

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

**"ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE VIDROS FLUORETOS E ÓXIDOS DOPADOS COM
Er³⁺:Yb³⁺ E Tm³⁺: Ho³⁺"**

DIONE FAGUNDES DE SOUSA

**Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada"**

**Orientador:
Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes**

OK

**Comissão Julgadora:
Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes (IFSC-USP)
Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato (IFSC-USP)
Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (IFSC-USP)
Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (UNESP)
Prof. Dr. Younès Messaddeq (UNESP)**

USP/IFSC/SBI



8-2-001368

**São Carlos - São Paulo
2000**

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Sousa, Dione Fagundes

Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ /Dione Fagundes de Sousa.

--São Carlos, 2000.

142 p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

1. Espectroscopia óptica. 2. vidros.

I. Título.




MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DIONE FAGUNDES DE SOUSA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE NOVEMBRO DE 2000.

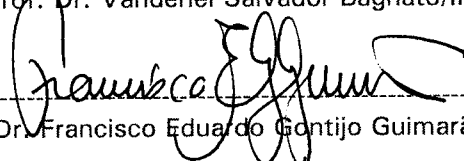
COMISSÃO JULGADORA:



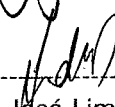
Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes/IFSC-FFI-USP



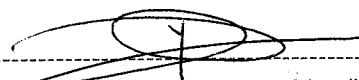
Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato/IFSC-FCM-USP



Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-FCM-USP



Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro/UNESP



Prof. Dr. Younés Messaddeq/UNESP

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iv
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
AGRADECIMENTOS.....	xiii
DEDICATÓRIA.....	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
I-1 OS SISTEMAS ATÔMICOS EM ESTUDO.....	2
I-1-a O Laser de Ho^{3+}	2
I-1-b O Laser de Er^{3+}	5
I-2 AS MATRIZES VÍTREAS.....	8
I-2-a- O Vidro Fluoroindogalato.....	10
I-2-b- O vidro LSCA.....	11
I-3 APLICAÇÕES.....	13
REFERÊNCIAS.....	19
CAPÍTULO II- CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	21
II-1 OS ELEMENTOS TERRAS-RARAS E A TEORIA DE JUDD-OFELT.....	21
II-2 TRANSFERÊNCIA NÃO RADIATIVA DE ENERGIA.....	29
II-2-a- Modelo de Dexter para Transferência não radiativa de energia por interação multipolar.....	33

II-2-b- Modelos de transferência de energia baseados na análise do decaimento da luminescência do doador.....	40
II-3- CÁLCULO DO PERFIL DE GANHO ÓPTICO.....	47
REFERÊNCIAS.....	51
CAPÍTULO III- ESPECTROSCOPIA DOS SISTEMAS Tm^{3+} E $Tm^{3+}:Ho^{3+}$	53
III-1 INTRODUÇÃO.....	53
III-2 DETALHES EXPERIMENTAIS.....	54
III-3 RESULTADOS.....	55
III-3-a Cálculos de Judd-Ofel.....	56
III-3-b Amostras XTm - Fotoluminescência.....	58
III-3-c Amostras XTm - Tempo de vida	60
III-3-d Amostras XTm Cálculo dos processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} via os modelo de Dexter e Yokota e Tanimoto para interação dipolo-dipolo.....	62
III-3-e Amostras 6TmXHo - Fotoluminescência.....	66
III-3-f Amostras 6TmXHo - Tempo de vida.....	67
III-3-g Amostras 6TmXHo - Cálculo dos processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Ho^{3+} via o modelo de Dexter para interação do tipo dipolo-dipolo.....	69
III-4 DISCUSSÕES.....	71
III-4-a Cálculos de Judd-Ofelt.....	71
III-4-b Transferência de energia.....	71
III-4-c Cálculo do perfil de ganho óptico para a transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+}	76

III-5 CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS.....	82
CAPÍTULO IV - ESPECTROSCOPIA DOS SISTEMAS Er^{3+} E $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$	83
IV-1 INTRODUÇÃO.....	83
IV-2 DETALHES EXPERIMENTAIS.....	83
IV-3 RESULTADOS.....	84
IV-3-a Cálculos de Judd-Ofelt.....	84
IV-3-b Fotoluminescência e Tempo de vida.....	86
IV-3-b-1 Excitação em 0,98 μm	86
IV-3-b-2 Excitação em 0,488 μm	89
IV-4- DISCUSSÕES.....	94
IV-4-a Cálculos de Judd-Ofelt.....	94
IV-4-b Fotoluminescência e Transferência de energia.....	95
IV-4-b-1 Excitação em 0,488 μm - Emissões no visível.....	95
IV-4-b-2 Excitação em 0,98 μm - Emissões no infravermelho e <i>upconversion</i>	101
IV-4-c Tratamento de equações de taxa e cálculo do perfil de ganho óptico.....	106
IV-5 CONCLUSÕES.....	110
REFERÊNCIAS.....	111
CAPÍTULO V - ESPECTROSCOPIA DOS SISTEMAS Er^{3+} E $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$	112
V-1 INTRODUÇÃO.....	112
V-2 DETALHES EXPERIMENTAIS.....	114

V-3 RESULTADOS.....	115
V-3-a Cálculos de Judd-Ofelt.....	115
V-3-b Fotoluminescência.....	117
V-3-c Tempos de vida.....	123
V-4 DISCUSSÕES.....	124
V-4-a Cálculos de Judd-Ofelt.....	124
V-4-b Fotoluminescência e Transferência de energia.....	125
V-4-c Tratamento de equações de taxa e cálculo do perfil de ganho óptico...	128
V-5 CONCLUSÕES.....	133
REFERÊNCIAS.....	135
CAPÍTULO VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	136
REFERÊNCIAS.....	139
APÊNDICE A – MONTAGENS EXPERIMENTAL.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela II-1. Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.....	22
Tabela III-1. Concentrações de dopantes em número de íons por cm^{3+} das amostras de vidro fluorindogallato dopadas com Tm^{3+} , Ho^{3+} e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+}	55
Tabela III-2. Forças de oscilador experimentais e teóricas obtidas para as bandas de absorção do Tm^{3+} em vidro fluorindogallato.....	56
Tabela III-3. Parâmetros espectroscópicos obtidos para as transições do Tm^{3+}	56
Tabela III-4. Forças de oscilador experimentais e teóricas obtidas para as bandas de absorção do Ho^{3+} em vidro fluorindogallato.....	57
Tabela III-5. Tempo médio de decaimento para a transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do Tm^{3+}	61
Tabela III-6. Tempo de decaimento para a transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do Tm^{3+}	62
Tabela III-7. Microparâmetros de transferência de energia e raio crítico de interação para os processos TE1, RC e TE2.....	63
Tabela III-8. Microparâmetros de transferência de energia para os processos TE1 e RC.....	65
Tabela III-9. Tempo de decaimento acoplado das transições ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}) e ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}).....	68
Tabela III-10. Microparâmetros de transferência de energia e raio crítico de interação para os processos TE3, TE4 e TE5.....	71
Tabela III-11. Microparâmetros de transferência de energia obtidos para os processos RC (C_{D-A}^{RC}) e TE1 (C_{D-D}^{TE1}) por mecanismos de dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo.....	73
Tabela III-12. Comparação entre os valores de alguns dos microparâmetros de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ obtidos pelo modelo de Dexter para interação dipolo-dipolo em cristais de YLF e YAG e no vidro fluorindogallato (VF).....	74
Tabela III-13. Razão entre os microparâmetros de transferência de energia C_{D-A}^{TE3} e C_{D-A}^{TE4} , derivados da Tabela III-12.....	75

Tabela III-14. Difusividade térmica (D) e condutividade térmica (k) do cristal de YLF, do vidro ZBLAN e do vidro fluorindogallato.....	76
Tabela III-15. Parâmetros utilizados para resolver as equações de taxa do sistema Tm:Ho em matrizes de vidro fluorindogallato. $n_3(0)$ é a população inicial do nível 3H_4 do Tm ³⁺	78
Tabela IV-1. Concentrações de dopantes em número de íons por cm ³⁺ das amostras de vidro fluorindogallato dopadas com Er ³⁺ e codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	84
Tabela IV-2. Dados obtidos do espectro de absorção da amostra 2Er. λ_a e σ_a são os comprimentos de onda e as seções de choque de absorção no valor do pico. F_{exp} e F_{de} são as forças de oscilador experimental e calculada.....	85
Tabela IV-3. Parâmetros espectroscópicos obtidos para as bandas de emissão do Er ³⁺ . λ_{emi} é o comprimento de onda médio da emissão, $A_{rad} = A_{de} + A_{dm}$, τ_r é o tempo de vida radiativo e β é a razão de ramificação.....	86
Tabela IV-4. Tempo médio de decaimento para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er ³⁺ nas amostras XEr.....	93
Tabela IV-5. Tempo médio de decaimento para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er ³⁺ nas amostras 2ErXYb.....	94
Tabela IV-6. Comparação entre os parâmetros de intensidade Ω_λ e tempos de vida calculado (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) para os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Er ³⁺ em diversas matrizes dopadas apenas com Er ³⁺	94
Tabela IV-7. Tabela IV-7. Parâmetro γ e constante de difusão (D) obtidos para as amostras XEr.....	97
Tabela IV-8. Tabela IV-7. Parâmetro γ e constante de difusão (D) obtidos para as amostras 2ErXYb. O valor de γ^* é dado pela diferença entre o γ obtido através do ajuste das curvas para as amostras codopadas e aquele obtido do ajuste para as amostras XEr.....	97
Tabela IV-9. Parâmetros de transferência de energia obtidos pelo modelo de Yokota e Tanimoto.....	98
Tabela IV-10. Parâmetros de transferência de energia para os processos RC8 e RC9 obtidos pelo modelo de Dexter.....	100
Tabela IV-11. Parâmetros de transferência de energia para o processo migração de energia entre os íons Er ³⁺ e transferência entre os íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ obtidos pelo modelo de Dexter...	102

Tabela IV-12. Distâncias interiônicas médias, taxas de transferência de energia, e o produto da taxa de transferência pelo tempo de vida do íon doador para os vidros fluoreto.....	103
Tabela IV-13. Parâmetros de transferência de energia para os processos RC8 e TE2 nas condições de <i>upconversion</i> (upc) e <i>downconversion</i> (dwc) obtidos pelo modelo de Dexter..	105
Tabela IV-14. Parâmetros utilizados para resolver as equações de taxa do íon Er^{3+} em matrizes de vidro fluoroindogalato.....	108
Tabela V-1. Concentrações de dopantes em número de íons por cm^{3+} das amostras de vidro LSCA dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+}	115
Tabela V-2. Dados obtidos do espectro de absorção da amostra 2Er.....	116
Tabela V-3. Parâmetros espectroscópicos obtidos para as bandas de emissão do Er^{3+}	116
Tabela V-4. Tempo médio de decaimento da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ nas amostras XEr.....	124
Tabela V-5. Tempo médio de decaimento para a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} nas amostras XEr2Yb.....	124
Tabela V-6. Comparação entre os parâmetros de intensidade Ω_λ e tempos de vida calculado (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) para os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} em diversas matrizes dopadas apenas com Er^{3+}	125
Tabela V-7. Micro-parâmetros de transferência de energia para os processos TE1 e TE2 entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} obtidos pelo modelo de Dexter.....	127
Tabela V-8. Distâncias interiônicas médias, taxas de transferência de energia, e o produto da taxa de transferência pelo tempo de vida do íon doador para os vidros LSCA.....	127
Tabela V-9. Micro-parâmetros de transferência de energia para os processos migração de energia entre os íons Er^{3+} e entre os íons Yb^{3+} obtidos pelo modelo de Dexter.....	128
Tabela V-10. Parâmetros utilizados para resolver as equações de taxa do sistema Er:Yb em matrizes de vidro LSCA.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura I-1. Mecanismos de bombeio do íon Ho^{3+} através das transferências de energia $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$	2
Figura I-2. Mecanismos de bombeio do íon Ho^{3+} através das transferências de energia $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$	3
Figura I-3. Mecanismo de bombeio do íon Ho^{3+} através da transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$	4
Figura I-4. Níveis de energia dos íons Er^{3+} sob bombeio na banda de absorção $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	5
Figura I-5. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as interações que podem ocorrer entre os dois íons	7
Figura I-6. Primeiro meio ativo para laser de vidro dopado com Nd^{3+} desenvolvido por Elias Snitzer em 1961	9
Figura I-7. Uma das placas de vidro fosfato dopada com Nd^{3+} sendo colocadas dentro da cavidade ressonante do laser NOVA	10
Figura I-8 Calota de vidro óxido a base de aluminato de cálcio	12
Figura I-9. Comprimento de penetração da luz na água em função do comprimento de onda. Estão indicados os comprimentos de onda de alguns lasers de estado sólido utilizados em medicina	14
Figura I-10. Técnica subcutânea para realização de RTM	16
Figura I-11. Exemplo de renovação da epiderme com laser (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento	17
Figura II-1. Níveis de energia $4f$ dos lantanídeos trivalentes	23
Figura II-2. Esquema de níveis genérico para um processo de fotoluminescência	30
Figura II-3. Esquema de níveis genérico para um processo de transferência de energia	31
Figura II-4. Esquema de níveis genérico para um processo de transferência entre dois íons do mesmo tipo	31

Figura II-5. Dois íons (doador e aceitador) com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.....	33
Figura II-6. Seções de choque de emissão e absorção do íon Yb^{3+} e superposição espectral.....	36
Figura II-7. Esquema de níveis genérico para um processo de fotoluminescência com transferência de energia não ressonante.....	37
Figura II-8. Transferência direta de energia doador-aceitador.....	42
Figura II-9. Simulação da Eq. (II-32) para $s = 6$	44
Figura II-10. Esquema genérico de níveis de energia para a transferência doador-aceitador na presença de migração entre os doadores.....	44
Figura II-11. Simulações do decaimento do doador obtidos a partir da equação (II-32) para diferentes concentrações de dopantes.....	46
Figura II-12. Esquema de níveis de energia para dois íons incluindo processos de transferência de energia e emissão estimulada.....	47
Figura III-1. Diagramas de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} indicando os processos de transferência de energia que serão estudados neste trabalho.....	54
Figura III-2. Espectro de absorção do Tm^{3+} em matriz de vidro fluoroindogallato.....	56
Figura III-3. Espectro de absorção do Ho^{3+} em matriz de vidro fluoroindogallato.....	57
Figura III-4. Espectros de fotoluminescência do Tm^{3+} na região de 0,8 a 2,0 μm nas amostras 0,5Tm e 4,0Tm.....	59
Figura III-5. Intensidade das transições (a) ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e (b) ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ em função da concentração de Tm^{3+}	59
Figura III-6. Curva de evolução temporal do sinal de luminescência da transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} na região de 0,8 μm para a amostra 2,0Tm.....	60
Figura III-7. Curvas de evolução temporal do sinal de luminescência da transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (região de 1,9 μm) do Tm^{3+} para as amostras 1,0Tm e 4,0Tm.....	61
Figura III-8. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE1 (${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6$) da Figura III-1.....	63

Figura III-9. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo RC da Figura III-1.....	64
Figura III-10. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE2 (${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$) da Figura III-1.....	64
Figura III-11. Curvas de evolução temporal da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} . As linhas cheias são ajustes com a equação (II-34).....	65
Figura III-12. (a) Espectros de emissão das amostras 6Tm e 6Tm1,5Ho sob bombeio com laser de diodo em 0,808 μm . (b) Intensidade da emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ do Ho^{3+} em função da concentração deste íon nas amostras 6TmXHo.....	67
Figura III-13. Curvas de evolução temporal da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} medidas nas amostras 6TmXHo.....	67
Figura III-14. Curvas de evolução temporal do sinal de luminescência das transições ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho^{3+}) e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm^{3+}) na amostra 6,0Tm0,2Ho.....	68
Figura III-15. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE3 (${}^3F_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$) da Figura III-1.....	69
Figura III-16. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE4 da Figura III-1. A superposição foi obtida deslocando a curva de emissão do doador para a região de maior energia do espectro de uma quantidade equivalente a dois fônons de 500 cm^{-1}	70
Figura III-17. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE5 (${}^5I_7, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^5I_8$) da Figura III-1.....	70
Figura III-18. Ajuste das curvas de evolução temporal da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} com a equação III-2, para os mecanismos de (a) dipolo- quadrupolo e (b) quadrupolo -quadrupolo.....	73
Figura II-19. Esquema de níveis de energia para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} . Os números de 1 a 5 correspondem aos níveis ${}^3H_6, {}^3F_4, {}^3H_4, {}^5I_7$ e 5I_8 , respectivamente.....	77
Figura III-20. Curvas de decaimento do sinal de luminescência do nível 5I_7 do Ho^{3+} (símbolos), juntamente com as simulações (linhas cheias) obtidas a partir das equações de taxa III-4.....	78
Figura III-21. Curvas de ganho óptico para as amostras (a) 6,0Tm0,2Ho e (b) 6,0Tm1,5Ho, calculadas a partir da equação III-10, utilizando as populações de estado estacionário dos níveis 5I_7 e 5I_8 obtidas através das equações de taxa III-4.....	79

Figura III-22 Valor máximo do ganho óptico para a transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} em função da densidade de excitação e da concentração de Ho^{3+} nas amostras 6TmXHo.....	80
Figura IV-1. Espectro de absorção da amostra de $4Er^{3+}$ em vidro fluoroindogalato.....	85
Figura IV-2. (a) Espectro da emissão do Er^{3+} em 2,8 μm em vidro fluoroindogallato sob bombeio por laser de diodo em 0,98 μm (b) Intensidade da emissão em função da concentração de dopantes.....	87
Figura IV-3. (a) Espectro da emissão do Er^{3+} em 1,55 μm em vidro fluoroindogallato sob bombeio com laser de diodo em 0,98 μm . (b) Intensidade da emissão em função da concentração de dopantes.....	87
Figura IV-4. (a) Espectro de upconversion do Er^{3+} . (b) Intensidade integrada da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes nas amostras.....	88
Figura IV-5. Tempos de vida dos níveis (a) $^4I_{11/2}$ e (b) $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em função da concentração de dopantes.....	89
Figura IV-6. Níveis de energia do Er^{3+} mostrando algumas das interações que podem ocorrer entre dois íons sob bombeio na banda de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	90
Figura IV-7. Fotoluminescência Stokes nas regiões (a) visível (b) infravermelho da amostra 2Er1Yb.....	91
Figura IV-8. Intensidade integrada da luminescência $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes nas amostras XEr e 2ErXYb.....	92
Figura IV-9. (a) Decaimento do sinal de fotoluminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (b) Decaimento do sinal de fotoluminescência da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	93
Figura IV-10. Curvas de decaimento do sinal de luminescência em 550 nm das amostras XEr (a) e 2ErXYb (b).....	96
Figura IV-11. Espectro de seção de choque de absorção do Er^{3+} juntamente com as seções de choque de emissão obtidas para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	99
Figura IV-12. superposição espectral para os processos de transferência de energia (a) $RC8_{Stokes}$. A banda de emissão $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ foi deslocada de 2 fônons. (b) $RC8_{Anti-Stokes}$. A banda de emissão $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ foi deslocada de 4 fônons.....	99
Figura IV-13. superposição espectral para os processos de transferência de energia (a) $RC8_{Stokes}$ e (b) $RC8_{Anti-Stokes}$. A banda de emissão do doador foi deslocada de 3 fônons em ambos os casos.....	100

Figura IV-14. Razão entre as intensidades das emissões $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes para as amostras (a) XEr e (b) 2ErXYb, no experimento de fotoluminescência.....	101
Figura IV-15. Superposição espectral entre as seções de choque de emissão e absorção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nos casos de transferência de energia (a) $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ e (b) $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$	102
Figura IV-16. Seções de choque de emissão e absorção para as transições eletrônicas (a) $^4I_{11/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e (b) $^2F_{5/2} \leftrightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+}	102
Figura IV-17. Curvas de emissão do doador e absorção do aceitador para os processos de transferência de energia (a) RC2 (<i>upconversion</i>), a curva de emissão foi deslocada de 2 fônons. (b) RC2 (<i>downconversion</i>), a curva de emissão foi deslocada de 3 fônons.....	104
Figura IV-18. Curvas de emissão do doador e absorção do aceitador para os processos de transferência de energia (a) TE3 (<i>upconversion</i>), a curva de emissão foi deslocada de 3 fônons. (b) TE3 (<i>downconversion</i>), a curva de emissão foi deslocada de 4 fônons.....	105
Figura IV-19. Esquema de níveis de energia do Er^{3+} e suas equações de taxa associadas.....	106
Figura IV-20. Simulação da curva de decaimento do sinal de luminescência do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} utilizando as equações IV-10 e os parâmetros da Tabela IV-14.....	108
Figura IV-21. (a) Seções de choque de emissão e absorção para a transição eletrônica $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em vidro fluorindogalato. (b) Curvas do perfil de ganho óptico para a amostra 2Er.....	109
Figura IV-22. (a) Valor máximo do ganho óptico em função da densidade de potência de excitação para as amostras 0.05Er, 2Er e 6Er. (b) Valor máximo do ganho óptico em função da concentração de Er^{3+} para diferentes densidades de excitação.....	109
Figura V-1. Níveis de energia dos íons Er^{3+} sob bombeio na banda de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	113
Figura V-2. Níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as interações que podem ocorrer entre os dois íons.....	114
Figura V-3. Espectro de absorção da amostra de $2Er^{3+}$ em vidro LSCA.....	116
Figura V-4. Fotoluminescência Stokes nas regiões (a) visível (b) infravermelho da amostra 2Er. Ao lado da figura encontra-se o diagrama de níveis de energia do Er^{3+} indicando as transições observadas.....	117
Figura V-5. Intensidade integrada da luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes nas amostras XEr e XEr2Yb.....	118

Figura V-6. Intensidade da emissão do Er^{3+} em (a) 0,98 μm e (b) 1,55 μm , sob bombeio com laser de argônio na banda de absorção $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$. O diagrama de níveis de energia mostra a energia de excitação e os canais de transferência de energia $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$	119
Figura V-7. (a) Espectro da emissão do Er^{3+} em 2,8 μm em vidro LSCA, usando como fonte de excitação um laser de diodo em 0,98 μm . (b) Intensidade da emissão em função da concentração de dopantes.....	120
Figura V-8. Intensidade da emissão em 1,55 μm em função da concentração de dopantes sob bombeio com laser de diodo em 0,98 μm . Ao lado da figura temos o digrama de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+}	120
Figura V-9. Espectro de upconversion do Er^{3+} nas amostras 2Er e 2Er2Yb.....	121
Figura V-10. Razão entre as intensidades das emissões verde e vermelha do Er^{3+} nas amostras XEr2Yb, sob bombeio em (a) 0,488 μm e (b) 0,98 μm	122
Figura V-11. Tempos de vida dos níveis (a) $^4\text{I}_{11/2}$ e (b) $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} em função da concentração de dopantes. O asterisco na Figura V-9b, indica o valor do tempo de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} medido numa amostra dopada apenas com este íon.....	123
Figura V-12. Espectro de luminescência na região de 0,9 μm a 1,2 μm nas amostras 2Er e 2Er2Yb.....	125
Figura V-13. Superposição espectral entre as seções de choque de emissão e absorção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nos casos de transferência de energia (a) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e (b) $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	127
Figura V-14. Seções de choque de emissão e absorção para as transições eletrônicas (a) $^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} e (b) $^2\text{F}_{5/2} \leftrightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+}	128
Figura V-15. Diagramas de níveis de energia usados para a descrição do sistema $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ por meio de equações de taxa.....	129
Figura V-16. Simulação da curva de decaimento do sinal de luminescência do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} utilizando as equações V-3 e os parâmetros da Tabela V-10.....	130
Figura V-17. (a) Seções de choque de emissão e absorção para a transição eletrônica $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} em vidro LSCA. (b) Curvas do perfil de ganho óptico para a amostra 0,5Er2Yb.....	131
Figura V-18. Perfil de ganho óptico para a transição eletrônica $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} em vidro LSCA, incluindo o processo de transferência de energia RC3.....	132
Figura A1. Esquema do interior do espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 900.....	140

Figura A2. Montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência..... 141

Figura A3. Montagem experimental utilizada nas medidas de Tempo de vida..... 142

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas duas composições vítreas, a saber: $30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - 20\text{CaF}_2$, chamada fluorindogalato e $41,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 47,4\text{CaO} - 7\text{SiO}_2 - 4,1\text{MgO}$, chamada LSCA (do inglês *Low Silica content Calcium Aluminate*). A matriz de fluorindogalato foi dopada com dois conjuntos de íons terras-raras: $\text{Tm}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$, enquanto que a matriz LSCA foi dopada apenas com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . O objetivo do trabalho foi a caracterização destas matrizes como possíveis meios ativos para laser de estado sólido nas regiões de $2,0 \mu\text{m}$ (Ho^{3+}) e $2,8 \mu\text{m}$ (Er^{3+}). Neste sentido, foram realizados os experimentos de absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida. A partir dos dados obtidos, foram calculados os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, os micro-parâmetros de transferência de energia e o coeficiente de ganho óptico das transições eletrônicas ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}) e ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}). A contribuição deste trabalho à espectroscopia de terras-raras em vidros está na caracterização destes íons em termos dos parâmetros de transferência de energia via os modelos de Dexter e Yokota e Tanimoto. Haja vista que tais dados não se encontram disponíveis na literatura especializada. Os resultados mostraram que ocorrem processos de transferência de energia de ordem mais alta que dipolo-dipolo nas interações $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$. A transição ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ do Ho^{3+} apresenta coeficiente de ganho óptico positivo a partir da densidade de excitação de $1,2 \text{ kW/cm}^2$. Os processos de transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ocorrem via mecanismo de dipolo-dipolo e a transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} não é auto-terminada na matriz de fluorindogalato. O coeficiente de ganho óptico para esta transição é sempre positivo para qualquer densidade de excitação. A matriz LSCA apresenta auto-terminação da transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} , sendo portanto, necessária a inserção dos mecanismos de *upconversion* para a observação de ganho óptico nesta transição eletrônica.

ABSTRACT

In this work two vitreous compositions were studied, that are: fluoroindogalate ($30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - 20\text{CaF}_2$) and LSCA ($41,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 47,4\text{CaO} - 7\text{SiO}_2 - 4,1\text{MgO}$) – Low Silica Content Calcium Aluminate. The fluoroindogalate host was doped with two sets of rare earth ions: $\text{Tm}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$, whereas the LSCA host was only doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions. The aim of the work was the characterization of these hosts as possible active media for solid state lasers in the spectral regions of $2.0 \mu\text{m}$ (Ho^{3+}) and $2.8 \mu\text{m}$ (Er^{3+}). In this sense, optical absorption, photoluminescence and lifetime experiments were performed. From the resulting data, Judd-Ofelt intensity parameters, energy transfer microparameters and the electronic transitions $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}) and $^4\text{I}_{11} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}) optical gain coefficients were calculated. This work's contribution to the rare earth spectroscopy lies in the characterization of such ions in terms of the energy transfer parameters using the Dexter, and Yokota and Tanimoto models considering that these data are not available in the specialized literature. The results have shown that higher than dipole-dipole order processes occur in the interactions $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$. The $\text{Ho}^{3+} ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transition presents positive optical gain coefficient starting from the excitation density of 1.2 kW/cm^2 . The energy transfer processes $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ occur via dipole-dipole mechanism and the $\text{Er}^{3+} ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transition is not auto terminated in the fluoroindogalate host. The optical gain coefficient for this transition is always positive for any excitation density. The LSCA host presents auto termination of the $\text{Er}^{3+} ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ making it necessary the insertion of upconversion mechanisms for the observation of the optical gain in this electronic transition.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Luiz Antonio de Oliveira Nunes pela orientação e apoio em todas as fases deste trabalho;

Ao Josimar Sartori pelo suporte técnico e amizade;

A todas as bibliotecárias e com carinho especial: Mara, Neusa e Cibele;

À Denise e ao pessoal da Gráfica;

Aos técnicos da oficina de óptica, oficina eletrônica e criogênia;

Às secretárias, Cláudia, Samira e Sueli;

Aos amigos do Grupo de Espectroscopia de Sólidos: Andrea, Samuel, Sandro, Acácio, Alessandra, Tânia, Daniel, Gláucia, Viviane, Tomaz e André, pelo carinho dispensado em todos os momentos.

À Maria José Valenzuela Bell e Mônica dos Santos Dahmouche pela profunda e sólida amizade.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho e os últimos
quatro anos de minha vida a
José Fabian Schneider*

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

Este trabalho faz uma caracterização por espectroscopia óptica de matrizes vítreas candidatas a lasers de estado sólido no infravermelho. Foram utilizadas duas matrizes vítreas: uma delas de vidro fluoreto (Fluoroindogalato) e outra de vidro óxido (LSCA, do inglês *Low Silica content Calcium Aluminate*). Os íons ativos foram os terras-raras trivalentes (TR) Ho^{3+} , com emissão em $2,0 \mu\text{m}$ e Er^{3+} , com emissão em $2,8 \mu\text{m}$. Foi utilizado o artifício da codopagem de mais de um íon TR na mesma matriz vítrea, de modo a possibilitar a excitação com laser de diodo em $0,8$ ou $0,98 \mu\text{m}$, bem como promover o incremento do sinal de fotoluminescência do íon ativo.

O íon Ho^{3+} foi codopado com o íon Tm^{3+} , procedimento este que permitiu a excitação do Tm^{3+} com lasers de diodo em $0,8 \mu\text{m}$ (absorção ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ do Tm^{3+}) sendo o íon Ho^{3+} excitado via transferência de energia $\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}$. No caso do íon Er^{3+} , este foi codopado com o íon Yb^{3+} , para fazer uso da maior seção de choque de absorção deste último no comprimento de onda de $0,98 \mu\text{m}$ (absorção ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+}), onde também existem lasers de diodo de alta potência. A excitação do Er^{3+} deve então ser incrementada partir da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

Foram analisados os parâmetros espectroscópicos do íon isolado através da teoria de Judd-Ofelt e os mecanismos de transferência de energia via os modelos de Dexter e Yokota e Tanimoto. O perfil de ganho óptico das emissões do Er^{3+} em $2,8 \mu\text{m}$ e do Ho^{3+} em $2,0 \mu\text{m}$ foi obtido utilizando um modelo de equações de taxa para a obtenção das populações de estado estacionário dos níveis envolvidos em cada transição. Vale ressaltar que a análise realizada, com base na obtenção dos parâmetros de transferência de energia utilizando os modelos de Dexter e/ou Yokota e Tanimoto [1,2] não existe na literatura especializada, aplicada aos TR mencionados quando inseridos em matrizes vítreas. Esta é

portanto, uma contribuição original à área de espectroscopia de TR em vidros.

Nas próximas seções serão discutidos brevemente os sistemas atômicos estudados, as matrizes vítreas e algumas aplicações dos lasers de Ho^{3+} e Er^{3+} .

I-1 OS SISTEMAS ATÔMICOS EM ESTUDO

I-1-a O laser de Ho^{3+}

Em 1965, Johnson e colaboradores [3] obtêm o primeiro laser de Ho^{3+} na transição eletrônica ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$. O meio ativo utilizado foi um cristal de $\text{Ho}:\text{YAG}$ e a operação laser foi obtida a temperatura de N_2 líquido sob bombeio com lâmpada de flash. Neste mesmo trabalho, eles verificam que a codopagem com Er^{3+} ou Cr^{3+} reduz o limiar para ação laser por um fator 4 ou 2, respectivamente. Nestes casos, os íons Er^{3+} ou Cr^{3+} absorvem a luz de bombeio mais eficientemente que o Ho^{3+} e a excitação deste íon se dá a partir das transferências de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ ou $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ conforme mostra a Figura I-1.

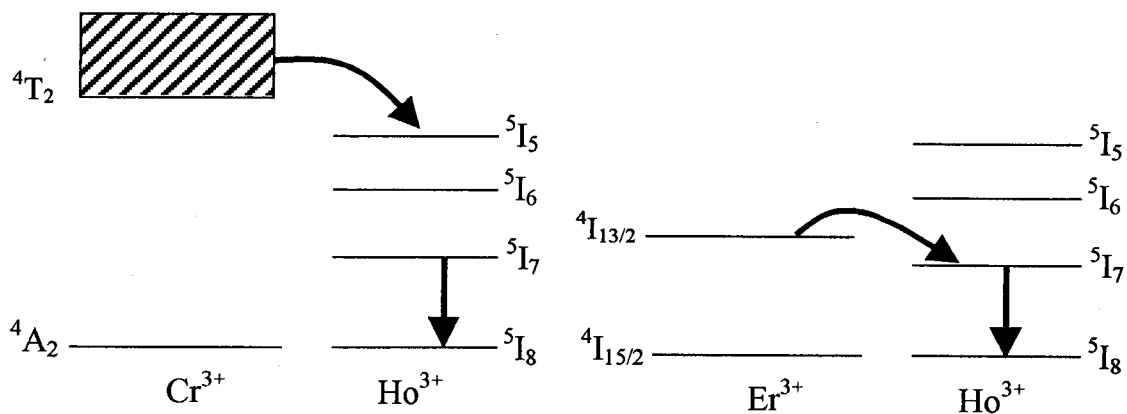


Figura I-1. Mecanismos de bombeio do íon Ho^{3+} através das transferências de energia $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$.

Em 1986, a operação CW (do inglês *Continuous Wave*) deste laser foi obtida utilizando um laser de kriptônio em $0,647 \mu\text{m}$ para bombear a banda de absorção ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ do Cr^{3+} num cristal de $\text{Cr,Tm,Ho}:\text{YAG}$ [4]. Através da transferência de energia $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$, o nível ${}^3\text{H}_4$ do Tm^{3+} é excitado. A relaxação cruzada

${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$ excita o nível 3F_4 do Tm^{3+} que finalmente, transfere energia para o nível 5I_7 do Ho^{3+} . Este mecanismo é mais eficiente que os anteriores porque a transferência de energia $Cr^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ é um processo ressonante e a interação entre os íons Tm^{3+} , resulta em dois íons aptos a transferir energia para o Ho^{3+} (Figura I-2).

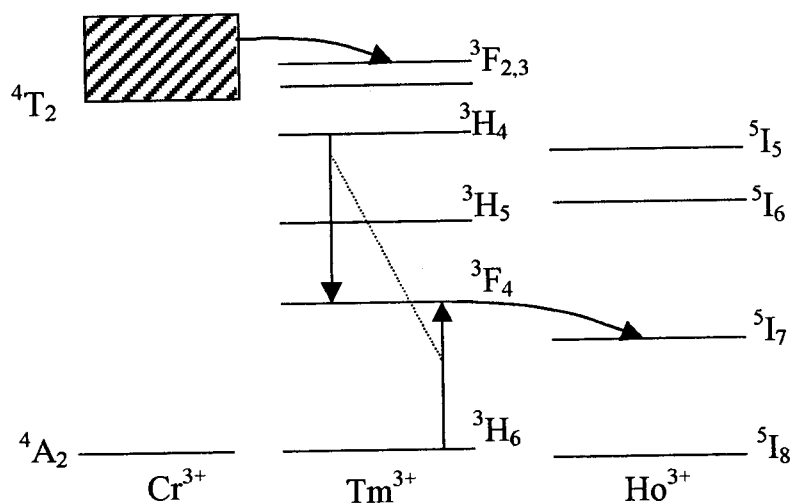


Figura I-2. Mecanismos de bombeio do íon Ho^{3+} através das transferências de energia $Cr^{3+} \rightarrow Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$.

Em 1987, Fan e colaboradores [5] observam pela primeira vez, a operação laser CW do Ho^{3+} num cristal $Tm, Ho: YAG$. A fonte de bombeio foi um laser de diodo em torno de $0,8\mu m$ coincidente com a banda de absorção ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ do Tm^{3+} (Figura I-3).

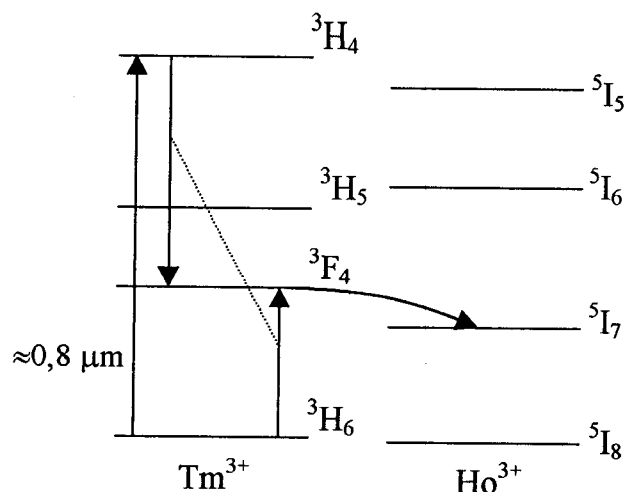


Figura I-3. Mecanismo de bombeio do ion Ho^{3+} através da transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$. Para a excitação do Tm^{3+} é utilizado um laser de diodo operando em torno de $0,800 \mu\text{m}$ ressonante com a banda de absorção ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$.

As aplicações deste sistema em medicina e radar laser [6,7,8,9,10] motivam a pesquisa de novos meios ativos e dos mecanismos de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$ [11,12,13,14,15,16,17,18]. O modelo de Dexter para transferência de energia entre impurezas numa matriz sólida é uma ferramenta fundamental na caracterização de sistemas codopados, pois fornece a taxa de transferência de energia entre dois íons em função da concentração destes na matriz. Apesar da grande importância do conhecimento destes mecanismos de transferência de energia para o modelamento do dispositivo laser, não há registros na literatura, dos parâmetros transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Tm}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$ via modelo de Dexter em vidros. A contribuição deste trabalho na espectroscopia do sistema Tm:Ho está na obtenção dos parâmetros de transferência de energia entre estes íons na matriz vítrea de fluoroindogalato. A determinação dos parâmetros de transferência de energia foi efetuada via os modelos de Dexter e de Yokota e Tanimoto. Através da complementaridade destas duas análises, foi possível comprovar a ocorrência de processos de transferência de energia por mecanismos de dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo nas interações Tm:Tm e Tm:Ho, a qual

também é uma observação inédita na literatura.

I-1-b O laser de Er³⁺

O primeiro laser de Er³⁺ na transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ foi obtido num cristal de Er:YAG por Zharikov e colaboradores [19] sob bombeio com lâmpada de flash. Neste cristal, o comprimento de onda da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ é 2,94 μm . Uma particularidade deste sistema laser é que o tempo de vida do nível superior (${}^4I_{11/2}$) é mais curto que o tempo de vida do nível inferior (${}^4I_{13/2}$) causando, em alguns casos, a auto-terminação da ação laser. Isto é, um acúmulo de excitação no nível laser inferior, impedindo a inversão de população.

Em 1983, Bagdasarov e colaboradores [20] demonstraram que a ação laser contínua do Er³⁺ no cristal de YAG pode ser obtida porque o sistema apresenta mecanismos de relaxação cruzada que causam a depopulação do nível laser inferior. Contudo, a investigação dos mecanismos que levam à emissão laser do Er³⁺ (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) ainda é assunto de grande interesse [21,22,23], sendo observada tal emissão laser em um grande número de matrizes cristalinas e vítreas [24,25,26,27].

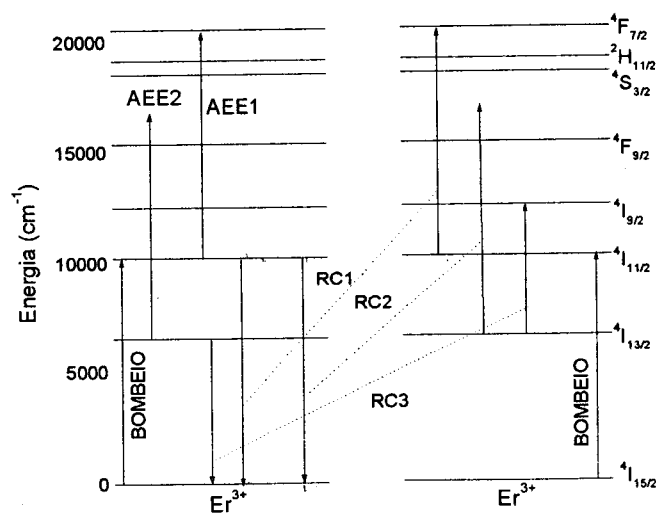


Figura I-4 Níveis de energia dos íons Er³⁺ sob bombeio na banda de absorção ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

O bombeio com lâmpada de flash, ou laser de argônio [28] tem sido gradualmente substituído por lasers de diodo em 0,98 μm , ressonante com a banda de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . A Figura I-4, mostra os diagramas de níveis de energia do Er^{3+} submetido à excitação na banda de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em torno de 0,98 μm .

As Absorções de Estado Excitado (AEE1 e AEE2) promovem os íons de Er^{3+} aos níveis $^4F_{7/2}$ e $^4F_{9/2}$ através da absorção de um novo fóton de bombeio a partir dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, respectivamente. A relaxação cruzada RC1 é um processo ressonante no qual dois íons Er^{3+} no nível $^4I_{11/2}$ interagem de modo que um deles resulta no nível $^4F_{7/2}$ e outro no estado fundamental. A relaxação cruzada RC2 é não ressonante e pode resultar num mecanismo Stokes (energia cedida maior que a energia recebida) ou Anti-Stokes (energia cedida menor que a energia recebida). Estes processos estão resumidos nas equações I-1.

$$\begin{aligned} RC1 &= ^4I_{11/2}, ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4I_{15/2} \\ RC2_{\text{Anti-Stokes}} &= ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}; \\ RC2_{\text{Stokes}} &= ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2}; \end{aligned} \quad (\text{I-1})$$

Cada um dos processos RC2 corresponde à uma diferença de energia de $\approx -1700 \text{ cm}^{-1}$ para $RC2_{\text{Anti-Stokes}}$ e $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ para $RC2_{\text{Stokes}}$. É importante notar que para altas concentrações de Er^{3+} é esperado que as relaxações cruzadas RC1 e RC2 sejam mais relevantes do que as absorções de estado excitado AEE1 e AEE2. A relaxação cruzada RC3 ($^4I_{13/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{15/2}$) já foi observada em outras matrizes dopadas com Er^{3+} [29], sendo caracterizada como responsável pela emissão laser do Er^{3+} em 2,8 μm sob bombeio em 1,55 μm .

Neste trabalho, foi utilizada a codopagem com Yb^{3+} numa tentativa de aumentar a população do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} através da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ($^2F_{5/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}, ^2F_{7/2}$) indicada por TE1 na Figura I-5. Este é um artifício às vezes

utilizado para aumentar a eficiência do bombeio por laser de diodo em 0,98 μm para obtenção de emissão laser em 1,55 μm do Er^{3+} [30]. O processo TE2 indica a transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (${}^4\text{I}_{15/2}, {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}, {}^4\text{I}_{11/2}$). Devido o caráter ressonante destes dois processos, o sentido preferencial da transferência de energia depende do produto entre as taxas de transferência de energia e os tempos de vida dos níveis envolvidos.

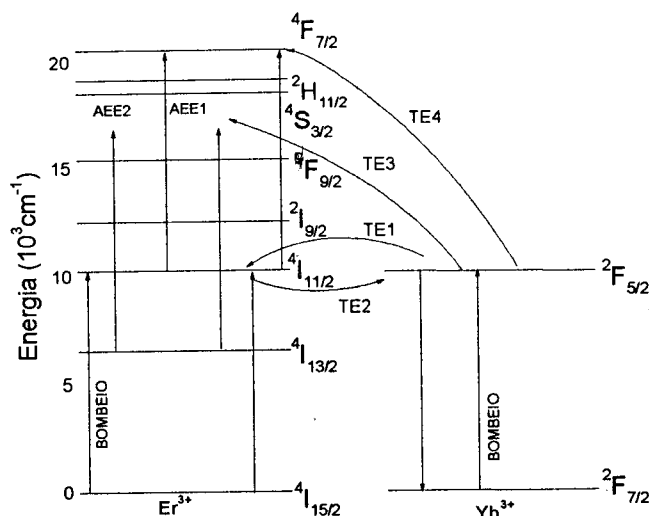


Figura I-5 Níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as interações que podem ocorrer entre os dois íons.

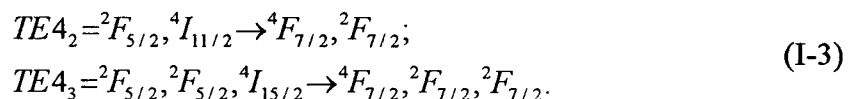
Outros mecanismos de transferência de energia que levam à conversão ascendente de energia no íon de Er^{3+} , estão representados por TE3 e TE4 na Figura I-5. Estes mecanismos certamente têm influência na emissão laser em 2,8 μm , haja vista que TE3 depopula o nível laser inferior enquanto que TE4 depopula o nível laser superior. A transferência de energia não ressonante TE3 é descrita por:

$$\begin{aligned} TE3_{Stokes} &= {}^2\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}, {}^2\text{F}_{7/2}; \\ TE3_{Anti-Stokes} &= {}^2\text{F}_{5/2}, {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}, {}^2\text{F}_{7/2}. \end{aligned} \quad (\text{I-2})$$

Este processo é análogo à relaxação cruzada RC2, com a diferença que o doador agora é o íon Yb^{3+} . Como as transições eletrônicas ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ e ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ têm a mesma

energia, os *gaps* de energia para os processos de transferência de energia $TE3_{\text{Anti-Stokes}}$ e $TE3_{\text{Stokes}}$ são os mesmos da relaxação cruzada $RC2_{\text{Anti-Stokes}}$ e $RC2_{\text{Stokes}}$, respectivamente.

O mecanismo $TE4$ pode ocorrer de duas maneiras: na primeira delas, um íon de Yb^{3+} transfere energia a um íon de Er^{3+} já excitado no nível $^4I_{11/2}$, na segunda, dois íons de Yb^{3+} transferem energia simultaneamente a um íon de Er^{3+} no estado fundamental. Estes são processos de dois e três íons respectivamente e são descritos por:



onde os sub-índices 2 e 3 indicam o número de íons envolvidos em cada caso. Devido o envolvimento de mais de dois íons, uma interação do tipo $TE4_3$ ocorre em ordem de perturbação mais alta do que o processo $TE4_2$. Devido a isto, ela só é observada quando não pode ocorrer este último processo e quando os íons interagentes estão a distâncias muito pequenas um do outro, formando clusters [31].

O sistema Er:Yb foi inserido em matriz de vidro fluoroindogalato e LSCA. Alguns resultados inéditos foram obtidos, tais como os parâmetros de transferência de energia para $TE1$ e $TE2$ utilizando o modelo de Dexter aplicado a estes íons em vidro e a observação da emissão infravermelha do Er^{3+} em $2,8 \mu\text{m}$ num vidro óxido [32].

1-2 AS MATRIZES VÍTREAS

No que concerne aos materiais vítreos, estes se caracterizam como uma alternativa aos cristais como hospedeiros do íon ativo. Isto devido à maior facilidade de fabricação dos mesmos, o que resulta em menor custo e possibilidade de obtenção de meios ativos de maior tamanho.

É bem conhecido que para operação laser com baixa energia de limiar são necessários alguns requerimentos [33], tais como: alta seção de choque de emissão estimulada e absorção para o bombeio óptico; alta eficiência quântica; nível laser inferior

com energia muito maior que kT e ausência de absorção de estado excitado a partir do nível laser superior. Devido aos efeitos de desordem estrutural da matriz vítrea, as larguras de linha de luminescência dos metais de transição são extremamente alargadas nestes materiais. Deste modo, é possível apenas a observação de emissão laser com a utilização de íons terras-raras trivalentes [33].

O primeiro laser de vidro foi desenvolvido por Elias Snitzer em Dezembro de 1961[34]. O meio ativo era uma fibra dopada com Nd^{3+} com emissão em $1,06 \mu m$, como mostra a Figura I-6.

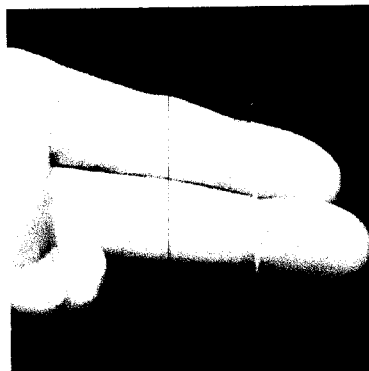


Figura I-6. Primeiro meio ativo para laser de vidro dopado com Nd^{3+} desenvolvido por Elias Snitzer em 1961 [35].

O principal elemento terra-rara a apresentar emissão laser em vidros é o Nd^{3+} com emissão em torno de $1,06 \mu m$. Porém, outros íons como Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} e Pr^{3+} também têm se mostrado eficientes em diversas matrizes vítreas [33]. Uma grande vantagem do vidro é a possibilidade de obtenção de um meio ativo de tamanho apropriado para lasers de alta potência. Por exemplo, o projeto de fusão nuclear a laser que está sendo desenvolvido no *Lawrence Livermore National Laboratorie* pretende elevar a temperatura de uma mistura de deutério e trítio à temperatura de $100.000.000^{\circ}C$ utilizando um laser.

Este laser será capaz de entregar a potência de $10.000.000.000.000 W$ e é chamado, NOVA. Ele está sendo construído num prédio do tamanho de um campo de futebol e será

composto de 3072 placas de vidro fosfato dopado com Nd^{3+} . Cada placa possui as dimensões de 44 cm x 79 cm x 4,5 cm. O conjunto é formado por 192 lasers com 16 placas de vidro cada um. A Figura I-7 mostra uma das placas de vidro sendo colocada em um dos estágios amplificadores do laser NOVA. Note ao fundo da foto, as lâmpadas de flash utilizadas para a excitação dos íons de Nd^{3+} . As placas são colocadas em ângulo de Brewster para evitar as perdas por reflexão.

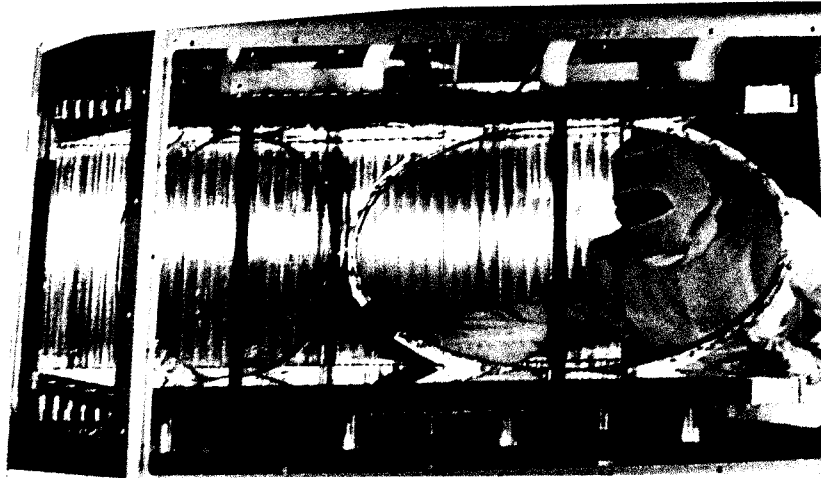


Figura I-7. Uma das placas de vidro fosfato dopada com Nd^{3+} sendo colocadas dentro da cavidade ressonante do laser NOVA.

I-2-a O Vidro Fluoroindogalato

Os vidros fluoretos são conhecidos desde 1926 [36] com uma composição baseada em fluoreto de Berílio. Estes vidros são altamente tóxicos e higroscópicos, mas apesar disso foram estudados como meios ativos para laser por apresentarem boa resistência à danos induzidos por alta potência de bombeio [37]. Em 1975, Poullain e colaboradores [38] obtiveram pela primeira vez um vidro fluorozirconato com a composição $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ (ZB). Por apresentar uma larga janela de transmissão óptica (desde 0,2 μm até 7,5 μm , aproximadamente) e menor toxicidade, estes vidros despertaram grande interesse, e outros metais foram inseridos em sua composição com a finalidade de obter um vidro mais estável. Dentre os vidros baseados em fluoreto de zircônio, o vidro ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-$

$\text{LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}_3$) é reconhecidamente o mais estável, tendo sido divulgada a produção de peças deste vidro com mais de 40 kg [39]. Os vidros fluoretos apresentam baixa energia de fônons ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) e, conseqüentemente, baixas perdas por processos não radiativos nas transições eletrônicas do íon terra-rara.

Neste trabalho, será estudada a composição molar: 30% PbF_2 – 15% InF_3 – 20% GaF_3 – 15% ZnF_2 – 20% CaF_2 , chamada fluoroindogalato, na qual o íon terra-rara é inserido em substituição ao cálcio. Este vidro apresenta uma janela de transmissão de 0,2 μm até 8,5 μm , energia de fônons de 500 cm^{-1} e é não higroscópico. Os materiais de partida da composição base foram os fluoretos de chumbo, cálcio e zinco da Merck e os óxidos de índio e gálio da PPM Pure Metals GMBH, os quais foram transformados em fluoretos utilizando bifluoreto de amônia $\text{NH}_4\text{F.HF}$. Todos os fluoretos foram misturados em um cadinho de platina e as etapas de fusão, refinamento e recozimento foram realizadas em uma câmara seca de modo a evitar a hidrólise. As amostras foram mantidas em aquecimento por várias horas abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 265 \text{ }^\circ\text{C}$) antes de serem resfriadas à temperatura ambiente. Para a adição dos elementos terras-raras foram utilizados fluoretos de itérbio, érbio, thulio ou holmio em substituição ao fluoreto de cálcio. De maneira geral, a substituição do CaF_2 por fluoreto de terra-rara não prejudica a estabilidade do vidro e a diferença entre as temperaturas de fusão e de transição vítrea fica em torno de $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

I-2-b O vidro LSCA

Segundo A. K. Varshneya [40], 99% do mercado de vidros é determinado por composições óxidas e a maioria delas baseadas em sílica. Os vidros cal-soda ($\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$) são provavelmente os mais usados comercialmente. A maioria dos copos, garrafas e janelas são fabricados a partir destes vidros, pois eles apresentam alta durabilidade

química, alta resistência elétrica e boa transparência na região do visível. A família dos vidros óxidos é extensa e além destes dois tipos de vidros já mencionados, podemos citar os vidros silicatos, os borosilicatos, os chumbo-silicatos, os aluminosilicatos, etc. Estes últimos vidros apresentam muitas variações em sua composição, por exemplo, além dos óxidos de alumínio e silício, os óxidos de cálcio e magnésio podem ser inseridos. Uma composição baseada em óxidos de alumínio e cálcio com pequena concentração de sílica tem se mostrado bastante estável e será utilizada neste trabalho sob a denominação de LSCA. Como exemplo da elevada estabilidade do vidro LSCA, podemos observar a Figura I-8 que mostra uma calota deste vidro óxido com aproximadamente 11 cm de diâmetro. Tal estabilidade permite a utilização do mesmo para a fabricação de janelas no infravermelho, lentes e outros dispositivos ópticos.

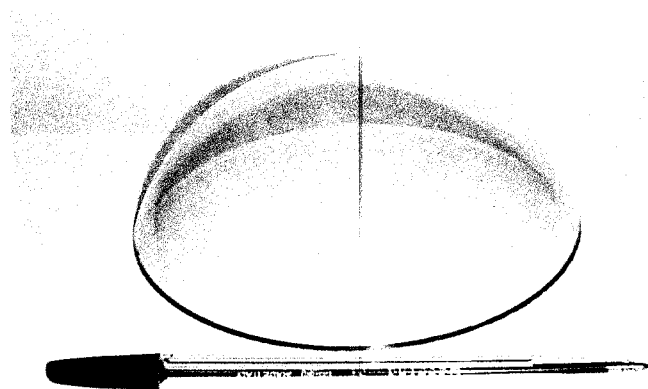


Figura I-8. Calota de vidro óxido a base de aluminato de cálcio.

O interesse na família de vidros a base dos óxidos de alumínio e cálcio com baixa concentração de sílica tem crescido nos últimos anos [41,42,43,44,45]. O motivo disto é a alta transparência no infravermelho (até 6 μm , em alguns casos). Estes vidros apresentam energia de fônons em torno de 800 cm^{-1} , a qual é menor do que o valor típico obtido para os vidros silicatos (1000 cm^{-1}). Além disso, eles apresentam condutividade térmica maior que o vidro BK7, o vidro pyrex e a sílica fundida [46]. Sua resistência mecânica é também

superior à dos três materiais acima citados [46]. A combinação destas propriedades torna o vidro a base de aluminato de cálcio, um excelente candidato a meio ativo para laser.

Os vidros utilizados neste trabalho possuem a composição base (porcentagem em peso): 47,4% CaO, 41,5% Al₂O₃, 7% SiO₂, 4,1% MgO, com o óxido de terra-rara substituindo a alumina. O forno utilizado é composto de duas câmaras, na câmara principal encontra-se o aquecedor e a câmara secundária, a 30 cm do aquecedor, é mantida a temperatura ambiente para a realização do choque térmico. Os reagentes de partida foram CaCO₃, Al₂O₃, MgO, SiO₂. Estes materiais foram fundidos em cadinho de grafite por 2 horas a 1500 °C em condições de vácuo de 10⁻³ torr. Depois de desligado o aquecedor, o cadinho foi elevado à câmara secundária. Este procedimento evitou a formação de radicais OH nas amostras.

1-3 Aplicações

Com esta seção de aplicações, gostaríamos de ressaltar a importância de estudar novos materiais laser e o quanto esta tecnologia está relacionada com a melhoria da qualidade de vida de um modo geral.

O interesse em lasers de estado sólido operando nas regiões de 2,0 e 2,8 µm tem origem nas aplicações médicas destes comprimentos de onda, pois os mesmos são fortemente absorvidos pela água que é a principal constituinte dos tecidos biológicos. Em aplicações cirúrgicas, a energia do laser é absorvida pelo tecido levando ao aquecimento das células. Na faixa de temperaturas de 37°C a 60°C, ocorre apenas aquecimento do tecido; entre 60° e 65°C, ocorre também a desnaturação da proteína celular; entre 65°C e 90°C há coagulação do sangue e necrose do tecido, acima de 100°C ocorre carbonização celular e inclusive vaporização da célula, caso a temperatura aumente bruscamente [47].

A propagação do feixe de laser no tecido biológico depende do tipo do tecido e do comprimento de onda do laser, quanto maior o coeficiente de absorção de um determinado

laser pela água, menor a sua penetração no tecido. Esta relação está ilustrada na Figura I-9, que mostra o comprimento de penetração da luz na água, na faixa de comprimentos de onda entre 0,6 e 10,0 μm . Na figura, estão também representados os comprimentos de onda dos principais lasers utilizados em medicina. O comprimento de penetração é definido por $l = 1/\alpha$, onde α é o coeficiente de absorção. Este fator muitas vezes define o comprimento de onda mais apropriado para um dado procedimento médico.

Por exemplo, lasers de CO_2 (10,6 μm) e Érbio (2,8 μm) são fortemente absorvidos pela água e portanto, indicados para cortes precisos e pouco profundos. O laser de Ho^{3+} (2,0 μm) tem penetração quase 100 vezes maior que o de Er^{3+} e é indicado para cortes mais profundos. Uma grande vantagem do laser de Ho^{3+} é que ele pode ser transmitido por uma fibra óptica de sílica enquanto que o laser de Er^{3+} necessita de fibra de safira ou de vidro calcogeneto, cuja tecnologia de fabricação não é tão bem dominada quanto a das fibras de sílica.

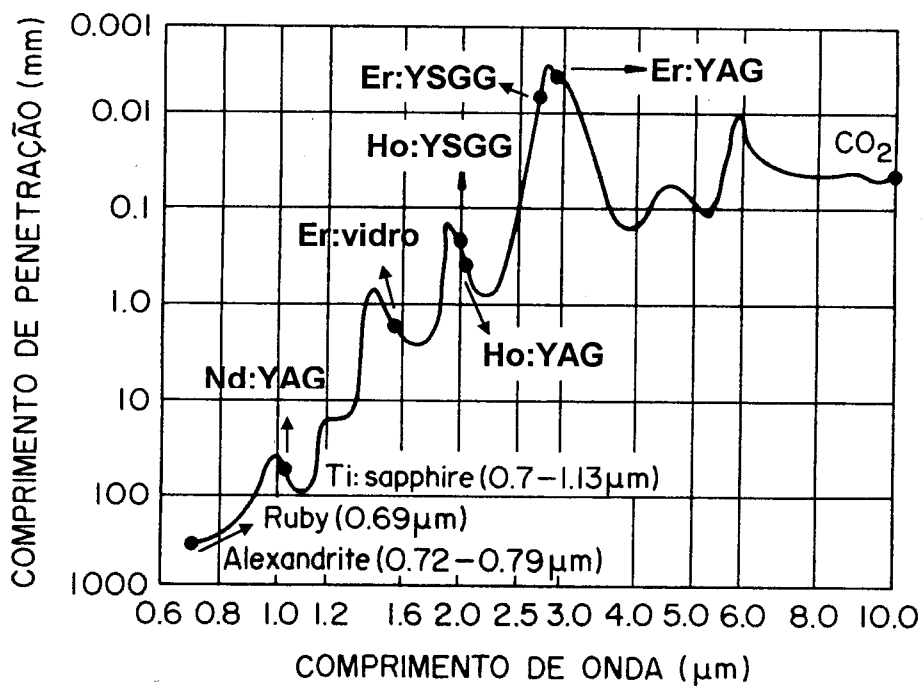


Figura I-9. Comprimento de penetração da luz na água em função do comprimento de onda. Estão indicados os comprimentos de onda de alguns lasers de estado sólido utilizados em medicina.

Atualmente, os mercados mais fortes para lasers cirúrgicos estão localizados principalmente nas especialidades de cardiologia, dermatologia (cirurgia plástica) e oftalmologia [48]. A seguir serão brevemente descritas duas aplicações médicas dos lasers de Ho^{3+} e Er^{3+} .

Revascularização Transmiocárdica (RTM)

Esta técnica é um procedimento cirúrgico baseado em laser, no qual pequenos furos são produzidos no coração a fim de levar sangue ao tecido que precisa de oxigênio. Este procedimento produz um alívio considerável na dor sentida pelos pacientes que sofrem de insuficiência cardíaca.

Num procedimento padrão de RTM, o cirurgião acessa o coração através de um corte de 10 a 15 cm no lado esquerdo do peito do paciente. Com a superfície do coração exposta, o cirurgião começa a fazer os furos com o laser no miocárdio do ventrículo esquerdo. Os pulsos do laser são sincronizados com as batidas do coração, de modo que o furo é feito no momento em que o coração do paciente está cheio de sangue. Sendo assim, o cirurgião evita que o paciente passe por uma arritmia e que o laser atinja outros tecidos. Dependendo do grau de insuficiência cardíaca do paciente o cirurgião pode realizar de 20 a 40 furos no miocárdio. Esses furos atuam como novos vasos levando sangue rico em oxigênio ao músculo do coração.

O primeiro laser utilizado em RTM foi o laser de CO_2 , mas ele vem sendo substituído por lasers de Ho^{3+} . Este último permite a utilização de uma nova técnica menos invasiva que a RTM. Esta técnica é subcutânea e faz a entrega do laser através de um cateter de fibra óptica. O catéter é inserido no ventrículo esquerdo, via a artéria femoral e os furos são feitos de dentro para fora do coração. A Figura I-10 mostra um esquema da entrega do laser e no detalhe, podem ser vistos os furos sendo abertos no músculo [49].

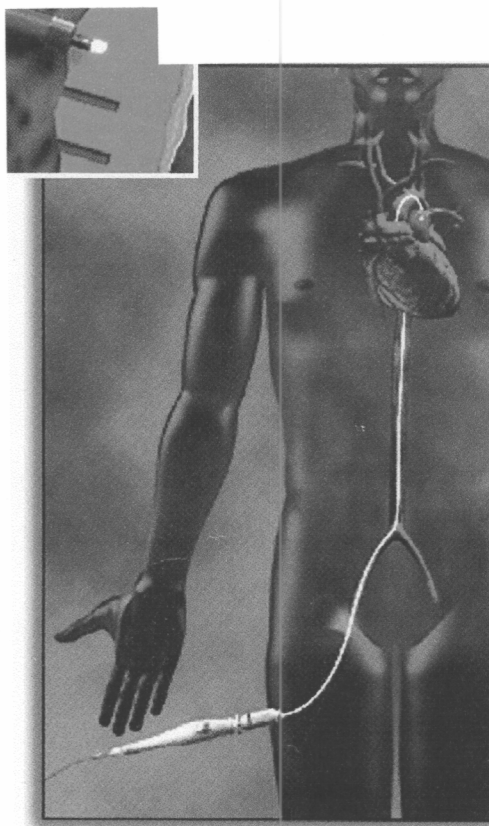


Figura I-10. Técnica subcutânea para realização de RTM. Esta técnica é similar à RTM com a diferença que o laser é entregue com fibra óptica e os furos são feitos de dentro para fora do músculo (veja *inset* da Figura).

Renovação da epiderme

Para muitas aplicações clínicas, a alta absorção do laser de Er^{3+} pela água é particularmente atraente porque resulta em grande precisão para cortes e remoção de tecidos moles. O exemplo que vamos mencionar nesta seção é o de renovação da epiderme para remoção de rugas e manchas de sol. Esta especialidade da cirurgia plástica vem crescendo nos últimos anos e ainda tem um grande mercado a ser explorado [50]. A renovação da epiderme utilizando laser não necessita de cortes grandes e é minimamente invasiva, resultando assim, em um curto período de recuperação.

Na epiderme se encontram a maioria dos sinais de envelhecimento, tais como: rugas, manchas, marcas de espinha, marcas de expressão, etc. A idéia é então vaporizar as camadas da epiderme e da derme papilar e promover o crescimento de uma nova camada

de células livre dos danos provocados pelos fatores externos. Além disso, é estimulada a produção de colágeno que devolve a elasticidade da pele produzindo uma aparência mais jovem. O procedimento é feito no consultório, não sendo necessária internação. O paciente apresenta a pele rosada pelo período de 1 a 3 meses, voltando a cor natural após este período.

O laser de Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$, é ideal para este tratamento porque a alta absorção deste comprimento de onda pelo tecido, permite que a interação entre o laser e a pele se dê nas camadas mais externas desta fornecendo uma remoção bastante controlada do tecido. O laser de CO_2 em $10,6\mu\text{m}$, também pode ser utilizado para renovação da epiderme, porém, estudos realizados pelas companhias Coherente Medical e Continuum Biomedical, mostraram que o laser de Er^{3+} requer menos anestesia e menor tempo de recuperação [50]. Além disso, a utilização de um laser cada vez mais compacto e eficiente é de grande importância, sendo preferidos os lasers de Er^{3+} bombeados com diodo. Outro fator que contribui para a extensa utilização do Er^{3+} é o desenvolvimento das fibras ópticas de Safira, que permitem a entrega do laser de maneira mais cômoda para o cirurgião, ao contrário do braço articulado utilizado no laser de CO_2 .

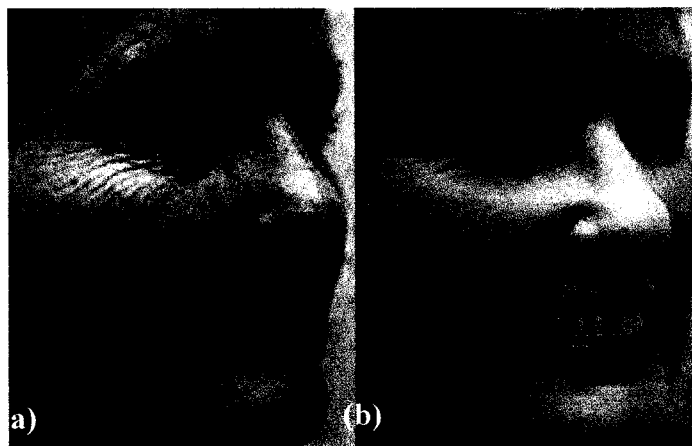


Figura I-11. Exemplo de renovação da epiderme com laser (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento.

A Figura I-11 mostra um exemplo de uma face antes e depois da renovação de epiderme com laser¹. É notável o efeito global de desaparecimento das manchas e rugas além de mostrar uma pele mais firme ao final do tratamento.

Para finalizar este capítulo é importante ressaltar que o objetivo do trabalho foi a caracterização espectroscópica de matrizes vítreas candidatas a meios ativos para laser de Er³⁺ e Ho³⁺ nas regiões de 2,8 μm e 2,0 μm, respectivamente. O trabalho apresenta contribuições originais no cálculo dos parâmetros de transferência de energia para os íons TR Tm:Ho e Er:Yb via modelos de Dexter e Yokota e Tanimoto. Os capítulos seguintes estão assim distribuídos: o capítulo II faz um resumo dos modelos teóricos utilizados no trabalho; os capítulos III a V expõem os resultados obtidos e as discussões dos mesmos; e finalmente, o capítulo VI contém as conclusões gerais do trabalho

¹ Esta foto foi retirada do site <http://www.centrolaservigo.com/>, clínica especializada em cirurgia plástica com laser.

REFERÊNCIAS

- [1] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
- [2] M. Yokota, F. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn., **22**, 779 (1967).
- [3] L. F. Johnson, J. E. Geusic and L. G. Van Uitert, Appl. Phys. Lett., **7**, 127 (1965).
- [4] E. W. Duczynski, G. Huber, V. G. Ostroumov, I. A. Shcherbakov, Appl. Phys. Lett., **48**, 1562 (1986).
- [5] T. Y. Fan, G. Huber, R. L. Byer, P. Mitzscherlich, Opt. Lett., **12**, 678 (1987).
- [6] B. W. Walsh, N. P. Barnes, B. DiBartolo, J. Lumin., **90**, 39 (2000).
- [7] G. Rustad, K. Sternesen, IEEE J. Quantum Elect., **32**, 1645 (1996).
- [8] G. Rustad, K. Sternesen, IEEE J. Sel. Top. Quant., **3**, 82 (1997).
- [9] G. R. Orsche, D. S. Young, P. IEEE, **84**, 103 (1996).
- [10] R. Kaufmann, A. Hartmann, R. Hibst, J. Dermatol. Surg. Onc., **20**, 112 (1994).
- [11] E. P. Chicklis, Charles S. Naiman, Robert C. Folweiler and John C. Doherty, IEEE J. Quantum Electron., **QE-8**, 225 (1972).
- [12] L. F. Johnson and H. J. Guggenheim, IEEE J. Quantum Electron., **QE-10**, 442 (1974).
- [13] T. Y. Fan, G. Huber, R. L. Byer, P. Mitzscherlich, IEEE J. Quantum Electron., **QE-24**, 924 (1988).
- [14] A. Brenier, L. C. Courrol, C. Pédrini, C. Madej and G. Boulon, Phys. Rev. **B49**, 881 (1994).
- [15] J. Qiu, M. Shojiya and Y. Kawamoto, J. Appl. Phys., **86**, 909 (1999).
- [16] Xuelu Zou, Hisayoshi Toratani, J. Non-Cryst. Sol., **195**, 113 (1996).
- [17] Bo Peng, Tetsuro Izumitani, Opt. Materials, **4**, 797 (1995).
- [18] Norman P. Barnes, Donald Gettemy, IEEE J. Quantum Electron., **QE-17**, 1303 (1981).
- [19] E. V. Zharikov, V. I. Zhekov, L. A. Kulevskii, T. M. Murina, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, A. D. Savel'ev, V. V. Smirnov, B. P. Starikov and M. I. Timoshechkin, Sov. J. Quantum Electron., **4**, 1039 (1975).
- [20] Kh. S. Bagdasarov, V. I. Zhekov, V. A. Lobachev, T. M. Murina and A. M. Prokhorov, Sov. J. Quantum Electron., **13**, 262 (1983).
- [21] M. Pollnau, Th. Graf, J. E. Balmer, W. Luthy, H. P. Weber, Phys. Rev. **A49**, 3990 (1994).
- [22] V. Lupei, S. Georgescu V. Florea, IEEE J. Quantum Electron. **QE29**, 426 (1993).
- [23] M. Pollnau, IEEE J. Quantum Electron. **QE33**, 1982 (1997).
- [24] S. D. Jackson, T. A. King, M. Pollnau, Opt. Letters, **24**, 1133 (1999).
- [25] S. A. Pollack, M. Robinson, Electronics Letters, **24**, 320 (1988).
- [26] F. Auzel, A. Kaminskii, D. Meichenin, Phys. Stat. Sol. A. **131**, K63 (1992).
- [27] T. Jensen, A. Dienes, G. Huber, B. H. T. Chai, Opt. Letters, **21**, 585 (1996).
- [28] W. Q. Shi, M. Bass and M. Birnbaum, J. Opt. Soc. Am., **B7**, 1456 (1990).
- [29] S. A. Pollack e D. B. Chang, J. Appl. Phys., **64**, 2885 (1988).
- [30] S. Taccheo, P. Laporta, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto, Appl. Phys. **B 63**, 425 (1996).
- [31] M. Stavola and D. L. Dexter, Phys. Rev. **B20**, 1867 (1979).
- [32] D. F. de Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento e L. C. M. Miranda, Appl. Phys. Lett., **74**, 908 (1999).
- [33] F. Gan em *Laser Materials*, World Scientific Publishing, 1995 (Singapore).
- [34] E. Snitzer, Phys. Rev. Lett., **7**, 444 (1961).
- [35] Schott Info, La revista del vidrio especial, n°91, pag.16 (1999).

-
- [36] H. Rawson em *Inorganic Glass-Forming Systems*, editado por: J. P. Roberts e P. Popper, Acad. Press., 1967 (New York).
- [37] M. J. Weber, C. F. Cline, W. L. Smith, D. Milan, D. Herman e R. W. Hellworth, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 403 (1978).
- [38] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas e P. Brun, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 243 (1975).
- [39] J. S. Sanghera em *Infrared Optical Fibers*, editado por J. S. Sanghera e I. Aggarwal, CRC Press. 1998 (New York).
- [40] A. K. Varshneya em *Fundamental of Inorganic Glasses*, Acad. Press., 1994 (San Diego).
- [41] M. E. Lines, J. B. MacChesney, K. B. Lyons, A. J. Bruce, A. E. Miller e K. Nassau, *J. Non-Crystalline Sol.*, **107**, 251 (1989).
- [42] M. L. Baesso, J. Shen e R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **75**, 3732 (1994).
- [43] Xuelu Zou e Teturo Izumitani, *J. Non-Crystalline Sol.*, **162**, 68 (1993).
- [44] Setsuhisa Tanabe, Tomohito Ohyagi, Teiichi Hanada Naohiro Soga, *J. Ceram. Soc. Jpn. (Int. Ed.)*, **101**, 74 (1993).
- [45] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, T. Catunda, J. A. Sampaio e S. Gama, *J. Non-Crystalline Sol.*, **219**, 165 (1997).
- [46] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama e F. C. G. Gandra, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8112 (1999).
- [47] Roland Roux, *Laser Focus World*, **33**, 24, September (1997).
- [48] K. Kincade, *Laser Focus World*, **32**, 73, August (1996).
- [49] K. Kincade, *Laser Focus World*, **34**, 55, November (1998).
- [50] K. Kincade, *Laser Focus World*, **35**, 83, August (1999).

CAPÍTULO II – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A fim de realizar o estudo espectroscópico dos íons terras-raras, foram realizados cálculos de Judd-Ofelt [1,2], cálculos dos microparâmetros de transferência de energia pelos modelos de Forster-Dexter [3,4] e Yokota-Tanimoto [5] e estimativa do ganho óptico das transições eletrônicas de interesse [6,7]. Neste capítulo encontram-se resumidos os modelos teóricos acima citados.

II-1 OS ELEMENTOS TERRAS-RARAS E A TEORIA DE JUDD-OFELT

Em finais do século XVIII, os cientistas acreditavam que os óxidos de metais eram elementos simples e utilizavam a denominação “terra” para classificá-los. Em 1794, J. G. Gadolin descobriu uma nova terra em forma impura, a qual chamou de “Yterbia” e posteriormente “Yttria”. Em 1803 foi descoberta uma nova terra neste mesmo mineral, agora chamado de “gadolinita”. A esta terra foi dado o nome de Céria. Como as terras Yttria e Céria foram descobertas em um mineral raro, estas foram então chamadas de “Terras-Raras” [8]. A partir de então, passaram-se cem anos, nos quais se descobriu que as duas terras-raras (Yttria e Céria) eram na verdade compostas de óxidos de diversos elementos e estes elementos herdaram a denominação de terras-raras. O conjunto dos elementos terras-raras é composto por 2 membros do grupo IIIB (escândio e ítrio) e 15 membros da série lantanídica (do lantânio ao lutécio).

Apesar de sua denominação sugestiva, os terras-raras não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre. O elemento terra-rara mais abundante é o cério. Este elemento é mais abundante que o boro, o cobalto, o germânio, o chumbo, o estanho e o urânio. Os terras-raras ocorrem como constituintes de mais de cem diferentes minerais e como traços em muitos outros. Apesar da diversidade mineralógica, apenas uns poucos minerais contêm terras-raras em quantidades suficientes para serem explorados

comercialmente. Os minerais mais importantes, encontrados na natureza, contendo terras-raras são a monazita (TRPO₄), a bastnazita (TRFCO₃) e a xenotima (YPO₄), onde o símbolo TR se refere a uma mistura de terras-raras.

A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na tabela II-1. Nesta tabela, apenas os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f.

Tabela II-1. Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.

Elemento	Número atômico	Configuração
Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²
La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Desde 1941 [9], é conhecido que a energia e a extensão espacial das funções de onda 4f cai rapidamente no começo da série lantanídica. Por exemplo, a função de onda 4f do lantânio está localizada fora da estrutura do xenônio, enquanto que no neodímio, a função de onda foi tão contraída que o seu ponto de máximo é mais interno do que as funções 5s e 5p. Este fenômeno é conhecido como *contração lantanídica* e tem sua origem

na blindagem fraca entre os elétrons 4f, proporcionando uma maior atração pela carga nuclear, conforme esta aumenta ao longo da série [10].

A contração lantanídica faz com que a camada 4f seja blindada pelas camadas mais externas 5s e 5p. Esta blindagem enfraquece as interações entre os terras-raras e o campo ligante que o circunda. Outro efeito da contração lantanídica é a diminuição do tamanho do átomo com o aumento do número atômico.

Os lantanídeos são ionizados pela remoção sucessiva dos elétrons 6s e 5d. Eles são encontrados em compostos, preferencialmente com valência +3, porém ocorrem casos de valência +2 e +4. Neste trabalho, nos concentraremos nos íons lantanídeos de valência +3 e a seguir faremos uma breve explicação de suas propriedades espectroscópicas.

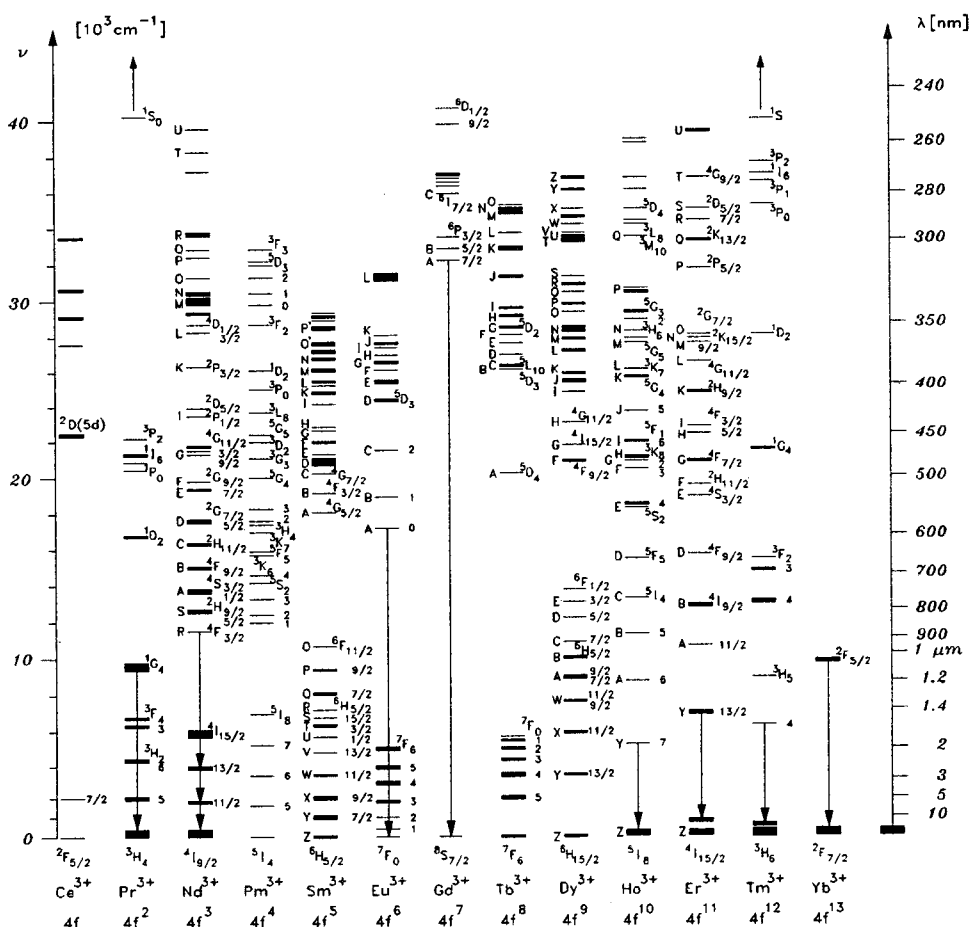


Figura II-1. Níveis de energia 4f dos lantanídeos trivalentes.

A Figura II-1, contém os diagramas de níveis de energia para os lantanídeos trivalentes. Esta figura foi construída com base nos dados publicados por Dieke e colaboradores [11]. O número de elétrons na camada $4f$ varia de 1 (Ce^{3+}) a 13 (Yb^{3+}). Além dos níveis discretos da camada $4f$, bandas largas de mais alta energia estão presentes nestes íons, as quais são classificadas em dois grupos [12]: o primeiro grupo se origina da excitação de um elétron $4f$ para o nível mais externo $5d$, dando origem às bandas $4f^{n-1}5d$; no segundo grupo, um dos elétrons dos ânions vizinhos é transferido para o íon terra-rara gerando uma banda de transferência de cargas. Em ambas as situações, as bandas formadas dependem fortemente do campo ligante.

As transições eletrônicas por dipolo elétrico envolvendo estados $4f$ são, em princípio, estritamente proibidas porque as funções de onda dos estados inicial e final possuem a mesma paridade. No entanto, se o íon terra-rara está em um sítio cristalográfico não centro-simétrico, a proibição da paridade pode ser quebrada através da mistura dos estados $4f^n$ com outros de paridade diferente, por exemplo, $4f^{n-1}5d$. Esta mistura é proporcionada pelos termos ímpares do campo cristalino no qual está inserido o íon. Com os estados $4f$ sem paridade definida, as transições eletrônicas entre estes passam a ser permitidas por um mecanismo chamado de *dipolo elétrico forçado* [10]. Uma consequência do mecanismo de dipolo elétrico forçado é a ocorrência de transições eletrônicas entre os estados $4f$ com $\Delta J \leq 6$. Como exemplos, podemos citar as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} , em que $\Delta J=4$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , em que $\Delta J=6$.

Em 1962, B. R. Judd e G. S. Ofelt [1,2], independentemente propõem uma aproximação que permite calcular semi-empiricamente as intensidades das transições eletrônicas entre os estados $4f$. O método consiste em igualar as forças de oscilador experimentais (F_{exp}) das bandas de absorção do elemento terra-rara, com a expressão teórica obtida para as mesmas. Formando então, um sistema no qual o número de equações

é igual ao número de bandas de absorção observadas. A força de oscilador de uma determinada banda de absorção J-J' pode ser obtida através do espectro de absorção desta banda e é dada por [13]:

$$F_{\text{exp}}^{J-J'} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (\text{II-1})$$

onde o sub-índice *exp* significa que este é um valor experimental, *m* e *e* são a massa e a carga do elétron, *c* é a velocidade da luz e *N* é a densidade de terras-raras presentes na matriz. A integral indica a área sob a curva do coeficiente de absorção para a transição J-J' em função da frequência do fóton incidente. A força de oscilador experimental é igual à soma das forças de oscilador por mecanismos de dipolo elétrico e magnético. Para o caso de dipolo elétrico forçado, a força de oscilador teórica é dada por[13]:

$$F_{de}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 2)^2}{3h} \frac{\nu}{9n} \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (\text{II-2})$$

onde Ω_{λ} são chamados parâmetros de intensidade de judd-Ofelt e U^{λ} são os elementos de matriz reduzido para a transição J-J' [14].

Para o mecanismo de dipolo magnético temos:

$$F_{dm}^{J-J'} = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 2)^2}{3h} \frac{\nu^3}{9n} \frac{1}{2J+1} \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (\text{II-3})$$

onde L+2S é o operador de dipolo magnético.

Igualando as forças de oscilador calculada e experimental, obtemos um sistema superdeterminado de equações, onde o número de variáveis é sempre igual a três (número de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt) e o número de equações é igual ao número de bandas de absorção observadas. Este sistema superdeterminado é resolvido através do método dos mínimos quadrados para encontrar o melhor conjunto de parâmetros Ω_{λ} que satisfaça todas as equações $F_{\text{exp}}^{J-J'} - F_{dm}^{J-J'} = F_{de}^{J-J'}$.

Após obtidos os parâmetros de intensidade, a expressão II-2 pode ser calculada e as forças de oscilador por dipolo elétrico forçado podem ser obtidas teoricamente. O erro quadrático médio (rms_{erro}) entre as forças de oscilador experimentais e calculadas pode ser obtido através da expressão [15]:

$$rms_{\text{erro}} = \left(\frac{\sum_{J'} (F_{\text{exp}}^{J-J'} - F_{\text{de}}^{J-J'})^2}{\sum_{J'} (F_{\text{de}}^{J-J'})^2} \right)^{1/2} \quad (\text{III-4})$$

Este número indica quão bem os parâmetros de intensidade estão reproduzindo os resultados experimentais. De posse dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} , podemos calcular algumas propriedades espectroscópicas dos íons terras-raras, como por exemplo: *taxas de transição radiativa*, *eficiência quântica*, *razão de ramificação*, etc.

A taxa de transição por dipolo elétrico para uma emissão J-J' é dada por:

$$A_{J-J'}^{\text{de}} = \frac{64\pi^4 n e^2 \nu^3}{3h(2J+1)} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda} \quad (\text{II-5})$$

onde n é o índice de refração da amostra, J é o momento angular do nível emissor, ν é a energia (cm^{-1}) da emissão e U_{λ} são os elementos de matriz reduzidos obtidos por Carnall e colaboradores [14]. Os valores da taxa de transição por dipolo magnético $A_{J-J'}^{\text{dm}}$ são calculados segundo M. J. Weber [13].

A partir destes dados podemos calcular o *tempo de vida radiativo* de um nível J, com a expressão:

$$\tau_J^r = \frac{1}{\sum_{J'} (A_{J-J'}^{\text{dm}} + A_{J-J'}^{\text{de}})} \quad (\text{II-6})$$

A *razão de ramificação* para uma dada transição J-J', representa a porcentagem da luz emitida pelo nível J que é canalizada para a transição J-J' e é dada por:

$$\beta_{J-J'} = \frac{A_{J-J'}^r}{\sum_{J'} A_{J-J'}^r} \quad (\text{II-7})$$

onde $A_{J-J'}^r = A_{J-J'}^{dm} + A_{J-J'}^{de}$, e a soma no denominador corresponde às transições eletrônicas do nível J para todos os níveis J' de menor energia que J.

A eficiência quântica de emissão para um determinado nível de energia J é dada pela razão entre o tempo de vida experimental deste nível e seu tempo de vida radiativo, calculado pela teoria de Judd-Ofelt.

$$\eta_J = \frac{\tau_{\text{exp}}(J)}{\tau_{\text{rad}}(J)} = \frac{A_J^r}{A_J^r + A_J^{mf} + A_J^{te}}, \quad (\text{II-8})$$

onde A_J^{mf} e A_J^{te} são as taxas de decaimento por processos multifônon e por transferência de energia. Numa amostra com baixa concentração de terra-rara, os processos de transferência de energia são desprezíveis. Neste caso, $1 - \eta_J$ indica a porcentagem de energia que é perdida por processos multifônon. Para amostras de mais alta concentração, a análise da Eq. (II-8) depende dos processos de transferência de energia que estejam ocorrendo no sistema.

No que concerne à relação entre os parâmetros de intensidade Ω_λ e as propriedades estruturais e químicas do ambiente ocupado pelo íon terra-rara, existe uma grande controvérsia na literatura. Alguns autores defendem a hipótese de que os parâmetros de intensidade Ω_λ possuem uma relação direta com as propriedades do campo ligante e sua interação com o terra-rara. Ao mesmo tempo, outros afirmam que estes parâmetros são característicos de um determinado sistema, não podendo ser comparados entre si.

Reisfeld e Jorgensen consideram que o parâmetro Ω_2 tem relação com a covalência da ligação entre o terra-rara e o ligante [16]. Por outro lado, Takebe e colaboradores [17] estudando os parâmetros Ω_λ em vidros silicatos, fosfatos e boratos, observam que as transições eletrônicas cujas intensidades são determinadas pelos parâmetros Ω_4 e Ω_6 , são sensíveis à covalência da ligação entre o terra-rara e o oxigênio.

Em trabalho de 1992, Tanabe e colaboradores estudaram a correlação entre os parâmetros Ω_λ e a composição de vidros boratos [18]. Neste trabalho, foi verificado que o parâmetro Ω_2 era muito sensível à quantidade de K_2O e Na_2O em vidros $B_2O_3-K_2O$ e $B_2O_3-Na_2O$ respectivamente, apresentando um valor máximo para a proporção de 25 mol% de ambos os compostos. Este comportamento é atribuído pelos autores, a mudanças estruturais do sítio ocupado pelo íon terra-rara. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 apresentavam comportamento monotônico decrescente com pequena variação entre os valores máximo e mínimo. Os autores concluem que estes parâmetros são insensíveis a mudanças de estrutura no vidro.

Binnemans e Walrand [19], após analisar os parâmetros Ω_λ obtidos para o íon Nd^{3+} em um conjunto de 211 amostras vítreas, concluem que os parâmetros não são suficientemente sensíveis para refletir pequenas variações composicionais dos vidros. Os autores ainda advertem que os erros intrínsecos ao cálculo dos parâmetros de intensidade são muitas vezes responsáveis pelas variações observadas em seus valores.

Com o exposto, fica claro que não existe um consenso sobre o tema e, portanto, neste trabalho, não serão feitas especulações a respeito de uma possível correlação entre os parâmetros de intensidade e a estrutura da matriz vítrea. Outrossim, os parâmetros de intensidade serão utilizados para calcular as propriedades especificadas nas equações II-5 a II-8.

Um caso particular da teoria de Judd-Ofelt é o íon Pr^{3+} . Este íon não obedece à teoria padrão pois são obtidos valores negativos para os parâmetros de intensidade. Este fato deriva da baixa energia da configuração excitada $4f^15d$ a qual está muito perto da configuração $4f^2$, quebrando uma das condições para a validade da teoria padrão. Novos modelos têm sido propostos para o cálculo das forças de oscilador e probabilidades de transição radiativa do íon Pr^{3+} . Por exemplo, Florez e colaboradores [20] modificaram a

teoria padrão para levar em conta os tensores de grau ímpar no cálculo da força de oscilador. Com este tratamento, não foram encontrados valores negativos para os parâmetros Ω_λ do Pr^{3+} em vidro fluorindato e o erro quadrático médio entre as forças de oscilador experimentais e teórica foi da ordem de 10%.

Quimby e Miniscalco [21] separaram os níveis $4f^n$ em seus componentes Stark para aumentar o número de equações disponíveis no cálculo e melhorar a precisão dos parâmetros.

Kornienko e colaboradores [22] modificaram a teoria padrão para levar em conta interações não centrais, obtendo expressões para as forças de oscilador em ordem mais alta de perturbação. São obtidos quatro parâmetros fenomenológicos para o Pr^{3+} , são eles: Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 e α . Todavia, ainda não existe uma teoria definitiva para o caso do íon Pr^{3+} e nem mesmo um critério que diga qual das aproximações existentes é a melhor. Maiores detalhes dos cálculos realizados por Judd e Ofelt podem ser encontrados nas Refs. [23,24,25]

II-2 TRANSFERÊNCIA NÃO RADIATIVA DE ENERGIA

Os processos não radiativos de transferência de energia têm sido amplamente estudados nos últimos 50 anos e continuam a ser um campo ativo de pesquisa. Somente no ano de 1999, mais de 700 trabalhos foram publicados no tema de fotoluminescência (ou fluorescência) ativada por transferência de energia¹. São muitas as aplicações de transferência de energia, por exemplo, o aumento da eficiência de bombeio de íons ativos em lasers de estado sólido [26,27,28], a produção da fluorescência branca do fósforo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{Cl}): \text{Mn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ na lâmpada fluorescente [29] e a fotossíntese [30].

¹ Dado obtido no *site* de referências bibliográficas WWW.webofscience.fapesp.br

Neste trabalho, estamos interessados na fotoluminescência de um determinado íon terra-rara (Er^{3+} ou Ho^{3+} , por exemplo) inserido em uma dada matriz vítrea. Tal sinal de fotoluminescência pode ser obtido através da excitação direta do íon em questão (Figura II-2a) ou através da excitação por transferência de energia (Figura II-2b).

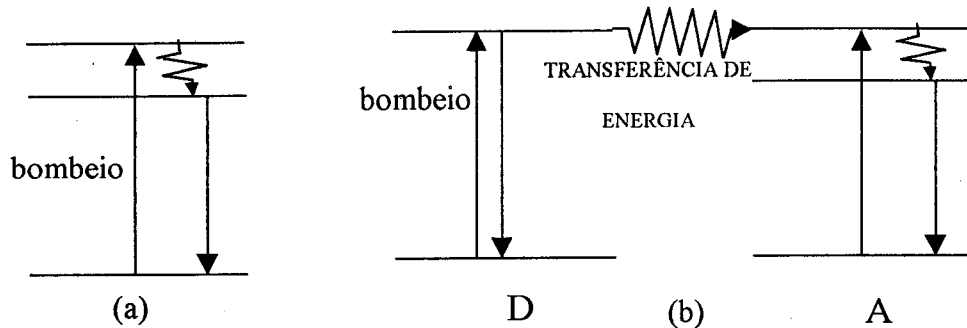


Figura II-2. (a) Esquema de níveis genérico para um processo de fotoluminescência. A seta vertical para cima indica a energia de excitação (bombeio). A seta vertical para baixo indica a energia emitida (sinal de fotoluminescência). (b) Esquema de níveis genérico para um processo de fotoluminescência com transferência de energia. O íon doador (D), absorve a luz de bombeio e transfere energia para o íon aceitador (A) que emite o sinal de fotoluminescência.

No primeiro caso, o íon ativo absorve a energia de excitação e pode emitir luz nesta mesma energia, ou em uma energia menor. No segundo caso, um íon intermediário (doador), é o principal responsável pela absorção da energia de excitação (maior coeficiente de absorção) e posterior transferência desta energia para o íon emissor de luz (aceitador). Esta transferência de energia pode ser ressonante, quando a energia cedida pelo doador é igual àquela recebida pelo aceitador, ou não ressonante, quando a energia cedida pelo doador é maior (processo Stokes) ou menor (processo anti-Stokes) do que aquela recebida pelo aceitador.

Antes de continuarmos, cabe uma breve explanação acerca da nomenclatura comumente utilizada na literatura para os processos de transferência de energia. Quando os íons envolvidos são do mesmo tipo (Figura II-3), diz-se que o processo se chama "migração de energia". Isto porque a situação inicial é indistinguível da final a menos do

fato que a energia de excitação “caminhou” na matriz e se localizou em um outro íon que passa a ser o novo doador (Figura II-3).

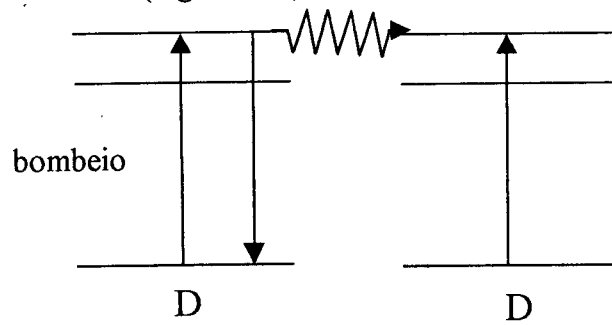


Figura II-3. Esquema de níveis genérico para um processo transferência de energia. A seta vertical para baixo indica a energia emitida (sinal de fotoluminescência). Na situação exposta acima, os íons envolvidos são do mesmo tipo e a situação inicial é indistinguível da situação final. Este processo tem o nome particular de migração de energia e ocorre entre os íons doadores.

Muitas vezes nos deparamos com a denominação de *relaxação cruzada*. Esta nomenclatura é utilizada para designar um processo de transferência como o da Figura II-4a, onde os íons doador e aceitador são do mesmo tipo (por exemplo, dois íons Er^{3+}), porém a situação final é distinguível da situação inicial. Se os íons doador e aceitador são diferentes (por exemplo, um íon Yb^{3+} é o doador e um íon Er^{3+} é o aceitador), a nomenclatura utilizada é de transferência de energia (Figura II-4b). As Figuras II-4a e II-4b serão chamados de *downconversion* (conversão dos fótons incidentes em fótons de menor energia).

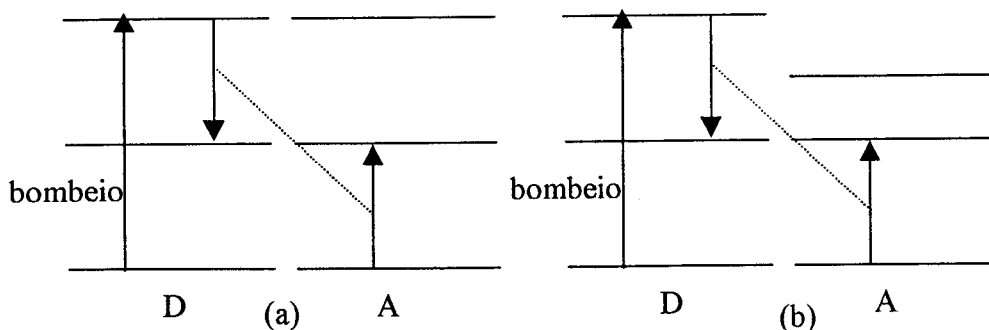


Figura II-4. (a) Esquema de níveis genérico para um processo de transferência entre dois íons do mesmo tipo. Este tipo de interação recebe a denominação particular de “relaxação cruzada”. (b) Esquema de níveis genérico para um processo de transferência de energia entre dois íons diferentes. Neste caso, não há denominação especial e o processo é chamado simplesmente de transferência de energia.

Os processos de transferência de energia inversos aos apresentados nestas figuras, dão origem ao sinal de conversão ascendente de energia (*upconversion*), muito comuns em íons terras-raras [31]. A mesma regra de nomenclatura é seguida neste caso, ou seja, para íons iguais temos conversão ascendente por relaxação cruzada e para íons diferentes por transferência de energia.

Um dos modelos mais simples para descrever a transferência de energia não radiativa é atribuído a F. Perrin [32]. Neste modelo, a taxa de transferência ocorre com probabilidade infinita dentro da *esfera de interação* de raio R_0 . Logo, sendo R a distância entre os dois íons (ou moléculas) interagentes, temos para a probabilidade de transferência de energia $P(R)$:

$$P(R) = \begin{cases} \infty; & R < R_0 \\ 0; & R > R_0 \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

Existem muitos outros modelos para calcular a probabilidade de transferência de energia entre dois íons, contudo, é bem aceito que são dois os mecanismos básicos de interação, são eles: interação Coulombiana e troca de elétrons. A transferência de energia é geralmente tratada em dois grupos de fenômenos. O primeiro é a transferência direta de energia do íon doador para o aceitador. Este é um processo de um passo (*one step process*) e foi desenvolvido nos trabalhos clássicos de Forster [3] e Dexter [4] e Hinokuti-Hirayama [50]. O segundo caso é o da transferência de energia doador-aceitador na presença de migração da energia de excitação entre os íons doadores. Os primeiros trabalhos na descrição deste segundo caso foram realizados por Forster [33] e Trlifaj [34]. A maioria dos modelos propostos para estudar estes casos de transferência de energia ajusta as curvas de decaimento do sinal de luminescência do íon doador com alguma expressão teórica utilizando métodos numéricos. Deste modo são obtidas informações sobre os parâmetros de migração de energia e transferência direta.

Usaremos neste trabalho os modelos de Dexter [4] para a transferência de energia via interação multipolar e o modelo de Yokota e Tanimoto [5] para a análise do decaimento do sinal de luminescência do íon doador. Este último modelo, apesar de apresentar algumas limitações, tem se mostrado eficiente no tratamento de transferência de energia entre íons terras-raras. Estes modelos serão brevemente discutidos nas próximas seções.

II-2-a. Modelo de Dexter para transferência não radiativa de energia por interação multipolar

CASO RESSONANTE

O modelo de Dexter para a transferência de energia não radiativa ressonante trata da sensibilização de luminescência por impureza em uma matriz isolante. No caso de interação elétrica entre as impurezas, assume-se que as concentrações de doadores e aceptores são pequenas de modo a não haver superposição de suas funções de onda e nem a formação de *clusters*.

Considere uma matriz com dois íons separados por uma distância R , cada um possuindo um elétron conforme mostra a Figura II-5.

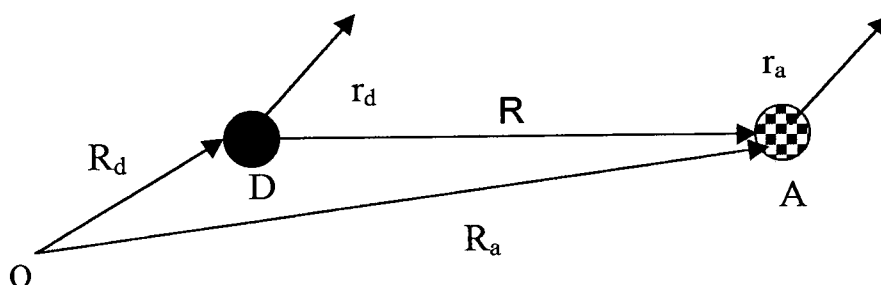


Figura II-5. Dois íons (doador e aceitador) com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.

As funções de onda dos estado inicial e final deste sistema, podem ser separadas em produtos de funções de onda de D e de A . Além disso, as coordenadas dos elétrons podem ser separadas das coordenadas dos núcleos através da aproximação adiabática [35].

$$\begin{aligned}\phi_i &= (r_d, r_a; R_d, R_a) = \phi_d^*(r_d; R_d) \phi_a(r_a; R_a) \\ \phi_f &= (r_d, r_a; R_d, R_a) = \phi_d(r_d; R_d) \phi_a^*(r_a; R_a) \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

onde $\phi_{d,a}$ e $\phi_{d,a}^*$ são as funções de onda de D e A no estado fundamental e excitado respectivamente, as quais possuem energias $\varepsilon_{d,a}$ e $\varepsilon_{d,a}^*$. A probabilidade de transferência por unidade de tempo é dada pela regra de ouro de Fermi.

$$P_{fi} = \frac{2\hbar}{\pi} \left| \langle \phi_f | H_{da} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i), \quad (\text{II-11})$$

onde $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais. O Hamiltoniano de interação é dado pela interação eletrostática.

$$H_{da} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_a - \vec{r}_d|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_a|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_d|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right\}. \quad (\text{II-12})$$

Expandindo este potencial em série de potências de $1/R$, obtemos para a segunda ordem, o termo de interação dipolo-dipolo, o qual é dado por:

$$H_{d-a} = \frac{e^2}{\varepsilon^2 R^5} \left(R^2 (\vec{r}_a \cdot \vec{r}_d) - 3(\vec{R} \cdot \vec{r}_a)(\vec{R} \cdot \vec{r}_d) \right). \quad (\text{II-13})$$

Fazendo a média sobre todos os estados finais na equação (II-11), temos:

$$P_{f-i} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE d\varepsilon_d d\varepsilon_a^* \left| \langle \phi_f | H_{d-a} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_d^*(\varepsilon_d) W_a(\varepsilon_a), \quad (\text{II-14})$$

onde $W_d^*(\varepsilon_d)$ e $W_a(\varepsilon_a)$ são funções de normalização e $\rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) = \rho(E_f)$. Substituindo (II-13) em (II-14) e fazendo a média sobre todas as orientações possíveis de R e de r obtemos:

$$P = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \varepsilon^2 R^6} \int d(E) \left\{ \int d\varepsilon_a \left[\langle \varepsilon_a + \Delta E | ra | \varepsilon_a \rangle \right]^2 \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_a(\varepsilon_a) \right\}^* \int d\varepsilon_d^* \left[\langle \varepsilon_d^* - \Delta E | rd | \varepsilon_d^* \rangle \right]^2 \rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) W_d(\varepsilon_d^*) \quad (\text{II-15})$$

Na Eq. (II-15) podemos identificar termos proporcionais à absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador e à emissão de um fóton com energia ΔE pelo doador. Definindo as funções forma de linha de emissão e absorção normalizadas:

$$f_d(\Delta E) = \tau_d \int d\varepsilon_d W_d(\varepsilon_d) P_d(\Delta E) \quad f_a(\Delta E) = (1/Q_a) \int d\varepsilon_a W_a(\varepsilon_a) P_a(\Delta E), \quad (\text{II-16})$$

onde P_d^* e P_a são as probabilidades de emissão e absorção de um fóton ΔE pelo doador e pelo aceitador respectivamente. τ_d^* é o tempo de vida do doador sem a presença do aceitador e Q_a é a seção de choque de absorção do aceitador. Pode-se substituir (II-16) em (II-15) para obter:

$$P_{d-a} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 R^6} \frac{Q_a}{\tau_d} \int \frac{f_d(E) f_a(E)}{E^4} dE. \quad (\text{II-17})$$

Esta expressão pode ser rescrita em termos da seção de choque de emissão do doador, tomando a forma:

$$P_{d-a} = \frac{3\hbar c^2 Q_a Q_d}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_d^*(E) f_a(E)}{E^2} dE, \quad (\text{II-18})$$

onde Q_d é a área sob a curva da seção de choque de emissão do doador, a qual pode ser calculada utilizando o método descrito por McCumber [36]. A integral na Eq. (II-18) representa superposição espectral entre as formas de linha de emissão do doador e absorção do aceitador. A separação R entre os íons doador e aceitador é normalmente obtida pela expressão $R = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$, onde N é a concentração total de impurezas. Podem

ser definidas as seguintes constantes de transferência de energia:

$$C_{d-a} = P_{d-a} R^6 \quad \text{e} \quad R_c = (C_{d-a} \tau_0)^{1/6}, \quad (\text{II-19})$$

onde C_{d-a} é o micro-parâmetro de transferência de energia doador-aceitador, R_c é o raio crítico de interação, R é a distância entre os íons e τ_0 é o tempo de vida do íon doador. Estas constantes são frequentemente utilizadas na literatura para caracterizar um determinado sistema e compará-lo com outros já divulgados.

A Figura II-6, mostra um exemplo de duas formas de linha de absorção e emissão e a curva de superposição para o caso de dois íons de Yb^{3+} .

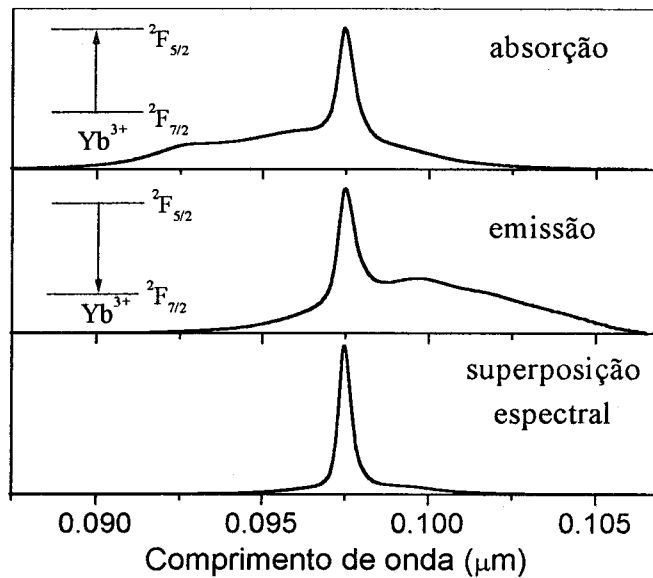


Figura II-6. Seções de choque de emissão e absorção do íon Yb^{3+} e superposição espectral entre as duas seções de choque.

De maneira análoga, podem ser obtidas as taxas referentes aos acoplamentos dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo etc. Estas taxas de transferência possuem dependência R^{-8} , R^{-10} , etc [4]. Alguns estudos têm mostrado que em terras-raras trivalentes, quando pelo menos uma das transições envolvidas é permitida por quadrupolo elétrico, a transferência de energia por mecanismo de dipolo-quadrupolo ou quadrupolo-quadrupolo é bastante provável [37,38,39]. Porém, a dificuldade de calcular estas probabilidades pelo modelo de Dexter reside na necessidade de se obter as seções de choque de absorção e emissão por quadrupolo elétrico. Kushida [40] calcula estas probabilidades de

transferência de energia utilizando as integrais radiais $\langle 4f | r^2 | 4f \rangle$ no cálculo da probabilidade de transição por dipolo magnético.

CASO NÃO RESSONANTE

Quando as curvas de emissão do doador e absorção do aceitador não estão superpostas em energia, é necessária a ajuda de fônons para preencher a diferença de energia entre os níveis do doador e do aceitador (Figuras II-7a e II-7b).

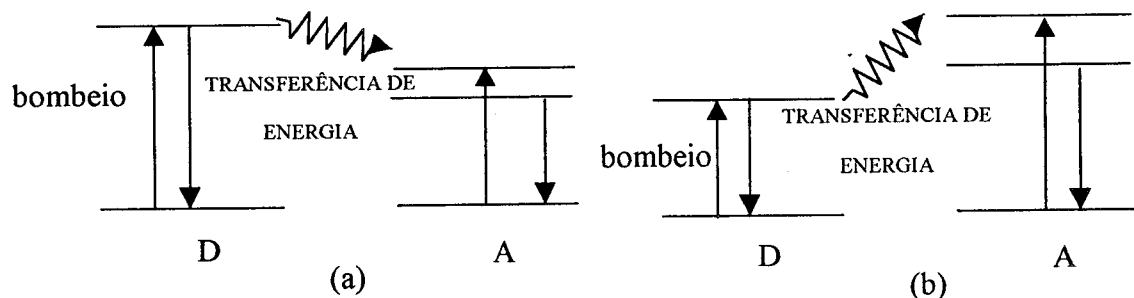


Figura II-7. Esquema de níveis genérico para um processo de transferência de energia não ressonante. (a) Processo Stokes, a energia em excesso cedida pelo doador se converte em energia térmica para a matriz (criação de fônons). (b) Processo Anti-Stokes, parte da energia necessária à excitação do aceitador é capturada da matriz (destruição de fônons).

Miyakawa e Dexter (MD) [41] desenvolveram um formalismo para calcular os microparâmetros de transferência de energia em situações de não ressonância. A taxa de transferência de energia não ressonante pode ser escrita na forma:

$$P_{d-a}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{d-a}|^2 S_{da}, \quad (\text{II-20})$$

onde o índice *NR* significa não ressonante, H_{d-a} é o hamiltoniano de interação e S_{da} é a integral de "overlap" entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador. A expressão (II-20) deve incluir as bandas laterais de fônons nas formas de linha de emissão e absorção. Caso contrário, a integral de overlap seria identicamente nula.

No caso de acoplamento fraco com a rede, foi demonstrado por MD que a equação (II-20) pode ser aproximada por:

$$P_{d-a}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{d-a}|^2 \sum_N e^{-(g_a+g_d)} [(g_a+g_d)^N / N!] \times \sigma_{ad}(0,0,E) \delta(N, \Delta E / \hbar\omega) \quad (\text{II-21})$$

onde N_f tem o mesmo significado anterior, g_a (g_d) é proporcional ao fator de Huang-Rhys (S_0) do nível do aceitador (doador) e é igual a $2S_0(\bar{n} + 1)$, onde \bar{n} é o número de ocupação de fônons, $S_0 = \frac{\Delta E}{2\hbar\omega}$. ΔE é a separação entre emissão e absorção para os níveis de aceitador (doador), $\hbar\omega$ é a máxima energia de fônons da matriz e $\sigma_{ad}(0,0,E)$ é a integral das linhas de zero fônon na posição de máxima superposição.

Em 1997, Tarelho e colaboradores [42] desenvolveram um método no qual o cálculo de S_{d-a} pode ser realizado utilizando as formas de linha de zero fônon para emissão do doador transladadas em energia de uma quantidade $N_f\hbar\omega$, onde N_f é o número de fônons necessários para preencher o “gap” de energia e $\hbar\omega$ é a energia do fônon. O termo de criação ou absorção de fônons é então inserido como um fator de escala na integral de superposição. A expressão para a taxa de transferência de energia não ressonante para um processo Stokes fica igual a:

$$P_{d-a}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{d-a}|^2 \sum_{N_f} \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N-k)}^+ P_{(k)}^- P_{(k)}^{\dagger*} \int \sigma_d(\lambda_{N_f}) \sigma_a(\lambda) d\lambda, \quad (\text{II-22})$$

onde k é o número de fônons aniquilados pelo aceitador e N_f-k é o número de fônons criados pelos doador; $\int \sigma_d(\lambda_{N_f}) \sigma_a(\lambda) d\lambda$ é a integral de overlap obtida transladando a curva de emissão do doador por N_f fônons. Para um processo Anti-Stokes a equação (II-22) fica igual a:

$$P_{d-a}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{d-a}|^2 \sum_{N_f} \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_{(k)}^+ P_{(k)}^- \int \sigma_d(\lambda_{N_f}) \sigma_a(\lambda) d\lambda, \quad (\text{II-23})$$

onde os fatores de criação e destruição de fônons têm a forma:

$$P_{N_j-k}^+ \cong \exp[-(2\bar{n} + 1)S_0] \frac{S_0^{N-k}}{(N-k)!} (\bar{n} + 1)^{N-k} \quad (\text{II-24})$$

$$P_k^- \cong \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^k}{(k)!} (\bar{n})^k \quad (\text{II-25})$$

Um ponto importante para o cálculo da transferência de energia pelo modelo de Dexter é a obtenção das seções de choque de emissão do íon doador e absorção do íon aceitador. A seção de choque de absorção de uma determinada transição eletrônica é facilmente obtida através da divisão do espectro de absorção pela concentração de absorvedores na amostra. Já a seção de choque de emissão não pode ser obtida diretamente do espectro de emissão pois a maioria dos equipamentos utilizados para a medida não estão calibrados para fornecerem espectros em unidades de seção de choque.

Segundo McCumber, a seção de choque de emissão para uma transição eletrônica $i-j$ pode ser obtida a partir da seção de choque de absorção $j-i$ usando a expressão:

$$\sigma_e^{j-i} = \sigma_a^{i-j} \frac{Z_j}{Z_i} \exp[(E_{ZL} - h\nu)/kT], \quad (\text{II-26})$$

onde σ_a é a seção de choque de absorção; E_{ZL} é a diferença de energia entre os multipletos Stark de menor energia dos estados inferior e superior da transição e aproximada pela média entre os picos de emissão e absorção [43]; $h\nu$ é a energia do fóton; k é a constante de Boltzman; Z_j/Z_i é a razão entre as funções de partição dos estados inferior e superior da transição, a qual é dada aproximadamente [43] por:

$$\frac{Z_j}{Z_i} = \frac{1 + \sum_{j=2}^m \exp(-E_j/kT)}{1 + \sum_{i=2}^m \exp(-E_i/kT)}, \quad (\text{II-27})$$

onde m em cada caso representa a degenerescência do estado em questão, E_j e E_i são as separações entre os níveis Stark dos estados j e i , respectivamente.

Outra maneira de se obter a seção de choque de emissão de uma determinada transição eletrônica é através da expressão de Fuchtbauer-Lundenburg [43]. Esta expressão relaciona a seção de choque de emissão com o tempo de vida do nível emissor vezes a razão de ramificação para a transição eletrônica em questão:

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_e^{j-i}(\nu) d\nu, \quad (\text{II-28})$$

onde β é a razão de ramificação para a transição eletrônica de interesse, τ é o tempo de vida do nível emissor, n é o índice de refração da amostra, c é a velocidade da luz, ν é a frequência do fóton em Hz e $\sigma_e^{j-i}(\nu)$ é a seção de choque emissão dada em cm^2 . Na expressão (II-28), podemos multiplicar e dividir o segundo membro por uma constante γ , obtendo-se

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_e^{j-i}(\nu) d\nu. \quad (\text{II-29})$$

Considerando que o produto $\gamma \sigma_e(\nu)$ seja o espectro de emissão obtido pelo aparato experimental, podemos conseguir de (II-28) o valor de γ . Dividindo o espectro de emissão pelo valor encontrado para γ , obtemos a seção de choque de emissão $\sigma_e(\nu)$. A constante γ é um ajuste de intensidade do espectro, ela proporciona a calibração do aparato experimental utilizado na medida de fotoluminescência.

Conforme demonstrado por Miniscalco e Quimby [43], os métodos de McCumber e Fuchtbauer-Lundenburg são equivalentes e serão usados indistintamente neste trabalho de acordo com a conveniência.

II-2-b. Modelos para transferência de energia baseados na análise do decaimento da luminescência do doador

O estudo dos processos de transferência de energia a partir da análise da evolução temporal do sinal de luminescência do doador fundamenta-se no fato de que o acoplamento

doador-aceitador é um mecanismo a mais de relaxação para o doador [44], além daqueles intrínsecos ao próprio íon. Desta forma, um íon doador excitado pode relaxar por: processos intrínsecos; transferência direta para um íon aceitador ou migração de energia entre íons doadores e posterior transferência a um íon aceitador. O segundo, é um processo de um passo e a teoria aceita para explicá-lo é a do acoplamento multipolar. O terceiro, é um processo de muitos passos envolvendo a transferência de energia ressonante entre doadores até que haja a transferência para um aceitador.

O tratamento da transferência direta de energia doador-aceitador foi primeiramente realizado por Forster [3] para interação do tipo dipolo-dipolo e posteriormente generalizada por Inokuti e Hirayama [50] para outros tipos de acoplamento.

A transferência de energia doador-aceitador na presença de migração da excitação entre os doadores foi tratada inicialmente por Frenkel [45], Trlifaj [46] e Forster [47]. O maior problema neste estudo, é a distinção entre estes dois fenômenos simultâneos no resultado experimental. Neste sentido, muitas teorias têm sido propostas, mas cada uma delas se aplica a certas condições específicas [5,48,49].

Uma das maneiras de tratar a transferência de energia doador aceitador na presença de migração de energia entre os íons doadores considera a migração de energia como um processo de difusão. Este tratamento foi feito por Yokota e Tanimoto no ano de 1967 [5]. Iremos então discutir 3 situações de transferência de energia: (a) Transferência direta sem migração de energia entre doadores; (b) Transferência de energia limitada por migração e (c) Transferência de energia com migração rápida. A seguir serão analisados cada um dos pontos acima.

(a) *Transferência de energia sem migração entre doadores – Modelo de Hinokuti e Hirayama*

Em baixas concentrações de doadores, a migração de energia entre estes íons pode ser desprezada. Então, na presença de aceitadores, um íon doador excitado pode sofrer decaimento radiativo ou multifônon, ou pode transferir energia de excitação para aceitadores. Deste modo, o decaimento da luminescência do doador deve levar em conta este novo mecanismo de desexcitação de acordo com a Figura II-8.

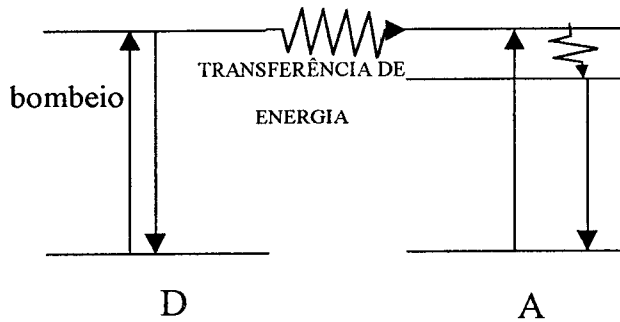


Figura II-8. Transferência direta de energia doador-aceitador.

Inokuti e Hirayama, [50] generalizaram a expressão já obtida por Forster [3] para o decaimento da luminescência do doador na presença de transferência de energia doador-aceitador via mecanismo de dipolo-dipolo, sem prévia migração de energia na rede de doadores. Os trabalhos de Forster e Inokuti-Hirayama, assumiram uma excitação pulsada para os doadores, Eisenthal e Siegel [51] analisaram o mesmo tipo de interação quando o doador é excitado até o estado estacionário, utilizando um *chopper*.

A probabilidade de encontrar um doador excitado num tempo t após o pulso de excitação é dada por [51]:

$$\phi(r, t) = e^{-t/\tau_0} \sum_{n=1}^{N_A V} e^{-P(R_n)t}, \quad (\text{II-30})$$

onde $P(R_n)$ é a probabilidade de transferência de energia doador-aceitador, R_n é a distância que o n -ésimo aceitador mantém do doador excitado, τ_0 é o tempo de vida intrínseco do doador, $N_a V$ é o número total de aceitadores no volume V .

Logo, o decaimento total a ser medido é proporcional a uma média estatística entre todos os íons:

$$\Phi(r, t) = \int \phi(r, t) d^3r. \quad (\text{II-31})$$

Supondo uma distribuição aleatória dos íons, pode-se integrar a dependência angular, restando apenas a contribuição na distância. Para o caso de acoplamento multipolar $P(R_n)$ é proporcional a R^{-s} . O cálculo da integral (II-31) para este tipo de acoplamento é dada por [50]:

$$\Phi(t) = \phi(0) e^{[-t/\tau_0 - \gamma^{3/s}]}, \quad (\text{II-32})$$

onde s é igual a 6, 8 ou 10 dependendo da ordem do acoplamento (dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo ou quadrupolo-quadrupolo), $\gamma = \frac{4}{3} \pi \Gamma(1 - \frac{3}{s}) N_a (C_{D-A})^{3/s}$ é uma constante que depende da concentração de dopantes e da constante C_{D-A} de transferência de energia. Pode-se notar claramente da expressão (II-32), que no início da curva de decaimento ($t \ll \tau_0$) o comportamento desta é proporcional a $t^{3/s}$. Com o passar do tempo (final da curva de decaimento), o número de doadores tendo um aceitador a uma distância suficiente para que haja a transferência diminui. Deste modo, o decaimento intrínseco do doador começa a competir com a transferência de energia, resultando num decaimento exponencial com uma taxa igual à taxa de decaimento intrínseco do doador.

A Figura II-9 mostra duas curvas de decaimento do sinal do doador, nos casos em que $C_{D-A}=0$ e $C_{D-A}=0,4 \times 10^{-40}$ cm⁶/s. Na primeira curva, o decaimento é exponencial. Na segunda, um comportamento não exponencial é notado para tempos curtos.

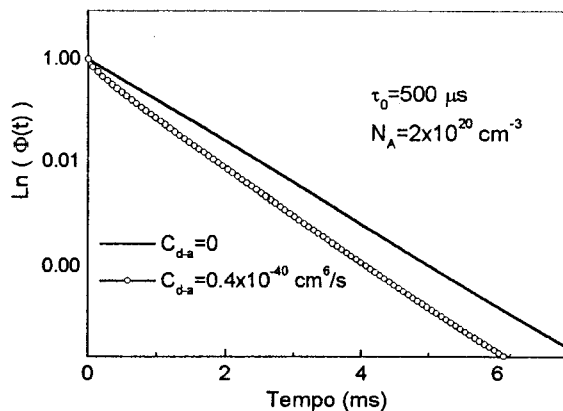


Figura II-9. Simulação da Eq. (II-32) para $s = 6$, os parâmetros N_a e C_{d-a} estão especificados na Figura.

(b) *Transferência limitada por migração – Modelo de Yokota e Tanimoto.*

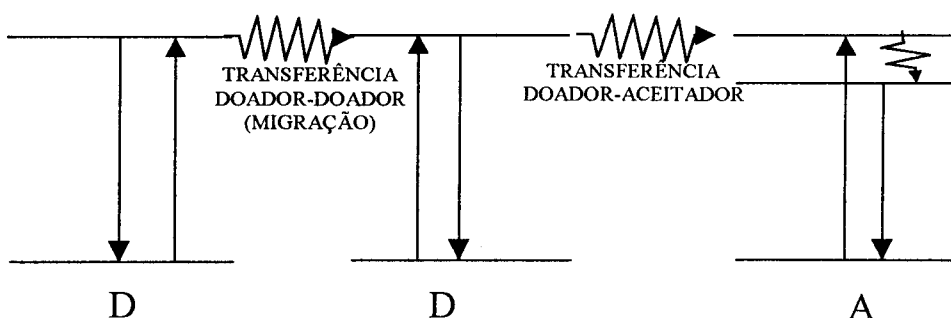


Figura II-10. Esquema genérico de níveis de energia para a transferência doador-aceitador na presença de migração entre os doadores.

Neste caso, a transferência de energia doador-aceitador ocorre paralelamente à migração de energia entre os doadores (Figura II-10). Quando a probabilidade de interação doador-doador é comparável ao decaimento intrínseco do doador, o decaimento total deste pode ser entendido da seguinte maneira. Os doadores que possuem aceitadores próximos relaxam por transferência direta de energia doador-aceitador. Aqueles que possuem aceitadores mais distantes podem decair radiativamente ou migrar energia entre doadores até que ocorra a transferência doador-aceitador.

O caso em que os mecanismo de interação doador-aceitador e doador ocorrem via dipolo-dipolo, foi tratado por Yokota e Tanimoto [5] considerando que a migração de

energia ocorre como um processo de difusão. A expressão do decaimento do doador é obtida resolvendo-se a equação da difusão:

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(r,t) - \sum C |r - r_n|^6 \phi(r,t) - \frac{1}{\tau_0} \phi(r,t). \quad (\text{II-33})$$

Onde D é a constante de difusão (considerada isotrópica) e $C|r-r_n|^6$ é a taxa de transferência de energia por acoplamento dipolo-dipolo. A expressão obtida por Yokota e Tanimoto para o decaimento do doador é dada por [5]:

$$\Phi(t) = \Phi(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (C_{D-A} t)^{1/2} \left(\frac{1 + 10.87x + 15.5x^2}{1 + 8.743x} \right)^{3/4} \right] \quad (\text{II-34})$$

Onde $x = DC_{D-A}^{-1/3} t^{2/3}$, $D = 3.376 N_d^{4/3} C_{D-D}$ é a constante de difusão. N_a e N_d são as concentrações de doadores e aceitadores respectivamente. Este é um decaimento inicialmente não exponencial (quando $t \ll C^{1/2} D^{2/3}$). Com o passar do tempo ($t \rightarrow \infty$, temos que $x \rightarrow \infty$), a Eq. (II-34) se reduz a uma exponencial dada por:

$$\Phi(t) = \Phi(0) \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau_0} + 38.5 N_a N_d C_{D-D}^{3/4} C_{D-A}^{1/4} \right) \right], \quad (\text{II-35})$$

No limite em que não existe difusão ($D=0$), a Eq. (II-34) se reduz à Eq. (II-32).

(c) Transferência de energia com migração rápida

Quando a concentração de doadores é alta, a migração de energia entre os doadores pode ser extremamente rápida. Deste modo, a interação doador-aceitador ocorre quando estes estão separados pela menor distância possível. Então, a média nas distâncias doador-aceitador também fica fora da expressão para $\Phi(t)$ e o decaimento do doador é agora exponencial com uma taxa proporcional às taxas de decaimento intrínseco e de

transferência de energia. Podemos notar este efeito fazendo $N_d \rightarrow \infty$ e, conseqüentemente, $x \rightarrow \infty$ na Eq. (II-34). Deste modo, obtemos:

$$\Phi(t) = \Phi(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (C_{D-A} t)^{1/2} \left(\frac{15.5x}{8.743} \right)^{3/4} \right]. \quad (\text{II-36})$$

Substituindo a expressão de x na Eq. (II-36) obtemos um comportamento exponencial para o decaimento do doador, com uma constante de tempo determinada pelo decaimento intrínseco e a transferência de energia:

$$\Phi(t) = \Phi(0) \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau_0} + 38.5 N_a N_d C_{D-D}^{3/4} C_{D-A}^{1/4} \right) \right]. \quad (\text{II-37})$$

A Figura II-11 contém três curvas simulando as situações de não transferência de energia (linha cheia), transferência limitada por migração (círculos abertos) e transferência com migração rápida (asteriscos).

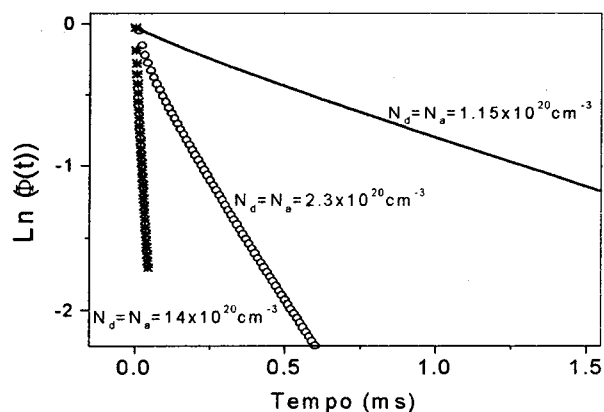


Figura II-11. Simulações do decaimento do doador obtidos a partir da equação (II-32) para diferentes concentrações de dopantes. A linha cheia representa o decaimento do doador na ausência de transferência de energia. A concentração de dopantes é de $1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Os círculos abertos e os asteriscos representam decaimentos do doador na presença de transferência de energia com concentração de dopantes de $2,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. $C_{D-A} = 1 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ e $C_{D-D} = 6 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

II-3. CÁLCULO DO PERFIL DE GANHO ÓPTICO

Nesta seção calculamos o ganho óptico sem considerar as perdas por espalhamento dentro do meio ativo. Este é o ganho máximo que poderia apresentar uma transição eletrônica. O coeficiente de ganho óptico para uma transição eletrônica é dado pela expressão [52]:

$$G(\lambda) = n_i \sigma_e(\lambda) - n_f \sigma_a(\lambda), \quad (\text{II-37})$$

onde $n_{i,f}$ são as populações dos níveis inicial e final da transição eletrônica de interesse e $\sigma_{e,a}$ são respectivamente as seções de emissão e absorção desta mesma transição eletrônica. A emissão laser vai ocorrer em um dado sistema, quando $G(\lambda)$ superar as perdas do meio ativo e da cavidade ressonante. Além disso, para uma dada razão n_i/n_f , o comprimento de onda da oscilação laser vai ser aquele para o qual $G(\lambda)$ apresenta o máximo valor [6].

As populações dos níveis inicial e final de um determinado sistema podem ser obtidas através da resolução de um sistema de equações de taxa. Vamos tomar como exemplo, dois sistemas atômicos que interagem por transferência de energia e um deles emite a radiação laser de interesse.

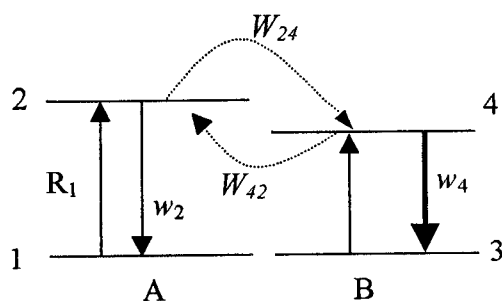


Figura II-12. Esquema de níveis de energia para dois íons incluindo processos de transferência de energia e emissão estimulada.

Os diagramas de níveis de energia podem ser representados como mostra a Figura II-12. Se a transição laser ocorre entre os níveis 3 e 4, o sistema de equações de taxa para estes íons incluindo o termo de emissão estimulada é dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= -R_1 n_1 + w_2 n_2 + W_{24} n_2 n_3 - W_{42} n_4 n_1; \\
 \frac{dn_2}{dt} &= R_1 n_1 - w_2 n_2 - W_{24} n_2 n_3 + W_{42} n_4 n_1; \\
 \frac{dn_3}{dt} &= w_4 n_4 - W_{24} n_2 n_3 + W_{42} n_4 n_1 - S n_3; \\
 \frac{dn_4}{dt} &= -w_4 n_4 + W_{24} n_2 n_3 - W_{42} n_4 n_1 + S n_3;
 \end{aligned}
 \tag{II-38}$$

onde $R_1 = \sigma_{12} I / h\nu$ é a taxa de bombeio para a transição 1→2, sendo σ_{12} a seção de choque de absorção desta transição. n_i é a população do nível i dada em cm^{-3} . w_i são as taxas de transição do nível i (incluindo processos radiativos e multifônon). W_{ij} são os coeficientes de transferência de energia do nível i para o nível j , com unidades de cm^3/s . S é a taxa de emissão estimulada a qual é proporcional à seção de choque de emissão 3→4 e à intensidade de luz dentro da cavidade ressonante. Este termo pode ser desprezado quando o experimento for realizado a baixa intensidade de excitação e com a amostra fora de uma cavidade ressonante.

Para resolver este sistema, é interessante conhecer o maior número possível de parâmetros espectroscópicos. As probabilidades de transição radiativa e multifônon e as razões de ramificação podem ser obtidas utilizando a teoria de Judd-Ofelt. Por outro lado, os parâmetros de transferência de energia obtidos pelos modelos de Dexter ou de Yokota e Tanimoto não têm relação direta com aqueles utilizados nas equações de taxa [53]. Os primeiros são chamados parâmetros microscópicos, porque são obtidos para a interação de apenas dois íons. Por outro lado, os parâmetros utilizados nas equações de taxa são chamados macroscópicos, pois devem reproduzir o decaimento do sinal de luminescência de um conjunto de doadores excitados na matriz e submetidos à uma distribuição de

aceitadores e doadores não excitados. Deste modo, não é possível saber quais os valores dos parâmetros de transferência de energia a serem usados nas equações de taxa.

Em 1971 [54], Grant analisa o tratamento de equações de taxa para casos de transferência de energia e compara com o modelo de Dexter. A principal discrepância entre os dois tratamentos é a dependência da taxa de transferência de energia com a concentração de dopantes na matriz. Conforme vimos na seção II-2-a, o modelo de Dexter relaciona a dependência com concentração com a ordem de multipolo da transferência de energia, pois esta é ligada com a distância entre os dopantes. Nas equações de taxa, a dependência com a concentração está relacionada com o número de partículas envolvidas na transferência. No caso de duas partículas interagindo por mecanismo de dipolo-dipolo, o modelo de Dexter prevê uma dependência quadrática da taxa de transferência com a concentração de dopantes. Por outro lado, um modelo de equações de taxa com duas partículas interagindo apresenta uma dependência linear para a taxa de transferência em função da concentração, não importando a ordem de multipolo do processo.

Por outro lado, tem sido demonstrado que a razão entre os parâmetros macroscópicos de transferência de energia, W_{24}/W_{42} , é igual à razão entre os parâmetros microscópicos para as transferências $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$ [55]. Sendo assim, a partir do conhecimento dos parâmetros microscópicos, podemos diminuir o número de variáveis no ajuste das equações de taxa. Este artifício foi usado neste trabalho para facilitar a solução das equações.

As equações de taxa foram resolvidas numericamente utilizando o *software* “Mathematica 2.2” e as curvas de evolução temporal obtidas foram comparadas com os resultados experimentais. Foram ajustados os decaimentos das transições $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} (capítulo III) e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Er^{3+} (capítulos IV e V). Depois de ajustadas as curvas de

decaimento para todas as amostras, com um mesmo conjunto de parâmetros, estes foram eleitos para representar o sistema em estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750, (1962).
- [2] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
- [3] V. T. Forster, *Zeit. Naturforschung*, **5**, 321 (1949).
- [4] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836, (1953).
- [5] M. Yokota, F. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 779 (1967).
- [6] J. N. Sandoe, P.H. Sarkies, S. Parke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5**, 1788 (1972).
- [7] X. Zou, H. Toratani, *J. Non-Crystalline Sol.*, **195**, 113 (1996).
- [8] Enciclopédia Britânica "*Rare-Earth Elements and Their Compounds*", vol. 15, pag. 515, 15ª edição, ano 1974.
- [9] M. G. Mayer, *Phys. Rev.*, **60**, 184 (1941).
- [10] Brian G. Wyborne em *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, (New York), 1965.
- [11] G. H. Dieke em *Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals*, Interscience, (New York), 1968.
- [12] G. Blasse e A. Brill, *Philips Techn. Rev.*, **31**, 304, (1970).
- [13] M. J. Weber - *Phys. Rev.*, **157**, 262 (1967).
- [14] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak - *J. Chem. Phys.*, **49**, 4424 (1968).
- [15] C.C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, D. N. Payne, *J. Non-Crystalline Sol.*, **208**, 56 (1996).
- [16] R. E. Reisfeld e C. K. Jorgensen em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, editado por K. A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam (1984).
- [17] H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *J. Non-Crystalline Sol.*, **178**, 58 (1994).
- [18] S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, T. Hanada, *Phys. Rev.* **B46**, 3305 (1992).
- [19] K. Binnemans e C. Gorller-Walrand, *J. Phys. Cond. Matter*, **10**, L167 (1998).
- [20] A. Florez, O. L. Malta, Y. Messadeq e M. A. Aegerter, *J. Non-Crystalline Sol.*, **213&214**, 315 (1997).
- [21] R. S. Quimby e W. J. Miniscalco, *J. Appl. Phys.*, **75**, 613 (1994).
- [22] A. A. Kornienko, A. A. Kaminskii e E. B. Dunina, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **157**, 267 (1990).
- [23] Luiz Fernando da Costa Zonetti em *Espectroscopia Óptica de vidros dopados com Er³⁺ e Yb³⁺*, dissertação apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP no ano de 1999 para obtenção do título de mestre em Física.
- [24] Fernando Batalioto em *Caracterização espectroscópica de vidros Fluoroindogallato dopados com Na³⁺ e com Na³⁺ e Yb³⁺*, dissertação apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP no ano de 2000 para obtenção do título de mestre em Física.
- [25] Édison Pecoraro em *Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Na³⁺ e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*, tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos-USP no ano de 1999 para obtenção do título de Doutor em Física.
- [26] O. Barbosa-Garcia, C. W. Struck, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4554 (1994).
- [27] Gunter Huber em *Laser Sources and Applications*, Proceedings of the Forty Seventh Scottish Universities Summer School in Physics, St. Andrews 1995, editado por A. Miller e D. M. Finlayson.
- [28] R. Scheps, *Prog. Quant. Electronics*, **20**, 271 (1996).
- [29] R. W. Warren, *Phys. Rev.* **B 2**, 4383 (1970).
- [30] A. J. Young, H. A. Frank, *J. Photochem. and Photobiol. B: Biology*, **36**, 3 (1996).

-
- [31] F. Auzel, *J. Lumin.*, **45**, 341 (1990).
- [32] F. Perrin, *Acad. Sci. Comp. Rend.*, **178**, 1978 (1924).
- [33] V. T. Forster, *Z. Naturforschung*, **4a**, 321 (1949).
- [34] M. Trlifaj, *Czechol. J. Phys.*, **8**, 511 (1958).
- [35] B. DiBartolo em *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, editado por B. DiBartolo (Plenum, Nova Yorque, 1984).
- [36] D. E. McCumber – *Phys. Rev.* **136**, A954 (1964).
- [37] T.T. Basiev, Yu. V. Orlovskii, Yu. S. Privis, *J. Lumin.*, **69**, 187 (1996).
- [38] O. Barbosa-Garcia, E. Jonguitud-Isurieta, L. A. Diaz-Torres, C. W. Struck, *Opt., Commun.*, **129**, 273 (1996).
- [39] K. Tonooka, K. Yamada, N. Kamata, F. Maruyama, *J. Lumin.*, **60&61**, 864 (1994).
- [40] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34**, 1318 (1973).
- [41] T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B.*, **1**, 2961 (1970).
- [42] L. V. G. Tarelho, L. Gomes, I. M. Ranieri, *Phys. Rev. B.*, **56**, 14344 (1997).
- [43] W. J. Miniscalco, R. S. Quimby – *Opt. Lett.* **16**, 258 (1991).
- [44] Marvin J. Weber - *Phys. Rev. B.*, **4**, 2932 (1971).
- [45] J. Frenkel, *Phys. Z. Sowjetunion* **9**, 158 (1936).
- [46] M. Trlifaj, *Czech. J. Phys.*, **6**, 533 (1956); **8b**, 510 (1958).
- [47] V. T. Forster, *Z. Naturforsch.*, **49**, 321 (1949).
- [48] A. I. Burshtein, *Sov. Phys. JETP*, **35**, 882 (1972).
- [49] Z. G. Zoos e R. C. Powell, *Phys. Rev.* **B6**, 4035 (1972).
- [50] M. Inokuti and F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1978 (1965).
- [51] K. B. Eisenthal and S. Siegel, *J. Chem. Phys.*, **41**, 652 (1964).
- [52] A. Yariv em *Optical Electronics*, 4ª edição, Saunders College Publishing, 1985.
- [53] T. Y. Fan, G. Huber, R. L. Byer, P. Mitzscherlich, *IEEE J. Quantum Elect.*, **24**, 924 (1988).
- [54] W. J. C. Grant, *Phys. Rev.* **B4**, 648 (1971).
- [55] Brian M. Walsh, Norman, P. Barnes, Baldassare Di Bartolo, *J. Lumin.*, **75**, 89 (1997).

CAPÍTULO III- ESPECTROSCOPIA DOS SISTEMAS Tm^{3+} e $Tm^{3+}:Ho^{3+}$

III-1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo faremos o estudo dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} em matriz de vidro fluorindogalato. Conforme visto no capítulo I, o íon Ho^{3+} apresenta uma transição eletrônica na região de $2,0\mu m$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$). Esta emissão tem grande interesse em aplicações médicas, devido ser fortemente absorvida pela água. O estudo a ser apresentado neste trabalho envolve cálculos de Judd-Ofelt, determinação dos microparâmetros de transferência de energia via os modelos de Dexter e de Yokota e Tanimoto e cálculo do perfil de ganho óptico para a transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} .

Na Figura III-1, estão representados os níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} especificando os canais de transferência de energia que serão estudados neste trabalho. Por questão de simplicidade, estão representados apenas os dois primeiros níveis de energia do íon Ho^{3+} . Cada canal de transferência de energia está especificado com uma nomenclatura que será seguida durante todo o capítulo. Nesta notação TE significa transferência de energia e RC é relaxação cruzada. Abaixo estão listados os processos representados na Figura III-1.

TE1= Migração de energia entre íons Tm^{3+} a partir do nível 3H_4
($^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3H_4, ^3H_6$);

RC= Relaxação cruzada entre íons Tm^{3+} ($^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$);

TE2= Migração de energia entre íons Tm^{3+} a partir do nível 3F_4
($^3F_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3H_6$);

TE3= Transferência de energia direta $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ ($^3F_4, ^5I_8 \rightarrow ^5I_7, ^3H_6$);

TE4= Retro-transferência de energia $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ (${}^5\text{I}_7, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^5\text{I}_8$);

TE5= Migração de energia entre íons Ho^{3+} a partir do nível ${}^5\text{I}_7$ (${}^5\text{I}_7, {}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7, {}^5\text{I}_8$).

Para um bom laser de Ho^{3+} baseado na transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, é interessante que o material apresente alta taxa de relaxação cruzada $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ (RC) e uma razão elevada entre as taxas de transferência $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ (TE3/TE4).

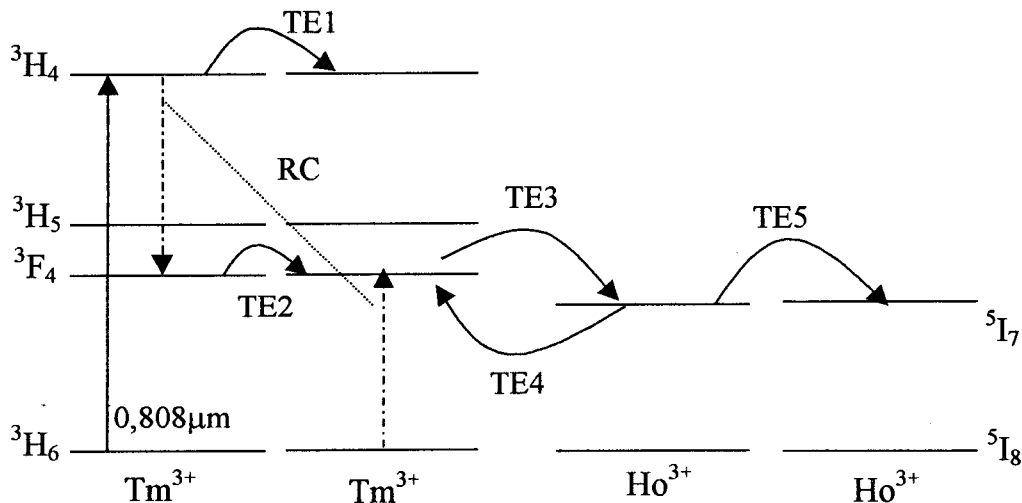


Figura III-1. Diagramas de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} indicando os processos de transferência de energia que serão estudados neste trabalho.

III-2 DETALHES EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas amostras de vidro fluoroindogallato dopadas com Tm^{3+} (conjunto XTm), com Ho^{3+} (conjunto XHo) e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} (conjunto 6TmXHo). As composições nominais em porcentagem molar dos três conjuntos de amostras são:

- 1) XTm= $30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - (20-x)\text{CaF}_2 - x\text{TmF}_3$, com $x=0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0$ e $7,0$.
- 2) XHo= $30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - (20-x)\text{CaF}_2 - x\text{HoF}_3$, com $x=0,2; 1,0$ e $1,5$
- 3) 6TmXHo= $30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - (20-6-x)\text{CaF}_2 - 6\text{TmF}_3 - x\text{HoF}_3$, com $x=0,2; 0,5; 1,0; 1,5$ e $2,0$.

A máxima energia de fônons da matriz é de aproximadamente 500 cm^{-1} e foi obtida por espectroscopia Raman [1]. O índice de refração destas amostras para a linha D do sódio ($\lambda=588,35 \text{ nm}$) é de 1,570 e foi medido num refratômetro de Abbe. A tabela III-1 contém as concentrações de dopantes em unidades de ions/cm^{3+} .

Tabela III-1. Concentrações de dopantes em número de íons por cm^{3+} das amostras de vidro fluoroindogallato dopadas com Tm^{3+} , Ho^{3+} e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} .

XTm	X (mol%)	$N_{\text{Tm}} (10^{20} \text{ ions/cm}^3)$	$N_{\text{Ho}} (10^{20} \text{ ions/cm}^3)$
	0,5	1,1	
	1,0	2,1	
	2,0	4,3	
	4,0	8,6	
	6,0	12,9	
	7,0	17,2	
XHo	0,2		0,4
	1,0		2,1
	1,5		3,2
6TmXHo	0,2	12,9	0,4
	0,5	12,9	1,1
	1,0	12,9	2,1
	1,5	12,9	3,2
	2,0	12,9	4,3

Foram realizados experimentos de absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida de fotoluminescência. Os arranjos experimentais são padrões e encontram-se descritos no Apêndice A. Como fontes de excitação foram utilizados lasers de diodo em $0,808 \mu\text{m}$, de corante em $0,680 \mu\text{m}$ e de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ em $0,778 \mu\text{m}$ e $0,800 \mu\text{m}$.

III-3 RESULTADOS

III-3-a Cálculos de Judd-Ofelt

A Figura III-2 mostra o espectro de absorção da amostra 6,0Tm. Foram identificadas 7 transições eletrônicas, as quais estão listadas na Tabela III-2 juntamente com os valores das forças de oscilador experimentais e calculadas para as amostras XTm.

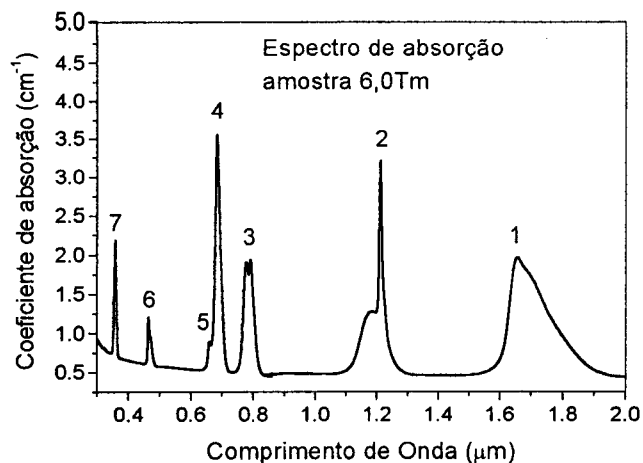


Figura III-2. Espectro de absorção do Tm^{3+} em matriz de vidro fluoroindogallato.

Tabela III-2. Forças de oscilador experimentais e teóricas obtidas para as bandas de absorção do Tm^{3+} em vidro fluoroindogallato. λ_{abs} é o comprimento de onda médio da banda de absorção. O erro quadrático médio entre as forças de oscilador experimentais e calculadas é igual a $rms_{erro}=7,0\%$.

	${}^3H_6 \rightarrow$	λ_{abs} (nm)	$F_{exp}(10^{-6})$	$F_{cal}(10^{-6})$
1	3F_4	1652	1,2	1,3
2	3H_5	1211	1,0	1,2
3	3H_4	784	1,5	1,5
4 + 5	${}^3F_3 + {}^3F_2$	683	2,3	2,4
6	1G_4	462	0,6	0,4
7	1D_2	357	1,6	1,6

Tabela III-3. Parâmetros espectroscópicos obtidos para as transições do Tm^{3+} . λ_{emi} é o comprimento de onda médio da emissão, A_{de} é a taxa de transição por dipolo elétrico, A_{dm} é a taxa de transição por dipolo magnético, τ_r é o tempo de vida radiativo e β é a razão de ramificação.

	λ_{emi} (nm)	$A_{de}(s^{-1})$	$A_{dm}(s^{-1})$	τ_r	β
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1840	111,0		8,8 ms	1,00
${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$	3906	5,5	1,7	3,8 ms	0,03
3H_6	1162	190,7	64,9		0,97
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	2554	13,8	7,4	1,3 ms	0,03
3F_4	1470	60,9			0,08
3H_6	799	706,9	1,6		0,89
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$	5316	2,5	0,7	517,0 μs	≈ 0
3H_5	1572	160,0			0,08
3F_4	1164	45,1	63,0		0,05
3H_6	684	1663,0			0,87
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_3$	18034	0,0	0,0	1,0 ms	0
3H_4	4106	6,7			0,01
3H_5	1446	190,7			0,19
3F_4	1093	270,5			0,28
3H_6	659	510,9			0,52

Os valores dos parâmetros de intensidade obtidos foram $\Omega_2=1,85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=1,65 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=1,23 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Os parâmetros espectroscópicos de taxa de transição radiativa, tempo de vida radiativo e razão de ramificação, obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt para as bandas de emissão do Tm^{3+} estão contidos na Tabela III-3.

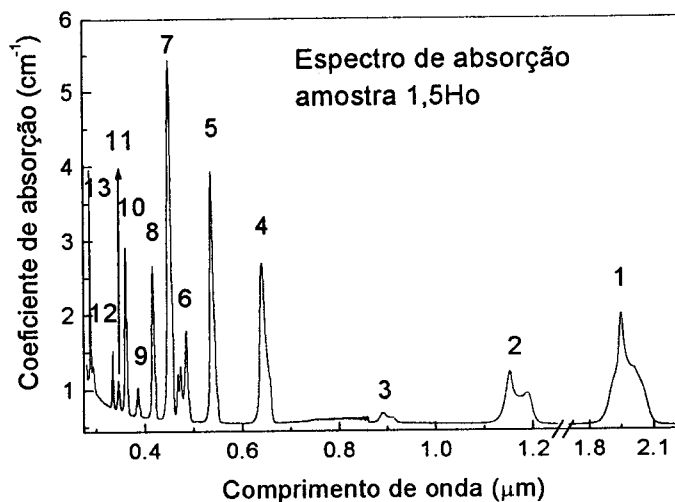


Figura III-3. Espectro de absorção do Ho^{3+} em matriz de vidro fluoroindogallato.

Tabela III-4. Forças de oscilador experimentais e teóricas obtidas para as bandas de absorção do Ho^{3+} em vidro fluoroindogallato. Os parâmetros de intensidade obtidos foram $\Omega_2=1,09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=2,33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=1,67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. O erro quadrático médio entre as forças de oscilador experimentais e calculadas é igual a $\text{rms}_{\text{erro}}=8,3\%$

$^5\text{I}_8 \rightarrow$	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$	$F_{\text{exp}} (10^{-6})$	$F_{\text{cal}} (10^{-6})$
1	$^5\text{I}_7$	1974	1,37
2	$^5\text{I}_6$	1167	0,70
3	$^5\text{I}_5$	899	0,15
4	$^5\text{I}_4$	—	—
5	$^5\text{F}_5$	641	2,85
6	$^5\text{S}_2 + ^5\text{I}_6$	536	3,82
7	$^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3 + ^3\text{K}_8$	478	2,10
8	$^5\text{G}_6$	451	7,57
9	$^5\text{G}_5 + ^5\text{G}_6$	417	2,51
10	$^5\text{G}_4 + ^3\text{K}_7$	385	0,50
11	$^5\text{G}_5 + ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_6$	361	2,96
12	$^5\text{G}_3 + ^3\text{L}_9$	345	0,50
13	$^3\text{F}_4 + ^3\text{H}_4 + ^3\text{G}_4 + ^5\text{K}_6$	333	0,64

Na Figura III-3, vemos o espectro de absorção da amostra 1,5Ho. As transições eletrônicas numeradas na figura, estão listadas na Tabela III-4, juntamente com as

respectivas forças de oscilador e o erro quadrático médio entre as forças de oscilador experimentais e calculadas. Os parâmetros de intensidade obtidos foram $\Omega_2=1,09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=2,33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=1,67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. A transição ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_4$ não foi observada.

Estamos interessados na banda de emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ do Ho^{3+} que está na região de 2,0 μm . Através dos parâmetros de intensidade Ω_λ do Ho^{3+} em vidro fluoroindogalato, foram calculadas as taxas de transição por dipolo elétrico e magnético para esta transição, sendo obtidos os valores de $63,1 \text{ s}^{-1}$ e $22,6 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Deste modo, a taxa de transição total é $85,7 \text{ s}^{-1}$ e o tempo de vida radiativo para a transição ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ é 11,7 ms.

Partiremos agora para a exposição dos resultados de fotoluminescência, tempos de vida e cálculos de transferência de energia para as amostras XTm. Em seguida serão relatados os resultados obtidos para as amostras 6TmXHo.

III-3-b Amostras XTm - Fotoluminescência

Na Figura III-4 estão representados os espectros de fotoluminescência das amostras 0,5Tm e 4,0Tm na região de 0,8 a 2,0 μm . A excitação do íon Tm^{3+} foi obtida com um laser de Ti:Safira sintonizado em 0,778 μm . É notável nesta figura que a relação de intensidades entre as transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ se inverte com o aumento da concentração de Tm^{3+} . Este é um reflexo da relaxação cruzada, ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$, representada por RC no diagrama de níveis dentro da Figura III-4. A transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ é observada apenas na amostra 0,5Tm, na qual a relaxação cruzada não está ativa no sistema.

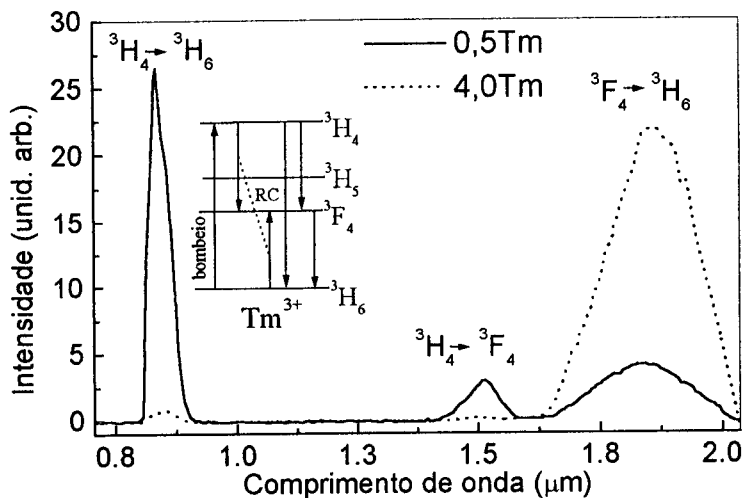


Figura III-4. Espectros de fotoluminescência do Tm^{3+} na região de 0,8 a 2,0 μm nas amostras 0,5Tm e 4,0Tm.

Nas Figuras III-5a e III-5b estão representadas as intensidades das transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ em função da concentração de Tm^{3+} , respectivamente. Estas curvas estão normalizadas de modo que a intensidade máxima é sempre igual a 1.

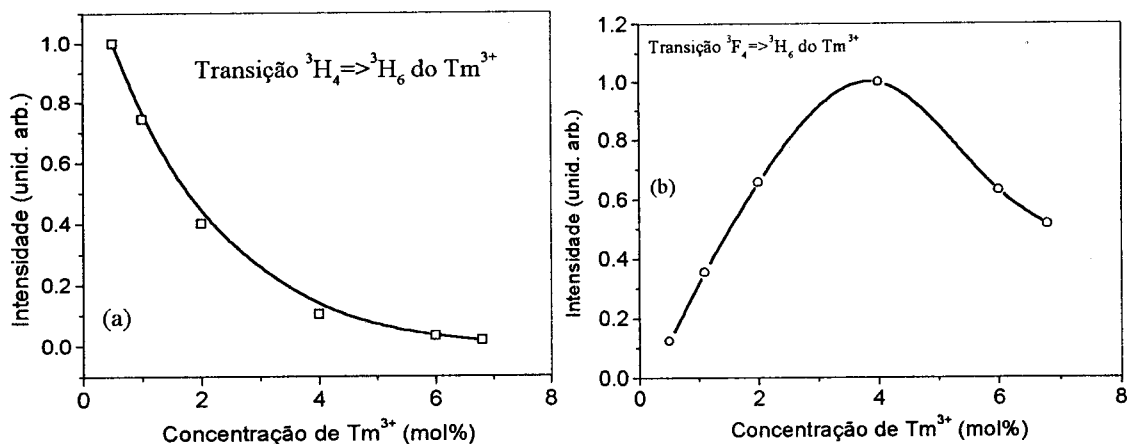


Figura III-5. Intensidade das transições (a) ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ e (b) ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ em função da concentração de Tm^{3+} .

Podemos notar um decréscimo acentuado da intensidade da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, sendo que para a amostra 6Tm, praticamente toda a população do nível 3H_4 foi transferida para o nível 3F_4 . Por este motivo, foi escolhida a concentração de 6 mol% de Tm^{3+} para ser codopado com Ho^{3+} . O decréscimo na intensidade da transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ para

concentrações maiores que 4 mol% de Tm^{3+} pode ser devido à migração de energia entre os íons Tm^{3+} e posterior transferência para uma impureza não intencional ou à reabsorção da luz emitida (armadilhamento radiativo).

III-3-c Amostras XTm - Tempos de vida

Devido à presença da relaxação cruzada no decaimento do nível 3H_4 , as curvas de evolução temporal do sinal de luminescência deste nível não são exponenciais, com exceção da amostra 0,5Tm. Este efeito pode ser facilmente notado na Figura III-6, que mostra o decaimento do sinal de luminescência da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} nas amostras 0,5Tm e 2,0Tm. A excitação do nível 3H_4 foi obtida com o laser de corante em $0,680 \mu m$.

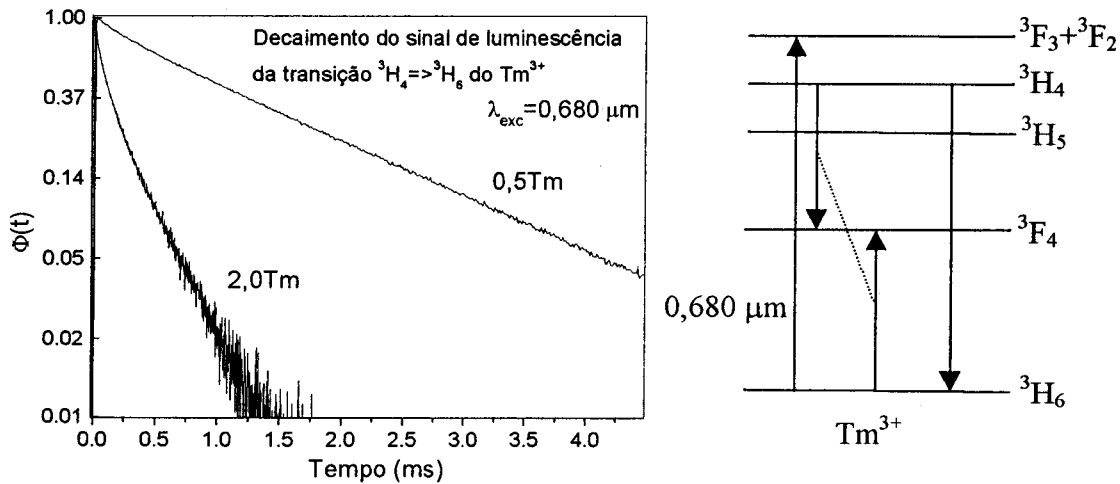


Figura III-6. Curva de evolução temporal do sinal de luminescência da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} na região de $0,8 \mu m$ para a amostra 2,0Tm. O eixo $\Phi(t)$ está em escala logarítmica. O diagrama de níveis ao lado da figura, mostra a energia de bombeio e a relaxação cruzada envolvida no decaimento.

A partir destas curvas não exponenciais obtivemos o tempo médio do decaimento utilizando a expressão:

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} \phi(t) dt}{\phi(0)}, \quad (III-1)$$

onde $\phi(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo e $\phi(0)$ é a intensidade do sinal no tempo $t = 0$. Os valores obtidos para o tempo médio do nível ${}^3\text{H}_4$ estão resumidos na Tabela III-5.

Tabela III-5. Tempo médio de decaimento para a transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} .

XTm (mol %)	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0
τ_m (μs)	1280	550	174	23	6	4

Podemos notar a influência do efeito de relaxação cruzada nesta emissão através do rápido decréscimo no tempo de decaimento do nível ${}^3\text{H}_4$, chegando a ser reduzido a menos da metade já na segunda amostra. É importante notar que para a amostra de menor concentração (0,5Tm), para a qual observamos um decaimento exponencial do sinal de luminescência, o tempo médio é muito próximo ao tempo de vida radiativo de 1,3 ms calculado pela teoria de Judd-Ofelt (veja Tabela III-3).

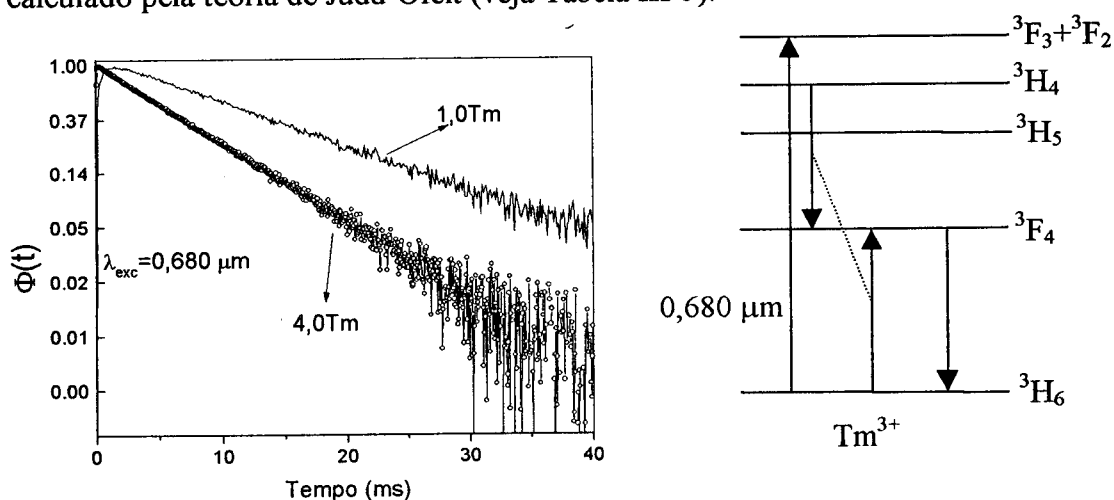


Figura III-7. Curvas de evolução temporal do sinal de luminescência da transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (região de $1,9\mu\text{m}$) do Tm^{3+} para as amostras 1,0Tm e 4,0Tm. O eixo $\Phi(t)$ está em escala logarítmica. O diagrama de níveis ao lado da figura, mostra a energia de bombeio e a relaxação cruzada envolvida na excitação do nível ${}^3\text{F}_4$.

A transição eletrônica ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} na região de $1,9\mu\text{m}$, apresenta curvas de decaimento exponenciais para todas as amostras da série XTm. Algumas das curvas de

decaimento estão representadas na Figura III-7 (amostras 1,0Tm e 4,0Tm) e a Tabela III-6 contém os valores de tempo de vida obtidos para esta transição.

Tabela III-6. Tempo de decaimento para a transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} .

XTm (mol %)	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0
τ_m (ms)	—	11,0	9,7	6,2	2,9	2,4

É importante notar que o tempo de decaimento observado nas amostras 1,0Tm e 2,0Tm é maior que aquele calculado por Judd-Ofelt (8,8 ms) para o nível 3F_4 , decrescendo com o aumento da concentração de Tm^{3+} . Como o bombeio do nível 3F_4 é feito via relaxação cruzada, vários fatores estão contribuindo para o comportamento anômalo do tempo de vida deste nível. Para baixas concentrações, a relaxação cruzada é pouco efetiva contribuindo para um aumento aparente no tempo de vida. Para mais altas concentrações, a relaxação cruzada passa a apresentar uma taxa mais alta que o tempo de vida intrínseco do nível e outros fatores passam a contribuir. Por exemplo, podemos citar a migração de energia entre os íons de Tm^{3+} e posterior transferência para algum defeito da rede, causando um decréscimo no tempo de decaimento.

III-3-d Amostras XTm - Cálculo dos processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} via os modelo de Dexter e Yokota e Tanimoto para interação dipolo-dipolo

O primeiro passo no estudo da transferência de energia entre os íons Tm^{3+} , foi o cálculo dos microparâmetros de transferência de energia através do modelo de Dexter da interação multipolar, para o caso de interação do tipo dipolo-dipolo.

As Figuras III-8 a III-10 mostram as seções de choque de emissão e absorção das transições eletrônicas envolvidas nos processos TE1 (${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$), RC (${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$) e TE2 (${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$). Dentre estes processos, TE1 e TE2 são ressonantes e RC é não ressonante. Este último é um processo Stokes, ou seja, a energia

desprendida pelo doador é maior que aquela absorvida pelo aceitador. Há portanto, a criação de até dois fônons na rede.

Os cálculos foram realizados com base no formalismo descrito na seção II-2-a do capítulo II. Os resultados para os microparâmetros de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} estão sumariados na Tabela III-7.

Tabela III-7. Microparâmetros de transferência de energia e raio crítico de interação para os processos TE1, RC e TE2 indicados na Figura III-4, via modelo de Dexter para interação do tipo dipolo-dipolo.

Processos de Transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$	$C_{D-A}(cm^6/s)$	$C_{D-D}(cm^6/s)$	$R_c(\text{Å})$
TE1 ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$		$6,0 \times 10^{-40}$	10
RC ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$	$2,0 \times 10^{-40}$		17
TE2 ${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$		$1,3 \times 10^{-40}$	11

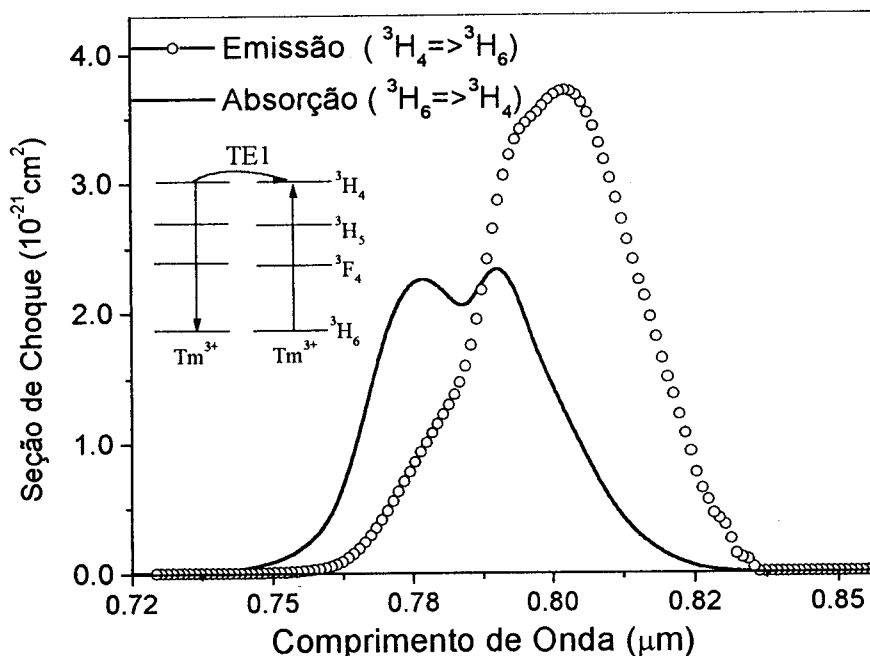


Figura III-8. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE1 (${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$) da Figura III-1

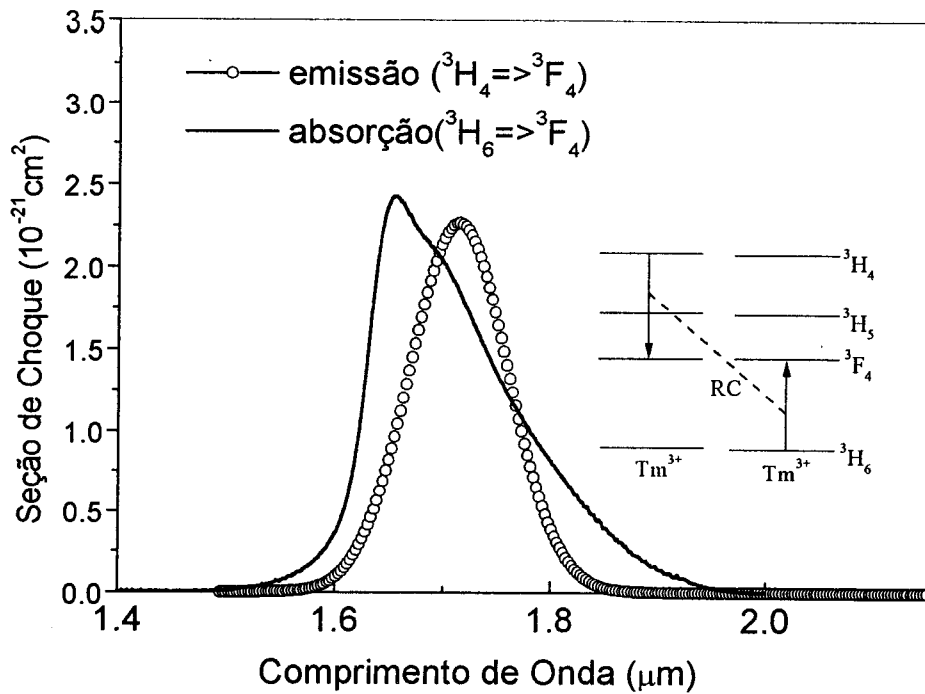


Figura III-9. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo RC da Figura III-1. A seção de choque de emissão ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ foi calculada utilizando a fórmula de Fuchtbauer-Landenburg (veja capítulo II). A superposição foi obtida deslocando a curva de emissão do doador para a região de menor energia do espectro equivalente a dois fônons de 500 cm^{-1} .

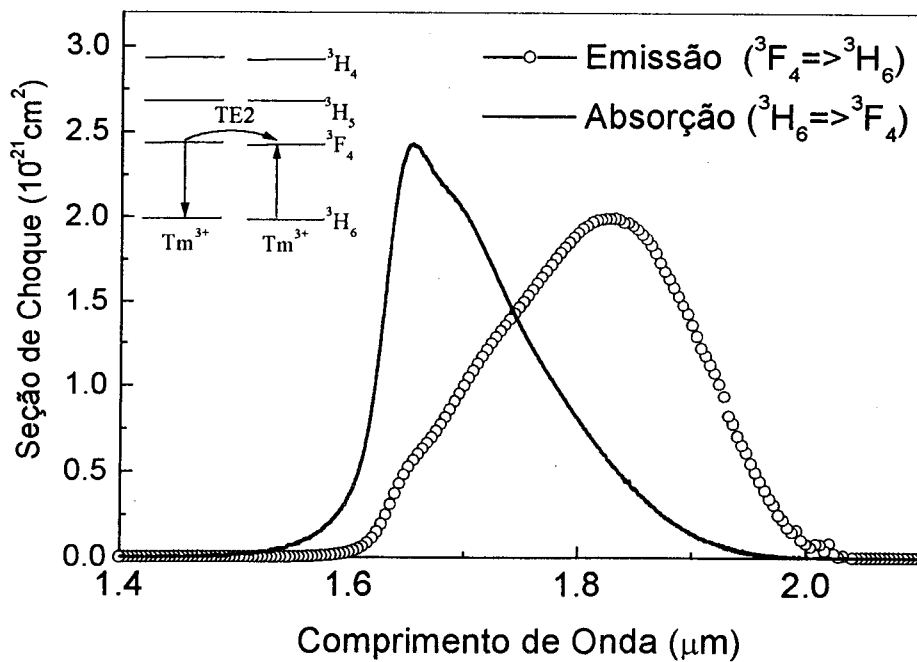


Figura III-10. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE2 (${}^3F_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3H_6$) da Figura III-1.

Aplicamos o modelo de Yokota e Tanimoto (seção II-2-b do capítulo II) ao decaimento do nível 3H_4 , a fim de confirmar os microparâmetros C_{D-D}^{TE1} (microparâmetro de interação doador-doador para o processo TE1) e C_{D-A}^{RC} . As Figuras III-11a e III-11b mostram o decaimento do sinal de fotoluminescência do nível 3H_4 , bem como os ajustes obtidos utilizando a expressão II-32 (veja capítulo II, seção II-2-b). Os microparâmetros de transferência de energia derivados do ajuste estão sumariados na Tabela III-8, para todas as amostras XTm.

Tabela III-8. Microparâmetros de transferência de energia para os processos TE1 e RC indicados na Figura III-1, via modelo de Yokota e Tanimoto para interação do tipo dipolo-dipolo.

XTm	$C_{D-A}^{RC} (cm^6/s)$	$C_{D-D}^{TE1} (cm^6/s)$
0,5	---	---
1,0	$1,8 \times 10^{-40}$	$3,6 \times 10^{-40}$
2,0	$4,8 \times 10^{-40}$	$2,4 \times 10^{-40}$
4,0	$12,4 \times 10^{-40}$	$3,0 \times 10^{-40}$
6,0	$19,0 \times 10^{-40}$	$12,2 \times 10^{-40}$
7,0	$26,0 \times 10^{-40}$	$13,6 \times 10^{-40}$

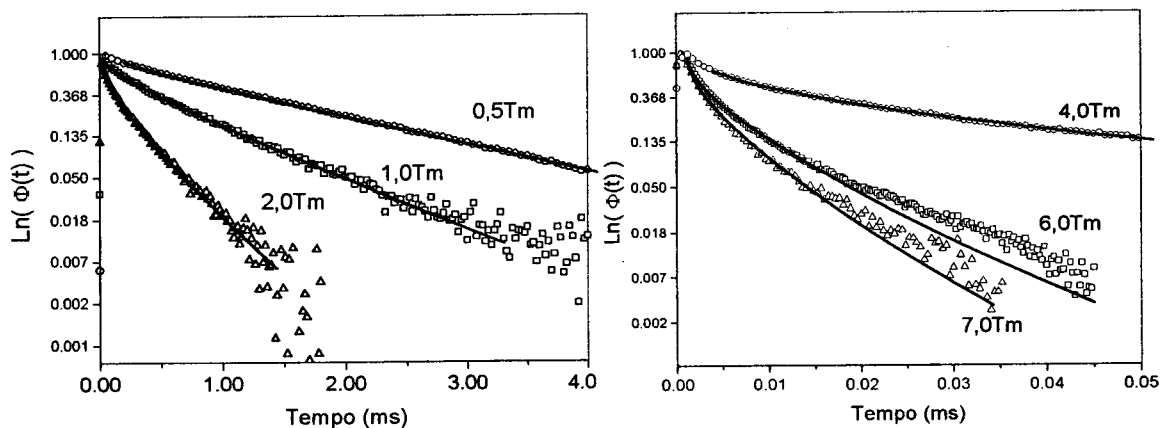


Figura III-11. Curvas de evolução temporal da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} . As linhas cheias são ajustes com a equação (II-34).

Podemos notar que para a amostra 1,0Tm, o valor de C_{D-A}^{RC} obtido pelo modelo YT está em bom acordo com aquele calculado pelo modelo de Dexter ($2,0 \times 10^{-40} cm^6/s$, segundo a tabela III-7). Por outro lado, conforme a concentração de Tm^{3+} aumenta, este

acordo desaparece e o valor de C_{D-A}^{RC} passa a ser superestimado. Provavelmente este é um efeito provocado pelas interações de dipolo-quadrupolo e/ou quadrupolo-quadrupolo que podem estar ocorrendo no sistema [2].

O parâmetro de interação C_{D-D}^{TE1} para a migração de energia ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$ obtido a partir do ajuste com a equação (II-34), também sofre variações com a concentração de Tm^{3+} , pois o seu cálculo depende do valor de C_{D-A}^{RC} obtido anteriormente. Nas próximas duas seções são expostos os resultados de tempo de vida e transferência de energia realizados nas amostras 6TmXHo. Em seguida, temos a discussão dos resultados e conclusões do capítulo.

III-3-e Amostras 6TmXHo – Fotoluminescência

A Figura III-12a mostra os espectros de fotoluminescência das amostras 6Tm e 6Tm1,5Ho na região de 1,6 a 2,3 μm . As bandas de emissão do Tm^{3+} (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) e do Ho^{3+} (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) estão localizadas em aproximadamente 1,9 e 2,05 μm , respectivamente. Nestes experimentos, a excitação do nível 3H_4 do Tm^{3+} foi feita com um laser de diodo em 0,808 μm e a excitação do nível 5I_7 do Ho^{3+} é obtida através da transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ (${}^3F_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$). É interessante notar que a inserção do íon Ho^{3+} reduz bastante a intensidade da banda de emissão do Tm^{3+} .

A intensidade da emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ em função da concentração de Ho^{3+} está representada na Figura III-12b. A amostra 6Tm1,5Ho apresenta maior intensidade do sinal de fotoluminescência.

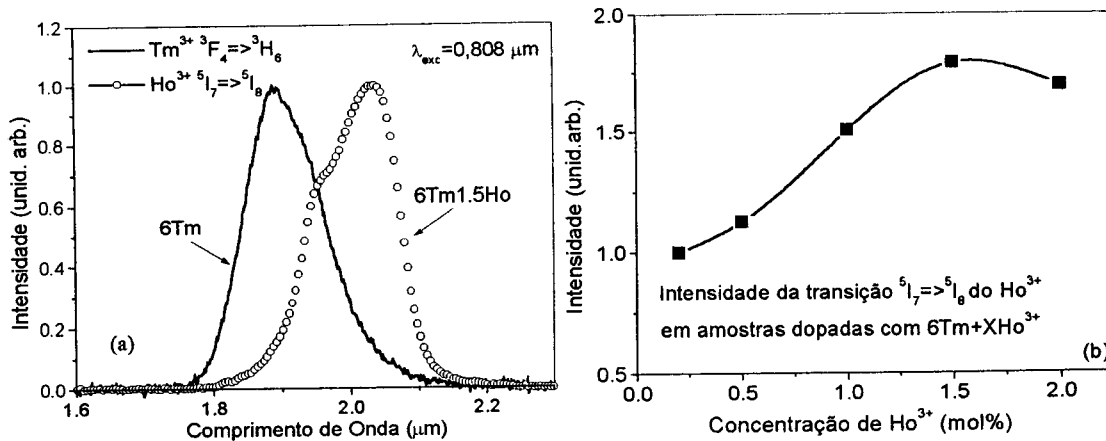


Figura III-12. (a) Espectros de emissão das amostras 6Tm e 6Tm1,5Ho sob bombeio com laser de diodo em 0,808 μm . (b) Intensidade da emissão ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ do Ho^{3+} em função da concentração deste íon nas amostras 6TmXHo.

III-3-f Amostras 6TmXHo - Tempos de vida

A Figura III-13 mostra a evolução temporal do sinal de luminescência ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ em amostras dopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} (6TmXHo). Pode-se notar que o nível 3H_4 é praticamente insensível à presença do Ho^{3+} , ou seja, o possível canal de transferência de energia ${}^3H_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$ não é ativo. Deste modo, toda a população do nível 5I_7 vem da transferência Tm \rightarrow Ho a partir do nível 3F_4 do Tm^{3+} (processo TE3 na Figura III-1).

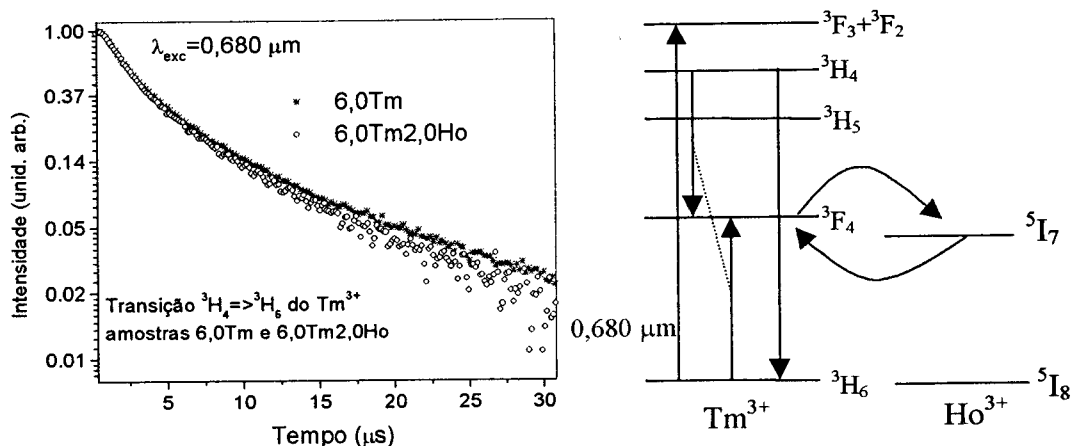


Figura III-13. Curvas de evolução temporal da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} medidas nas amostras 6TmXHo.

A Figura III-14 mostra as curvas de evolução temporal dos níveis 3F_4 do Tm^{3+} e 5I_7 do Ho^{3+} na amostra 6,0Tm2,0Ho. Os dois sinais foram separados posicionando o monocromador em 1,85 μm (transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) e 2,0 μm (transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$). O laser de excitação foi um laser de Ti:Safira em 0,800 μm operando com um modulador acusto-óptico dentro da cavidade. Podemos notar que no início das curvas de decaimento, a intensidade da emissão do Tm^{3+} decresce no mesmo ritmo que a intensidade do sinal do Ho^{3+} aumenta. Quando os dois sinais atingem o equilíbrio, estes passam a decair com a mesma constante de tempo. Este comportamento se repete para todas as amostras com a diferença de que o tempo para atingir o equilíbrio fica cada vez mais curto com o aumento da concentração de Ho^{3+} .

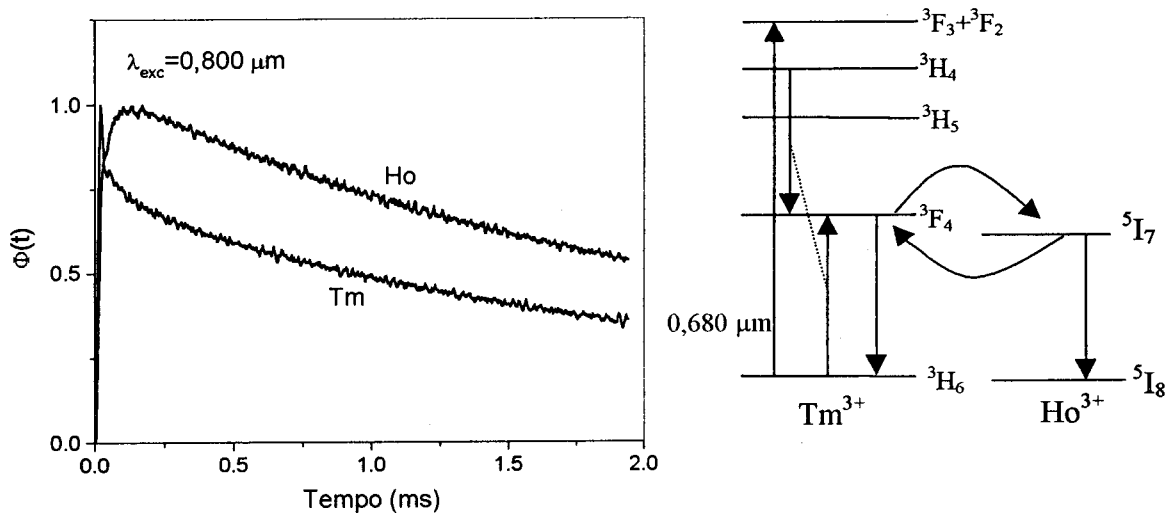


Figura III-14. Curvas de evolução temporal do sinal de luminescência das transições $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ (Ho^{3+}) e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm^{3+}) na amostra 6,0Tm0,2Ho.

Tabela III-9. Tempo de decaimento acoplado das transições $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ (Ho^{3+}) e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm^{3+}).

6TmXHo (mol %)	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
τ_m (ms)	3,5	4,1	5,3	6,0	6,0

O fato de os dois decaimentos atingirem o equilíbrio significa que a retrotransferência $Ho^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ é ativa no sistema[3]. A Tabela III-9 contém os valores dos

tempos para estes decaimentos acoplados. Estes números foram obtidos ajustando com uma exponencial à curva depois do equilíbrio.

III-3-g Amostras 6TmXHo - Cálculo dos processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Ho^{3+} via o modelo de Dexter para interação do tipo dipolo-dipolo

As Figuras III-15 a III-17 mostram as seções de choque de emissão e absorção para as transições eletrônicas envolvidas nos processos de transferência de energia TE3 (${}^3F_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$), TE4 (${}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8$) e TE5 (${}^5I_8, {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8, {}^5I_7$). Dentre estes, TE4 é um processo não ressonante anti-Stokes, ou seja, a energia desprendida pelo doador é menor do que aquela absorvida pelo aceitador. Há portanto, a destruição de até dois fônons na rede.

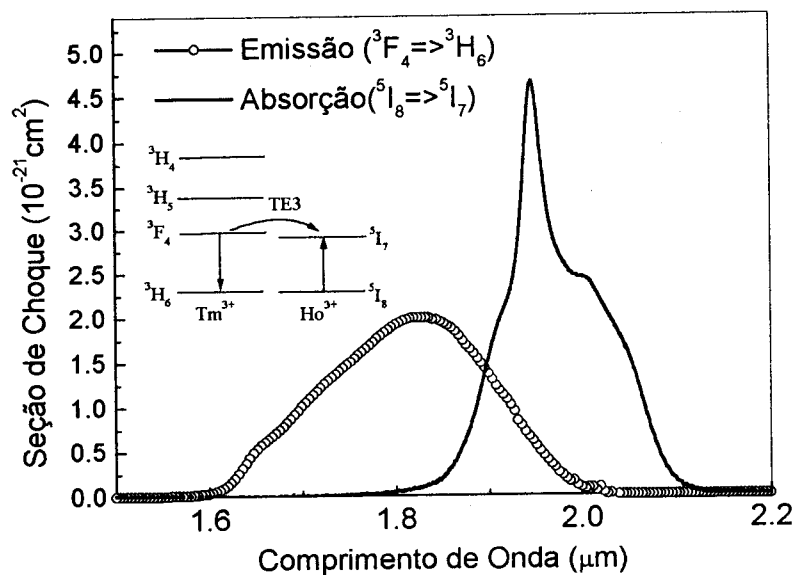


Figura III-15. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE3 (${}^3F_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$) da Figura III-1.

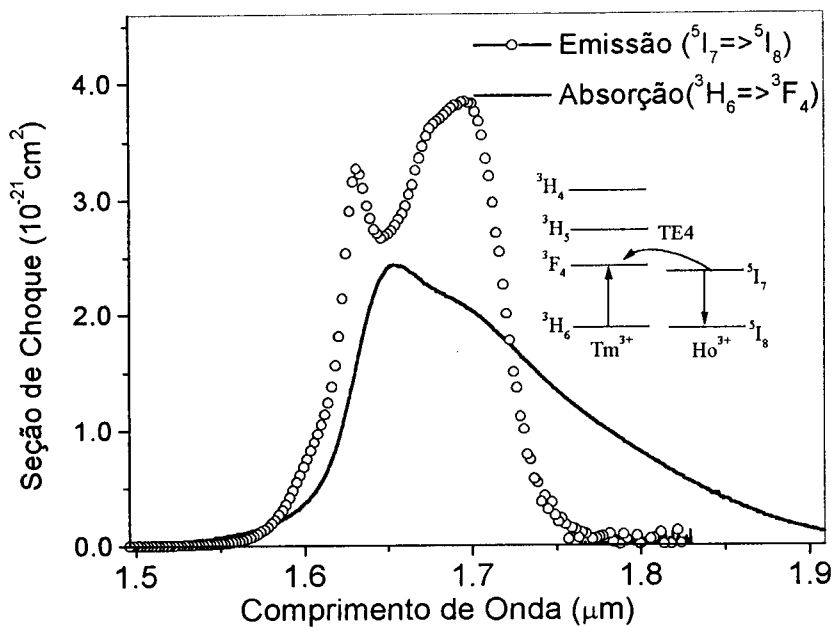


Figura III-16. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE4 da Figura III-1. A superposição foi obtida deslocando a curva de emissão do doador para a região de maior energia do espectro equivalente a dois fônons de 500 cm^{-1} .

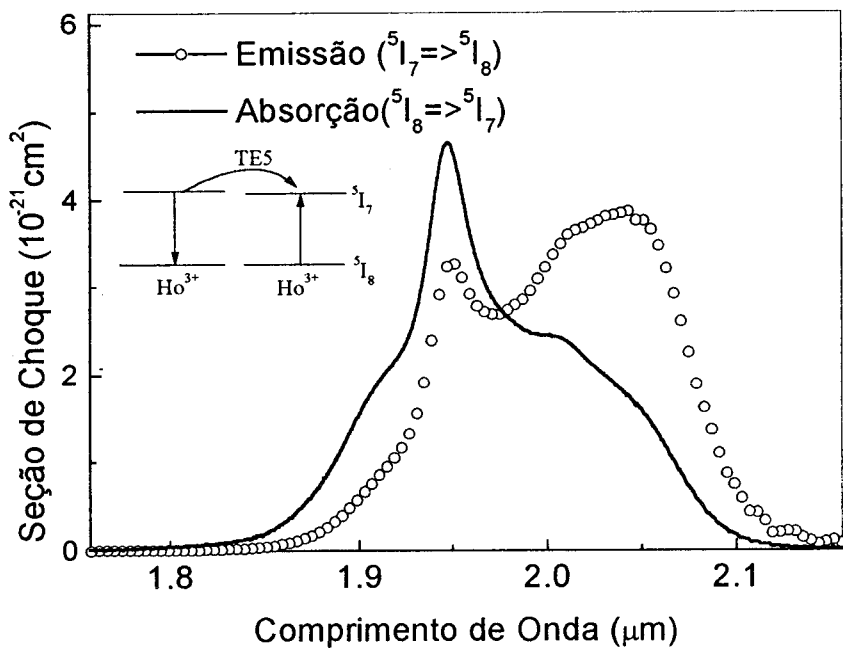


Figura III-17. Seções de Choque de emissão do doador e absorção do aceitador para o processo TE5 (${}^5I_7, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^5I_8$) da Figura III-1.

Os microparâmetros de transferência de energia obtidos para estes processos estão sumariados na Tabela III-10.

Tabela III-10. Microparâmetros de transferência de energia e raio crítico de interação para os processos TE3, TE4 e TE5 indicados na Figura III-1, obtidos via o modelo de Dexter para interação do tipo dipolo-dipolo.

Processos de Transferência de energia $Tm^{3+} \leftrightarrow Ho^{3+}$	$C_{D-A}(cm^6/s)$	$C_{D-D}(cm^6/s)$	$R_c(\text{Å})$
TE3 ${}^3F_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$	$2,0 \times 10^{-40}$		11
TE4 ${}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8$	$0,4 \times 10^{-40}$		9
TE5 ${}^5I_7, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^5I_8$		54×10^{-40}	20

III-4 DISCUSSÕES

III-4-a Cálculos de Judd-Ofelt

O tempo de vida radiativo do nível 3F_4 é um dos parâmetros importantes para a caracterização do sistema Tm:Ho. Observando a Tabela III-3, vemos que o tempo de vida radiativo deste nível é de aproximadamente 8,8 ms. Este tempo é menor do que aquele obtido para o nível 5I_7 do Ho^{3+} , que é aproximadamente 11,7 ms. Embora tal relação seja desfavorável para a transferência de energia Tm \rightarrow Ho (TE3: ${}^3F_4, {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7, {}^3H_6$), esta é bastante eficiente devido ao fato de que a retro-transferência de energia Ho \rightarrow Tm (TE4: ${}^5I_7, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^5I_8$) é um processo não ressonante anti-Stokes, o qual envolve até dois fônons da rede.

O tempo de vida radiativo do nível 5I_7 do Ho^{3+} no vidro fluorindogallato é maior do que no cristal de YAG (8.5 ms), comparável ao cristal de YLF (12 ms) e menor do que em outras composições de vidros fluoretos [4].

III-4-b Transferência de energia

Neste ponto das discussões devemos entender o pôr que dos micro-parâmetros de transferência de energia para os processos TE1 e RC obtidos pelos modelos de Dexter e de Yokota e Tanimoto concordarem apenas para a amostra 1,0Tm.

É lícito observar que as transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ são permitidas por quadrupolo elétrico. Deste modo, poderíamos esperar que os processos de transferência de energia representados na Figura III-1, tivessem contribuições de multipolos de mais alta ordem que dipolo elétrico. No entanto, o cálculo do micro-parâmetro de transferência de energia por mecanismo de quadrupolo via o modelo de Dexter é uma tarefa extremamente complicada, devido à necessidade da seção de choque de emissão ou absorção por este mecanismo.

Em trabalho de 1999, Martín e colaboradores [5] fizeram uma generalização do modelo de Yokota e Tanimoto para adaptá-lo a mecanismos de mais alta ordem que dipolo-dipolo. A expressão generalizada para a transferência de energia com migração entre doadores é então dada por: [5]

$$\phi(t) = \phi(0) \exp \left[\frac{-t}{\tau} - \frac{4\pi}{3} N_A \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) (C_{DA}t)^{3/s} \left(\frac{1 + a_1 X + a_2 X^2}{1 + b_1 X} \right)^{\frac{s-3}{s-2}} \right] \quad (\text{III-2})$$

onde a_i e b_i são coeficientes que dependem do tipo de interação, $X = DC_{D-A}^{-2/s} t^{1-2/s}$ e $s = 6$, 8 ou 10 para o caso de interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo ou quadrupolo-quadrupolo, respectivamente. As expressões para a constante de difusão (D) são: $D = 2,924 N_D^2 C_{D-D} C_{D-A}^{-1/4}$ e $D = 4,559 N_D^{8/3} C_{D-D} C_{D-A}^{-1/5}$ para os casos de dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo respectivamente. A equação III-2 foi ajustada às curvas experimentais de decaimento do nível ${}^3\text{H}_4$, considerando acoplamentos via dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Os ajustes obtidos para cada caso estão representados nas Figuras III-18a e III-18b.

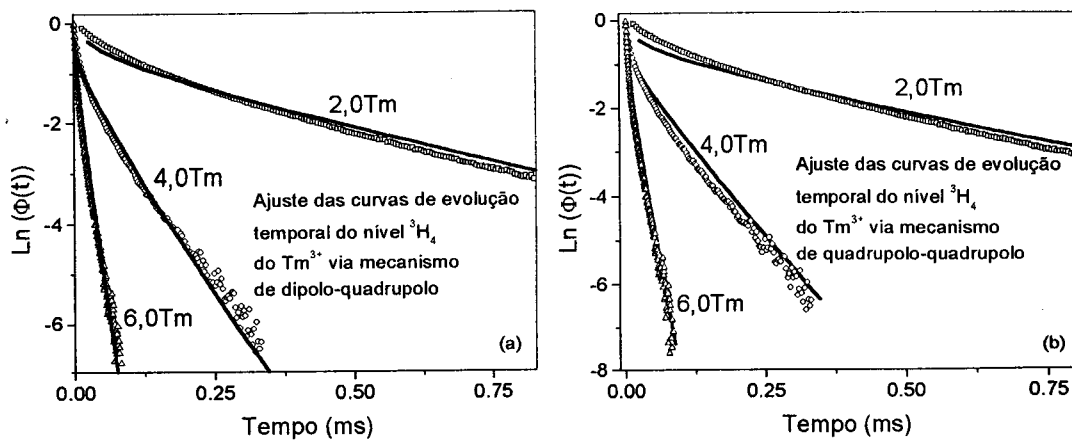


Figura III-18. Ajuste das curvas de evolução temporal da transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} com a equação III-2, para os mecanismos de (a) dipolo- quadrupolo e (b) quadrupolo - quadrupolo

Os valores de C_{D-A}^{RC} e C_{D-D}^{TE1} estão resumidos na Tabela III-11. Podemos notar que os valores de C_{D-A}^{RC} são aproximadamente constantes nas duas aproximações, já o parâmetro C_{D-D}^{TE1} apresenta comportamento satisfatório apenas no caso de interação quadrupolo-quadrupolo. A obtenção de ajustes razoáveis para ambos os tipos de acoplamento sugere que uma combinação deles seja necessária para descrever o comportamento das amostras mais dopadas.

Tabela III-11. Microparâmetros de transferência de energia obtidos para os processos RC (C_{D-A}^{RC}) e TE1 (C_{D-D}^{TE1}) na Figura III-1, a partir do ajuste da equação III-2 com as curvas das Figuras III-18a e III-18b.

XTm	Dipolo-quadrupolo		Quadrupolo-quadrupolo	
	C_{D-A}^{RC} (cm^8/s)	C_{D-D}^{TE1} (cm^8/s)	C_{D-A}^{RC} (cm^{10}/s)	C_{D-D}^{TE1} (cm^{10}/s)
0,5	---	---	---	---
1,0	---	---	---	---
2,0	$1,7 \times 10^{-54}$	$5,3 \times 10^{-54}$	$1,3 \times 10^{-68}$	$4,5 \times 10^{-68}$
4,0	$2,6 \times 10^{-54}$	$7,4 \times 10^{-54}$	$1,3 \times 10^{-68}$	$3,7 \times 10^{-68}$
6,0	$2,2 \times 10^{-54}$	$15,5 \times 10^{-54}$	$1,2 \times 10^{-68}$	$4,9 \times 10^{-68}$
7,0	$2,2 \times 10^{-54}$	$16,6 \times 10^{-54}$	$2,0 \times 10^{-68}$	$5,1 \times 10^{-68}$

Alguns modelos numéricos [6,7,8] analisam o decaimento do sinal de luminescência do doador, permitindo a inclusão simultânea de mais de um mecanismo de

transferência de energia doador-aceitador. Porém, estes modelos não consideram a migração de energia entre os doadores. É importante ressaltar que a observação de mecanismos de mais alta ordem que dipolo-dipolo na interação entre os íons Tm^{3+} é um dado novo a ser publicado na literatura especializada.

Por outro lado, existem diversos trabalhos que obtêm os micro-parâmetros de transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ e $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ por mecanismo de dipolo-dipolo. Isto permite uma comparação entre tais micro-parâmetros obtidos para o vidro fluoroindogalato e também para outros materiais. A Tabela III-12 contém alguns valores dos microparâmetros de transferência de energia encontrados no vidro fluoroindogallato e nos cristais de YLF e YAG dopados com Tm^{3+} e com Tm^{3+} e Ho^{3+} .

Tabela III-12. Comparação entre os valores de alguns dos microparâmetros de transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ e $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ obtidos pelo modelo de Dexter para interação dipolo-dipolo em cristais de YLF e YAG e no vidro fluoroindogallato (VF).

	C_{D-D}^{TE1} $10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$	C_{D-A}^{RC} $10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$	C_{D-D}^{TE2} $10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$	C_{D-A}^{TE3} $10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$	C_{D-A}^{TE4} $10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$	C_{D-D}^{TE5} $10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$	Ref.
YLF			43,7	17,0	2,7	99,5	[9]
YLF	14,6	0,24	42,7				[2]
YLF	17,3	0,94	31,7				[10]
YLF				16,9	1,24		[11]
YLF			124	51,6	15,6	522	[12]
YAG				10,89	1,14		[11]
VF	6,0	2,0	20,0	2,0	0,4	54	[a]

[a] = resultados obtidos neste trabalho

Podemos notar que em geral o parâmetro de transferência de energia é menor no vidro em relação ao cristal, com exceção do processo RC. Esta é uma vantagem do vidro Fluoroindogalato, porque o processo RC é o responsável pela excitação do nível 3F_4 a partir do qual ocorre a transferência de energia $Tm \rightarrow Ho$.

Para um bom laser de Ho^{3+} baseado na transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$, é interessante que o material apresente alta taxa de relaxação cruzada $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ (RC: $^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$) e uma razão elevada entre as taxas de transferência $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ e $Ho^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ (TE3: $^3F_4, ^5I_8 \rightarrow ^5I_7, ^3H_6$)/(TE4: $^5I_7, ^3F_4 \rightarrow ^3H_6, ^5I_8$). Observando a tabela III-12

vemos que o vidro fluoroindogalato apresenta um valor de C_{D-A}^{RC} , que é 3,4 vezes maior que a média deste parâmetro no cristal de YLF. Para a razão $C_{D-A}^{TE3}/C_{D-A}^{TE4}$, vemos que esta varia bastante dependendo da matriz onde estão inseridos os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} . As razões $C_{D-A}^{TE3}/C_{D-A}^{TE4}$ estão relacionadas na Tabela III-13.

Tabela III-13. Razão entre os microparâmetros de transferência de energia C_{D-A}^{TE3} e C_{D-A}^{TE4} , derivados da Tabela III-12.

	YLF	YLF	YLF	YAG	VF
$C_{D-A}^{TE3}/C_{D-A}^{TE4}$	6,3	13,9	3,3	9,5	5
Ref.	[9]	[11]	[12]	[11]	[a]

[a] = resultados obtidos neste trabalho

Observando a Tabela III-13, vemos que o vidro fluoroindogalato apresenta um valor bem abaixo daquele obtido para o YAG, porém, próximo do valor médio para o cristal de YLF (7,7). Com base nas figuras de mérito C_{D-A}^{RC} e $C_{D-A}^{TE3}/C_{D-A}^{TE4}$, o vidro fluoroindogalato se coloca próximo ao cristal de YLF, sendo caracterizado como bom material hospedeiro para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} .

Boas propriedades de condutividade e difusividade térmicas dos materiais para laser são parâmetros importantes para o desempenho do dispositivo. A propagação do calor gerado pela energia de excitação deve ocorrer rapidamente, de modo a não provocar aquecimento local, ou um alto gradiente de temperatura no material. Com relação às propriedades de condutividade e difusividade térmicas, o vidro fluoroindogalato não pode ser comparado aos materiais cristalinos, pois estes são intrinsecamente melhores condutores de calor que os materiais amorfos. No entanto, o vidro fluoroindogalato apresenta melhores propriedades térmicas que o vidro ZBLAN (ZrF_4 - BrF_2 - LaF_3 - NaF_3), no qual tem sido observada emissão laser de diversos íons terras-raras[13,14]. Na Tabela III-14, podemos observar os valores das propriedades térmicas do cristal de YLF, do vidro ZBLAN e do vidro fluoroindogalato.

Tabela III-14. Difusividade térmica (D) e condutividade térmica (k) do cristal de YLF, do vidro ZBLAN e do vidro fluoroindogalato.

	YLF	ZBLAN	VF
D (cm ² /s)	0,019	0,0026	0,0029
k (W/cm K)	0,060	0,0077	0,010
Ref.	[14]	[15]	[15]

III-4-c Cálculo do perfil de ganho óptico para a transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+}

Para ocorrer emissão laser em uma determinada transição, seja ela eletrônica ou vibracional, é necessário que esta apresente um coeficiente de ganho óptico maior do que zero e igual em módulo às perdas do meio ativo e da cavidade ressonante.

O ganho óptico de uma determinada transição eletrônica é dado pela diferença entre os coeficientes de emissão estimulada e de absorção. Para a transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} , temos a relação:

$$G(\lambda) = n_{s_{I_7}} \sigma_e(\lambda) - n_{s_{I_8}} \sigma_a(\lambda) \quad (\text{III-3})$$

onde n_i corresponde à população do nível i e σ_e (σ_a) é a seção de choque de emissão (absorção) da transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$. Utilizando um sistema de equações de taxa, podemos obter as populações de estado estacionário para os níveis 5I_7 e 5I_8 e assim calcular o ganho óptico para esta transição em função da concentração de dopantes e da intensidade de excitação.

O sistema de níveis de energia para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} pode ser simplificado se desprezarmos o nível 3H_5 e todos os outros níveis do Tm^{3+} que possuam energia maior que 12500 cm^{-1} ($\sim 0,800 \mu\text{m}$). Com relação ao íon Ho^{3+} , iremos considerar apenas os níveis de energia 5I_7 e 5I_8 . Ficamos então com o esquema de níveis de energia representado na Figura III-19.

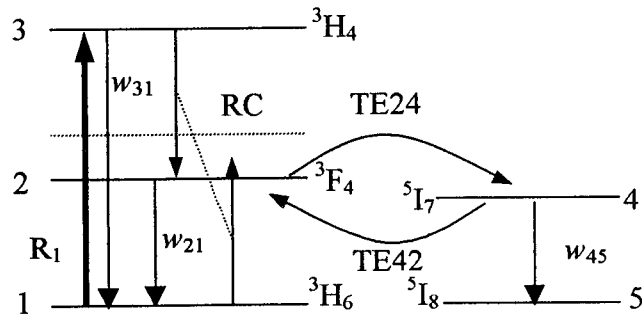


Figura III-19 Esquema de níveis de energia para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} . Os números de 1 a 5 correspondem aos níveis 3H_6 , 3F_4 , 3H_4 , 5I_7 e 5I_8 , respectivamente.

O conjunto de equações de taxa que podem ser escritos a partir deste sistema de níveis é dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= -R_1 n_1 - RC n_1 n_3 + w_{31} n_3 + w_{21} n_2 - TE42 n_4 n_1 + TE24 n_2 n_5; \\
 \frac{dn_2}{dt} &= 2RC n_1 n_3 + w_{32} n_3 - w_{21} n_2 + TE42 n_4 n_1 - TE24 n_2 n_5; \\
 \frac{dn_3}{dt} &= +R_1 n_1 - RC n_1 n_3 - w_{31} n_3 - w_{32} n_3; \\
 \frac{dn_4}{dt} &= -TE42 n_4 n_1 + TE24 n_2 n_5 - w_{45} n_4; \\
 \frac{dn_5}{dt} &= +TE42 n_4 n_1 - TE24 n_2 n_5 + w_{45} n_4; \\
 n_1 + n_2 + n_3 &= n_{Tm}; \\
 n_4 + n_5 &= n_{Ho}.
 \end{aligned}
 \tag{III-4}$$

Onde n_i é a população do nível i , w_{ij} são as taxas de transição (radiativa e não radiativa) entre os níveis i e j . RC, TE24 e TE42 representam os coeficientes de transferência de energia para os processos RC, TE3 e TE4 da Figura III-1. R_1 é a taxa de excitação da luz de bombeio, a qual é dada pela fórmula: $R_1 = \sigma_{13} I / h\nu$, $h\nu$ é a energia do fóton incidente. As equações III-4 foram resolvidas para simular o decaimento do sinal de luminescência da transição $4 \rightarrow 5$ (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) nas amostras 6TmXHo. O conjunto de parâmetros utilizados para a solução das equações está contido na Tabela III-15. A densidade de população inicial foi calculada a partir da relação $n_3(0) = \sigma_{13} I n_{Tm} \Delta t / h\nu$,

onde n_{Tm} é a concentração de Tm^{3+} , Δt é a duração do pulso de excitação. I é a intensidade média de excitação, $h\nu$ é a energia do fóton incidente e σ_{13} é a seção de choque de absorção da transição $1 \rightarrow 3$. Este conjunto de parâmetros foi utilizado para simular todas as curvas. As simulações juntamente com as curvas experimentais, para as amostras 6,0Tm1,5Ho e 6,0Tm0,2Ho estão representadas na Figura III-20.

Tabela III-15. Parâmetros utilizados para resolver as equações de taxa do sistema Tm:Ho em matrizes de vidro fluoroindogallato. $n_3(0)$ é a população inicial do nível 3H_4 do Tm^{3+} .

$n_3(0)$ (cm^{-3})	w_{31} (s^{-1})	w_{32} (s^{-1})	w_{21} (s^{-1})	w_{45} (s^{-1})	RC ($10^{-18} cm^3 s^{-1}$)	$TE24$ ($10^{-18} cm^3 s^{-1}$)	$TE42$ ($10^{-17} cm^3 s^{-1}$)
$2,15 \times 10^{16}$	685	61	360	137	3,72	18,60	1,16

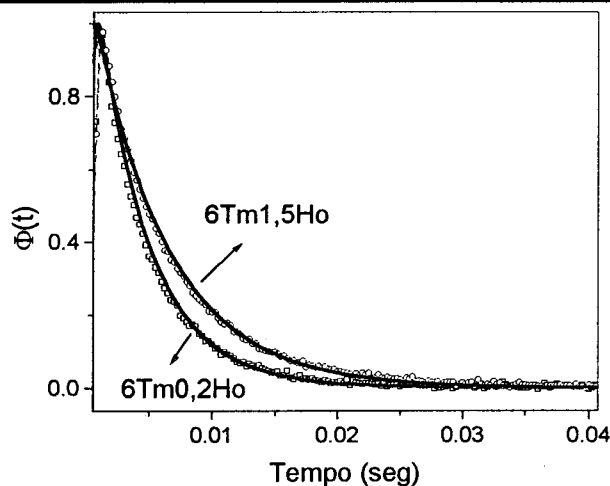


Figura III-20. Curvas de decaimento do sinal de luminescência do nível 5I_7 do Ho^{3+} (símbolos), juntamente com as simulações (linhas cheias) obtidas a partir das equações de taxa III-4.

A partir dos parâmetros contidos na Tabela III-14, podemos notar que a razão $TE24/TE42=16$ é maior do que aquela prevista pelo modelo de Dexter para o mecanismo de dipolo-dipolo ($TE3/TE4=5$). Isto significa que provavelmente temos a influência de mecanismos de mais alta ordem na transferência de energia $Tm \leftrightarrow Ho$.

Utilizando o conjunto de parâmetros da Tabela III-15, podemos resolver novamente as equações III-4 usando um bombeio contínuo para obter as populações de estado

estacionário dos níveis 2 e 4. De posse destas populações, podemos calcular o perfil de ganho óptico utilizando a equação III-3.

As Figuras III-21a e III-21b mostram as simulações das curvas de ganho das amostras 6Tm0,2Ho e 6Tm1,5Ho, respectivamente, para quatro densidades de excitação. Podemos notar que o pico de ganho se desloca para menores comprimentos de onda conforme aumenta a densidade de excitação. Este efeito foi também observado por Zou e Toratani para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} em vidro fluorozircoaluminato[16]. Os valores máximos de $G(\lambda)$ em função da densidade de excitação encontrados para o Ho^{3+} em vidro fluorindogalato são próximos aos já divulgados na Ref. [16]

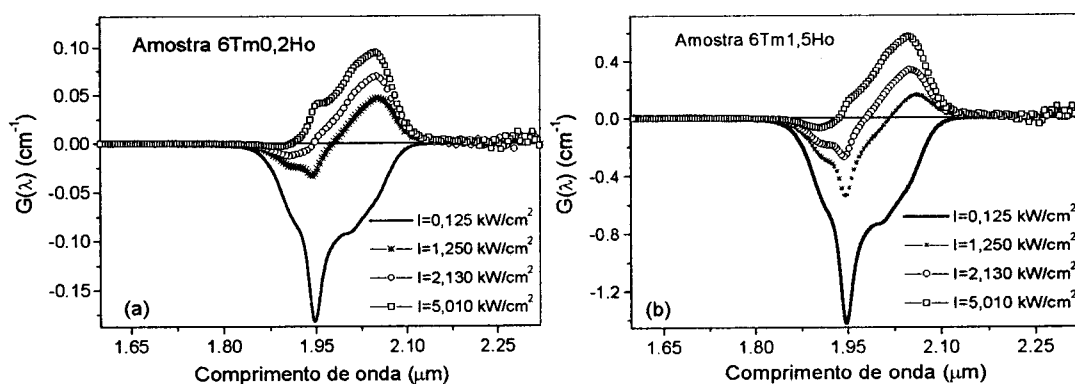


Figura III-21 Curvas de ganho óptico para as amostras (a) 6,0Tm0,2Ho e (b) 6,0Tm1,5Ho, calculadas a partir da equação III-10, utilizando as populações de estado estacionário dos níveis 5I_7 e 5I_8 obtidas através das equações de taxa III-4.

O valor máximo do ganho está representado em função da densidade de excitação e da concentração de Ho^{3+} na Figura III-22. Uma amostra com 6Tm3,0Ho foi também simulada para melhor visualização do efeito da concentração do Ho^{3+} . Os resultados da Figura III-22 demonstram claramente que para uma dada densidade de excitação, existe uma concentração de Ho^{3+} para a qual o ganho é máximo. Como este é um sistema laser de dois níveis, isto é, o nível laser inferior é o estado fundamental, quanto maior a concentração de Ho^{3+} , mais difícil se torna a inversão de população entre os níveis 5I_7 e 5I_8 .

Por outro lado, o aumento da concentração de Ho^{3+} facilita a transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$. A competição entre estes dois processos da origem às curvas da Figura III-22.

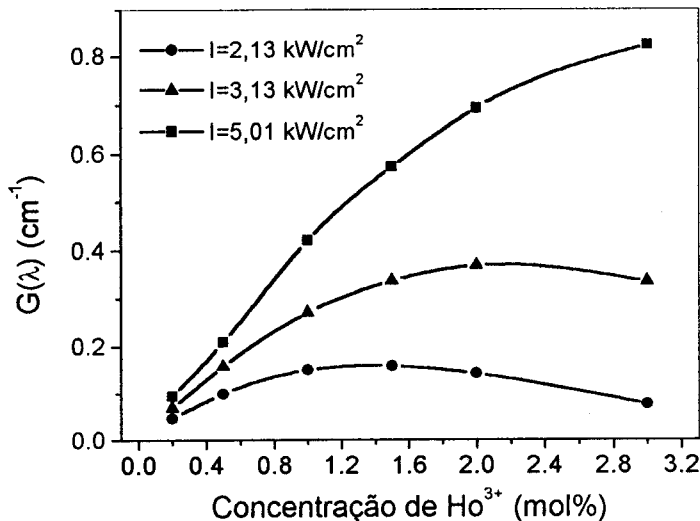


Figura III-22. Valor máximo do ganho óptico para a transição $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ do Ho^{3+} em função da densidade de excitação e da concentração de Ho^{3+} nas amostras 6TmXHo.

III-5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste capítulo, podem ser extraídas algumas conclusões a respeito dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} inseridos em matriz de vidro fluorindogalato.

- Verificou-se a ocorrência de mecanismos de transferência de energia de mais alta ordem que dipolo-dipolo para os processos $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$ ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$); $^3\text{F}_4, ^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7, ^3\text{H}_6$ e $^5\text{I}_7, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^5\text{I}_8$ ($\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$).
- A migração de energia entre os íons de Tm^{3+} a partir do nível $^3\text{F}_4$ ($^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{H}_6$) é seguida de transferência de energia para um defeito da matriz. Este efeito é evidenciado pelo comportamento do tempo de vida do nível $^3\text{F}_4$ em função da concentração de Tm^{3+} nas amostras XTm.

- c) A partir das equações de taxa, foi possível obter o perfil de ganho óptico máximo em função da concentração de dopantes e da densidade de excitação. Este perfil de ganho não considera as perdas por espalhamento. O coeficiente de ganho óptico passa a ser positivo a partir da densidade de excitação de $1,2 \text{ kW/cm}^2$ e o pico de ganho se desloca para maior energia conforme aumenta a densidade de excitação.
- d) Para a densidade de excitação de 5 kW/cm^2 , a concentração de Ho^{3+} que apresenta ganho máximo é de aproximadamente $6 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$. Este resultado mostra que apesar do Ho^{3+} ser um sistema laser de 3 níveis, as perdas por reabsorção radiativa são pequenas devido ao longo tempo de vida do nível emissor, o que permite um alto armazenamento da energia de excitação.

REFERÊNCIAS

- [1] Fuxi Gan em *Laser Materials*, World Scientific Publishing Co., 1995 (Singapore).
- [2] A. Braud, S. Girard, J. L. Doualan, R. Moncorgé, *IEEE J. Quantum Electronics*, **34**, 2246 (1998).
- [3] B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. Di Bartolo, *J. Lumin.*, **90**, 39 (2000).
- [4] Bo Peng, Tetsuro Izumitani, *Opt. Materials*, **4**, 797 (1995).
- [5] I. R. Martín, V. D. Rodríguez, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, E. Montoya and D. Jaque, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1191 (1999).
- [6] S. I. Golubov and Yu. V. Konobev, *Sov. Phys. Sol. State*, **13**, 2697 (1972)
- [7] V. P. Sakun, *Sov. Phys. Sol. State*, **14**, 1906 (1973)
- [8] S. Rotman and F. X. Hartmann, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 311 (1988).
- [9] S. A. Payne, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano and W. F. Krupke, *J. Phys. D: Condens. Matter*, **4**, 8525 (1992).
- [10] A. M. Tkachuk, I. K. Razumova, M. F. Joubert, R. Moncorgé, D. I. Mironov, A. A. Nikitichev, *Optics and Spect.* **85**, 885 (1997).
- [11] B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. Di Bartolo, *J. Lumin.*, **75**, 89 (1997).
- [12] L. V. G. Tarelho, L. Gomes, I. M. Ranieri, *Phys. Rev.* **B56**, 14344 (1997).
- [13] S. A. Pollack, M. Robinson, *Electronics Lett.*, **24**, 321 (1988).
- [14] W. Koechner em *Solid State Laser Engineering*, Springer-Verlag, 1976 (New York).
- [15] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev.* **B60**, 15173 (1999).
- [16] Xuelu Zou, Hisayoshi Toratani, *J. Non-Cryst. Sol.*, **195**, 113 (1996).

CAPÍTULO IV – ESPECTROSCOPIA DOS SISTEMAS Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (VIDRO FLUOROINDOGALATO)

IV-1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é feita a exposição dos resultados obtidos para os sistemas atômicos Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, na matriz vítrea de fluoroindogallato. O íon luminescente de interesse é o Er^{3+} , com ênfase na transição eletrônica ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em torno de $2,8 \mu\text{m}$. O interesse nesta emissão do Er^{3+} se justifica por suas aplicações médicas e pela possibilidade de obtenção de um dispositivo laser bombeado por diodo. O estudo espectroscópico desenvolvido neste trabalho consta de cálculos de Judd-Ofelt, determinação dos microparâmetros de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ e cálculo do perfil de ganho óptico para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} .

Os mecanismos de transferência de energia $\text{Er} \rightarrow \text{Er}$ e $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$, descritos no capítulo I, serão analisados qualitativamente e quantitativamente em amostras dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} . O conhecimento dos micro-parâmetros de transferência de energia nos permite comparar o sistema $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ em vidro fluoroindogalato e em outras matrizes hospedeiras. Ao final do capítulo, um modelo de equações de taxa será utilizado para determinar o perfil de ganho óptico das amostras candidatas a meio ativo para laser de Er^{3+} .

IV- 2 DETALHES EXPERIMENTAIS

As amostras de vidro fluoroindogalato possuem a composição molar $30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - (20 - x)\text{CaF}_2 - x\text{ErF}_3$, com $x = 0,05; 0,2; 0,5; 2,0; 4,0; 6,0$. Este conjunto de amostras é chamado de XEr. Um segundo conjunto com a composição $30\text{PbF}_2 - 15\text{InF}_3 - 20\text{GaF}_3 - 15\text{ZnF}_2 - (18 - x)\text{CaF}_2 - 2\text{ErF}_3 - x\text{YbF}_3$, com $x = 0, 2,0; 4,0; 8,0$ e $12,0$ é chamado de 2ErXYb.

A tabela IV-1 contém as concentrações de dopantes em unidades de íons/cm³⁺. O índice de refração destas amostras para a linha D do sódio ($\lambda=588,32$ nm) é de 1,570 e foi medido em um refratômetro de Abbe.

Tabela IV-1. Concentrações de dopantes em número de íons por cm³⁺ das amostras de vidro fluorindogallato dopadas com Er³⁺ e codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺.

XEr	X (mol%)	N _{Er} (íons/cm ³)	N _{Yb} (íons/cm ³)
	0,05	0,1x10 ²⁰	
	0,2	0,4x10 ²⁰	
	0,5	1,1x10 ²⁰	
	2,0	4,3x10 ²⁰	
	4,0	8,6x10 ²⁰	
	6,0	12,9x10 ²⁰	
2ErXYb	1,0	4,3x10 ²⁰	2,1x10 ²⁰
	2,0	4,3x10 ²⁰	4,3x10 ²⁰
	4,0	4,3x10 ²⁰	8,6x10 ²⁰
	8,0	4,3x10 ²⁰	17,3x10 ²⁰
	12,0	4,3x10 ²⁰	27,710 ²⁰

Foram realizados experimentos de absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida de fotoluminescência. Os arranjos experimentais são convencionais e descritos no Apêndice A. Como fontes de excitação foram utilizados lasers de diodo em 0,808 μ m, de corante em 0,520 μ m e de argônio em 0,488 μ m.

IV-3 Resultados

IV-3-a Cálculos de Judd-Ofelt

A Figura IV-1, mostra um espectro de absorção da amostra 4Er. São observadas 12 transições eletrônicas, as quais estão listadas na Tabela IV-2 juntamente com suas respectivas forças de oscilador experimentais e calculadas. Os parâmetros de intensidade Ω_λ obtidos foram: $\Omega_2=1,9x10^{-20}$ cm², $\Omega_4=1,6x10^{-20}$ cm² e $\Omega_6=0,9x10^{-20}$ cm². O erro

quadrático médio entre as forças de oscilador experimentais e calculadas foi igual a $\text{rms}_{\text{erro}}=5.4\%$.

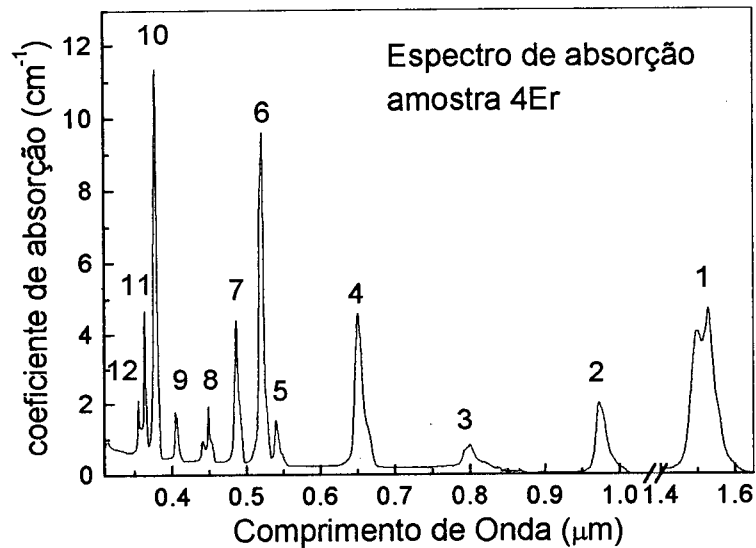


Figura IV-1. Espectro de absorção da amostra de 4Er^{3+} em vidro fluorindogalato.

Tabela IV-2. Dados obtidos do espectro de absorção da amostra 2Er . λ_a e σ_a são os comprimentos de onda e as seções de choque de absorção no valor do pico. F_{exp} e F_{de} são as forças de oscilador experimental e calculada.

	2Er	$\lambda_a(\mu\text{m})$	$\sigma_a(10^{-21} \text{ cm}^2)$	$F_{\text{exp}}(10^{-6} \text{ s}^{-1})$	$F_{\text{de}}(10^{-6} \text{ s}^{-1})$
1	$^4\text{I}_{13/2}$	1,532	5,3	1,6	0,9
2	$^4\text{I}_{11/2}$	0,974	2,5	0,6	0,4
3	$^4\text{I}_{9/2}$	0,800	1,0	0,5	0,3
4	$^4\text{F}_{9/2}$	0,651	5,6	2,0	1,9
5	$^4\text{S}_{3/2}$	0,540	2,0	0,3	0,3
6	$^2\text{H}_{11/2}$	0,521	12,0	3,6	3,8
7	$^4\text{F}_{7/2}$	0,486	5,4	1,6	1,6
8	$^4\text{F}_{5/2}+^4\text{F}_{3/2}$	0,445	3,8	0,7	0,7
9	$^2\text{H}_{9/2}$	0,406	2,1	0,5	0,5
10	$^4\text{G}_{11/2}$	0,378	18,2	6,9	6,8
11+12	$^4\text{G}_{9/2}+^2\text{G}_{7/2}$	0,359	8,4	1,9	2,0

Os parâmetros espectroscópicos de taxa de transição radiativa, tempo de vida radiativo e razão de ramificação, obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt para as bandas de emissão do Er^{3+} , estão contidos na Tabela IV-3.

Tabela IV-3. Parâmetros espectroscópicos obtidos para as bandas de emissão do Er^{3+} . λ_{emi} é o comprimento de onda médio da emissão, $A_{\text{rad}} = A_{\text{de}} + A_{\text{dm}}$, τ_r é o tempo de vida radiativo e β é a razão de ramificação.

	λ_{emi} (nm)	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	τ_r	β
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1550	99,4	10,06 ms	1,00
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2750	23,3	8,85 ms	0,21
${}^4\text{I}_{15/2}$	980	89,6		0,79
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	5323	4,4	777,0 μs	≈ 0
${}^4\text{I}_{11/2}$	1953	49,6		0,04
${}^4\text{I}_{13/2}$	1130	58,5		0,04
${}^4\text{I}_{15/2}$	660	1174		0,91
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3196	0,4	897 μs	≈ 0
${}^4\text{I}_{9/2}$	1730	42,4		0,04
${}^4\text{I}_{11/2}$	1238	25,2		0,02
${}^4\text{I}_{13/2}$	851	310,0		0,27
${}^4\text{I}_{15/2}$	547	760		0,67
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	8137	0,1	277 μs	≈ 0
${}^4\text{F}_{9/2}$	2295	13,2		≈ 0
${}^4\text{I}_{9/2}$	1426	52,1		0,01
${}^4\text{I}_{11/2}$	1074	158,4		0,04
${}^4\text{I}_{13/2}$	770	155,4		0,04
${}^4\text{I}_{15/2}$	520	3237,3		0,89

IV-3-b Fotoluminescência e Tempo de vida

IV-3-b-1 Excitação em 0,98 μm

Sob bombeio com laser de diodo em 0,98 μm , ressonante com as bandas de absorção ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) e ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}), foram observadas as transições no infravermelho ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ [2,8 μm (Figura IV-2)] e ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ [1,55 μm (Figura IV-3)] e no visível (*upconversion*) ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (0,52 μm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (0,54 μm) e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (0,66 μm), as quais estão representadas na Figura IV-4.

Nas amostras XEr, a emissão em 2,8 μm cresce linearmente com a concentração de Er^{3+} . Por outro lado, nas amostras 2ErXYb, a intensidade da emissão apresenta um *quenching* para concentrações acima de 4 mol%. Este é um indício de que o processo TE2 (transferência $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) deve ser maior que TE1 (transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$), causando o efeito contrário ao esperado inicialmente.

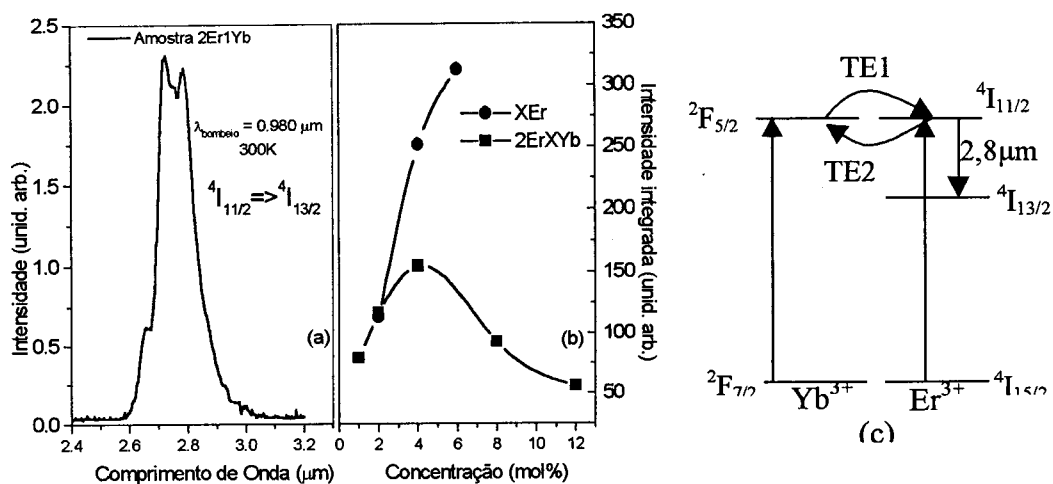


Figura IV-2. (a) Espectro da emissão do Er³⁺ em 2,8 μm em vidro fluoroindogallato sob bombeio por laser de diodo em 0,98μm. (b) Intensidade da emissão em função da concentração de dopantes. (c) Diagramas de níveis de energia dos íons Er³⁺ e Yb³⁺ mostrando a transição eletrônica do Er³⁺ em 2,8 μm.

A intensidade da emissão do Er³⁺ em 1,55 μm, varia linearmente em função da concentração de dopantes no caso das amostras XEr e para as amostras 2ErXYb, o *quenching* da luminescência não é tão forte quanto o que ocorre na emissão em 2,8 μm.

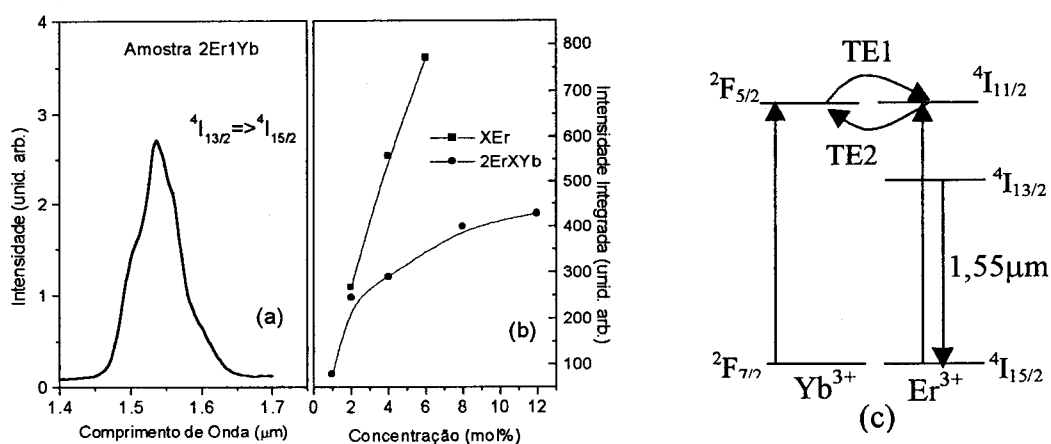


Figura IV-3. (a) Espectro da emissão do Er³⁺ em 1,55 μm em vidro fluoroindogallato sob bombeio com laser de diodo em 0,98μm. (b) Intensidade da emissão em função da concentração de dopantes. (c) Diagramas de níveis de energia dos íons Er³⁺ e Yb³⁺ mostrando a transição eletrônica do Er³⁺ em 1,55 μm.

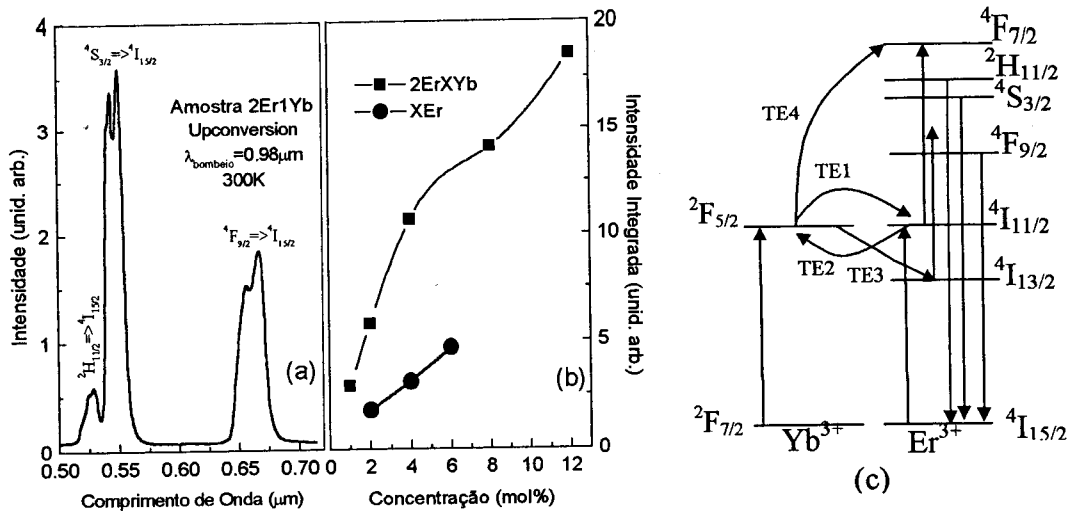


Figura IV-4. (a) Espectro de upconversion do Er^{3+} . (b) Intensidade integrada da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes nas amostras. (c) Diagramas de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as transições eletrônicas observadas.

Com relação à região visível, o sinal de *upconversion* é mais forte nas amostras codopadas do que naquelas apenas com Er^{3+} (Figura IV-4). Este resultado indica que os processos TE3 e TE4 são mais eficientes do que aqueles que ocorrem via RC1 e RC2.

Ainda sob bombeio em 0,98 μm , foram medidas as curvas de decaimento do sinal de luminescência dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ nos dois conjuntos de amostras. Estas curvas são exponenciais e seus tempos de vida estão representados na Figura IV-5. Nas amostras XEr, o tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ é constante para todas as concentrações de Er^{3+} , indicando que não está ocorrendo reabsorção radiativa nestas amostras [1]. Por outro lado, o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ decresce para altas concentrações indicando duas possibilidades: migração de energia e posterior transferência para um defeito da rede ou perda de população pela relaxação cruzada RC3.

Nas amostras 2ErXYb, o tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ decresce com a concentração de Yb^{3+} . Este resultado mostra que o Yb^{3+} é um canal de perda de excitação para o Er^{3+} no nível $^4I_{11/2}$, confirmando os resultados de fotoluminescência (Figura IV-2). Os mesmos valores de tempo de vida são observados para a transição eletrônica $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} .

Este é um efeito do acoplamento entre os níveis $^4I_{11/2}$ e $^2F_{5/2}$ proporcionado pelas transferências de energia TE1 e TE2 entre estes dois níveis.

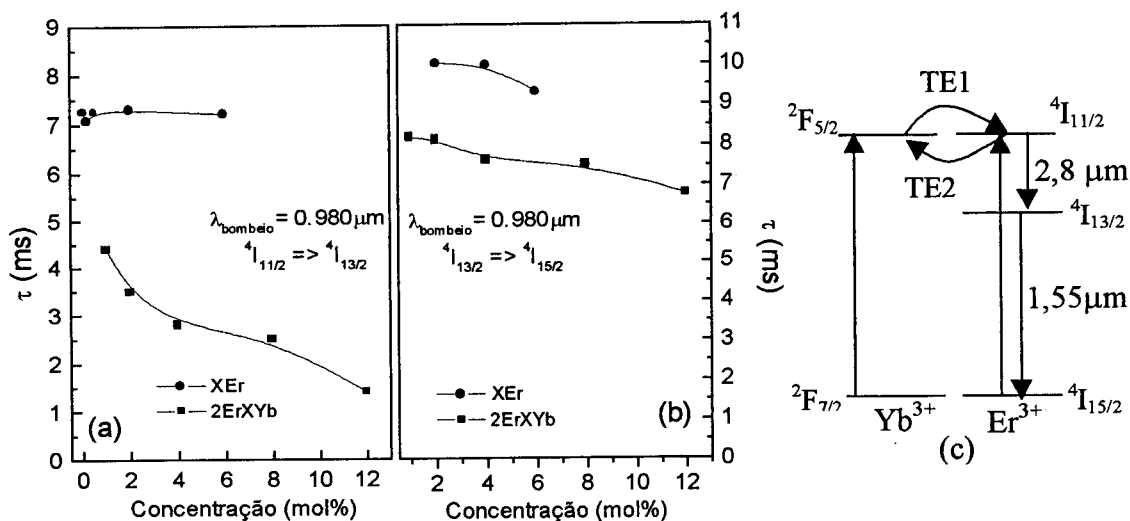


Figura IV-5. Tempos de vida dos níveis (a) $^4I_{11/2}$ e (b) $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em função da concentração de dopantes. (c) Diagramas de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as transições eletrônicas do Er^{3+} em $1,55 \mu\text{m}$ e $2,8 \mu\text{m}$.

O tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ nas amostras 2ErXYb decresce com a concentração de Yb^{3+} . Este é possivelmente um efeito da transferência de energia TE3 ($^2F_{5/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^2F_{7/2}$), que depopula o nível $^4I_{13/2}$.

IV-3-b-2 Excitação em $0,488 \mu\text{m}$

Nesta seção faremos um estudo de fotoluminescência e tempo de vida do Er^{3+} na região visível do espectro eletromagnético. Estas transições são: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A Figura IV-6 mostra os diagramas de níveis de energia dos íons de Er^{3+} bem como algumas das possíveis interações entre estes íons, sob bombeio na banda de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$. A migração de energia entre os íons de Er^{3+} ($^4S_{3/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}$) está representada pelas setas tracejadas na Figura IV-6.

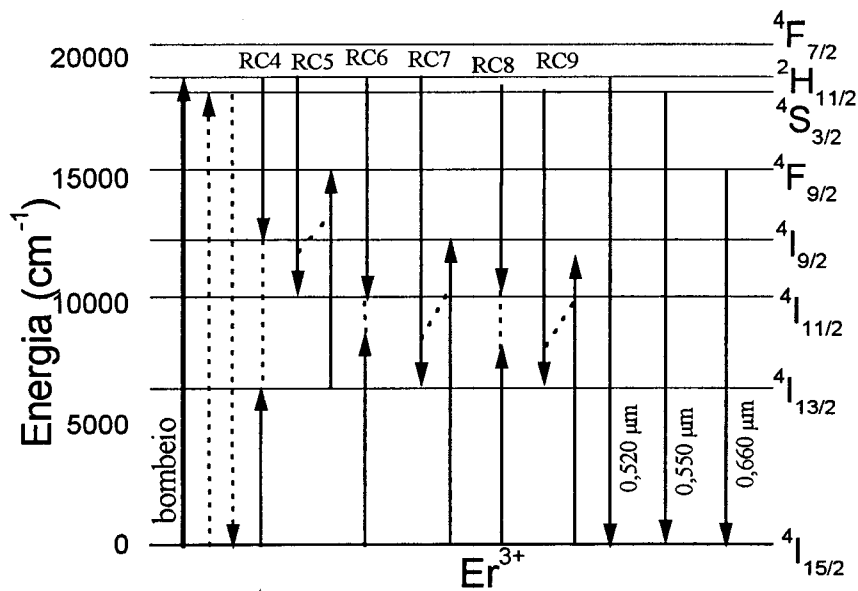


Figura IV-6. Níveis de energia do Er^{3+} mostrando algumas das interações que podem ocorrer entre dois íons sob bombeio na banda de absorção $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$.

Na Figura IV-6, RC# (#=4, 5, 6, 7, 8 e 9) representam algumas das relaxações cruzadas envolvendo os íons Er^{3+} . A relaxação cruzada RC5 é um processo ressonante que excita os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{7/2}$. As relaxações cruzadas RC4 e RC7 são processos ressonantes que excitam igualmente os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$. Por outro lado, a relaxação RC6 é não ressonante e pode ser anti-Stokes ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{11/2}$), ou Stokes ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}$). No primeiro caso a diferença de energia entre a emissão do doador ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e absorção do aceitador ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), é de aproximadamente 1400 cm^{-1} . No segundo caso, a diferença de energia entre a emissão ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e a absorção ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) é de aproximadamente 2400 cm^{-1} . Estes processos de relaxação cruzada podem ser expressos da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 \text{RC4} &= ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{I}_{11/2}; \\
 \text{RC5} &= ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{9/2}; \\
 \text{RC6}_{\text{Anti-Stokes}} &= ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{11/2}; \\
 \text{RC6}_{\text{Stokes}} &= ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}; \\
 \text{RC7} &= ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{13/2};
 \end{aligned} \tag{IV-1}$$

As relaxações cruzadas RC8 e RC9 são ambas não ressonantes e podem também ocorrer via criação ou destruição de fônons, então:

$$\begin{aligned}
 RC7_{Anti-Stokes} &= {}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2}; \\
 RC7_{Stokes} &= {}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}; \\
 RC8_{Anti-Stokes} &= {}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{13/2}; \\
 RC8_{Stokes} &= {}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2};
 \end{aligned}
 \tag{IV-2}$$

As diferenças de energia existentes em cada um dos casos acima mencionados são: $RC8_{anti-Stokes} \approx -2000 \text{ cm}^{-1}$, $RC8_{Stokes} \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$, $RC9_{anti-Stokes} \approx -800 \text{ cm}^{-1}$, $RC9_{Stokes} \approx 1450 \text{ cm}^{-1}$. Os mecanismos de relaxação cruzada acima mencionados, possuem também a denominação de “mecanismos de *downconversion*” porque levam o íon a um estado de energia mais baixa que o inicial.

A Figura IV-7 mostra um espectro típico de fotoluminescência do Er^{3+} na região de $0,5\mu\text{m}$ até $1,7\mu\text{m}$ sob bombeio com laser de argônio ($0,488 \mu\text{m}$) ressonante com a banda de absorção ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$.

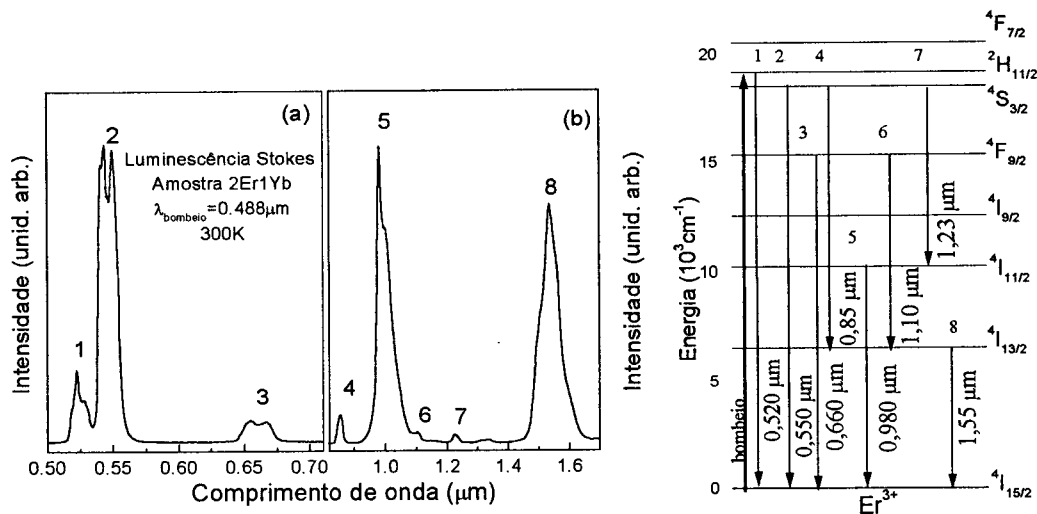


Figura IV-7. Fotoluminescência Stokes nas regiões (a) visível (b) infravermelho da amostra 2Er1Yb. (c) Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} indicando as transições observadas.

São observadas oito bandas de emissão correspondentes às seguintes transições eletrônicas: $1 \approx 0,52 \mu\text{m}$ (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$); $2 \approx 0,54 \mu\text{m}$ (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$); $3 \approx 0,65 \mu\text{m}$

(${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$); 4 \approx 0,85 μm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$); 5 \approx 0,98 μm [${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) e ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb^{3+})]; 6 \approx 1,1 μm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$); 7 \approx 1,23 μm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e 8 \approx 1,5 μm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

A intensidade da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes está representada na Figura IV-8. Um forte *quenching* desta emissão é observado para concentrações de Er^{3+} acima de 1 mol% nas amostras XEr. Para as amostras 2ErXYb, o sinal é sempre decrescente. Comportamento similar é verificado se observamos a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (0,66 μm), neste mesmo esquema de bombeio. As transições 4, 6 e 7 na Figura IV-6, são indiretas, ou seja, não terminam no estado fundamental e suas intensidades variam de acordo com a população do nível de partida de cada uma delas. Por exemplo, a transição 6 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) possui uma variação de intensidade em função da concentração de dopantes igual à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

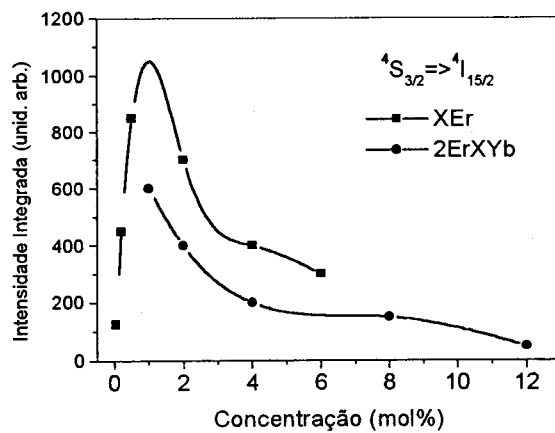


Figura IV-8. Intensidade integrada da luminescência ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes nas amostras XEr e 2ErXYb.

As curvas de decaimento do sinal de luminescência da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ não são exponenciais para concentrações maiores que 0,05 mol% de Er^{3+} . A Figura IV-9a mostra as curvas de decaimento para as amostras 0,05Er e 2Er. O tempo médio de decaimento para esta transição em função da concentração de dopantes está sumariado nas Tabelas IV-4 e IV-5. É importante lembrar que os níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ estão acoplados

termicamente, portanto o tempo de vida medido para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é um tempo de vida efetivo devido ao acoplamento. O aumento do tempo médio para a amostra 2Er12Yb em relação à amostra 2Er8Yb se deve provavelmente à ativação do processo TE4₃ (${}^2F_{5/2}, {}^2F_{5/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^2F_{7/2}, {}^2F_{7/2}$), no qual dois íons Yb^{3+} transferem energia simultaneamente para um íon Er^{3+} no estado fundamental, excitando-o ao nível ${}^4F_{7/2}$. Por este motivo, esta amostra não será tratada pelo modelo de Yokota e Tanimoto.

O decaimento da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é levemente não exponencial apresentando um tempo médio ligeiramente mais curto para as amostras mais dopadas. Este é um indicio de que há algum processo de relaxação cruzada que resulta na depopulação do nível ${}^4F_{9/2}$. Devido às pequenas variações nas curvas de decaimento, estas interações devem ser pouco eficientes. A Figura IV-9b mostra as curvas obtidas para as amostras 0,05Er e 6Er. O tempo médio obtido para esta transição foi de 255 μs para a amostra 0,05Er e 205 μs para a amostra 6Er. Para as amostras 2Er1Yb e 2Er8Yb estes tempos foram de 220 μs e 207 μs , respectivamente.

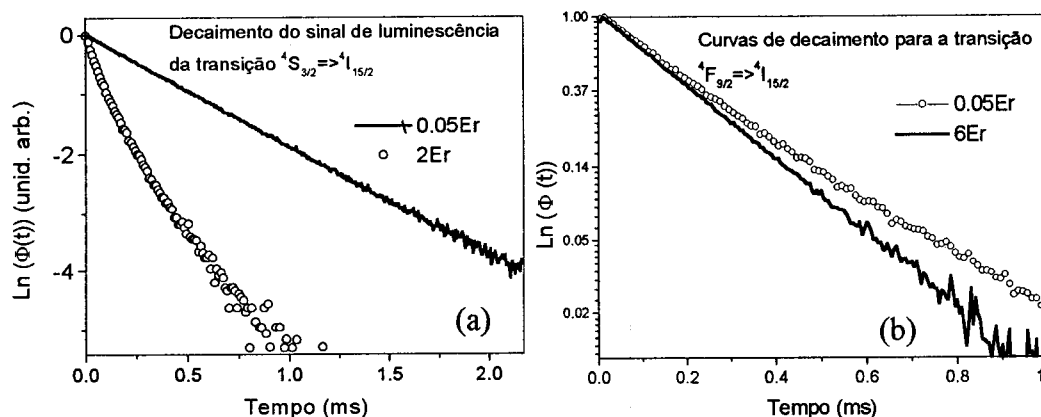


Figura IV-9. (a) Decaimento do sinal de fotoluminescência da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. (b) Decaimento do sinal de fotoluminescência da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Tabela IV-4. Tempo médio de decaimento para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} nas amostras XEr.

XEr (mol %)	0,05	0,2	0,5	2,0	4,0	6,0
τ_m	541 μs	494 μs	394 μs	123 μs	50 μs	26,4 μs

Tabela IV-5. Tempo médio de decaimento para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} nas amostras 2ErXYb.

2ErXYb (mol %)	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0
τ_m	166 μs	103 μs	78 μs	50 μs	80 μs

IV-4 Discussões

IV-4-a Cálculos de Judd-Ofelt

A Tabela IV-6 mostra uma comparação entre os tempos de vida dos níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ para o Er^{3+} nos cristais de YAG e YLF e nos vidros ZBLAN e fluorindogalato (VF). Podemos observar que a eficiência quântica do nível $^4I_{13/2}$ é próxima de 100% em todas as matrizes. No vidro fluorindogalato, o tempo de vida deste nível não varia na faixa de 300 K até 77 K, indicando a ausência de perdas por processos multifônon a estas temperaturas. Em cristais de YLF e YAG [1,4], têm sido observado que o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ aumenta até uma determinada concentração e em seguida decresce para concentrações mais altas. Isto tem sido atribuído à competição de dois efeitos: o armadilhamento radiativo de energia e a migração não radiativa de energia e posterior transferência a um defeito da rede. Além disso, uma relaxação cruzada do tipo RC3 também toma parte na dinâmica do nível $^4I_{13/2}$ conforme já demonstrado por Pollack e Chang [2].

Tabela IV-6. Comparação entre os parâmetros de intensidade Ω_λ e tempos de vida calculado (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) para os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} em diversas matrizes dopadas apenas com Er^{3+} .

	Ω_2 $\times 10^{-20} \text{cm}^2$	Ω_4 $\times 10^{-20} \text{cm}^2$	Ω_6 $\times 10^{-20} \text{cm}^2$	$\tau_{rad}^{4I_{13/2}}$ (ms)	$\tau_{exp}^{4I_{13/2}}$ (ms)	$\tau_{rad}^{4I_{11/2}}$ (ms)	$\tau_{exp}^{4I_{11/2}}$ (ms)	Ref.
YAG	0,40	0,65	0,6	5,7	10	6,6	0,1	[3]
YLF	1,48	0,92	1,00	11,4	12	8,3	3,8	[4]
ZBLAN	2,21	1,78	1,00	9,5	8,7	8,7	6,7	[5]
VF	1,9	1,6	0,9	10,0	10	8,85	7,5	[a]

[a] resultados obtidos neste trabalho

O tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ sofre grandes alterações dependendo da matriz onde está inserido, mas, em cada uma delas, se mantém constante em função da concentração de Er^{3+} . Os materiais com melhor eficiência quântica para este nível são os vidros ZBLAN e fluoroindogalato.

Os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ estão acoplados termicamente e o tempo de vida observado para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é um tempo de vida efetivo dado pela equação: [6]

$$\frac{1}{\tau_{rad}^{ef}} = \frac{\sum_j A(^4S_{3/2} \rightarrow j) + 3e^{-\Delta E/kT} \sum_j A(^2H_{11/2} \rightarrow j)}{1 + 3e^{-\Delta E/kT}} \quad (IV-3)$$

onde j são os níveis de energia abaixo do nível emissor e ΔE é a diferença de energia entre os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$. Para o vidro fluoroindogalato, $\Delta E \approx 621 \text{ cm}^{-1}$ e o tempo de vida radiativo efetivo assume o valor de $677 \mu\text{s}$. Este número está em razoável acordo com o valor de $600 \mu\text{s}$ obtido para o tempo de vida do nível $^4S_{3/2}$ na amostra $0,05Er$.

IV-4-b Fotoluminescência e Transferência de energia

IV-4-b-1 Excitação em $0,488 \mu\text{m}$ – emissões no visível

Para discutir os resultados de fotoluminescência apresentados, começaremos por analisar a região visível do espectro de emissão do Er^{3+} sob bombeio com laser de argônio em $0,488 \mu\text{m}$. Conforme vimos na Figura IV-8 existem processos de perda de energia para as emissões no visível ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) quando o mecanismo de bombeio dos níveis $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ e $^4F_{9/2}$ ocorre via decaimento multifônon a partir do nível $^4F_{7/2}$.

Os mecanismos de perda são as relaxações cruzadas RC# (#=4, 5, 6, 7 e 8) já mencionadas na seção anterior. Estudando o decaimento do sinal de luminescência a partir do nível $^4S_{3/2}$ através do modelo de Yokota e Tanimoto (veja capítulo II, equação II-34),

podemos obter a soma dos micro-parâmetros de transferência de energia para estes mecanismos. A expressão para o ajuste das curvas de decaimento é dada por:

$$\Phi(t) = \Phi(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \gamma t^{1/2} \left(\frac{1 + 10.87x + 15.5x^2}{1 + 8.743x} \right)^{3/4} \right], \quad (\text{IV-4})$$

onde $\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a (C_{D-A})^{1/2}$, N_a é a concentração de aceitadores e C_{D-A} é o parâmetro de interação doador-aceitador que caracteriza a relaxação cruzada. $x = DC_{D-A}^{-1/3} t^{2/3}$, onde D é a constante de difusão dada por $3,376 N_D C_{D-D}^{-1/3}$, N_D é a concentração de doadores e C_{D-D} é o parâmetro de interação doador-doador, que representa a migração de energia entre os íons Er^{3+} (${}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$). τ_0 é o tempo de vida intrínseco do nível emissor ($\tau_0 = 541 \mu\text{s}$ para o nível ${}^4\text{S}_{3/2}$)

As curvas experimentais e os ajustes estão representados na Figura IV-10 para as amostras XEr e 2ErXYb, respectivamente. Os parâmetros γ obtidos para os dois conjuntos de amostras encontram-se nas tabelas IV-7 e IV-8. Podemos observar na Tabela IV-7 que o parâmetro γ varia linearmente com a concentração de Er^{3+} .

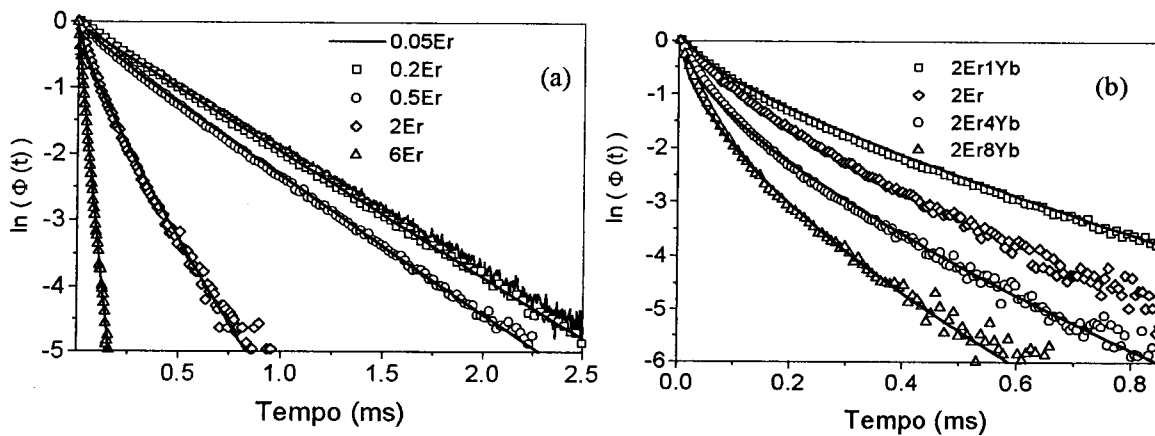


Figura IV-10. Curvas de decaimento do sinal de luminescência em 550 nm das amostras XEr (a) e 2ErXYb (b). As linhas cheias representam os ajustes obtidos com a equação IV-7. A curva de decaimento da amostra 2Er foi incluída na Figura IV-11b para ilustrar o efeito de supressão da migração provocado pelo íon Yb^{3+} .

Tabela IV-7. Parâmetro γ e constante de difusão (D) obtidos para as amostras XEr.

XEr	γ ($s^{-1/2}$)	D (10^{-12} cm^2/s)
0,05	0	0
0,2	3	0
0,5	13	0,6
2	65	4,9
4	97	19,5
6	120	44,0

Os valores obtidos para $C_{D-A}^{Er:Er}$ e $C_{D-D}^{Er:Er}$ se mantiveram dentro de uma dispersão de 20% em torno dos valores médios $2,28 \times 10^{-40}$ cm^6/s e $5,14 \times 10^{-40}$ cm^6/s , respectivamente. O parâmetro $C_{D-A}^{Er:Er}$ engloba os mecanismos RC# (#=4, 5, 6, 7, 8 e 9) mostrados na Figura IV-6.

A Tabela IV-8 mostra os parâmetros obtidos para as amostras do conjunto 2ErXYb. O parâmetro γ obtidos para estas amostras contém os mecanismos de interação Er:Er e Er:Yb. A fim de subtrair a interação Er:Er foi calculado o parâmetro γ^* a partir da diferença entre o parâmetro γ da amostra 2Er e aquele das amostras codopadas. O parâmetro γ^* também varia linearmente com a concentração de aceitadores (Yb^{3+}). O valor médio para o microparâmetro $C_{D-A}^{Er:Yb}$ da interação TE4 no sentido $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ (Figura I-5 do capítulo I), foi igual a $1,4 \times 10^{-40}$ cm^6/s .

Tabela IV-8. Parâmetro γ e constante de difusão (D) obtidos para as amostras 2ErXYb. O valor de γ^* é dado pela diferença entre o γ obtido através do ajuste das curvas para as amostras codopadas e aquele obtido do ajuste para as amostras XEr.

2ErXYb	γ ($s^{-1/2}$)	γ^* ($s^{-1/2}$)	D (10^{-12} cm^2/s)
1	75	15	≈ 0.7
2	115	50	≈ 0.7
4	140	75	≈ 0.7
8	190	125	≈ 0.7

Observando a última coluna da tabela IV-8, podemos verificar que a inserção do íon Yb^{3+} inibe a migração de energia na rede de doadores. Isto também pode ser notado,

observando que o decaimento da amostra 2Er1Yb é mais lento que da amostra 2Er (Figura IV-10b). O motivo deste efeito de redução da migração de energia é devido à uma quebra na rede de doadores (Er^{3+}) pela inserção do novo aceitador (Yb^{3+}) [7]. A Tabela IV-9 contém os valores microparâmetros obtidos.

Tabela IV-9. Parâmetros de transferência de energia obtidos pelo modelo de Yokota e Tanimoto.

	Mecanismos	micro-parâmetro
C_{D-A}^{Er-Er}	RC4, RC5, RC6, RC7, RC8, RC9	$2,28 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
C_{D-A}^{Er-Yb}	TE4	$1,40 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
C_{D-D}^{Er-Er}	Migração	$5,14 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$

O modelo de Yokota e Tanimoto forneceu um valor médio para os microparâmetros de transferência de energia referentes às RC# (#=4, 5, 6, 7, 8 e 9) sem discriminar cada canal em particular. O modelo de Dexter, por outro lado, possibilita a obtenção dos microparâmetros individuais, desde que sejam conhecidas as seções de choque de emissão e absorção necessárias ao cálculo.

Utilizando a relação de Fuchtbauer-Lundenburg, os tempos de vida e razões de ramificação obtidos por Judd-Ofelt e os espectros de emissão para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, observadas na Figura IV-6, foram calculadas suas respectivas seções de choque de emissão. A Figura IV-11 mostra um espectro de seção de choque de absorção do Er^{3+} superposto às seções de choque de emissão acima mencionadas. Podemos observar claramente que os processos de transferência de energia não são ressonantes nestes casos.

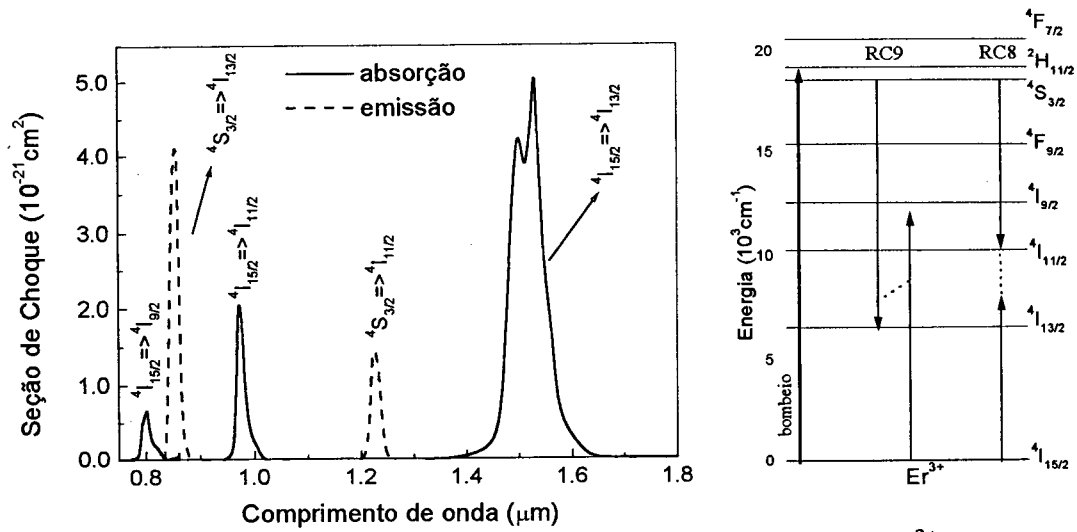


Figura IV-11. Espectro de seção de choque de absorção do Er^{3+} juntamente com as seções de choque de emissão obtidas para as transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Ao lado temos o diagrama de níveis de energia do Er^{3+} indicando os processos de transferência de energia em estudo.

Foram calculados os micro-parâmetros para transferência de energia não ressonante, utilizando a equação II-21 (ver capítulo II). Os micro-parâmetros de transferência de energia não ressonante com o envolvimento de 0, 1..., N-1 e N fônons foram calculados e somados para fornecer o valor final. As Figuras IV-12 e IV-13 mostram as superposições espectrais obtidas com o deslocamento da curva de emissão do doador por um determinado número de fônons especificado em cada caso na legenda das figuras. Os micro-parâmetros para transferência de energia RC8 e RC9 estão listados na Tabela IV-10, juntamente com o número máximo de fônons envolvidos em cada caso.

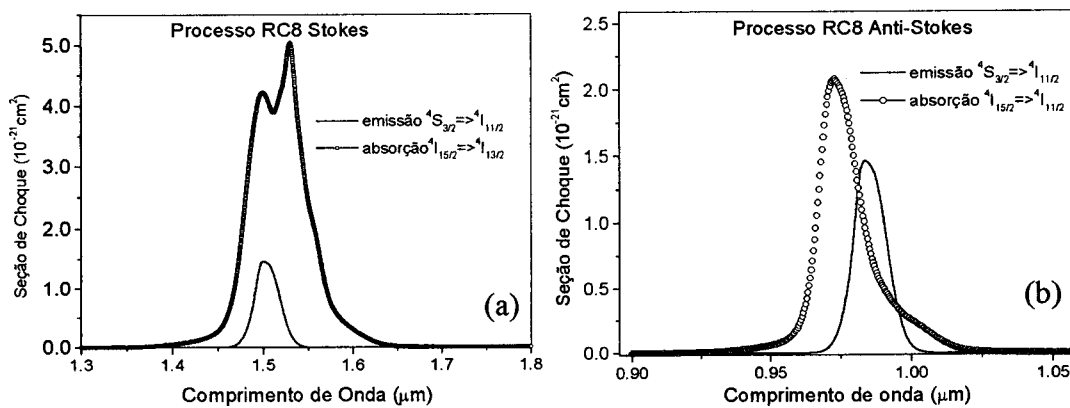


Figura IV-12. superposição espectral para os processos de transferência de energia (a) $\text{RC8}_{\text{Stokes}}$. A banda de emissão $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ foi deslocada de 2 fônons. (b) $\text{RC8}_{\text{Anti-Stokes}}$. A banda de emissão $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ foi deslocada de 4 fônons.

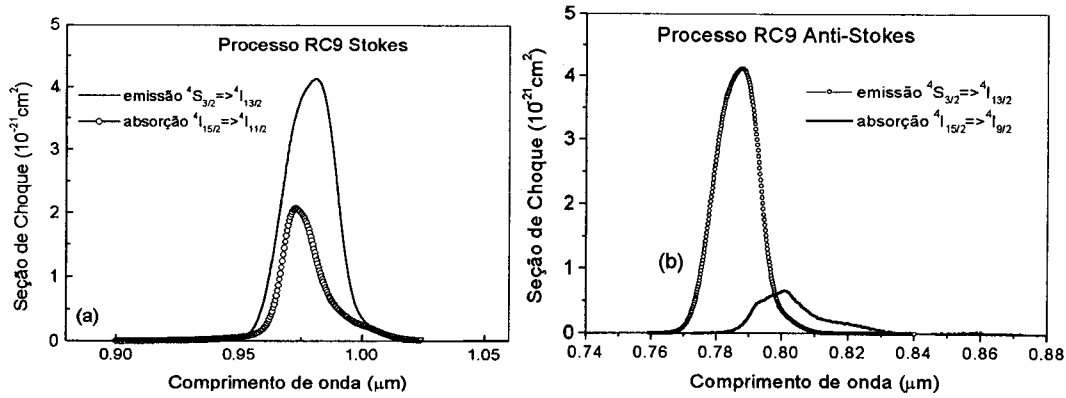


Figura IV-15. superposição espectral para os processos de transferência de energia (a) RC8_{Stokes} e (b) RC8_{Anti-Stokes}. A banda de emissão do doador foi deslocada de 3 fônons em ambos os casos.

A soma dos processos RC8 e RC9 é igual a $1,5 \times 10^{-42} \text{ cm}^6/\text{s}$, ou seja, duas ordens de grandeza abaixo do valor obtido através do modelo de Yokota e Tanimoto. Consequentemente, os mecanismos de *quenching* para as emissões no visível acontecem a partir do nível $^2\text{H}_{11/2}$ [8].

Tabela IV-10. Parâmetros de transferência de energia para os processos RC8 e RC9 obtidos pelo modelo de Dexter.

	Número de fônons envolvidos	micro-parâmetro
RC8 _{Stokes}	2	$2,3 \times 10^{-43} \text{ cm}^6/\text{s}$
RC8 _{Anti-Stokes}	4	$2,7 \times 10^{-48} \text{ cm}^6/\text{s}$
RC9 _{Stokes}	3	$7,4 \times 10^{-43} \text{ cm}^6/\text{s}$
RC9 _{Anti-Stokes}	3	$5,1 \times 10^{-43} \text{ cm}^6/\text{s}$

A razão entre as intensidades das transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (0,550 μm) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (0,660 μm) decresce com a concentração de Er^{3+} nas amostras XEr (Figura IV-14a), ou seja, a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ perde intensidade mais rapidamente do que a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Na ausência de transferência de energia entre os íons Er^{3+} , a excitação do nível $^4\text{F}_{9/2}$ no experimento de fotoluminescência ocorre via decaimento multifônon a partir do nível $^4\text{S}_{3/2}$. Com o aumento da concentração, os processos de relaxação cruzada RC4 e RC6 são ativados. Dentre estes processos, a relaxação cruzada RC5 depopula o nível $^4\text{S}_{3/2}$ e excita o nível $^4\text{F}_{9/2}$ [9].

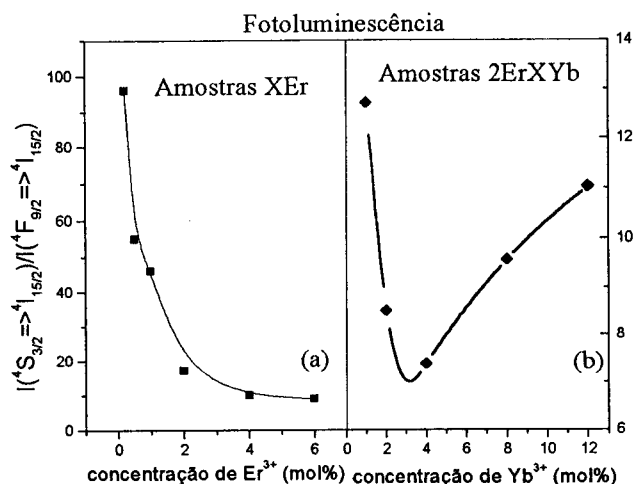


Figura IV-14. Razão entre as intensidades das emissões $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ em função da concentração de dopantes para as amostras (a) XEr e (b) 2ErXYb, no experimento de fotoluminescência.

Na Figura IV-14b vemos que o aumento da concentração de Yb^{3+} provoca uma recuperação da razão de intensidades, provavelmente devido ao processo de transferência de energia TE4₃ entre dois íons Yb^{3+} e um Er^{3+} .

IV-4-b-2 Excitação em 0,98 μm - Emissões no infravermelho e upconversion

Para estudar as emissões do Er^{3+} no infravermelho iremos primeiramente calcular os parâmetros para a migração de energia entre os íons de Er^{3+} ($4I_{11/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$, $4I_{15/2}$) e Yb^{3+} ($2F_{5/2}$, $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$, $2F_{7/2}$) e as transferências de energia TE1 ($2F_{5/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$, $2F_{7/2}$) e TE2 ($4I_{11/2}$, $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$, $4I_{15/2}$) (Figura I-5 do capítulo I) através do modelo de Dexter. As Figuras IV-15 e IV-16 mostram as seções de choque de emissão e absorção para os processos de transferência de energia $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$, $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, $Er^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ e $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. A superposição entre os dois espectros é satisfatória em ambos os sentidos de transferência e os resultados obtidos para os micro-parâmetros de transferência de energia estão listados na Tabela IV-11.

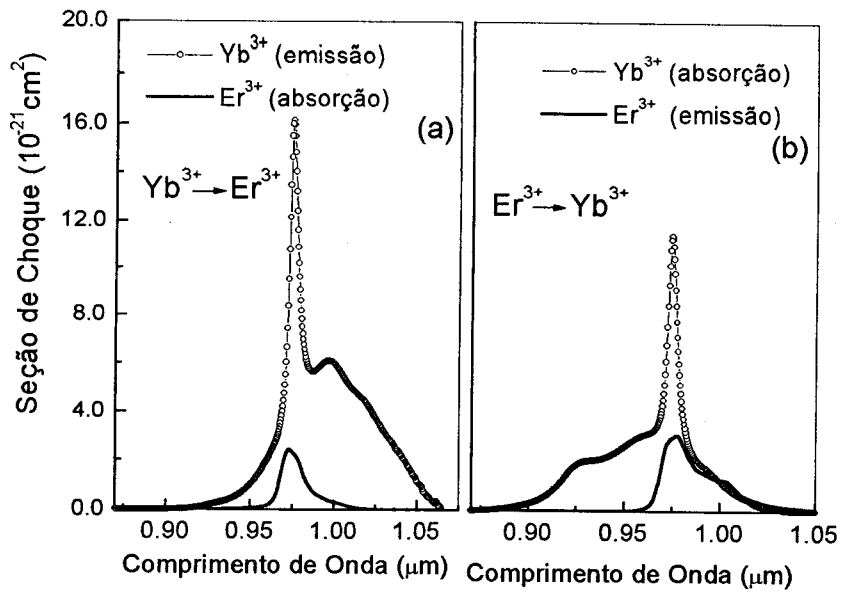


Figura IV-15. Superposição espectral entre as seções de choque de emissão e absorção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nos casos de transferência de energia (a) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e (b) $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

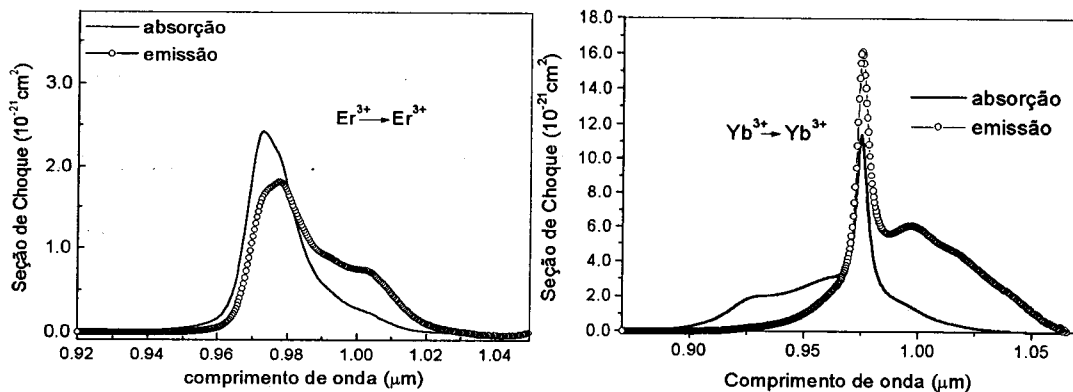


Figura IV-16. Seções de choque de emissão e absorção para as transições eletrônicas (a) ${}^4I_{11/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e (b) ${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+}

Tabela IV-11. Parâmetros de transferência de energia para o processo migração de energia entre os íons Er^{3+} e transferência entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} obtidos pelo modelo de Dexter.

	Mecanismo	Parâmetro
$C_{D-D}^{Er-Er} ({}^4I_{11/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{15/2})$	migração	$2,9 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-D}^{Yb-Yb} ({}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$	migração	$68,4 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-A}^{Yb-Er} ({}^2F_{5/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2})$	TE1	$18,0 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-A}^{Er-Yb} ({}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^4I_{15/2})$	TE2	$9,4 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$

Podemos notar que os cálculos apresentados na Tabela IV-11, não são suficientes para explicar os resultados experimentais, pois a constante de transferência de energia é maior no sentido $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ contrariando a evidência experimental que mostra uma redução no sinal da luminescência do Er^{3+} em 2,8 μm nas amostras codopadas.

Segundo Dexter[10], para que a transferência de energia ressonante seja apreciável é preciso que seja satisfeita a relação:

$$P_{D-A} \tau_D > 1, \quad (\text{IV-8})$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência de transferência de energia e

$$P_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6}, \text{ onde } R = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3} \text{ e } N \text{ é a densidade de dopantes. O tempo de vida dos}$$

níveis $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} e $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} são respectivamente 7,25 ms e 1,3 ms. A tabela IV-12 contém, nas últimas colunas, os valores de $P_{D-A} \tau_D$ para os casos de transferência $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Destes resultados, podemos notar que, no caso de transferência de energia ressonante, o tempo de vida dos níveis envolvidos na transferência de energia pode determinar qual íon se comporta como doador.

Tabela IV-12. Distâncias interiônicas médias, taxas de transferência de energia, e o produto da taxa de transferência pelo tempo de vida do íon doador para os vidros fluoreto.

$\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (mol%)	R (Å)	$P_{\text{Yb-Er}}$ (s^{-1})	$P_{\text{Er-Yb}}$ (s^{-1})	$P_{\text{Yb-Er}} \tau_{\text{Yb}}$	$P_{\text{Er-Yb}} \tau_{\text{Er}}$
2:1	7.2	9040	6747	11,75	48,91
2:2	6.5	16532	12464	21,50	90,36
2:4	5.7	37030	27408	48,14	198,71
2:8	4.8	102549	76856	133,31	557,21
2:12	4.3	200906	148702	261,18	1078,10

Embora no infravermelho, a transferência efetiva de energia se dê no sentido $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, o sinal de *upconversion* é favorecido pelo íon Yb^{3+} devido aos processos TE3 e TE4. Com relação às amostras XEr, os mecanismos de *upconversion* são RC1 e RC2. Para calcular os micro-parâmetros relativos aos processos RC1 e TE4 é necessária a seção

de choque de absorção ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, a qual não é conhecida. Iremos então calcular os micro-parrâmetros para os processos RC2 e TE3.

Para calcular a relaxação cruzada RC2, é necessário o conhecimento da seção de choque de absorção da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$. Utilizando o espectro de emissão da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, podemos calcular a seção de choque de emissão desta transição (equação II-28, do capítulo II). A partir da seção de choque de absorção, é possível obter a seção de choque de emissão através do método da reciprocidade (equação II-26, do capítulo II).

As Figuras IV-17a e IV-17b mostram a superposição espectral utilizada para o cálculo da relaxação cruzada RC2 nos casos de *upconversion* (${}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}, {}^4I_{15/2}$) e *downconversion* (${}^4F_{9/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$). A transferência de energia TE3 também pode ser obtida para *upconversion* (${}^2F_{5/2}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}, {}^2F_{7/2}$) e *downconversion* (${}^4F_{9/2}, {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^4I_{13/2}$) (Figuras IV-18a e IV-18b).

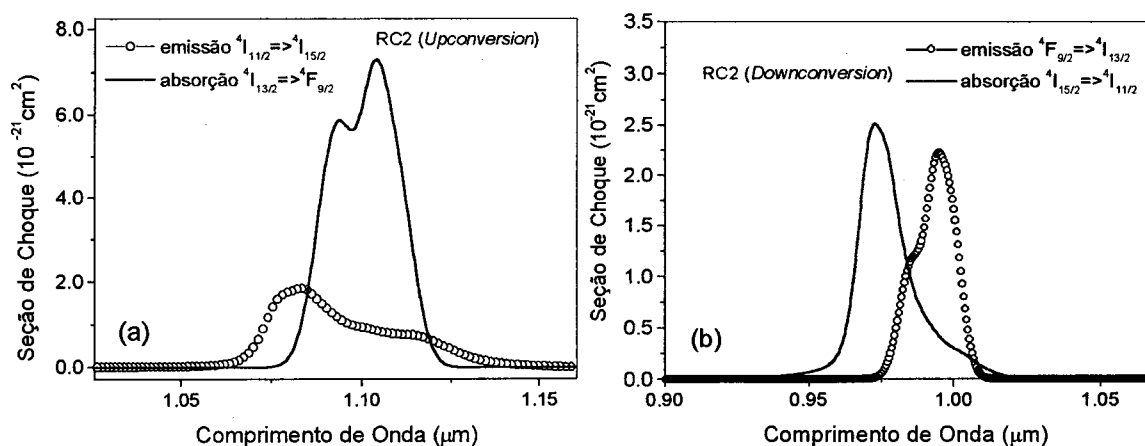


Figura IV-17. Curvas de emissão do doador e absorção do aceitador para os processos de transferência de energia (a) RC2 (*upconversion*), a curva de emissão foi deslocada de 2 fônons. (b) RC2 (*downconversion*), a curva de emissão foi deslocada de 3 fônons.

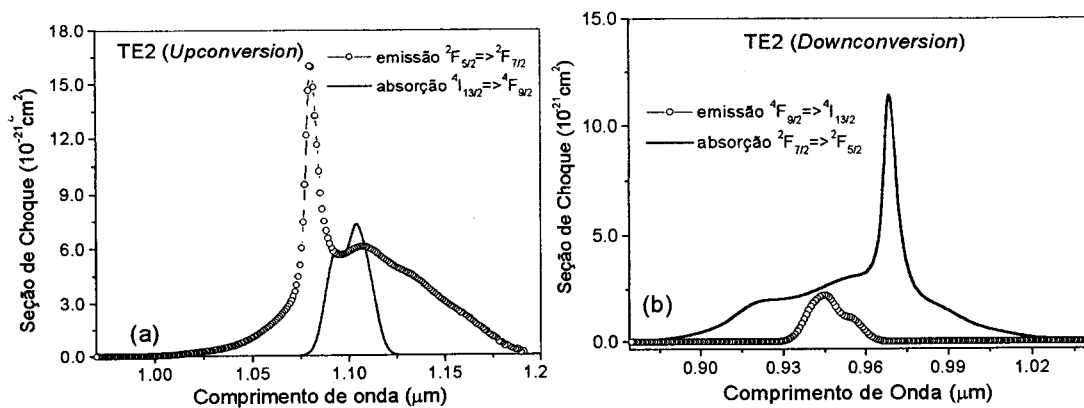


Figura IV-18 Curvas de emissão do doador e absorção do aceitador para os processos de transferência de energia (a) TE3 (*upconversion*), a curva de emissão foi deslocada de 3 fônons. (b) TE3 (*downconversion*), a curva de emissão foi deslocada de 4 fônons.

Tabela IV-13. Parâmetros de transferência de energia para os processos RC8 e TE2 nas condições de *upconversion* (upc) e *downconversion* (dwc) obtidos pelo modelo de Dexter.

	n° de fônons	processo	Parâmetro
$C_{D-A}^{Er-Er} (^4I_{11/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^4I_{15/2})$	2 (Stokes)	RC2 (upc)	$3,3 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-A}^{Er-Er} (^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2})$	3 (Anti-Stokes)	RC2 (dwc)	$2,3 \times 10^{-44} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-A}^{Yb-Er} (^2F_{5/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}, ^2F_{7/2})$	3 Stokes	TE3 (upc)	$4,8 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-A}^{Er-Yb} (^4F_{9/2}, ^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}, ^4I_{13/2})$	4 (Anti-Stokes)	TE3 (dwc)	$2,1 \times 10^{-43} \text{ cm}^6/\text{s}$

Como estes são processos não ressonantes, foi utilizado o mesmo procedimento descrito anteriormente no cálculo dos microparâmetros para os processos RC8 e RC9. A Tabela IV-13 contém os parâmetros para relaxação cruzada e transferência de energia obtidos em cada caso, bem como o número máximo de fônons envolvidos.

De acordo com o exposto podemos resumir o comportamento das emissões do Er^{3+} sob bombeio em 0,98 μm da seguinte maneira: Nas amostras XEr, as emissões no infravermelho são praticamente insensíveis à concentração de Er^{3+} (ao menos até 6 mol%). Isto é um indício de que, a níveis baixos de excitação, os processos RC1 e RC2 (no sentido de *upconversion*) não causam perda de excitação apreciável nos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$. Por outro lado, as populações dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ dependem fundamentalmente destes processos.

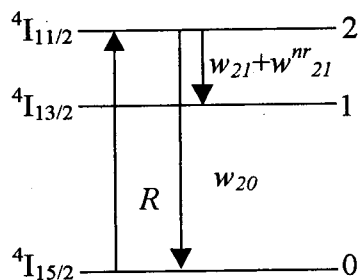
Nas amostras 2ErXYb, o principal canal de perda para o nível ${}^4I_{11/2}$ é a transferência de energia TE2 (${}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^4I_{15/2}$). Este resultado exclui as amostras codopadas como candidatas a meio ativo para laser de Er^{3+} em 2,8 μm . A presença do íon Yb^{3+} causa redução na população e no tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$, devido ao processo TE3, o qual é dez vezes maior que o processo RC2 (ver Tabela IV-13).

Os micro-parâmetros de transferência de energia para os processos TE3 e RC2 no sentido de *downconversion* são da ordem de 10^{-43} cm^6/s e confirmam a verificação experimental de que o tempo de vida do nível ${}^4F_{9/2}$ sofre pouca influência da concentração de dopantes (tanto Er^{3+} quanto Yb^{3+}).

IV-4-C Tratamento de Equações de Taxa e cálculo do perfil de ganho

O laser de Er^{3+} em 2,8 μm é classificado como um sistema laser de quatro níveis e as equações de taxa para as populações dos níveis laser superior e inferior são dadas por

[11]:



$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -Rn_0 + w_{20}n_2 + w_{10}n_1 \\ \frac{dn_1}{dt} &= -w_{10}n_1 + w_{21}n_2 + w_{21}^{nr}n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= Rn_0 - w_{21}n_2 - w_{20}n_2 - w_{21}^{nr}n_2 \\ n_0 + n_1 + n_2 &= N_{Er} \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

Figura IV-19. Esquema de níveis de energia do Er^{3+} e suas equações de taxa associadas.

onde os índices 0, 1 e 2 representam os níveis ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ respectivamente. w_{ij} são as taxas de transição entre os níveis i e j . w_{21}^{nr} indica a probabilidade de decaimento não radiativo entre os níveis 1 e 2. N_{Er} é a concentração de Er^{3+} . A condição para inversão de população é $f_2n_2 \geq f_1n_1$, onde f_1 e f_2 são os fatores de Boltzman para a população do

multiplete Stark do nível ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$, respectivamente, envolvido na emissão laser. Utilizando esta condição nas equações (IV-6) em situação de estado estacionário, obtemos a relação: $w_{21} + w_{21}^{nr} \leq w_{10} \frac{f_2}{f_1}$. Sendo $w_{21} + w_{21}^{nr} = \beta_{21} \tau_2$ e $w_{10} = \tau_1$, onde β_{21} é a razão de ramificação para a transição $2 \rightarrow 1$ e τ_1 é o tempo de vida do nível i . Podemos então obter uma condição para que o sistema apresente emissão laser CW (Continuous Wave):

$$\beta_{21} \tau_2 \leq \tau_1 \frac{f_2}{f_1}. \quad (\text{IV-7})$$

Portanto, a relação entre os tempos de vida τ_2 e τ_1 é fundamental para caracterizar a emissão laser neste sistema. A condição IV-7 nos diz que se $\frac{f_1}{f_2} \frac{\tau_2}{\tau_1} \beta_{21} \geq 1$ a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ é auto-terminada. Usando esta condição nos materiais listados na Tabela IV-6, obtemos os valores 0,84; 15,0 para os cristais de YLF e YAG respectivamente. Os vidros não apresentam posições bem definidas para os multipletos Stark de seus níveis de energia, considerando que $f_1 / f_2 = 1$ (situação hipotética), obtemos os valores de $\sim 0,38$ e $\sim 0,4$ para os vidro ZBLAN e Fluoroindogallato respectivamente. Logo, dentre os materiais especificados, o Er:YAG é o único a apresentar auto-terminação da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Apesar disso, esta transição laser é observada devido aos processos de upconversion que depopulam o nível laser inferior.

As equações IV-6 foram resolvidas com o objetivo de obter as populações de estado estacionário dos níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para calcular o perfil de ganho óptico $G(\lambda)$ da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, utilizando a expressão:

$$G(\lambda) = \sigma_e n_{4I_{11/2}} - \sigma_a n_{4I_{13/2}} \quad (\text{IV-8})$$

As taxas de transição w_{ij} foram obtidas pela teoria de Judd-Ofelt (Tabela IV-3). O nível 1 não apresenta decaimento multifônon (seu tempo de vida não varia com a

temperatura). A taxa de decaimento multifônon do nível 2 (w_{21}^{nr}) é dada pela diferença entre os inversos dos tempos de vida radiativo e experimental para este nível de energia. Estes números estão listados na Tabela IV-14. Com as equações IV-6 foi possível simular o decaimento do sinal de luminescência do nível ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . O resultado experimental e o ajuste para a amostra 2Er estão representados na Figura IV-20.

Tabela IV-14. Parâmetros utilizados para resolver as equações de taxa do íon Er^{3+} em matrizes de vidro fluoroindogalato.

$w_{10} (\text{s}^{-1})$	$w_{21} + w_{21}^{nr} (\text{s}^{-1})$	$w_{20} (\text{s}^{-1})$
100	48	90

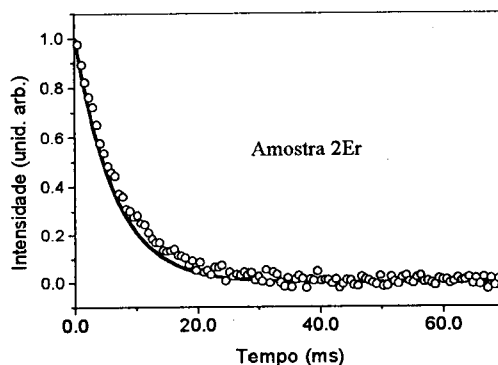


Figura IV-20. Simulação da curva de decaimento do sinal de luminescência do nível ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} utilizando as equações IV-10 e os parâmetros da Tabela IV-14.

As seções de choque de emissão e absorção estão representadas na Figura IV-21a. Estas curvas foram obtidas utilizando o espectro de emissão e a equação de Fuchtbauer-Lundenburg (para a seção de choque de emissão) e o método da reciprocidade (para a seção de choque de absorção). A Figura IV-21b mostra o perfil de ganho óptico para a amostra 2Er submetida a diferentes densidades de potência de excitação. O comprimento de onda de ganho máximo é constante em todas as curvas e igual a $2,79 \mu\text{m}$ (este valor é constante para todas as amostras).

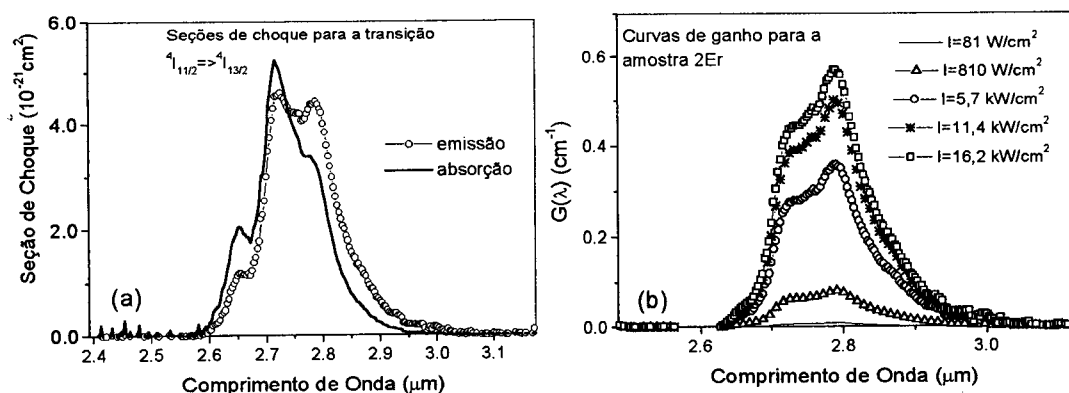


Figura IV-21. (a) Seções de choque de emissão e absorção para a transição eletrônica ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em vidro fluorindogalato. (b) Curvas do perfil de ganho óptico para a amostra 2Er.

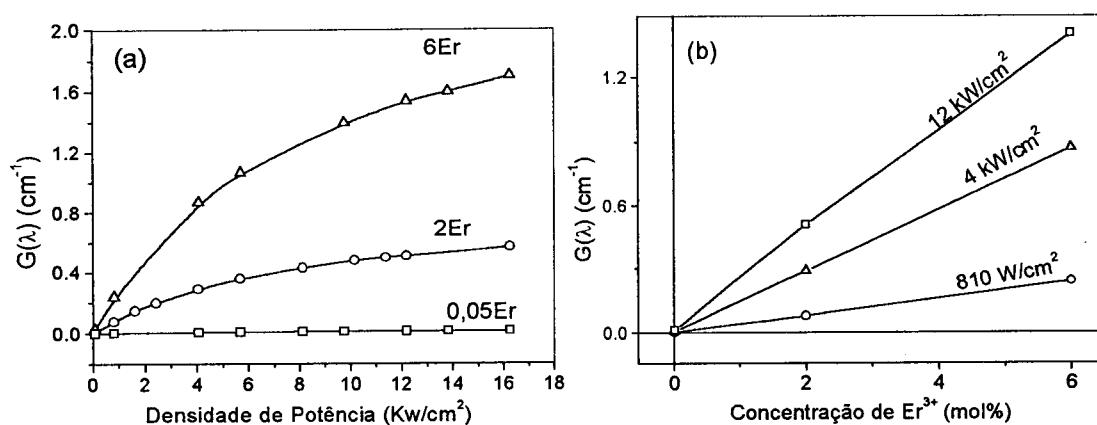


Figura IV-22. (a) Valor máximo do ganho óptico em função da densidade de potência de excitação para as amostras 0,05Er, 2Er e 6Er. (b) Valor máximo do ganho óptico em função da concentração de Er^{3+} para diferentes densidades de excitação.

O valor de $G(\lambda)$ em função da potência incidente para as amostras 0,05Er, 2Er e 6Er está representado na Figura IV-22a. Pode-se observar que para altas potências de excitação $G(\lambda)$ tende a um valor limite devido à saturação da absorção. A Figura IV-22b contém um gráfico de $G(\lambda)$ em função da concentração de Er^{3+} para três diferentes densidades de potência de bombeio. Neste caso, não é observada uma concentração ótima para cada potência utilizada, mas sim, um crescimento linear do ganho com a concentração.

IV-5 CONCLUSÕES

Foram caracterizadas amostras de vidro fluoroindogalato dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} . Verificou-se que os mecanismos de relaxação cruzada responsáveis pelo *quenching* das emissões no visível sob bombeio na banda de absorção ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ são aqueles que partem do nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ (RC4, RC5 e RC6 na Figura IV-6). Estes processos de transferência $\text{Er} \rightarrow \text{Er}$ ocorre via mecanismo de dipolo-dipolo

As amostras codopadas com Yb^{3+} foram excluídas como candidatas a meio ativo para laser de Er^{3+} no infravermelho devido à alta transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (TE2).

A transição laser ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} não é auto-terminada nos vidros fluoroindogalatos sendo obtido coeficiente de ganho óptico positivo para a transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ sob qualquer potência de excitação.

O valor do ganho óptico atinge um limite para altas potências, o qual varia com a concentração de Er^{3+} nas amostras. Neste regime de potências, no entanto, podem ser efetivos os processos de *upconversion* não considerados nas equações de taxa. Não foi observada uma concentração de ganho ótimo dependente da potência de excitação. Este é um efeito da linearidade das equações de taxa utilizadas e do fato de o sistema laser ser de quatro níveis. Num sistema deste tipo a reabsorção da luz emitida é fraca devido a baixa população do nível laser inferior.

REFERÊNCIAS

- [1] W. Q. Shi, M. Bass and M. Birnbaum, *J. Opt. Soc. Am.*, **B7**, 1456 (1990).
- [2] S. A. Pollack e D. B. Chang, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2885 (1988).
- [3] Q. W. Wang, S. Y. Zhang, Y. Q. Jia, *J. Alloys and Compounds*, **202**, 1 (1993).
- [4] S. Hubert, D. Meichenin, B. W. Zow, F. Auzel, *J. Lumin.*, **50**, 7 (1991)
- [5] L. Wetenkamp, G. F. West, H. Tobben, *J. Non-Cryst. Sol.*, **140**, 35 (1992).
- [6] P. V. dos Santos, M. T. de Araújo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. Sombra, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 578 (1998).
- [7] M. J. Weber, *Phys. Rev.* **B4**, 2932 (1971).
- [8] M. J. V. Bell, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, *J. Appl. Phys.*, **87**, 8264 (2000).
- [9] M. Takahashi, M. Shojiya, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, N. Peyghambarian, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2940 (1997).
- [10] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [11] Amnon Yariv em *Optical Electronics*, Saunders College Publishing 1991 (Orlando, EEUU)

CAPÍTULO V – ESPECTROSCOPIA DOS SISTEMAS Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (VIDRO ALUMINATO)

V-1 INTRODUÇÃO

Os vidros óxidos a base de aluminato de cálcio são conhecidos desde 1909 [1] e as propriedades refratárias, a durabilidade química e a transmissão no infravermelho destes vidros, vêm sendo estudadas a mais de 40 anos [2,3]. Apesar de ser conhecido de longa data, o interesse nos vidros aluminato cresceu nas décadas de 80 e 90 com os estudos sobre a expansão de sua região de formação vítrea através da adição de pequenas quantidades de sílica ou óxido de bário na composição base [4,5,6,7,8,9]. Além disso, estes vidros apresentam uma janela de transparência desde 0,2 μm até 6,0 μm e energia de fônons da ordem de 800 cm^{-1} , a qual é menor que dos vidros silicatos [10]. A combinação destas propriedades faz com que tais vidros apresentem alto potencial de aplicação como meio ativo em dispositivos laser.

Neste capítulo, são estudados vidros óxidos a base de aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica, dopados com os íons terras-raras Er^{3+} e Yb^{3+} . No decorrer do trabalho, estes vidros serão denominados pelo acrônimo LSCA (do inglês, *Low Silica content Calcium Aluminate*).

Recentemente foi observada a emissão do Er^{3+} em torno de 2,8 μm nos vidros LSCA [11]. Foi também verificado que a codopagem com Yb^{3+} aumenta a intensidade da emissão do Er^{3+} no infravermelho [12]. Estes resultados são pioneiros na observação desta emissão do Er^{3+} em vidros óxidos. Outros estudos relatando as propriedades térmicas e mecânicas dos vidros LSCA [13,14,15] e suas propriedades ópticas quando dopados com Nd^{3+} têm sido publicados recentemente demonstrando o crescente interesse nestes materiais [16,17,18,19].

Devido à relação entre os tempos de vida dos níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$, a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ é auto-terminada no vidro LSCA, a menos que as relações entre as populações de Boltzman dos multipletos Stark inicial e final da transição seja da ordem de 10^{-2} . Esta é a mesma situação verificada para o Er^{3+} em cristal de YAG. Nestes casos, a obtenção de emissão laser só é possível via mecanismos de *upconversion* que retiram excitação do nível laser inferior favorecendo a inversão de população [20,21,22]. Estes mecanismos de *upconversion* estão representados por RC1, RC2 e RC3 na Figura V-1.

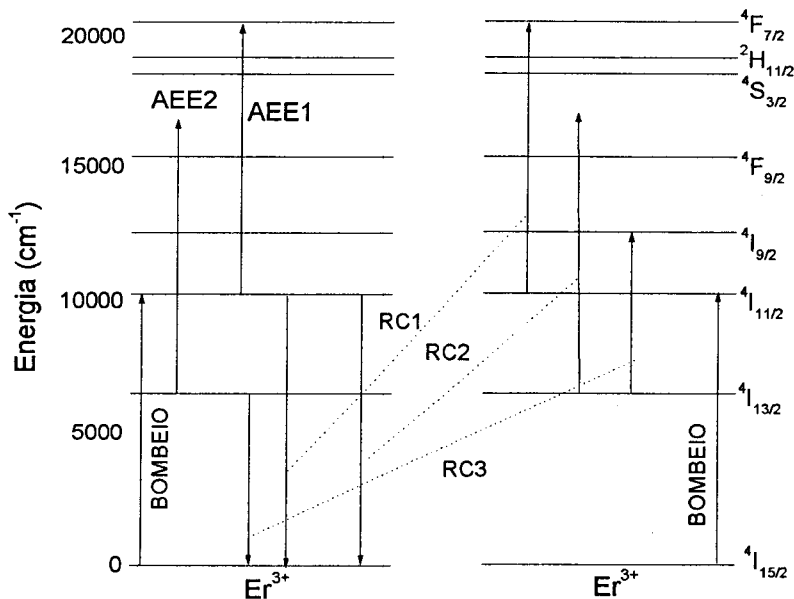


Figura V-1 Níveis de energia dos íons Er^{3+} sob bombeio na banda de absorção ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Neste trabalho, usaremos a codopagem com o íon Yb^{3+} a fim de minimizar o efeito de auto-terminação através da transferência de energia $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ (TE1) que eleva o tempo de vida do nível ${}^4I_{11/2}$ (Figura V-2). O processo TE2 indica a transferência de energia $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ (${}^4I_{15/2}, {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}, {}^4I_{11/2}$). Outros mecanismos de transferência de energia que levam à conversão ascendente de energia no íon Er^{3+} , estão representados por TE3 e TE4 na Figura V-2. Estes mecanismos certamente têm influência na emissão laser

em 2,8 μm , haja vista que TE3 depopula o nível laser inferior enquanto que TE4 depopula o nível laser superior.

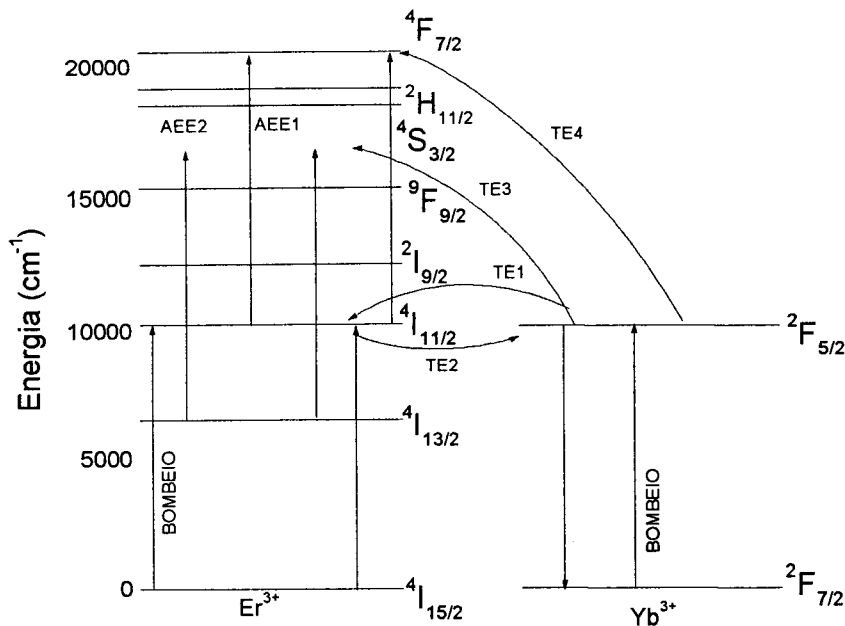


Figura V-2 Níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} mostrando as interações que podem ocorrer entre os dois íons.

V- 2 DETALHES EXPERIMENTAIS

Foram utilizados dois conjuntos de vidros LSCA com as seguintes composições em porcentagem de peso $(41,5-x)\%$ Al_2O_3 , 47,4% CaO , 7% SiO_2 , 4,1% MgO , $x\text{Er}_2\text{O}_3$ com $x = 0,5; 1,0; 2,0$. Este conjunto de amostras é chamado de XEr. O segundo conjunto com a composição $(41,5-2-x)\%$ Al_2O_3 , 47,4% CaO , 7% SiO_2 , 4,1% MgO , $x\text{Er}_2\text{O}_3$, 2% Yb_2O_3 com $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e 4,0 é chamado de XEr2Yb. A Tabela V-1 contém a densidade de íons nos dois conjuntos de amostras. Estes números são importantes no momento de comparar amostras produzidas em porcentagem de peso com outras obtidas utilizando porcentagem molar. O índice de refração destas amostras para a linha D do sódio ($\lambda=588,32$ nm) é de 1,655 e foi medido num refratômetro Abbe.

Tabela V-1. Concentrações de dopantes em número de íons por cm^{3+} das amostras de vidro LSCA dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} .

XEr	X (peso%)	N_{Er} (íons/ cm^3)	N_{Yb} (íons/ cm^3)
	0,5	$0,5 \times 10^{20}$	
	1,0	$1,1 \times 10^{20}$	
	2,0	$2,3 \times 10^{20}$	
XEr2Yb	0,5	$0,5 \times 10^{20}$	$2,3 \times 10^{20}$
	1,0	$1,1 \times 10^{20}$	$2,3 \times 10^{20}$
	2,0	$2,3 \times 10^{20}$	$2,3 \times 10^{20}$
	3,0	$3,4 \times 10^{20}$	$2,3 \times 10^{20}$
	4,0	$4,6 \times 10^{20}$	$2,3 \times 10^{20}$

Foram realizados experimentos de absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida de fotoluminescência. Os arranjos experimentais são convencionais e estão descritos no Apêndice A. Como fontes de excitação foram utilizados lasers de diodo em $0,98\mu\text{m}$, de corante em $0,52\mu\text{m}$ e de argônio em $0,488\mu\text{m}$.

V-3 Resultados

V-3-a Cálculos de Judd-Ofelt

A Figura V-3, mostra um espectro de absorção do Er^{3+} em matriz de vidro LSCA. São observadas 12 transições eletrônicas, as quais estão relacionadas na Tabela V-2 juntamente com as forças de oscilador experimentais e calculadas pela teoria de Judd-Ofelt e o erro quadrático médio entre estas quantidades. Os parâmetros de intensidade para as transições eletrônicas $f-f$ do Er^{3+} obtidos foram: $\Omega_2=4,2 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, $\Omega_4=1,1 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ e $\Omega_6=0,4 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$.

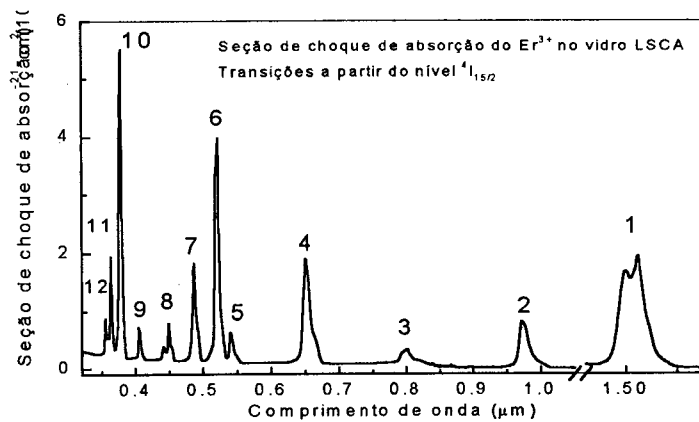


Figura V-3. Espectro de absorção da amostra de $2Er^{3+}$ em vidro LSCA.

Tabela V-2. Dados obtidos do espectro de absorção da amostra 2Er. λ_a e σ_a são os comprimentos de onda e as seções de choque de absorção no valor do pico. F_{exp} e F_{de} são as forças de oscilador experimental e calculada, o erro entre estas duas quantidade é dado por: $rms_{erro}=6,7\%$

	2Er	$\lambda_a(\mu m)$	$\sigma_a(10^{-21} cm^2)$	$F_{exp} (10^{-6} s^{-1})$	$F_{de}(10^{-6} s^{-1})$
1	$^4I_{13/2}$	1,520	1,7	0,32	-
2	$^4I_{11/2}$	0,974	0,8	0,24	0,28
3	$^4I_{9/2}$	0,800	0,3	0,15	0,23
4	$^4F_{9/2}$	0,651	1,9	1,00	1,26
5	$^4S_{3/2}$	0,540	0,6	0,20	1,16
6	$^2H_{11/2}$	0,522	4,0	6,22	6,90
7	$^4F_{7/2}$	0,486	1,8	0,81	0,86
8	$^4F_{5/2}+^4F_{3/2}$	0,449	0,8	0,32	0,31
9	$^2H_{9/2}$	0,405	0,7	0,37	0,28
10	$^4G_{11/2}$	0,378	5,5	12,48	12,10
11+12	$^4G_{9/2}+^2G_{7/2}$	0,363	2,6	1,64	1,23

Tabela V-3. Parâmetros espectroscópicos obtidos para as bandas de emissão do Er^{3+} . λ_{emi} é o comprimento de onda médio da emissão, $A_{rad} = A_{de} + A_{dm}$, τ_r é o tempo de vida radiativo e β é a razão de ramificação.

	$\lambda_{emi} (nm)$	$A_{rad}(s^{-1})$	τ_r	β
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1539	91,4	10,94 ms	1,00
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2722	22,0	10,79 ms	0,24
$^4I_{15/2}$	983	70,7		0,76
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	4192	7,0	1,13 ms	0,01
$^4I_{11/2}$	2110	33,3		0,04
$^4I_{13/2}$	8412	44,9		0,05
$^4I_{15/2}$	671	800		0,9
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3336	0,2	1,76 ms	≈ 0
$^4I_{9/2}$	1826	27,0		0,05
$^4I_{11/2}$	1277	12,7		0,02
$^4I_{13/2}$	869	151,5		0,27
$^4I_{15/2}$	555	378,0		0,66
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	12500	0,0	159,5 μs	≈ 0
$^4F_{9/2}$	2570	23,9		0,00
$^4I_{9/2}$	1593	86,1		0,01
$^4I_{11/2}$	1159	174,8		0,03
$^4I_{13/2}$	813	170,3		0,03
$^4I_{15/2}$	532	5812,2		0,93

Os parâmetros espectroscópicos de taxa de transição radiativa, tempo de vida radiativo e razão de ramificação, obtidos a partir da teoria de Judd-Ofelt para as bandas de emissão do Er^{3+} estão contidos na Tabela V-3.

V-3-b Fotoluminescência

A Figura V-4 mostra um espectro de fotoluminescência do Er^{3+} na região de 0,5 μm até 1,7 μm sob bombeio com laser de argônio (0,488 μm) ressonante com a banda de absorção $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$. São observadas cinco bandas de emissão correspondentes às seguintes transições eletrônicas: 1 \approx 0,53 μm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$); 2 \approx 0,55 μm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$); 3 \approx 0,67 μm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$); 4 \approx 0,98 μm [$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) e $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+})] e 5 \approx 1,5 μm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). É interessante notar que as transições indiretas observadas no sinal de fotoluminescência do Er^{3+} em vidro fluorindogalato (veja capítulo IV), não são observadas no vidro LSCA devido à sua maior energia de fônons.

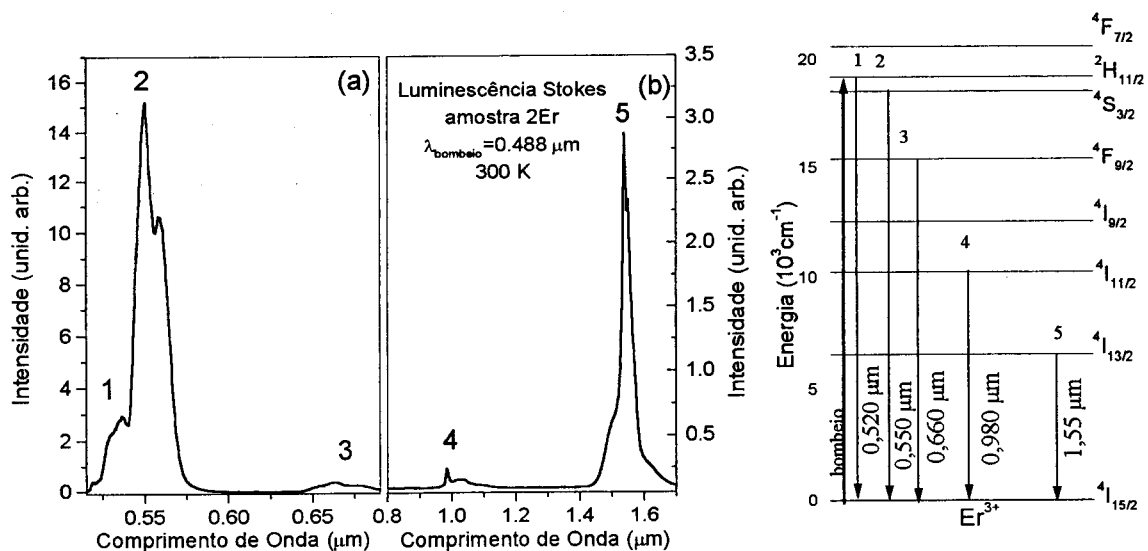


Figura V-4. Fotoluminescência Stokes nas regiões (a) visível (b) infravermelho da amostra 2Er. Ao lado da figura encontra-se o diagrama de níveis de energia do Er^{3+} indicando as transições observadas.

A intensidade da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da concentração de dopantes está representada na Figura V-5. Podemos notar, que a mesma não é sensível à introdução de

Yb^{3+} nas amostras, até o nível de concentração utilizado neste trabalho. Um leve *quenching* desta emissão no visível é observado para concentrações de Er^{3+} acima de 4 peso% nas amostras XEr2Yb. Comportamento similar é verificado se observamos a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (0,66 μm), neste mesmo esquema de bombeio.

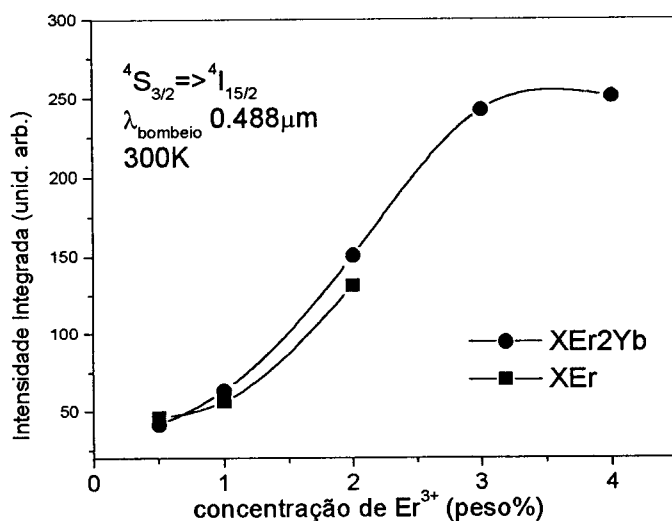


Figura V-5. Intensidade integrada da luminescência das transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da concentração de dopantes nas amostras XEr e XEr2Yb.

As Figuras V-6a e V-6b mostram as intensidades das emissões em 0,98 μm (transições $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) e 1,55 μm (transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em função da concentração de dopantes respectivamente. Nas amostras XEr, a emissão em 0,98 μm cresce linearmente com a concentração de Er^{3+} . Por outro lado, nas amostras XEr2Yb, a intensidade da emissão tende a um *quenching* para concentrações acima de 4 peso%. É importante notar que a intensidade da emissão na região de 0,98 μm nas amostras codopadas é uma ordem de grandeza maior que nas amostras XEr. Como neste caso, a excitação se dá exclusivamente no íon Er^{3+} , esta é uma evidência de que a transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ($^4\text{I}_{11/2}, ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}, ^4\text{I}_{15/2}$) está ocorrendo no sistema.

A intensidade da emissão do Er^{3+} em 1,55 μm não é sensível à inserção de Yb^{3+} . Estes resultados mostram que a quantidade de energia transferida ao Yb^{3+} não é suficiente

para causar uma redução no sinal de luminescência do nível $^4I_{13/2}$. Logo, o sensível aumento do sinal na região de 0,98 μm se deve ao fato de que a seção de choque de emissão para a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} é 50 vezes maior que a seção de choque para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} .

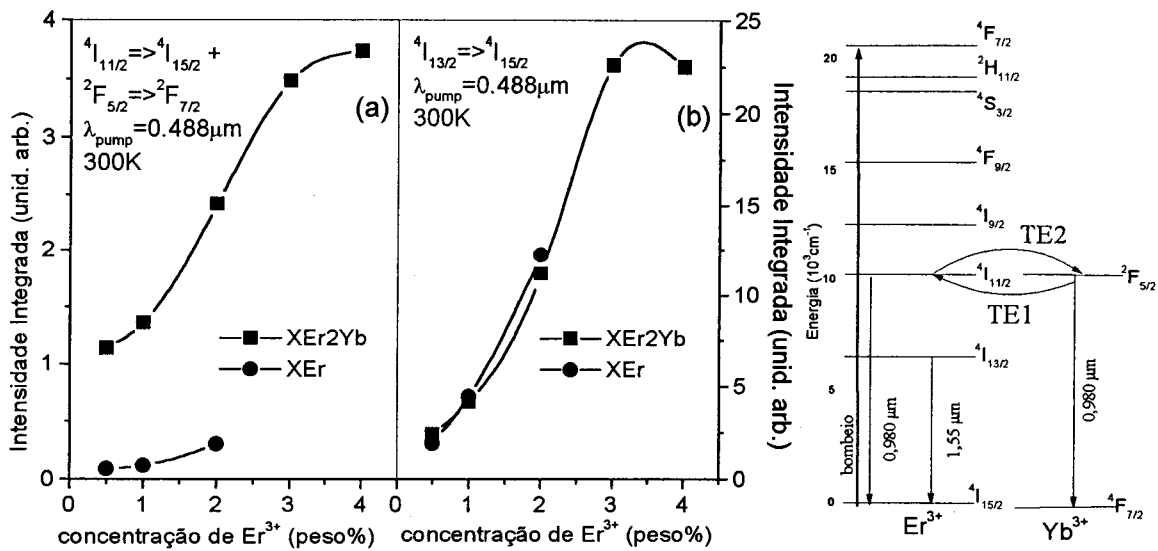


Figura V-6. Intensidade da emissão do Er^{3+} em (a) 0,98 μm e (b) 1,55 μm , sob bombeio com laser de argônio na banda de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$. O diagrama de níveis de energia mostra a energia de excitação e os canais de transferência de energia $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Sob bombeio com laser de diodo em 0,98 μm , ressonante com as bandas de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) e $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}), foram observadas as transições no infravermelho $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ [2,8 μm (Figura V-7)] e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [1,55 μm (Figura V-8)] e no visível (*upconversion*) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (0,52 μm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (0,54 μm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (0,66 μm), as quais estão representadas na Figura V-9. Neste caso, para as amostras codopadas, o principal canal de bombeio é a banda de absorção $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , pois a seção de choque de absorção desta transição é ≈ 20 vezes maior que a seção de choque para a absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Er^{3+} .

As emissões em 2,8 μm e 1,5 μm são mais intensas nas amostras codopadas do que nas amostras XEr. Este resultado mostra que está havendo um incremento na excitação do Er^{3+} através da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

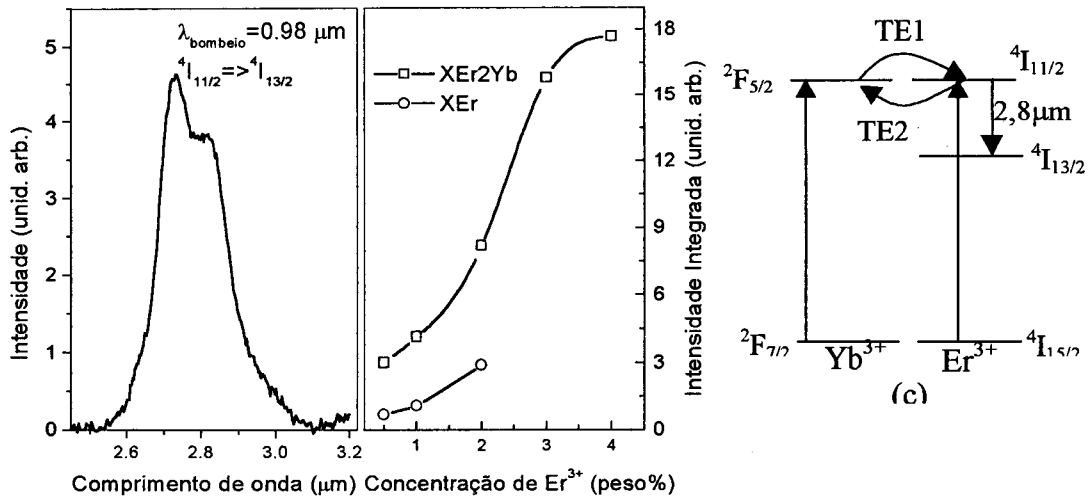


Figura V-7. (a) Espectro da emissão do Er^{3+} em 2,8 μm em vidro LSCA, usando como fonte de excitação um laser de diodo em 0,98 μm . (b) Intensidade da emissão em função da concentração de dopantes. Ao lado da figura temos o diagrama de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

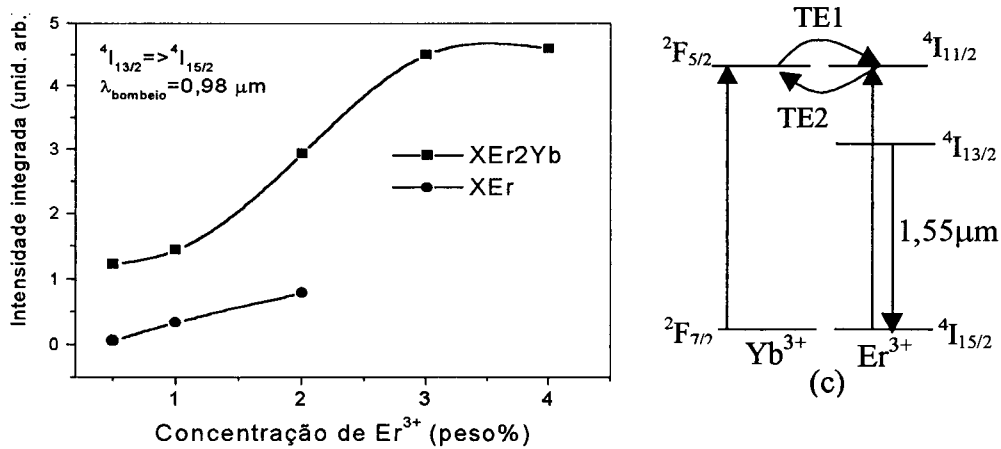


Figura V-8. Intensidade da emissão em 1,55 μm em função da concentração de dopantes sob bombeio com laser de diodo em 0,98 μm . Ao lado da figura temos o diagrama de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

O sinal de *upconversion* é mais forte nas amostras codopadas do que naquelas apenas com Er^{3+} , como pode ser notado pela Figura V-9. Este sinal é intensificado pela presença do íon Yb^{3+} , devido aos processos de transferência de energia TE3 e TE4 mostrados na Figura V-2. É importante notar que, a razão entre as intensidades das transições ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ é maior no sinal de fotoluminescência do que no de *upconversion*. Considerando as amostras 0,5Er e 2Er, a razão $\frac{I(\text{verde})}{I(\text{vermelha})} = \frac{I({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})}{I({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})}$ varia desde 110 até 85 no sinal de fotoluminescência e de 18 até 10 no sinal de *upconversion*. Para as amostras XEr2Yb, o comportamento da razão entre as emissões no verde e no vermelho está representado nas Figuras V-10a e V-10b para os casos de fotoluminescência e *upconversion*, respectivamente. Podemos notar que o valor absoluto da razão diminui de um fator 30 quando comparamos os experimentos de fotoluminescência e *upconversion*.

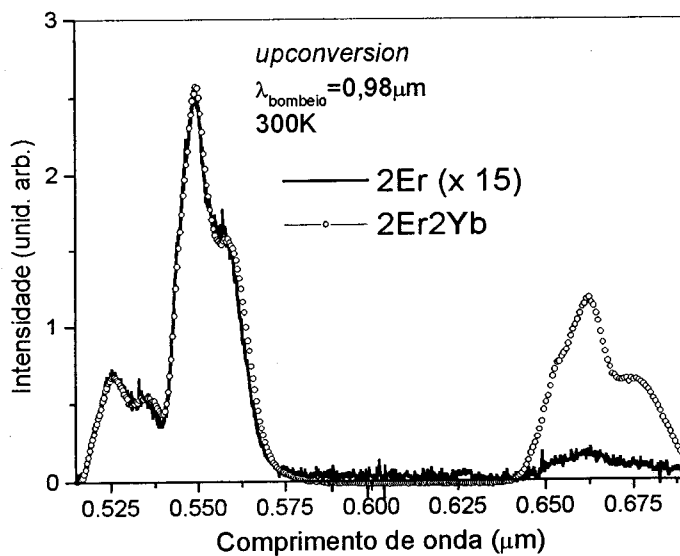


Figura V-9. Espectro de *upconversion* do Er^{3+} nas amostras 2Er e 2Er2Yb.

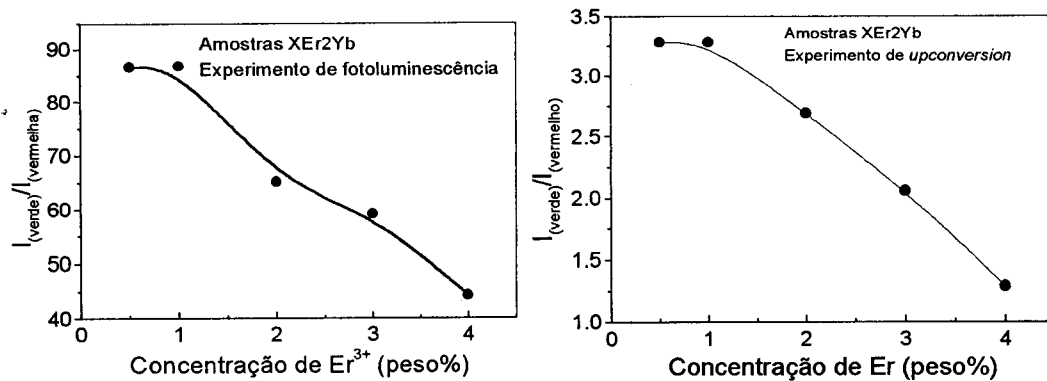


Figura V-10. Razão entre as intensidades das emissões verde e vermelha do Er^{3+} nas amostras XEr₂Yb, sob bombeio em (a) 0,488 μm e (b) 0,98 μm .

No experimento de fotoluminescência, a excitação dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ ocorre via decaimento multifônon a partir do nível $^4\text{F}_{7/2}$. No caso de *upconversion*, a excitação destes níveis ocorre via os processos de absorção de estado excitado AEE1 e AEE2 (Figura V-1) e transferência de energia RC1, RC2, TE3 e TE4 (Figuras V-1 e V-2). Os processos de absorção de estado excitado ocorrem dentro de um mesmo íon Er^{3+} e dependem linearmente da concentração destes íons. Por outro lado, a transferência de energia possui forte dependência com a concentração de dopantes. Esta dependência pode ser quadrática (acoplamento dipolo-dipolo), 8/3 (acoplamento dipolo-quadrupolo), etc.

Podemos então concluir que no caso das amostras XEr, o processo de transferência de energia RC2 é mais eficiente no bombeio do nível $^4\text{F}_{9/2}$ do que o decaimento multifônon a partir do nível $^4\text{F}_{7/2}$. Para as amostras XEr₂Yb, temos agora dois processos de transferência de energia (RC2 e TE3) participando da excitação do nível $^4\text{F}_{9/2}$ no experimento de *upconversion*. Como o processo TE3 apresenta um micro-parâmetro de transferência de energia 10 vezes maior que RC2, a ativação deste processo diminui ainda mais a razão entre as emissões verde e vermelha do Er^{3+} .

V-3-c Tempos de vida

As curvas de decaimento do sinal de luminescência dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ são exponenciais e seus tempos de vida estão representados na Figura V-11. O tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ é constante para todas as concentrações de Er^{3+} nas amostras XEr e está em torno de 85 μs . A inserção de Yb^{3+} causa um aumento no tempo de vida deste nível, o qual decresce com o aumento da concentração de Er^{3+} . Este é um efeito do acoplamento entre os níveis $^4I_{11/2}$ e $^2F_{5/2}$ proporcionado pela transferência e retro-transferência de energia entre estes dois níveis. O asterisco na Figura V-11b, indica o valor do tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} medido numa amostra dopada apenas com este íon.

O tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ decresce para altas concentrações de Er^{3+} em ambos os conjuntos de amostras indicando duas possibilidades: migração de energia e posterior transferência para um defeito da rede ou perda de população pela relaxação cruzada RC3. A inserção de Yb^{3+} produz uma redução do tempo de vida nível $^4I_{13/2}$ devido ao processo TE3 (Figura V-2).

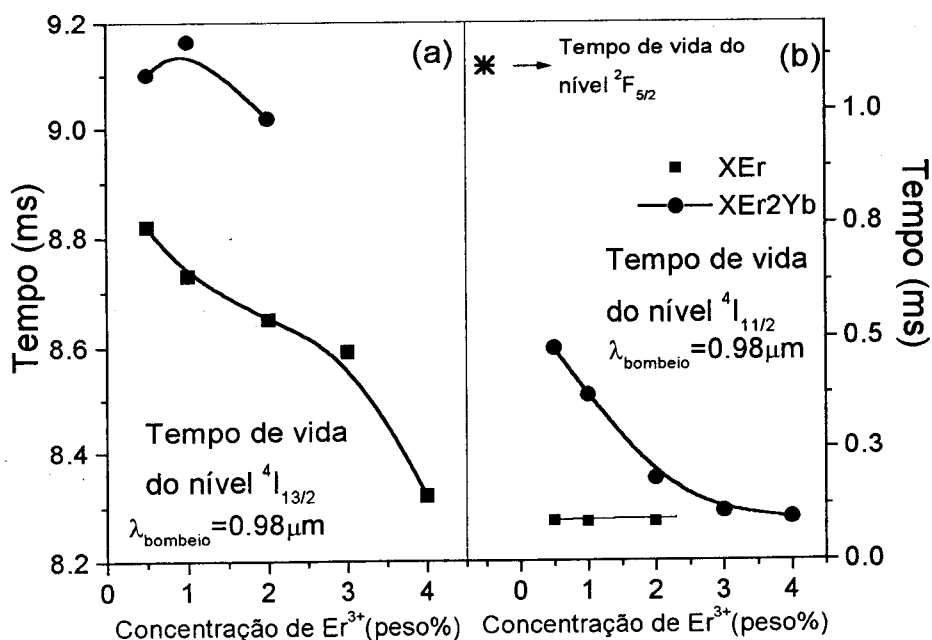


Figura V-11. Tempos de vida dos níveis (a) $^4I_{11/2}$ e (b) $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em função da concentração de dopantes. O asterisco na Figura V-11b, indica o valor do tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} medido numa amostra dopada apenas com este íon.

As curvas de decaimento do sinal de luminescência da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ são não exponenciais. O tempo médio de decaimento para esta transição em função da concentração de dopantes está sumariado nas Tabelas V-4 e V-5. É importante lembrar que os níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ estão acoplados termicamente, portanto o tempo de vida medido para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é um tempo de vida efetivo dado pelo acoplamento.

Por ser muito fraco o sinal da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, este necessitou de um aumento da constante de integração do amplificador, resultando em diminuição do limite de resolução do sistema de medida. O valor aproximado para este tempo de vida é de 880 ns.

Tabela V-4. Tempo médio de decaimento da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ nas amostras XEr.

XEr (peso %)	0,5	1,0	2,0
τ_m	8,3 μ s	8,0 μ s	4,8 μ s

Tabela V-5. Tempo médio de decaimento para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} nas amostras XEr2Yb.

XEr2Yb (peso %)	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
τ_m	6,3 μ s	6,0 μ s	5,7 μ s	4,1 μ s	3,0 μ s

V-4 Discussões

V-4-a Cálculos de Judd-Ofelt

A tabela V-6 mostra uma comparação entre os parâmetros intensidade Ω_λ e os tempos de vida dos níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ para o Er^{3+} nos cristais de YAG e YLF e nos vidros ZBLAN e LSCA. O tempo de vida do nível ${}^4I_{11/2}$ no cristal de YAG e no vidro LSCA é de 100 μ s e 85 μ s, respectivamente, tornando extremamente baixa a eficiência quântica para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ nestas matrizes. Esta eficiência quântica é dada pela produto entre a eficiência quântica do nível ${}^4I_{11/2}$ e a razão de ramificação para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Para os dois materiais anteriormente mencionados, a eficiência quântica para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ é de $\approx 0.3\%$ (YAG) e $\approx 0.2\%$ (LSCA).

Tabela V-6. Comparação entre os parâmetros de intensidade Ω_λ e tempos de vida calculado (τ_{rad}) e experimental (τ_{exp}) para os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} em diversas matrizes dopadas apenas com Er^{3+} . Os parâmetros Ω_λ são dados em unidades de 10^{-20} cm^2 e os tempos de vida em milisegundos.

	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\tau_{rad}^{4I_{13/2}}$	$\tau_{exp}^{4I_{13/2}}$	$\tau_{rad}^{4I_{11/2}}$	$\tau_{exp}^{4I_{11/2}}$	Ref.
YAG	0,40	0,65	0,75	5,7	10	6,6	0,1	[23]
YLF	1,48	0,92	1,00	11,4	12	8,3	3,8	[24]
ZBLAN	2,21	1,78	1,00	9,52	8,69	8,69	6,71	[25]
LSCA	4,20	1,14	0,39	10,94	9,2	10,79	0,085	[a]

[a] resultados obtidos neste trabalho

V-4-b Fotoluminescência e Transferência de energia

O sinal de fotoluminescência na região de $0,98 \mu\text{m}$ sob bombeio com laser de argônio em $0,488\mu\text{m}$ é mais intenso nas amostras codopadas do que naquelas apenas com Er^{3+} (Figura V-6). Este resultado mostra que existe transferência de energia $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ pelo canal TE2 (Figura V-2). Na Figura V-12 podemos observar mais claramente este efeito. Esta figura mostra duas curvas de emissão na região de $0,9 \mu\text{m}$ a $1,2 \mu\text{m}$. A linha cheia representa o sinal da amostra 2Er ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e os círculos abertos representam o sinal da amostra 2Er2Yb, este sinal é composto pelas emissões $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Podemos notar claramente que o sinal do Yb^{3+} é mais largo e se estende até $1,15 \mu\text{m}$.

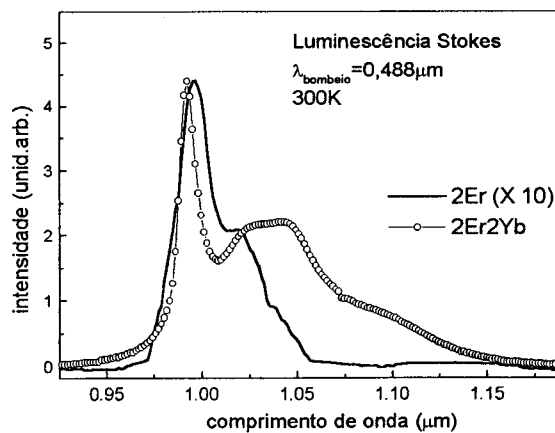


Figura V-12. Espectro de luminescência na região de $0,9 \mu\text{m}$ a $1,2 \mu\text{m}$ nas amostras 2Er e 2Er2Yb.

O aumento da intensidade das emissões em 2,8 μm e 1,5 μm do Er^{3+} sob bombeio com laser de diodo em 0,98 μm , caracterizam a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ pelo canal TE1.

Podemos calcular a eficiência de transferência de energia para os processos TE1 e TE2 através da equação [26]:

$$\eta_{D-A}^i = \frac{P_{D-A}^i \tau_0}{1 + P_{D-A}^i \tau_0}, \quad (\text{V-1})$$

onde $P_{D-A}^i = \frac{C_{D-A}^i}{R^6}$ é a taxa de transferência de energia para o processo i e C_{D-A}^i é o micro-parâmetro de transferência de energia associado. $R = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$ é a distância média entre os íons e N é a densidade de dopantes na amostra em unidades de íons/ cm^3 . τ_0 é o tempo de vida do íon doador em cada caso, por exemplo, para o processo TE1, o doador é o Yb^{3+} e τ_0 é o tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$.

Os microparâmetros de transferência de energia para os processos TE1 e TE2 foram calculados utilizando as curvas de superposição espectral expostas nas Figuras V-13a e V-13b. Os resultados para os micro-parâmetros C_{D-A}^{TE1} e C_{D-A}^{TE2} estão sumariados na Tabela V-7 e as eficiências de transferência de energia η^{TE1} e η^{TE2} para as amostras XEr2Yb encontram-se na Tabela V-8. Podemos observar claramente que nos vidros LSCA, a codopagem com Yb^{3+} aumenta a excitação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . Este resultado favorece a utilização de amostras codopadas como meio ativo para laser de Er^{3+} no infravermelho. Além disso, o processo de transferência de energia TE3, o qual depopula o nível $^4I_{13/2}$, facilita a injeção de população.

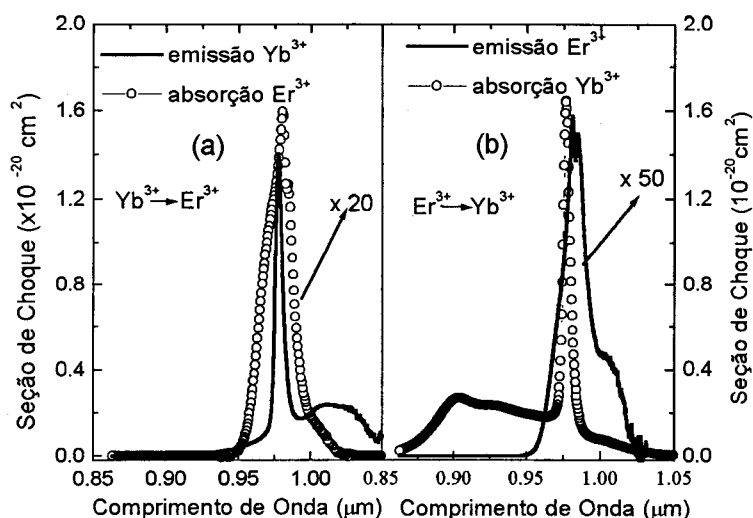


Figura V-13. Superposição espectral entre as seções de choque de emissão e absorção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nos casos de transferência de energia (a) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e (b) $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

Tabela V-7. Micro-parâmetros de transferência de energia para os processos TE1 e TE2 entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} obtidos pelo modelo de Dexter.

	doador → aceitador	Parâmetro
$C_{D-A}^{TE1} ({}^2F_{5/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2})$	$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$	$1,3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-A}^{TE2} ({}^4I_{11/2}, {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^4I_{15/2})$	$\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	$3,4 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$

Tabela V-8. Distâncias interiônicas médias, taxas de transferência de energia, e o produto da taxa de transferência pelo tempo de vida do íon doador para os vidros LSCA.

$\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (peso%)	R (Å)	$\eta_{\text{Yb}-\text{Er}}^{TE1}$ (%)	$\eta_{\text{Er}-\text{Yb}}^{TE2}$ (%)
0.5:2	9,4	33	1,6
1:2	8,8	41	2,3
2:2	8,0	56	4,0
3:2	7,5	66	6,1
4:2	7,0	74	8,5

Os micro-parâmetros de transferência de energia para os processos de migração entre os íons Er^{3+} e entre os íons Yb^{3+} foram também calculados utilizando as curvas de superposição espectral expostas nas Figuras V-14a e V-14b. Os resultados destes cálculos estão listados na Tabela V-9. A migração de energia entre os íons Yb^{3+} é acima de 300 vezes maior que a migração entre os íons Er^{3+} e aproximadamente 10 vezes maior que a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. É então recomendável uma amostra com maior

concentração de Yb^{3+} de modo a proporcionar o regime de migração rápida entre estes íons e diminuir a distância de interação para a transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

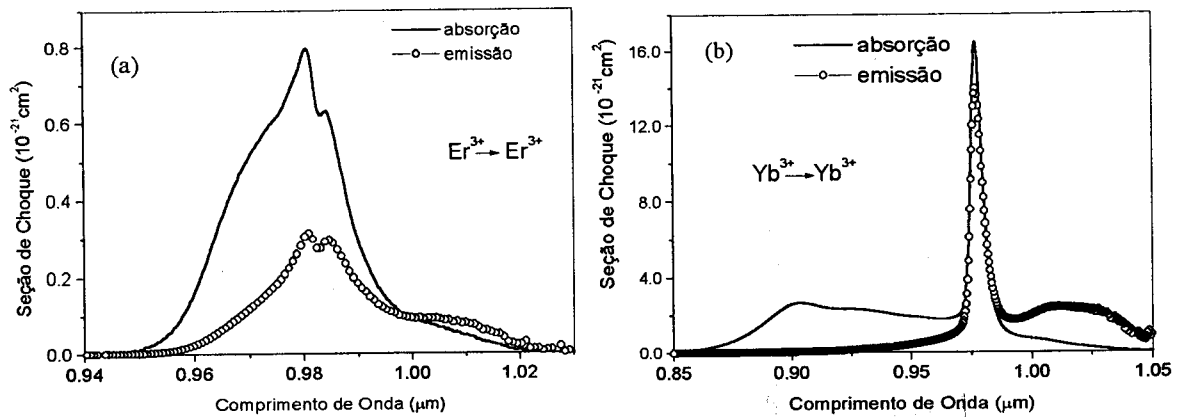


Figura V-14. Seções de choque de emissão e absorção para as transições eletrônicas (a) ${}^4I_{11/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e (b) ${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+}

Tabela V-9. Micro-parâmetros de transferência de energia para os processos migração de energia entre os íons Er^{3+} e entre os íons Yb^{3+} obtidos pelo modelo de Dexter.

	migração	Parâmetro
$C_{D-D}^{Er-Er} ({}^4I_{11/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}, {}^4I_{15/2})$	$\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$	$0,14 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$
$C_{D-D}^{Yb-Yb} ({}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$	$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	$49,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$

V-4-c Tratamento de Equações de Taxa e cálculo do perfil de ganho

Nesta seção iremos tratar as amostras XEr_2Yb usando um sistema de equações de taxa com o objetivo de obter as populações dos níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ de modo a determinar o perfil de ganho óptico das amostras.

O ganho óptico $G(\lambda)$ para a transição eletrônica ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ é dado por:

$$G(\lambda) = \sigma_e n_{4I_{11/2}} - \sigma_a n_{4I_{13/2}} \quad (\text{V-2})$$

onde σ_e (σ_a) é a seção de choque de emissão (absorção) da transição eletrônica de interesse e n_i é a população do nível i . As populações dos níveis excitados em regime de estado estacionário foram obtidas utilizando as equações de taxa para os três primeiros níveis de

energia do Er^{3+} e os dois níveis do Yb^{3+} sob bombeio com laser de diodo nos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ (Figura V-15).

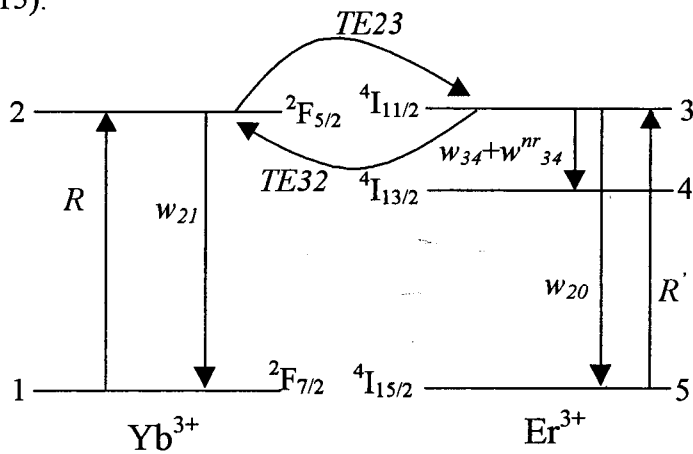


Figura V-15. Diagramas de níveis de energia usados para a descrição do sistema $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ por meio de equações de taxa.

As equações de taxa obtidas para o sistema são:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= -Rn_1 + w_{21}n_2 + TE23n_2n_5 - TE32n_1n_3 \\
 \frac{dn_2}{dt} &= Rn_1 - w_{21}n_2 - TE23n_2n_5 + TE32n_1n_3 \\
 \frac{dn_3}{dt} &= R'n_5 + TE23n_2n_5 - TE32n_1n_3 - (w_{34} + w_{34}^{nr})n_3 - w_{35}n_3 \\
 \frac{dn_4}{dt} &= (w_{34} + w_{34}^{nr})n_3 - w_{45}n_4 \\
 \frac{dn_5}{dt} &= -R'n_5 - TE23n_2n_5 + TE32n_1n_3 + w_{35}n_3 + w_{45}n_4
 \end{aligned} \tag{V-3}$$

onde n_i é a população do nível i , w_{ij} são as taxas de transição radiativa entre os níveis i e j , as quais foram obtidas a partir do tempo de vida radiativo multiplicado pela razão de ramificação calculada pela teoria de Judd-Ofelt (Tabela V-3). Todo o decaimento não radiativo do nível $^4\text{I}_{11/2}$ (w_{21}^{nr}) foi canalizado para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ devido à menor diferença de energia entre estes dois níveis. TE23 e TE32 representam os coeficientes de transferência de energia para os processos TE1 e TE2 da Figura V-2. R e R' são as taxas de excitação dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} respectivamente. A razão R/R' foi mantida fixa e igual à razão entre as

seções de choque de absorção para as transições ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. As equações V-3 foram resolvidas para simular o decaimento do sinal de luminescência da transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} . A Tabela V-10 contém os parâmetros utilizados na solução das equações de taxa V-3. Estes parâmetros foram utilizados para simular todas as curvas experimentais. Os resultados experimentais e os ajustes para a amostra 0,5Er2Yb estão expostos na Figura V-16.

Tabela V-10. Parâmetros utilizados para resolver as equações de taxa do sistema Er:Yb em matrizes de vidro LSCA.

w_{21} (s^{-1})	w_{34} (s^{-1})	w_{35} (s^{-1})	w_{45} (s^{-1})	$TE24$ ($10^{-18} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	$TE42$ ($10^{-18} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
1000	11693	70	114	26,1	9,6

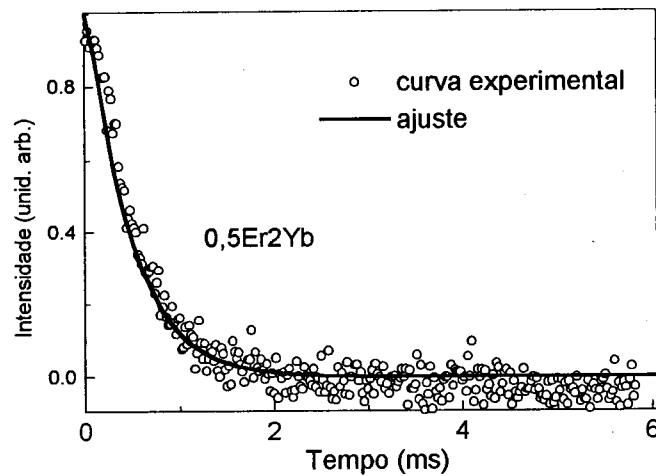


Figura V-16. Simulação da curva de decaimento do sinal de luminescência do nível ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} utilizando as equações V-3 e os parâmetros da Tabela V-10.

As seções de choque de emissão e absorção estão representadas na Figura V-17a. Estas curvas foram obtidas utilizando o espectro de emissão e a equação de Fuchtbauer-Lundenburg (para a seção de choque de emissão) e o método da reciprocidade (para a seção de choque de absorção). A Figura V-17b mostra o perfil de ganho óptico para a

amostra 0,5Er2Yb submetida a três densidades de potência de excitação. Todas as curvas apresentam coeficiente de ganho negativo. Este comportamento se repete em todas as amostras e a razão entre as populações dos níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ é aproximadamente constante e igual a 100.

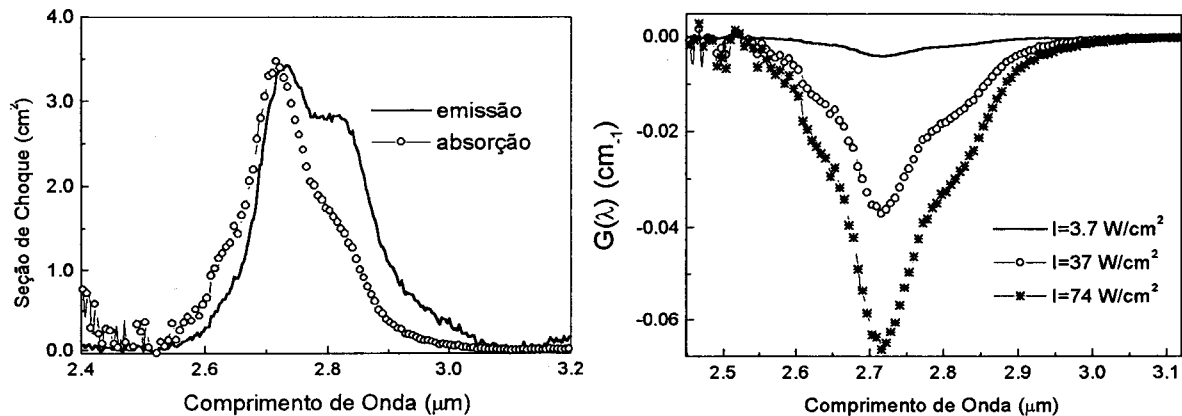


Figura V-17. (a) Seções de choque de emissão e absorção para a transição eletrônica $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em vidro LSCA. (b) Curvas do perfil de ganho óptico para a amostra 0,5Er2Yb.

Neste caso, a emissão laser em 2,8 μ m somente pode ser explicada via a inclusão dos processos de transferência de energia nas equações de taxa. Muitos trabalhos têm sido realizados nesta linha, para explicar a emissão laser do Er^{3+} em YAG [27,28,22,20]. Devido ao grande número de parâmetros que são acrescentados às equações de taxa, fica extremamente difícil a solução do problema. Sendo então necessário, um programa de ajuste dedicado.

Este resultado é também comprovado pela análise da condição $\frac{f_1 \tau_2}{f_2 \tau_1} \beta_{21} \geq 1$ aplicada ao Er^{3+} em vidro LSCA. Nesta expressão, β_{21} é a razão de ramificação para a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, τ_1 e τ_2 são os tempos de vida dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, respectivamente e f_1 / f_2 é a razão entre os fatores de população de Boltzmann dos multipletos inicial e final da transição laser. Para o Er^{3+} em vidro LSCA temos que

$\beta_{21} = 0,24$; $\tau_1 = 83\mu s$; $\tau_2 = 8.8ms$. A razão f_1 / f_2 não é conhecida e vamos supor que esta seja a 0,25 que é o valor de f_1 / f_2 para a transição laser ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no cristal de YAG. Com estes dados, obtemos o número 6,7 para a condição de operação laser, o qual é muito maior do que 1. O cálculo para o cristal de YAG ($f_1 / f_2 = 0,25$, $\beta_{21} = 0,19$), fornece o valor 5.

A fim de verificar se a adição de mecanismos de transferência de energia poderiam levar à obtenção de ganho óptico positivo para a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em vidro LSCA, foi adicionado ao esquema de níveis de energia da Figura V-15, o processo RC3. O valor da constante de transferência de energia utilizado foi $RC3 = 5,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/s$, o qual foi divulgado na literatura para o cristal de YAG [29]. Os resultados de perfil de ganho óptico em função da densidade de excitação estão expostos na Figura V-18

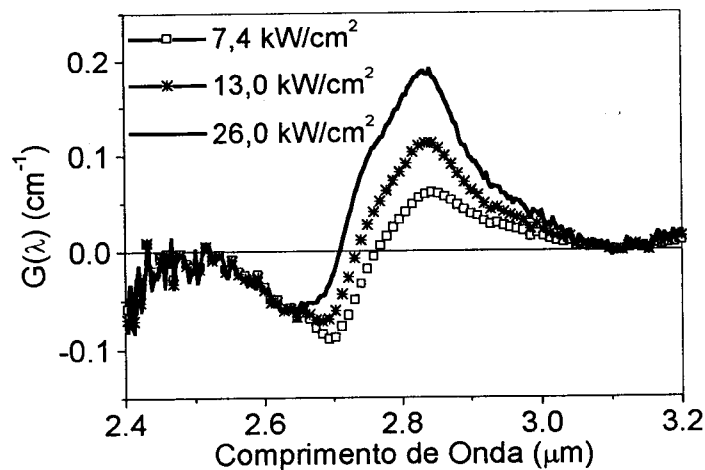


Figura V-18. Perfil de ganho óptico para a transição eletrônica ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} em vidro LSCA, incluindo o processo de transferência de energia RC3.

Até este momento, temos visto que as matrizes de YAG e LSCA são bastante parecidas em termos das propriedades de tempo de vida, razão de ramificação e condição de operação laser para o Er^{3+} . Porém, a principal diferença entre as duas matrizes está na seção de choque de absorção da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Devido ao caráter amorfo da matriz vítrea, as bandas de absorção e emissão se apresentam mais espalhadas em energia do que

nos cristais, causando uma diminuição no valor de pico das seções de choque dessas bandas. Observando as seções de choque de absorção para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} no YAG e no vidro LSCA, encontramos os valores $2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e $0,8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, respectivamente [30]. Este aspecto facilita a obtenção de operação laser no cristal com relação ao vidro.

Em termos de propriedades térmicas, o vidro LSCA se compara à sílica fundida e ao vidro comercial Q246 da Kigre. A Tabela abaixo contém os valores das propriedades de difusividade (D) e condutividade (k) térmicas para o vidro LSCA, o vidro Q246 e o cristal de YAG.

Tabela V-11. Difusividade térmica (D) e condutividade térmica (k) do cristal de YAG, do vidro Q246 e do vidro LSCA.

	YAG	Q246	LSCA
D (cm ² /s)	0,046	0,0055	0,0057
k (W/cm K)	0,14	0,013	0,015
Ref.	[31]	[32]	[32]

V-5 CONCLUSÕES

Foram caracterizadas amostras de vidro LSCA dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} . Verificou-se que a transição eletrônica ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ é auto-terminada nestes vidros e o tratamento de equações de taxa sem a inclusão de processos de *upconversion* forneceu ganho negativo. Neste caso, a emissão laser só pode ser explicada via a inclusão dos mecanismos de transferência de energia que depopulam o nível laser inferior.

A inserção do íon Yb^{3+} aumenta a população do nível ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} através da transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (TE1). Além disso, o Yb^{3+} possibilita o canal de transferência de energia TE3, que depopula o nível ${}^4I_{13/2}$ favorecendo a inversão de

população. Por este motivo, as amostras codopadas são melhores candidatas a meio ativo em 2,8 μm .

O alto valor do micro-parâmetro para a migração de energia entre os íons Yb^{3+} sugere a utilização de amostras com maior concentração de Yb^{3+} , a fim de promover o regime de migração rápida entre estes íons e diminuir a distância entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

Tanto as amostras XEr quanto as XEr2Yb apresentaram coeficiente de ganho óptico positivo para a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ em torno de 1,55 μm , sendo que as amostras codopadas apresentaram melhor desempenho. Este conjunto de amostras é certamente candidato a meio ativo para laser de Er^{3+} na transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

REFERÊNCIAS

- [1] E. S. Shepherd, G. A. Rankin, F. E. Wright, *Am. J. Sci.*, **28**, 293 (1909).
- [2] H. C. Hafner, N. J. Kreidl, R. A. Weidel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 315 (1958).
- [3] G. Y. Onoda, S. D. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 311 (1970).
- [4] J. R. Dawy, *Glass Technol.*, **19**, 32 (1978).
- [5] D. A. Dut, P. L. Higby, D. L. Griscom, *Phys. Chem. Glasses*, **33**, 51 (1992).
- [6] J. E. Shelby *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 155 (1985).
- [7] P. L. Higby, R. J. Ginther, I. D. Aggarwal, E. J. Friebele, *J. Non-Crystalline Sol.*, **126**, 209 (1990).
- [8] W. A. King, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, **37**, 1 (1996).
- [9] J. E. Shelby, C. M. Shaw, M. S. Spess, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1149 (1989).
- [10] S. Tanabe, T. Ohyagi, T. Hanada, N. Soga, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 78 (1993).
- [11] D. F. de Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 908 (1999).
- [12] D. F. de Sousa, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda *Phys. Rev.* **B62**, 3176 (2000).
- [13] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. M. Neto, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F. C. G. Gandra, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8112 (1999).
- [14] J. A. Sampaio, T. Catunda, F. C. G. Gandra, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Sol.*, **247**, 196 (1999).
- [15] J. A. Sampaio, T. Catunda, A. A. Coelho, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Sol.*, **273**, 239 (2000).
- [16] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, *J. Non-Cryst. Sol.*, **219**, 139 (1997).
- [17] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O. Nunes, T. Catunda, S. Gama, *Phys. Rev.* **B57**, 10545 (1998).
- [18] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Sol.*, **273**, 215 (2000).
- [19] M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, D. F. de Sousa, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, *J. Non-Cryst. Solids*, **276**, 8 (2000).
- [20] S. Georgescu, V. Lupei, T. J. Glynn, R. J. Sherlock, *Opt. Commun.*, **155**, 61 (1998).
- [21] M. Pollnau, Th. Graf, J. E. Balmer, W. Luthy e H. P. Weber, *Phys. Rev.* **A49**, 3990 (1994).
- [22] M. Pollnau, *IEEE J. Quantum Electr.*, **QE33**, 1982 (1997).
- [23] Q. W. Wang, S. Y. Zhang, Y. Q. Jia, *J. Alloys and Compounds*, **202**, 1 (1993).
- [24] S. Hubert, D. Meichenin, B. W. Zow, F. Auzel, *J. Lumin.*, **50**, 7 (1991)
- [25] L. Wetenkamp, G. F. West, H. Tobben, *J. Non-Cryst. Sol.*, **140**, 35 (1992).
- [26] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [27] V. Lupei, S. Georgescu, V. Florea, *IEEE J Quantum Electron.*, **QE29**, 426 (1993).
- [28] T. Jensen, A. Diening, G. Huber, B. H. T. Chai, *Opt. Lett.*, **21**, 585 (1996).
- [29] W. Q. Shi, M. Bass and M. Birnbaum, *J. Opt. Soc. Am.*, **B7**, 1456 (1990).
- [30] P. Le Boulanger, J. L. Doualan, S. Girard, J. margerie, R. Moncorgé, *Phys. Rev.* **B60**, 11380 (1999).
- [31] W. Koechner em *Solid State Laser Engineering*, Springer-Verlag, 1976 (New York).
- [32] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev.* **B60**, 15173 (1999).

CAPÍTULO VI- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram estudados materiais vítreos de grande interesse tecnológico para aplicação em lasers de estado sólido. Foram utilizadas duas matrizes vítreas, sendo uma delas baseada em fluoretos (fluoroindogalato) e a outra a base de óxidos de alumínio e cálcio (LSCA). A matriz de fluoroindogalato foi dopada com dois conjuntos de elementos terras-raras: $Tm^{3+} + Ho^{3+}$ e $Er^{3+} + Yb^{3+}$, enquanto que a matriz LSCA foi dopada apenas com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . O objetivo do trabalho foi caracterizar as propriedades ópticas dos terras-raras nestas matrizes visando a possível utilização destas como meio ativo para laser nas regiões de 2,0 μm (Ho^{3+}) e 2,8 μm (Er^{3+}). Conforme visto no capítulo I, estes dispositivos apresentam diversas aplicações, sendo importante a procura de novos materiais ativos para os mesmos. O cristal de YAG é o material atualmente utilizado para a confecção de lasers de Ho^{3+} e Er^{3+} , porém, é crescente o interesse em materiais vítreos devido estes serem mais facilmente produzidos do que os cristais. Além disso, podem ser obtidas bandas de absorção mais largas, proporcionando uma maior flexibilidade no bombeio. A desvantagem do material vítreo reside na menor seção de choque de emissão, como consequência do alargamento inhomogêneo. Contudo, a eficiência de um meio laser depende de inúmeros fatores, como por exemplo: tolerância à dopagem, seções de choque de absorção e emissão, tempos de vida dos níveis laser superior e inferior, propriedades de condutividade e difusividade térmicas, etc. e somente uma caracterização abrangente pode qualificar ou desqualificar um determinado material. Neste capítulo, faremos um sumário dos resultados principais de cada sistema estudado, fornecendo assim uma parcela de contribuição na caracterização dos mesmos como meios ativos para laser.

Com relação às amostras de vidro fluoroindogalato dopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} foi verificado que ocorrem mecanismos de transferência de energia de mais alta ordem que

dipolo-dipolo nas interações $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ e $Tm^{3+} \leftrightarrow Ho^{3+}$. O micro-parâmetro de transferência de energia para a relaxação cruzada ${}^3H_4, {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_4$ (C_{D-A}^{RC}) é igual a $2,0 \times 10^{40}$ cm⁶/s, sendo 3,4 vezes maior do que a média deste mesmo micro-parâmetro no cristal de YLF. Com relação à razão entre a transferência de energia $Tm \rightarrow Ho$ e a retro-transferência $Ho \rightarrow Tm$ ($C_{D-A}^{TE3} / C_{D-A}^{TE4}$), o vidro fluorindogalato apresenta o valor 5, o qual está abaixo daquele obtido para o YAG (9,5), porém, próximo do valor médio para o cristal de YLF (7,7). Portanto, com base nas figuras de mérito C_{D-A}^{RC} e $C_{D-A}^{TE3} / C_{D-A}^{TE4}$, o vidro fluorindogalato se coloca próximo ao cristal de YLF, sendo caracterizado como bom material hospedeiro para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} . No que se refere ao coeficiente de ganho óptico, ele apresenta valor positivo para densidades de excitação a partir de 1,2 kW/cm². Por exemplo, o coeficiente de ganho óptico para a transição ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ na amostra 6Tm1,5Ho é de 0,6 cm⁻¹ sob densidade de excitação de 5 kW/cm². O cálculo do ganho para a transição ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ sob várias intensidades de excitação mostrou que para uma dada potência incidente, existe uma concentração de Ho^{3+} que apresenta ganho máximo. Para a densidade de excitação de 5 kW/cm², a amostra 6Tm3,0Ho apresenta o maior valor de coeficiente de ganho, $G(\lambda) = 0,85$ cm⁻¹. Com relação às propriedades de condutividade e difusividade térmicas, o vidro fluorindogalato apresenta melhores propriedades térmicas que o vidro ZBLAN (ZrF₄-BrF₂-LaF₃-NaF₃).

O estudo do vidro fluorindogalato dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} demonstrou que as amostras XEr são as mais indicadas para emissão em 2,8 μm. Isto porque a transferência efetiva de energia entre estes íons se dá no sentido $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, depopulando o nível ${}^4I_{11/2}$. A transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ não é auto-terminada nesta matriz e devido a isto, foi possível a obtenção de ganho óptico positivo para qualquer densidade de excitação e sem a ajuda de mecanismos de transferência de energia. O ganho óptico atinge um valor limite para altas

potências de excitação, o qual varia com a concentração de Er^{3+} nas amostras. Neste regime de potências, no entanto, podem ser efetivos os processos de transferência de energia, os quais não são considerados nas equações de taxa. O coeficiente de ganho óptico varia linearmente com a concentração de Er^{3+} numa dada densidade de excitação. Este é um efeito da linearidade das equações de taxa utilizadas e do fato de o sistema laser ser de quatro níveis. Num sistema deste tipo a reabsorção da luz emitida é fraca devido a baixa população do nível laser inferior. O vidro fluoroindogalato apresenta eficiência quântica para a transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ igual ao vidro ZBLAN. Neste último, tem sido observada ação laser do Er^{3+} em 2,8 μm , tanto em material *bulk* quanto em fibras [1,2] e deste modo, o vidro fluoroindogalato é forte candidato a meio ativo para laser de Er^{3+} na região de 2,8 μm . Os processos de transferência de energia que causam o *quenching* da luminescência no visível partem do nível ${}^2\text{H}_{11/2}$. Tais processos ocorrem via acoplamento dipolo-dipolo conforme verificado através do ajuste das curvas de decaimento do nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ com a expressão fornecida pelo modelo de Yokota e Tanimoto.

A transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} é auto-terminada no vidro LSCA. Neste caso, é obtido coeficiente de ganho óptico negativo, se analisarmos as equações de taxa sem a inclusão dos processos de transferência de energia. Por exemplo, com a inclusão do processo de transferência de energia RC3, foi possível a obtenção de ganho óptico positivo. Para que estes mecanismos sejam relevantes, são necessárias altas potências de excitação, porém, isto não significa que seja impossível a ação laser em 2,8 μm nestas amostras. As boas propriedades de difusividade e condutividade térmicas do vidro LSCA, permitem o bombeio com altas intensidades viabilizando os processos de transferência de energia. Devemos lembrar que o cristal de YAG também apresenta auto-terminação da transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} e, no entanto, é um dos materiais mais utilizados para dispositivos laser em 2,8 μm . As amostras codopadas são melhores candidatas a meio

ativo, porque a transferência efetiva de energia se dá no sentido $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Num dispositivo real, amostras com alta concentração de Yb^{3+} são recomendáveis, de modo a favorecer a migração de energia entre os íons Yb^{3+} e posterior transferência para o Er^{3+} . Os mecanismos de *upconversion* que depopulam o nível $^4\text{I}_{13/2}$ são dados por $^2\text{F}_{5/2}, ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}, ^2\text{F}_{7/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{I}_{15/2}$, denominados por TE3 e RC2 respectivamente. O primeiro mecanismo ocorre entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} e apresenta um micro-parâmetro dez vezes maior que o segundo, o qual ocorre entre os íons Er^{3+} .

REFERÊNCIAS

- [1] S. A. Pollack, M. Robinson, *Elect. Letters*, **24**, 320 (1988).
- [2] C. Ghisler, M. Pollnau, G. Bunea, M. Bunea, W. Luthy, H. P. Weber, *Elect. Letters*, **31**, 373 (1995).

APÊNDICE A – MONTAGENS EXPERIMENTAIS

Este apêndice se dedica à exposição das montagens experimentais utilizadas nas medidas de absorção, fotoluminescência e tempo de vida.

EXPERIMENTO DE ABSORÇÃO

Para os experimentos de absorção nas regiões do visível e ultra-violeta foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 900. A Figura A1 mostra um esquema do equipamento. Ele possui duas lâmpadas para excitação das amostras: uma de filamento de tungstênio e outra de gás deutério. Um monocromador duplo seleciona o comprimento de onda. Ele funciona com duplo feixe de luz, um para referência e outro para provar a amostra e podem ser usados polarizadores e atenuadores para preparar os feixes de excitação e referência. Os detectores são uma fotomultiplicadora para a região do visível e ultra-violeta e um detector de PbS para o infravermelho próximo.

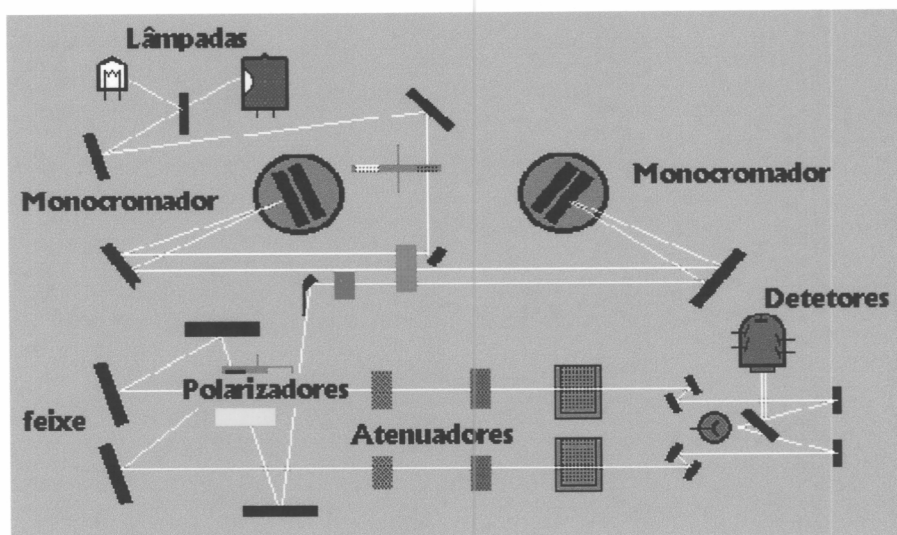


Figura A1. Esquema do interior do espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 900.

EXPERIMENTO DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Para os experimentos de fotoluminescência foi utilizada a montagem mostrada Figura A2. O laser de excitação atinge a amostra transversalmente e o sinal de fotoluminescência é coletado pela aresta da amostra. O sinal coletado é focalizado na entrada do monocromador antes de atingir o detector. A amplificação é feita pelo amplificador Lock-in e a leitura pelo microcomputador.

O amplificador Lock-in utilizado para a amplificação do sinal é um SRS 850 da Stanford Research Systems, o chopper usado como referência para o amplificador é um SR 540 também da Stanford Research. O monocromador foi um Czerny-Turner de 0,25 m da Thermo Jarrel-Ash. Foram utilizados detectores de Ge (modelo J12D da Judson), InAs (modelo J10D), e uma fotomultiplicadora de GaAs RCA 31014. Os lasers de excitação foram diodos em 0,8 e 0,98 μm , argônio em 0,488 μm , e Ti:Safira em 0,78 μm .

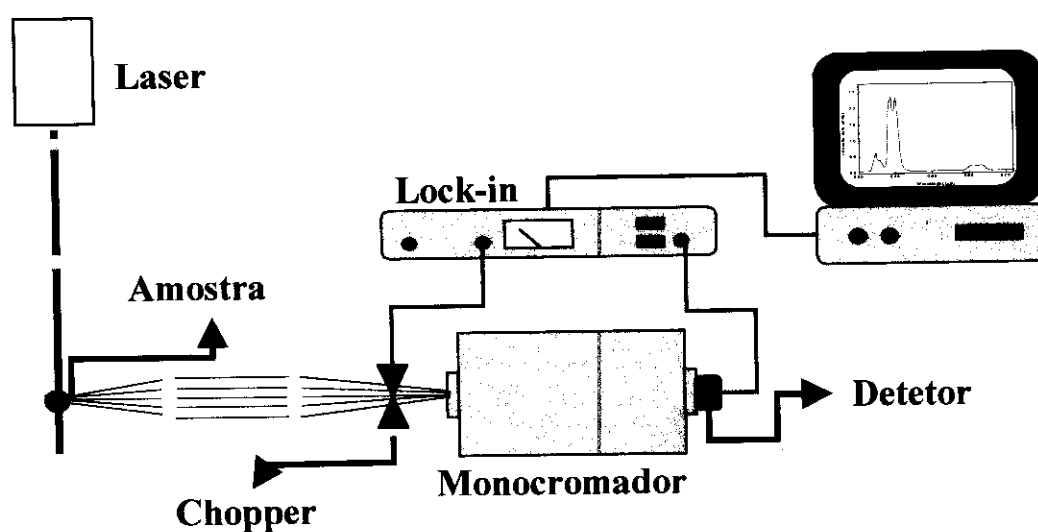


Figura A2. Montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência.

EXPERIMENTO DE TEMPO DE VIDA

A Figura A3, mostra o esquema do experimento de tempo de vida. O chopper é posicionado no feixe de excitação de modo a promover um perfil temporal de onda quadrada neste feixe. O sinal emitido pela amostra é coletado pelas lentes e focalizado no monocromador. Após a detecção, este sinal é enviado ao osciloscópio digital Tektronix TDS 380 de 400 MHz, para a leitura. Os lasers de excitação foram diodos em 0,8 e 0,98 μm , Ti:Safira em 0,78 μm e laser de corant(corante Coumarin) bombeado por laser de N_2 em 0,4 μm . Neste caso, como a fonte de excitação é pulsada, não foi utilizado o chopper.

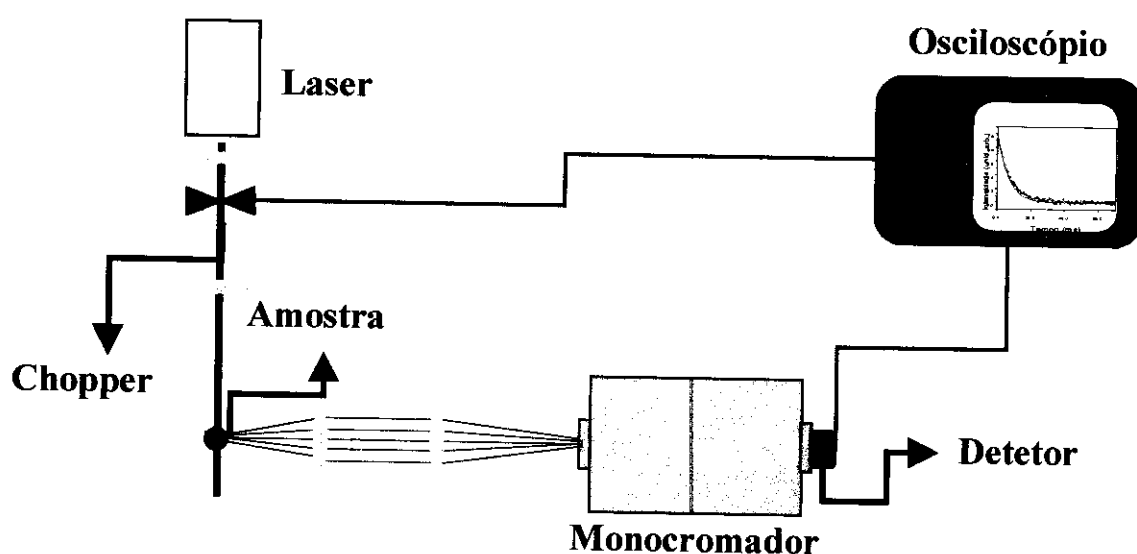


Figura A3. Montagem experimental utilizada nas medidas de Tempo de vida.