^{+3} e Yb^{+3} / Luiz Fernando da Costa Zonetti. -- São Carlos, 1999.

110 p.

Tese (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

1. Laser. 2. Espectroscopia. 3. Vidros. 4. Terra Rara

I. Título

*Aos meus pais e a Cida pela
compreensão, amor, carinho e incentivo*

Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Antônio de Oliveira Nunes pela orientação, apoio, incentivo, amizade e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Edson Pecoraro, Andrea Camargo, Maria José Bell, Dione Fagundes, Kellis G. Freitas, Acácio A. C. Andrade, Sandro M. Lima, Eik Tenório, Juraci Sampaio, pela amizade, incentivo e discussões sobre os resultados.

Ao técnico do laboratório Josimar Sartori pela colaboração na parte técnica e computacional.

A secretária Cláudia Tofaneli pelos serviços prestados como secretária do grupo de Espectroscopia de Sólidos.

A todos os outros funcionários do Instituto de Física que, de uma maneira geral, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A todos os amigos que porventura não tiveram seus nomes mencionados neste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	V
Resumo	VI
Abstract	VII
1 - Introdução	1
2 - Vidros e Íons Terras raras	5
2.1 - Introdução	5
2.2 - Histórico dos Vidros	5
2.3 - Vidro Fluoreto	6
2.4 - Vidro Aluminato de Cálcio	7
2.5 - Os Elementos Terras Raras	9
2.6 - O Íon Itérbio	13
2.7 - O Íon Érbio	14
2.8 - Conversão ascendente de luz	17
2.8.1 - Absorção do Estado Excitado	18
2.8.2 - Transferência de Energia	19
2.8.3 - Relaxação Cruzada	20
3 - Interação da Radiação com a Matéria	22
3.1 - Introdução	22
3.2 - Teoria das perturbações dependente do tempo	23
3.3 - Regras de Seleção	25
3.4 - Teoria de Judd-Ofelt	29
4 - Detalhes experimentais	40
4.1 - Introdução	40
4.2 - Preparação das amostras	40
4.2.1 - Vidro Fluoreto à base de Gálio e Chumbo	40
4.2.2 - Vidro Óxido à base de Aluminato de Cálcio	41
4.3 - Medidas de Absorção	42
4.4 - Medidas de Luminescência	42
4.5 - Medidas de tempo de vida	43

4.6 - Medidas de conversão ascendente de luz	44
5 - Vidros Fluoretos a Base de Gálio e Chumbo	45
5.1 - Introdução	45
5.2 - Absorção	45
5.3 - Luminescência	49
5.3.1 - Luminescência no visível	49
5.3.2 - Luminescência no infravermelho próximo	52
5.3.3 - Luminescência no infravermelho médio	56
5.4 - Tempo de vida	57
5.5 - Cálculo de Judd-Ofelt	61
5.6 - Conversão ascendente de luz	65
6 - Vidro Óxidos a Base de Aluminato de Cálcio	70
6.1 - Introdução	70
6.2 - Absorção	70
6.3 - Luminescência	74
6.3.1 - Luminescência no visível	74
6.3.2 - Luminescência no infravermelho próximo	76
6.3.3 - Luminescência no infravermelho médio	78
6.4 - Tempo de vida	80
6.5 - Cálculo de Judd-Ofelt	83
6.6 - Conversão ascendente de luz	85
7 - Conclusões	89
8 - Apêndice I	95
9 - Referências Bibliográficas	106

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Espectro de transmitância para o vidro aluminato de cálcio com 1mm de espessura.	8
Figura 2.2 - Espectros de transmissão óptica do vidro fluoreto à base de gálio e chumbo e do vidro aluminato de cálcio em estudo.	9
Figura 2.3 - Níveis de energia e transições lasers, este último dadas em micrômetros (μm), dos íons terras raras trivalentes	12
Figura 2.4 - Espectro de absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2 na temperatura ambiente.	13
Figura 2.5 - Principais emissões do Er^{+3} .	14
Figura 2.6 - Perdas da fibra de sílica.	15
Figura 2.7 - Amplificador de fibra ótica.	16
Figura 2.8 – Esquema do processo de absorção do estado excitado.	19
Figura 2.9 – Esquema do processo de transferência de energia, $E_{i'}$, E_i correspondem às energias dos níveis i' e i , respectivamente; onde $i', i = 1, 2$ ou 3 .	20
Figura 2.10 – Esquema do processo de relaxação cruzada.	21
Figura 4.1 - Esquema da montagem experimental para as medidas de luminescência resolvida no tempo.	44
* Figura 5.1 - Espectro de absorção para o vidro contendo 2%Er, na faixa de 300 até 700nm.	46
* Figura 5.2 - Espectro de absorção para o vidro contendo 2%Er, na faixa de 700 até 1700nm.	46
Figura 5.3 - Espectro de absorção para a amostra com 2%Yb	48
Figura 5.4 - Espectro de absorção para a amostra com 2%Er e 2%Yb, na faixa de 700 até 1700nm.	48
Figura 5.5 - Variação da absorção em função da concentração: (a) para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; (b) para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.	49

Figura 5.6 - Espectro de luminescência para a amostra com 2%Er-2%Yb, na faixa espectral de 500 a 715nm, com excitação em 488nm.	50
Figura 5.7 - Variação da intensidade da luminescência integrada à temperatura ambiente, em função da concentração para as amostras 2%Er-X%Yb	51
Figura 5.8 - Espectro de luminescência no infravermelho próximo na faixa de 800 a 1700nm para a amostra contendo 2Er-2Yb.	52
Figura 5.9 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente, em função da concentração para a transição em 980nm.	53
Figura 5.10 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente, em função da concentração para a transição em 1550nm.	53
Figura 5.11 - Espectro de luminescência no infravermelho próximo na faixa de 1400 a 1700nm para as amostras 2%Er e 2%Er-2%Yb.	54
Figura 5.12 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente pela concentração para a transição em 1550nm.	55
Figura 5.13 - Espectro de luminescência no infravermelho médio (2800nm) na faixa de 2400 a 3100nm para as amostras 2%Er e 2%Er-1%Yb, na temperatura ambiente.	56
Figura 5.14 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente pela concentração para a transição em 2800nm.	57
Figura 5.15 - Tempo de vida para a amostra com 2Er-12Yb à temperatura ambiente, com excitação em 488nm.	58
Figura 5.16 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980nm) na temperatura ambiente	58
Figura 5.17 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1550nm) na temperatura ambiente.	59
Figura 5.18 - Espectro da luminescência resolvida no tempo amostra 0.05Er para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm).	60
Figura 5.19 - Tempo de vida tirado da luminescência resolvida no tempo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) para a amostra de 0.05Er.	61

Figura 5.20 - Espectro de conversão ascendente de luz para as amostras 2Er-1Yb e 2Er-12Yb na faixa de 500 a 715nm na temperatura ambiente, com excitação em 980nm	65
Figura 5.21 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540nm), na temperatura ambiente.	66
Figura 5.22 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660nm), na temperatura ambiente	66
Figura 5.23 - principais mecanismos que geram a conversão ascendente.	68
Figura 6.1 - Espectro de absorção para a amostra 2%Er à temperatura ambiente, na faixa de 300 a 700nm.	71
Figura 6.2 - Espectro de absorção para a amostra 2%Er à temperatura ambiente, na faixa de 700 a 1700nm.	71
Figura 6.3 - Espectro de absorção para a amostra 2%Er-2%Yb à temperatura ambiente, na faixa de 700 a 1700nm.	72
Figura 6.4 - Variação da absorção em função da concentração nos comprimentos de onda de 1550 e 980nm.	73
Figura 6.5 - Espectro de luminescência no visível para a amostra 2%Er-2%Yb na faixa espectral de 500 a 740nm.	74
Figura 6.6 - Variação da intensidade da luminescência integrada em função da concentração para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.	75
Figura 6.7 - Variação da intensidade da luminescência integrada em função da concentração para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.	75
Figura 6.8 - Espectro de luminescência no infravermelho próximo na faixa de 800 a 1700nm para a amostra contendo 2%Er-2%Yb.	77
Figura 6.9 - Variação da intensidade de luminescência integrada em função da concentração para a transição em 980nm.	77
Figura 6.10 - Variação da intensidade de luminescência integrada em função da concentração para a transição em 1550nm.	78
Figura 6.11 - (a) Espectro de luminescência no infravermelho médio na faixa de 2400 a 3200nm para as amostras 2Er-4Yb e 2Er-2Yb.	79
Figura 6.12 - Variação da intensidade de luminescência integrada em função da concentração para a transição em 2800nm.	79

Figura 6.13 - Tempo de vida para a amostra com 1%Er na transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm) à temperatura ambiente, com excitação em 488nm.	80
Figura 6.14 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm), na temperatura ambiente.	81
Figura 6.15 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm), na temperatura ambiente.	81
Figura 6.16 - Espectro da luminescência resolvida no tempo para a amostra 2%Er para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm).	82
Figura 6.17 - Tempo de vida obtido a partir da luminescência resolvida no tempo para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm) para a amostra de 2%Er.	83
Figura 6.18 - Espectro de conversão ascendente de luz para a amostra 2Yb-2Er na faixa de 500 a 730nm.	85
Figura 6.19 - Intensidade da conversão ascendente de luz na temperatura ambiente, em função da concentração para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.	86
Figura 6.20 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, na temperatura ambiente.	86
Figura 6.21 - Principais mecanismos que geram a conversão ascendente de luz	87
Figura 8.1 - Espectro de absorção para a amostra com 4%Er ⁺³ .	97
Figura 8.2 - Níveis de energia do Er ⁺³ para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.	101
Figura 8.3 - Níveis de energia do Er ⁺³ para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.	102
Figura 8.4 - Níveis de energia do Er ⁺³ para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.	103
Figura 8.5 - Níveis de energia do Er ⁺³ para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.	104
Figura 8.6 - Nível de energia do Er ⁺³ para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.	105

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades dos terras raras trivalentes.	10
Tabela 2.2: Exemplos de lasers de conversão ascendente de luz de estado sólido dopados com terras raras.	18
Tabela 5.1 - Bandas de absorção do íon Er^{+3} em vidros fluoretos.	47
Tabela 5.2 - Tempo de vida da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{+3} obtido a partir dos resultados da luminescência resolvida no tempo.	61
Tabela 5.3 - Força de oscilador para o vidro fluoreto dopado com 4%Er.	63
Tabela 5.4 - Probabilidade de transição, tempo de vida calculado e experimental.	64
Tabela 5.5 - Slope da intensidade da conversão ascendente de luz em função da potência de bombeio.	67
Tabela 6.1 - Bandas de absorção do íon Er^{+3} em vidros aluminato de cálcio.	72
Tabela 6.2 - Tempo de vida da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{+3} obtido a partir dos resultados da luminescência resolvida no tempo, para a família X%Er do vidro aluminato de cálcio.	83
Tabela 6.3 - Força de oscilador para o vidro aluminato de cálcio dopado com 2%Er.	84
Tabela 6.4 - Probabilidade de transição, tempo de vida calculado e experimental.	85
Tabela 7.1 - eficiências quânticas e taxa de relaxação multifônon para os vidros fluoretos e óxidos	93
Tabela 8.1: Características de cada componente para o vidro fluoreto.	95
Tabela 8.2 - Elementos de matriz para o Er^{+3} .	98
Tabela 8.3- valores de Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 para diferentes amostras.	99
Tabela 8.4 - Valores da área, frequência, força de oscilador experimental e calculada.	100

Resumo

Este trabalho consiste na caracterização óptica de vidros fluoretos (fluoreto de gálio e chumbo) e de vidros óxidos (aluminato de cálcio), dopados com os íons terras raras Er^{+3} e Yb^{+3} , visando à aplicação destas matrizes como meios ativos para lasers nas regiões do infravermelho e visível. Para isto foram utilizadas as técnicas espectroscópicas de absorção óptica, luminescência, tempo de decaimento e conversão ascendente de luz.

O estudo é baseado nas seguintes emissões do Er^{+3} : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (2800nm), ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm) e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550nm). As melhores amostras óxidas para as três emissões foram aquelas codopadas com Er^{+3} e Yb^{+3} . No caso dos vidros fluoretos, as amostras codopadas são mais eficientes para emissão no visível (conversão ascendente de luz) e as amostras dopadas apenas com Er^{+3} se mostram mais eficientes para as emissões no infravermelho.

Os vidros fluoretos apresentam as maiores eficiências quânticas para as emissões de interesse devido os mesmos possuírem maior transparência e menor energia de fônons que os vidros óxidos. Porém, estes últimos apresentam maior resistência mecânica, maior condutividade e difusividade térmica o que os tornam interessantes para aplicações de alta potência.

Abstract

This work consists in the optical characterization of Er^{3+} and Yb^{3+} doped fluoride, (galium and lead fluoride), and oxide, (calcium aluminate), glasses , aiming the application of theses hosts as an active media for laser in the infrared and visible regions. With this purpose we employed the spectroscopic technique of absorption and luminescence, and measurements of excited state lifetimes and upconversion were performed.

The study is based on the following Er^{3+} emissions: ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, (2800nm); ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, (1550nm) and ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, (550nm). The best oxide samples were those codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} . For the fluoride glasses, the codoped samples showed to be more efficient for emission in the visible region, (upconversion), whereas the single doped samples are more efficient for emission in the infrared region.

The fluoride glasses presented larger quantic efficiency for the emissions in which we were interested, due to the fact that these glasses are more transparent and have smaller phonon energies than the oxide glasses. However, the latter have better mechanical strength, larger thermal conductivity and difusivity, which enables them to be applied in high power systems.

Capítulo 1:

Introdução

Nos dias de hoje, existe um grande interesse em lasers de estado sólido operando na região do infravermelho médio ($\cong 2800\text{nm}$ e $\cong 1500\text{nm}$) para aplicações em odontologia, medicina, comunicações ópticas, etc¹⁻⁴ e na região do visível (azul e verde), para o uso em comunicações submarinas, armazenamento de dados, etc⁵⁻⁷. Estes lasers começaram a se tornar realidade com o avanço na tecnologia de lasers de diodo no infravermelho próximo (800nm e 980nm), que podem ser usados como fontes compactas de bombeio.

Os materiais utilizados como meios ativos para lasers devem possuir linhas intensas de fluorescência, fortes bandas de absorção e alta eficiência quântica, para as transições de interesse. Geralmente essas características são encontradas em sólidos (cristais ou vidros) que ao incorporar pequenas quantidades de dopantes, podem apresentar transições ópticas entre os estados internos das camadas eletrônicas incompletas dos átomos dopantes⁸.

Os íons terras raras trivalentes apresentam tais características e constituem elementos interessantes para serem incorporados em sólidos. As emissões destes íons são praticamente independentes da matriz e da temperatura, visto que

apresentam a camada opticamente ativa fortemente blindada⁹ pelos elétrons das camadas 5s e 5p.

O íon Er^{+3} é um candidato natural para emissão laser na região do infravermelho médio, devido a suas emissões em 2800nm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) e em 1550nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e na região do visível em 550nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Além disso, este íon apresenta bandas de absorção em torno de 800nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) e 980nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), região na qual são fabricados potentes lasers de diodo.

A emissão laser do Er^{+3} , no comprimento de onda de 1550nm, caracteriza-se por um sistema laser de três níveis. Para obtermos uma maior população no nível laser superior ($^4\text{I}_{13/2}$), com a mesma densidade de potência de bombeio, podemos codopar a amostra com Yb^{+3} , devido a que este último apresenta uma forte absorção em torno de 980nm. Em vista disso, lasers de Er^{+3} pulsados e cw têm sido reportados em vidros^{1, 10} e cristais¹¹⁻¹³.

A emissão laser em 2800nm do Er^{+3} foi observada pela primeira vez¹⁶ em 1987, e pode ser explicada em termos de um sistema laser composto de quatro níveis. Contudo, esta transição é auto-terminada, devido ao tempo de vida do nível laser inferior ser maior que o do superior. Apesar disso, lasers cw de Er^{+3} , operando na região de 2800nm são observados em cristais¹⁴⁻¹⁶, e também em vidros¹⁷⁻²¹. Isto torna-se possível devido a um processo de *upconversion* (conversão ascendente de luz) que depopula o nível laser inferior, facilitando a inversão de população²⁰.

Dentre as diversas técnicas que são atualmente usadas para obter lasers na região do visível²², bombeados com infravermelho, a conversão ascendente de luz é uma das mais promissoras, pois não requer um meio não linear para a geração do segundo harmônico. O processo de conversão ascendente de luz ocorre quando uma luz incidente é absorvida pelo material o qual emite luz de maior energia. Isto ocorre

devido a um processo de absorção do estado excitado ou de transferência de energia entre os íons. Os lasers de conversão ascendente de luz, que, na maioria das vezes, são bombeados por lasers de diodo, são frequentemente reportados em cristais^{5,6,23} ou em vidros^{7,24,25}.

Os vidros possuem várias vantagens, quando comparados com cristais, tais como: são facilmente preparados, podem ser feitos em grandes escalas, são facilmente moldados, mostram ser mais homogêneos e são por natureza isotrópicos.

Neste trabalho, estudamos vidros fluoretos à base de gálio e chumbo e vidros óxidos a base de aluminato de cálcio, dopados com Er^{+3} e codopados com Er^{+3} e Yb^{+3} . A quantidade de íons terras raras incorporados nestas matrizes pode ser alta, sem que haja cristalização e perda da estabilidade. As propriedades ópticas dos vidros óxidos e fluoretos com Er^{+3} foram estudadas, visando futuramente a utilização dos mesmos na confecção de lasers na região de 2800nm, como amplificadores em 1550nm e lasers de conversão ascendente de luz em 550nm.

No segundo capítulo deste trabalho, apresentaremos um breve histórico sobre vidros, as características gerais dos vidros em estudo e uma breve discussão sobre as principais propriedades dos íons terras raras em sólidos, onde os íons Er^{+3} e Yb^{+3} serão discutidos com mais detalhes.

No terceiro capítulo, serão abordados os princípios da teoria de Judd-Ofelt onde foi considerado a mistura dos estados $4f^N$ e $5d$. Com este fato, é possível explicar adequadamente grande parte das transições observadas nos íons terras raras.

A preparação dos vidros e as montagens utilizadas para as caracterizações das amostras são apresentadas no quarto capítulo.

No quinto e no sexto capítulo, são descritos os resultados do estudo espectroscópico dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} , inseridos em vidros fluoretos à base de gálio e

chumbo e em vidros óxidos à base de aluminato de cálcio. Utilizando como fontes de bombeio a linha de 488nm do laser de Argônio e um laser de diodo em 980nm, foram feitas medidas de tempo de vida, nas regiões do visível e do infravermelho próximo, medidas de conversão ascendente de luz, Luminescência Stokes nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho médio. Através de cálculos de Judd e Ofelt foram obtidos os valores da eficiência quântica das emissões dos íons Er^{+3} na região do infravermelho.

No sétimo capítulo, encontram-se sintetizados os principais resultados deste trabalho. Observamos que nos vidros fluoretos as amostras mais promissoras para as emissões na região do infravermelho são as dopadas apenas com Er^{+3} e para a emissão na região do visível em 550nm (conversão ascendente de luz) as amostras mais adequadas foram as codopadas com Er^{+3} e Yb^{+3} . No caso dos vidros óxidos as amostras mais promissoras foram aquelas codopadas com Er^{+3} e Yb^{+3} , tanto na região do infravermelho quanto na região do visível.

Capítulo 2:

Vidros e Íons Terras Raras

2.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos um breve histórico sobre vidros, as principais características dos vidros fluoretos à base de gálio e chumbo e dos vidros óxidos à base de aluminato de cálcio. Na parte final, faremos uma discussão das propriedades dos íons terras raras em sólidos, onde os íons Er^{+3} e Yb^{+3} serão estudados com mais detalhes.

2.2 - Histórico dos Vidros

O vidro é, sem dúvida, um dos materiais mais comuns e versáteis feitos pelo homem e vem participando de sua evolução através dos tempos, podendo também ser encontrado na natureza. A obsidiana, por exemplo, é um vidro natural, formado a partir de lava que sofre resfriamento rápido. Tem uma composição química não muito diferente dos vidros de janela, e seu componente principal é a sílica (SiO_2). Não se sabe onde, quando ou como os primeiros vidros foram feitos, sabe-se que foi em torno de 1500 anos a.C.. No terceiro século d.C., já estavam bem estabelecidos a maioria dos processos de moldar o vidro a altas temperaturas, soprar, desenhar, dar

formas, etc. Acredita-se que a partir desta época, o vidro começou a se espalhar por todo o império Romano²⁶.

Até um certo período da história, o vidro foi utilizado apenas na confecção de objetos de decoração, em razão da física e química não estarem avançadas. No século XX, a ciência avançou rapidamente em todos os campos. Novos elementos químicos foram descobertos e puderam ser incorporados à composição dos vidros, possibilitando, assim, a ampliação de suas aplicações devido às novas propriedades obtidas.

Atualmente, existem vários tipos de vidros: (1) os vidros inorgânicos óxidos, dentre os quais encontram-se Aluminato de Cálcio, Antimonatos, Boratos, Fosfatos, Germanatos, Silicatos, Teluratos; (2) os vidros inorgânicos não-óxidos: calcogenetos, fluoretos; (3) os vidros metálicos; (4) os vidros orgânicos.

Os vidros ópticos estão sendo estudados e utilizados em aplicações tecnológicas desde o século passado, e, hoje, despertam grande interesse do ponto de vista científico⁸, podendo ser utilizados como meios ativos para lasers, por exemplo, quando dopados com os íons lantanídeos (terras raras).

2.3 - Vidro Fluoreto

Os vidros fluoretos representam uma parte da grande família dos vidros halogenetos. O primeiro vidro fluoreto a ser descoberto foi à base de Berílio, em 1896 por Lebeau^{27, 28}. Em 1926, os vidros fluoretos à base de Berílio²⁹ despertaram grande interesse tecnológico, por apresentarem uma extensa faixa de transparência óptica e baixo índice de refração. Contudo, apresentavam várias desvantagens: eram extremamente instáveis, higroscópicos, apresentavam uma alta toxicidade e de difícil preparação.

Em 1975, M. Poulain³⁰, na Universidade de Rennes (França), descobriu os vidros fluoretos à base de Zircônio (ZrF_4). Estes vidros eram menos higroscópicos, possuíam baixo teor de toxicidade e maior facilidade na sua preparação, quando comparados com os vidros fluoretos à base de Berílio. Desta época em diante, vários laboratórios do mundo desenvolveram pesquisas a respeito deste novo material. As numerosas pesquisas de composições vítreas até então efetuadas em vidros fluoretos permitem dizer que existem sistemas satisfatórios quanto aos critérios de qualidade e estabilidade. Sistemas como os fluorozirconatos³¹ (ZrF_4 , BaF_2 , NaF ...), cujo principal representante é o ZBLAN, os fluoroaluminatos³² (AlF_3 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 ...) e os vidros à base de bário, índio, gálio, zinco são os mais promissores para aplicações tecnológicas imediatas³³⁻³⁶. A temperatura de fusão destes vidros é de aproximadamente $600\text{ }^{\circ}C$; a temperatura de transição vítrea (T_g) é de $300\text{ }^{\circ}C$ e a região de transparência é de 0.25 a $8\mu m$.

Nesta tese, os vidros fluoretos estudados têm os seguintes elementos: $15InF_3$ - $20GaF_3$ - $30PbF_2$ - $15ZnF_2$ - $20CaF_2$, onde os números representam a porcentagem em mol. Estes vidros foram dopados com Er^{+3} e Yb^{+3} .

Os vidros fluoretos possuem máxima energia de fônons³⁷, em torno de $500cm^{-1}$. Em consequência disso, os vidros fluoretos apresentam alta eficiência quântica e longa faixa de transmissão ($8\mu m$), conforme mostra a figura 2.2.

2.4 - Vidro Aluminato de Cálcio

No ano de 1909, Sheperd³⁸ descobriu a formação de vidros nos sistemas binário ($CaO-Al_2O_3$) e ternário ($MgO-CaO-Al_2O_3$), durante estudos de diagramas de fase. A obtenção destes vidros só era possível em pequenas quantidades (poucas miligramas), isto quando resfriado rapidamente. Para obtermos maiores quantidades

destes vidros e uma boa estabilidade do sistema, é necessário a adição de pequenas quantidades de sílica³⁹.

O vidro óxido, à base de aluminato de cálcio, apresenta uma banda de absorção muito pronunciada em $2.8\mu\text{m}$, causada pela presença de água, podendo ser eliminada quando a matéria prima é fundida a vácuo. A figura 2.1 mostra os efeitos das etapas de remoção de água em uma amostra do vidro de aluminato de cálcio com 1mm de espessura⁴⁰.

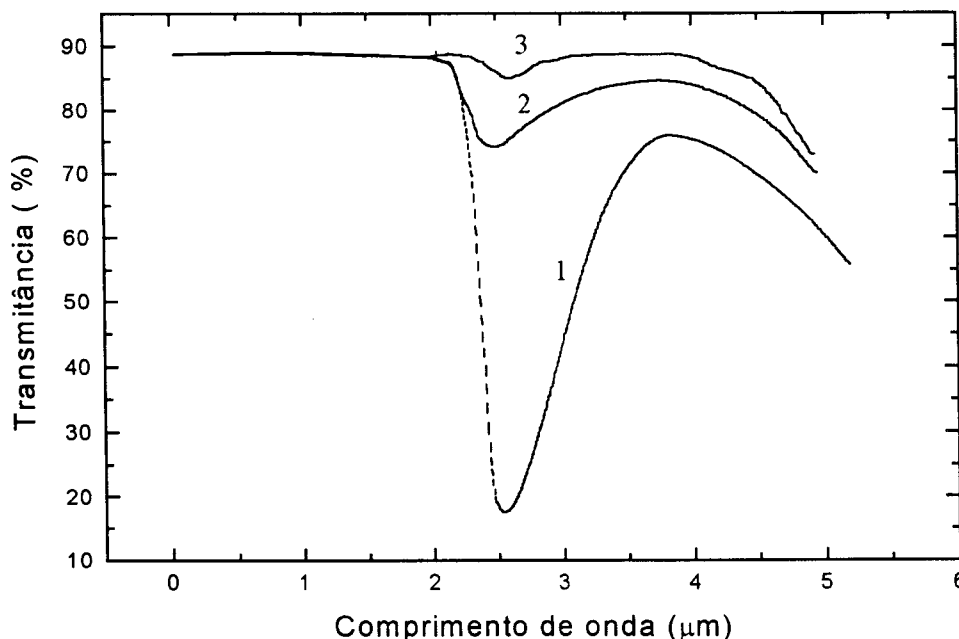


Figura 2.1 - Espectro de transmitância para o vidro aluminato de cálcio com 1mm de espessura: (1) no ar como preparada; (2) 3 minutos a vácuo; (3) 10 minutos a vácuo.

Em nosso estudo, os vidros óxidos possuem os seguintes elementos $41.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}47\text{CaO-}7\text{SiO}_2\text{-}4.1\text{MgO}$, onde os números representam a porcentagem em massa, e foram dopados com Er^{+3} e Yb^{+3} .

Os vidros óxidos apresentam alta temperatura de fusão, aproximadamente 1400°C , e temperatura de transição vítrea (T_g) de 800°C . Este sistema é transparente na região do infravermelho até $5\mu\text{m}$ (figura 2.2) e possui máxima energia de fônons⁴¹

em torno de 800cm^{-1} . Os vidros aluminatos de cálcio possuem algumas vantagens, quando comparados com os vidros fluoretos, tais como: são muito mais estáveis e apresentam uma maior condutividade e difusividade térmica⁴².

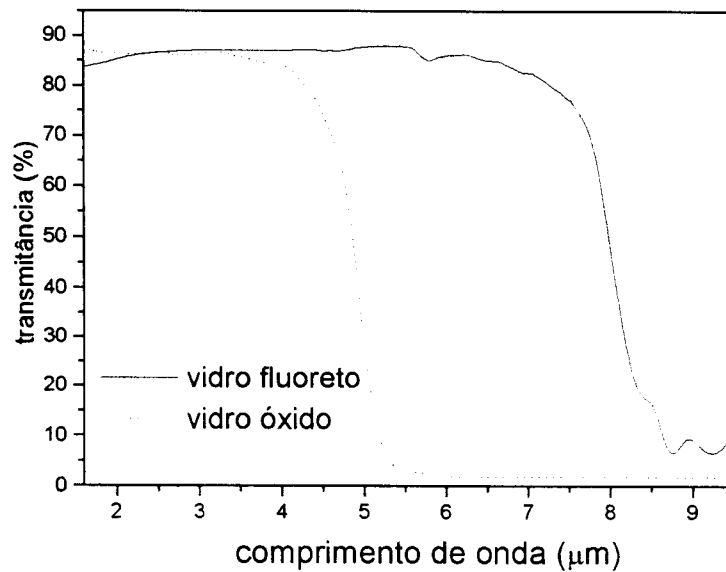


Figura 2.2 - Espectros de transmissão óptica do vidro fluoreto à base de gálio e chumbo e do vidro óxido à base de aluminato de cálcio, em estudo.

2.5 - Os Elementos Terras Raras

Os íons terras raras formam um grupo de elementos com propriedades químicas semelhantes e compreendem a série dos lantanídeos da tabela periódica, possuindo geralmente a camada $4f$ semi-preenchida. Em vidros ou em cristais, podemos encontrar os íons terras raras com valência +3 ou +2, sendo que os íons com valência +3 (trivalentes) possuem configurações equivalentes à do Xenônio, com 54 elétrons e mais n elétrons na camada $4f$, onde n pode variar de 0 a 14. O raio dos elementos terras raras diminui conforme aumentamos n , como pode se observar na tabela 2.1. Outras propriedades dos terras raras trivalentes, tais como o número atômico e o estado fundamental de cada elemento, também são mostradas.

Tabela 2.1: Propriedades dos terras raras trivalentes⁴³

elemento	número atômico	n	$r(A^0)$	Estado fundamental
La	57	0	1.061	1S_0
Ce	58	1	1.034	$^2F_{5/2}$
Pr	59	2	1.013	3H_4
Nd	60	3	0.995	$^4I_{9/2}$
Pm	61	4	0.979	5I_4
Sm	62	5	0.964	$^6H_{5/2}$
Eu	63	6	0.950	7F_0
Gd	64	7	0.938	$^8S_{7/2}$
Tb	65	8	0.923	7F_6
Dy	66	9	0.908	$^6H_{15/2}$
Ho	67	10	0.894	5I_8
Er	68	11	0.881	$^4I_{15/2}$
Tm	69	12	0.869	3H_6
Yb	70	13	0.858	$^2F_{7/2}$
Lu	71	14	0.848	1S_0

Os íons terras raras trivalentes, compõem a série desde o Ce ao Yb, pois estes possuem a camada $4f$ parcialmente preenchida. Estes íons trivalentes apresentam a camada $4f$ fortemente blindada pelos elétrons das camadas $5s$ e $5p$, fazendo que apresentem uma interação fraca com o campo cristalino.

Hoje em dia, pode-se obter terras raras com alto grau de pureza e baixo custo. Os sais comerciais geralmente apresentam uma pureza de 99,9% e em alguns casos melhor que 99,999%, a única exceção é o Promethium (Pm), que é um elemento artificial e altamente radiativo⁴³. É difícil de se determinar a quantidade de impurezas

em uma determinada amostra, as técnicas mais sensíveis para determinar as quantidades de impurezas são fluorescência e ressonância paramagnética.

Os níveis de energia e as transições lasers dos terras raras trivalentes mais utilizados na confecção de lasers são mostrados na figura 2.3, onde a designação dos níveis de energia é feita pela notação $2S+1L_J$.

Os íons terras raras não são encontrados na natureza com valência +2, sendo obtidos através dos íons de valência +3, por processos de bombardeamento por raios X, raios gama ou por processos químicos⁴⁴. Os terras raras divalentes têm bandas de absorção largas, pois sua camada opticamente ativa é camada $4f^N 5d$, a qual é externa ao íon. A figura 2.4 mostra os espectros de absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2 ⁴³.

De acordo com a mecânica quântica as transições envolvendo somente a configuração $4f$ são proibidas pelo mecanismo de transição de dipolo elétrico, por apresentarem a mesma paridade. Contudo, essas emissões são observadas nos íons terras raras. Como exemplo, pode-se citar a transição do Er^{+3} , $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, que apresenta uma forte intensidade e tem $\Delta J=6$, violando, assim, mais uma regra de seleção $\Delta J=0, \pm 1$. Devido a estes fatos, havia a necessidade, então, de uma nova teoria que explicasse estas transições.

Judd⁴⁵ e Ofelt⁴⁶, trabalhando independentemente, conseguiram formular uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via transição de dipolo elétrico para os estados da configuração $4f^N$, na qual eles consideram uma mistura de estados $4f^N$ e $5d$ (detalhes desta teoria serão expostos no próximo capítulo).

Como o nosso estudo envolve os íons terras raras Er^{+3} e Yb^{+3} , nosso passo a seguir será descrever algumas características destes íons.

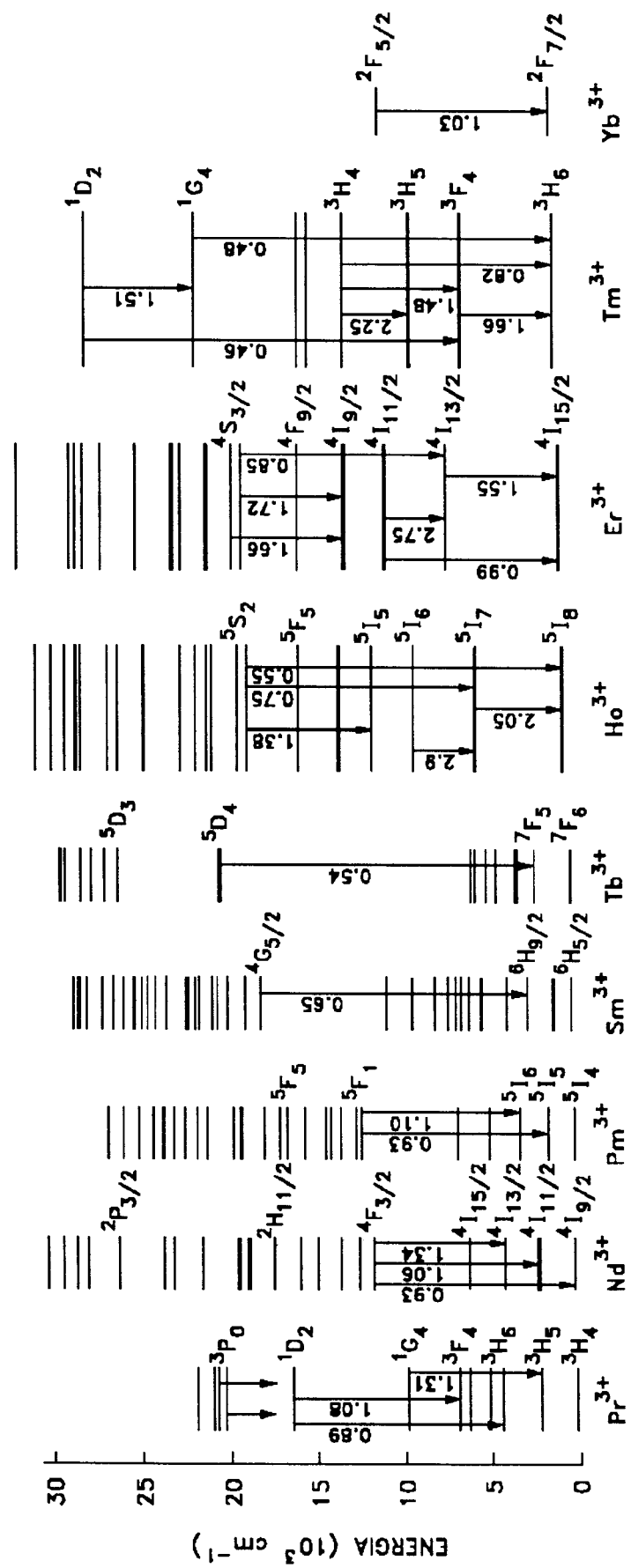


Figura 2.3 - Níveis de energia e transições lasers, estas últimas dadas em micrômetros (μm), dos íons terras raras trivalentes.⁴⁷

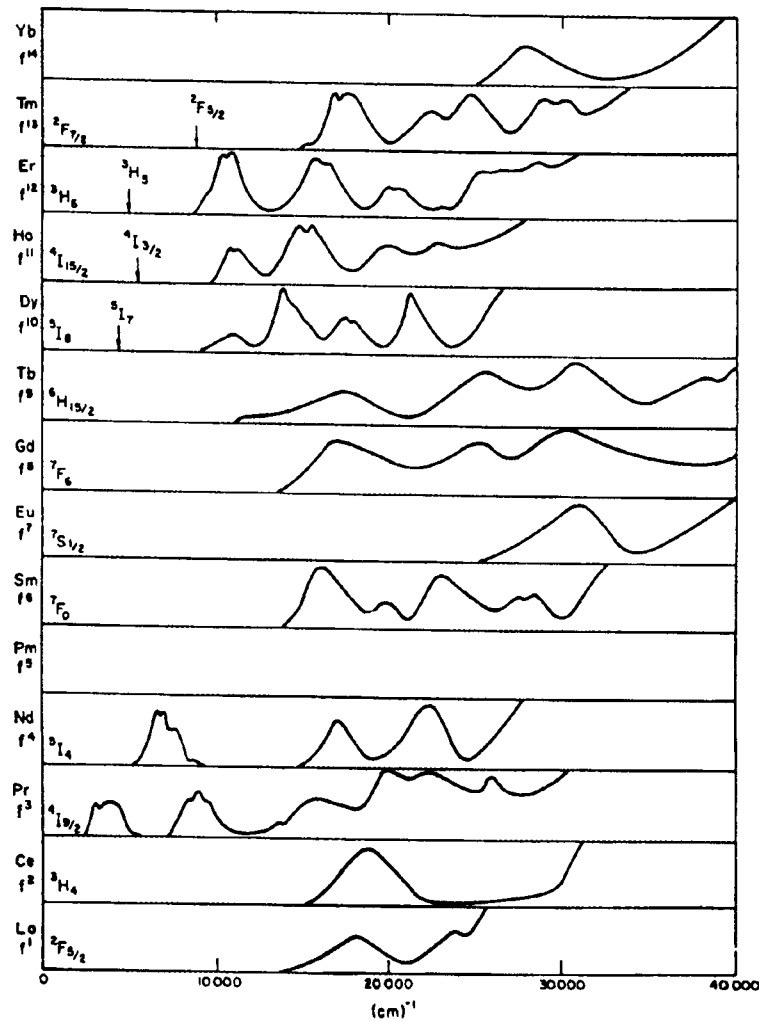


Figura 2.4 - Espectro de absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2 na temperatura ambiente.

2.6 - O Íon Itérbio

O íon itérbio apresenta sua camada 4f com 13 elétrons, possuindo apenas um nível de energia ($^2F_{5/2}$) localizado em torno de 10000cm^{-1} , como mostra a figura 2.3. O íon itérbio tem uma forte absorção e é utilizado para co-dopagem de materiais com Er^{+3} , Pr^{+3} e Ho^{+3} , para aumentar a eficiência de algumas transições através do processo de transferência de energia. Por exemplo, o nível $^2F_{5/2}$ do itérbio possui aproximadamente a mesma energia que o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{+3} , favorecendo assim o

processo de transferência de energia e possui também um coeficiente de absorção de uma ordem de grandeza maior do que o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{+3} .

2.7 - O Íon Érbio

O íon érbio apresenta sua camada $4f$ com 11 elétrons e 41 níveis de energia. A figura 2.5 apresenta algumas das transições mais importantes do íon Er^{+3} . São elas: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1550nm), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (2800nm) e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) com aplicações na construção de amplificadores ópticos, lasers para serem utilizados em medicina e odontologia e lasers de conversão ascendente de luz para serem utilizados no armazenamento de dados e comunicações submarinas.

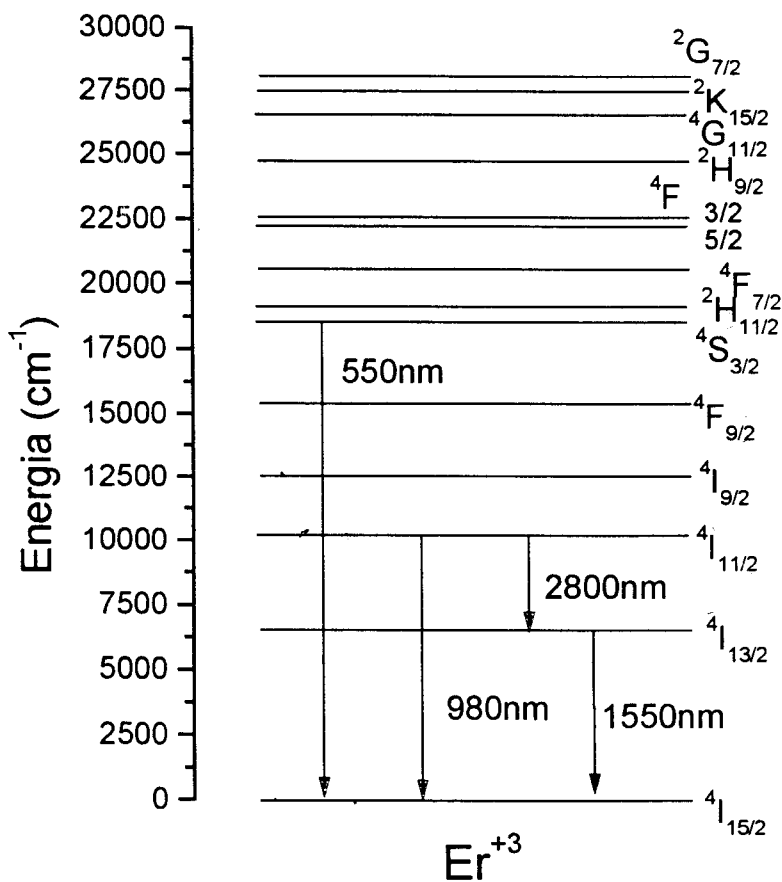


Figura 2.5 - Principais emissões do Er^{+3} .

A transição de 1550nm está localizada na janela de menor perda nos vidros à base de sílica, utilizados na confecção de fibras óticas⁴⁸, conforme mostra a figura 2.6.

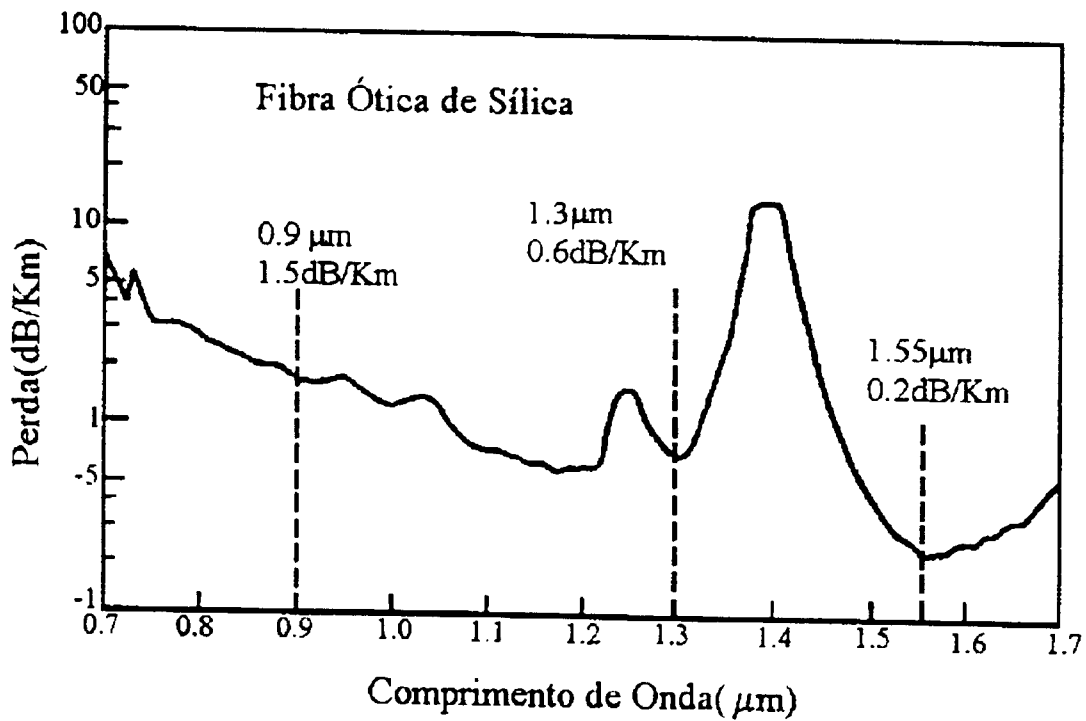


Figura 2.6 - Perdas da fibra de sílica.

Os amplificadores ópticos são fibras com núcleos dopados com elementos que podem amplificar a luz em certos comprimentos de onda. Os melhores amplificadores ópticos desenvolvidos são dopados com érbio⁴⁹ e operam em 1550nm. As fibras dopadas com praseodímio são os melhores amplificadores disponíveis na janela de 1300nm, que é também uma região de baixa atenuação das fibras óticas, porém atualmente não existem amplificadores comerciais nesta região. A figura 2.7 mostra o funcionamento básico de um amplificador de fibra dopado com érbio.

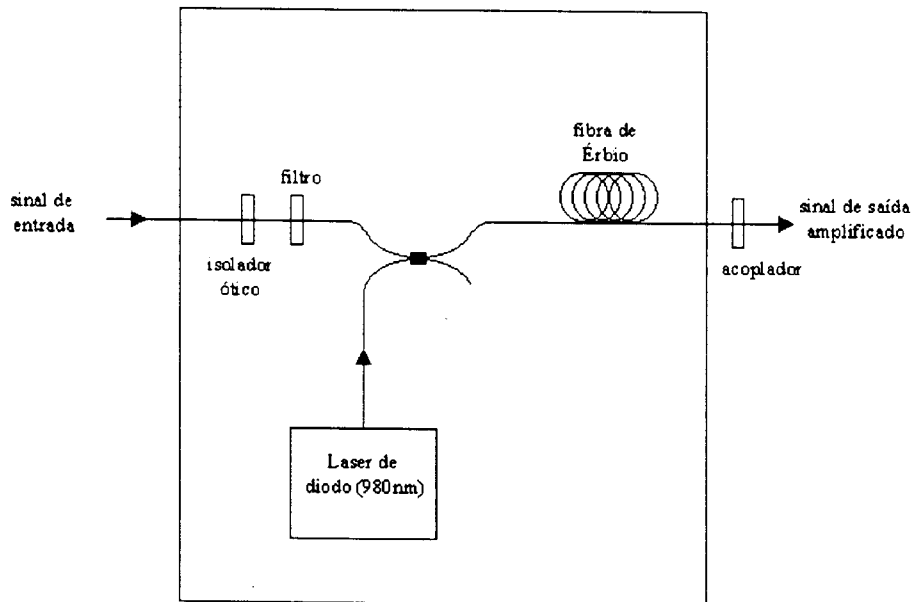


Figura 2.7 - Amplificador de fibra óptica.

O sinal óptico fraco entra pela esquerda, passando através de um isolador óptico que bloqueia a luz espalhada que poderia causar ruído e por um filtro que transmite o comprimento de onda do sinal. Ele, então, entra em uma fibra óptica dopada com érbio, com vários metros de comprimento. A inversão de população é feita por laser de diodo em 980nm que excita os átomos do érbio, elevando-os a um nível de energia mais alto ($^4I_{11/2}$). O íon de érbio pode, então, decair para o estado fundamental ou para o estado intermediário $^4I_{13/2}$. A luz, no comprimento de onda do sinal (1550nm), pode estimular os átomos excitados no nível $^4I_{13/2}$ a retornarem ao estado fundamental, emitindo uma radiação em 1550nm, correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Este sinal, por sua vez, está em fase com o sinal de entrada. Um acoplador na extremidade do amplificador de fibra encaminha o sinal amplificado à fibra de saída, separando-o da luz do laser de bombeio⁴⁹.

Na região de 2800nm ocorre a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, que é muito interessante para aplicações em medicina e odontologia. Isso deve-se ao fato de que a água apresenta uma forte banda de absorção centrada em torno de 2800nm. Desta forma,

seria interessante construir lasers nesta região, para cortes precisos e não profundos em tecidos biológicos.

F. Auzel e colaboradores¹⁸ estudaram dois tipos de vidros ZBLAN e o ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3 ⁵⁰. No primeiro sistema, o limite para a concentração de Er^{+3} foi de 6% em massa. No segundo, a dopagem máxima atingida foi de 8% em massa. Para o segundo vidro, utilizando como fonte de bombeio um laser de argônio, no comprimento de onda de 514.5nm, foi observada a emissão laser em 12 linhas do Er^{+3} , entre 2692 e 2780nm.

H. Yanagita e colaboradores¹⁹ utilizaram o vidro fluorozircoaluminato (AZF), contendo 10 mol % de ErF_3 , para estudar a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Foram preparadas duas classes de fibras: (a) um núcleo com 170 μ m de diâmetro, (b) um núcleo com 110 μ m de diâmetro. O bombeio utilizado foi um laser de diodo com o comprimento de onda de 800nm. Eles observaram uma emissão laser no comprimento de onda de 2715nm, com um limiar de 10mW e a potência máxima de saída obtida foi de 2,1mW.

Atualmente não existem lasers de diodo operando na região do visível (verde). Para obtermos estes lasers dois caminhos têm sido propostos: geração de segundo harmônico e conversão ascendente de luz. Faremos, a seguir, uma breve discussão dos mecanismos que geram o sinal de conversão ascendente de luz.

2.8 - Conversão ascendente de luz

O processo de conversão ascendente de luz ocorre quando uma luz incidente é absorvida pelo material, o qual emite luz de maior energia. Recentemente, várias demonstrações de emissão laser no visível, com bombeio por lasers de estado sólido,

no infravermelho (lasers de diodo), têm renovado o interesse nos mecanismos de excitações que resultam no processo de conversão ascendente de luz⁵¹. A tabela 2.2 mostra alguns lasers²³ de conversão ascendente de luz, bem como as respectivas matrizes, comprimentos de onda de bombeio e emissão, temperatura de operação e eficiência.

Tabela 2.2: Exemplos de lasers de conversão ascendente de luz de estado sólido dopados com terras raras

íon	matriz	comprimento de onda de emissão (nm)	comprimento de onda de bombeio (nm)	mecanismo	temperatura (K)	Eficiência
Er ³⁺ /Yb ³⁺	BaY ₂ F ₃	670	lâmpada de flash	transferência de energia	77	
Er ³⁺	YAlO ₃	550	792.1+839.8	absorção de dois fótons	T≤77	≈0.4% para 30K
Er ³⁺	BaY ₂ F ₃	670	1045	transferência de energia	temperatura ambiente	
Er ³⁺	LiYF ₄	551	797 ou diodo (791)	transferência de energia mais absorção de dois fótons	T≤90	0.2% para 30K
Nd ³⁺	LaF ₃	730	603.6	avalanche	T≤40	11% para 12K
Nd ³⁺	LiYF ₄	413	603.6	avalanche	T≤40	4.2% para 12K
Pr ³⁺	LaCl ₃	644	677	avalanche	80<T<210	25% para 80K
Tm ³⁺	LiYF ₄	450.2	784.5+648	absorção de dois fótons	T≤70	2% para 15K
Tm ³⁺	LiYF ₄	483	628	avalanche	T≤130	7.5% para 26K
Tm ³⁺	LiYF ₄	483	647.9	avalanche	T≤160	
Er ³⁺	ZBLANP	548	800	absorção de dois fótons	300K	7%

Existem vários processos que geram a conversão ascendente de luz e dentre eles estão: absorção do estado excitado, transferência de energia e relaxação cruzada.

Estes processos serão discutidos a seguir

2.8.1 - Absorção do Estado Excitado

O processo de absorção do estado excitado⁴⁸ é esquematizado na figura 2.8.

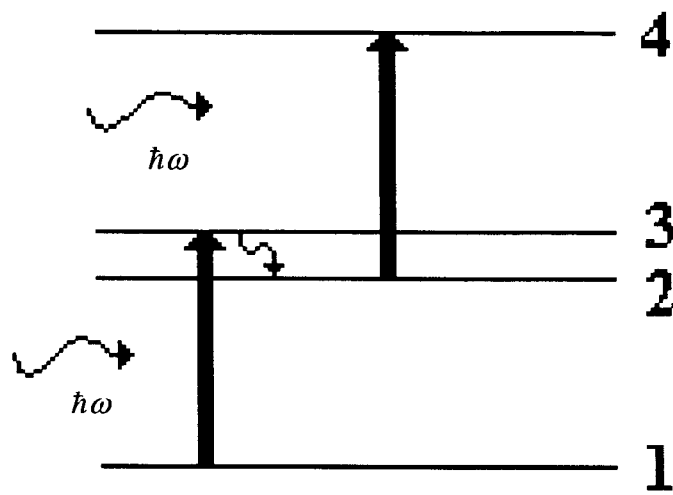


Figura 2.8 – Esquema do processo de absorção do estado excitado.

O fóton incidente com energia $\hbar\omega$ promove a transição eletrônica 1→3. O elétron no nível 3 pode decair radiativamente ou não radiativamente para o nível (2). A partir do nível 2, outros processos podem ocorrer: um deles é o decaimento radiativo para o nível fundamental e o outro é a absorção de um segundo fóton de energia $\hbar\omega$. No último caso, o sistema é promovido para o nível 4, este processo é chamado de absorção do estado excitado. Neste processo, o sinal de saída possui dependência quadrática com a potência incidente, pois temos dois fótons incidentes que geram um de maior energia. O processo de absorção do estado excitado tem dependência linear com a concentração.

2.8.2 - Transferência de Energia

O processo de transferência de energia⁴⁸ ocorre entre dois íons, um íon é chamado de doador (d) e, o outro, de aceitador (a). Este processo é mostrado esquematicamente na figura 2.9.

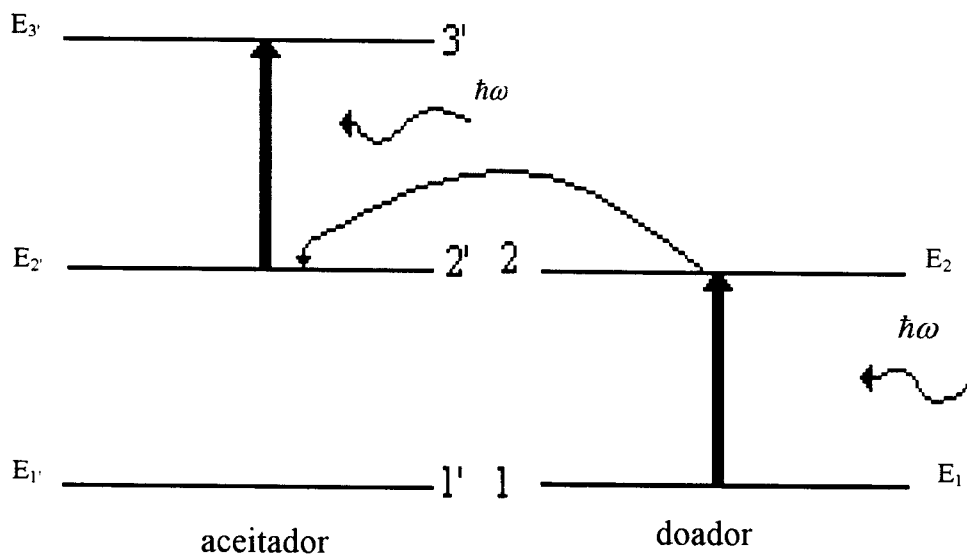


Figura 2.9 – Esquema do processo de transferência de energia E_i , E_i correspondem às energias dos níveis i' e i , respectivamente; onde i' , $i = 1, 2$ ou 3 .

Após ocorrer a absorção do estado fundamental no doador, este transfere sua energia para o íon aceitador. Depois, do mesmo modo que a absorção do estado excitado, o íon aceitador absorve outro fóton com energia $\hbar\omega$ e vai para o nível $3'$. O que é interessante realçar é que as diferenças de energias dos níveis do doador ($E_2 - E_1$) e do aceitador ($E_3 - E_2'$ e $E_2' - E_1'$) devem ser aproximadamente iguais. Este processo tem dependência quadrática com a concentração.

2.8.3 - Relaxação Cruzada

O processo de relaxação cruzada⁴⁸ ocorre quando a diferença de energia entre dois níveis é muito próxima. Este processo é esquematizado na figura 2.10.

Por algum tipo de processo de absorção, tem-se dois íons nos estados excitados 2 e $2'$. No processo de relaxação cruzada, o íon doador transfere sua energia para o íon aceitador. Conseqüentemente o íon doador decai para o nível fundamental $1'$, enquanto o íon aceitador é promovido para o nível excitado 3 . Este

processo tem dependência quadrática tanto para a potência quanto para a concentração.

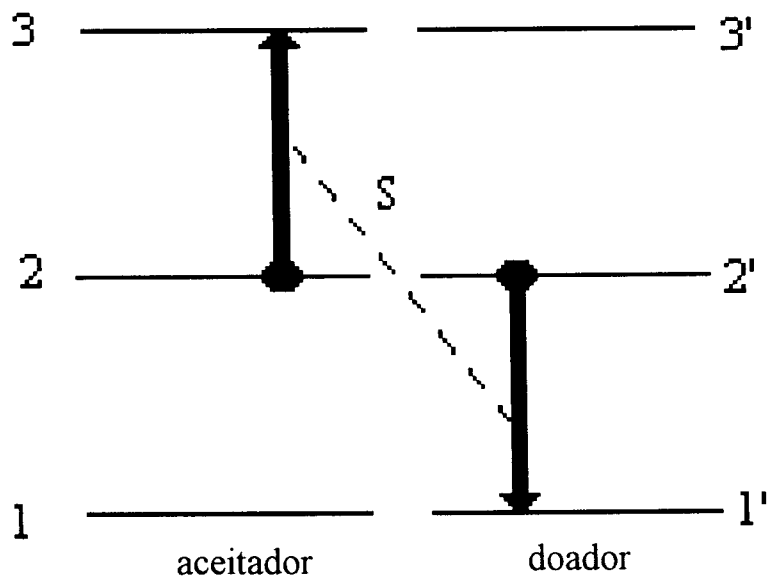


Figura 2.10 – Esquema do processo de relaxação cruzada.

Com os resultados da dependência com a potência podemos identificar quais são os possíveis mecanismos que geram a conversão ascendente de luz.

A emissão laser da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) por conversão ascendente de luz foi observada por K. Hirao e colaboradores⁷, que utilizaram uma fibra de vidro fluorozirconato ZBLANP (ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF - PbF_2) com uma concentração de Er^{+3} de 2200ppm em massa. Neste caso, foi utilizado como fonte de bombeio um laser de Ti:safira no comprimento de onda de 800nm, com o limiar de 410mW e a potência máxima de saída obtida foi de aproximadamente 10mW.

Capítulo 3:

Interação da Radiação com a Matéria

3.1 - Introdução

O estudo espectroscópico dos íons terras raras começou a ter grande interesse, depois de 1937, com o trabalho publicado por Van Vleck⁵². Ele propôs que as linhas agudas e intensas, que foram observadas no espectro dos íons terras raras, eram devidas às transições dentro da configuração $4f^N$, ou ainda às transições inter-configuracionais, como por exemplo $4f^N-5d$.

Como já visto no capítulo 2, as transições envolvendo somente a configuração $4f$ são proibidas pelo mecanismo de transição de dipolo elétrico, por apresentarem a mesma paridade. Contudo, essas emissões são observadas nos íons terras raras. Como exemplo, pode-se citar a transição do Er^{+3} , $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, que apresenta uma forte intensidade e tem $\Delta J=6$, violando, assim, mais uma regra de seleção $\Delta J=0, \pm 1$. Devido a estes fatos, havia a necessidade, então, de uma nova teoria que explicasse estas transições. Judd⁴⁵ e Ofelt⁴⁶, trabalhando independentemente, conseguiram formular uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico forçado. A proposta feita por eles era que as transições observadas não podiam ser somente da configuração $4f$ e sim de uma mistura de estados das configurações $4f^N$ e $5d$.

Na primeira parte deste capítulo, mostraremos que, de fato, transições intra-configuracionais são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, já que apresentam a mesma paridade. Isso será feito, usando a teoria de perturbação dependente do tempo, através da qual obteremos as probabilidades de transição e as respectivas regras de seleção.

Na segunda parte deste capítulo, mostraremos a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt, na qual considera-se a mistura dos estados $4f^N$ e $5d$. Dessa forma, é possível explicar adequadamente grande parte das transições observadas nos íons terras raras.

3.2 - Teoria das perturbações dependente do tempo

Seja $V(t)$ o campo de radiação eletromagnética ao qual está submetido um sistema (átomo, molécula, etc). O Hamiltoniano do sistema é⁵³

$$H = H_0 + \lambda V(t) \quad (3.1)$$

A função de onda do sistema deve obedecer à equação de Schrodinger, dependente do tempo, isto é

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3.2)$$

substituindo a eq.(3.1), na eq.(3.2) temos

$$(H_0 + \lambda V(t))\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3.3)$$

Assumindo que $V(t)$ é muito pequeno, quando comparado com H_0 , isto é, $V(t)$ pode ser considerado como uma perturbação. Suponhamos que conhecemos as autofunções de H_0 (que é independente do tempo), ou seja, as soluções são do tipo

$$H_0 \phi_n = E_n^0 \phi_n \quad (3.4)$$

Estas soluções são conhecidas e formam um conjunto completo e ortogonal. Assim, $\psi(t)$ pode ser expandida, em termos de um conjunto completo de estados (ϕ_n) , ou seja:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n^0 t/\hbar} \phi_n \quad (3.5)$$

Substituindo a eq.(3.5) na eq.(3.3) e utilizando a notação de brakets, podemos obter a seguinte equação

$$i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = \lambda \langle \phi_m | V(t) | \phi_k \rangle e^{i(E_m^0 - E_k^0)t/\hbar} \quad (3.6)$$

Suponhamos que $\lambda V(t)$ possa ser escrita como

$$\lambda V(t) = V^0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2} V^0 e^{-i\omega t} + \frac{1}{2} V^0 e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

Veremos mais adiante que os termos contendo $e^{\pm i\omega t}$ correspondem aos processos de absorção e emissão de fótons com energia $\hbar\omega$. Portanto, vamos considerar a interação na forma $w^0 e^{\pm i\omega t}$ onde $w^0 = \frac{1}{2} V^0$. A equação (3.6) fica

$$i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = w_{mk}^0 e^{i(E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega)t/\hbar} \quad (3.8)$$

com $w_{mk}^0 = \langle \phi_m | w^0 | \phi_k \rangle$

Resolvendo esta equação temos

$$c_m(t) = \frac{1}{i\hbar} w_{mk}^0 \left[\frac{e^{i(E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega)t/\hbar} - 1}{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega)} \right] \quad (3.9)$$

A probabilidade de transição do estado inicial k para o estado final m é dada por

$$T_{mk} = |c_m(t)|^2 \quad (3.10)$$

substituindo a equação (3.9) na equação (3.10) temos

$$T_{mk} = \frac{|w_{mk}^0|^2}{\hbar^2} \left| \left[\frac{e^{i\Delta t} - 1}{i\Delta} \right] \right|^2 \quad (3.11)$$

com $\Delta = (E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega)/\hbar$

o fator da dependência temporal será escrito como

$$F(\Delta) = \left| \left[\frac{e^{i\Delta t} - 1}{i\Delta} \right] \right|^2 = \left| \frac{2}{\Delta} e^{i\Delta t/2} \sin \frac{t\Delta}{2} \right|^2 = 2\pi t \delta(\Delta) = 2\pi t \hbar \delta(E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega) \quad (3.12)$$

então a probabilidade de transição será

$$T_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} |w_{mk}^0|^2 t \delta(E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega) \quad (3.13)$$

e a probabilidade de transição por unidade de tempo

$$\frac{d}{dt} T_{mk} = \tilde{P}_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} |w_{mk}^0|^2 \delta(E_m^0 - E_k^0 \pm \hbar\omega) \quad (3.14)$$

A função δ na equação (3.14) expressa exatamente a conservação da energia nos processos de absorção (sinal +) e emissão (sinal -) de fótons com energia $\hbar\omega$.

Ocorre que os estados do sistema quântico apresentam uma certa distribuição de estados, isto é, eles possuem uma certa largura. Portanto, a probabilidade total de transição por unidade de tempo é dada por.

$$P_{mk} = \int \tilde{P}_{mk} \rho(E_m^0 - E_k^0) d(E_m^0 - E_k^0) \quad (3.15)$$

usando as propriedades da função δ obtém-se

$$P_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} |w_{mk}^0|^2 \rho(\hbar\omega) \quad (3.16)$$

em que $\rho(\hbar\omega)$ é denominada de densidade de estados. A equação (3.16) é chamada de regra de ouro de Fermi⁵³.

3.3 - Regras de Seleção

O Hamiltoniano de interação w_{mk}^0 pode ser escrito na forma

$$w_{mk}^0 = \langle \phi_m | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle \quad (3.17)$$

em que ε é a direção de polarização da luz, p é o operador momento de dipolo, k é o vetor de onda da radiação e r é a posição do elétron.

Estimando a ordem de grandeza da exponencial

$$\vec{r} \sim \frac{\hbar}{mcZ\alpha} \quad (3.18)$$

$$|\vec{k}| \sim \frac{\hbar\omega}{\hbar c} \sim \frac{(1/2)mc^2(Z\alpha)^2}{\hbar c} \sim \frac{mc}{2\hbar}(Z\alpha)^2 \quad (3.19)$$

$$\vec{k}\vec{r} \sim \frac{1}{2}Z\alpha \quad (3.20)$$

Temos, então, que $\vec{k}\vec{r} \ll 1$, pois $\alpha = 1/137$, e é chamada de constante hiperfina. Expandindo a exponencial numa série, temos

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} (\vec{k}\vec{r})^n \quad (3.21)$$

os termos sucessivos decrescem com $Z\alpha$. Então podemos fazer uma aproximação

$$\langle \phi_m | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle \cong \langle \phi_m | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle \quad (3.22)$$

Esta aproximação é chamada de aproximação de dipolo elétrico. Podemos escrever o operador momento de dipolo de outra maneira

$$\vec{\varepsilon} \cdot \langle \phi_m | \vec{p} | \phi_k \rangle = m\vec{\varepsilon} \cdot \langle \phi_m | d\vec{r}/dt | \phi_k \rangle \quad (3.23)$$

Utilizando propriedades de comutadores e utilizando a conservação de energia temos que

$$\langle \phi_m | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | \phi_k \rangle = im\omega \langle \phi_m | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} | \phi_k \rangle \quad (3.24)$$

Se o estado inicial ϕ_k é um estado hidrogenóide, caracterizado pelos números quânticos “iniciais” n_i, l_i e m_i e o estado final, ϕ_m , pelos números quânticos n_f, l_f e m_f , então temos que calcular

$$\langle \phi_m | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} | \phi_k \rangle = \int_0^\infty r^2 R_{n_f, l_f}^*(r) r R_{n_i, l_i}(r) dr \int d\Omega Y_{l_f, m_f}^*(\theta, \phi) \vec{\varepsilon} \cdot \hat{r} Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) \quad (3.25)$$

concentraremos nossa atenção somente na parte da integral angular para determinarmos as regras de seleção. Temos que $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$ pode ser escrito na forma

$$\vec{\varepsilon} \cdot \hat{r} = e_x \sin \theta \cos \phi + e_y \sin \theta \sin \phi + e_z \cos \theta \quad (3.26)$$

Utilizando os harmônicos esféricos podemos escrever a equação (3.26) da seguinte maneira

$$\vec{\varepsilon} \cdot \hat{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[e_z Y_{1,0}(\theta, \phi) + \left(\frac{-e_x + ie_y}{\sqrt{2}} \right) Y_{1,1}(\theta, \phi) + \left(\frac{e_x + ie_y}{\sqrt{2}} \right) Y_{1,-1}(\theta, \phi) \right] \quad (3.27)$$

de (3.27) e da integral angular em (3.25) podemos observar que a integral será do tipo

$$\int d\Omega Y_{l_f, m_f}^*(\theta, \phi) Y_{1, m}(\theta, \phi) Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) \quad (3.28)$$

com $m = 0, 1, -1$

Consideremos, primeiramente, a integração em ϕ

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_f \phi} e^{im \phi} e^{im_i \phi} d\phi = 2\pi \delta_{m=m_f-m_i} \quad (3.29)$$

e obtemos assim a primeira regra de seleção que é

$$m_f - m_i = m = 0, \pm 1 \quad (3.30)$$

Outra regra de seleção que podemos tirar é da integração em θ . Utilizando o teorema de adição para harmônicos esféricos temos

$$Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2, m_2}(\theta, \phi) = \sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} c(L, m_1+m_2; l_1, l_2, m_1, m_2) Y_{L, m_1+m_2}(\theta, \phi) \quad (3.31)$$

em que os coeficientes $c(L, m_1 + m_2; l_1, l_2, m_1, m_2)$ são chamados de coeficientes de Wigner⁵³.

Os dois termos do lado direito da equação (3.28) podem ser obtidos da adição de momentos angulares l_1 e l_2 .

$$\int d\Omega Y_{l_f m_f}^*(\theta, \phi) \sum_{L=|l_i-1|}^{l_i+1} c(L, m_i + m; l_i, l_i, m_i, m) Y_{L, m_i+m}(\theta, \phi) = \delta_{l_f, L} \delta_{m_f, m+m_i} \quad (3.32)$$

e só serão diferentes de zero, quando

$$l_f = l_i + 1, l_i, l_i - 1 \quad (3.33)$$

que é a forma geral da regra de seleção da radiação de dipolo elétrico

$$\Delta l = 0, \pm 1$$

Transições entre estados, que envolvam uma mudança de l maior que 1, não podem ocorrer por meio do mecanismo de dipolo elétrico.

Existe uma restrição adicional, proveniente da conservação de paridade. Como \vec{r} é ímpar com respeito às reflexões, existe uma regra de seleção adicional para transições de dipolo elétrico.

o estado atômico tem que

$$\text{mudar a paridade} \quad (3.34)$$

Temos ainda outra regra de seleção a respeito do spin. Como os spins não podem se inverter na transição, então temos que:

$$\Delta S = 0 \quad (3.35)$$

Como $J = L + S$ podemos tirar daí mais uma regra de seleção

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.36)$$

Para o caso dos íons terras raras, estas regras não são obedecidas, devido ao fato que consideramos somente estados da configuração $4f^N$. Estes íons apresentam um ΔJ maior que 1; é o caso das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{+3} , que

apresenta um $\Delta J=6$ e 3, respectivamente. A seguir discutiremos a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt, para explicar as transições intra-configuracionais observadas nos íons terras raras, onde foi considerada uma mistura de estados das configurações $4f^N$ com a $5d$.

3.4 - Teoria de Judd-Ofelt

O potencial cristalino (V_{cc}) pode ser escrito em função dos harmônicos esféricos, assumindo a seguinte fórmula

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i \quad (3.37)$$

em que A_{tp} são parâmetros que descrevem a intensidade das componentes do campo cristalino, r_i é a coordenada radial do elétron i e C_p^t que são componentes de tensores escritos na forma dos harmônicos esféricos, dados por:

$$(C_p^t)_i = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.38)$$

em que $Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i)$ é o componente p do harmônico esférico de ordem t e θ_i, φ_i e que são as coordenadas angulares do elétron i . Podemos encontrar na literatura a equação (3.38) com o nome de operadores de Racah.

O potencial da equação (3.37) pode ser separado em duas componentes: uma com paridade par e outra com paridade ímpar. Dessa forma, o potencial é expresso em duas somatórias, uma contendo valores pares de t e outra contendo valores ímpares de t . A equação (3.37) fica

$$V_{cc} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{tp} r_i^t (C_p^t)_i + \sum_{t,p,i}^{t=impar} A_{tp} r_i^t (C_p^t)_i \quad (3.39)$$

$$V_{cc} = V_{par} + V_{impar} \quad (3.40)$$

Denotando por H_0 como sendo o hamiltoniano que descreve o íon livre (interação eletrostática mais spin-órbita). O hamiltoniano (H) do sistema pode ser escrito da seguinte maneira:

$$H = H_0 + V_{par} + V_{impar} \quad (3.41)$$

Veremos mais adiante que V_{impar} mistura os estados enquanto que V_{par} é importante para levantar a degenerescência dos níveis Stark, ou seja, aqueles que podem ser abertos com a aplicação de um campo elétrico.

A interação com a configuração $4f^N$ é dada por

$$H|\phi_a\rangle = (H_0 + V_{par})|\phi_a\rangle = E_a|\phi_a\rangle \quad (3.42)$$

em que E_a é a energia do nível a .

Os autovetores $|\phi_a\rangle$ podem ser expressos em uma combinação dos estados não perturbados. Por sua vez, estes estados são combinações lineares dos estados de Russel Saunders⁵⁴, escritos como:

$$|\phi_a\rangle = \sum \eta(a; \psi JM) |f^N \psi JM\rangle \quad (3.43)$$

Condon e Shortley⁵⁴ definem a força de linha entre dois níveis a e b como sendo

$$S(a, b) = \sum_{a,b} |\langle \phi_a | P | \phi_b \rangle|^2 \quad (3.44)$$

em que (P) é o operador de momento de dipolo elétrico, $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ e representam os autoestados de H . Este operador é descrito como:

$$P = -e \sum_i \vec{r}_i = -e \sum_i r_i (C_q^{(1)})_i \quad (3.45)$$

em que e carga eletrônica do elétron, r_i coordenada radial do elétron i , $(C_q^{(1)})_i$ operador de Racah.

Podemos utilizar a força de linha para calcular a força de oscilador F_{if}^{de} para uma transição entre os níveis i e f , que é uma quantidade adimensional dada por

$$F_{if}^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \nu S_{de}(a, b) \quad (3.46)$$

em que ν é a frequência da radiação e é dada em s^{-1} ; h é a constante de Planck, m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, e $S_{de}(a, b)$ é a força de linha para dipolo elétrico.

A probabilidade de que ocorra a transição entre dois estados é escrita como:

$$A_{if} = \frac{64\pi^4}{3h} E^3 S_{de}(a, b) \quad (3.47)$$

em que h é a constante de Planck, $S_{de}(a, b)$ é a força de linha para dipolo elétrico e E é a energia da transição dada em cm^{-1} .

A equação (3.46) permite calcular a força de oscilador, entre os níveis Stark de cada multipletto. Entretanto, para determinar a força de oscilador entre dois multipletos a temperatura ambiente, é comum considerar-se que as componentes Stark do estado inicial estão igualmente populadas. A cada componente Stark corresponde um determinado j , onde j pode assumir os valores $|l + s|$, $|l + s - 1|$, ..., $|l - s|$. Então, a força de oscilador associada à transição do estado inicial J para o estado final J' , será a soma das forças de oscilador entre cada componente Stark ponderadas pela probabilidade de ocupação das componentes do nível inicial. Tem-se, então:

$$F^{de}(J, J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{if} F_{if}^{de} \quad (3.48)$$

em que a soma em i e f equivale a somar sobre M e M' ; $(2J+1)^{-1}$ é a ocupação de cada nível Stark do estado inicial.

Considerando a mesma coisa para a probabilidade de transição, temos que

$$A(J, J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{i,f} A_{i,f} \quad (3.49)$$

Os elementos de matriz do operador de dipolo elétrico entre dois estados ϕ_a e ϕ_b não serão zero somente se ϕ_a e ϕ_b tiverem paridades opostas. Como os estados do íon livre da configuração f^N têm a mesma paridade, estados de paridades opostas devem ser misturados com a configuração f^N . Em nosso caso esta mistura é feita pelos termos ímpares do potencial cristalino.

Usando teoria de perturbação de primeira ordem para misturar os estados

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{\text{ímpar}} | f^N \psi JM\rangle}{E_a - E(\psi'')} \quad (3.50)$$

$$|B\rangle = |f^N \psi' J'M'\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{\text{ímpar}} | f^N \psi' J'M'\rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (3.51)$$

em que k se refere a todos os números quânticos da configuração excitada.

Fazendo os elementos de matriz de interação, isto é $\langle B|P|A\rangle$, ficaremos com quatro termos, mas devido à paridade, dois destes termos se cancelarão, e teremos, então, que:

$$\begin{aligned} \langle B|P|A\rangle = & \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J'M' | P | \psi'' \rangle \langle \psi'' | V_{\text{ímpar}} | f^N \psi JM \rangle}{E_a - E(\psi'')} + \\ & + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J'M' | V_{\text{ímpar}} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | P | f^N \psi JM \rangle}{E_b - E(\psi'')} \end{aligned} \quad (3.52)$$

A somatória da equação (3.52) deve ser efetuada sobre todos os estados da perturbação. Esta equação é muito difícil de se resolver, sendo então necessário utilizarmos aproximações que permitam sua resolução. A primeira, as configurações excitadas de paridades opostas e a $4f^N$ são consideradas como degeneradas, com um valor médio de separação de energia, ou seja, a diferença de energia inter-

configuracional é aproximadamente igual à diferença de energia entre os baricentros das configurações, ou seja:

$$\Delta E = (E_a - E(\psi'')) = (E_b - E(\psi'')) \quad (3.53)$$

Essa aproximação é chamada Método do Denominador Médio de Energia. Outra aproximação que se faz necessário é considerar que todos os níveis M_j do estado fundamental, são assumidos como igualmente populados.

Substituindo a equação (3.53) na equação (3.52) teremos.

$$\begin{aligned} \langle B|P|A \rangle = \frac{1}{\Delta E} \sum_k & \left[\langle f^N \psi' J'M' | P | \psi'' \rangle \langle \psi'' | V_{\text{impar}} | f^N \psi JM \rangle + \right. \\ & \left. + \langle f^N \psi' J'M' | V_{\text{impar}} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | P | f^N \psi JM \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.54)$$

como

$$P = -e \sum_i \vec{r}_i = -e \sum_i r_i (C_q^{(1)})_i$$

$$V_{\text{impar}} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t (C_p^{(t)})_i$$

substituindo temos

$$\begin{aligned} \langle B|P|A \rangle = -\frac{e}{\Delta E} \sum_{k,t,p} A_{t,p} & \left[\langle f^N \psi' J'M' | \sum_i (C_q^{(1)})_i | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_p^{(t)})_i | f^N \psi JM \rangle + \right. \\ & \left. + \langle f^N \psi' J'M' | \sum_i (C_p^{(t)})_i | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_q^{(1)})_i | f^N \psi JM \rangle \right] * \langle 4f|r|nl \rangle \langle nl|r'|4f \rangle \end{aligned} \quad (3.55)$$

De uma forma mais simplificada

$$\langle B|P|A \rangle = -\frac{e}{\Delta E} \sum_{k,t,p} A_{t,p} [z_1(k) + z_2(k)] \langle 4f|r|nl \rangle \langle nl|r'|4f \rangle \quad (3.56)$$

com

$$z_1(k) = \langle f^N \psi' J'M' | \sum_i (C_q^{(1)})_i | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_p^{(t)})_i | f^N \psi JM \rangle \quad (3.57)$$

$$z_2(k) = \langle f^N \psi' J'M' | \sum_i (C_p^{(t)})_i | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \sum_i (C_q^{(1)})_i | f^N \psi JM \rangle \quad (3.58)$$

utilizando o teorema da completeza

$$|\psi''\rangle\langle\psi''| = 1 \quad (3.59)$$

aplicando em $z_1(k)$

$$z_1(k) = \langle f^N \psi' JM' | \sum_i (C_q^{(1)})_i \sum_i (C_p^{(t)})_i | f^N \psi JM \rangle \quad (3.60)$$

podemos escrever esta equação da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \langle f^N \psi' JM' | \sum_i (C_q^{(1)})_i \sum_i (C_p^{(t)})_i | f^N \psi JM \rangle &= (-1)^{p+q+\lambda} (2\lambda + 1) * \\ &* \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^N \psi' JM' | \sum_i [(C_q^{(1)} C_p^{(t)})_{-p-q}^\lambda]_i | f^N \psi JM \rangle \end{aligned} \quad (3.61)$$

em que foi considerado que a soma do produto tensorial de todos os tensores será dada por $(C_q^{(x)} C_p^{(y)})_z^\lambda$ será um tensor tal que $\lambda = x + y, x + y - 1, \dots, |x - y|$ e $z = -q - p$.

Os elementos de matriz de C^k podem ser calculados em termos do operador tensorial irredutível unitário U^k que pode ser escrito como

$$\langle f^N \psi' JM' | \sum_i (C_q^{(k)})_i | f^N \psi JM \rangle = \langle I \| C^k \| f \rangle \langle f^N \psi' JM' | U_q^k | f^N \psi JM \rangle \quad (3.62)$$

Utilizando a equação (3.62) podemos escrever a equação (3.61) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} z_1 &= (-1)^{p+q+\lambda} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^N \psi' JM' | U_{-q-p}^\lambda | f^N \psi JM \rangle * \\ &* \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & f & l \end{pmatrix} \langle I \| C^1 \| f \rangle \langle I \| C^t \| f \rangle \end{aligned} \quad (3.63)$$

Até agora resolvemos para o primeiro termo ($z_1(k)$) da equação (3.56). Seguindo o mesmo procedimento para o segundo termo ($z_2(k)$), vemos que eles diferem somente nos símbolos 3-j⁵⁵. Uma relação de simetria para os símbolos 3-j é dada por

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+t+\lambda} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

As duas partes se cancelarão se $1+t+\lambda$ for ímpar e serão iguais se $1+t+\lambda$ for par. Para que $z_2(k) = z_1(k)$, então λ tem que ser par, já que t é sempre ímpar.

Das propriedades dos símbolos 3-j podemos tirar as regras de seleção para λ .

Para uma transição f , o momento angular l assume o valor 3, ou seja

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & f & l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ 3 & f & 3 \end{pmatrix}$$

$$|3-3| \leq \lambda \leq |3+3| \quad (3.65)$$

Para $\lambda = 0$ temos que $z_2(k)$ e $z_1(k)$ serão zero. Os únicos valores permitidos para λ serão 2, 4 e 6.

Substituindo $z_2(k)$ e $z_1(k)$ na equação (3.56) obtemos

$$\langle B|P|A \rangle = -\frac{2e}{\Delta E} \sum_{t,p,k} A_{tp} (-1)^{p+q+\lambda} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix}^* \quad (3.66)$$

$$* \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & f & l \end{pmatrix} \langle f^N \psi' J' M' | U_{-q-p}^\lambda | f^N \psi J M \rangle^*$$

$$* \langle l \| C^1 \| f \rangle \langle l \| C^t \| f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle$$

rearranjando a equação (3.66) temos

$$\langle B|P|A \rangle = e \sum_{\lambda,t,p,q} B_{\lambda tp}^{de} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle f^N \psi' J' M' | U_{-q-p}^\lambda | f^N \psi J M \rangle \quad (3.67)$$

em que

$$B_{\lambda tp}^{de} = A_{tp} \Xi(t, \lambda) \quad (3.68)$$

e $\Xi(t, \lambda)$ é dado por

$$\Xi(t, \lambda) = -\frac{2}{\Delta E} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & f & l \end{pmatrix} \langle l \| C^1 \| f \rangle \langle l \| C^t \| f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle \quad (3.69)$$

podemos escrever $\langle l \| C^1 \| f \rangle$ e $\langle l \| C^t \| f \rangle$ da seguinte forma

$$\langle l \| C^1 \| f \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2f+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & 1 & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.70)$$

$$\langle l \| C^t \| f \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2f+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & t & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.71)$$

substituindo em (3.69) obtemos

$$\Xi(t, \lambda) = -\frac{2}{\Delta E} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & f & l \end{Bmatrix} [(2l+1)(2f+1)] \begin{pmatrix} l & 1 & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \quad (3.72)$$

utilizando propriedades dos símbolos 3-j, temos que

$$\langle f^N \psi' J' M' | U_{-q-p}^\lambda | f^N \psi J M \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J' & \lambda & J \\ M' & -p-q & M \end{pmatrix}^* \quad (3.73)$$

$$* \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle$$

substituindo (3.73) na equação (3.67)

$$\langle B | P | A \rangle = e \sum_{\lambda, t, p, q} B_{\lambda t p}^{de} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix}^* \quad (3.74)$$

$$* (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J' & \lambda & J \\ M' & -p-q & M \end{pmatrix} \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle$$

tirando o módulo quadrado

$$|\langle B | P | A \rangle|^2 = e^2 \sum_{\substack{\lambda, t, p, q \\ \lambda', t', p', q'}} (-1)^{p+q+p'+q'} B_{\lambda t p}^{de} B_{\lambda' t' p'}^{de} (2\lambda+1)(2\lambda'+1)^* \quad (3.75)$$

$$* \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda' & t' \\ q' & -p'-q' & p' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & \lambda & J \\ M' & -p-q & M \end{pmatrix}^*$$

$$* \begin{pmatrix} J' & \lambda' & J \\ M' & -p'-q' & M \end{pmatrix} |\langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle|^2$$

lembrando que a equação acima também tem uma somatória em M e M' e das propriedades dos símbolos 3-j temos

$$\sum_t \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda' & t' \\ q' & -p'-q' & p' \end{pmatrix} = \frac{1}{2t+1} \delta_{tt'} \quad (3.76)$$

$$\sum_{MM'} \begin{pmatrix} J' & \lambda & J \\ M' & -p-q & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & \lambda' & J \\ M' & -p'-q' & M \end{pmatrix} = \frac{1}{2\lambda+1} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{pp'} \quad (3.77)$$

substituindo (3.76) e (3.77) em (3.75)

$$|\langle B|P|A\rangle|^2 = e^2 \sum_{\lambda} (B_{\lambda tp}^{de})^2 \frac{(2\lambda+1)(2\lambda+1)}{(2t+1)(2\lambda+1)} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.78)$$

chamando

$$(B_{\lambda tp}^{de})^2 \frac{(2\lambda+1)(2\lambda+1)}{(2t+1)(2\lambda+1)} = \Omega_{\lambda} \quad (3.79)$$

$$|\langle B|P|A\rangle|^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.80)$$

Os elementos reduzidos $\left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2$ foram calculados por W. T.

Carnall⁵⁶. São independentes da matriz em que se encontra o íon.

Assim, a força de linha para o dipolo elétrico é dada por

$$S_{de}(a,b) = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.81)$$

Substituindo na expressão da força de oscilador e na probabilidade de transição, temos que

$$F^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\nu}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4e6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.82)$$

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{2J+1} e^2 \sum_{\lambda=2,4e6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.83)$$

Colocando o fator de correção de Lorentz devido à refatividade do meio.

$$\frac{(n^2+1)^2}{9n} \quad (3.84)$$

$$F^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{(n^2+1)^2}{9n} \frac{\nu}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4e6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.85)$$

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(n^2+1)^2}{9n} \frac{E^3}{2J+1} e^2 \sum_{\lambda=2,4e6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (3.86)$$

Até agora resolvemos para o caso de transição via dipolo elétrico. Fazendo para a transição via dipolo magnético, podemos chegar que a força de oscilador total e probabilidade de transição (dipolo elétrico e magnético) é dado por:

$$F_{total} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{\bar{\nu}}{(2J + 1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2 \right) \quad (3.87)$$

$$A_{total} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{E^3 e^2}{(2J + 1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2 \right) \quad (3.88)$$

Para a teoria de Judd-Ofelt as regras de seleções para a transição via dipolo elétrico são dadas por

(a) $\Delta J < 6$

(b) para os íons terras raras com um número de elétrons ímpares

i) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ é proibida

ii) $J = 0 \rightarrow J'$ ímpar são fracas

iii) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4$ e 6 pode ser forte

iv) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ pode somente aparecer somente na polarização σ .

O primeiro termo entre parênteses das equações (3.87) e (3.88) corresponde à transição por dipolo elétrico onde os elementos de matriz $\left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2$ são tabelados, e foram calculados por W. T. Carnall⁵⁶ e Ω_{λ} são os parâmetros de Judd-Ofelt. O segundo termo entre parênteses é a transição por dipolo magnético. Estas transições são muito fracas, e, podemos então fazer uma aproximação e calcular suas contribuições, utilizando a seguinte equação:

$$P_{md} = P' n \quad (3.89)$$

em que n é o índice de refração e P' é a força de dipolo magnético, calculada para os íons lantanídeos em solução aquosa⁵⁷.

Para calcular a força de oscilador por dipolo elétrico obtido pela teoria de Judd-Ofelt, temos que, em primeiro lugar, determinar os parâmetros (Ω_λ). Para isso temos que calcular a força de oscilador experimental, obtida através do espectro de absorção, que é dada pela relação

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.90)$$

em que $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν , N é o número de íons por cm^3 , m e e são massa e carga do elétron, respectivamente, c a velocidade da luz e o fator $\int \alpha(\nu) d\nu$ é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon.

Nosso próximo passo, agora, é igualar a força de oscilador experimental com a força de oscilador obtida por Judd-Ofelt e resolver o sistema obtendo, assim, os parâmetros (Ω_λ). Com os valores dos parâmetros (Ω_λ) obtemos os valores da força de oscilador obtida por Judd-Ofelt (maiores detalhes estão apresentadas no apêndice I).

A partir da probabilidade de transição, equação (3.88), podemos determinar o tempo de vida de cada transição que é justamente o inverso da probabilidade de transição; então temos que

$$\tau = \frac{1}{A_t} \quad (3.91)$$

em que A_t é a probabilidade de transição do nível emissor para todos os níveis abaixo deste.

Através desse tempo de vida, podemos calcular a eficiência quântica de cada transição dada pela equação:

$$\eta = \frac{\tau_t}{\tau} \quad (3.92)$$

em que τ_t é o tempo de vida da fluorescência e τ é o tempo de vida calculado por Judd-Ofelt.

Capítulo 4:

Detalhes Experimentais

4.1 - Introdução

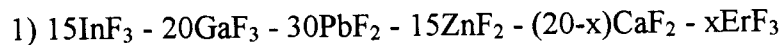
Neste capítulo será feito um pequeno comentário sobre a preparação dos vidros fluoretos à base de gálio e chumbo e dos vidros óxidos à base de aluminato de cálcio. Comentaremos também sobre as montagens utilizadas para a caracterização dos vidros tais como: absorção, luminescência, tempo de decaimento radiativo e conversão ascendente de luz.

4.2 - Preparação das amostras

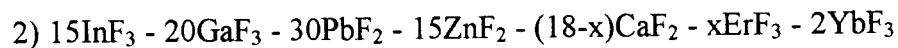
4.2.1 - Vidro Fluoreto à base de Gálio e Chumbo

As matérias primas utilizadas na preparação dos vidros fluoretos foram sais de fluoretos tais como: CaF_2 , CdF_2 , PbF_2 , ZnF_2 , e óxidos como In_2O_3 e Ga_2O_3 , sendo empregado o bifluoreto de amônio, como agente da fluoração. A mistura foi colocada em cadinho de platina e aquecida a 300°C , num forno tubular, para que se processe a fluoração. A etapa seguinte foi a eliminação do excesso de bifluoreto de amônio a 500°C . Para uma boa homogeneidade na fusão, necessita-se que a temperatura seja elevada até 750°C e um tempo de afinamento de 60 minutos. Após

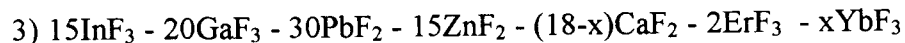
isso, a temperatura é reduzida a 650⁰C e o líquido é vertido em um molde de latão pré-aquecido a aproximadamente 240⁰C. Em seguida, o vidro é submetido a um recozimento de duas horas, obtendo-se as amostras com boas qualidades ópticas. Foram feitas três famílias de amostras com as seguintes composições molares.



com $x = 0.005, 2, 4$ e 6



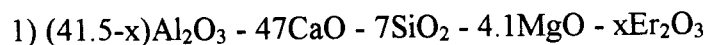
com $x = 2, 4, 6$ e 12



com $x = 1, 2, 4, 8$ e 12

4.2.2 - Vidro Óxido à base de Aluminato de Cálcio

As amostras de aluminato de cálcio foram preparadas em um forno a vácuo, utilizado para crescimento de cristais, da Varian/NRC, modelo 2835. As matérias primas utilizadas na preparação das amostras foram: CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO. A fusão das mesmas foi feita em cadinho de grafite, à temperatura de 1500⁰C por aproximadamente 5 horas. O choque térmico foi realizado, movendo-se o cadinho para uma câmara à temperatura ambiente, que se localiza acima da zona quente do forno. Foram feitas três famílias de amostras com as seguintes composições em massa.



com $x = 0.5, 1, 2$ e 5



com $x = 0.5, 1, 2, 3$ e 4



com $x = 2, 3, 4$ e 6

4.3 - Medidas de Absorção

As medidas de absorção óptica foram realizadas à temperatura ambiente, no espectrofotômetro CARY 17 na faixa de 300 até 1700nm.

4.4 - Medidas de Luminescência

Foram feitas medidas de luminescência em três regiões: no visível de 500 a 715nm, no infravermelho próximo entre 800 a 1700nm e no infravermelho médio de 2400 a 3200nm. Para as medidas de luminescência utilizamos três montagens padrões⁴⁸.

Para a realização das medidas de luminescência na região do visível utilizamos como fonte de bombeio um laser de Argônio (linha 488nm). O sinal luminescente foi filtrado em um monocromador duplo, SPEX modelo 1403. A luminescência foi coletada por uma fotomultiplicadora, modelo RCA31034, o sinal foi amplificado por um eletrômetro, modelo 610C da Keithley Instruments e depois foi digitalizado por um microcomputador.

Para a realização das medidas de luminescência na região do infravermelho próximo, utilizamos como fonte de bombeio um laser de Argônio (linha 488nm). O sinal luminescente foi modulado por um *chopper*, da Stanford Research Systems modelo SR540, depois foi filtrado em um monocromador Thermo Jarrel Ash modelo 82497, contendo três grades de difração (ultra violeta com um ângulo de blaze na região de 200 a 400nm, visível com um ângulo de blaze na região de 380 a 900nm e infravermelho, com um ângulo de blaze na região de 750 a 1800nm). A luminescência foi coletada por um detector de Germânio da EGG que opera na faixa

de 800 a 1800nm. O sinal foi enviado a um *lock-in* da Princeton Applied Research, modelo 117 e, por fim, o sinal foi digitalizado por um microcomputador.

Para a realização das medidas de luminescência na região do infravermelho médio, a amostra foi excitada com laser de diodo S-98-1000C da Coherent, no comprimento de onda de 980nm. O sinal luminescente foi modulado por um *chopper* da Stanford Research Systems, modelo SR540, depois foi filtrado em um monocromador Thermo Jarrel Ash. Um detector de InSb que atua na faixa de 2000 até 5500nm detecta o sinal luminescente. O sinal é, então, enviado a um amplificador *lock-in* da Stanford Research Systems, modelo SR830 DSP e depois foi digitalizado por um microcomputador.

4.5 - Medidas de tempo de vida

Nas medidas de tempo de vida, utilizamos uma montagem padrão⁴⁸. A determinação dos tempos de vida foi feita à temperatura ambiente, nos seguintes comprimentos de onda: 980 e 1550nm. Como fonte de excitação usamos um laser de Argônio (linha 488nm), cuja intensidade foi modulada por um *chopper*. O sinal luminescente foi filtrado pelo monocromador Thermo Jarrel Ash e depois foi coletado em um detector de Germânio da EGG; o sinal é, então, enviado para um osciloscópio digital Hewlett Packard, modelo 54501A-100MHz, onde o sinal é adquirido e transferido para um microcomputador.

Para as medidas de tempo de decaimento na região do visível, utilizamos como fonte de excitação o terceiro harmônico do laser pulsado de YAG:Nd⁺³ (355nm), com pulsos de 5ns e uma taxa de repetição de 5Hz. Os pulsos luminescentes da amostra são coletados por um monocromador triplo (grade de 600 linhas), SPEX, modelo 1877 de 0.6m; o sinal sai do monocromador e é detectado por

um *Diode Array* modelo 1460 da EG&G PARC. O *Diode Array* consiste de um conjunto de 1024 fotodiodos (canais) de silício resfriados a 5⁰C e é sincronizado por um sinal de *trigger* externo.

Na figura 4.1 mostramos a montagem experimental utilizada para efetuar as medidas de luminescência resolvida no tempo. Os espectros foram adquiridos na região correspondente à banda de emissão do $\text{Er}^{+3} 4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ($\approx 550\text{nm}$).

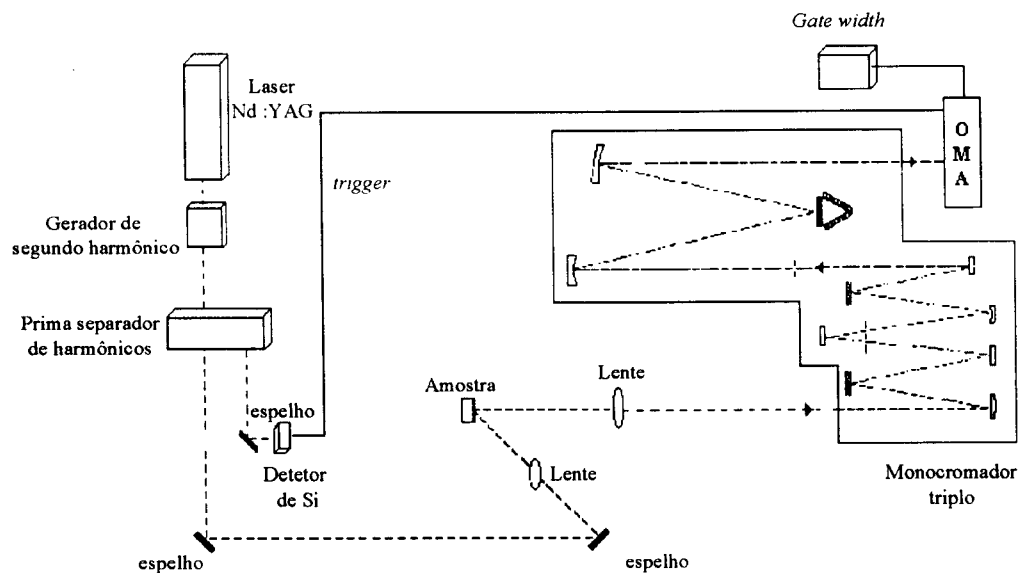


Figura 4.1 - *Esquema da montagem experimental para as medidas de luminescência resolvida no tempo.*

4.6 - Medidas de conversão ascendente de luz

Para as medidas de conversão ascendente de luz utilizamos como fonte de excitação um laser de diodo no comprimento de onda de 980nm. A montagem experimental para as medidas de conversão ascendente de luz foi similar à montagem para a luminescência⁴⁸.

Capítulo 5:

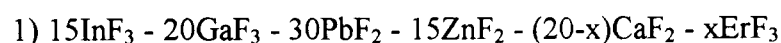
Vidros Fluoretos à Base de Gálio e Chumbo

5.1 - Introdução

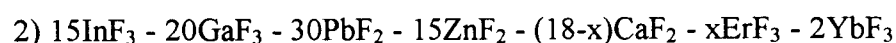
Neste capítulo analisamos o comportamento dos íons terras raras Er^{+3} e Yb^{+3} , quando incorporados em vidros fluoretos à base de Gálio e Chumbo, via a observação das emissões do Er^{+3} .

Para a realização deste trabalho, foi feita a caracterização dos vidros através de medidas de absorção, luminescência, tempo de decaimento radiativo, cálculo de Judd-Ofelt e conversão ascendente de luz.

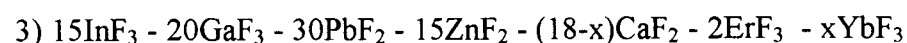
As amostras utilizadas nesta tese têm as seguintes composições:



com $x = 0.005, 2, 4$ e 6



com $x = 2, 4, 6$ e 12



com $x = 1, 2, 4, 8$ e 12

5.2 - Absorção

As posições das bandas de absorção para os íons Er^{+3} em vidros fluoretos à base de Gálio e Chumbo foram determinadas através dos espectros de absorção,

mostrados nas figuras 5.1 e 5.2. De acordo com o espectro de absorção do Er^{+3} em LaF_3 , identificamos as posições de tais bandas que são mostradas na tabela 5.1.

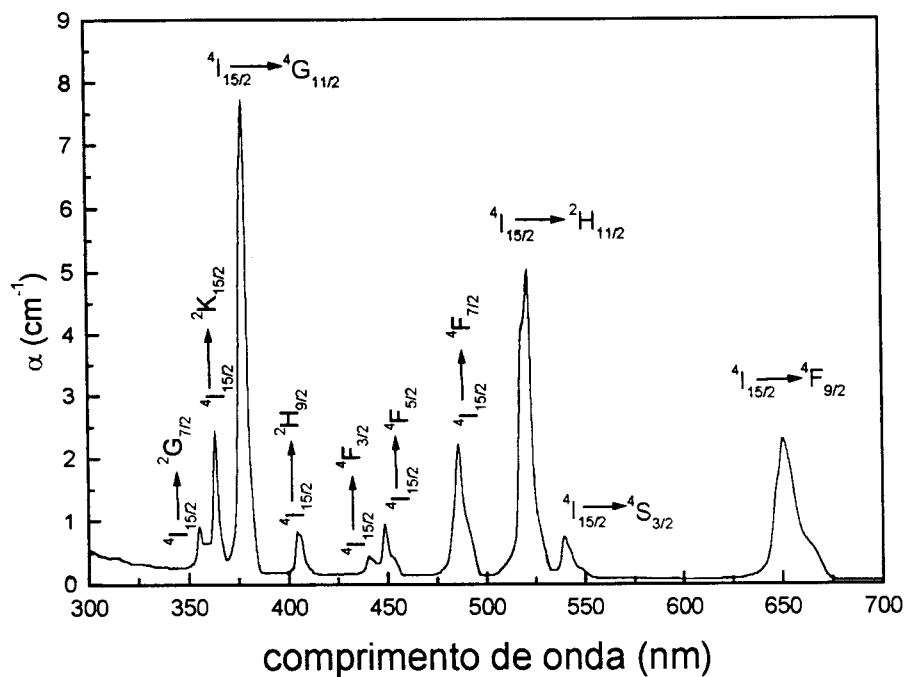


Figura 5.1 - Espectro de absorção para o vidro fluoreto contendo 2%Er, na faixa de 300 até 700nm.

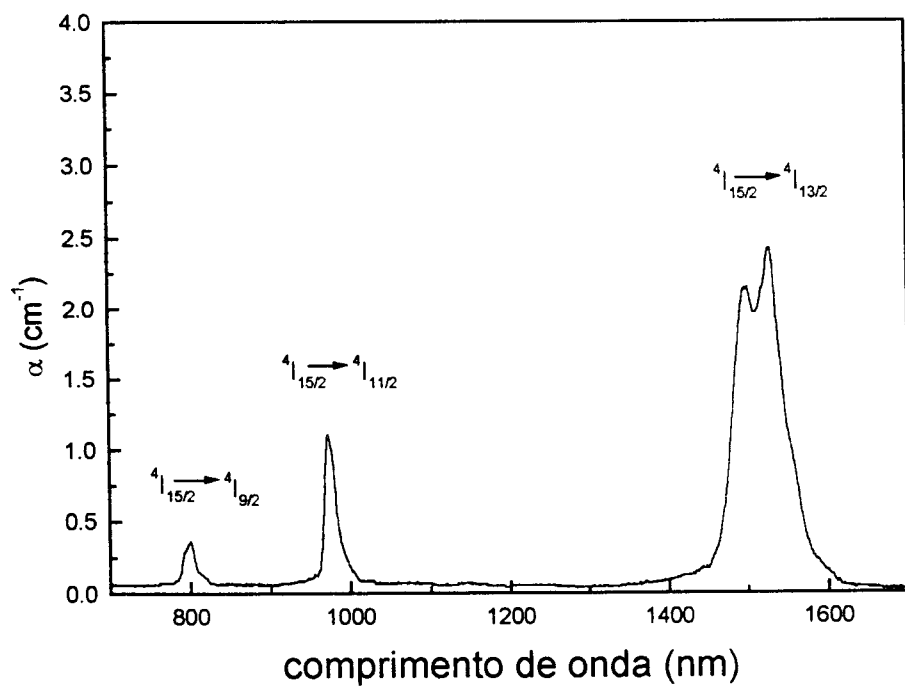


Figura 5.2 - Espectro de absorção para o vidro contendo 2%Er, na faixa de 700 até 1700nm.

Tabela 5.1 - Bandas de absorção do ion Er^{+3} em vidros fluoretos

	Transição	Comp. de Onda (nm)	Energia (cm^{-1})
1	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1550	6451
2	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	980	10200
3	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	799	12516
4	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	650	15385
5	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	539	18553
6	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	521.5	19175
7	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	486	20576
8	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$	448.5	20471
9	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$	440.5	22701
10	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$	405	24691
11	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$	378	26455
12	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{15/2}$	363.5	27510
13	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}$	355	28169

Na figura 5.3 mostramos o espectro de absorção para a amostra contendo 2%Yb, na região de 300 até 1700nm, onde identificamos a banda de absorção ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} . Esta banda está centrada em 974nm, aproximadamente na mesma posição em que se encontra a banda ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} (980nm). Das figuras 5.2 e 5.3 pode-se notar que a banda ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} apresenta um coeficiente de absorção cinco vezes maior do que a banda ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} .

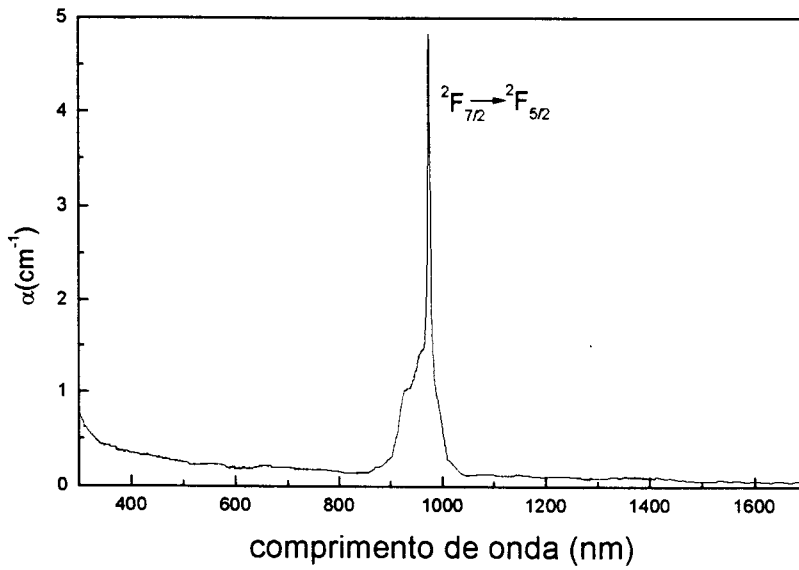


Figura 5.3 - Espectro de absorção para a amostra com 2%Yb.

Na figura 5.4 mostramos o espectro de absorção para a amostra com 2%Er-2%Yb na faixa de 700 até 1700nm. Na faixa de 300 até 700nm não observamos mudança no espectro, quando comparada com a amostra de 2%Er.

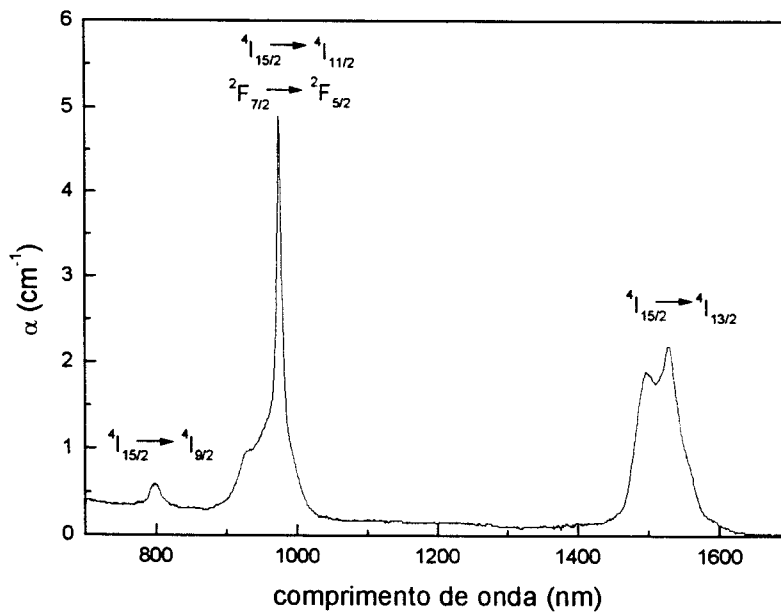


Figura 5.4 - Espectro de absorção para a amostra com 2%Er e 2%Yb, na faixa de 700 até 1700nm.

Podemos observar nas figuras 5.2 e 5.4 uma similaridade na estrutura das bandas de absorção. Para a banda de absorção localizada em torno de 980nm

verificamos um aumento significativo no coeficiente de absorção, quando colocamos o íon Yb^{+3} , comportamento atribuído à superposição das bandas de absorção $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} e da banda $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} .

Na figura 5.5 mostramos a variação das intensidades das transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (figura 5.5(a)), e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (figura 5.5(b)) do Er^{+3} em função das concentrações de Er^{+3} e Yb^{+3} .

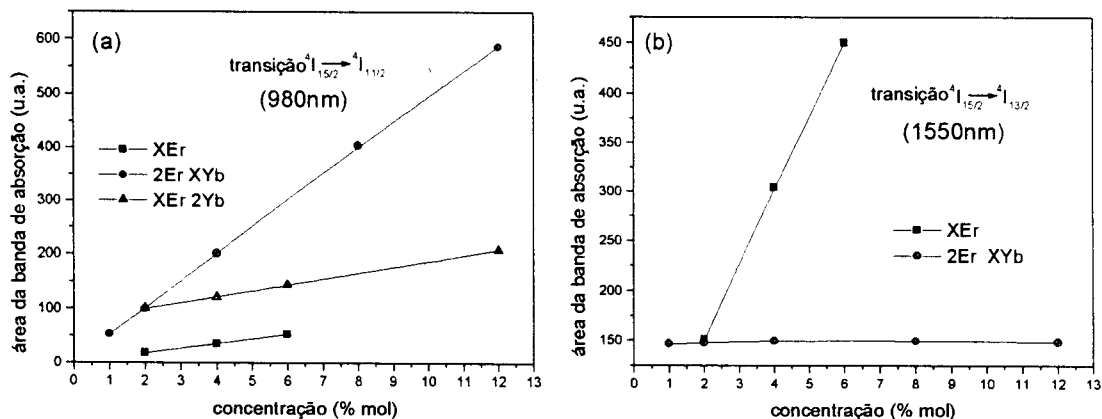


Figura 5.5 - Variação da absorção em função da concentração: (a) para a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; (b) para a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$.

Como era de se esperar, podemos observar das figuras 5.5(a) e 5.5(b) que a presença do Yb^{+3} modifica somente a banda em 980nm e que os coeficientes de absorção variam linearmente com o aumento da concentração. O coeficiente de correlação obtido para todas as curvas através do ajuste linear foi de 0.99.

5.3 - Luminescência

5.3.1 - Luminescência no visível

Na figura 5.6(a) é mostrado o espectro de luminescência na região do visível, na faixa espectral de 500 até 715nm para uma amostra com 2%Er-2%Yb, à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em

488nm. Na figura 5.6(b) mostramos os níveis do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com suas principais emissões na região do visível. Veremos mais adiante que o íon Yb^{+3} é um fator muito importante nestas emissões.

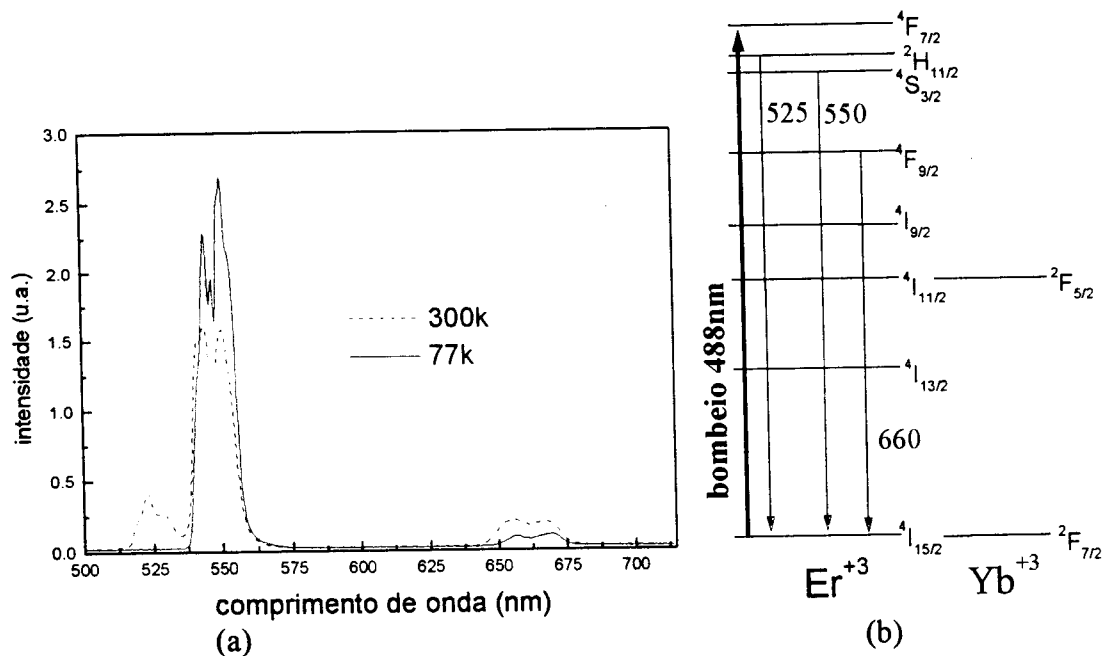


Figura 5.6 - (a) Espectro de luminescência para a amostra com 2%Er-2%Yb, na faixa espectral de 500 a 715nm à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, com excitação em 488nm, (b) níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} .

A transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525nm) não é observada à temperatura de nitrogênio líquido. O comportamento desta transição é devido ao processo de termalização⁵⁸ entre os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ cuja diferença de energia é aproximadamente 600cm^{-1} . Na temperatura ambiente, o nível ${}^2H_{11/2}$ está populado termicamente, observando assim esta emissão; para baixas temperaturas, a população deste nível tende a zero, então a emissão ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ desaparece. Através da distribuição de Maxwell-Boltzman podemos escrever a razão entre as populações dos níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ em função da temperatura. Como resultado, temos que esta razão

foi de 5.6×10^{-2} para temperatura ambiente e 1×10^{-5} para a temperatura de nitrogênio líquido.

Na figura 5.7(a) mostramos a variação da intensidade da luminescência integrada à temperatura ambiente pela concentração para as transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660nm) das amostras 2%Er-X%Yb, com bombeio em 488nm. O diagrama dos níveis de energia para o Er^{+3} e Yb^{+3} esta mostrado na figura 5.7(b) com uma possível existência de um processo de relaxação cruzada (RC), envolvendo os íons Er^{+3} e Yb^{+3} .

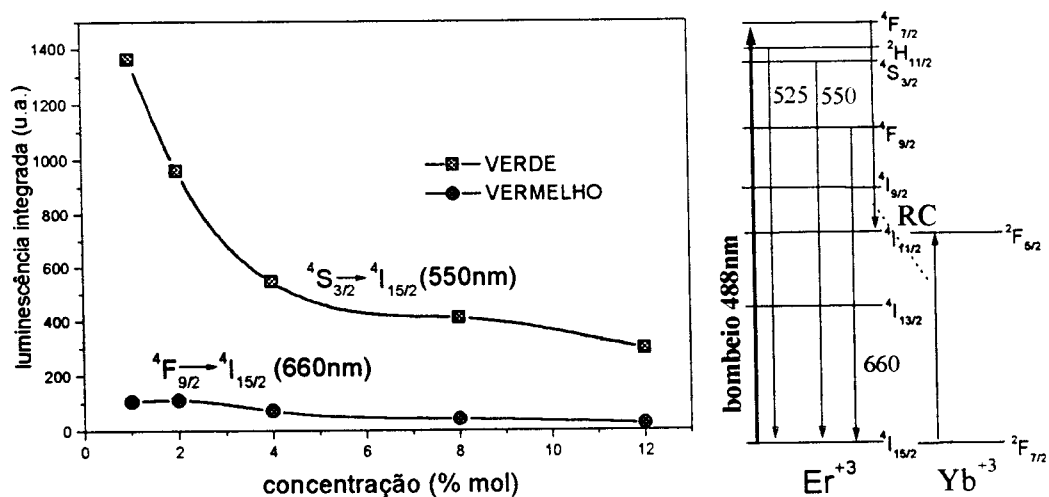


Figura 5.7 - (a) Variação da intensidade integrada da luminescência à temperatura ambiente, em função da concentração para as amostras 2%Er-X%Yb; (b) diagrama dos níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} .

Podemos observar que a intensidade do sinal diminui conforme aumentamos a concentração de Yb^{+3} . Isto pode ser explicado da seguinte maneira: depois da excitação do Er^{+3} , com comprimento de onda de 488nm (nível ${}^4F_{7/2}$), processos de relaxação e emissão radiativa podem ocorrer, observando, assim, as emissões em 525, 550 e 660nm. Outro possível processo é a transferência de energia por relaxação cruzada, que pode ocorrer entre o Er^{+3} e o Yb^{+3} . Neste processo, um íon Er^{+3} relaxa para o nível ${}^4I_{11/2}$ enquanto que o íon Yb^{+3} (inicialmente no estado fundamental) é

promovido para o estado excitado $^2F_{5/2}$, conforme mostra a figura 5.7(b). Para concentrações acima de 4% mol de Yb^{+3} este processo torna-se predominante, devido à alta absorção da banda do Yb^{+3} em 980nm.

5.3.2 - Luminescência no infravermelho próximo

Na figura 5.8(a) mostramos o espectro de luminescência no infravermelho próximo com bombeio em 488nm, para a amostra contendo 2%Er-2%Yb, na faixa de 800 a 1700nm, nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. A figura 5.8(b) mostra os níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com suas emissões no infravermelho próximo.

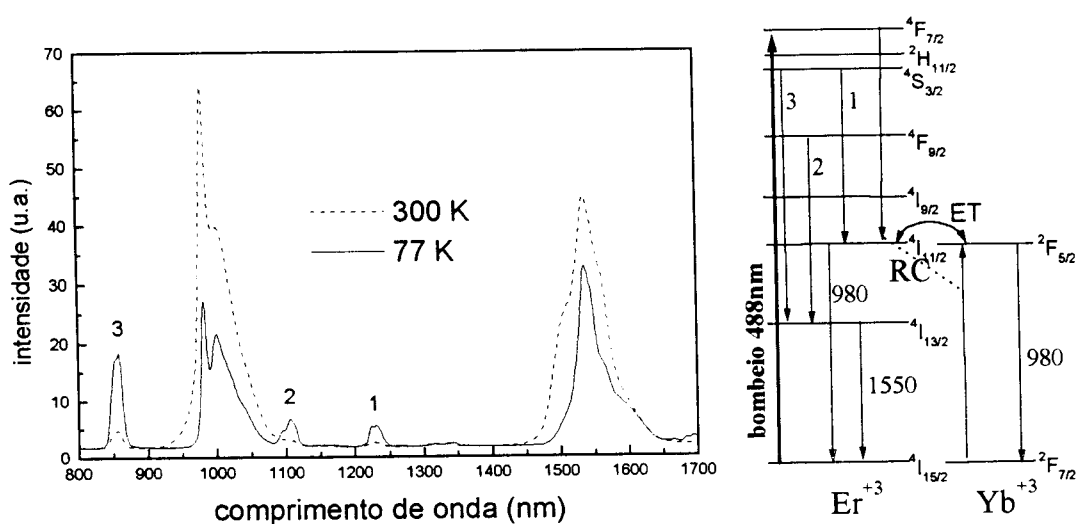


Figura 5.8 - (a) Espectro de luminescência no infravermelho próximo, na faixa de 800 a 1700nm para a amostra contendo 2Er-2Yb, na temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (b) níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} com suas emissões no infravermelho próximo.

No espectro obtido à temperatura de nitrogênio líquido verificamos a presença de cinco bandas de emissão. Deste total, três bandas (indicadas pelos números 1, 2 e 3 na figura 5.8(a)) tem sua intensidade fortemente reduzida no espectro na temperatura ambiente. Em vista disso, as bandas 1, 2 e 3 foram identificadas como transições que não vão para o estado fundamental (chamadas

transições indiretas) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (852nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1250nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1100nm)⁴⁸. As outras duas foram identificadas como transições para o nível fundamental (chamadas transições diretas) $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1550nm) e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (ambas em 980nm).

Nas figuras 5.9 e 5.10 mostramos a variação da intensidade de luminescência em função da concentração, à temperatura ambiente, para as transições em 980 e 1550nm, respectivamente.

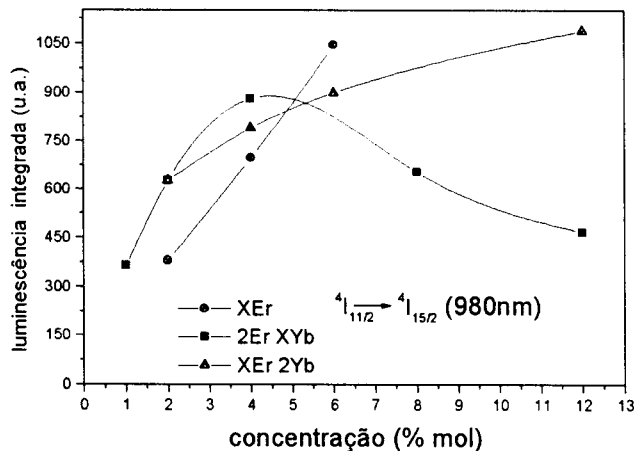


Figura 5.9 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente, em função da concentração para a transição em 980nm.

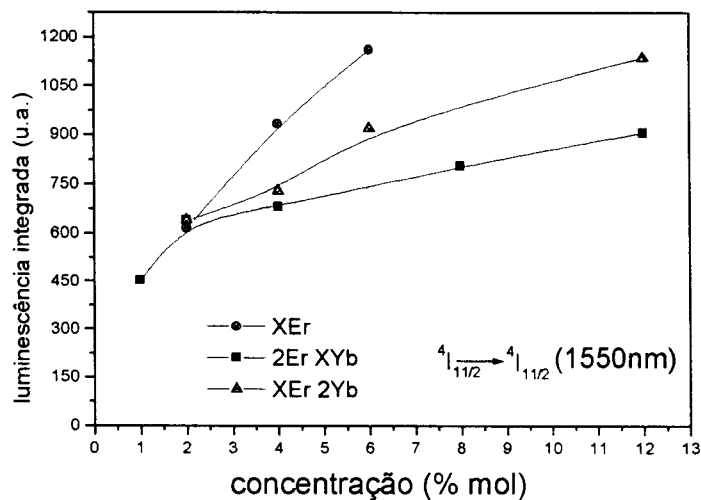


Figura 5.10 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente, em função da concentração para a transição em 1550nm.

Das figuras 5.9 e 5.10 observa-se que o comportamento das intensidades das emissões no infravermelho próximo depende da presença de Yb^{+3} . Dessa forma, nós temos que considerar o processo de transferência de energia $\text{Er}^{+3} \rightarrow \text{Yb}^{+3}$, que pode ser responsável pela redução na intensidade da emissão da transição em 1550nm e 980nm. Além disso, a reabsorção da emissão em 980nm pelo Yb^{+3} é fortemente provável, causando uma supressão de luminescência para este comprimento de onda. Estas suposições são plausíveis devido aos níveis envolvidos possuírem aproximadamente as mesmas energias, e a relação dos tempos de vida dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^2F_{5/2}$ ser favorável a este processo, conforme veremos mais adiante.

Uma forma mais direta de verificar a transferência de energia Er-Yb é observar o comportamento da emissão em 1550nm, com bombeio ressonante na transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{+3} . Neste sentido, a figura 5.11(a) mostra o espectro de luminescência no infravermelho próximo, na faixa de 1400 a 1700nm na temperatura ambiente, com bombeio em 980nm, para as amostras contendo 2%Er e 2%Er-2%Yb. Na figura 5.11(b) mostramos os níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} com sua emissão em 1550nm. A presença do Yb^{+3} faz com que apareça processo de transferência de energia (ET) que popula o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{+3} .

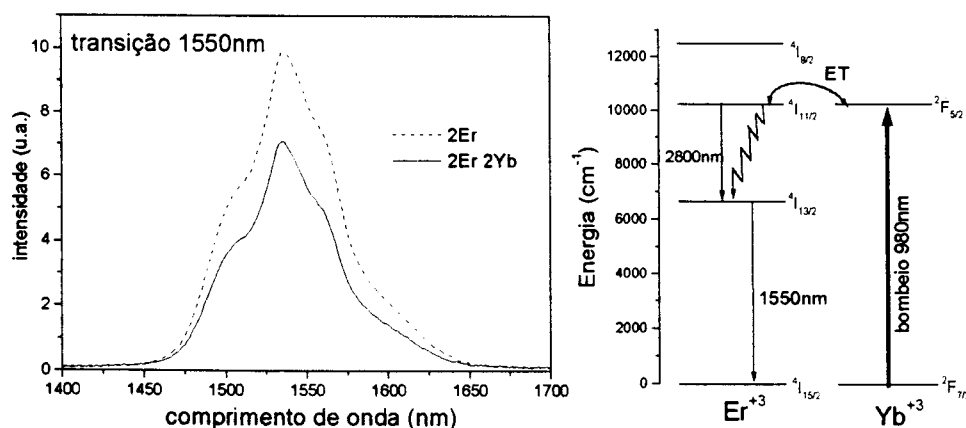


Figura 5.11 - (a) Espectro de luminescência no infravermelho próximo, na faixa de 1400 a 1700nm para as amostras 2%Er e 2%Er-2%Yb, na temperatura ambiente; (b) níveis de energias do Er^{+3} com sua emissão em 1550nm.

Para as amostras dopadas só com Er^{+3} , o bombeio em 980nm provoca a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} . A partir daí, pode ocorrer relaxação radiativa (emissão em 2800nm) e não radiativa para o nível $^4\text{I}_{13/2}$. A recombinação radiativa $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ resulta na emissão em 1550nm. No caso das amostras com $\text{Er}^{+3}\text{-Yb}^{+3}$, o principal canal de absorção é o Yb^{+3} para um bombeio em 980nm. Depois de um processo de transferência ET, um íon Er é excitado para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ e deste nível o íon relaxa radiativamente (emissão 2800nm) ou não radiativamente para o nível $^4\text{I}_{13/2}$, ocorrendo depois, então, a emissão radiativa $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm).

Na figura 5.12, mostramos a variação da intensidade da emissão em 1550nm, em função da concentração para as famílias de amostras com X%Er e 2%Er-X%Yb.

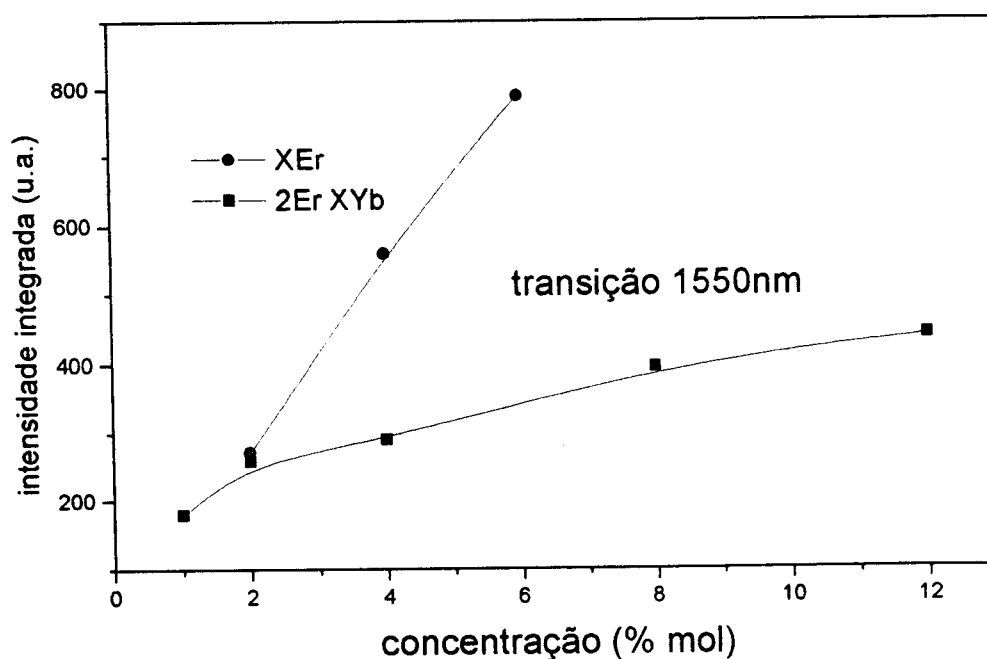


Figura 5.12 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente, pela concentração para a transição em 1550nm.

Podemos observar da figura 5.12 um comportamento semelhante, quando o bombeio foi em 488nm (figura 5.10); contudo, os mecanismos que geram esta

emissão são totalmente diferentes. O que está acontecendo, agora, é que o processo de conversão ascendente de luz é muito eficiente para as amostras codopadas com $\text{Er}^{+3}\text{-Yb}^{+3}$, fazendo com que a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm) apresente uma taxa de crescimento (em função da concentração) menor no conjunto de amostras 2Er-XYb do que o conjunto XEr. Maiores detalhes olhar figuras 5.21 e 5.22.

5.3.3 - Luminescência no infravermelho médio

Na figura 5.13(a), mostramos o espectro de luminescência no infravermelho médio à temperatura ambiente, para as amostras com 2Er e 2Er-1Yb, na região de 2400 a 3100nm. A emissão centrada em 2800nm é atribuída à transição indireta ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{+3} . Na figura 5.13(b), mostramos os níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com sua emissão no infravermelho médio em 2800nm, utilizando o bombeio em 980nm.

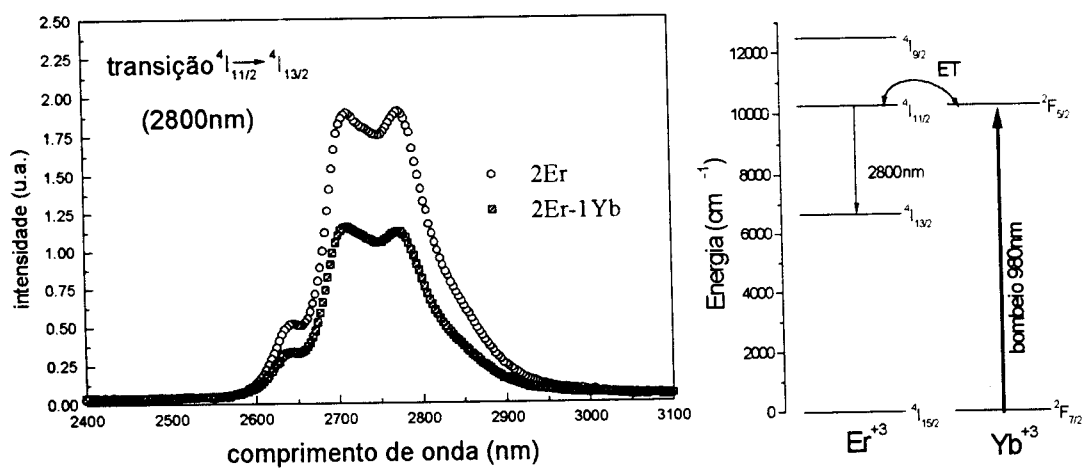


Figura 5.13 - (a) Espectro de luminescência no infravermelho médio (2800nm) na faixa de 2400 a 3100nm para as amostras 2%Er e 2%Er-1%Yb, na temperatura ambiente; (b) níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} com sua emissão no infravermelho médio (2800nm), utilizando o bombeio em 980nm.

Para as amostras dopadas só com Er^{+3} , o bombeio em 980nm promove a transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$. A recombinação radiativa ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ resulta na emissão em

2800nm. No caso das amostras com Er^{+3} - Yb^{+3} , o canal principal de absorção é o Yb^{+3} . Depois de um processo de transferência ET, um íon Er é excitado para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ e depois emite em 2800nm. Na figura 5.14, mostramos a intensidade da emissão em 2800nm, na temperatura ambiente, em função da concentração.

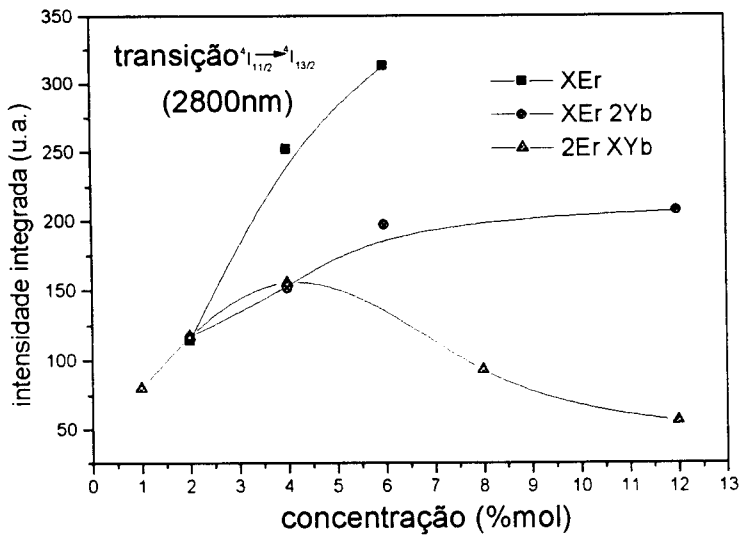


Figura 5.14 - Variação da intensidade de luminescência integrada à temperatura ambiente pela concentração para a transição em 2800nm.

Podemos observar da figura 5.14 que as amostras contendo só Er^{+3} apresentam as maiores intensidades, enquanto que as amostras codopadas com Er^{+3} - Yb^{+3} apresentam uma supressão de luminescência em torno de 4%mol. Neste caso a presença do Yb^{+3} prejudica a emissão em 2800nm, devido ao fato de que o processo de conversão ascendente de luz é muito eficiente nestas amostras. Por outro lado, as amostras dopadas só com Er^{+3} apresentam baixa eficiência no processo de conversão ascendente de luz, como poderemos observar mais adiante (figuras 5.21 e 5.22).

5.4 - Tempo de vida

Na figura 5.15, mostramos a intensidade da luminescência da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{+3} em função do tempo para a amostra 2Er-12Yb na temperatura

ambiente e o ajuste por uma função exponencial através do qual é determinado o tempo de decaimento.

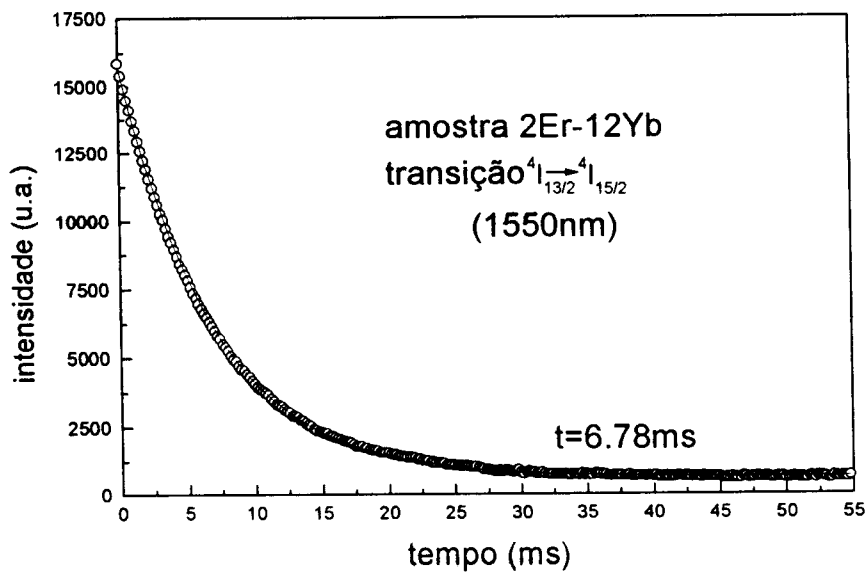


Figura 5.15 - Tempo de vida para a amostra com 2Er-12Yb à temperatura ambiente, com excitação em 488nm.

Nas figuras 5.16 e 5.17, mostramos os tempos de decaimento para as transições na região do infravermelho ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm) e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm), respectivamente, para os vidros contendo Er^{+3} e $\text{Er}^{+3}\text{-Yb}^{+3}$.

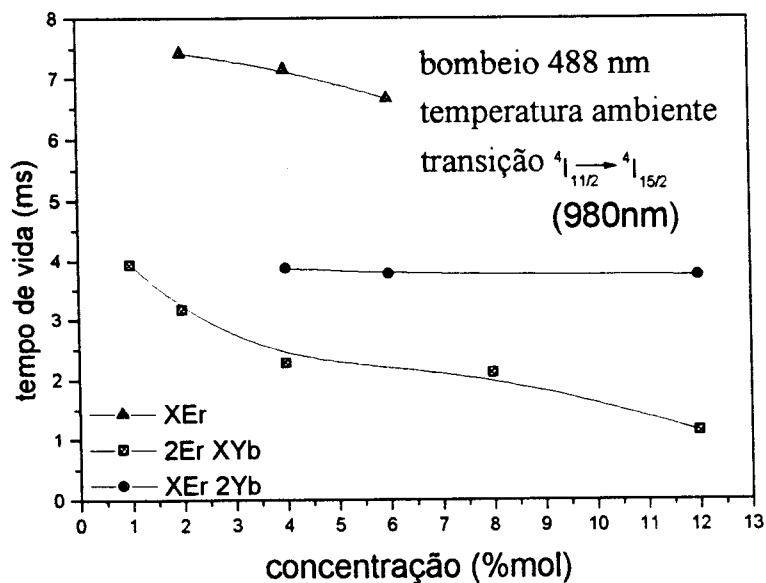


Figura 5.16 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm) na temperatura ambiente.

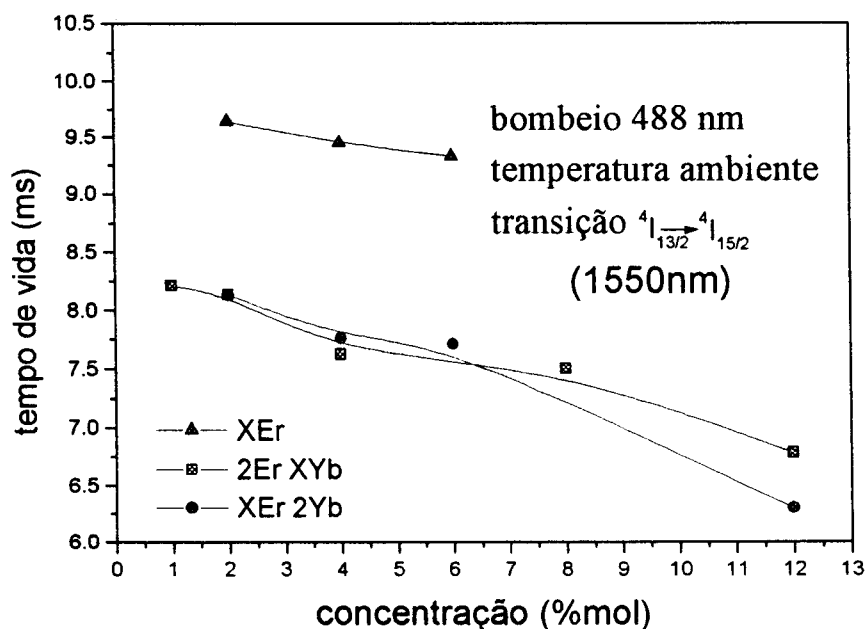


Figura 5.17 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm), na temperatura ambiente.

Observamos que a presença do íon Yb^{+3} reduz o tempo de vida da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em 980nm. Isto ocorre devido a um processo de transferência ressonante de energia entre o Er^{+3} e o Yb^{+3} .

Para justificarmos que esta diminuição é devida à transferência de energia entre o íon Er^{+3} e o íon Yb^{+3} , podemos comparar os tempos de vida das seguintes amostras: 4%Er e 4%Er-2%Yb, que são 7.15 e 3.89ms, respectivamente. Observamos que o tempo de vida diminui por um fator de aproximadamente dois, indicando, assim, que esta redução seja devido a um processo de transferência de energia ressonante entre os íons, pois o tempo de vida para a amostra com 2%Yb é de 1.72ms.

Na transição em 1550nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) o tempo de decaimento diminui devido a algum processo de transferência de energia não ressonante entre o Er^{+3} e o Yb^{+3} ou por migração entre os íons de Er^{+3} . Isto pode ser observado quando

comparamos os tempos de vida, das seguintes amostras: 4%Er e 4%Er-2%Yb, que são 9.45 e 7.77ms, respectivamente. Observamos que o tempo de vida diminui quase 20%, indicando, assim, que o tempo de vida é reduzido devido ao processo de transferência de energia não ressonante entre os íons. O tempo de vida desta transição quase não é afetado por migração entre os íons Er^{+3} , pois o tempo de vida da amostra 6%Er é de 9.33ms.

Agora passaremos a discutir os resultados do tempo de decaimento na região do visível, em especial a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm).

Na figura 5.18, mostramos os espectros da luminescência resolvida no tempo para a amostra com 0.05Er. Com esta medida, obteremos o tempo de vida da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm). O laser de excitação foi o terceiro harmônico do laser pulsado de YAG:Nd³⁺ (355nm) com uma duração de pulso de 5ns.

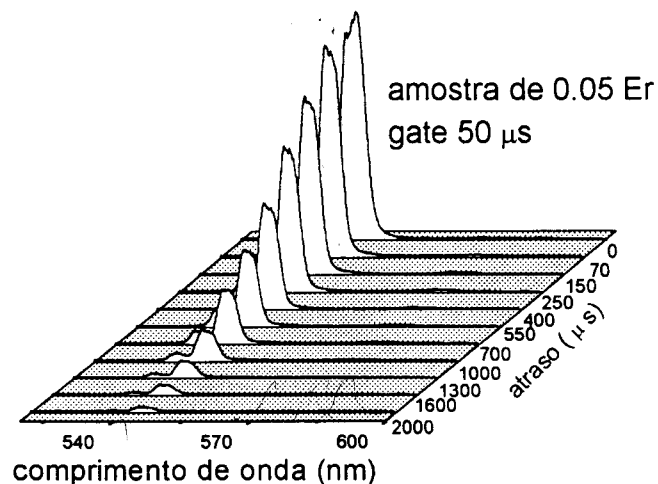


Figura 5.18 - *Espectro da luminescência resolvida no tempo, amostra 0.05Er para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm).*

Os tempos de 0, 70, 150, ..., 2000μs indicam o atraso da detecção em relação ao *trigger*. A largura da *gate* (tempo de coleta) utilizada foi de 50μs.

Para determinarmos o tempo de vida, temos que calcular a área sob a curva de luminescência em função do atraso. O ajuste é feito por uma função exponencial,

através do qual o tempo é determinado. A figura 5.19 mostra a intensidade da luminescência em função do tempo e o ajuste pela função exponencial para a amostra de 0.05Er, na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm).

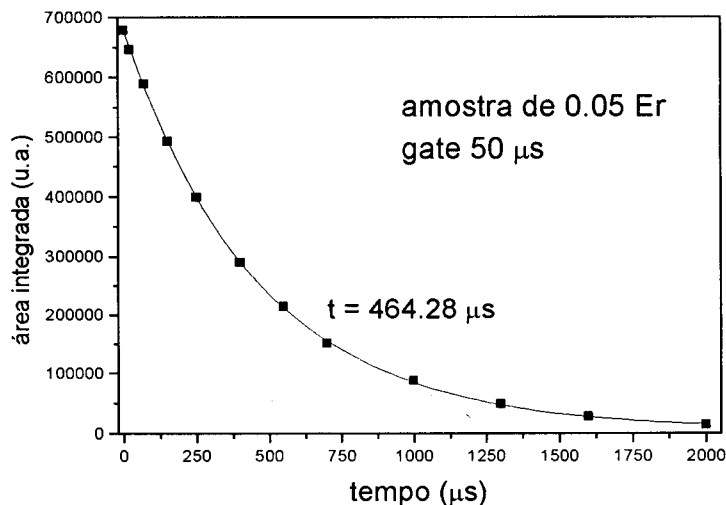


Figura 5.19 - Tempo de vida tirado da luminescência resolvida no tempo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) para a amostra de 0.05Er.

Na tabela 5.2, mostramos o tempo de vida para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) para as três famílias de vidros fluoretos estudados.

Tabela 5.2 - Tempo de vida da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{+3} , obtido a partir dos resultados da luminescência resolvida no tempo

X	XEr (μs)	XEr-2Yb (μs)	2Er-XYb (μs)
0.005	464.28		
1			118.85
2	105.5	68.24	68.24
4	36.87	37.35	66.65
6	22.85	23.6	
8			35.85
12		10.99	

5.5 - Cálculo de Judd-Ofelt

A força de oscilador obtida através do espectro de absorção é dada pela relação

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (5.1)$$

em que $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν , N é o número de íons por cm^3 , para a amostra dopada com 4%Er tem o valor de $8.31 \cdot 10^{20}$ íons/ cm^3 ; m e e são massa e carga do elétron, respectivamente, c a velocidade da luz e o fator $\int \alpha(\nu) d\nu$ é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon.

A força de oscilador obtido pela teoria de Judd-Ofelt é dada por

$$F_{\text{cal.}} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{\bar{\nu}}{(2J+1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2 \right) \quad (5.2)$$

em que n é o índice de refração, c é a velocidade da luz, m é massa do elétron, h é a constante de Planck, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , ν é a frequência da transição, J é o número quântico do nível fundamental (15/2), Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade calculados no apêndice I, U^{λ} são os elementos de matriz e $L+2S$ é o operador de dipolo magnético.

O primeiro termo da equação 5.2 corresponde à força de oscilador para dipolo elétrico e o segundo termo corresponde à força de oscilador para dipolo magnético.

Na tabela 5.3, são listados os valores das forças de oscilador experimentais e calculadas para o vidro fluoreto dopado com 4%Er, onde os valores entre parênteses são as forças de oscilador por dipolo magnético. Os valores obtidos dos parâmetros Ω_{λ} , para $\lambda=2,4,6$ são:

$$\Omega_2 = 1.93 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4 = 1.31 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6 = 1.09 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

Como era de se esperar não se observa nenhuma variação significativa nos valores dos parâmetros Ω_λ em função da concentração (apêndice I, tabela 8.3), isto porque o cálculo de Judd-Ofelt é normalizado pela concentração.

Tabela 5.3 - Força de oscilador para o vidro fluoreto dopado com 4%Er.

Transição	Força de oscilador experimental * (10^{-6})	Força de oscilador calculada * (10^{-6})
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1.87	1.05 (0.4623)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0.52	0.5
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.22	0.24
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	1.78	1.71
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	0.33	0.4
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	3.58	3.53
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	1.56	1.63
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^4F_{3/2}$	0.69	0.77
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	0.53	0.59
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	6.19	6.23
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$	1.3	1.11 (0.05535)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	0.32	0.39

Para determinarmos o erro do desvio médio quadrado, utilizaremos a seguinte equação:

$$r_{mserro} = \sqrt{\frac{\sum (F_{exp} - F_{cal})^2}{\sum F_{cal}^2}} \quad (5.3)$$

obtendo, assim, um r_{mserro} de 5.4%. Com isso podemos observar que os valores obtidos pela teoria de Judd-Ofelt estão próximos dos valores obtidos experimentalmente a partir do espectro de absorção.

A probabilidade de transição via dipolo elétrico é dada pela equação (3.86) do capítulo 3 como sendo:

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(n^2 + 1)^2}{9n} \frac{E^3}{2J + 1} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (5.4)$$

em que n é o índice de refração, E energia da transição (cm^{-1}), J número quântico do nível emissor, h constante de Planck, e carga do elétron, Ω_λ parâmetros de intensidade e U^{λ} elementos de matriz.

A probabilidade de transição via dipolo magnético não depende da matriz e pode ser calculada pela seguinte expressão

$$A_{dm} = \left(\frac{n}{n_{LF}} \right)^3 R_{dm} \quad (5.5)$$

em que $n_{LF} = 1.619$ e R_{dm} é o índice de refração e probabilidade de transição via dipolo magnético⁵⁹ do fluoreto de lantânio, respectivamente, e n é o índice de refração.

O tempo de decaimento radiativo é dado pela equação (3.90) do capítulo 3:

$$\tau = \frac{1}{A_{cal}} \quad (5.6)$$

em que A_{cal} é a probabilidade de transição do nível emissor para todos os níveis abaixo deste.

Na tabela 5.4, mostramos a probabilidade de transição, tempo de vida radiativo calculado e experimental para o vidro fluoreto dopado com 4%Er.

Tabela 5.4 - Probabilidade de transição, tempo de vida calculado e experimental

transição	$A_{cal} (\text{s}^{-1})$	tempo de vida calculado $\tau_{cal} (\text{ms})$	tempo de vida experimental $\tau_{exp} (\text{ms})$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	103.51	9.66	9.45
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	115.72	8.64	7.15
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	129.35	7.73	-
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1058.54	0.945	-
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1274.35	0.785	0.0369

A taxa de decaimento $1/\tau_{exp}$ de um estado excitado pode ser escrita como⁶⁰:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{cal}}} + W_{\text{MPR}} + W_{\text{ET}} \quad (5.7)$$

onde $1/\tau_{\text{cal}}$ é o tempo de vida calculado, W_{MPR} é a taxa não radiativa correspondente à taxa de relaxação multifônon (MPR) para o íon isolado e W_{ET} é a taxa efetiva não radiativa devido à transferência de energia (ET).

Para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, a taxa de relaxação multifônon (W_{MPR}) deve ser pequena, pois a separação entre estes níveis é de aproximadamente 6500cm^{-1} . Como a energia de fônons deste vidro está na faixa de 500cm^{-1} , seriam necessários 13 fônons para efetuar esta relaxação, o que o torna muito pouco provável este processo. A transferência de energia para esta transição é esperada ser pequena, pois o tempo de vida não muda muito em função da concentração, demonstrando um acoplamento fraco entre os íons de Er^{+3} a partir do nível ${}^4I_{13/2}$.

5.6 - Conversão ascendente de luz

Na figura 5.20 mostramos o espectro de conversão ascendente de luz na faixa de 500 a 715nm, para as amostras 2%Er-1%Yb e 2%Er-12%Yb na temperatura ambiente, utilizando o bombeio em 980nm.

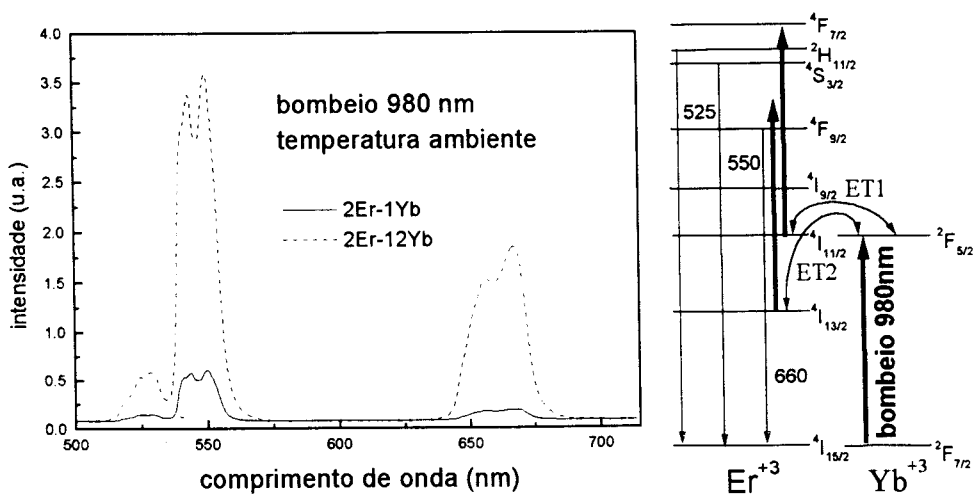


Figura 5.20 - Espectro de conversão ascendente de luz para as amostras 2%Er-1%Yb e 2%Er-12%Yb na faixa de 500 a 715nm na temperatura ambiente.

No espectro mostrado na figura 5.20 na temperatura ambiente, verificamos três bandas de emissões localizadas em 525nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 550nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 660nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

Nas figuras 5.21 e 5.22 mostramos a intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para as transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente.

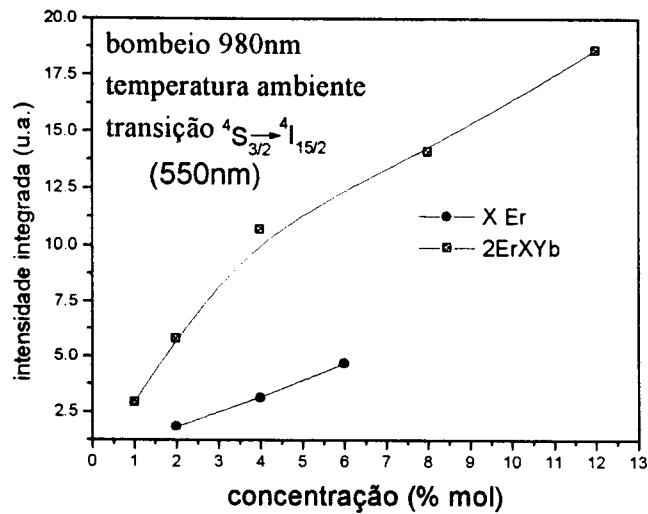


Figura 5.21 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm), na temperatura ambiente.

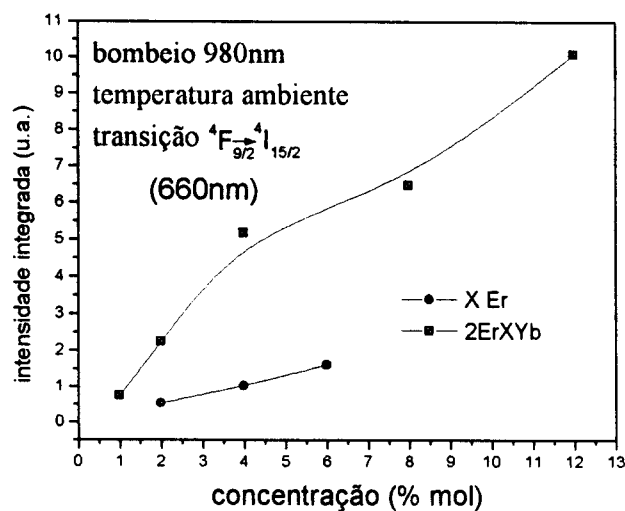


Figura 5.22 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660nm), na temperatura ambiente.

Podemos observar das figuras 5.21 e 5.22 que as melhores amostras para aplicação em conversão ascendente de luz são as amostras altamente dopadas com Yb^{+3} .

Precisamos, agora, saber quais são os possíveis processos que geram a conversão ascendente de luz e, para isso, foram feitas medidas de conversão ascendente de luz, em função da potência de bombeio.

A intensidade da conversão ascendente de luz obedece a uma relação com a potência de bombeio dada por $I \propto P^n$ onde I é a intensidade do sinal, P é a potência de bombeio e n é a razão entre o número de fótons de infravermelho absorvidos e o número de fótons emitidos do visível. Na tabela 5.5 mostramos o resultado da razão entre o número de fótons de infravermelho absorvidos e o número de fótons emitidos do visível para as amostras $2\text{Er-X}\text{Yb}$.

Tabela 5.5 - Slope da intensidade da conversão ascendente de luz em função da potência de bombeio.

$2\% \text{Er-X}\% \text{Yb}$	n (550nm)	n (660nm)
X=1	1.9	2
X=2	1.9	2
X=4	2	2
X=8	1.8	1.9
X=12	1.8	1.9

Podemos observar da tabela 5.5 que tanto para o verde como para o vermelho obtemos uma dependência de $n=2$. A partir destes resultados, podemos, então, identificar os processos de conversão ascendente de luz. Na figura 5.23 mostramos os níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com os possíveis processos que podem gerar a conversão ascendente de luz.

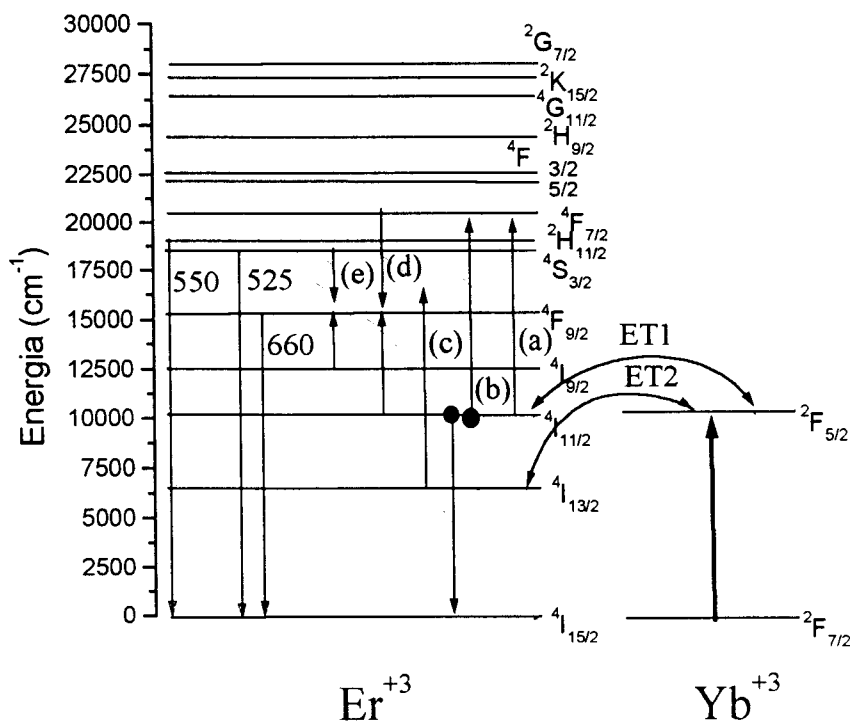


Figura 5.23 - Principais mecanismos que geram a conversão ascendente de luz.

Os processos de conversão ascendente de luz que geram a emissão no verde (525 e 550nm) são mostrados na figura 5.23 e representados por (a) e (b). Estes dois processos tem uma dependência de $n=2$. No processo (a) um íon Er^{+3} é excitado para o nível $4F_{7/2}$ por meio de dois processos de absorção do estado excitado (ESA) para as amostras dopadas só com Er^{+3} ou por dois processos sucessivos de transferência de energia (ET1) para as amostras co-dopadas. Deste nível ($4F_{7/2}$), o íon pode decair não radiativamente para os níveis $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$, a partir dos quais resultará emissão radiativa em 525 e 550nm, respectivamente. No processo (b) dois íons inicialmente no estado excitado $4I_{11/2}$, interagem entre si, de tal forma que um íon é promovido para o nível $4F_{7/2}$, enquanto o outro relaxa para o estado fundamental.

Para gerar a luz vermelha (660nm), nós temos três mecanismos possíveis (c), (d) e (e). No processo (c), para amostras só com Er^{+3} ocorre uma absorção do estado excitado, após a absorção em 980nm ($4I_{11/2}$) e subsequente decaimento radiativo ou

não radiativo para o estado excitado $^4I_{13/2}$, e, no caso das amostras co-dopadas, dois processos não ressonantes de transferência de energia (ET2) podem ocorrer para excitar o Er^{+3} no nível $^4F_{9/2}$. Nestes dois casos, o resultado é um íon Er^{+3} , excitado no nível $^4F_{9/2}$ que emite luz vermelha, ao relaxar radiativamente para o estado fundamental. No processo (d) são necessários dois íons de Er^{+3} , inicialmente nos estados excitados $^4I_{11/2}$ e $^4F_{7/2}$. Os dois íons interagem e são promovidos para o estado excitado $^4F_{9/2}$, emitindo luz vermelha. Finalmente, o processo (e) necessita de dois íons Er^{+3} ; o primeiro, no estado $^4I_{9/2}$ e o segundo, no estado $^4S_{3/2}$. Depois da interação, ambos são excitados para o nível $^4F_{9/2}$, a partir do qual ocorre a recombinação radiativa $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Descartamos os processos (d) e (e) pois eles têm uma dependência com a potência de $n=3/2$, e, em nosso experimento, só foi observada uma dependência de $n=2$.

Nos processos de conversão ascendente de luz mencionados acima, observamos que somente o processo (c), o que gera a luz vermelha (660nm), favorece a emissão em 2800nm pois depopula rapidamente o nível inferior $^4I_{13/2}$, isto para o caso de amostras só com Er^{+3} . Nos outros processos de conversão ascendente de luz observamos que ele depopula o nível superior $^4I_{11/2}$ da emissão em 2800nm, prejudicando, assim, esta emissão e aumentando a conversão ascendente de luz. Com este fato, excluimos as amostras co-dopadas como candidatas para emissão laser no infravermelho médio (2800nm) e as amostras só com Er^{+3} para aplicações em conversão ascendente de luz.

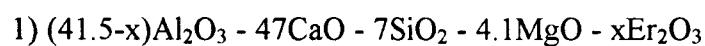
Capítulo 6:

Vidros Óxidos à Base de Aluminato de Cálcio

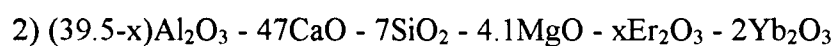
6.1 - Introdução

Neste capítulo analisamos o comportamento dos íons terras raras Er^{+3} e Yb^{+3} , quando incorporados em vidros aluminato de cálcio, observando a influência do íon Yb^{+3} nas transições do íon Er^{+3} .

Para a realização desta parte do trabalho, foi feita a caracterização de diversos vidros através de medidas de absorção, luminescência, tempo de decaimento radiativo, cálculo de Judd-Ofelt e conversão ascendente de luz. Foram estudadas três famílias de amostras com as seguintes composições de porcentagem em massa.



com $x = 0.5, 1, 2$ e 5



com $x = 0.5, 1, 2, 3$ e 4



com $x = 2, 3, 4$ e 6

6.2 - Absorção

As posições das bandas de absorção para os íons Er^{+3} , em vidros aluminato de cálcio, foram determinadas através dos espectros de absorção, mostrados nas figuras

6.1 e 6.2. De acordo com o espectro de absorção do Er^{+3} em LaF_3 ⁴³ identificamos as posições das bandas de absorção que são mostradas na tabela 6.1.

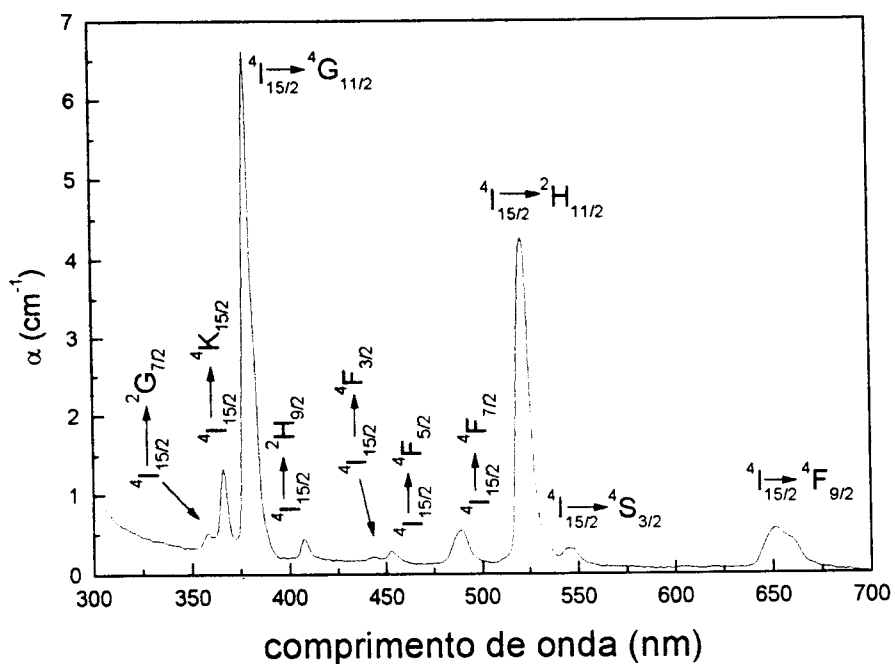


Figura 6.1 - Espectro de absorção para a amostra 2%Er, à temperatura ambiente, na faixa de 300 a 700nm.

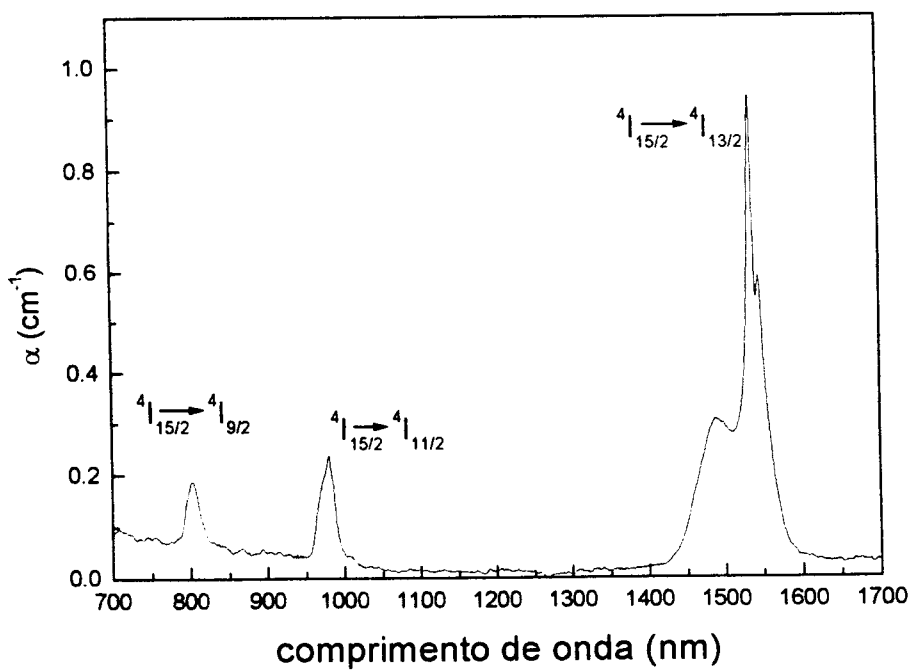


Figura 6.2 - Espectro de absorção para a amostra 2%Er, à temperatura ambiente, na faixa de 700 a 1700nm.

Tabela 6.1 - Bandas de absorção do íon Er^{+3} em vidros aluminato de cálcio

	Transição	Comp. de Onda (nm)	Energia (cm^{-1})
1	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1550	6451
2	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	980	10200
3	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	12500
4	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	650	15385
5	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544.2	18376
6	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	521	19194
7	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	488	20492
8	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	451.5	22148
9	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	440.5	22715
10	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	406.5	24600
11	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	378	26455
12	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$	365.5	27360
13	${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	356	28090

Na figura 6.3, mostramos o espectro de absorção para a amostra com 2%Er-2%Yb, na faixa de 700 até 1700nm. Na faixa de 300 até 700nm, não observamos mudança no espectro, quando comparada com a amostra de 2%Er.

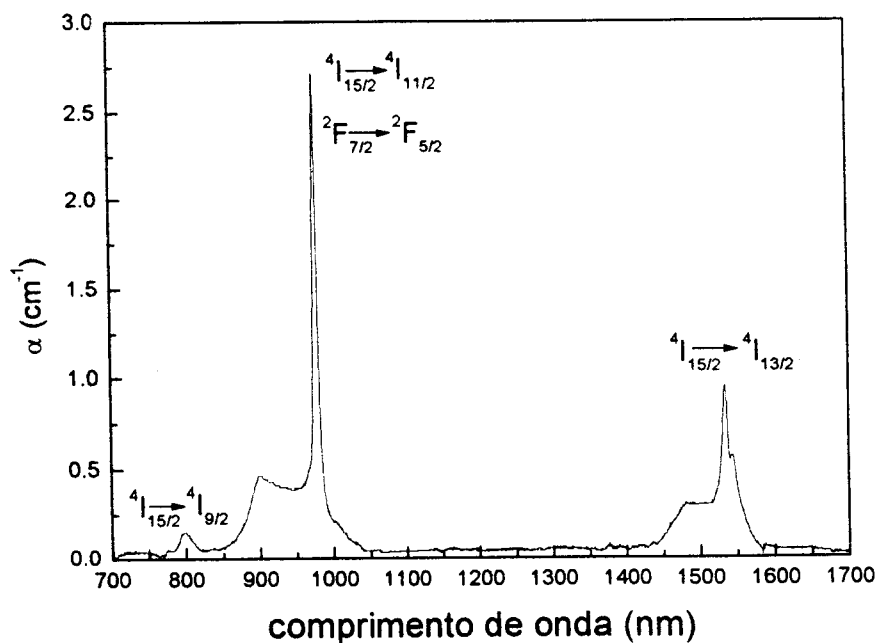


Figura 6.3 - Espectro de absorção para a amostra 2%Er-2%Yb, à temperatura ambiente, na faixa de 700 a 1700nm.

Podemos observar nas figuras 6.2 e 6.3 uma similaridade na estrutura das bandas de absorções, exceto para a banda de absorção localizada em torno de 980nm. Verificamos um aumento significativo no coeficiente de absorção, quando colocamos o íon Yb^{+3} , comportamento atribuído à superposição das bandas de absorção ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} e da banda ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} . Para o vidro aluminato de cálcio, observamos que a banda ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} tem um coeficiente de absorção dez vezes maior que a banda ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} .

Na figura 6.4 mostramos a variação do coeficiente de absorção das transições ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (980nm) e ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (1550nm) do Er^{+3} , em função das concentrações de Er^{+3} e Yb^{+3} .

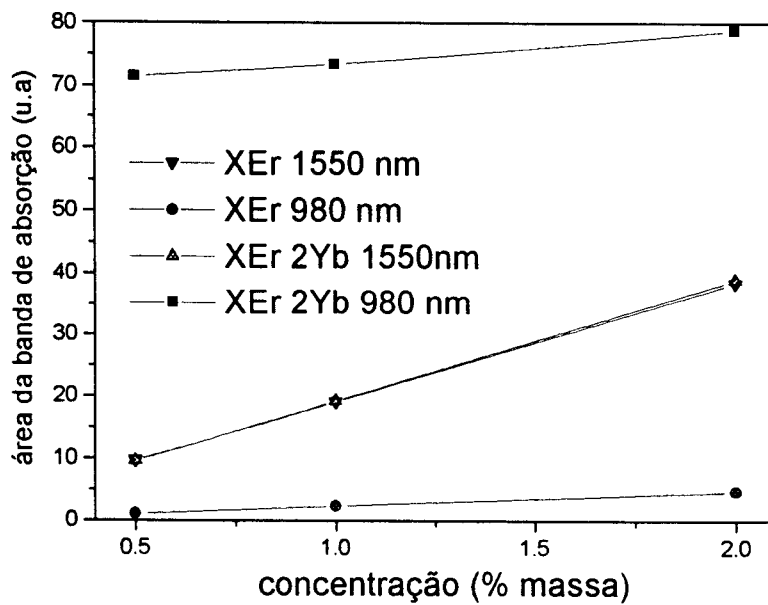


Figura 6.4 - Variação da absorção em função da concentração nos comprimentos de onda de 1550 e 980nm.

Como era de se esperar da figura 6.4, podemos observar que a presença do Yb^{+3} modifica somente a banda em 980nm e que os coeficientes de absorção variam linearmente com o aumento da concentração. O coeficiente de correlação obtido através do ajuste linear foi de 0.99.

6.3 - Luminescência

6.3.1 - Luminescência no visível

Na figura 6.5(a), é mostrado o espectro de luminescência na região do visível, na faixa espectral de 500 a 740nm para o vidro 2%Er-2%Yb, nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. Foi utilizado como fonte de excitação a linha 488nm do laser de argônio. As três bandas de emissão observadas foram identificadas como transições para o estado fundamental: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660nm), respectivamente. Na figura 6.5(b) mostramos os níveis do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com suas principais emissões na região do visível. Veremos mais adiante que o íon Yb^{+3} é um fator muito importante nestas emissões.

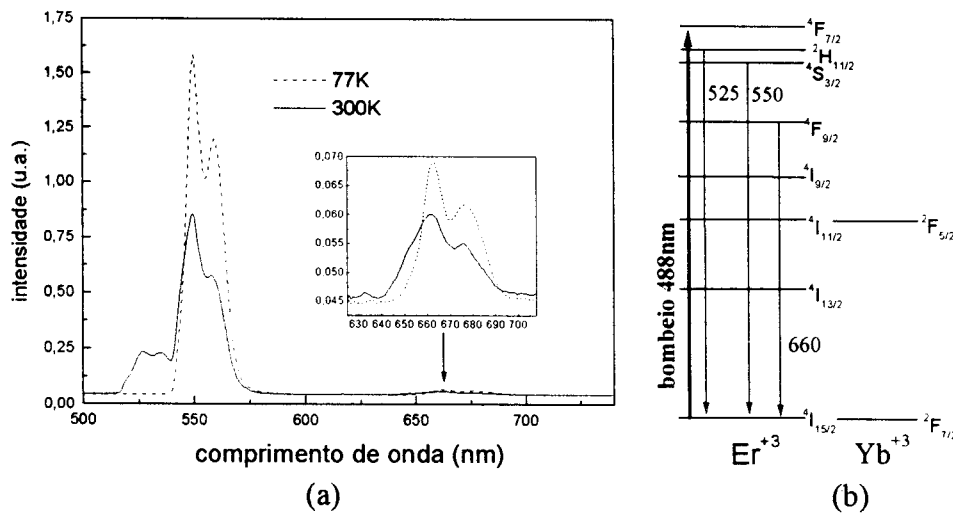


Figura 6.5 - (a) Espectro de luminescência no visível, amostra 2%Er-2%Yb na faixa espectral de 500 a 740nm, à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido; (b) níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com suas principais emissões na região do visível.

À temperatura de nitrogênio líquido, não observamos a transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525nm) que aparece à temperatura ambiente. O comportamento desta transição é devido ao processo de termalização⁵⁸ entre os níveis ${}^2H_{11/2}$ e o ${}^4S_{3/2}$ cuja diferença de energia é aproximadamente 800cm^{-1} . Na temperatura ambiente, o nível ${}^2H_{11/2}$ está

populado termicamente e sua emissão é observada. Para baixa temperatura, a população deste nível tende a zero, e consequentemente a emissão $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ desaparece.

Nas figuras 6.6(a) e 6.7, mostramos a variação da intensidade da luminescência integrada em função da concentração para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660nm), respectivamente. O diagrama dos níveis de energia para o Er^{+3} e Yb^{+3} esta mostrado na figura 6.6(b) com um possível processo de relaxação cruzada (RC), envolvendo os íons Er^{+3} e Yb^{+3} .

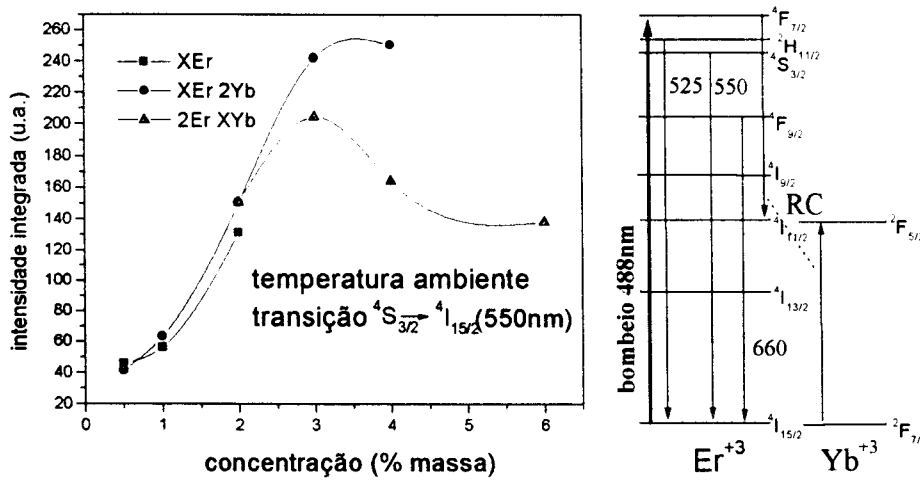


Figura 6.6 - (a) Variação da intensidade integrada da luminescência em função da concentração para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, (b) níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} .

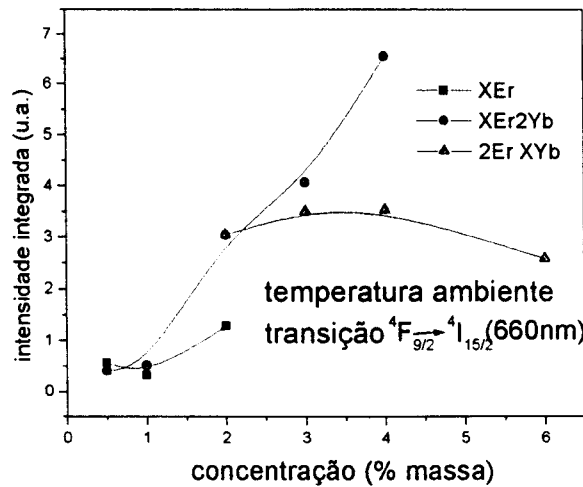


Figura 6.7 - Variação da intensidade integrada da luminescência em função da concentração para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Podemos observar da figura 6.6(a) que, para as amostras com 2%Er-X%Yb, a intensidade da emissão ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ diminui (após 3%Yb⁺³), conforme aumentamos a concentração de Yb⁺³. Podemos explicar da seguinte maneira: depois da excitação do Er⁺³ no comprimento de onda de 488nm (nível ${}^4F_{7/2}$), processos de relaxação não radiativa e emissão radiativa podem ocorrer, observando, assim, as emissões em 525, 550 e 660nm. O decréscimo da intensidade na transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm) para as amostras 2%Er-X%Yb é devido a um processo de transferência de energia por relaxação cruzada, que ocorre entre o Er⁺³ e o Yb⁺³. Neste processo, um íon Er⁺³ relaxa para o nível ${}^4I_{11/2}$ enquanto o íon Yb⁺³ (inicialmente no estado fundamental) é promovido para o estado excitado ${}^4F_{5/2}$, conforme mostra a figura 6.6(b). Para concentrações acima de 3%Yb⁺³, este processo começa a se tornar predominante, fazendo que ocorra uma supressão de luminescência, devido à alta absorção da banda do Yb⁺³ em 980nm.

6.3.2 - Luminescência no infravermelho próximo

Na figura 6.8(a), mostramos o espectro de luminescência no infravermelho próximo, para a amostra contendo 2%Er-2%Yb nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. Os espectros foram adquiridos na faixa de 800 a 1700nm, onde foi utilizado como fonte de bombeio a linha 488nm do laser de argônio. Na figura 6.8(b), são mostrados os níveis de energia do Er⁺³ e do Yb⁺³, com suas emissões no infravermelho próximo.

Nos espectros mostrados na figura 6.8(a), nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, verificamos duas bandas de emissões, identificadas como ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm) e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, ambas as transições em 980nm. A

transição em 980nm é devido principalmente ao Yb^{+3} , devido ao fato que quando temos somente Er^{+3} esta emissão é muito pequena, como podemos observar na figura 5.9. Nos vidros aluminato de cálcio não foram observadas transições indiretas, devido a que esta matriz possui alta energia de fônons em torno de 800cm^{-1} .

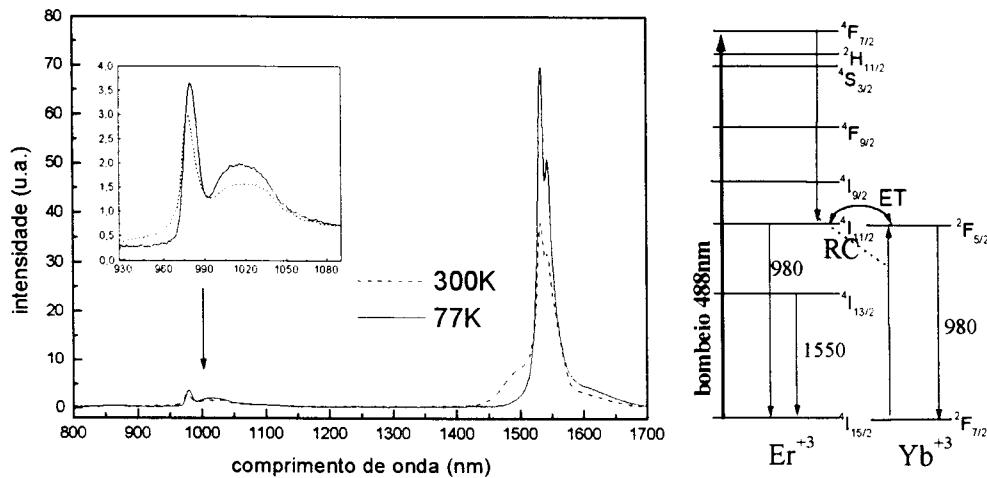


Figura 6.8 - (a) Espectro de luminescência no infravermelho próximo na faixa de 800 a 1700nm para a amostra contendo 2%Er-2%Yb nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. (b) Níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com suas emissões no infravermelho.

Nas figuras 6.9 e 6.10 mostramos a variação da intensidade da luminescência em função da concentração para as transições $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (980nm) e $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm).

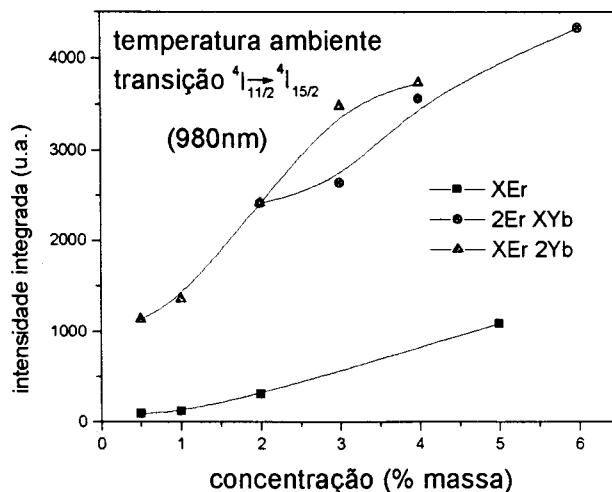


Figura 6.9 - Variação da intensidade de luminescência integrada em função da concentração para a transição em 980nm.

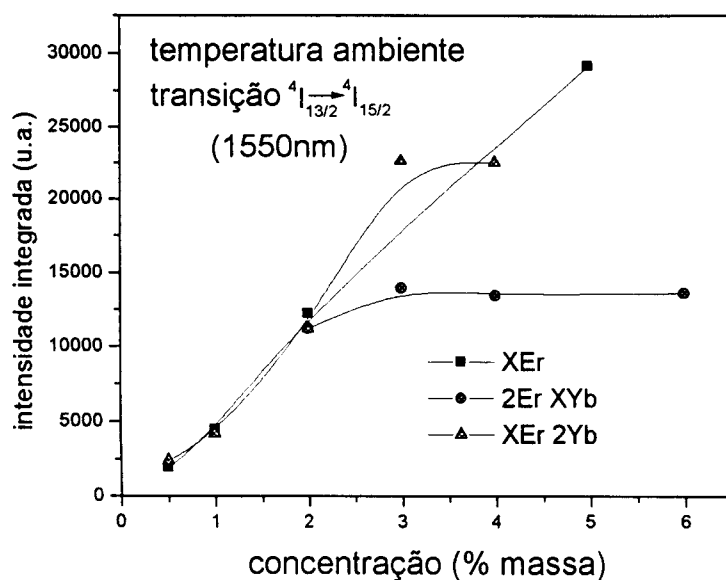


Figura 6.10 - Variação da intensidade de luminescência integrada em função da concentração para a transição em 1550nm.

No que diz respeito à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{+3} (1550nm), observa-se que a presença do Yb^{+3} não modifica a intensidade da mesma, pelo menos até concentrações de 6%Yb. A amostra que teve a maior emissão é a dopada com 5%Er. Por outro lado, a transição em 980nm é fortemente influenciada pelo Yb^{+3} . Pode-se notar da figura 6.9 que as amostras contendo 2Er-XYb apresentam as maiores intensidades, devido à existência de uma relaxação cruzada, como já foi mencionado antes (luminescência no visível). Esta relaxação popula o nível $^4I_{11/2}$ fazendo com que aumente a intensidade da luminescência para altas concentrações de Yb^{+3} .

6.3.3 - Luminescência no infravermelho médio

Na figura 6.11(a) mostramos o espectro de luminescência no infravermelho médio à temperatura ambiente, para as amostras 2Er-4Yb e 2Er-2Yb, na região de 2400 a 3200nm, utilizando o bombeio em 980nm. A emissão centrada em 2800nm é atribuída à transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Er^{+3} . Na figura 6.11(b) mostramos os níveis de energia do Yb^{+3} do Er^{+3} e indicamos a emissão em 2800nm.

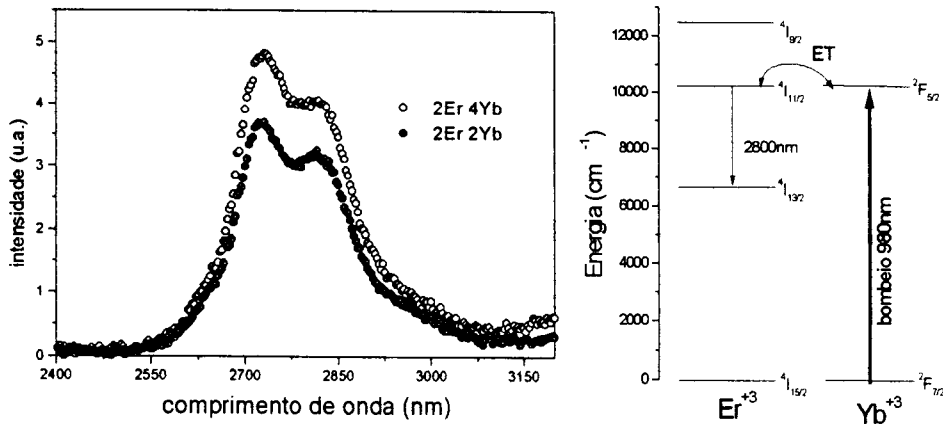


Figura 6.11 - (a) Espectro de luminescência no infravermelho médio na faixa de 2400 a 3200nm para as amostras 2%Er-4%Yb e 2%Er-2%Yb, na temperatura ambiente; (b) níveis de energia do Yb^{+3} e do Er^{+3} com sua emissão no infravermelho médio.

Para as amostras dopadas só com Er^{+3} , o bombeio em 980nm promove a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. A recombinação radiativa $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ resulta na emissão em 2800nm. No caso das amostras com $Er^{+3}-Yb^{+3}$, o canal principal de absorção é o Yb^{+3} . Depois de um processo de transferência de energia ET, um íon Er é excitado para o nível $^4I_{11/2}$ e depois emite em 2800nm. Na figura 6.12, mostramos a intensidade da emissão em 2800nm em função da concentração.

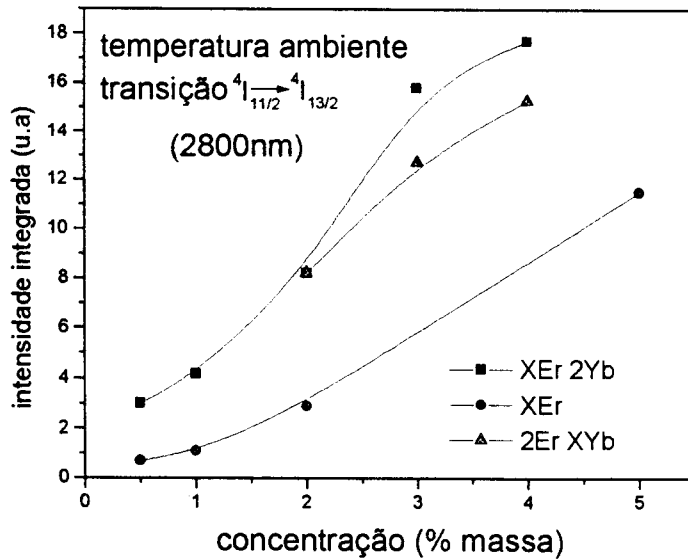


Figura 6.12 - Variação da intensidade de luminescência integrada em função da concentração para a transição em 2800nm, na temperatura ambiente.

Podemos observar da figura 6.12 que as amostras contendo XEr-2Yb apresentam as maiores intensidades. Nas medidas de luminescência na região do infravermelho médio não foi observado nenhuma supressão de luminescência, mas o comportamento da curva para as amostras dopadas com XEr-2Yb sugere que a supressão pode ocorrer, a partir de 4Er-2Yb. Para os vidros aluminato de cálcio a taxa de decaimento não radiativa é alta; isso deve-se ao fato de que sua energia de fônon é aproximadamente 800cm^{-1} , fazendo, então, com que a probabilidade de emissão radiativa em 2800nm seja muito pequena. Em função disso, a emissão em 2800nm não tinha até então sido observada em matrizes óxidas.

Observamos que para este conjunto de amostras, a amostra que apresentou a maior intensidade de sinal foi a dopada com 4Er-2Yb; portanto, ela pode ser uma boa candidata para a fabricação de meio ativo para laser nesta região.

6.4 - Tempo de vida

Na figura 6.13, mostramos a intensidade da luminescência da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm) do Er^{+3} em função do tempo, para a amostra com 1%Er na temperatura ambiente, e o ajuste por uma função exponencial através do qual é determinado o tempo de decaimento.

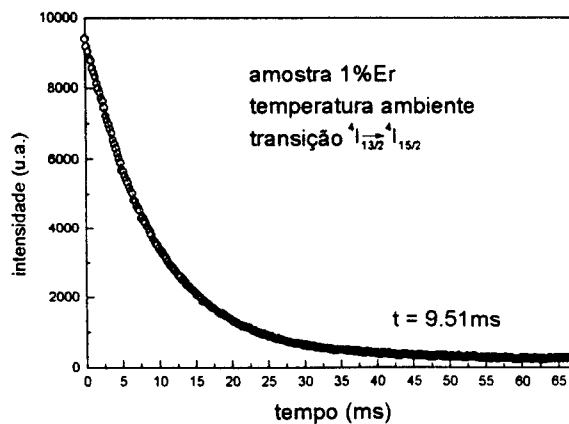


Figura 6.13 - Tempo de vida para a amostra com 1%Er na transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm) à temperatura ambiente, com excitação em 488nm .

Nas figuras 6.14 e 6.15 estão relacionados os tempos de decaimento para as transições no infravermelho ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm) e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm), respectivamente, para os vidros contendo Er^{+3} e $\text{Er}^{+3}-\text{Yb}^{+3}$.

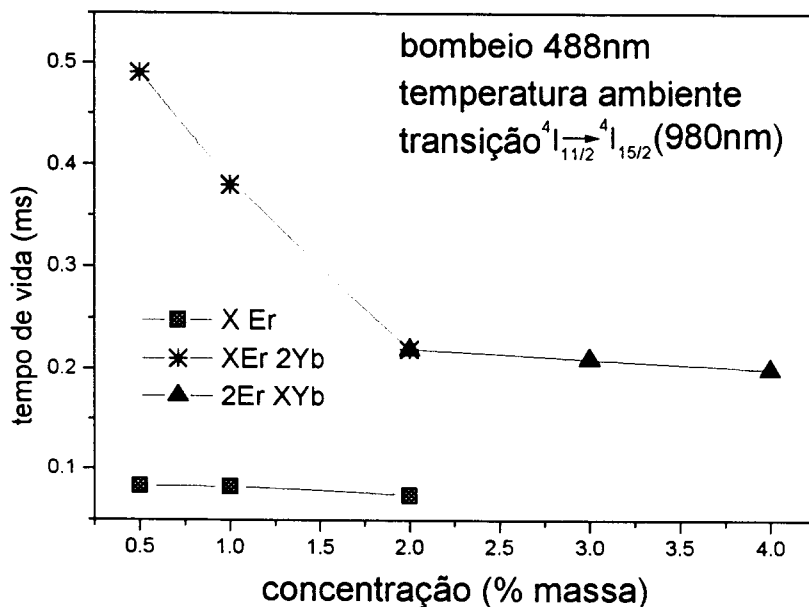


Figura 6.14 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm) na temperatura ambiente.

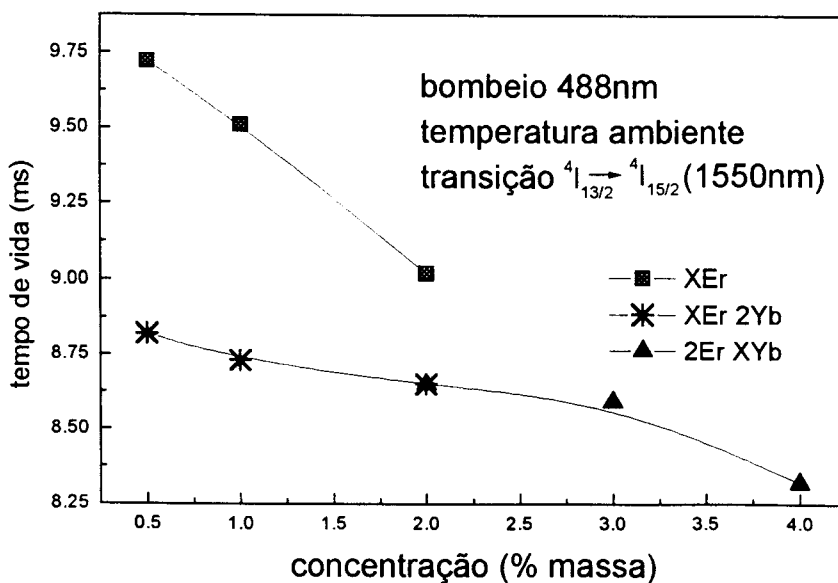


Figura 6.15 - Tempo de decaimento em função da concentração para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm) na temperatura ambiente.

Na transição em 1550nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), o tempo de decaimento diminui devido ao processo de transferência de energia não ressonante entre os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} (como já foi mostrado no cap. 5).

Na transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm) observamos um tempo de decaimento curto (da ordem de 0.08ms) para a família de amostras XEr. Já para as amostras dopadas com Er-Yb nota-se um acréscimo no tempo de vida. Este acréscimo é devido ao novo canal de população do nível ${}^4I_{11/2}$, introduzido pelo íon Yb^{+3} , via relaxação cruzada. Este íon apresenta um tempo para o nível ${}^2F_{5/2}$ de 1ms, quando medido numa amostra sem a presença do Er^{+3} .

Agora passaremos a discutir os resultados do tempo de decaimento na região do visível em especial da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm).

Na figura 6.16, mostramos os espectros da luminescência resolvida no tempo para a amostra com 2%Er. Com esta medida obteremos o tempo de vida da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm). O laser de excitação foi o terceiro harmônico do laser pulsado de YAG:Nd $^{+3}$ (355nm) com duração de pulso de 5ns.

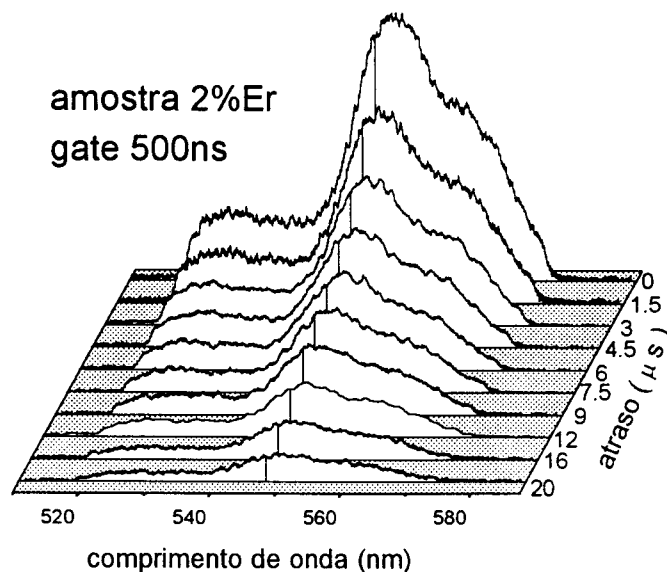


Figura 6.16 - Espectros da luminescência resolvida no tempo para a amostra 2%Er para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm).

Os tempos de 0, 1.5, 3, ..., 20 indicam o atraso do gerador da *gate* em relação ao sinal de referência (pulso do laser). A largura da *gate* utilizada foi de 500ns. A figura 6.17 mostra a intensidade da luminescência em função do tempo e o ajuste pela função exponencial para a amostra de 2%Er na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm).

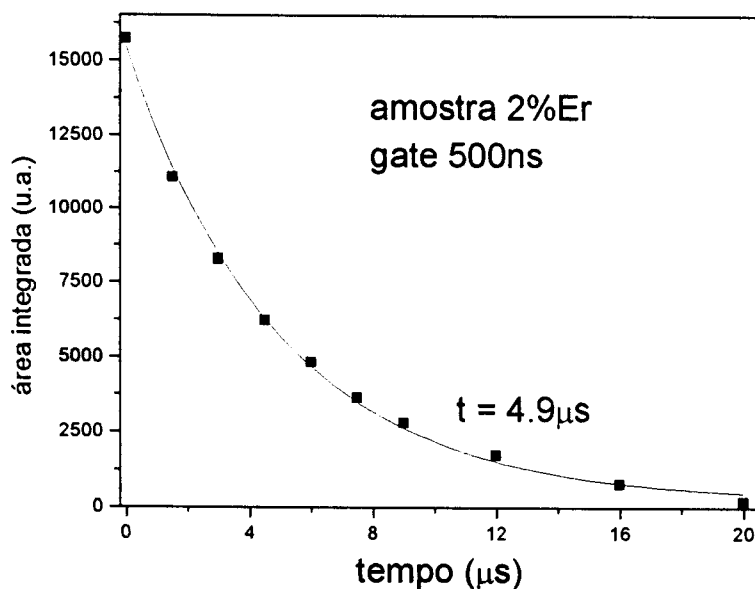


Figura 6.17 - Tempo de vida obtido a partir da luminescência resolvida no tempo para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) para a amostra de 2%Er.

Na tabela 6.2 mostramos o tempo de vida para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550nm) para a família X%Er do vidro aluminato de cálcio.

Tabela 6.2 - Tempo de vida da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} obtido a partir dos resultados da luminescência resolvida no tempo, para a família X%Er do vidro aluminato de cálcio.

X	0.5	1	2	5
tempo (μs)	6.6	6.4	4.9	3.45

6.5 - Cálculo de Judd-Ofelt

Na tabela 6.3 são listados os valores das forças de oscilador experimentais e calculadas para o vidro aluminato de cálcio dopado com 2%Er, onde os valores entre

parênteses são as forças de oscilador por dipolo magnético. Os valores obtidos dos parâmetros Ω_λ , para $\lambda=2,4,6$ são:

$$\Omega_2 = 4.2 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2, \Omega_4 = 1.14 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2, \Omega_6 = 0.389 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$$

Não se observa nenhuma variação significativa nos valores dos parâmetros Ω_λ em função da concentração, devido ao fato de que o cálculo de Judd-Ofelt é normalizado pela concentração.

Tabela 6.3 - Força de oscilador para o vidro aluminato de cálcio dopado com 2%Er.

Transição	Força de oscilador experimental * (10^{-6})	Força de oscilador calculada * (10^{-6})
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	0.826	0.52 (0.51)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0.239	0.281
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.154	0.234
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	0.998	1.26
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	0.192	0.162
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	6.216	6.89
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	0.806	0.859
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^4F_{3/2}$	0.320	0.309
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	0.368	0.279
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	12.482	12.1
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}, {}^2G_{7/2}$	1.699	1.23 (0.061)

Para determinarmos o erro do desvio médio quadrado, utilizaremos a equação (5.3) do capítulo 5. Obtendo, assim, um r_{mserro} de 6.7%, com isso, podemos observar que os valores obtidos pela teoria de Judd-Ofelt estão próximos dos valores calculados experimentalmente a partir do espectro de absorção.

Na tabela 6.4 mostramos para o vidro aluminato de cálcio dopado com 2%Er a probabilidade de transição, tempo de vida calculado e experimental.

Tabela 6.4 - Probabilidade de transição, tempo de vida calculado e experimental.

Transição	$A_{cal} (s^{-1})$	tempo de vida calculado $\tau_{cal} (ms)$	tempo de vida experimental $\tau_{exp} (ms)$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	85.86	11.65	9.02
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	973.07	1.03	-
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	603.85	1.65	0.0049

A diferença dos tempos de vida calculado e experimental para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é devido a que a taxa de relaxação multifônon é muito alta nesta matriz e a transferência de energia entre os íons é bastante provável para concentrações acima de 0.5%.

6.6 - Conversão ascendente de luz

Na figura 6.18, mostramos os espectros de conversão ascendente de luz nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, na faixa de 500 a 730nm, para a amostra com 2%Er-2%Yb, utilizando o bombeio em 980nm.

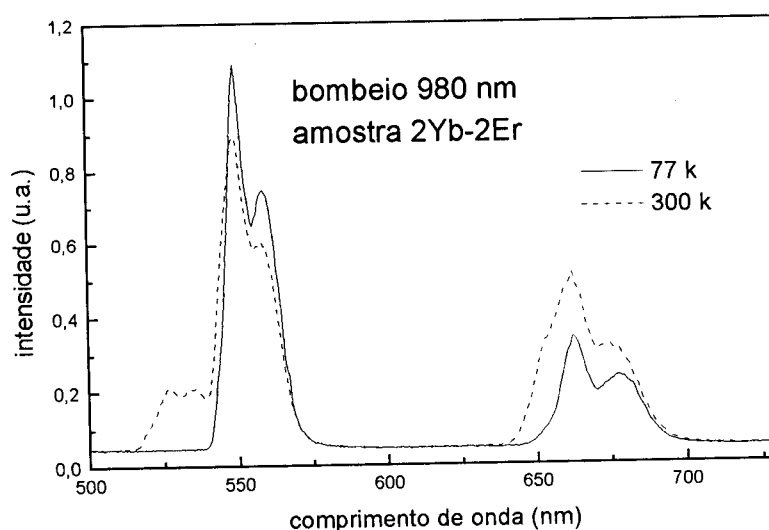


Figura 6.18 - Espectro de conversão ascendente de luz para a amostra 2Yb-2Er na faixa de 500 a 730nm, na temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, com excitação em 980nm.

No espectro mostrado na figura 6.18, na temperatura ambiente, verificamos três bandas de emissões localizadas em 525nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 550nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e

660nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Na temperatura de nitrogênio líquido, não foi observada a emissão em 525nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) devido ao processo de termalização já comentado no capítulo 5.

Nas figuras 6.19 e 6.20 mostramos a intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para as transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660nm), respectivamente, na temperatura ambiente.

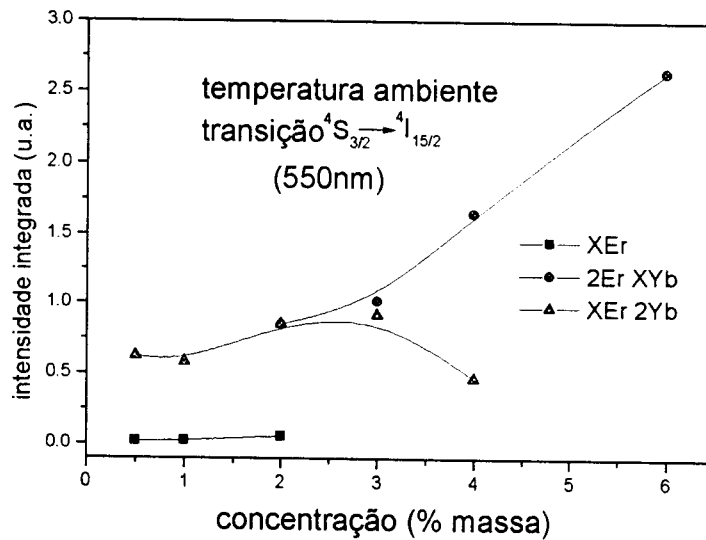


Figura 6.19 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm), na temperatura ambiente.

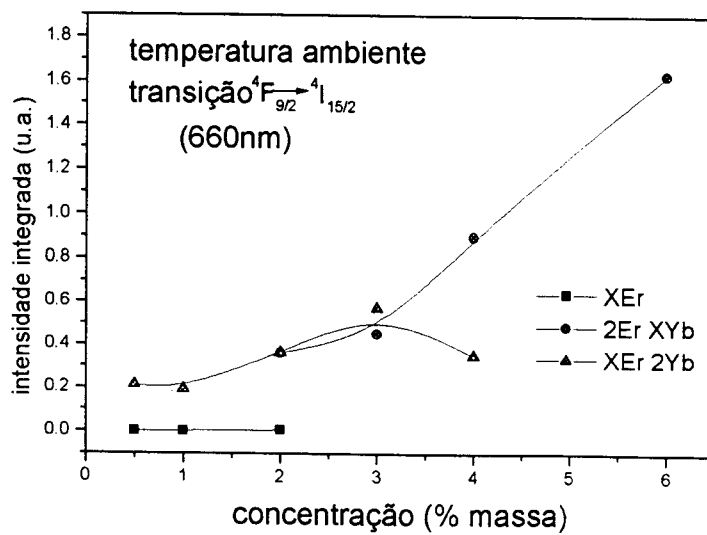


Figura 6.20 - Intensidade da conversão ascendente de luz em função da concentração para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660nm), na temperatura ambiente.

Neste caso não podemos afirmar quais são os mecanismos que geram a conversão ascendente de luz, devido ao fato deste sinal ser muito baixo. Estamos otimizando os equipamentos para que futuramente possamos observar. Na figura 6.21 mostramos os níveis de energia do Er^{+3} e do Yb^{+3} , com os possíveis processos que podem gerar a conversão ascendente de luz.

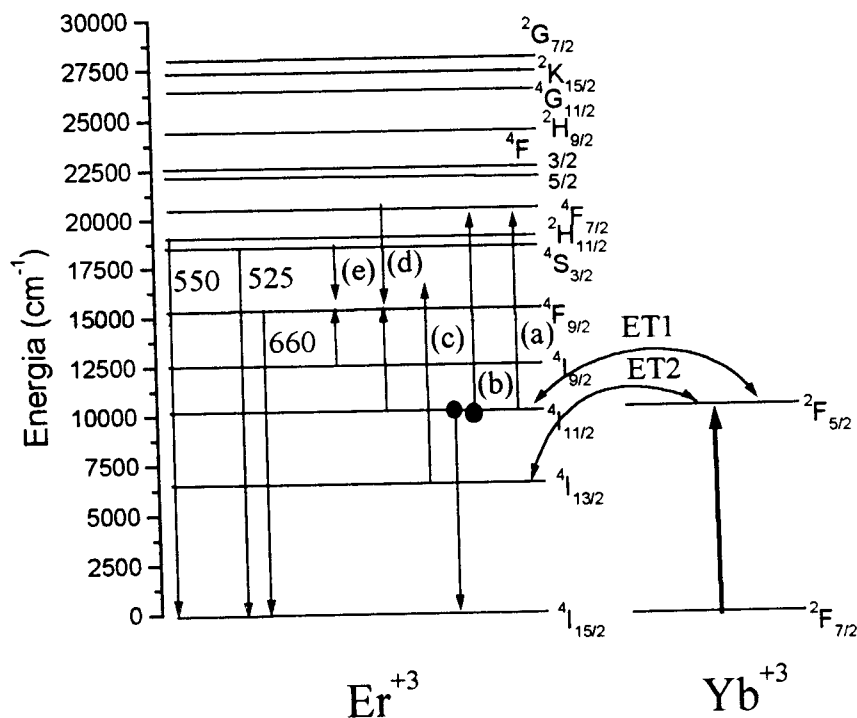


Figura 6.21 - Principais mecanismos que geram a conversão ascendente de luz

Os processos de conversão ascendente de luz que geram a emissão no verde (525 e 550nm) são mostrados na figura 6.21 e representados por (a) e (b). No processo (a) um íon Er^{+3} é excitado para o nível $4F_{7/2}$ por meio de dois processos de absorção do estado excitado (ESA) para as amostras dopadas só com Er^{+3} ou por dois sucessivos processos de transferência de energia (ET1) para as amostras co-dopadas. Deste nível ($4F_{7/2}$), o íon pode decair não radiativamente para os níveis $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$, a partir dos quais resultará emissão radiativa em 525 e 550nm, respectivamente. No processo (b) dois íons, inicialmente no estado excitado $4I_{11/2}$, interagem entre si, de

tal forma que um íon é promovido para o nível ${}^4F_{7/2}$, enquanto o outro relaxa para o estado fundamental.

Para gerar a luz vermelha (660nm), nós temos três mecanismos possíveis (c), (d) e (e). No processo (c), para amostras só com Er^{+3} , ocorre uma absorção do estado excitado, após a absorção em 980nm (${}^4I_{11/2}$) e subsequente decaimento radiativo ou não radiativo para o estado excitado ${}^4I_{13/2}$, e no caso das amostras co-dopadas, dois processos não ressonante de transferência de energia (ET2) podem ocorrer para excitar o Er^{+3} no nível ${}^4F_{9/2}$. Nestes dois casos, o resultado é um íon Er^{+3} , excitado no nível ${}^4F_{9/2}$ que emite luz vermelha, ao relaxar radiativamente para o estado fundamental. No processo (d) são necessários dois íons de Er^{+3} , inicialmente nos estados excitados ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{7/2}$. Os dois íons interagem, e são promovidos para o estado excitado ${}^4F_{9/2}$, emitindo luz vermelha. Finalmente, o processo (e) necessita de dois íons Er^{+3} , o primeiro no estado ${}^4I_{9/2}$ e o segundo no estado ${}^4S_{3/2}$. Depois da interação, ambos são excitados para o nível ${}^4F_{9/2}$, a partir do qual ocorre a recombinação radiativa ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Podemos observar das figuras 6.19 e 6.20 que as melhores amostras para aplicação em conversão ascendente de luz são as amostras altamente dopadas com Yb^{+3} . Isto pode ser explicado da seguinte maneira: a presença do Yb^{+3} faz com que apareça um canal de população do nível ${}^4I_{11/2}$, pois ele apresenta um tempo de vida mais longo do que do Er^{+3} . Devido a isto, a conversão ascendente de luz e a luminescência no infravermelho médio (2800nm) apresentam as maiores intensidades. Quando só temos Er^{+3} não existe este canal de população; então o sinal de conversão ascendente de luz e a luminescência no infravermelho médio (2800nm) apresentam as menores intensidades, quando comparadas com as amostras contendo Er^{+3} - Yb^{+3} .

Capítulo 7:

Conclusões

As principais conclusões obtidas através do estudo espectroscópico dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} , em vidros fluoretos à base de gálio e chumbo e em vidros óxidos à base de aluminato de cálcio, encontram-se sumarizadas neste capítulo. Os vidros óxidos hoje em dia são utilizados na confecção de componentes ópticos tais como: lentes, espelhos, janelas, etc. Devido ao fato de que eles possuem uma alta resistência mecânica, não são solúveis em água e apresentam uma temperatura de cristalização em torno de 800°C , enquanto que os vidros fluoretos não tem resistência mecânica tão alta, são solúveis em água e apresentam temperatura de cristalização em torno de 300°C .

Espectroscopia de absorção

Para os vidros fluoretos e os vidros óxidos observamos que os coeficientes de absorção variam linearmente com o aumento da concentração. O coeficiente de correlação do ajuste linear entre coeficiente de absorção e concentração foi de 0.99 em ambos os vidros. O íon Yb^{+3} apresenta um coeficiente de absorção em torno de 980nm maior que o coeficiente de absorção do Er^{+3} no mesmo comprimento de onda, numa relação 5:1 em vidros fluoretos e 10:1 em vidros óxidos. Os vidros fluoretos

apresenta uma transparência de 250 até 8000nm, enquanto nos vidros óxidos, sua transparência é de 250 até 5000nm.

Espectroscopia de luminescência

Luminescência no visível

Nas medidas de luminescência na região do visível, utilizamos como fonte de bombeio um laser de argônio (linha 488nm). A razão obtida entre as intensidades verde e vermelho, para os vidros fluoretos e vidros óxidos foi de 8.5 e 44, respectivamente. Estes resultados são muito diferentes, porque os vidros óxidos possuem uma energia de fônon maior do que os vidros fluoretos. Observamos que para as amostras com 2Er-XYb, a intensidade da emissão $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ diminui conforme aumentamos a concentração de Yb^{+3} ; este comportamento é observado em ambos os vidros. Esta diminuição da intensidade é devido a um processo de transferência de energia por relaxação cruzada entre os íons Er^{+3} e Yb^{+3} , envolvendo as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$.

Luminescência no infravermelho próximo

Nas medidas de luminescência no infravermelho próximo, utilizamos como fonte de bombeio um laser de argônio (linha 488nm). A transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980nm) é fraca nos vidros óxidos, enquanto nos vidros fluoretos, sua intensidade é bem maior, isto deve-se ao fato de que a taxa de relaxação não radiativa é muito alta para os vidros óxidos. Observamos que nos vidros fluoretos aparecem três transições indiretas, identificadas como $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (852nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1250nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1100nm), que não foram observadas nos vidros óxidos. Em linhas

gerais, este comportamento pode ser atribuído à diferença na energia de fônon dos vidros óxidos (800cm^{-1}) em relação aos fluoretos (500cm^{-1}).

Nas amostras codopadas, a emissão ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (980nm), deveria ser mais intensa, devido ao processo de relaxação cruzada entre os íons Er^{+3} e Yb^{+3} . Porém nos vidros fluoretos, a retro-transferência acompanhada de uma reabsorção do Yb^{+3} é fortemente provável, devido ao tempo de vida do Er^{+3} ser muito maior que o tempo de vida do Yb^{+3} . Devido a isto, as amostras 2Er-XYb em vidros fluoretos apresentam uma supressão de luminescência para este comprimento de onda. Para os vidros óxidos, a retro-transferência não é muito provável, pelo fato de que o tempo de vida do Er^{+3} é menor que o tempo do Yb^{+3} . Devido a isto as amostras com Er-Yb nos vidros óxidos apresentam, assim, maiores eficiências de luminescência no infravermelho do que as amostras apenas com Er^{+3} .

Para a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm) observamos, nos vidros fluoretos, uma redução na intensidade da luminescência. Isto é devido à retro-transferência de energia $\text{Er} \rightarrow \text{Yb}$. No entanto nos vidros óxidos, observamos que o íon Yb^{+3} não modifica a intensidade da emissão em 1550nm.

Em vidros fluoretos, o comportamento da luminescência em 1550nm sob bombeio com laser de diodo (980nm), é semelhante ao observado para a mesma transição sob bombeio com laser de argônio (488nm). Contudo os mecanismos que geram este processo são diferentes do que ocorre com o bombeio em 488nm. O que está acontecendo, é que o processo de conversão ascendente de luz é muito eficiente para as amostras codopadas com Er-Yb, fazendo com que tenha uma diminuição na intensidade da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm), o que não ocorre com as amostras dopadas só com Er^{+3} .

Luminescência no infravermelho médio

Nas medidas de luminescência na região do infravermelho médio, utilizamos como fonte de bombeio um laser de diodo no comprimento de onda de 980nm. Nos vidros fluoretos observamos para as amostras contendo só Er^{+3} apresentam as maiores intensidades, enquanto as amostras com Er-Yb apresentam uma supressão de luminescência, a partir da amostra 2Er-4Yb. Esta supressão é devido aos processos de conversão ascendente de luz e de retro-transferência, pois estes mecanismos depopulam o nível emissor desta transição ($^4\text{I}_{11/2}$).

Para os vidros aluminatos não observamos supressão de luminescência, e neste caso, a presença do Yb^{+3} proporcionou um aumento na intensidade da emissão em 2800nm. A presença do Yb^{+3} proporciona um novo canal de população do nível $^4\text{I}_{11/2}$, pois o nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{+3} apresenta um tempo de vida mais longo do que o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{+3} . Devido a este fato, a luminescência no infravermelho médio (2800nm), para as amostras com Er-Yb apresenta as maiores intensidades.

Tempo de vida no infravermelho

Na transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm) o tempo de decaimento diminui, para ambos os vidros, devido a um processo de transferência de energia por supressão de concentração entre os íons Er^{+3} que se encontram em altas concentrações, e também a um processo de transferência de energia não ressonante entre os íons Er^{+3} e Yb^{+3} .

Para a transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (980nm) nos vidros fluoretos, observamos que a presença do íon Yb^{+3} faz com que o tempo de vida diminua devido a um processo de transferência de energia ressonante entre o Er^{+3} e Yb^{+3} . Para os vidros óxidos, observamos um tempo de decaimento curto (da ordem de 0.08ms) para a família de amostras XEr. Já para as amostras dopadas com Er-Yb, nota-se um acréscimo no

tempo de vida. Este acréscimo é devido ao novo canal de população do nível ${}^4I_{11/2}$, introduzido pelo íon Yb^{+3} . Este íon apresenta um tempo de vida para o nível ${}^2F_{5/2}$ de 1ms quando medido numa amostra sem a presença do Er^{+3} .

Cálculo de Judd-Ofelt

Os valores da força de oscilador obtidos, através da teoria de Judd-Ofelt, encontram-se em boa concordância com aqueles obtidos experimentalmente. Para os vidros fluoretos, obtemos um r_{mserro} de 5.4% e para os vidros óxidos 6.7%.

As eficiências quânticas e a taxa de relaxação *multifonon* (MPR) das transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1550nm), ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980nm) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550nm), em cada matriz estão listadas na tabela 7.1.

Tabela 7.1- eficiências quânticas e taxa de relaxação multifonon para os vidros fluoretos e óxidos

transição	vidro fluoreto		vidro óxido	
	η (%)	W_{MPR} (s ⁻¹)	η (%)	W_{MPR} (s ⁻¹)
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	98	2.3	77.4	22.8
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	15	116	0.15	1.25×10^5
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	4.7	879	0.3	1.5×10^5

Observamos na tabela 7.1 que os vidros fluoretos possuem as maiores eficiências quânticas do que os vidros óxidos. A taxa de relaxação *multifonon* (MPR) é menor para os vidros fluoretos do que para os vidros óxidos, devido a isto as luminescências no visível e no infra vermelho, para os vidros fluoretos são mais intensas do que nos vidros óxidos.

Conversão ascendente de luz

Para as medidas de conversão ascendente de luz utilizamos como fonte de bombeio um laser de diodo no comprimento de onda de 980nm. Observamos que as melhores amostras foram as dopadas com 2Er-XYb, tanto para os vidros fluoretos quanto para os vidros aluminatos. Este aumento pode ser explicado da seguinte maneira: a presença do Yb^{+3} faz com que apareça um canal de bombeio do nível $^4\text{I}_{11/2}$, pois ele apresenta um tempo de vida mais longo do que do Er^{+3} . Devido a esse fato, as amostras com Er-Yb apresentam as maiores intensidades. Quando só temos Er^{+3} não existe este canal de bombeio, então o sinal de conversão ascendente de luz, é menor do que nas amostras contendo Er-Yb.

Finalizando podemos concluir que os vidros óxidos são bons candidatos para lasers na região do infravermelho, devido à alta energia de fônons e baixa eficiência de conversão ascendente de luz. No entanto, os vidros fluoretos são bons candidatos para lasers de conversão ascendente de luz isto porque apresentam uma baixa energia de fônons e alta eficiência de conversão ascendente de luz.

Capítulo 8 - Apêndice I:

Cálculo de Judd-Ofelt

Neste apêndice temos como objetivo demonstrar em maiores detalhes, as etapas necessárias para se fazer o cálculo de Judd-Ofelt, com a finalidade de determinar a força de oscilador, probabilidade de transição e o tempo de vida das transições do íon Er^{+3} .

Na tabela 8.1 mostramos algumas características de cada componente do vidro fluoreto dopado com $4\%\text{Er}^{+3}$, tais como densidade, massa molar, concentração de cada componente no vidro e contribuição na densidade e no mol de cada componente.

Tabela 8.1: Características de cada componente para o vidro fluoreto.

Composto	densidade (g/cm^3)	massa molar	concentração de cada componente no vidro (%)	contribuição na densidade do vidro (g/cm^3)	contribuição no mol de vidro (g)
InF_3	4.39	171.82	15	0.6585	25.773
GaF_3	4.47	126.72	20	0.894	25.344
PbF_2	8.24	245.19	30	2.472	73.557
ZnF_2	4.95	103.37	15	0.7425	15.5055
CaF_2	3.18	78.08	16	0.5088	12.49
Er F_3	7.81	224.26	4	0.3124	8.97
densidade do vidro $\rightarrow 5.588$					mol do vidro $\rightarrow 161.64$

Cálculo do número de íons por cm^3 .

1 mol de $\text{ErF}_3 \rightarrow 224.26\text{g} \text{-----} 100\%$

1 mol de $\text{Er}^{+3} \rightarrow 167.26\text{g} \text{-----} X$

$$X = 74.58\% \text{ de } \text{Er}^{+3} \text{ em } 224.26\text{g de } \text{ErF}_3$$

em 1 mol de vidro temos

8.97g de $\text{ErF}_3 \text{-----} 100\%$

Y de $\text{Er}^{+3} \text{-----} 74.58\%$

$$Y = 6.69\text{g de } \text{Er}^{+3} \text{ em 1 mol de vidro}$$

em $6.02 \cdot 10^{23}$ íons ----- 167.26g de Er^{+3}

Z ----- 6.69g de Er^{+3}

$$Z = 2.408 \cdot 10^{22} \text{ íons de } \text{Er}^{+3} \text{ em 1 mol de vidro}$$

em 158.719g de vidro ----- $2.408 \cdot 10^{22}$ íons de Er^{+3}

d $\rightarrow 5.4956 \text{ (g/cm}^3\text{)} \text{-----} N$

$$N = 8.31 \cdot 10^{20} \text{ íons/cm}^3$$

Força de Oscilador Experimental

Os parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra com 4% Er^{+3} são calculados da força de oscilador obtida através do espectro de absorção, que é dado pela relação

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (8.1)$$

em que $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν , N é o número de íons por cm^3 , m e e são massa e carga do elétron, respectivamente, c a velocidade da luz e o fator $\int \alpha(\nu) d\nu$ é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon.

A figura 8.1 mostra o espectro de absorção do vidro fluoreto dopado com 4%Er⁺³ já transformado em frequência.

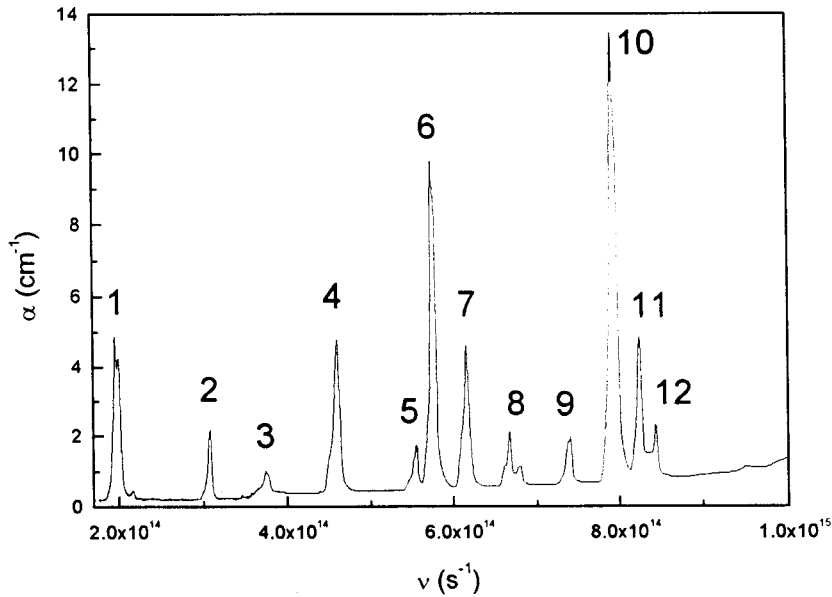


Figura 8.1 - Espectro de absorção para a amostra com 4%Er⁺³.

Força de Oscilador Calculada

A força de oscilador obtido pela teoria de Judd-Ofelt é dada por

$$F_{cal} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{\bar{\nu}}{(2J + 1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle|^2 \right) \quad (8..2)$$

em que n é o índice de refração, c é a velocidade da luz, m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, \hbar é a constante de Plack divida por 2π , ν é a frequência da transição, J é o número quântico do nível fundamental ($15/2$), Ω_{λ} são os parâmetros

de intensidade, U^{λ} são os elementos de matriz e $L+2S$ é o operador de dipolo magnético.

O primeiro termo da equação 8.2 corresponde à força de oscilador para dipolo elétrico e o segundo termo corresponde à força de oscilador para dipolo magnético.

Os elementos de matriz U^{λ} foram calculados por W. T. Carnall⁵⁶ e são mostrados na tabela 8.2.

Tabela 8.2 - Elementos de matriz para o Er^{+3} .

número	transição $4I_{15/2} \rightarrow$	U_2	U_4	U_6
1	$4I_{13/2}$	0.0195	0.1172	1.4325
2	$4I_{11/2}$	0.0276	0.0002	0.3942
3	$4I_{9/2}$	0	0.1587	0.0072
4	$4F_{9/2}$	0	0.5511	0.4621
5	$4S_{3/2}$	0	0	0.2225
6	$2H_{11/2}$	0.7158	0.4138	0.0927
7	$4F_{7/2}$	0	0.1465	0.6272
8	$4F_{5/2}, 4F_{3/2}$	0+0	0+0	0.221+0.1255=0.3476
9	$4H_{9/2}$	0	0.0243	0.2147
10	$4G_{11/2}$	0.9156	0.5263	0.1167
11	$2K_{15/2}$	0.0213	0.0039	0.0735
12	$2G_{7/2}$	0	0.02	0.1171

No caso do Er^{+3} , as transições por dipolo magnético são muito fracas, e suas contribuições podem ser calculadas pela seguinte equação:

$$P_{md} = P' n \quad (8.3)$$

em que $n = 1.5$ é o índice de refração e P' é a força de dipolo magnético, calculado para os íons lantanídeos em solução aquosa⁵⁷. Para a transição $4I_{13/2}$ temos que $P'=30.82 \cdot 10^{-8}$ e para $2K_{15/2}$ temos $P'=3.69 \cdot 10^{-8}$, pois são as únicas transições observadas experimentalmente.

Como a força de oscilador por dipolo magnético pode ser calculada pela equação 3, a equação para a força de oscilador obtido pela teoria de Judd-Ofelt pode ser escrita como

$$F_{cal.} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{\bar{\nu}}{(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle|^2 \quad (8.4)$$

Para determinarmos a força por dipolo elétrico, temos que primeiro determinar os valores dos parâmetros $\Omega(\lambda)$, e, para isso temos que subtrair os valores da força de oscilador por dipolo magnético da força de oscilador experimental. Depois, o valor obtido será igualado com os valores da força de oscilador fornecidos pela teoria de Judd-Ofelt que são dependentes dos parâmetros $\Omega(\lambda)$. Para sistemas onde não há contribuição por dipolo magnético para a transição, igualamos diretamente os valores das forças de osciladores experimental e o obtido pela teoria de Judd-Ofelt. Teremos, então, uma matriz, que, quando diagonalizada, fornece os valores dos parâmetros $\Omega(\lambda)$.

Na tabela 8.3 mostramos os valores de Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , para as amostras 2%Er, 4%Er e 6%Er.

Tabela 8.3- valores de Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 para diferentes amostras

	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	Ω_6 (cm ²)
2%Er ⁺³	2.01*10 ⁻²⁰	1.32*10 ⁻²⁰	1.1*10 ⁻²⁰
4%Er ⁺³	1.93*10 ⁻²⁰	1.31*10 ⁻²⁰	1.09*10 ⁻²⁰
6%Er ⁺³	1.84*10 ⁻²⁰	1.36*10 ⁻²⁰	1.06*10 ⁻²⁰

Os valores de $\Omega(\lambda)$ independem da concentração. Com os valores obtidos de $\Omega(\lambda)$ podemos obter o valor da força de oscilador obtido por Judd-Ofelt, substituindo-o na equação 8.4.

Na tabela 8.4 mostramos a transição, a área sob a banda de absorção, a frequência ν da transição, a força de oscilador experimental, calculada e por dipolo magnético, onde este último é mostrado entre parênteses, para a amostra dopada com 4%Er⁺³.

Tabela 8.4 - Valores da área, frequência, força de oscilador experimental e calculada

	transição ⁴ I _{15/2} →	Área (*10 ¹³)	ν (s ⁻¹) (*10 ¹⁴)	F _{exp.} (*10 ⁻⁶)	F _{cal.} (*10 ⁻⁶)
1	⁴ I _{13/2}	4.15	1.979	1.87	1.05 (0.4623)
2	⁴ I _{11/2}	1.16	3.078	0.52	0.5
3	⁴ I _{9/2}	0.484	3.723	0.22	0.24
4	⁴ F _{9/2}	3.94	4.5895	1.78	1.71
5	⁴ S _{3/2}	0.729	5.5295	0.33	0.4
6	² H _{11/2}	7.92	5.7579	3.58	3.53
7	⁴ F _{7/2}	3.45	6.1603	1.56	1.63
8	⁴ F _{5/2} , ⁴ F _{3/2}	1.53	6.7197	0.69	0.77
9	² H _{9/2}	1.18	7.3909	0.53	0.59
10	⁴ G ^{11/2}	13.7	7.9496	6.19	6.23
11	² K _{15/2}	2.87	8.2448	1.3	1.11 (0.05535)
12	² G _{7/2}	0.706	8.4425	0.32	0.39

Para determinarmos o erro do desvio médio quadrado para o vidro fluoreto dopado com 4%Er utilizaremos a equação 5.

$$r_{\text{mserro}} = \sqrt{\frac{\sum (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}})^2}{\sum F_{\text{cal}}^2}} \quad (8.5)$$

obtendo assim um r_{mserro} de 5.4%.

Cálculo da Probabilidade de Transição

Nosso próximo passo é determinar a probabilidade de transição via dipolo elétrico e dipolo magnético, usando as equações 8.6 e 8.7.

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(n^2 + 1)^2}{9n} \frac{E^3}{2J + 1} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (8.6)$$

onde n é o índice de refração, λ é a energia da transição (cm^{-1}), J é o número quântico do nível emissor, h é a constante de Planck, e é a carga do elétron, Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade e U^{λ} são os elementos de matriz.

$$A_{dm} = \left(\frac{n}{n^{LF}} \right)^3 R^{md} \quad (8.7)$$

onde $n^{LF} = 1.619$ e R^{md} ⁵⁹ é o índice de refração e probabilidade de transição via dipolo magnético, respectivamente, do fluoreto de lantânio e n é o índice de refração.

⇒ Para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos a probabilidade de transição via dipolo-elétrico e dipolo-magnético.

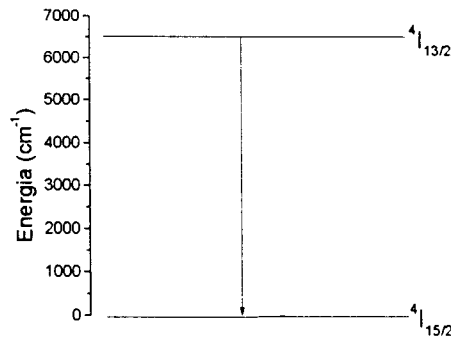


Figura 8.2 - Níveis de energia do Er^{+3} para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Substituindo os valores de $\Omega(\lambda)$ e os U^{λ} referentes a esta transição e $\lambda = 6515 \text{ cm}^{-1}$, na equação 8.6 obtemos a probabilidade de dipolo-elétrico

$$A_{de} = 73.609 \text{ s}^{-1}$$

para calcular a probabilidade de dipolo-magnético usaremos a equação 8.7.

$$A_{dm} = 29.9 \text{ s}^{-1}$$

logo

$$A_t = A_{de} + A_{dm}$$

$$A_t = 103.509 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{A_t} = 9.66 \text{ ms}$$

⇒ Para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos a probabilidade de transição via dipolo-elétrico e dipolo-magnético para (a) e só dipolo-elétrico para (b).

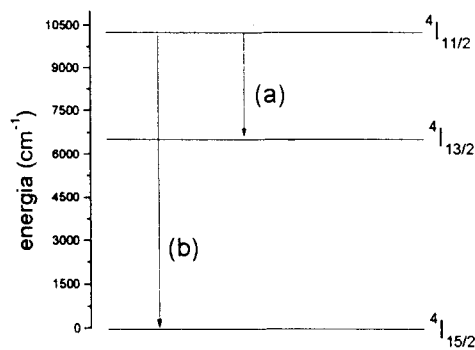


Figura 8.3 - Níveis de energia do Er^{+3} para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

↔ (a) ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ temos que

$$A_{de1} = 14.33 \text{ s}^{-1}$$

$$A_{dm} = 6.68 \text{ s}^{-1}$$

↔ (b) ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos que

$$A_{de2} = 94.709 \text{ s}^{-1}$$

logo

$$A_t = A_{de1} + A_{dm} + A_{de2}$$

$$A_t = 115.719 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{A_t} = 8.64 \text{ ms}$$

⇒ Para a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos a probabilidade de transição via dipolo-elétrico e dipolo-magnético para (a) e só dipolo-elétrico para (b) e (c).

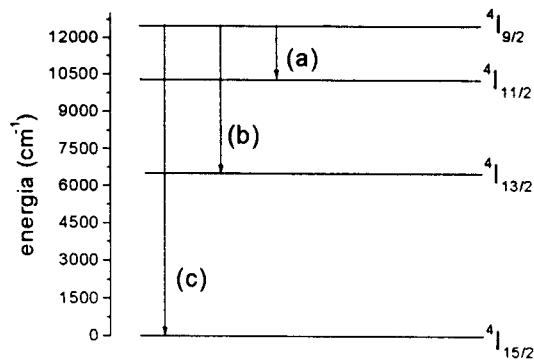


Figura 8.4 - Níveis de energia do Er^{+3} para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

↔ (a) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ temos que

$$A_{de1} = 0.598 \text{ s}^{-1}$$

$$A_{dm} = 0.95 \text{ s}^{-1}$$

↔ (b) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ temos que

$$A_{de2} = 36.543 \text{ s}^{-1}$$

↔ (c) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos que

$$A_{de3} = 91.26 \text{ s}^{-1}$$

logo

$$A_t = A_{de1} + A_{dm} + A_{de2} + A_{de3}$$

$$A_t = 129.351 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{A_t} = 7.73 \text{ ms}$$

⇒ Para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos a probabilidade de transição via dipolo-elétrico e dipolo-magnético para (a) e (b), e só dipolo-elétrico para (c) e (d).

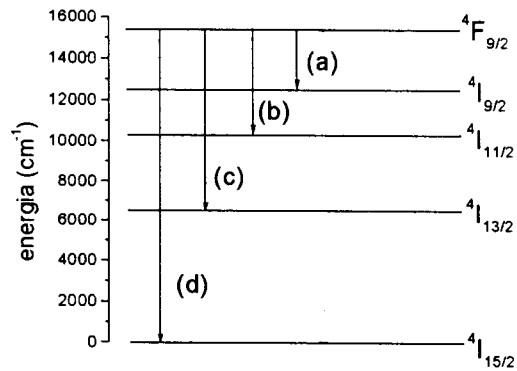


Figura 8.5 - Níveis de energia do Er^{+3} para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

\leftrightarrow (a) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ temos que

$$A_{de1} = 1.33 \text{ s}^{-1}$$

$$A_{dm1} = 2.06 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (b) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ temos que

$$A_{de2} = 43.059 \text{ s}^{-1}$$

$$A_{dm2} = 4.69 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (c) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ temos que

$$A_{de3} = 46.505 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (d) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos que

$$A_{de4} = 960.894 \text{ s}^{-1}$$

logo

$$A_t = A_{de1} + A_{dm1} + A_{de2} + A_{dm2} + A_{de3} + A_{de4}$$

$$A_t = 1058.538 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{A_t} = 0.945 \text{ ms}$$

\Rightarrow Para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ só temos a probabilidade de transição via dipolo-elétrico.

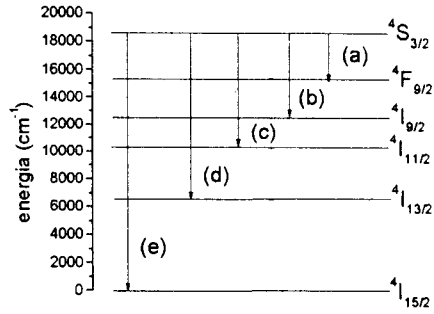


Figura 8.6 - Nível de energia do Er^{+3} para calcular a probabilidade de transição do nível ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

\leftrightarrow (a) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ temos que

$$A_{de1} = 0.46 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (b) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ temos que

$$A_{de2} = 46.389 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (c) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ temos que

$$A_{de3} = 27.988 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (d) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ temos que

$$A_{de4} = 355.528 \text{ s}^{-1}$$

\leftrightarrow (e) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ temos que

$$A_{de5} = 843.987 \text{ s}^{-1}$$

logo

$$A_t = A_{de1} + A_{de2} + A_{de3} + A_{de4} + A_{de5}$$

$$A_t = 1274.352 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{A_t} = 0.785 \text{ ms}$$

	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	103.509	115.719	129.351	1058.538	1274.352
$\tau \text{ (ms)}$	9.66	8.64	7.73	0.945	0.785

Capítulo 9:

Referências Bibliográficas

-
- ¹ TACHEO, S.; LAPORTA, P.; LONGLI, S.; SVELTO, O.; SVELTO, C., Appl. Phys. B 63, 425, 1996.
- ² ANTIPENKO, A. G.; ARTEM'EV, N. V.; BETIM, A. A.; KAMENSKI, V. R.; NOVIKOV, V. P.; PLOTNICHENKO, V. G.; SKRIPACHEV, I. V.; SNOBATIM, G. E., Quant. elect. 25, 498, 1995.
- ³ ESTEROWITZ, L.; HOFFMAN, C. A.; TRAN, D. C.; LEVIN, K.; STORM, M.; BONNER, R. F.; SMITH, P.; LEON, M., in SPIE, 605 Optical and Laser Technolgy in Medicine 32, 1986.
- ⁴ BARNES, N. P.; RODRIGUES, W. J.; WALSH, B. M., J. Opt. Soc. Am. B13, 2872, 1996.
- ⁵ SILVERSMITH, A. J.; LENTH, W.; MACFARLANE, R. N., J. Opt. Soc. Am. A3:(13), 128, 1986
- ⁶ SILVERSMITH, A. J.; LENTH, W.; MACFARLANE, R. N., Appl. Phys. Lett. 51, 1977,1987.
- ⁷ HIRAO, K.; TODOROKI, S.; SOGAN, N., J. Non. Cryst. Sol. 143, 40, 1992.
- ⁸ KOECHNER, W., Springer Series in Optical Sciences, Solid- State Laser Enginering, 4th, Springer - Verlag New York Inc., 1976.

-
- ⁹ **DIEKE, G. H.**, Spectroscopy of trivalent Rare Earth Proceeding of the Symposium on Optical Masers, Brooklyn, New York, B.P.I. Press, 1963.
- ¹⁰ **TACCHEO, S.; LAPORTA, P.; SVELTO, O.**, Appl. Phys. Lett. 69, 3128, 1996.
- ¹¹ **TEISSEIRE, B. S.; VIANA, B.; VIVIEN, D.; LEJUS, A. M.**, Phys. Stat. Sol. (a) 155, 249, 1996.
- ¹² **SOURIAN, J. C.; ROMERO, P.; BOREL, C.; WYON,C.; LI,C.; MONCORGÉ, R.**, Appl. Phys. Lett. 64, 1189, 1994.
- ¹³ **HSU, K.; MILLER, C. H.; KRINGLEBOTU, J. T.; PAYNE, D. N.**, Opt. Lett. 20, 337,1995.
- ¹⁴ **HEMMATI, H.**, Appl. Phys. Lett. 51, 564 , 1987.
- ¹⁵ **FAN, T. Y.; HUBER, G.; BYER, R. L.; MITZSCHERLICH, P.**, IEEE J. Quan. Elect. 24, 924, 1988.
- ¹⁶ **KINTZ, G. J.; ALLEN, R.; ESTEROWITZ, L.**, Appl. Phys. Lett. 50, 1553, 1987.
- ¹⁷ **POLLACK, S. A.; ROBINSON, M.**, Elect. Lett. 24, 320, 1988.
- ¹⁸ **AUZEL, F.; MEICHENIN, D.; POIGNANT, H.**, Elect. lett. 24, 1463, 1988.
- ¹⁹ **YANAGITA, H.; MASUDA, I.; YAMASHITA, T; TORATANI, H.**, Elect. Lett. 26, 1836, 1990.
- ²⁰ **BRIERLEY, M. C.; FRANCE, P. W.**, Elect. Lett. 24, 935, 1988.
- ²¹ **KINCADE, K.**, in Laser Focus World, Agust, p. 73, 1996.
- ²² **NAM, D. W.; WAARTS, G.**, Laser Focus World, August, p. 49, 1994.
- ²³ **JOUBERT, M. F.; GUY, S.; JACQUIER, B.**, Physical Review B 48, 10031, 1993.

-
- ²⁴ SANDERS, S.; WAARTS, R. G.; MEHUYS, D. G.; WELCH, D. F., Appl. Phys. Lett. 67, 1815, 1995.
- ²⁵ KOCH, M. E.; KUENY, A. W.; CASE, W. E., Appl. Phys. Lett. 56, 1083, 1990.
- ²⁶ HOLLOWAY, D. G., The Physical Properties of Glass, Wykeham Publications, London ltd, 1973.
- ²⁷ LEBEAU, P., Chem. News, 77, 286, 1898.
- ²⁸ LEBEAU, P., Compt. Rend, 126, 1418, 1896.
- ²⁹ GOLDSCHMIDT, V. M., Skrifter Norse Vid. Akad. (Oslo) 8, 127, 1926.
- ³⁰ POULAIN, M.; POULAIN, M.; LUCAS, J.; BRUN, P., Matter. Res. Bull. 10, 243, 1975.
- ³¹ LEBULLENGER, R., Thèse de Doctorat de Université de Rennes, numéro 1173, 1994.
- ³² IZUMITANI, T.; YAMASHITA, M.; MIURA, K.; TAJINA, H., Mat. Sci. Forum 19-20, 523, 1987.
- ³³ POULAIN, M.; POULAIN, M.; MAZÉ, G., Fluoride Glass, Fr. Pat. 2479618, 1980.
- ³⁴ MIRANDAY, J. P.; JACOBONI, C.; PAPE, R. de, Glasses containing fluoride, their preparation and application, USA Pat. 4328318.
- ³⁵ POULAIN, M.; POULAIN, M.; MESSADDED, Y.; SOUFIANE, A., "Fluoride glasses" in ceramic transactions, Solid State Optical Materials, A. J. Bruce and B. V. Hiremath, Ed. Am. Ceram. Soc. Westerville, 28, 381, 1992.
- ³⁶ SMEKTALA, F., Thèse de Doctorat de Université de Rennes, 1992.
- ³⁷ ADAM, J. L., Properties, Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Glasses for Optical Fibres, C1.1 - Transmission of Halide Glass, edited

by Dan Hewak, INSPEC - The Institution of Electrical Engineers, London,
United Kingdom, 1998.

- ³⁸ **SHEPERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. E.**, Am. J. Sci. 28, 293, 1909.
- ³⁹ **SAMPAIO, J. A.**; Tese de Mestrado apresentada no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), UNICAMP, 1997.
- ⁴⁰ **DAVY, J.R.**, Glass technology, 19, 2, 32, 1978.
- ⁴¹ **UHLMANN, E. V.; WEINBERG, M. C.; KREIDL, N. J.; BURGNER, L. L.; ZANONI, R.; CHURCH, K. H.**, Journal of Non-Crystalline Solids 178, 15, 1994.
- ⁴² **LIMA, S. M.**; Tese de Mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), 1999.
- ⁴³ **DIEKE, G. H.**, Spectral and Energy Level of Rare Earth Ion in Crystals, John Wiley, New York, 1968.
- ⁴⁴ **NUNES, L. A. O.**; Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), 1988.
- ⁴⁵ **JUDD, B.R.**, Physcal Review 127, 750, 1962.
- ⁴⁶ **OFELT, G. S.**, J. Chem. Phys. 37, 511, 1962.
- ⁴⁷ **DIEKE, G. H.; GROSSWHITE, H. M.**, Appl. Opt., 2, 675, 1963.
- ⁴⁸ **RIBEIRO, C. T. M.**; Tese de Mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), 1999.
- ⁴⁹ **HECHT, J.**, Entendendo Fibras Óticas, Ed. Berkeley, 1993.
- ⁵⁰ **LECOCQ, A.; POULAIN, M.**, J. Non. Cryst. Solids 41, 209, 1980.
- ⁵¹ **LENTH, W.; MACFARLANE, R. M.**, Journal of Luminescence 45, 346, 1990.
- ⁵² **VAN VLECK, J. H.**, J. Chem. Phys, 67, 41, 1937

-
- ⁵³ **GASIOROWICZ, S.**, Física Quântica. Trad. de Antônio Luciano Leite Videira.
Ed. Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, 1979.
- ⁵⁴ **CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H.**, The theory of atomic spectra , Cambridge
University Press, 1963
- ⁵⁵ **WYBOURNE, B. G.**, Spectroscopic Properties of Rare Earths, John Wiley &
Sons, Inc., 1965.
- ⁵⁶ **CARNALL, W. T.**, Argonne National Lab. Report ANL-78-XX-95, 1978.
- ⁵⁷ **CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R. ; RAJNAK, K.**, J. Chem. Phys. 49,
4412, 1968.
- ⁵⁸ **CATUNDA, T.; NUNES, L. A. O.; FLOREZ, A.; MESSADDEQ, Y.;**
AEGERTER, M. A., Physical Review B 53, 6065, 1996.
- ⁵⁹ **WEBER, M. J.**, Physical Review 157, 262, 1967
- ⁶⁰ **TAKAHASHI, M.; SHOJIYA, M.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y.;**
KADONO, K.; OHTSUKI, T.; PEYGHAMBARIAN, N., J. Appl. Phys.
81, 2940, 1997.

Anexo A

Artigos publicados neste período

On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminate glasses

D. F. de Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell,^{a)} J. A. Sampaio, and L. A. O. Nunes
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, P.O. Box 369, São Carlos, SP, Brazil

M. L. Baesso, A. C. Bento, and L. C. M. Miranda
Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

(Received 20 July 1998; accepted for publication 9 December 1998)

In this letter, we investigate the midinfrared photoluminescence of a series of diode-pumped Er^{3+} -doped and Er^{3+} , Yb^{3+} -codoped low-silica content aluminosilicate glasses. Emission at 2.8 μm was observed in both single doped and codoped samples. The effect of Yb^{3+} codoping of the Er^{3+} -doped samples was such that, for example, for a 2 wt% Er^{3+} -doped, the photoluminescence yield at 2.8 μm was found to be roughly three times larger than that of the single 2 wt% Er^{3+} -doped sample. This behavior was attributed to the efficient sensitization of Er^{3+} by Yb^{3+} in our oxide based host glasses. The results reported in this letter, together with the outstanding mechanical, chemical, and thermal properties of these glasses, suggest that rare-earth doped calcium aluminate glasses may become an attractive host for the development of solid state lasers operating in the midinfrared. © 1999 American Institute of Physics. [S0003-6951(99)00407-6]

The development of compact solid state lasers operating in the midinfrared wavelength region (2–5 μm) has been an area of considerable activity in the last few years. These devices offer great potential as light sources for applications as medical lasers as well as in remote chemical sensing devices. Light sources in the 2.8 μm region are of particular interest for medical applications^{1,2} due to the strong water absorption in this spectral region. Apart from allowing extremely precise cutting and ablation of water-containing tissues, the other advantages of using light sources operating at 2.8 μm are related to the possibilities of reducing skin burning in surgeries, decrease in the use of anesthesia, and shortening of recovery time, especially in skin surgeries and in the cutting and removal of hard tissues, such as tooth enamel and bone.

In order to achieve strong laser emission around 2.8 μm the effort so far has been concentrated on the family of Er^{3+} -doped nonoxide glasses such as heavy metal fluorides and chalcogenides. Here we note that since 1967, 2.8 μm laser emission has been reported for Er^{3+} -doped crystalline hosts such as yttrium–aluminum–garnet and YLF.³ In the case of glasses, this laser emission has only been observed in Er^{3+} -doped fluoride glasses.⁴ The main argument for concentrating the search of 2.8 μm laser emission in nonoxide glasses is that for this class of materials the low phonon energy decreases the rate of nonradiative transitions.^{5–7} The use of host materials with low phonon energies, as in the case of heavy metal fluorides and chalcogenides, has been accordingly assumed to be the preferable route for the development of these lasing devices. So far the successful observation of 2.8 μm emission from oxide glass host stands as a challenge for researchers in the optical material science area.

In this letter we report the light emission at 2.8 μm from Er^{3+} - and Yb^{3+} -codoped calcium aluminosilicate glasses.

Low-silica calcium aluminate glasses exhibit exceptional mechanical and chemical resistance properties as well as a very good resistance to thermal damage.⁸ These characteristics render this class of glasses as extremely suitable to be used as host to solid state lasers. Nevertheless, despite these important characteristics for devices fabrication, the efforts so far to observe photoluminescence around 2.8 μm have not been successful. The unsuccessful observation of 2.8 μm emission in these materials has been attributed to their high phonon energy compared to fluoride glasses (about 800 cm^{-1} in our samples as compared to 500 cm^{-1} in fluoride glasses). In the course of our search for the 2.8 μm emission in aluminosilicate glasses we have adopted two important steps: the fabrication of low-silica content samples in a vacuum furnace, and rare-earth oxide codoping. The idea behind the use of codoped calcium aluminosilicate glasses is essentially to take advantage of the fact that Yb^{3+} acts as a sensitizer for Er^{3+} , a mechanism which has been known for a long time.⁹ The ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ transition of Yb^{3+} exhibits a strong cross section around 0.98 μm which enhances considerably the pumping efficiency. Second, the ${}^2F_{5/2}$ level of Yb^{3+} is in close proximity to the ${}^4I_{11/2}$ level of Er^{3+} , promoting, accordingly, an efficient energy transfer between Yb^{3+} and Er^{3+} . That is, the use of Yb^{3+} - and Er^{3+} -codoped glasses take advantage of the existence of a suitable absorption band for the pumping source as well as an efficient $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ energy transfer. ✓

The calcium aluminosilicate glasses were prepared from 99.999% purity powders with the following weight (%) compositions: (41.5– x – y)% Al_2O_3 , 47.4% CaO , 7% SiO_2 , 4.1% MgO , x % Er_2O_3 , y % Yb_2O_3 with $x=0.5, 1, 2, 3, 4,$ and 5, and $y=0,$ and 2. The mixtures were melted under vacuum conditions at 1500 °C in graphite crucibles and, after 2 h in the melt, cooled down to room temperature. The samples so obtained were cut and polished into 3-mm-thick disks of 10 mm diam. The photoluminescence measurements

^{a)}Electronic mail: mjbell@ultra3000.ifqsc.sc.usp.br

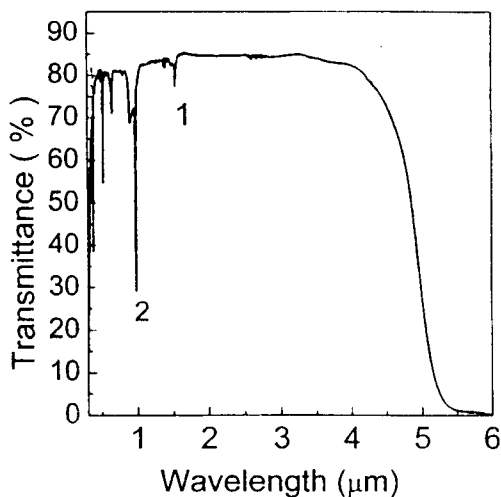


FIG. 1. Optical transmission spectrum of CaO-Al₂O₃ glass codoped with 2 wt% Yb³⁺ and 0.5 wt% Er³⁺. The numbers 1 and 2 indicate the Er³⁺:⁴I_{15/2}→⁴I_{13/2} and Er³⁺:⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2}+Yb³⁺:²F_{7/2}→²F_{5/2} transitions, respectively. It can be noted that peak 2 is mostly due to Yb³⁺ absorption band.

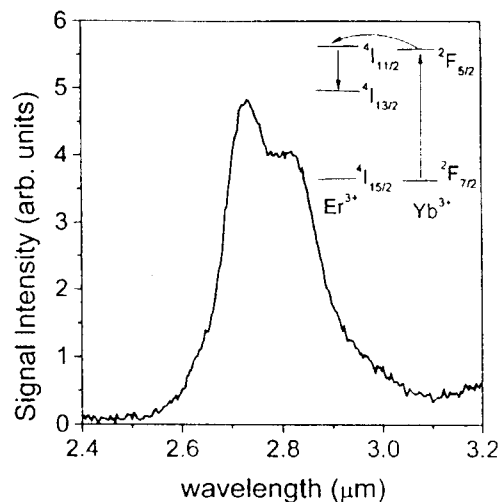


FIG. 2. Photoluminescence of Er³⁺ ions from a CaO-Al₂O₃ glass sample codoped with 2 wt% Yb³⁺ and 4.0 wt% Er³⁺. The associated energy levels and energy transfer process are indicated in the insert. The observed distortion of the peak around 2.8 μm is attributed to the presence of water vapor in the environment.

were carried out at room temperature using a 200 mW diode laser operating around 0.98 μm as the pumping source, and a Czerny-Turner monochromator coupled with a N₂-cooled InSb detector to record the luminescence emission signal. The excitation density in the focal region was of the order of 16 W/cm² in all experiments. A Ge filter was also used to eliminate the second-order contribution associated with the ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} transition around 1.5 μm. It should be mentioned that the emissions at both 1.5 and 2.8 μm were always present in all measurements with our samples. Both optical microscopy and x-ray diffraction were used to investigate the homogeneity of our samples. In all cases investigated, they exhibited good optical quality with a low level of scattering and no evidence of devitrification was detected. The x-ray data confirmed the amorphous nature of our samples.

In Fig. 1 we show a typical optical transmission spectrum of our rare-earth doped CaO-Al₂O₃ glasses in the 0.3–6.0 μm wavelength range. The plot shown in Fig. 1 corresponds to a sample doped with 2 wt% Yb³⁺ and 0.5 wt% Er³⁺. As can be seen from this typical result, no strong OH absorption bands around 2.8 μm were evident in our transmission data. The same result was also found for all samples investigated. Figure 2 shows the corresponding Er³⁺ luminescence emission for the CaO-Al₂O₃ glass sample doped with 2 wt% Yb³⁺ and 0.5 wt% Er³⁺, under the 0.98 μm radiation excitation, whereas in Fig. 3 we show the dependence of the photoluminescence intensity of our samples as a function of the Er³⁺ concentration. The circles in Fig. 3 correspond to the single Er³⁺-doped samples, whereas the squares correspond to the Er³⁺, Yb³⁺-codoped samples in which the Yb³⁺ concentration is fixed at 2 wt%. The distortion of the peak emission around 2.8 μm observed in Fig. 2 is attributed to the presence of water vapor in the laboratory atmosphere since the measurements were not carried out under vacuum. Nevertheless, the important point here is that the results shown in Figs. 2 and 3 suggest the presence of an efficient energy transfer from Yb³⁺ to Er³⁺ as the mechanism responsible for the observed emission. A possible route for the observed luminescence at 2.8 μm may be viewed as

follows. Energy from the pump source excites the Yb³⁺ to its ²F_{5/2} level and is then transferred to the ⁴I_{11/2} level of Er³⁺. The Er³⁺ ions so excited can then decay radiatively to their ⁴I_{13/2} level, emitting at 2.8 μm, to finally cascade down to their ⁴I_{15/2} ground state emitting the 1.5 μm radiation. The efficiency of Yb³⁺ as sensitizer for ⁴I_{11/2}(Er³⁺) luminescence basically depends on three factors: the rate of energy migration of ²F_{5/2} excitation among the Yb³⁺ ions, the Yb→Er energy-transfer rate, and the rate of multiphonon relaxation from ⁴I_{11/2} to its ⁴I_{13/2}. The Yb→Er energy transfer and the multiphonon relaxation step are mainly determined by the energy-level structure of Yb³⁺ and Er³⁺ ions and the phonon structure of the host. In contrast, the efficiency of energy migration in the Yb sublattice is primarily a function of the Yb ion density. At higher Yb³⁺ concentrations the Yb-Yb average distance may get sufficiently short such that resonant electric-multipole induced energy transfer becomes efficient.¹⁰ Excitation created on Yb³⁺ can there-

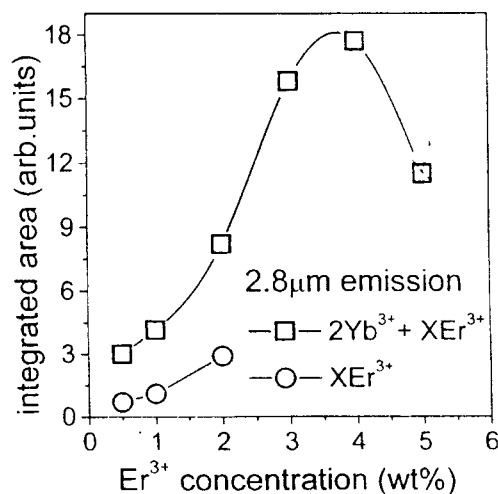


FIG. 3. Dependence of the 2.8 μm photoluminescence intensity of our samples as a function of the Er³⁺ concentration. The circles correspond to the single Er³⁺-doped samples, whereas the squares correspond to the Er³⁺, Yb³⁺-codoped samples, in which the Yb³⁺ concentration was fixed at 2 wt%.

fore migrate through other Yb^{3+} ions to unexcited Er^{3+} ions, which act as an efficient trap to finally emit from their $^4I_{11/2}$ state. Finally, the dependence of the photoluminescence intensity of our samples at $2.8 \mu\text{m}$ as a function of the Er^{3+} concentration, as displayed in Fig. 3, clearly shows the marked role of the Yb^{3+} ions on the photoluminescence. For instance, the sample with 2 wt% Yb^{3+} and 2 wt% Er^{3+} exhibits a photoluminescence intensity roughly three times greater than that of the single doped sample with 2 wt% Er^{3+} . Furthermore, there is a critical Er^{3+} concentration, around 4 wt%, for which one observes a quenching of the photoluminescence intensity. This quenching of photoluminescence may be due to a combination of two main factors. At elevated Er^{3+} concentrations two-ion energy transfer processes such as energy migration and upconversion become important and lead to additional losses. Moreover, with increasing Er^{3+} concentration, the emitted radiation may be reabsorbed within the sample. ✓

In conclusion, we have reported in this letter on the observation of the $2.8 \mu\text{m}$ photoluminescence Er^{3+} -doped and Yb^{3+} , Er^{3+} -codoped aluminosilicate glasses, when excited by $0.98 \mu\text{m}$ radiation. In a recent investigation¹¹ on an extensive series of Er^{3+} -doped and Er^{3+} , Yb^{3+} -codoped soda-lime silicates and aluminosilicate glasses, Hehlen *et al.*¹¹ were unable to observe the $2.8 \mu\text{m}$ $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ emission under the sample excitation by $0.98 \mu\text{m}$ radiation. Only the $1.55 \mu\text{m}$ $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ emission under excitation around $0.98 \mu\text{m}$ was observed by these authors. They have attributed this to the fact that, with the exception of the $^4I_{13/2}$ level, multiphonon relaxation is dominant in all excited states. In contrast, the results presented above clearly indicate that, for our samples, the multiphonon relaxation is not the only relaxation process for the excited-state multiplets of Er^{3+} . This point is further supported by the fact that a decrease in signal intensity of only 20% was observed under an excitation density as high as $\sim 2 \text{ MW/cm}^2$, using an argon laser for a heating test. A more complete study about thermal properties of the matrix is underway. The reason for the differences between the present results and those of Hehlen *et al.* may be due to the different sample formulation and preparation adopted by these groups. The marked low SiO_2 content (of about 8 mol%) of our samples as compared to the 65 mol% content used by Hehlen *et al.*,¹¹ combined with the vacuum melting used in our sample preparation is an important aspect. Both the formulation as well as the sample fabrication

procedure we have adopted, essentially reduces the OH presence in our samples. The presence of OH radicals plays an important role in enhancing the multiphonon relaxation of the excited states of Er^{3+} ions. As discussed in Ref. 11 some of the Er^{3+} ions may coordinate to OH impurities resulting in a complete quenching of luminescence of the OH-coordinated Er^{3+} ions by multiphonon relaxation. The other marked difference among the sample preparation regards the fact that in our formulation we have used higher alumina and calcium oxide contents than those employed by Hehlen *et al.*,¹¹ together with relatively high Er^{3+} and Yb^{3+} doping concentrations. In all cases of codoped samples investigated, the Yb^{3+} concentration was fixed at 2.0 wt%, whereas the Er^{3+} concentration varied up to 5.0 wt%. For instance, a 0.5 wt% Er^{3+} -doped sample codoped with 2.0 wt% Yb^{3+} may eventually lead to a sufficiently large diffusion length for the $^2F_{5/2}$ (Yb) excitation and thus efficient sensitization of Er^{3+} by Yb^{3+} .

Even though the preliminary results presented in this letter need a more thorough investigation, especially with respect to the effects of the different sample formulation, we believe this study points towards a promising path for realizing optical amplification at both 1.5 and $2.8 \mu\text{m}$ wavelengths using aluminosilicate glasses as host material. This is a surprisingly important point since the results presented here provide evidences of emission at $2.8 \mu\text{m}$ from an oxide glass host material. As mentioned in the introductory remarks the use of an oxide glass host presents several advantages over the use of fluoride and chalcogenide glasses because of their superior mechanical, chemical, and thermal resistance properties with respect to latter class of materials.

¹R. M. Dwyer and M. Bass, in *Lasers in Medicine*, edited by M. Ross (Academic, New York, 1977), Vol. 3, p. 107, and references therein.

²K. Kincaid, *Laser Focus World* August 1996, 73.

³G. J. Kintz, R. Allen, and L. Esterowitz, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1553 (1987).

⁴S. A. Pollack and M. Robinson, *Electron. Lett.* **24**, 320 (1988).

⁵W. J. Miniscalco in *Optical Engineering*, edited by M. J. F. Digonnet (Marcel Dekker, New York, 1993), Vol. 37, p. 84.

⁶J. Heo and Y. B. Shin, *J. Non-Cryst. Solids* **196**, 162 (1996).

⁷J. Heo, in *OSA Trends in Optics and Photonic Series, Advanced Solid State Lasers* (Opt. Soc. Am., Washington, DC, 1997), Vol. 10, p. 226.

⁸J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 155 (1985).

⁹F. E. Auzel, *Proc. IEEE* **61**, 758 (1973).

¹⁰R. K. Watts and H. J. Richter, *Phys. Rev. B* **6**, 1584 (1972).

¹¹M. P. Hehlen, N. J. Cockroft, T. R. Gosnell, and A. J. Bruce, *Phys. Rev. B* **56**, 9302 (1997).

Er³⁺:Yb³⁺ codoped lead fluoroindogallate glasses for mid infrared and upconversion applications

D. F. de Sousa,^{a)} L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, and L. A. O. Nunes

Instituto de Física de São Carlos, USP, Avenue Dr. Carlos Botelho 1465, Caixa Postal 369, CEP 13560-970 São Carlos/SP, Brazil

(Received 1 June 1998; accepted for publication 25 November 1998)

In this work, two sets of lead fluoroindogallate glasses were studied with the aim of using them as active media for laser devices at the mid infrared ($\sim 2.8 \mu\text{m}$) and visible ($\sim 0.54 \mu\text{m}$) regions. The infrared and upconverted emissions of Er³⁺ in single and Er³⁺:Yb³⁺ codoped samples were analyzed, and it was observed that the best set of samples for 2.8 μm emission was the single doped one, and that as the upconversion (anti-Stokes luminescence) increased as a function of Yb³⁺ concentration, the infrared emission decreased in the same manner. The results suggest that the codoping with Yb³⁺ favors only the upconversion processes which depopulate the ⁴I_{11/2} level, reducing the 2.8 μm emission intensity. On the other hand, the Yb³⁺ codoping will certainly increase the efficiency of an upconversion based device. Quantum efficiencies of infrared emissions and radiative lifetimes were calculated by using the Judd-Ofelt approximation. Er³⁺-Er³⁺ and Er³⁺-Yb³⁺ energy transfer efficiencies were calculated using the measured lifetimes of the levels involved in the energy transfer processes. © 1999 American Institute of Physics. [S0021-8979(99)03105-9]

I. INTRODUCTION

Nowadays there is a great interest in compact lasers operating in the infrared (~ 1.5 and $\sim 3 \mu\text{m}$) for optical communications, medical and eye-safe light detecting and ranging (LIDAR) applications,¹⁻⁴ and in the visible region (blue-green), for data storage, undersea communications, etc. Diode pumped solid state lasers could provide a compact and efficient device with the advantage of easy coupling with fiber integrated optical systems. For diode pumped laser emission at mid infrared and visible regions (upconversion based lasers) Er³⁺ seems to be a natural candidate due to its $\sim 1.5 \mu\text{m}$ (⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}) and $\sim 2.8 \mu\text{m}$ emissions (⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}), its green emission at $\sim 0.54 \mu\text{m}$ (⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) and its absorption bands at ~ 0.8 and $\sim 0.98 \mu\text{m}$. The 1.5 μm Er³⁺ emission composes a three level laser system, and codoping with ytterbium is often used to decrease the threshold pump rate. The 2.8 μm emission of Er³⁺ composes a four level laser system but this transition is self-terminating because the lower laser level lifetime is greater than the upper one. Despite this fact, cw operation of the Er³⁺ $\sim 2.8 \mu\text{m}$ emission is observed in crystals,⁵⁻⁷ and also in glasses.⁸⁻¹⁰ This is possible because of a cooperative upconversion process¹¹ that depopulates the lower laser level providing population inversion. Among several techniques that are currently used to obtain compact visible lasers,¹² the upconversion lasing is one of the most promising techniques since it does not require a nonlinear medium for second harmonic generation. Upconversion laser performance of Er³⁺

has been observed in crystals¹³⁻¹⁵ and glass fibers,^{16,17} however there are few reports of upconversion lasers using bulk glasses as the active medium.

In order to study the laser performance of Er³⁺ in fluoride glasses for future applications in mid infrared (2.8 μm) and upconversion lasers, we have made a detailed investigation relating luminescence and upconversion results of the Er³⁺ single doped and Er³⁺:Yb³⁺ codoped samples. The Yb³⁺ is included to enhance the upconversion efficiency. A fluoride matrix named lead fluoroindogallate was used as the host for the rare-earth ions. Generally, the multiphonon absorption edge of a glass shifts to longer wavelengths by the incorporation of heavier components. Lead fluoroindogallate glass has its multiphonon edge shifted by 1 μm in comparison to fluorozirconate glasses (ZBLAN).¹⁸⁻²⁰ This behavior might be attributed to the fact that the Pb atom has both a greater atomic weight and a lower valence than the Zr atom, which is the main component of the ZBLAN. On the other hand, a previous work has shown that heavy metal fluoride glasses (HMFGs) provide a good host for rare-earth doping.²¹ This is because the rare-earth fluorides are a common component in fluoride glass formulations and higher dopant levels are achieved when compared to rare-earth doped silica or phosphate glasses. In addition, fluorides offer another important advantage over more traditional oxide systems when used as a laser host because the lifetime of the excited electronic states is longer in these systems. This is a consequence of the lower phonon energy of this matrix leading to a smaller nonradiative decay rate.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Two sets of samples labeled XEr, 2ErXYb, with the respective molar composition 15InF₃-20GaF₃

^{a)}Electronic mail: dione@ifqsc.sc.usp.br

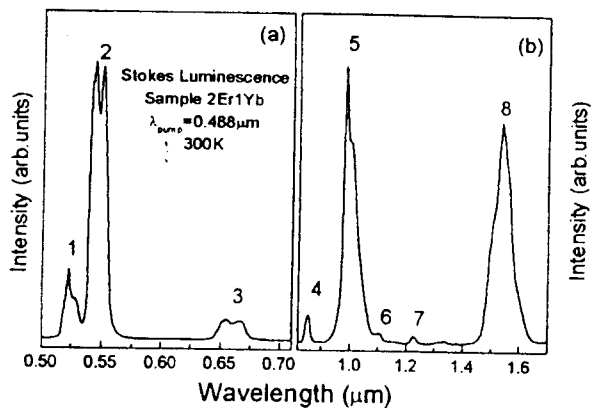


FIG. 1. Stokes luminescence at visible (a), and near infrared (b) of sample 2Er1Yb. In the spectra there are direct electronic transitions (1, 2, 3, 5, and 8) and indirect transitions (4, 6, 7).

– 30PbF₂–15ZnF₂–(20–x)CaF₂–xErF₃ with $x=2, 4, 6$ and 15InF₃–20GaF₃–30PbF₂–15ZnF₂–(18x)CaF₂–2ErF₃–xYbF₃ with $x=1, 2, 4, 8, 12$ were used. Starting materials were optical grade PbF₂, CaF₂, ZnF₂ from Fluortran-infrared (IR) Glass Products Merck and YbF₃ (3N) from Strem. In and Ga were available as oxides (4N) from PPM Pure Metals GMBH Er₂O₃ is an Aldrich (3N) product. Ammonium bifluoride NH₄F₂ from Aldrich was used to transform each oxide in anhydrous fluoride under dry atmosphere.

All these anhydrous fluorides were then mixed in a platinum crucible, and all the classical steps of melting, refining, and casting were done in a dry glove in order to prevent hydrolysis. The samples were annealed for several hours below glass transition temperature T_g (~265 °C) before being cooled at room temperature. All the samples prepared were crystal free, as verified by x-ray diffraction (XRD), and are at least 4 mm thick. The refraction index of the matrix for the sodium D line is 1.564. The average density of the samples is about 5.8 g/cm³. Raman scattering was made and showed a maximum phonon energy of 500 cm⁻¹. The transmittance from 0.3 to 8 μm is about 90% for samples 2 mm thick.

The experimental setup used for upconversion and Stokes luminescence at near infrared and visible region measurements has already been described in Ref. 22. The mid-infrared signal was measured using a nitrogen cooled InSb detector Judson model J10D coupled to a lock-in amplifier. The upconversion intensity against pump power was measured using green and red filters, in order to select the signal that reaches the power detector OPHIR model PD2-A and the pump power was varied from 20 to 230 mW. All measurements were made at room temperature.

III. RESULTS

A. Pump wavelength at 0.488 μm

Figures 1(a) and 1(b) show typical spectra of Er³⁺ luminescence from 0.5 to 1.7 μm. The eight transitions observed are identified by numbers. These emission bands correspond to the following transitions: 1 at ≈0.52 μm (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}); 2 at ≈0.54 μm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}); 3 at ≈0.65 μm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}); 4 at ≈0.85 μm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{13/2}); 5 at ≈0.98

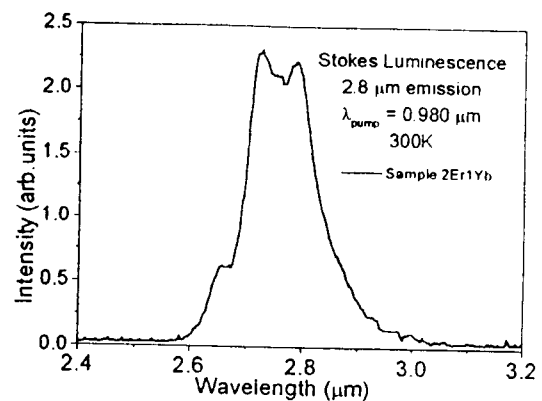


FIG. 2. Stokes luminescence spectrum of 2.8 μm emission (⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} transition) of the 2Er1Yb sample.

μm [⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} (Er³⁺), ²F_{5/2} → ²F_{7/2} (Yb³⁺)]; 6 at ≈1.1 μm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{13/2}); 7 at ≈1.23 μm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{11/2}); and 8 at ≈1.5 μm (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}).

B. Pump wavelength at 0.98 μm

Figure 2 shows the Stokes luminescence at 2.8 μm. This is an indirect transition from the ⁴I_{11/2} to the ⁴I_{13/2} level. Figure 3 shows the upconversion spectra of the 2Er1Yb sample. It should be noted that their behavior is quite the same for the Stokes luminescence spectra concerning the peak positions. However, the relative intensities of the emission lines are different.

C. Energy level lifetimes

Figure 4 shows the measured lifetimes of the ⁴I_{13/2} and ⁴I_{11/2} levels for all samples studied. In single doped samples, the Judd–Ofelt calculations were made in order to achieve the quantum efficiency of the infrared emissions.

IV. DISCUSSIONS

A. Pump wavelength at 0.488 μm

The dependence of the signal intensity on sample concentrations for the most important Stokes luminescence near infrared transitions (~1.5 and ~0.98 μm) are shown in Figs.

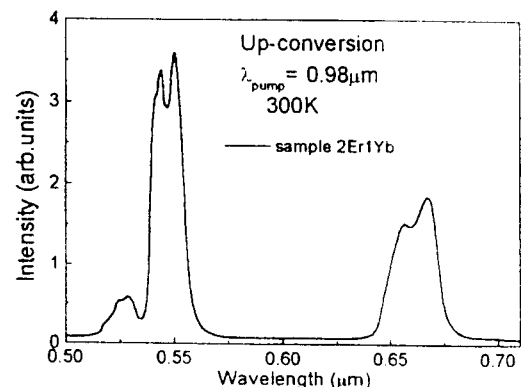


FIG. 3. Up-conversion (anti-Stokes luminescence) spectrum of the same sample used in Fig. 1. The emission features are quite the same as the Stokes luminescence spectrum, with just a change in relative intensities.

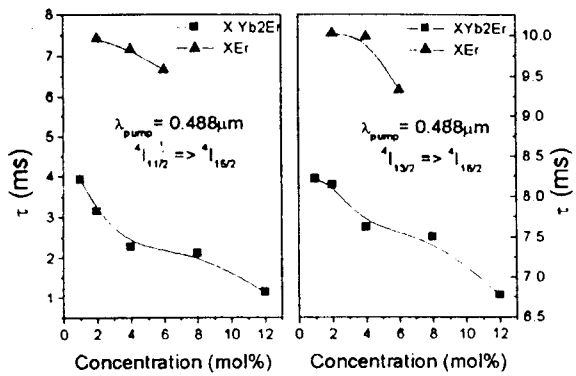


FIG. 4. Photoluminescence lifetimes τ of the two near infrared transitions ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). The $^4I_{11/2}$ level is strongly coupled with the $Yb^{3+} \ ^2F_{5/2}$ level as can be seen from the change in $0.98 \ \mu m$ emission lifetime (about 50%). The $^4I_{13/2}$ level also suffers from the Yb^{3+} influence (its lifetime is reduced by 20%) by means of the ET2 process. These results were used in Eq. (1) to obtain the diffusion regime.

5(a) and 5(b). The XEr set exhibits a highly intense signal when compared to the others, evidencing no luminescence quenching up to the Er^{3+} concentrations used (6 mol %). For the 2ErXYb set, there is a photoluminescence quenching process of the $0.98 \ \mu m$ emission in samples with Yb^{3+} concentration above ~ 4 mol %. This set also exhibits the less intense signal for $1.5 \ \mu m$ emission. This feature can be analyzed along with the visible Stokes photoluminescence at the same set of samples. For red and green photoluminescence signals (0.65 and $0.54 \ \mu m$, respectively), it is observed that the signal intensity decreases as the Yb^{3+} concentration increases (Fig. 6). This can be explained as follows: after the Er^{3+} excitation by a $0.488 \ \mu m$ pump photon, relaxation processes and radiative emissions occur in order to generate all the transitions observed. Another possible process is a cross relaxation (CR) energy transfer that can occur between Er^{3+} and Yb^{3+} ions (CR in Fig. 7). This process depopulates the $^2H_{11/2}$ level, leading Er^{3+} to its $^4I_{11/2}$ level and Yb^{3+} to its $^2F_{5/2}$ excited state. For Yb^{3+} concentrations above ~ 4 mol % this process becomes predominant because of the high absorption band of Yb^{3+} at $0.98 \ \mu m$. This explanation makes it possible to understand the features of the visible emissions at this set directly. To understand the near infrared transitions, we have to consider that, in this system, for high

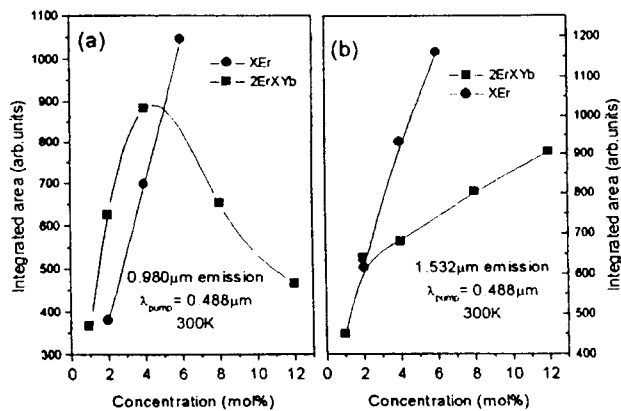


FIG. 5. Near infrared transition intensities of all samples used in this work. Note that the XEr set does not show luminescence quenching.

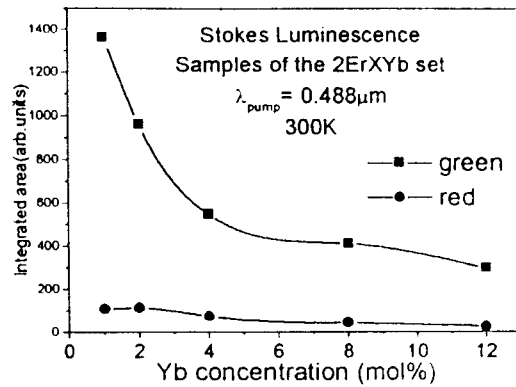


FIG. 6. Stokes luminescence of the 2ErXYb set of samples. The CR process shown in Fig. 7 causes the decrease in signal intensity

Yb^{3+} concentration, there is an efficient $Er^{3+} - Yb^{3+}$ energy back-transfer process. This is a loss mechanism to the $1.5 \ \mu m$ emission. Moreover, the Yb^{3+} reabsorption of the $0.98 \ \mu m$ radiation probably causes the luminescence quenching at this wavelength. These assumptions are all plausible due to the perfect energy match of the levels involved and to the low phonon energy of the matrix increasing the back-transfer probability. This energy back transfer will also contribute to the decrease in mid infrared emission in these samples.

B. Pump wavelength at $0.98 \ \mu m$

The intensity of the $2.8 \ \mu m$ emission as a function of the dopant concentration is shown in Fig. 8 for all sets of samples, and has to be analyzed along with the upconversion signal behavior (Fig. 9). We can see that the best set of samples to emit in $2.8 \ \mu m$ is the XEr which also has the less intense upconversion signal. The energy levels diagram in Fig. 10 show the mid infrared luminescence and upconversion mechanisms.

In single doped samples, a pump photon ($\sim 0.98 \ \mu m$) excites an Er^{3+} to its $^4I_{11/2}$ level, and from this level, it relaxes to the $^4I_{13/2}$ level, emitting a $2.8 \ \mu m$ photon or by means of multiphonon relaxation. In codoped samples, the main absorbing channel is the Yb^{3+} and after an energy transfer process (ET1), an erbium ion is excited to the $^4I_{11/2}$ level, and is able to emit a $2.8 \ \mu m$ photon.

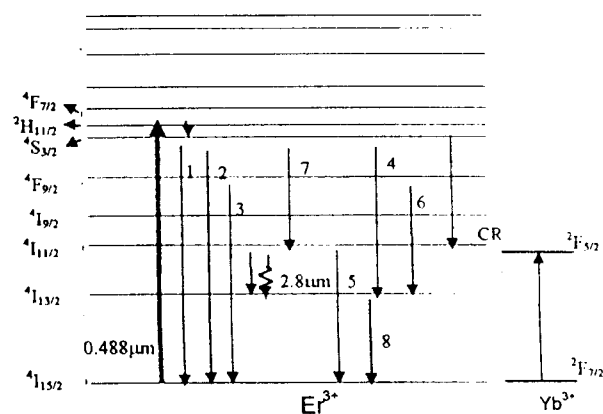


FIG. 7. Energy levels diagram of Er^{3+} and Yb^{3+} .

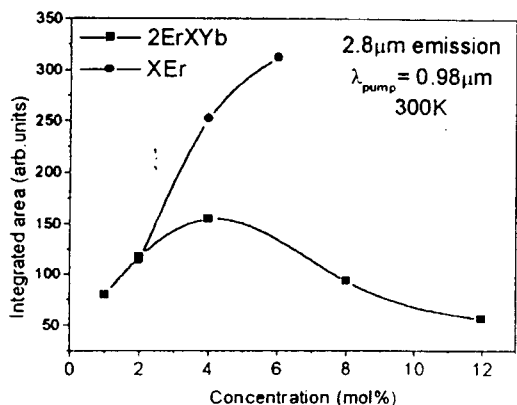


FIG. 8. 2.8 μm intensity against sample concentration for both sets studied in this work. XEr is the best one for this emission.

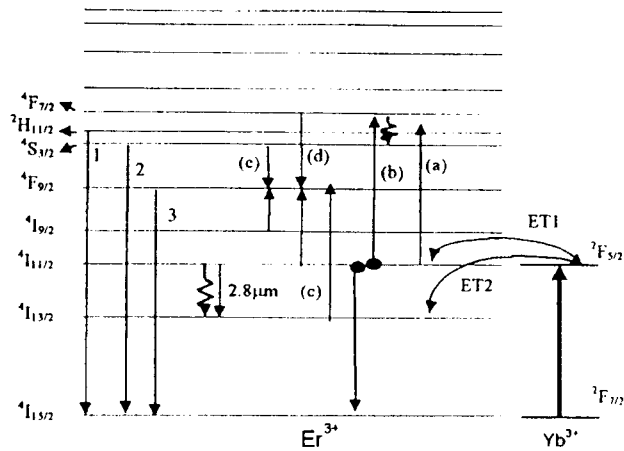


FIG. 10. Energy levels diagram of Er³⁺ and Yb³⁺.

The upconversion processes which generate green emission [1 and 2 in Fig. 1(a)] are labeled (a) and (b) in Fig. 10. In process (a) one Er³⁺ ion is excited to the ⁴F_{7/2} state by means of two excited state absorption (ESA) processes (single doped samples) or by two successive ET1 processes (codoped samples). From this level, the ion may branch into the thermally coupled bands ²H_{11/2} and ⁴S_{3/2} emitting green light while it relaxes to the ground state. Process (b) needs two Er³⁺ ions excited in the ⁴I_{11/2} level, and two neighboring ions interacting with each other in such a way that through energy transfer the acceptor ion is promoted to the ⁴F_{7/2} level, and the donor ion relaxes to the ground state.

In order to generate red light [number 3 in Fig. 1(a)], we have three possible mechanisms: (c), (d) and (e). In process (c), a single doped sample absorbs a new 0.98 μm photon after a radiative or nonradiative decay from the ⁴I_{11/2} to the ⁴I_{13/2} excited state. In the case of a codoped sample two nonresonant energy transfer processes ET2 have to occur to excite an Er³⁺ ion. In these two cases, the result is an Er³⁺ ion excited to the ⁴F_{9/2} level that emits red light as it relaxes to the ground state. In process (d) two Er³⁺ ions are needed: one of them excited in the ⁴I_{11/2} level and the other in the ⁴F_{7/2} level. The two ions interact and both go to the ⁴F_{9/2} level emitting red light. Finally, process (e) needs two Er³⁺ ions: the first one excited in ⁴I_{9/2} and the second in ⁴S_{3/2}. After the interaction both are excited in ⁴F_{9/2}.

From the processes mentioned above, only process (c), which generates red light in single doped samples, involves a 2.8 μm emission followed by a rapid depopulation of the lower level (⁴I_{13/2}). The other processes always depopulate the upper level (⁴I_{11/2}) of the 2.8 μm emission. This fact excludes codoped samples as candidates to mid infrared laser operation.

For the 2ErXYb set, which is the best one for upconversion applications, we have made the measurement of the upconversion intensity related to the pump power. Upconversion intensity obeys a relation with pump power given by $I \propto P^n$, where I is the signal intensity, P is the pump power and n is the ratio between the number of absorbed infrared photons and the number of emitted visible photons. For the processes described above, we can expect a dependence $n=2$ for (a), (b), (c) and (e) and $n=1.5$ for (d). The results are shown in Table I. A small deviation from $n=2$ for green emission was observed. For red emission, processes (d) and (e) can be discarded because they depend upon erbium concentration which is kept fixed in these samples, while process (c) depends upon Yb³⁺ concentration. This process has a dependence $n=2$, being in good agreement with experimental results. As it was said before, the pumping mechanisms to generate red and green light in a Stokes luminescence experiment (Fig. 7) are very different from those in an anti-Stokes luminescence experiment (Fig. 10). By comparing Figs. 1(a) and 3, it can be observed that the ratio between the intensities of red and green emissions changes from 0.1 to 0.5, respectively. This suggests that the main population channel of the ⁴F_{9/2} level is the excited state absorption of a

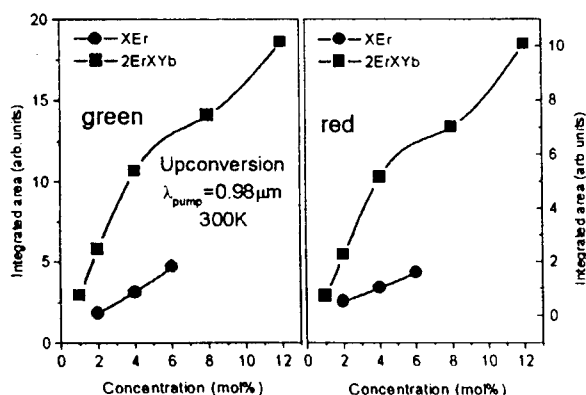


FIG. 9. Upconversion intensity as a function of sample concentration. The 2ErXYb set shows the best signal intensity.

TABLE I. Slope of the upconversion intensity in the function of pump power for the 2ErXYb set of samples. The value of n was achieved by the relation $I \propto P^n$, where I is the signal intensity and P is the pump power.

2ErXYb	n (green)	n (red)
X=1	1.9	2
X=2	1.9	2
X=4	2	2
X=8	1.8	1.9
X=12	1.8	1.9

TABLE II. Data obtained from the absorption spectrum of the 6Er sample. The transitions described are from $^4I_{5/2}$ to the assigned level. λ_a , σ_a , S_{exp} and S_{cal} are the absorption wavelength, absorption cross section, experimental oscillator strength and calculated oscillator strength, respectively. The Judd–Ofelt parameters are listed in the last row.

2Er	$\lambda_a(\mu\text{m})$	$\sigma_a(10^{-21}\text{cm}^2)$	$S_{\text{exp}}(10^{-6}\text{s}^{-1})$	$S_{\text{cal}}(10^{-6}\text{s}^{-1})$
$^4I_{13/2}$	1.532	5.29	2.08	0.95
$^4I_{11/2}$	0.974	2.52	0.60	0.40
$^4I_{9/2}$	0.800	1.03	0.52	0.31
$^4F_{9/2}$	0.651	5.59	2.01	1.90
$^4S_{3/2}$	0.540	2.01	0.34	0.35
$^2H_{11/2}$	0.521	12.02	3.59	3.85
$^4F_{7/2}$	0.486	5.41	1.64	1.57
$^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$	0.445	3.76	0.73	0.67
$^2H_{9/2}$	0.406	2.11	0.56	0.54
$^4G_{11/2}$	0.378	18.24	6.96	6.78
$^4G_{9/2} + ^3G_{7/2}$	0.359	8.38	1.89	1.98
rms=5.4%	$\Omega_2=1.9 \times 10^{-20}\text{cm}^2$	$\Omega_4=1.6 \times 10^{-20}\text{cm}^2$	$\Omega_6=0.9 \times 10^{-20}\text{cm}^2$	

pump photon from the $^4I_{13/2}$ level, instead of a relaxation from $^2H_{11/2}$ or $^4S_{3/2}$ levels.

C. Energy level lifetimes and Judd–Ofelt calculations

Figure 4 shows the measured lifetimes of the 0.98 and 1.5 μm emissions of all sets of samples. It is important to note that in the 2ErXYb set of samples, Yb^{3+} strongly affects the $^4I_{11/2}$ level lifetime (about 50% of reduction) due to the efficient energy transfer process. The $^4I_{13/2}$ lifetime decreases by 20% also indicating a coupling by a nonresonant energy transfer (ET2 in Fig. 10). Er^{3+} – Er^{3+} and Er^{3+} – Yb^{3+} energy transfer efficiencies were calculated as shown in Ref. 23 by using the expression:

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (1)$$

The maximum Er^{3+} – Er^{3+} energy transfer efficiency achieved was 17% for the 6 mol % Er^{3+} doped sample. The Er^{3+} – Yb^{3+} energy back-transfer efficiency was calculated using Eq. (1) for the two levels mentioned above. The values obtained for the first one increase from 50% (with 2 mol % Yb^{3+}) to 83% (with 12 mol % Yb^{3+}), and for the second one from 25% to 38%. This fact supports the assumption made in Sec. IV A of a large back-transfer probability in this set of samples when pumped with 0.488 μm .

It is known that in single doped samples, CR and energy diffusion coexist.²⁴ The diffusion regime between Er^{3+} was found by plotting the relation:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}, \quad (2)$$

where τ is the measured lifetime of the $^4I_{11/2}$ level of the doped sample, and $\tau_0=8$ ms is the $^4I_{11/2}$ lifetime of a sample with very low concentration (0.2% Er^{3+}). Depending on the slope of $\log(1/\tau_D)$ plotted in the function of donor concentration, two diffusion regimes can be identified: (a) slope 1 means a fast diffusion case, where the diffusion step is faster than CR. In this case: $1/\tau_D \approx U \cdot N$; (b) slope 2 means a diffusion limited case, where the diffusion and CR are of the same order. In this case $1/\tau_D \approx V \cdot N^2$, where N is the dopant

concentration and U and V are constants that depend on matrix elements and overlap integrals. Slope 1 was obtained in single Er^{3+} doped samples, evidencing a fast diffusion case.

To achieve the quantum efficiency of 2.8 μm emission, the Judd–Ofelt theory was applied on single doped samples.^{25,26} Table II shows some information obtained from the absorption spectrum. The calculated oscillator strength S_{cal} of the transitions observed are listed in the last column in order to be compared with the measured ones S_{exp} . σ_a is the absorption cross section and λ_a is the absorption wavelength. The $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition was not used in the fit procedure due to its significant magnetic dipole component.²⁷ The root-mean-square (rms) error of the fit is given in the last row, together with the obtained intensity parameters Ω_λ , which were constant for all concentrations. The accuracy of the fit derived by the rms value is quite satisfactory, which is reflected in the calculated lifetimes of the infrared emissions. The calculated decay time of a level i is given by the expression:

$$\tau_i^r = \frac{1}{\sum_j (A_{ij}^{\text{md}} + A_{ij}^{\text{ed}})}, \quad (3)$$

where A_{ij}^{md} and A_{ij}^{ed} are the magnetic dipole and electric dipole transition rates from level i to all levels j below it. A_{ij}^{md} are calculated as shown by Weber.²⁸ A_{ij}^{ed} are calculated from the following expression:

$$A_{ij}^{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 n e^2 \nu^3}{3h(2J+1)} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda U_\lambda, \quad (4)$$

where n is the refraction index, J is the emitting level angular momentum, ν is the energy (cm^{-1}) of the emission and U_λ are the reduced matrix elements obtained from Carnall *et al.*²⁹ The quantum efficiency of a transition from a level i to a level j is given by:

$$Q_{ij} = \tau_i^m (A_{ij}^{\text{md}} + A_{ij}^{\text{ed}}), \quad (5)$$

where τ_i^m is the measured decay time of the level i , which includes all the relaxation channels (nonradiative transition probabilities, energy transfer and radiative decays) to all excited levels below i . The quantum efficiency for the $^4I_{13/2}$

$\rightarrow^4I_{15/2}$ ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) transition was 99% for 2Er and 4Er samples and 94% for the 6Er sample. These high quantum efficiencies are plausible if one considers that the $^4I_{13/2}$ lifetime does not change with temperature. This could be expected because this level has no multiphonon relaxations to reduce its lifetime. For the $^4I_{11/2}$ level, the obtained quantum efficiency is consistent with the literature. Values of 64%, 60% and 59% for the $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition ($0.98 \mu\text{m}$) and 15%, 14% and 13% for the $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($2.8 \mu\text{m}$) transition were found for samples 2Er, 4Er and 6Er, respectively. The total quantum efficiency of the $^4I_{11/2}$ level is 72% for the best sample to emit in mid infrared (6Er), which points to lead fluoroindogallate glasses as candidates for laser action in the mid infrared region.³⁰

V. CONCLUSIONS

A comparison between $2.8 \mu\text{m}$ emission and upconversion efficiencies of Er^{3+} was made in single Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ codoped lead fluoroindogallate glasses. It was shown that the upconversion process which enhances the population inversion of the $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition is efficient only in single doped samples. A fast diffusion regime between Er^{3+} ions was verified by their $^4I_{11/2}$ level. The $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ energy transfer efficiencies were also calculated. It was verified that in the codoped samples, the $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ energy back transfer is significant due to the low phonon energy of the matrix ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), and the perfect match between the two levels ($^4I_{11/2}$ and $^2F_{5/2}$). Yb^{3+} codoping increases the upconversion efficiency by means of resonant and nonresonant energy transfer processes. Single doped samples are considered good candidates for active medium of mid infrared lasers, while codoped ones seem to be good for upconversion applications.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico under CNPq, FINEP, and FAPESP, Brazil.

- ¹S. Tacheo, P. Laporta, S. Longhi, O. Svelto, and C. Svelto, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **63**, 425 (1996).
- ²A. G. Antipenko, N. V. Artem'ev, A. A. Betim, V. R. Kamenskii, V. P. Novikov, V. G. Plotnichenko, I. V. Skripachev, and G. E. Snopatin, *Quantum Electron.* **25**, 498 (1995).
- ³L. Esterowitz, C. A. Hoffman, D. C. Tran, K. Levin, M. Storm, R. F. Bonner, P. Smith, and M. Leon, *Proc. SPIE* **605**, 32 (1986).
- ⁴N. P. Barnes, W. J. Rodriguez, and B. M. Walsh, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2872 (1996).
- ⁵H. Hemmati, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 564 (1987).
- ⁶Tso Yee Fan, G. Huber, Robert L. Byer, and P. Mitzscherlich, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 924 (1988).
- ⁷G. J. Kintz, R. Allen, and L. Esterowitz, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1553 (1987).
- ⁸S. A. Pollack and M. Robinson, *Electron. Lett.* **24**, 321 (1988).
- ⁹F. Auzel, D. Miechenin, and H. Poignant, *Electron. Lett.* **24**, 1463 (1988).
- ¹⁰H. Yanagita, I. Masuda, T. Yamashita, and H. Toratani, *Electron. Lett.* **26**, 1836 (1990).
- ¹¹M. C. Brierley and P. W. France, *Electron. Lett.* **24**, 935 (1988).
- ¹²D. W. Nam and R. G. Waarts, *Laser Focus World*, August, 49 (1994).
- ¹³A. J. Silversmith, W. Lenth, and R. M. Macfarlane, *J. Opt. Soc. Am. A* **3**, 128 (1986).
- ¹⁴A. J. Silversmith, W. Lenth, and R. M. Macfarlane, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1977 (1987).
- ¹⁵For a list of upconversion lasers with several rare earths, see: M. F. Joubert, S. Guy, and B. Jacquier, *Phys. Rev. B* **48**, 10031 (1993).
- ¹⁶K. Hirao, S. Todoroki, and N. Sogan, *J. Non-Cryst. Solids* **143**, 40 (1992).
- ¹⁷S. Sanders, R. G. Waarts, D. G. Mehuys, and D. F. Welch, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1815 (1995).
- ¹⁸J. Nishii, Y. Kaite, and T. Yamagishi, *Phys. Chem. Glasses* **30**, 55 (1989).
- ¹⁹G. Zhang, B. Froit, and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* **213-214**, 6 (1997).
- ²⁰P. Miranday, C. Jacoboni, and R. De Pape, *J. Non-Cryst. Solids* **43**, 393 (1981).
- ²¹D. R. MacFarlane, J. Javorniczky, P. J. Newman, D. J. Booth, and V. Bogdanov, *J. Non-Cryst. Solids* **213-214**, 158 (1997) and references therein.
- ²²T. Catunda, L. A. O. Nunes, A. Florez, Y. Messadeq, and M. A. Aegerter, *Phys. Rev. B* **53**, 6065 (1996).
- ²³A. Brenier, C. Pedrini, B. Moine, J. L. Adam, and C. Pleidel, *Phys. Rev. B* **41**, 5364 (1990).
- ²⁴F. Auzel, J. Dexpert-Ghys, and C. Gautier, *J. Lumin.* **27**, 1 (1982).
- ²⁵B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- ²⁶G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- ²⁷C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, and D. N. Payne, *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 56 (1996).
- ²⁸M. J. Weber, *Phys. Rev.* **157**, 262 (1967).
- ²⁹W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4424 (1968).
- ³⁰For a comparison with other fluoride glasses emitting in $2.8 \mu\text{m}$ the reader can see W. J. Miniscalco, *Optical Engineering*, edited by Michel J. F. Digonnet (Marcel Dekker, New York, 1993), Vol. 37, p. 84.

PLEASE CORRECT AND
RETURN THIS PROOF
AS SOON AS POSSIBLE

A demonstration of dry and viscous damping of an oscillating pendulum

L F C Zonetti[†], A S S Camargo[‡], J Sartori[†],
D F de Sousa[†] and L A O Nunes[†]

[†] Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Caixa Postal 369, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

[‡] Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Caixa Postal 355, CEP 14800-900, Araraquara, SP, Brazil

Received 22 May 1998, in final form 8 October 1998

Abstract. Damped oscillatory motion is one of the most widely studied movements in physics courses. Despite this fact, dry damped oscillatory motion is not commonly discussed in physics textbooks. In this work, we discuss the dry and viscous damped pendulum, in a teaching experiment that can easily be performed by physics or engineering students.

1. Introduction

Oscillatory motion is one of the main topics in physics, from elementary up to advanced courses. A precise understanding of this motion is of vital importance, not only for physicists but also for engineering students. Considering oscillatory motion, two kinds of damping can occur: the first is viscous damping and the second is dry damping. Although viscous damping is a standard topic in all physics textbooks and there are also a number of papers that deal with viscous damping of mechanical oscillations [1], to the best of our knowledge dry damped oscillatory motion is not normally demonstrated. In this work, we describe the dry and viscous damped motion of an oscillating pendulum as a laboratory exercise to be done in a basic course by physics or engineering students. To achieve our goal, we will give a brief review of both motions.

2. A brief review of damped oscillators

2.1. Dry damped oscillator

The basic characteristics of this type of friction are well defined considering that, for low velocities, the friction force is constant in modulus and always acts in the opposite direction to the velocity. Figure 1 shows a simplified view of the system that we are going to study. As can be seen from the figure, the pendulum consists of a rod with a mass at its end, and it is fixed on the axis of a potentiometer R, C is the centre of mass of the pendulum and l is the distance from the centre of mass to the axis of the potentiometer. The friction force occurs inside the potentiometer between its mobile parts. For this situation, the equation of motion (neglecting the static friction force and considering small angles) is as follows:

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + mgl\theta = \pm \tau_f \quad (1)$$

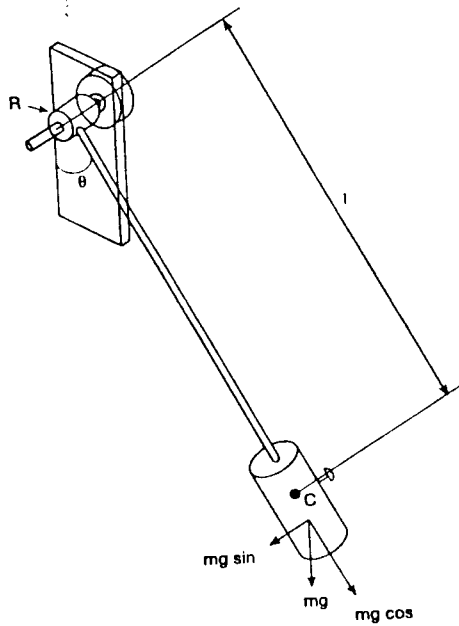


Figure 1. Simplified view of the pendulum showing the forces acting on the system. C is the centre of mass, l the distance from the centre of mass to the fixed point, $mg \sin \theta$ the restoring force and $mg \cos \theta$ the normal force which is the origin of the friction force.

where I is the moment of inertia of the pendulum, the second term on the left-hand side is the restoring torque, l is the distance between the centre of mass and the axis, and the right-hand side is the torque due to friction. The plus or minus sign is chosen so that the torque due to friction acts in the opposite direction to the velocity. Equation (1) can be solved by using a new variable $\Theta = (\theta \pm \tau_f / I \omega_0^2)$ and the solutions for consecutive half-periods put together [2], or in a straightforward manner using Laplace transforms [3]. Due to the nature of this damping, the amplitude of the motion will decrease linearly by a quantity proportional to the friction torque. From the solution, we can find an expression to represent the maxima of θ ($\cos \omega_0 t = 1$):

$$\theta(t) = \left(\theta_0 - \frac{4t \tau_f}{\omega_0^2 I T} \right) \quad (2)$$

where T is the period of the oscillation and ω_0^2 is equal to mg/l . As explained, this damping is linear, and the amplitude decreases by $4\tau_f/mgl$ after each complete period.

2.2. Viscous damped oscillator

The differential equation of the oscillatory motion considering viscous damping is given by

$$I \frac{d^2 \theta}{dt^2} + b \frac{d\theta}{dt} + mgl\theta = 0 \quad (3)$$

where $b d\theta/dt$ is the damping term given by the friction between the pendulum and the air. The solution of this equation can be found in any basic physics textbook [4] and has the form

$$\theta = \theta_0 e^{-bt/2I} \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (4)$$

where ω_0 is the frequency of motion given by $[mgl/I - (b/2I)^2]^{1/2}$, φ the initial phase of the motion, θ_0 the amplitude of the oscillation and $\gamma = -b/2I$ the damping constant.

3. Experiment

The experiment is to analyse the amplitude of the pendulum as a function of time. Figure 2 shows its arrangement. The pendulum rod is fixed to the axis of a linear potentiometer R ($1 \text{ k}\Omega$).

The oscillatory motion of the pendulum causes a variation in the resistance of the potentiometer and, consequently, in the potential difference (VR). Using a commercial interface such as PASCO Series 6500 or a homemade one†, VR can be measured, and it is directly proportional to the position of the pendulum, as a function of time.

Dry damping is caused by the friction between the parts of the potentiometer, and viscous damping by the friction between the pendulum and the fluid surrounding it (air or water in this case). When the pendulum is immersed in air, the contribution of dry friction is much larger than viscous friction, and when it is immersed in water, the contribution of viscous friction dominates.

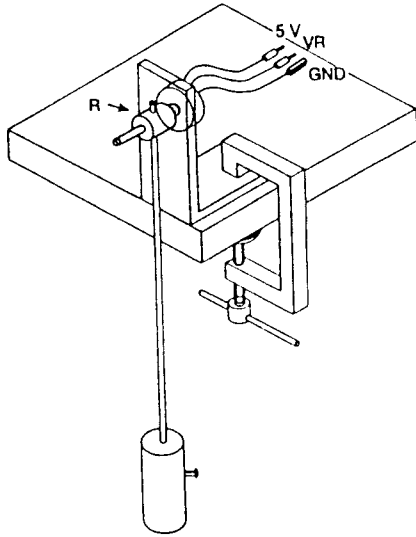


Figure 2. Experimental arrangement of the pendulum to be connected to the computer. The 5 V pin is the supply voltage and VR is the signal that has to be read.

4. Results

The results presented in figure 3 clearly show us the linear and the exponential damping of the two types of friction acting on the pendulum. With the coordinates of the maximum points of the curves, we can construct the slope of the damping for each case, and as can easily be seen in the inset, the two situations are very well separated. When the pendulum was immersed in air, no deviation from linear behaviour was observed, indicating that viscous damping is negligible in this situation; the converse is true when the pendulum is immersed in water. This fact is an experimental verification of the validity of the models used for the two kinds of damping torques. The fits to these constructed curves give us the damping term in each case. For dry damping, the angular coefficient of the straight line observed was 0.014 s^{-1} . In this way, knowing the constant l , the friction torque can be evaluated. Also, the dry damping can be varied using a rubber ring attached to the axis of the potentiometer with the pressure being controlled by a screw. In the case of viscous damping, the constant $b/2l$ determined by an exponential fit to the respective curve was 0.425 s^{-1} . We suggest that this experiment be made with liquids of different values of viscosity in order to compare the damping constants in each case, as a relative measurement of the viscosity of these media.

By changing the dry friction as mentioned and using liquids with different viscosities, the experimenter can achieve a situation where the two dampings are of the same scale. The

† Further information about a quite simple homemade interface can be obtained from the authors via e-mail to: dione@ultra3000.ifqsc.sc.usp.br

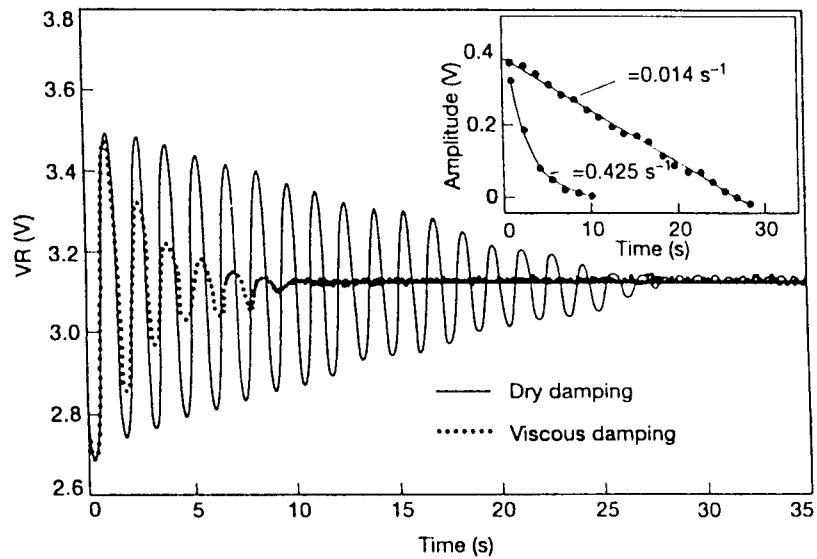


Figure 3. Plots of the pendulum motion as a function of time. The voltage on the abscissa is directly related to the position of the pendulum. The solid line refers to the dry damped pendulum (the pendulum in air) and the dots refer to the viscous damped one (the pendulum immersed in water). The inset in the figure shows the damping slopes of the two curves and the damping constants γ are obtained from fits to these slopes.

equation can be solved for the case where the two types of damping are present, in order to obtain a comparison with experimental results.

5. Conclusions

In this work we have demonstrated a simple way to observe viscous and dry damping effects on an oscillating pendulum. The demonstration of this latter problem is of relevance to physics and engineering undergraduate students, but in spite of this it is not commonly treated in physics textbooks.

Acknowledgments

This work is partially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq-Brazil. The authors are indebted to Professor Claudio Magon for interesting discussions about this work.

References

- [1] Ochoa O R and Kolp N F 1997 The computer mouse as a data acquisition interface: application to harmonic oscillators *Am. J. Phys.* **65** 1115 and references therein
- [2] Barrat C B and Strobel G L 1981 Sliding friction and the harmonic oscillator *Am. J. Phys.* **94** 500
- [3] Hudson R T and Finfgeld C R 1971 Laplace transform solution for the oscillator damped by dry friction *Am. J. Phys.* **39** 568
- [4] Marion J B 1965 *Classical Dynamics* 2nd edn (New York: Academic)