



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

**TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS
DE Tm^{3+} E Er^{3+} EM VIDROS TELURITO**

Amadeu Bandeira de Souza

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador:
Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Maceió - Brasil
Fevereiro – 2007

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Betânia Almeida dos Santos

S725t Souza, Amadeu Bandeira.
Transferência de energia entre íons de Tm^{3+} e Er^{3+} em vidros telurito /
Amadeu Bandeira de Souza, 2007.
75[9] f.: il., grafs.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.
Dissertação (mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Física. Maceió, 2007.

Inclui bibliografia.
Apêndices: f. [76-84].

1. Energia – Transferência. 2. Vidro telurito. 3. Íons de Tm^{3+} e Er^{3+} . I. Título.

CDU: 538.958



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

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

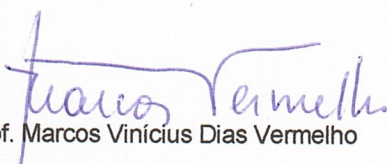
“Transferência de Energia entre íons de Tm^{3+} e Er^{3+} em Vidros Telurito”

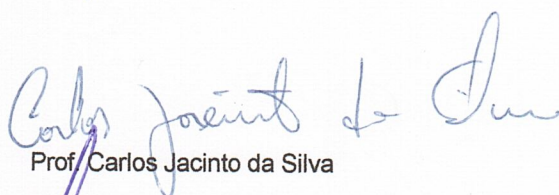
por

Amadeu Bandeira de Souza

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinícius Dias Vermelho (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Carlos Jacinto da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Artur da Silva Gouveia Neto, do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 09 de fevereiro de 2007


Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho


Prof. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Artur da Silva Gouveia Neto

O meu eterno agradecimento aos meus Pais: Amadeu de Souza e Maria Bandeira de Souza pelo apoio e incentivo que fazem com que eu continue essa jornada. Aos meus irmãos e irmãs pela grande amizade, um agradecimento todo especial à Maria Aparecida de Souza que sempre esteve presente na minha formação. A Wagnólia de Souza Matos (*in memoriam*).

Agradecimentos

À FAPEAL pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho pela orientação, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a Maria Tereza de Araujo por suas sugestões e motivação.

Ao Prof. Dr. Carlos Jacinto pelas inúmeras discussões acadêmicas durante a elaboração desta dissertação.

Ao Sabino Chaves Cerda.

Aos amigos do LFOONL que estão ou passaram por lá: André (Gabeh), Paulo (Paulo Fon), Chico, Ana Paula, Lidiane, Lucas (Juma Xumba), Rafael (La Pardon), Taisa (Bibi).

Aos colegas e amigos da Pós-Graduação: Cássio Eraclito, Elton (Baba de Saia), Itamar (Chambaril), César (William Bonus), Leonardo (Chambinho), Wandearley (Terminator), Socorro (Sofia), Nadja (Eu Não), Geraldo (Osama), Arlan, Wagner (Besouro Sucos), Vinícius (Bambi), Ítalo (Múmia), Samuel (Inala Man), Willamys.

A turma da Bat-Caverna: Adelino (Dengue), Idemir (M1), Ricardo(M2) e Marcelo Felisberto.

A Arlete por sua amizade e seus deliciosos cafés preparados no Instituto de Física.

A Ester e Lays, sempre prestativas na secretaria de Pós-Graduação.

Aos Profs. da UFPI: José Pimentel de Lima, Francisco Ferreira Barbosa Filho e Franklin Crúzio, pela amizade e incentivo.

Resumo

Neste trabalho estudamos qualitativamente os mecanismos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Er^{3+} presentes na matriz de vidros teluritos. Foram utilizadas como fonte de excitação um laser de Ti:Safira sintonizado em 800 nm e 980 nm. Estes comprimentos de onda permitem tanto a excitação simultânea dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} em 800 nm, como somente os íons de Er^{3+} em 980 nm. Medidas de absorção foram utilizadas para determinar as seções de choque das bandas dos íons de Tm^{3+} e de Er^{3+} na região espectral entre 400-2200 nm.

Os resultados obtidos para excitação em 800 nm mostraram redução na intensidade de emissão de luz visível na região do verde 530 nm e 550 nm e intensa emissão de luz visível na região da linha 660 nm (vermelho), estes efeitos devido a transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Er^{3+} . Para sinal 660 nm foi observado um aumento de seis vezes na amostra com concentração 2,0 peso% / 1,0 peso% Tm^{3+}/Er^{3+} , respectivamente. Para concentrações de Er^{3+} acima de 1,0 peso% foi observado também efeito de migração de energia entre os níveis $^4I_{9/2}$. Na região do infravermelho a banda 1530 nm referente ao íon Er^{3+} apresentou variação na largura de banda com um máximo de 80 nm para amostra com concentração 1,0 peso%/1,0 peso% Er^{3+}/Tm^{3+} , respectivamente. No total, neste comprimento de onda de excitação foram identificadas sete rotas de transferência de energia. Tratamento teórico qualitativo para descrever esse comportamento foi feito através de modelo de equações de taxa. Foram estimados os microparâmetros de transferência de energia através do modelo de Dexter da interação multipolar do tipo dipolo-dipolo.

Para o comprimento de onda de excitação em 980 nm foram identificadas somente três canais de transferência de energia, além de três absorções de estado excitado. O canal de transferência de energia entre Er^{3+} para Tm^{3+} $Er[{}^4I_{13/2}] + Tm[{}^3H_6] \rightarrow Er[{}^4I_{15/2}] + Tm[{}^3H_4]$ mostrou-se fundamental para excitar os íons de Tm^{3+} . Outra observação relevante é que o sinal em 800 nm só foi observado em amostras contendo Tm^{3+} . As reduções nos de tempo de vida desses níveis corroboraram as rotas de transferência de energia propostas.

Palavras-chaves: Transferência de Energia, Vidro Telurito, íons de Tm^{3+} e Er^{3+} .

Abstract

In this work the energy transfer mechanisms between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in tellurite glass matrices is qualitatively studied. It was used as pumping source a tunable Ti:Sapphire Laser operating at 800 nm and 980 nm. These wavelengths allow either simultaneous pumping of Er^{3+} and Tm^{3+} at 800 nm or Er^{3+} alone, at 980 nm. Absorption measurements were used to determine the absorption cross-sections of both ions within the spectral range of 400 nm to 2200 nm.

The results obtained for 800 nm pumping showed a reduction in visible light intensities at the green region around 530 nm and 550 nm and an intense visible light intensity at 660 nm (red), such effects is a consequence of energy transfer between Tm^{3+} and Er^{3+} . It was observed a six-fold enhancement of the 660 nm signal in samples containing 2.0 wt%/1.0 wt% concentrations of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, respectively. For Er^{3+} concentrations above 1.0 wt% it was also observed energy migration effects between the $^4I_{9/2}$ level. In the infrared region, the 1530 emission band from Er^{3+} ions presented a bandwidth broadening, reaching a full width at half maximum ~80 nm for the 1.0 wt%/1.0 wt% concentration of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, respectively. At this pump wavelength it has been identified seven energy-transfer routes altogether. Qualitative theoretical treatment to describe this behavior was made using a rate-equation model. The energy transfer micro parameters were estimated using the Dexter model for multipolar interaction.

For the 980 nm pump wavelength, only three channels of energy transfer were identified, apart from the three excited-state absorptions. The energy transfer channel from Er^{3+} to Tm^{3+} $\text{Er} [^4I_{13/2}] + \text{Tm} [^3H_6] \rightarrow \text{Er} [^4I_{15/2}] + \text{Tm} [^3H_4]$ showed itself essential to excite Tm^{3+} ions. An important point to be addresses is that the 800 nm signal was solely observed in samples containing Tm^{3+} ions. The reductions on the lifetime measurements of these levels confirm the energy transfer routes here proposed.

Keywords: Energy Transfer, Tellurite glass, Er^{3+} and Tm^{3+} ions.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1. INTRODUÇÃO.....	7
1.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ÍONS TERRAS RARAS.....	10
1.3. PROCESSO DE TRANSIÇÃO RADIATIVA – FLUORESCÊNCIA	14
1.4. TRANSIÇÃO NÃO RADIATIVA.....	15
1.4.1. <i>Interações entre íons e modos vibracionais da matriz hospedeira</i>	15
1.4.2. <i>Interações entre íons terras raras na matriz hospedeira</i>	17
1.5. ALGUNS EXEMPLOS PRÁTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TERRAS RARAS	21
1.5.1. <i>Sistemas dopados com Érbio</i>	22
1.5.2. <i>Sistema Er³⁺/Yb³⁺ bombeados em 1064 nm</i>	23
1.6. SISTEMAS DOPADOS COM TÚLIO.....	24
1.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27
2. Tm³⁺-Er³⁺: EXCITAÇÃO EM 800 nm	29
2.1. INTRODUÇÃO.....	29
2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
2.2.1. <i>Medidas de Absorção</i>	31
2.2.2. <i>Medidas de Fluorescência</i>	35
2.3. PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA COM Tm ³⁺ FIXO.....	41
2.4. PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA COM Er ³⁺ FIXO	45
2.5. EQUAÇÕES DE TAXA	49
2.6. CONCLUSÕES.....	51
2.7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	53
3. Tm³⁺-Er³⁺ EXCITAÇÃO EM 980 nm	54
3.1. INTRODUÇÃO.....	54
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
3.3. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA – Er ³⁺ 1,0PESO%.....	61
3.4. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA – Tm ³⁺ 0,5 PESO% E 1,0 PESO%	65
3.5. MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA	68
3.6. CONCLUSÃO	71
3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
4. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	73

1. Introdução

1.1. Introdução

Novos materiais para serem utilizados como hospedeiros de íons terras raras visando o desenvolvimento de dispositivos fotônicos integrados têm sido amplamente pesquisados atualmente. Dentre os dispositivos fotônicos mais investigados podemos citar os mostradores ópticos coloridos (*displays*) [1], dispositivos para leitura, escrita para armazenamento óptico de dados [2], sensores ópticos para termometria [3], etc. A crescente demanda das linhas de telecomunicações em fibras ópticas com a tecnologia de WDM (*Wavelength Division Multiplexing*) tem também levado a uma busca incessante de materiais que forneçam banda amplificadora cada vez mais ampla para amplificadores ópticos [4]. Além disso, a busca de lasers ultrarápidos para uso em espectroscopia, por exemplo, também são dispositivos que tiram proveito desse desenvolvimento de novos materiais [5]. A potencialidade de fontes de luz incoerente com extensa largura de banda de fluorescência para aplicações como em giroscópios são também investigados [6, 7]. Laser emitindo na região espectral entre 1700-2800 nm coincide com a larga banda de absorção da água possibilitando assim

aplicações em estudos do meio ambiente ou biomédico [5]. Estas são certamente algumas poucas possibilidades de aplicações para fontes de luz em estado sólido dopadas com íons terras raras.

Além das características dos próprios íons dopantes, as matrizes hospedeiras que os incorporam também desempenham papel fundamental no desenvolvimento desses dispositivos integrados [5]. Dentre os tipos de matrizes disponíveis (vidros, cristais, etc.) o vidro certamente desempenha um papel relevante. Isto se deve as suas qualidades como, por exemplo: são excelentes materiais para óptica linear, são isotrópicos, tem uma larga região espectral com baixa atenuação óptica, são facilmente reproduzíveis com alta qualidade óptica em várias formas como fibras ópticas, guias de ondas planares, ou na forma de amostras (*bulk*) [5]. Macroscopicamente os vidros mostram-se homogêneos. Assim cada átomo é um ponto de referência adequado para qualquer outro no sistema. Entretanto esta aparente ordem só é vista em pequenas distâncias dentro das dimensões moleculares. As estruturas dos vidros podem ser compostas de várias formas a partir de uma simples molécula, como por exemplo, SiO_2 . Para se obter dispositivos foto-luminescentes, como por exemplo, os lasers e amplificadores em estado sólido, várias matrizes têm sido desenvolvidas visando a incorporação dos íons terras raras, dentre elas podemos citar as “famílias” de vidros dos calcogenetos [8], fluoretos [9, 10], teluritos [10], e silicatos [11, 12]. Além das qualidades mencionadas acima, tais materiais vítreos devem possuir perdas mínimas por atenuação na região de comprimentos de onda de interesse, tempos de resposta rápidos, capacidade de incorporar altas concentrações de íons terras-raras, compatibilidade com os processos de fabricação de guias de onda, e para a maioria das aplicações, baixas taxa de decaimento não radiativo e altas taxas de emissão radiativa para os íons terras raras.

Dentre as principais características dos vidros mencionados acima podemos citar para os calcogenetos a sua larga região de transparência que se estende de 500 nm até 10,0 μm , alto índice de refração (2,40), e baixa energia máxima de fônons (em torno de 425 cm^{-1}). A sua alta solubilidade de dopantes permitindo a incorporação de altas concentrações de terras-raras é devido a presença do lantânio. Eles são termicamente estáveis [5]. Os vidros fluoretos são de interesse tecnológico, por apresentarem baixas energias de fônons $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, isto é, metade da energia vibracional da sílica (1100 cm^{-1}), possibilitando transições antes não acessíveis.

Devido as suas baixas perdas intrínsecas, esta matriz propicia aplicações em telecomunicações à longa distância. Porém, uma das desvantagens apresentadas por vidro fluoretos é o fato de estes serem higroscópicos, o que limita suas aplicações em dispositivos ópticos [5]. Os vidros silicatos são os que apresentam maior compatibilidade com as redes de fibras ópticas existentes. Por isto existem grande interesse no desenvolvimento de dispositivos com estes materiais. Todavia, sua eficiência quântica é baixa devido a sua alta taxa de decaimento não-radiativo.

Atualmente, dentre as diversas alternativas, vidro telurito aparece como excelente candidato para desenvolvimentos de dispositivos ópticos dopados com íons terras-raras, pois apresentam uma larga região de transparência que se estende de 400 nm até 5,0 μm , alto índice de refração ($\sim 2,00$), energia de fônon relativamente baixa ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) quando comparado aos vidros silicatos, boratos ou fosfatos. Devido a baixa energia de fônons e alto índice de refração, estes possibilitam altas taxas de decaimento radiativo e baixa taxa de relaxação não radiativa nos íons dopantes, alta solubilidade, que permitem incorporação de altas concentrações de terras-raras, e são termicamente estáveis [5].

Um dos requisitos fundamentais para o desenvolvimento e otimização de dispositivos fotônicos dopados com íons terras raras é determinar os possíveis canais de transferência de energia entre eles. Sendo assim, nesta dissertação nos concentramos na investigação de processos de transferência de energia em vidros teluritos duplamente dopados com íons de Tm^{3+} e Er^{3+} bombeados por um laser Ti:Safira sintonizado em 800 nm ou 980 nm. A escolha desses comprimentos de onda de bombeamento está relacionada com a sua disponibilidade em diodos lasers comerciais. Além disso, para o comprimento de onda de bombeamento em 800 nm, ambos os íons são excitados simultaneamente enquanto no segundo o bombeamento é feito somente nos íons de Er^{3+} .

Neste capítulo iniciaremos discutindo algumas considerações relevantes para o entendimento dos trabalhos desenvolvidos nessa pesquisa. Inicialmente faremos algumas considerações sobre íons terras raras, descrevendo sucintamente suas principais interações com a matriz hospedeira, assim como possíveis canais de transferência de energia entre íons terras raras em sólidos. Essas considerações, quando cabíveis, serão sempre enfatizadas considerando os íons em meios amorfos. No capítulo 2 concentraremos na apresentação da caracterização dos processos de transferência de energia entre íons de Tm^{3+} e Er^{3+} em vidros teluritos duplamente

dopados bombeados em 800 nm. No capítulo 3 serão discutidos os processos de transferência de energia entre Er^{3+} e Tm^{3+} quando bombeados em 980 nm. As conclusões e trabalhos futuros serão discutidos no capítulo 4.

1.2. Considerações gerais sobre íons terras raras

O nome terra-rara não vem da dificuldade de encontrá-lo na natureza, mas sim da dificuldade em separá-los dos diversos tipos de minerais que os contém. Os terras-raras compreendem todos os elementos da tabela periódica com números atômicos entre 57 e 71 (lantânídeos) mais o escândio (21) e o ítrio (39). As características físicas e químicas dos íons terras raras derivam de suas configurações eletrônicas. As configurações eletrônicas incluindo $4d^{10}5p^6$ correspondem as camadas fechadas do gás Xenônio $[\text{Xe}]^1$, com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$), sendo que somente os elementos La, Ce, Gd, e Lu apresentam uma camada adicional $5d$. Na matéria condensada a ionização trivalente (TR^{3+}) são as mais estáveis para esses íons [13]. Preferencialmente as configurações eletrônicas dos íons trivalentes são obtidas removendo sucessivamente elétrons $6s$, $5d$ e $6f$ camadas eletrônicas. A primeira ionização resulta de remover 1 elétron da camada $6s$, a segunda ionização resulta de remover o próximo elétron da camada $6s$ e uma terceira ionização removendo elétron da camada $5d$ ou $4f$. Com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos os demais possuem a camada $4f$ incompleta, e as absorções e emissões ópticas do ultravioleta ao infravermelho são consequência de transições dentro da camada $4f^n$ que ficam blindadas pelo efeito chamado de *contração dos lantanídeos*. Isto é, na medida em que o número de elétrons na camada $4f$ incompleta aumenta, a carga nuclear efetiva aumenta e, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo. Assim os átomos tendem a ficar menores². Isto pode ser melhor compreendido analisando a configuração eletrônica dos íons terras-raras conforme mostrado na Tabela 1 [14].

¹ $[\text{Xe}] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$

² Dessa forma, o tamanho destes íons fica progressivamente menor quando o número atômico aumenta.

Elemento	Número Atômico	Raio Iônico Tr^{3+} (Å)	Configuração eletrônica	Tr^{3+}
Ce	58	1,034	$[\text{Xe}](6s^2 4f 5d)$	F^1
Tm	69	0,870	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	f^{12}
Yb	70	0,830	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	f^{13}

Tabela 1: Configuração eletrônica dos elementos terras-raras estudados [14].

A *contração dos lantanídeos* faz com que os elétrons da camada $4f$ sejam blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais $4f$, o que pode ser visualizado a partir da figura 1 [15]. Essa blindagem impede que os elétrons $4f$ sofram interação intensa com o campo ligante ao redor do íon terra rara, e, portanto as perturbações de seus níveis de energia é pequena, resultando em poucas variações nas transições eletrônicas discretas entre os níveis $4f$ [5]. Desta forma o íon se comporta como um íon isolado, considerando-se apenas interações entre os próprios elétrons da camada $4f$. Isso explica a natureza das suas linhas espectrais relativamente estreitas ($\sim 0,01$ Å). Essa observação chamou à atenção de pesquisadores porque linhas tão estreitas tinham sido vistas somente nos espectros de átomos e moléculas livres [16]. Como exemplo da contração dos lantanídeos mostramos na figura 1 a distribuição espacial dos orbitais referente ao íon de Gd^{3+} . Este gráfico foi determinado a partir dos resultados de Freeman e Watson [15] considerando o método Hartree-Fock não relativístico para as funções de onda. A figura, além de mostrar o orbital $4f$ profundamente envolta pelos orbitais $5s$ e $5p$, sugere uma interação praticamente desprezível dos elétrons $6s$ com relação às autofunções $4f$.

As transições eletrônicas nos íons terras-raras trivalentes ocorrem entre estados da configuração $4f$ que são proibidas pelas regras de paridade de transições por dipolo elétrico, de acordo com a regra de seleção de Laporte [17]. Entretanto, as regras de seleção são relaxadas quando os íons são incorporados em matriz hospedeira. Nelas eles experimentam uma interação com o campo cristalino como um potencial não centro simétrico. Isto possibilita mistura de estados de paridade opostas quebrando as restrições das regras de seleção. Esta é umas das razões da força de oscilador das transições em íons terras raras serem de baixo valor ($\sim 10^{-6}$) quando comparadas com as transições permitidas que é da ordem da unidade [5]. As regras de

seleção para as contribuições por dipolo elétrico devido às configurações misturadas do estado f incluem agora as seguintes condições $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 6$ [18]. Uma consequência do mecanismo de dipolo elétrico forçado é a ocorrência de transições eletrônicas entre os estados $4f$, como exemplo, podemos citar a transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} ($\Delta J = 6$), a $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} ($\Delta J = 2$).

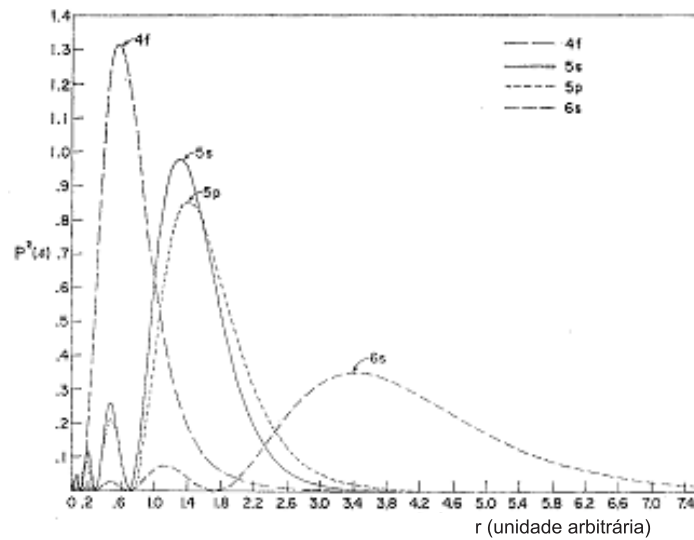


Figura 1 - Distribuição radial de carga $P^2(r)$ para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do íon Gd^{3+} [15].

As transições por dipolo magnético são permitidas por paridade entre os estados f^n e estão sujeitas as seguintes regras de seleção $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (mas não a transição entre $J=0 \rightarrow J=0$). As transições devido a multipolos são também permitidas, mas as suas contribuições são muito menores se comparadas com as de dipolo elétrico e magnético [19]. Para uma melhor descrição das interações entre íons terras raras incorporados numa matriz hospedeira pode-se expressar as energias de interações – ou Hamiltoniano H – decompondo-o da seguinte forma para um único íon:

$$H = H_{IL} + V_{ES} + V_{DI} + V_{EM} + V_{II} \quad (1)$$

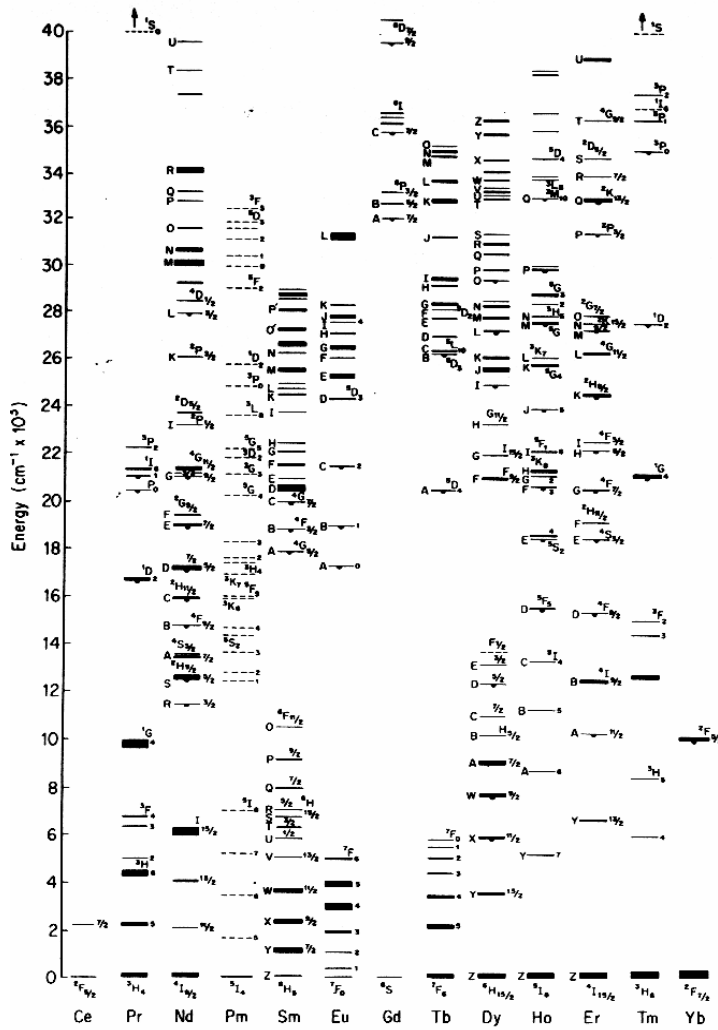


Figura 2 - Níveis de energia dos íons terras-raras [16]

onde H_{IL} é o Hamiltoniano para o íon livre e V_{ES} contém interação eletrostática do íon com a rede, ambos são responsáveis pela estrutura eletrônica dos íons lantanídeos (série do lantânio) trivalentes conforme o diagrama de níveis de energia mostrado na figura 2 [16]. Todos os demais termos de interação na equação (1) são fracos quando comparado às contribuições dos termos H_{IL} e V_{ES} , logo estes podem ser estudados separadamente. Nesta figura os estados são denominados segundo as regras de acoplamento de Russell-Saunders, ou acoplamento LS . Neste esquema, o momento angular orbital total L é acoplado vetorialmente com o momento angular de spin S , formando o momento angular total J . Os estados são rotulados como $^{2S+1}L_J$.

Dentre as contribuições para o Hamiltoniano temos o termo V_{DI} que contém as informações sobre energia de interação da dinâmica do íon com a matriz hospedeira. Estes processos ocorrem via emissão ou absorção de fônons que serão mais detalhados na seção 1.3. Discutiremos os processos de interações de íons com campo eletromagnético, descritos pelo termo V_{EM} no Hamiltoniano. Estas interações referem-se a absorção ou emissão de fótons pelos íons incorporados no meio hospedeiro. Maiores detalhes referentes a estes processos serão abordados na seção 1.3. Finalmente, V_{II} que descreve processos de interações entre íons terras raras, como transferência de energia, serão discutidos na subseção 1.4.2. Na próxima seção faremos uma descrição sucinta das informações mais relevantes para a descrição dos processos de transições radiativas e não radiativos.

1.3. Processo de transição radiativa – Fluorescência

A interação do campo eletromagnético (laser, por exemplo) com um íon TR no material, referente ao termo V_{EM} da equação (1), é dependente do tempo e, portanto não leva aos estados estacionários do sistema. Ela deve ser tratada usando-se teoria de perturbação dependente do tempo e resulta em transições entre os estados estabelecidos pelas interações eletrostáticas. Para dispositivos luminescentes esta interação é a mais importante, pois é ela que dá origem as absorção e emissão de fótons. Ela envolve as interações entre a carga eletrônica e o campo elétrico e entre o spin do elétron e campo magnético. Os elétrons que interagem com o campo são os da camada $4f$, que são opticamente ativos.

Teoricamente a intensidade da transição $S_{a,b}$ conectando dois multipletos J , entre os estados a e b , é proporcional a:

$$S_{a,b} = \sum_{i,j} |\langle a_i | \hat{D} | b_j \rangle|^2 \quad (2)$$

onde o somatório é sobre todas as componentes i e j do multipletos, e \hat{D} é o operador de interação expresso da seguinte forma para interações tipo:

dipolo elétrico:

$$\hat{D} = \mu_{ed} = \sum_i e \hat{r}_i \quad (3)$$

dipolo magnético:

$$\hat{D} = \mu_{md} = \sum_i \frac{e}{2m} (\hat{l}_i + 2\hat{s}_i) \quad (4)$$

onde m e e são a massa e a carga do elétron, \hat{r}_i , \hat{l}_i e \hat{s}_i são os operadores posição, momento angular orbital e de spin, respectivamente para cada elétron, e a soma é feita sobre todos os elétrons $4f$ do íon.

Se a é um estado excitado que somente decai por emissão de fótons, sua taxa de relaxação é a soma das probabilidades das transições para todos os estados finais possíveis, f . Ela está relacionada com o tempo de vida radiativo do estado excitado por:

$$\frac{1}{\tau_a} = \sum_a A_{a,f} = w_a^R \quad (5)$$

Quando efeitos de fônons e transferência de energia entre íons são relevantes, deverá levar em consideração o termo relacionado a taxa de transição não radiativa, que será discutida na seção seguinte.

1.4. Transição não radiativa

1.4.1. Interações entre íons e modos vibracionais da matriz hospedeira

O primeiro processo que descreveremos é aquele em que os íons terras-raras em estados eletrônicos excitados podem decair, por processo não radiativo, transferindo sua energia, ou parte dela, para matriz hospedeira. Supõe-se baixa concentração do íon terra-rara, de forma que transferências de energia entre íon-íon sejam desprezíveis. O termo (V_{DI}) , descrito na equação (1) refere-se a essa perturbação. O processo físico responsável pelas interações envolvendo fônons (quanta de energia de vibração da rede) é uma consequência dos íons terras-raras, presentes nas matrizes hospedeiras, terem como vizinhos mais próximos íons formadores das matrizes, como oxigênio, por exemplo. A vibração destes, e íons distantes, contribuem para flutuações no desdobramento *Stark* dos níveis de energia que induzem transições não radiativas. Então, a taxa do processo via fônons é dependente da matriz devido o seu espectro vibracional. Quando o intervalo de energia entre um estado excitado e outro que esteja mais próximo a ele é maior que a energia máxima de fônons da rede hospedeira, um processo menos provável envolvendo a emissão de vários quanta de vibração é necessário para que haja conservação de energia, sendo este efeito conhecido como decaimento ou relaxação por mutifônons.

Layne e colaboradores [20] deduziram uma expressão para calcular a relaxação não radiativa, em que fica evidente a dependência com a temperatura e com o número de fônons envolvidos na transição da taxa de relaxação por multifônons. De acordo com a teoria proposta, a taxa de decaimento não radiativo por multifônon de ordem p ocorrer é:

$$W_{a,b}^{nr} = C.[n(T) + 1]^p \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta E) \quad (6)$$

onde $\alpha = -\ln(\varepsilon)/\hbar\omega_R$ e a constante C são parâmetros que dependem do hospedeiro em questão. O parâmetro ε está associado ao acoplamento elétron-fônon, p representa o número de fônons necessários para transpor o intervalo de energia (ΔE). Esta equação expressa a dependência exponencial da taxa de relaxação por multifônons com a diferença de energia através da qual a transição deve ocorrer, assim como a sua dependência com a temperatura. Nessa expressão, $n(T)$ representa o número médio de fônons com frequência vibracional ω_R a temperatura T , o qual é dado pela estatística de Bose-Einstein. Observe que o número de ocupação $n(T)$ é uma função crescente da temperatura, dada por:

$$n(T) = \left(e^{\hbar\omega_R/K_B T} - 1 \right)^{-1} \quad (7)$$

Devemos esperar uma alta taxa de decaimento não radiativo proveniente daqueles estados que apresentem uma pequena separação em energia, ou ainda, se o hospedeiro utilizado apresentar uma energia máxima de fônons alta, o que implica numa diminuição da ordem do processo (número de fônons necessários), que na equação (6) está representado por p . Vidros óxidos têm uma taxa maior de decaimento não radiativo, devido sua forte ligação covalente que resulta em frequências de fônons altas. Em geral, vidros têm maiores taxas não radiativa do que cristais com composições químicas semelhantes [21].

O processo de relaxação de um estado excitado para um nível de menor energia, pode ser via transição radiativa, transição não radiativa ou uma combinação deles. Então, o tempo de vida total ou tempo que o átomo permanece ocupando um estado excitado a , é dado por:

$$\frac{1}{\tau_a} = \sum_b (A_{a,b} + W_{a,b}^{nr}) \quad (8)$$

onde $A_{a,b}$ e $W_{a,b}^{nr}$ são as probabilidades de transições radiativas e não radiativas do nível a para o nível b , e a soma é sobre todos estados finais b . Processos não

radiativos incluem decaimento por multifônons, relaxação por transferência de energia entre íon-íon. Dentre essas relaxações podemos citar a migração de energia, onde a energia do íon não é emitida e sim transferida para um outro vizinho da mesma espécie. Supressão da fluorescência devido à concentração de íons terras raras (*concentration quenching*) e relaxação cruzada devido a transferência de energia entre íons, em vidros com alto nível de dopagem estão também incluídos entre os processos não radiativos e serão discutidos a seguir.

Outra grandeza que mede a eficiência de processos radiativos é a eficiência quântica de emissão η , que é a razão entre o tempo de vida experimental τ , no qual estão envolvidos processos radiativos e não radiativos, e o tempo de vida radiativo τ_0 , ou (τ_{rad}) calculado

$$\eta_{a,b} = A_{a,b} / \sum (A_{a,b} + W_{a,b}^{nr}) = \tau_a \cdot A_{a,b} \quad (9)$$

Neste caso, para baixa concentração de íons onde interações são desprezíveis, $1 - \eta_{a,b}$ indica a porcentagem de energia que é perdida no processo por multifônons. Para amostras com altas concentrações, a análise da equação (9) depende dos processos de transferência de energia que estejam ocorrendo no sistema. Numa amostra com baixa concentração de terra-rara, os processos de transferência de energia são desprezíveis.

1.4.2. Interações entre íons terras raras na matriz hospedeira

Processos de transferência de energia entre íons dopantes em sólidos são de grande importância na pesquisa e aprimoramento de materiais para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos como laser ou amplificadores ópticos. As necessidades de compactação no tamanho desses dispositivos têm exigido altas concentrações de íons terras raras para compensar a sua redução de tamanho, oferecendo assim desempenhos semelhantes aos de fibras ópticas longas. As altas concentrações de dopagens de íons terras raras nos meios exigidas para o aumento do desempenho dos dispositivos fotônicos provocam uma redução da distância entre esses íons dentro da matriz, e até mesmo a formação de aglomerados (*clusters*), o que provoca um aumento na possibilidade de transferência de energia entre eles. A ocorrência desses processos de transferência de energia pode ser favorável ou não ao desempenho dos dispositivos em questão. Eles podem, por exemplo, ser utilizados para depopularem um nível laser inferior quando este tem tempo de vida maior que o seu nível superior, como por exemplo, o processo de amplificação óptica devido à transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$

dos íons de Tm^{3+} . Por outro lado, eles podem também causar perdas na eficiência dos processos quando depopulam níveis emissores como a absorção de estado excitado nos íons de Er^{3+} $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$. Portanto, os estudos desses processos são imprescindíveis na caracterização de novos materiais, e conseqüentemente, em qualquer tentativa de se viabilizar laser e amplificadores ópticos. Estes processos são considerados não radiativos pois, não há liberação de fótons durante a sua ocorrência.

Para descrever essa transferência de energia não radiativa entre íons dopantes em sólidos, um modelo de interação multipolar foi proposto por Dexter [22] em 1953. Este trata da sensibilização da luminescência por íon dopante chamado de "doador" (D), seguida da transferência para um íon dopante chamado "aceitador" (A) em uma matriz isolada, sendo que os íons (D) e (A) podem ser da mesma espécie ou não. Neste modelo é presumido que as concentrações dos íons doadores e aceitadores são baixas, para não ocorrer superposições das funções de onda e, de forma a não haver formação de aglomerados ou pares iônicos. Dessa maneira, as interações ocorrem puramente entre íons isolados, e não entre estes com pares. A probabilidade de ocorrer transferência de energia por dipolo-dipolo elétrico, entre um íon doador e um íon aceitador é dado por:

$$P_{da} = \frac{1}{\tau_{d^*}} \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \left(\frac{1}{R_{da}} \right)^6 \sigma_a \int \frac{f_a(E) f_d(E)}{E^4} dE \quad (10)$$

Nos quais os índices subscritos da indicam a transferência de energia entre doador-aceitador. $f_a(E)$ e $f_d(E)$ são as funções formas de linha normalizadas de emissão e absorção; τ_{d^*} é o tempo de vida do estado excitado do íon doador sem a presença do íon aceitador e σ_a é seção de choque de absorção do aceitador. A distância de separação entre os íons doador e aceitador é dada por R_{da} . A integral de sobreposição entre as formas de linha de emissão do íon doador e absorção do íon aceitador da equação (10), como mostrado na figura 3, contém informações sobre a ressonância das energias envolvidas. A equação (10) pode ser simplificada se for adotado um parâmetro denominado de distância crítica R_0 que incorpora todas as informações exceto R_{da} e τ_{d^*} :

$$P_{da} = \frac{1}{\tau_{d^*}} \left(\frac{R_0}{R_{da}} \right)^6 \quad (11)$$

A distância crítica implica que dois íons separados por uma distância R_0 irão transferir energia entre si numa taxa igual a taxa de um fóton por segundo. Para reduzir o efeito

de transferência de energia a taxa de excitação $P_{da}\tau_a^*$ deve ser mantida menor que o tempo de vida da transição, expresso pela equação (8).

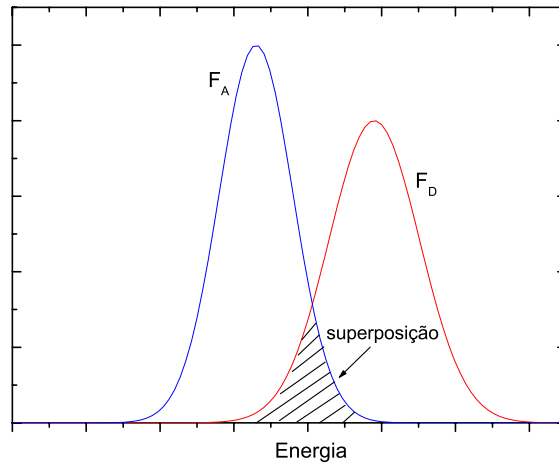


Figura 3- Representação da superposição espectral das formas de linha de emissão do doador e absorção do aceitador.

Quando um fóton de excitação incide em um meio material contendo íons terras raras com níveis de energia ressonante com tal radiação isto provoca uma excitação dos elétrons para níveis superiores ao fundamental. Quando esse íon excitado retorna ao estado fundamental ele pode transferir esta energia para outros íons nas vizinhanças com a probabilidade descrita pela equação (11). Esses processos de transferência de energia podem ocorrer envolvendo outros níveis de energia além do estado fundamental. Alguns desses processos são descritos pelo diagrama de níveis simplificado mostrado na figura 4(a)-(f).

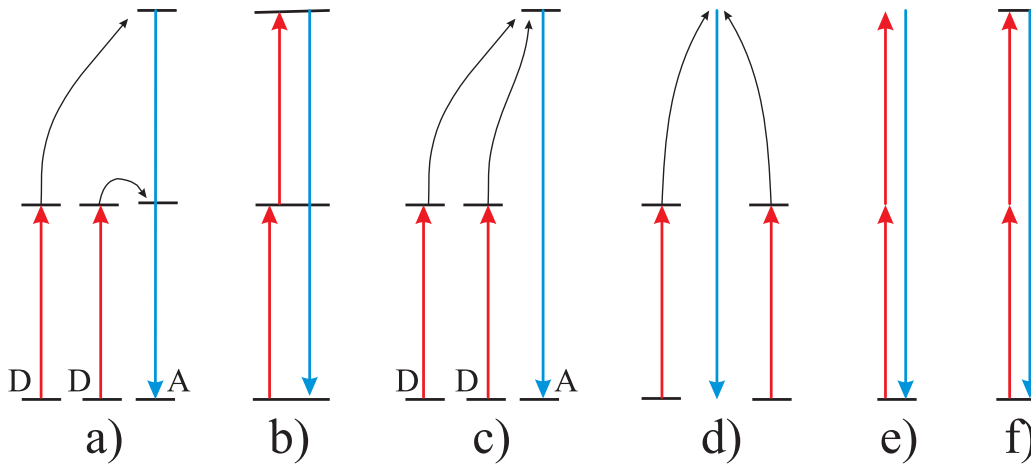


Figura 4 - Diferentes processos de conversão ascendente de frequência.

Ao contrário dos demais processos mostrados a seguir, o da figura 4(e) é um processo de conversão ascendente, entretanto, o mesmo não envolve interações da radiação com o meio. Este chama-se paramétrico; é e denominado geração de segundo harmônico. Outros possíveis são misturas de frequências com soma e diferença de frequências, geração de outros harmônicos, etc. Este exemplo consta somente por completeza e está fora do escopo desta dissertação. Maiores informações podem ser obtidas em livros textos [23]. Figura 4(a) mostra um exemplo de *transferência seqüencial de energia*, onde o íon aceitador tem um nível intermediário ressonante com os dos íons doadores. Este mantém o nível intermediário do aceitador excitado de tal forma que um segundo fóton do doador pode ser absorvido deixando o íon aceitador num nível de maior energia.

O processo de *absorção de dois fótons*, ou múltiplos fótons, por um mesmo íon terra rara, como mostrado na figura 4(b), denomina-se *absorção de estado excitado (AEE)*. Este processo pode ocorrer de forma seqüencial, como mostrado na ilustração, ou mesmo quando o nível intermediário sofre relaxação não radiativa para um nível metaestável de menor energia, sendo o segundo fóton absorvido a partir deste. Esta é a forma mais habitual de se encontrar esse processo. Maiores detalhes serão vistos na seção 1.5 dessa dissertação. Os processos de *sensibilização cooperativa* – figura 4(c) – diferem do processo de *luminescência cooperativa* como mostrado na figura 4(d) – somente no fato de que no segundo caso o estado excitado envolve um nível de energia virtual. Como exemplo da aplicação prática da sensibilização cooperativa tem o sistema vítreo codopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} . P. V. dos Santos e colaboradores [24], usando excitação em 1064 nm (anti-Stokes) verificaram um aumento no processo de conversão ascendente devido a dependência da seção de choque de absorção do íon sensibilizador Yb^{3+} com a temperatura. Luminescência cooperativa em torno de 480 nm foi observada em amostra de vidro telurito dopada com Yb^{3+} excitado em 1064 nm à temperatura ambiente [25].

Mecanismo	Eficiência
Transferência seqüencial de energia	$\sim 10^{-3}$
Absorção de dois fótons	$\sim 10^{-5}$
Sensibilização cooperative	$\sim 10^{-6}$

Luminescência cooperative	$\sim 10^{-8}$
Geração de segundo harmônico	$\sim 10^{-11}$
Absorção simultânea de dois fótons	$\sim 10^{-13}$

Tabela 1: Processos de conversão ascendente de energia e suas respectivas ordem de grandeza de eficiência (normalizada à potência de bombeamento).

O processo de *absorção simultânea de dois fótons* como mostrado na figura 4(f), ao contrário da luminescência cooperativa, é a excitação que ocorre sem interação com o meio. Por esta razão é um processo muito pouco eficiente. A tabela 1 mostra um resumo em função crescente das ordens de grandezas das eficiências desses processos.

Processos reais de conversão ascendente de frequência encontrados na natureza podem conter esses exemplos mencionados anteriormente ocorrendo simultaneamente. Isto dificulta um completo entendimento dos possíveis processos de transferência de energia entre íons terras raras em meios materiais. Sendo assim, na próxima seção dessa dissertação mostraremos alguns exemplos práticos desses processos de transferência de energia que podem ocorrer entre íons terras raras, mais diretamente nos que temos interesse.

1.5. Alguns exemplos práticos de transferência de energia entre íons terras raras

Dentre os íons lantanídeos trivalentes, Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} têm atraído grandes interesse por suas diversas aplicações tecnológicas como lasers em estado sólidos, na medicina, nas telecomunicações, etc. O íon Yb^{3+} particularmente apresenta algumas características que os fazem excelentes candidatos para sistemas multidopados. Como, por exemplo, uma larga seção de choque de absorção; a presença de apenas um estado excitado (~ 980 nm), o que inibe a possibilidade de efeitos de AEE. Esta particularidade o torna interessante para ser usado em conjunto com outros elementos terras-raras. Sistemas codopados com Yb^{3+} são utilizados numa larga faixa de bombeamentos. Sua banda de absorção em vidros ZBLAN, por exemplo, está localizada entre 870 nm e 1100 nm, e possui uma seção de choque de pico relativamente alta ($\sigma_{pico} \approx 7,78 \times 10^{-21} cm^2$) [26]. Isto faz com que o Yb^{3+} possa ser excitado em 1064 nm absorvendo fônons da rede para o casamento de energia.

O itérbio é o terra-rara de número atômico 70 e de configuração eletrônica $[Xe]6s^24f^{14}$. Em vidros e em cristais encontra-se mais facilmente no estado de

oxidação trivalente com configuração eletrônica $4f^{13}$. Faltando somente um elétron na camada $4f$, o esquema de níveis de energia desta configuração $4f^{13}$ do íon Yb^{3+} é muito simples; consiste apenas do estado excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$ em 10200 cm^{-1} (980 nm) e do fundamental ${}^2\text{F}_{7/2}$ como mostrados na figura 2. Esta alta seção choque associada à privilegiada posição no espectro permite que o Yb^{3+} seja excitado por lasers de diodo. A simplicidade de sua estrutura eletrônica elimina problemas não desejados como relaxação cruzadas, decaimento por multifônons e conversão ascendente de energia, que surgem em sistemas com níveis de energia complexos.

Devido às características citadas acima, o íon Yb^{3+} é muito utilizado como sensibilizador da luminescência de um outro terra-rara presente na matriz como mostrado em diversos trabalhos encontrados na literatura. Como exemplos podemos citar a emissão em 1330 nm do Pr^{3+} e em 2700 e 1500 nm do Er^{3+} , que aumentam consideravelmente codopando-se as amostras com Yb^{3+} [27, 28, 29]. Além de sensibilizador, as referidas características fazem deste íon um atraente candidato para a construção de laser em torno de 1000 nm. O tempo de vida longo do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ permite um maior armazenamento de energia e sua alta seção de choque de absorção torna mais eficiente o bombeamento enquanto que a larga seção de choque de emissão possibilita a sintonia do laser. Koch e colaboradores [30] com amostra de vidro fosfato dopada com Yb^{3+} excitado em 946 nm, obtiveram ação laser operando na região de 1032 nm com potência de saída de 440 mW. Nos vidros de sílica e fluorofosfato dopados com Yb^{3+} as propriedades lasers já foram também investigadas em detalhe [31,32]. Em $\text{Yb}:\text{YAG}$ e em série de outros cristais eficientes ações laser também já foram demonstradas [33].

1.5.1. Sistemas dopados com Érbio

As características espectroscópicas dos íons de Er^{3+} foram relatadas em diversas matrizes vítreas [34]. A região espectral de menor absorção em fibras óptica de sílica corresponde ao comprimento de onda em torno de 1550 nm [4,5], correspondente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de Er^{3+} . Por isso, materiais dopados com Er^{3+} têm sido muito pesquisados para o desenvolvimento de amplificadores totalmente óptico. Além disto, lasers desenvolvidos a partir desse íon têm comprimentos de onda de operação de interesse na odondologia [35]. Isto se deve também porque este comprimento de onda não oferece perigo de danos ao sistema

visual [5]. Meios com baixa energia de fônons possibilita emissão radiativa na transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, com fluorescência ~ 2800 nm [5]. Esta região espectral é importante, pois existe uma alta absorção do grupo OH nesta faixa de energia, possibilitando em uma aplicação laser importante, como cortes de precisão em tecidos humanos [5]. Destacam-se também estudos de efeitos térmicos por conversão ascendentes do infravermelho para o visível em vidros calcogeneto dopados com íons de Er^{3+} [36].

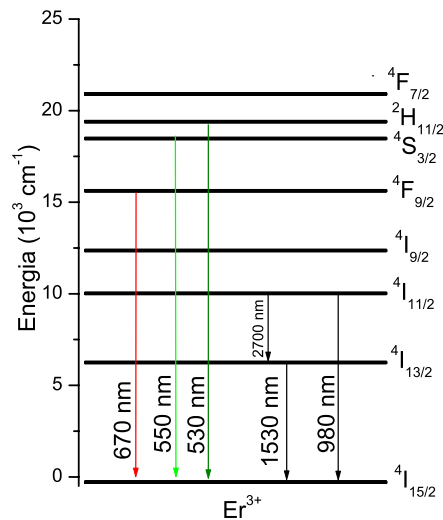


Figura 5: Diagrama de níveis simplificado dos íons de Er^{3+} mostrando as fluorescências típicas observadas em diversos meios quando bombeados em 800 nm ou 980 nm.

Sistema dopados com Er^{3+} , bombeados em torno de ~ 800 nm (ressonante com a absorção do estado fundamental (AEF) ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) ou 980 nm (ressonante com a AEF ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), apresentam conversão ascendentes de energia (CAE) em torno de 530-550 nm (emissões na região do verde) referente à transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, excitada pela absorção de estado excitado (AEE) ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ e mecanismos de transferência de energia.

1.5.2. Sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ bombeados em 1064 nm

Os mecanismos de excitação para o sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, são mostrados na figura 6. Neste exemplo o comprimento de onda de bombeamento em 1064 nm é não ressonante com a absorção máxima dos íons de itérbio. Entretanto, como a diferença

de energia é da ordem da energia de um fônon da rede, esta fornece a energia adicional para completar o processo de absorção. Este processo foi verificado com o aumento da intensidade dos sinais na região verde (nas bandas 530 e 555 nm) crescente com o aumento da temperatura da amostra. [37,38].

Os processos de transferência de energia desses sistemas consistem das relaxações dos íons de Yb^{3+} , transferindo parte dessa energia para os íons de Er^{3+} próximos, como o descrito pela equação: $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{11/2})$. A energia máxima de fônons do vidro permite em alguns casos, que esses íons de Er^{3+} excitados relaxem não radiativamente para o nível metaestável $^4\text{I}_{13/2}$. O tempo de vida longo desse nível possibilita que um segundo íon de Yb^{3+} relaxe transferindo sua energia para o íon de érbio excitado, que através de absorção de estado excitado, é promovido para o nível $^4\text{F}_{9/2}$ através da rota de transferência de energia $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}(^4\text{F}_{9/2})$. O processo se repete através da transferência de um segundo fóton excitando o íon de Er^{3+} conforme a equação $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}(^2\text{H}_{11/2})$ de onde originam as fluorescências reportadas.

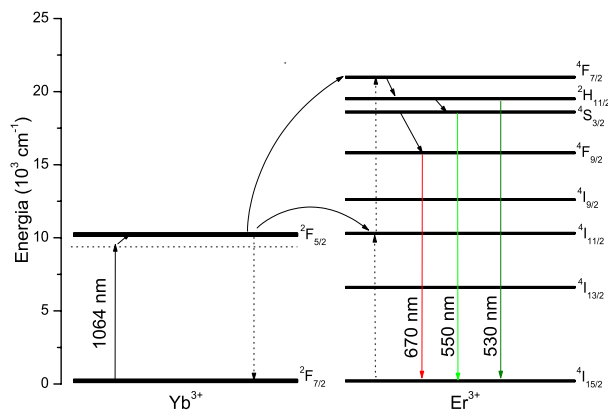


Figura 6: Diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. As setas para cima indicam fótons de excitação e as setas para baixo, indicam emissão de fluorescência.

1.6. Sistemas dopados com Túlio

Sistemas dopados com íons de Tm^{3+} têm sido amplamente investigados em busca de novos dispositivos lasers com emissão na região espectral do infravermelho (IV) e do visível (VIS) [5]. O amplo interesse em lasers operando no IV próximo se deve às suas possíveis aplicações em dispositivos como amplificadores ópticos,

principalmente para a região espectral ~ 1480 nm – denominada na área de telecomunicações de banda S. A emissão de fluorescência próxima à 1800 nm pelos íons de túlio é coincidente com a banda de absorção da água. As emissões lasers no IV nos materiais dopados com Tm^{3+} estão localizadas em torno de 1800, 1480 nm correspondendo às transições eletrônicas ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, respectivamente. Tais emissões podem ser obtidas através do bombeamento com lasers de diodo com emissões na região de 800 nm e 650 nm, ressonantes com as absorções ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$, respectivamente. Sendo que o primeiro comprimento de onda de bombeamento não possibilita CAE. Bombeando amostras dopadas com Tm^{3+} em 650 nm é possível a geração de luz visível em 480 nm e 450 nm correspondendo respectivamente às transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$. Como mostrado por Pourier e colaboradores [39].

Como no caso dos íons de Er^{3+} mencionados acima, com os íons de Tm^{3+} pode-se também tirar proveito da grande seção de choque dos íons de itérbio utilizando meios duplamente dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Isto permite CAE em íons de Tm^{3+} bombeados na região de ~ 970 - 1000 nm com emissão no visível em ~ 480 nm [40]. A figura abaixo mostra um diagrama simplificado dos níveis de energia para o sistema de $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com bombeamento não ressonante em 1064 nm.

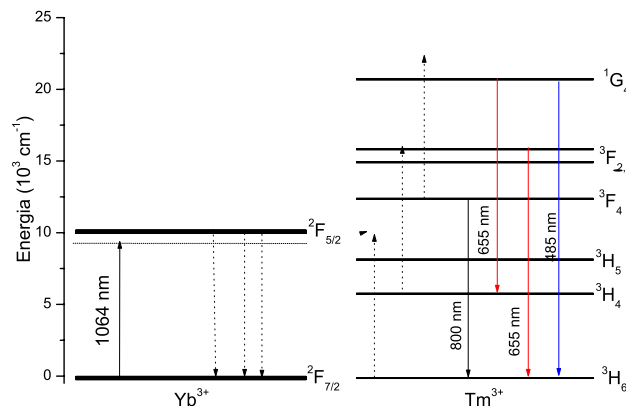


Figura 7 :diagrama de níveis de energia simplificado ilustrando o mecanismo de transferência de energia entre íons Yb e Tm com bombeamento em 1064 nm

Neste capítulo abordamos conceitos de espectroscopia de íons terras raras de maior relevância para o entendimento deste trabalho de pesquisa. Exploramos os que serão mais necessários para o acompanhamento dos capítulos seguintes. O tópico

teoria de perturbação dependente do tempo não foi dada ênfase e está fora do escopo deste trabalho.

No próximo capítulo apresentaremos os resultados das investigações sobre transferência de energia entre íons de Tm^{3+} e Er^{3+} dopados em amostras de vidro telurito bombeadas por um laser Ti:Safira sintonizado em ≈ 800 nm.

1.7. Referências Bibliográficas

1. E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. MacFarlane, *Science* **273**, 1185 (1996)
2. D. Lande, S. S. Orlov, A. Akella, L. Hesselink, R.R. Neurgaonkar, *Opt. Lett.* **22**, 1722 (1997)
3. S. F. Coolins, G. W. Baxter, S. A. Wade, T. Sun, K. T. V. Grattan, Z. Y. Zhang, A. M. Palmer, *J. Appl. Phys.* **84**, 4649 (1998).
4. H. Ono, M. Yamada, T. Kanamori, S. Sudo, Y. Ohishi, *Eletron. Lett.* **33**, 17 (1997).
5. A. J. Kenyon, *Prog. Quant. Elect.* **26**, 225-284 (2002).
6. K. Iwatsuki, *IEEE Phot. Technol. Lett.* **3**, 281 (1991)
7. P.F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, B. Y. Kim, H. J. Shaw, *J. Lightwave Technol.* **12**, 550 (1994).
8. C.C Yeh, M. Hempstead, D. W. Hewak, D. N. Payne, *IEEE Photonics Technology Letters*, **9**, 1104 (1997).
9. J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, T. Georges, *J. Non-Cryst. Solids* **161**, 270 (1993).
10. J. Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, T. Georges, *Eletron. Lett.* **26**, 166 (1990).
11. E. Snitzer, *Appl. Opt.* **5**, 1487 (1966).
12. K. Oh, T. F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart, P. M. Weber, *Opt. Lett.* **19**, 278 (1994).
13. W. J. Miniscalco, em: M. J. F. Digonnet (Ed.), *Rare Earth Doped Optical Fiber Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993.
14. K. Pátek, *Glass lasers*, Chapter 7, London ILiffe Books (1977).
15. A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 6 (1962).
16. S. Hufner, “Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compound”, Academic Press Inc., NY (1978).
17. S. Gasiorowicz, em: *Física Quântica*, Edt. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
18. M. J. Weber, *Phys. Rev. B*, **8**, 54 (1973).
19. M. G. Mayer, *Phys. Rev.* **60**, 184 (1941).
20. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber, *Phys. Rev. B*, **16**, 10-20 (1977).
21. F. L. Galeaner, J. C. Mikkelsen, Jr. R. H. Geils, W. J. Mosby, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 34-36 (1978)
22. Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
23. R. W. Boyd, “Non Linear Optics”, Academic Press, 2nd, NY (2003).

24. M.V.D Vermelho, P.V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Lumin.* **102**, 762 (2003).
25. P.V. dos Santos, M.V.D Vermelho, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Chem. Phys.* **116**, 6772 (2002)
26. Z. Meng, K. Nagamatsu, M. Higashihata, Y. Nakata, T. Okada, Y. Kubota, N. Nishimura, T. Teshima, S. Buddhudu, *J. Lumin.* **106**, 187 (2004).
27. I. R. Martín, V. D. Lavín, U. R. Rodriguez-Mendoza, *J. Appl. Phys.* **86**, 935 (1999).
28. E. Pecoraro, D. F. Souza, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, *J. Appl Phys*, **86**, 1 (1999)
29. S. Tanabe, T. Kouda, T. Hanada, *Opt. Mater*, **12**, 35 (1999).
30. R. Koch, W. A. Clarkson, D. C. Hanna, S. Jiang, M. J. Myers, D. Rhonehouse, S. J. Hamlin, U. Griebner, H. Schönengel, *Opt. Commun.*, **134**, 175 (1997).
31. L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, L. K. Wayne, W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Eletron*.QE-**29**, p.1179 (1993).
32. H. M. Pask, R. J. Carman, D. C. Hanna, A. C. Tropper, C. J. Mackechnie, P. R. Barber, J. M. Dawes, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Eletron*, **1**, 2 (1995).
33. R. Scheps, *Prog. Quant. Electr.* **4**, **20**, 271 (1996).
34. X. Shen, Q. Nie, T. Xu, S. Daí, X. Wang, *Phys. B* **381**, 219 (2006).
35. M. H. Niemz, “Laser-Tissue Interactions”, Springer, 3nd, 2003.
36. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, *Opt. Mat.*, **22**, 275 (2003).
37. P. V. dos Santos, E. A. Gouveia, M. T. de Araújo, A. S. Gouveia-Neto, A. B. Sombra, J. A. Medeiros Neto, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3607 (1999).
38. A. S. Oliveira, M. T. De Araújo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 753 (1998).
39. G. Pourier, V. A. Jerez, C. B de Araújo, Y. Messadeq, S. J. L. Ribeiro, M. Poulain, *J. App. Phys.* **93**, 1493 (2003).
40. P. V. dos santos, M. V. D. Vermelho, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto *J. App. Phys.* **90**, 6550 (2001).

2. Tm^{3+} - Er^{3+} : Excitação em 800 nm

2.1. Introdução

Sistemas amorfos multi dopados com íons terras raras utilizando diferentes matrizes têm sido largamente explorados atualmente visando o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. O amadurecimento da tecnologia no desenvolvimento de lasers de diodo operando na região de 800nm a 980 nm tem permitido o desenvolvimento de dispositivos explorando a larga seção de choque do íon Yb^{3+} nesta região. Dentre as composições mais exploradas podemos citar vidros dopados com Er^{3+} - Yb^{3+} [1], Tm^{3+} - Yb^{3+} [2], Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} [3]. No primeiro caso o sistema é amplamente utilizado no desenvolvimento de amplificadores ópticos na região de 1500 nm que é de grande interesse em telecomunicações. O sistema Tm^{3+} - Yb^{3+} possibilita a geração de luz visível em 480 nm através de processo de conversão ascendente de energia (CAE) em 3 estágios quando bombeados os íons de Yb^{3+} . Neste caso os íons de Yb^{3+} suprem a falta de absorção do Tm^{3+} na região de ~ 1000 nm. Vale também ressaltar que o processo de CAE nos íons de Tm^{3+} bombeados em 800 nm não é eficiente para a geração de radiação em 480 nm. Finalmente temos o exemplo de vidros triplamente dopados com Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} . Em 2003, Amorim e colaboradores [4] tirando vantagem do processo de transferência de energia entre os íons dopante obtiveram

geração de luz branca (Vermelho-Azul-Verde) bombeando em 1064 nm. Yb^{3+} em todos esses casos mencionados processos de transferência de energia entre esses íons desempenham papel fundamental na eficiência dos processos.

Dispositivos baseados em conversão ascendente de energia - no qual a luz gerada possui frequência maior que a fonte de bombeamento - tem grande interesse tecnológico em aplicações tais como em armazenamentos ópticos de alta densidade, ou em sensores de temperatura [5]. Mesmo dispositivos utilizados em diagnóstico médico explorando emissões nas regiões espectrais do azul e verde são amplamente estudados [1,6,7]. Dentro deste contexto, outro sistema duplamente dopado, utilizando diferentes matrizes vítreas, que tem atraído atenção de pesquisadores são os íons de Tm^{3+} - Er^{3+} . Yeh e colaboradores [3] mostraram que ao adicionar íons de Tm^{3+} em vidros à base de fluor BaF_2 - ThF_4 dopado com Er^{3+} bombeados na região da de ~980 nm observou-se que ocorre redução na eficiência de CAE da emissão verde do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} através de transferência de energia para os íons de Tm^{3+} , evidenciando assim eficientes processos de transferência de energia entre eles. O bombeamento em ~800 nm tem a vantagem de ambos os dopantes serem excitados simultaneamente. Assim, além da geração de CAE, na região do infravermelho, intensa emissão do Túlio na região de 1480 nm, é também observada sugerindo a sua utilização como amplificadores ópticos para aumentar a janela de telecomunicações em torno de 1550 nm [8]. Recentemente, Jeong e colaboradores mostraram ganho de até 3dB na Emissão Espontânea Amplificada (ASE) em fibra de sílica codopados com íons de Tm^{3+} e Er^{3+} bombeados simultaneamente com comprimentos de ondas em 980 nm e 1064 nm. A largura espectral desta emissão é de aproximadamente 90 nm (1460 – 1550 nm) [9, 10].

Choi e colaboradores [11] utilizando amostras de vidro calcogeneto (Ga-As-S) dopadas com íons de $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ bombeados em 979 nm observaram redução no tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ referente ao íon de Er^{3+} devido ao mecanismo de transferência de energia $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$. Este canal de transferência de energia pode ocasionar uma inversão de população entre os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ o que torna possível aplicação laser na região de 2800 nm. Este comprimento de onda coincide com a banda de absorção do grupo OH [8]. Assim, o uso de lasers compactos como fonte de bombeamento em materiais dopados com estes íons, permite o

desenvolvimento de instrumentos para cortes poucos incisivos em tecidos biológicos, com grande precisão, tanto em cirurgias médicas, como em odontológicas [8,12].

Neste capítulo investigamos os processos de transferência de energia entre íons de Er^{3+} e Tm^{3+} dopados em vidros teluritos bombeados por um laser de Ti:Safira sintonizado em 800 nm – correspondendo ao comprimento de onda de lasers de diodo. Foram estudadas a eficiência de conversão ascendente e fluorescência Stokes neste sistema para entender os canais de transferência de energia envolvidos. São também apresentados os detalhes experimentais das medidas de absorção, transmissão, luminescência no infravermelho e no visível e tempo de vida no infravermelho e visível, realizadas para a caracterização óptica das amostras utilizadas neste trabalho. Todas as medidas foram obtidas em temperatura ambiente.

Na seção seguinte apresentaremos os procedimentos, resultados obtidos e as discussões dos mesmos na investigação deste sistema.

2.2. Procedimento Experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente serão determinadas às bandas de absorção, e conseqüentemente as seções de choque, nas amostras dopadas com íons de Er^{3+} , Tm^{3+} e duplamente dopadas com Er^{3+} - Tm^{3+} . A partir desses resultados serão estudadas as rotas de transferência de energia entre os íons.

2.2.1. Medidas de Absorção

Para a caracterização dos processos de transferência de energia entre os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} foi utilizado um conjunto de amostras com diversas concentrações de íons terras raras conforme mostrado na Tabela 2. Sua composição molar típica é: 60TeO_2 - 10GeO_2 - $10\text{K}_2\text{O}$ - $10\text{Li}_2\text{O}$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$. Elas apresentam faces paralelas, com polimento óptico e espessuras entre 2,2-3,0 mm.

As amostras que utilizamos foram preparadas através da fusão dos reagentes de partida em um cadinho de ouro ou platina seguida de choque térmico e recozimento, maiores detalhes do processo de fabricação das mesmas pode ser encontradas na referência 13. Elas foram dopadas com óxidos de terras-raras com alto grau de pureza (99,9999%) e com o máximo de cuidado para evitar contaminação com outros terras raras [4]. Os vidros teluritos, devido as suas propriedades e características, surgem também como excelentes candidatos a hospedeiro de íons terras-raras para dispositivos ópticos [13]. Eles apresentam boa qualidade óptica, exibem alta transparência na região de 400 nm à 5,0 μm . Estes vidros possuem índice

de refração relativamente alto ($\sim 2,00$ em 543 nm e $\sim 1,92$ em 1550 nm), parâmetro este que é fundamental para propiciar altas taxas de transições radiativas. Sua solubilidade permite a incorporação de altas concentrações de lantanídeos. São não-higroscópicos e possuem alta estabilidade térmica contra cristalização [13]. Possuem energia de fônon máxima $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Este valor é relativamente alto quando comparado com os vidros calcogenetos, mas é baixo quando comparado à sílica ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) [13].

Amostra	Tm ³⁺ / Er ³⁺ (peso%)
S0Er	0,0 / 1,0
S0Tm	1,0 / 0,0
S1a	1,0 / 0,5
S1b	1,0 / 1,0
S1c	1,0 / 1,5
S1d	1,0 / 2,0
S2a	0,5 / 1,0
S2b	1,0 / 1,0
S2c	1,5 / 1,0
S2d	2,0 / 1,0
S3a	0,5 / 0,5
S3b	1,0 / 0,5
S3c	1,5 / 0,5
S3d	2,0 / 0,5

Tabela 2: Concentração de dopantes em peso% das amostras de vidro telurito.

A caracterização espectroscópica dessas amostras partiu das medidas das seções de choque dos diversos níveis de interesse dos íons de Tm³⁺ e Er³⁺ dopados no vidro telurito. Foram utilizadas 3 amostras: uma simplesmente dopada com 1,0 peso% de érbio (S0Er), uma dopada com 1,0 peso% de túlio (S0Tm), e uma amostra duplamente dopada com 1,0 peso% de túlio e érbio (S1b) respectivamente. O aparato experimental utilizado para as medidas de absorção é mostrado na figura 1. Este consiste de uma fonte de luz branca com espectro compreendido entre 360-2500 nm (Ocean Optics) utilizada como fonte de radiação. O conjunto de lentes L1 e L2 formando um telescópio foram utilizados para colimar o feixe de luz. A lente L3 (f=10 cm) foi utilizada para focalizar a radiação na amostra. A lente L4 foi utilizada para acoplar a radiação no cabo de fibras ópticas direcionando o feixe para o sistema

de detecção. O sistema de dispersão espectral foi composto de um monocromador de varredura 0,67m (McPherson) controlado por um motor de passo modelo 789-A-3 (McPherson) com resolução $\sim 0,1$ nm. Para a detecção dos sinais foi utilizada uma fotomultiplicadora modelo S20, cuja curva de resposta está compreendida entre 300 nm-850 nm para a região do visível; e para região entre 900 – 2800 nm foi utilizado um fotodetector tipo PbS. Os sinais dos detectores foram amplificados por um “lock-in” (Stanford modelo SR530) acoplado a um microcomputador, e a aquisição dos dados foi feita através do programa LABVIEW da National Instruments.

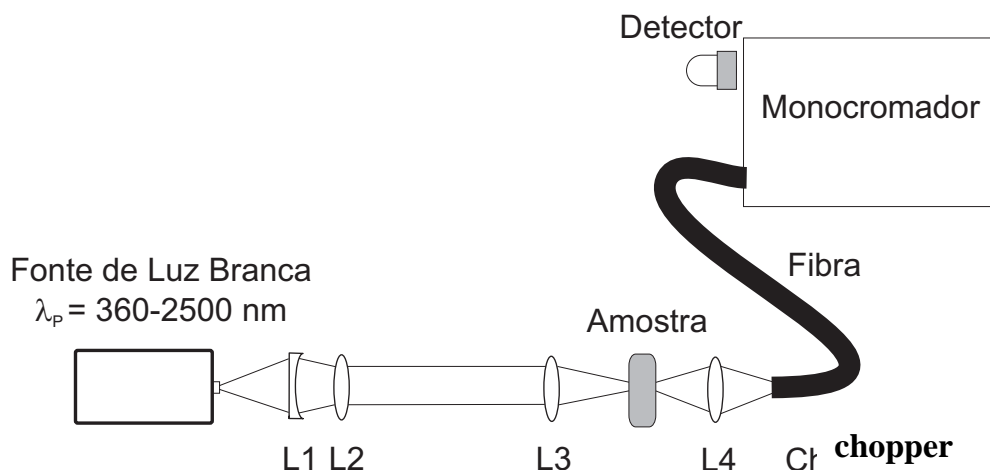


Figura 1: Aparato experimental para medidas de absorção em amostras de vidro telurito.

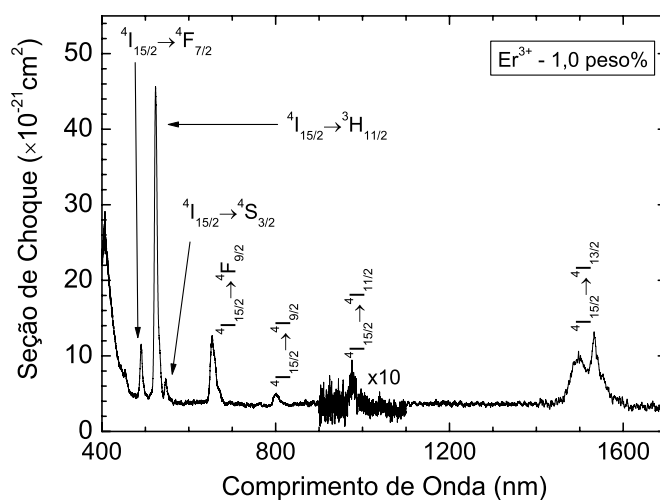


Figura 2: Espectro de absorção típico dos íons de Er³⁺. O cálculo da seção de choque foi feito considerando a espessura da amostra $\sim 0,3$ cm e concentração de terras raras de $1,64 \times 10^{20}$ íons/cm³.

Um espectro típico de absorção dos íons de érbio entre 400-2200 nm nos vidros teluritos é mostrado na figura 2. Foram observadas as transições a partir do nível fundamental ($^4I_{15/2}$) para $^4I_{13/2}$ (1530 nm), $^4I_{11/2}$ (980 nm), $^4I_{9/2}$ (800 nm), $^4F_{9/2}$ (650 nm), $^4S_{3/2}$ (550 nm), $^2H_{11/2}$ (530 nm) e $^4F_{7/2}$ (490 nm). Os níveis mais relevantes para esta investigação são em 1530 nm e 800 nm que correspondem à emissão na transição laser e absorção do bombeamento, respectivamente. Suas seções de choque são $9.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e $1.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ respectivamente. Para os íons de túlio os espectros típicos de absorção na mesma região espectral são mostrados na figura 3. Para estes foram observadas as seguintes bandas de absorção a partir do estado fundamental (3H_6): 3H_4 (1780 nm), 3H_5 (1210 nm), 3F_4 (795 nm), $^3F_{2,3}$ (650 nm) e 1G_4 (480 nm), respectivamente. Os níveis mais relevantes para esta investigação consistem das transições em 1780 nm e 795 nm que correspondem à emissão laser e absorção do bombeamento, respectivamente, e estas apresentaram seções de choque de $4.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e $10.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, respectivamente.

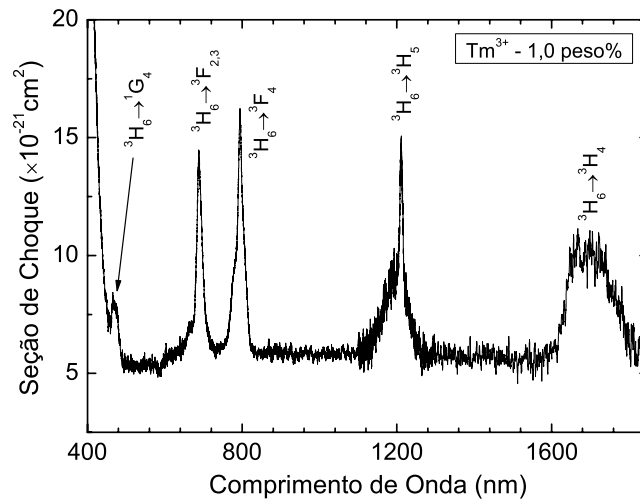


Figura 3: Espectro de absorção típico dos íons de Tm^{3+} . O cálculo da seção de choque foi feito considerando a espessura da amostra $\sim 0.3 \text{ cm}$ e concentração de terras raras de $1.62 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$.

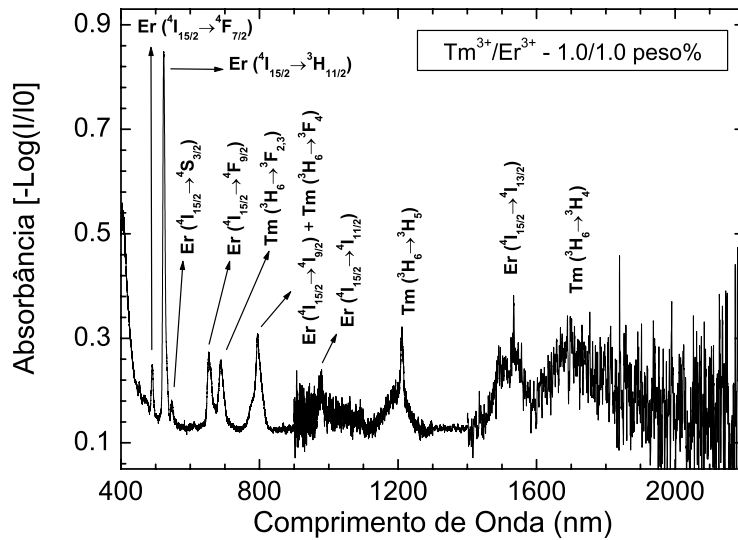


Figura 4: Espectro de absorção típico dos íons de Tm^{3+} e Er^{3+} .

A figura 4 mostra a absorção do vidro dopado com íons de Tm^{3+}/Er^{3+} com a concentração de 1,0 peso% de cada íon. Dela podemos observar alguns fatores relevantes: a seção de choque de absorção do Tm^{3+} em 795 nm é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a do Er^{3+} na mesma região. Além disso, a diferença entre os picos das absorções em ~800 nm de aproximadamente 5 nm é compensada pela largura das bandas, mostrando uma completa superposição entre elas. Observamos também a pequena diferença em energia de $\Delta\lambda \sim 615 \text{ cm}^{-1}$ entre os picos de absorção das bandas ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ do Tm^{3+} e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} . Esta diferença é da ordem da energia de fônon da matriz hospedeira em investigação.

Obtidas as informações relevantes sobre as bandas de absorção dos dois íons em investigação, na próxima seção serão investigadas as características das fluorescências das amostras dopadas com íons de érbio e túlio, respectivamente.

2.2.2. Medidas de Fluorescência

Os espectros de fluorescências descritos nesse trabalho foram obtidos com o aparato experimental representado na figura 5. A fonte de bombeamento utilizada foi um laser de Ti:Safira sintonizável operando em $\lambda_p = 800 \text{ nm}$ ou $\lambda_p = 980 \text{ nm}$. L_1 , L_2 são lentes objetivas ($\times 10$) formando um telescópio com uma cintura de feixe de aproximadamente 20 μm . Nesta posição foi localizada a lâmina do *chopper*. Isto garante que o tempo necessário para o completo corte do bombeamento seja menor

que os tempos de vida dos níveis estudados durante as medidas desses parâmetros. M_1 e M_2 são espelhos para direcionamento do feixe de bombeamento até a amostra. Este feixe foi focalizado na amostra através de L3 com distância focal de 10 cm. Os sinais das luminescências foram coletados perpendicularmente à direção do bombeamento por meio de um cabo de fibra óptica de sílica. Após a dispersão dos sinais por um monocromador McPherson 207 eles foram detectados com o detector apropriado para a região do espectro a ser estudada. Para região do visível compreendida entre 400-850 nm foi utilizada uma fotomultiplicadora S-20. Para região entre 800-1700 nm foi utilizado fotodetector de germânio; e para região além de 1700 nm foi feita com o detector PbS, com a curva de resposta entre 1000-2800 nm. Um amplificador Lock-in (SR-530) em conjunto com um microcomputador foram utilizados para a aquisição dos dados.

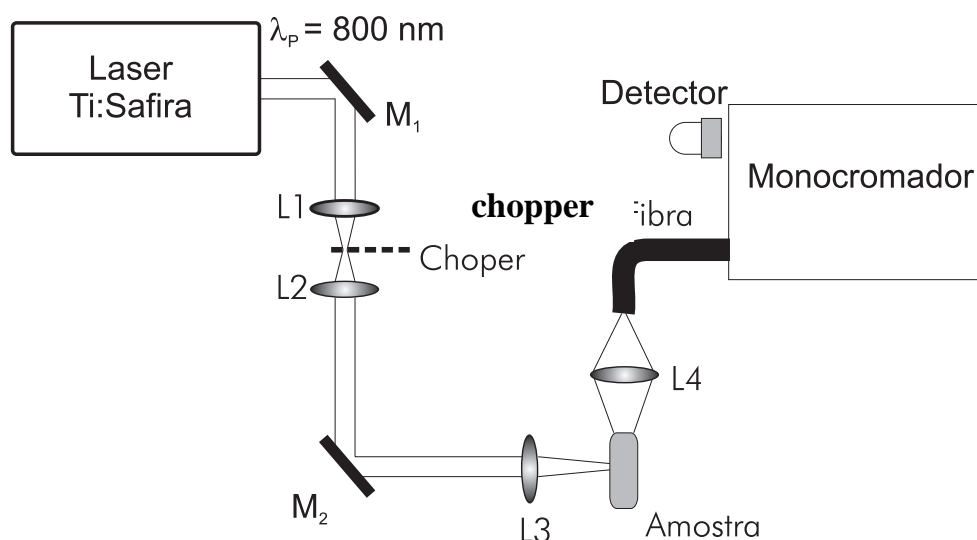


Figura 5: Aparato experimental para medidas de fluorescência. M_1 e M_2 são espelhos de alumínio para direcionamento do feixe de bombeamento. L1 e L2 compõem um telescópio para redução da cintura do feixe conforme descrito no texto.

Para as medidas de tempo de vida, foi utilizado um obturador eletromecânico (*chopper* SR 540) para modular o sinal do feixe do laser de Ti:Safira em 20 e 40 Hz, posicionado no foco de um telescópio. Estas frequências possibilitam a completa depopulação do nível superior a ser investigado. O telescópio consiste de um par de lentes com foco de 10,0 cm, ocasionando uma cintura de feixe do laser da ordem de $\sim 20 \mu\text{m}$, e garantindo uma tempo de corte ($\sim 17 \mu\text{s}$) menor do que os tempos de vidas medidos. O sinal de bombeamento foi focalizado na amostra por uma lente objetiva $\times 10$, e o sinal foi coletado perpendicular ao feixe incidente na amostra. O tempo de

resposta dos fotodetectores utilizados, PbS e fotomultiplicadora, é menor do que o tempo de decaimento das luminescências. Os sinais de tempos de vida são enviados ao osciloscópio e coletado pelo computador. Os erros estimados nas aquisições desses dados foram de ~10%.

Os espectros típicos de 3 amostras utilizadas: uma simplesmente dopadas com 1,0 peso% de érbio (S0Er), uma dopada com 1,0 peso% de túlio (S0Tm), e uma amostra duplamente dopada com 1,0 peso% de túlio e érbio (S1b), são mostrados nas figuras 6, 7 e 8, respectivamente.

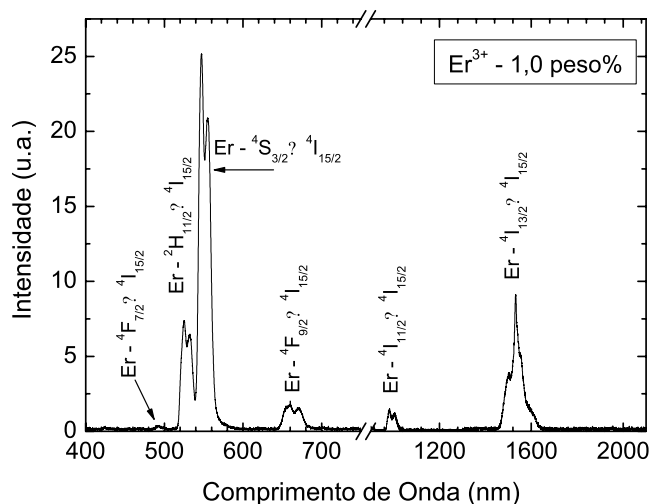


Figura 6: Espectro típico de uma amostra de vidro telurito dopado com íons de Er^{3+} bombeado em 800 nm.

Inicialmente, foram realizadas as aquisições dos espectros de fluorescências com as matrizes dopadas com Er^{3+} ou Tm^{3+} , com excitação diretamente nos níveis $^4I_{9/2}$ e 3F_4 , respectivamente. O decaimento dos íons de Er^{3+} dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$, gerou as fluorescência Stokes centradas em 980 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 1530 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), respectivamente [14,15]. Os sinais de conversão ascendente na região do visível referentes às bandas em 525 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 550 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) são devido aos níveis termicamente acoplados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ respectivamente, relaxando para o estado fundamental. A transição do nível $^4F_{9/2}$ para o estado fundamental é responsável pela geração do sinal de fluorescência em 660 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) [15]. O sinal em 490 nm coincide com a energia da relaxação do nível $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, entretanto não foi encontrada uma seqüência de transferência de energia para excitar o referido nível com o presente comprimento de onda de bombeamento.

A amostra dopada somente com íons de Tm^{3+} , e com excitação no nível 3F_4 , foi observado um forte sinal de fluorescência em 1480 nm e 1780 nm, referentes às transições $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente [16] conforme mostrado na figura 7. A amostra dopada apenas com íons de Tm^{3+} não apresentou qualquer contribuição de conversão ascendente de energia para geração de sinal na região do visível do espectro. Embora que, para uma potência de bombeamento considerada alta, em torno de 800 mW, foi observado um pequeno sinal na região do azul. Este é permitido devido ao processo de absorção do estado excitado (ESA) referente à transição $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$. Entretanto, a eficiência é reduzida devido à alta taxa de relaxação por multifônon de $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$. Esta suposição é corroborada pela ausência da fluorescência em ~ 1210 nm. O intervalo de energia ΔE referente a transição $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$ é ~ 2600 cm^{-1} acompanhado por uma taxa de relaxação via multifônons de $\sim 2,7 \times 10^5$ s^{-1} [5]. Por este motivo, há um decréscimo no tempo de vida radiativo e, conseqüentemente uma redução da população para este nível e eficiência no processo de conversão ascendente de energia.

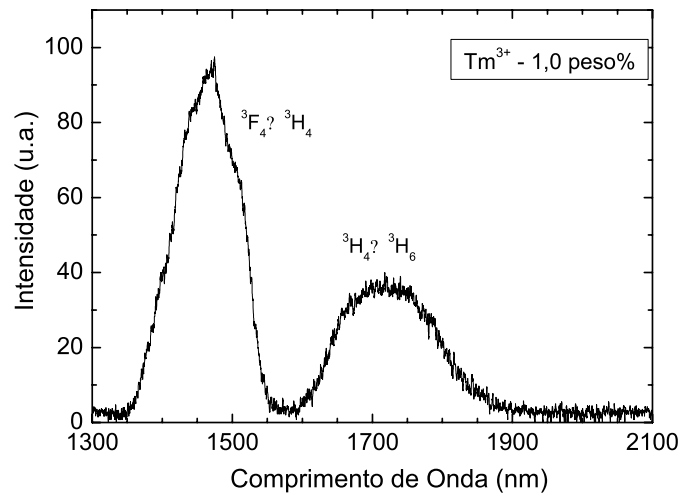


Figura 7: Espectro típico de uma amostra de vidro telurito dopado com íons de Tm^{3+} bombeado em 800 nm.

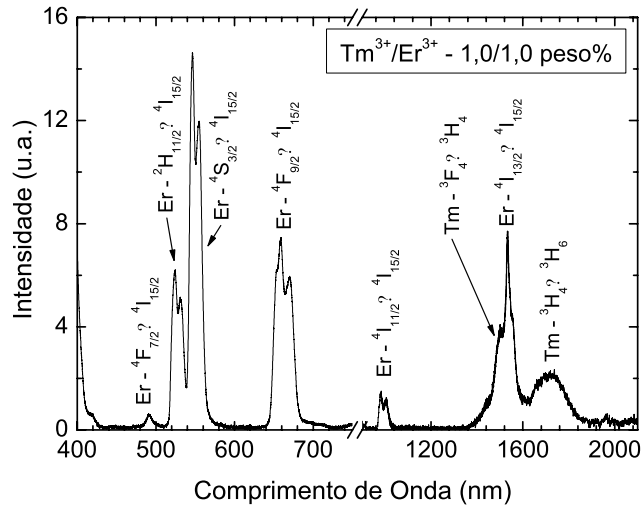


Figura 8: Espectro típico de uma amostra de vidro telurito duplamente dopado com íons de Er^{3+} e Tm^{3+} bombeados em 800 nm.

A informação mais relevante obtida do espectro de fluorescência é mostrado na figura 8 para a amostra dopada com Tm^{3+} e Er^{3+} é o crescimento da banda em 490 nm e 650 nm atribuídas aos íons de érbio. Estes resultados serão discutidos adiante quando forem analisados os processos de transferência de energia entre esses íons.

O número de fótons de excitação envolvidos no processo de conversão ascendente de energia foi investigado considerando a dependência dos sinais em 530 nm, 550 nm e 660 nm com a potência de bombeamento. O resultado típico para amostras simplesmente dopadas com Er^{3+} é mostrado na figura 9. As linhas do Er^{3+} observadas são devido às transições eletrônicas ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivamente. Todos os sinais obedecem a um comportamento quadrático típico com a potência de bombeamento, característica de processos envolvendo absorção de dois fótons. A alta eficiência deste processo foi observado com a saturação do sinal para potência acima de ~ 50 mW mostrando uma redução na inclinação da reta.

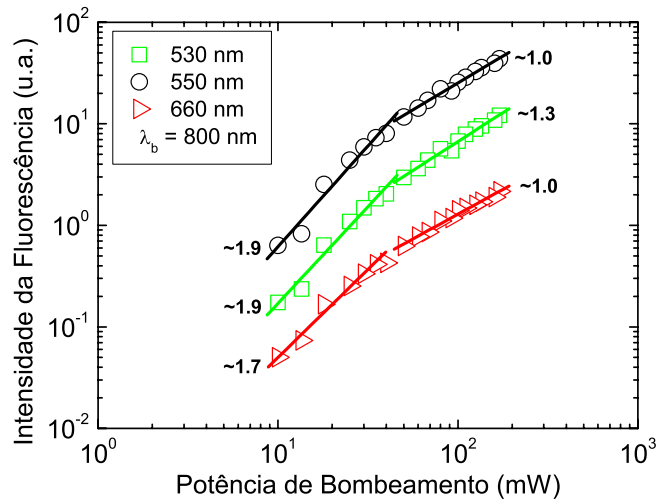


Figura 9: Dependência dos sinais de conversão ascendente de energia com a potência de bombeamento. Os valores indicados correspondem às inclinações das curvas linearizadas, e estão relacionadas com os números de fótons n através da relação $I_{CAE} \propto I_{Bomb}^n$.

As medidas realizadas até o momento permitem a definição das fluorescências devido aos íons dopantes. No diagrama de níveis de energia simplificado da figura 10 são mostrados esses sinais. As setas ascendentes mais espessas referem-se às absorções do estado fundamental e estado excitado (ESA) sob bombeamento laser em 800 nm. As flechas estreitas e sólidas estão relacionadas ao sinal de fluorescência observado, as flechas tracejadas referem-se ao mecanismo proposto de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Er^{3+} no vidro telurito. Os números associados a cada uma, correspondem a respectiva equação no texto e será descrito posteriormente na seção 1.1.2.

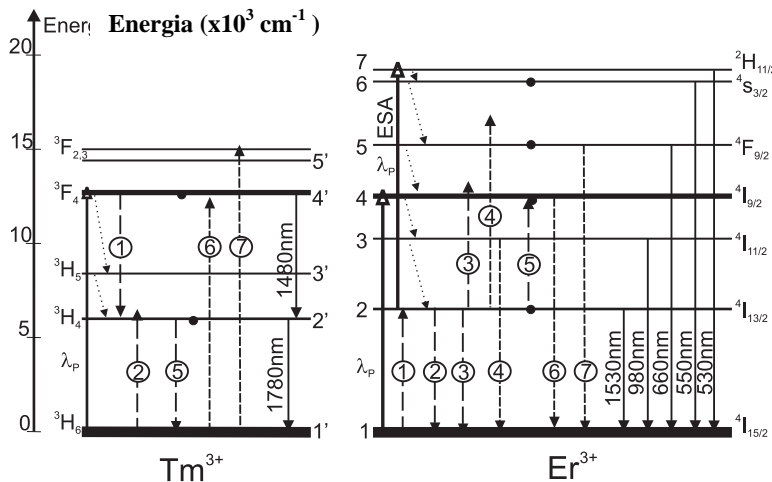


Figura 10: Diagrama dos níveis de energia do Tm^{3+} e Er^{3+} mostrando as emissões do Tm^{3+} e de conversões ascendentes de energia do Er^{3+} , em vidro telurito sob bombeamento de em 800 nm.

Para investigação do processo de transferência de energia entre os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} dopados em vidro telurito, foram preparados dois grupos de amostras com diferentes concentrações. O primeiro grupo com concentração de Tm^{3+} mantido constante em 1,0 peso% variando Er^{3+} de 0 a 2,0 peso%, e segundo grupo com Er^{3+} mantido constante em 1,0 peso% e Tm^{3+} variando de 0 a 2,0 peso%. Os principais resultados serão discutidos a seguir.

2.3. Processo de transferência de Energia com Tm^{3+} fixo

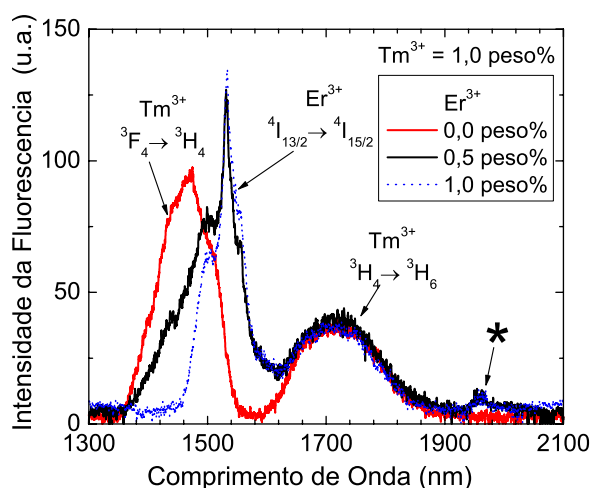


Figura 11 : Espectro de fluorescência nas amostras S0Tm, S1a e S1b.

Utilizando o conjunto de amostras S1a-S1d, onde foi mantida constante a concentração dos íons de Tm^{3+} enquanto a de Er^{3+} variou de 0,5-2,0 peso%, foram investigadas as principais rotas de transferência de energia dos íons de érbio para túlio. A influência mais significante é mostrada na figura 11. Nesta figura temos os espectros típicos das fluorescências na região do infravermelho próximo 1300-2100 nm devido a presença dos íons dopantes Er^{3+} e Tm^{3+} no vidro telurito sob bombeamento sintonizado em 800 nm, ressonantes com as bandas de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (Er^{3+}) e $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}). O pico enfatizado com um asterisco corresponde à transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980 nm) do Er^{3+} dispersada pela segunda ordem da grade do monocromador.

A fluorescência na região de 1480 nm (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$), observada na amostra dopada com Tm^{3+} , mostra uma intensa absorção com a inclusão de Er^{3+} . O espectro mostrado em vermelho corresponde ao do vidro dopado somente com íons de túlio mostrando claramente as bandas em 1480 e 1700 nm. Conforme visto nos espectros em preto e azul, a adição dos íons de érbio reduziu consideravelmente a banda em 1480 nm. Foi observado também que a transição eletrônica na região 1780 nm ($Tm^{3+}: {}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$) e o pico de fluorescência 1530 nm ($Er^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) permaneceram quase inalteradas à presença dos íons de Er^{3+} .

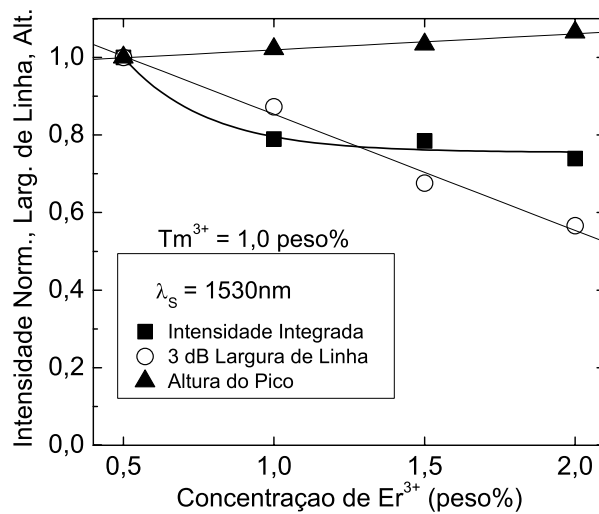


Figura 12: triângulo - Intensidade integrada da transição. ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1530 nm) em função da concentração dos íons dopantes nas amostras S1x. b) círculo aberto refere-se a largura da linha 1530 nm. c) altura do pico do sinal de 1530 nm.

A figura 12 resume esta influência do íon Er^{3+} para o sinal em torno de 1530 nm, observado no estudo do grupo de amostras (s1a-s1d) e considerando o sinal de fluorescência produzido pela amostra Tm^{3+}/Er^{3+} - 1,0 / 0,5 peso% como referência. A largura de linha em 3dB para o sinal em 1530 nm foi o mais influenciado. Neste caso, foi verificado um estreitamento de aproximadamente 60%, enquanto a altura do pico (triângulo) aumentou monotonicamente em 10%. A energia associada ao sinal na região de 1530 nm do Er^{3+} (quadrado) foi estimada através do cálculo de área sob o espectro, desconsiderando a transição eletrônica ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1780 nm) do Tm^{3+} . Podemos notar uma forte absorção na região do sinal de 1480 nm com concentrações acima de 1,0 peso% de Er^{3+} , bem como, seguido de decréscimo monotônico. Este comportamento sugere que o processo é equivalente ao sistema laser de quase dois

níveis e amplificadores [17] está afetando a redução na largura de linha, correspondendo à equação:

$$Tm(^3F_4) + Er(^4I_{15/2}) \rightarrow Tm(^3H_4) + Er(^4I_{13/2}) \quad (12)$$

A diferença de energia entre a emissão do doador ($^3F_4 \rightarrow ^3H_4$) e a absorção do aceitador ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), é de aproximadamente 350 cm^{-1} . Esta sobreposição das formas de linha aumenta a eficiência deste processo. Porém, para manter a intensidade do sinal de fluorescência da linha 1530 nm equilibrada, contribuições adicionais para depopular o nível $^4I_{13/2}$ devem ocorrer. Os canais propostos para esta contribuição são:

$$Er(^4I_{13/2}) + Tm(^3H_6) \rightarrow Er(^4I_{15/2}) + Tm(^3H_4) \quad (13)$$

$$Er_1(^4I_{11/2}) + Er_2(^4I_{13/2}) \rightarrow Er_1(^4I_{15/2}) + Er_2(^4F_{9/2}) \quad (14)$$

$$Tm(^3H_4) + Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Tm(^3H_6) + Er(^4I_{9/2}) \quad (15)$$

$$Er_1(^4I_{13/2}) + Er_2(^4I_{13/2}) \rightarrow Er_1(^4I_{15/2}) + Er_2(^4I_{9/2}) \quad (16)$$

Estas rotas têm probabilidades de ocorrer devido a presença do nível metaestável $^4I_{13/2}$. O tempo de vida medido na amostra dopada com 1 peso% de Er^{3+} foi de $\sim 2,3 \text{ ms}$. As respectivas diferenças de energia envolvidas nos processo de relaxação cruzadas referentes às equações (13)–(16) são: $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, são relativamente pequenas quando comparada a energia de fônon máxima da matriz hospedeira em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ [13]. A estabilidade do sinal da linha 1530 nm é uma consequência da depopulação do nível $^4I_{13/2}$, descrito pela equação (13). Enquanto o canal quase ressonante devido a equação (16) mantém estável a população do nível 3H_4 do Tm^{3+} . Estes canais de transferência de energia contribuem para o processo de conversão ascendente com os sinais na região do visível em 530 nm, 550 nm e 660 nm.

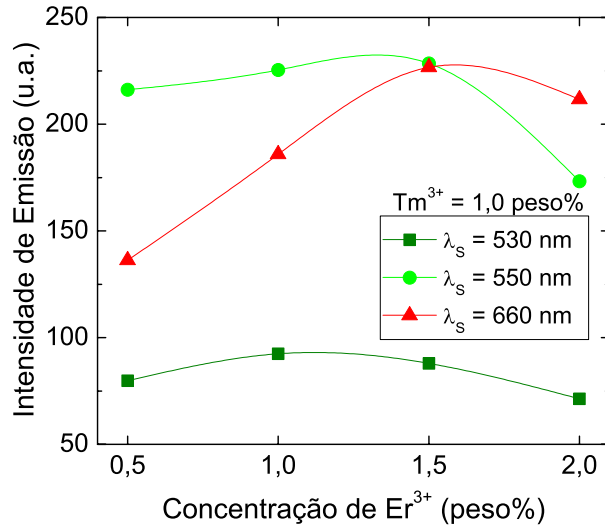
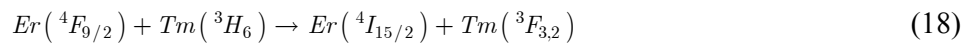
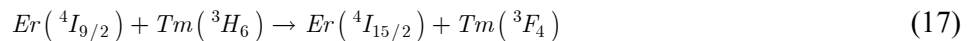


Figura 13: Intensidade integrada das transições observadas na região do visível em função da concentração de dopantes nas amostras.

O sinal das linhas 530 nm (quadrado) e 550 nm (círculo) seguem o comportamento da intensidade de fluorescência na região do infravermelho, como mostra a figura 13. Elas são ligeiramente afetadas pela presença dos íons de Er³⁺ com concentração superior 1,5 peso%. Entretanto, a linha em 660 nm (triângulo) mostra uma maior intensidade de fluorescência quando comparada as emissões no verde (530 e 550 nm), sugerindo uma contribuição adicional. Este resultado vem corroborar com o canal de transferência de energia (TE) proposto, de acordo com as equações (15) e (16).

De acordo com Zou e colaboradores [15], o decréscimo na intensidade de fluorescência do sinal na região do visível para concentração acima de 1,5 peso% é consequência da transferência de energia entre íons Er³⁺-Er³⁺, esta energia de migração vem a ser tão eficiente entre nível excitado ⁴I_{9/2} que reduz a eficiência de CAE, consequentemente a redução na taxa de emissão dos níveis ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} e ⁴F_{9/2}. A alta concentração de Er³⁺ torna processos de TE com probabilidade de ocorrer, regido por



A estabilidade relativa da população dos níveis dos íons de Tm³⁺ e Er³⁺, refletiu nas curvas de tempo de vida referente a região do infravermelho. A figura 14

mostra os tempos de vida para as transições ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980 nm) e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1530 nm) do Er^{3+} , assim como, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ (1480 nm) e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1780 nm) do Tm^{3+} . Podemos notar, que o tempo de vida do nível ${}^4I_{11/2}$ não é muito sensível a variação do Er^{3+} , seu valor ficou em torno de $\sim 600 \mu\text{s}$. Por outro lado, o tempo de vida do sinal 1530 nm apresenta uma redução, até o nível de concentração utilizado neste trabalho, apresentando uma redução de $1100 \mu\text{s}$ para $800 \mu\text{s}$. O tempo de vida do nível 3F_4 mostrou uma redução mais evidente para concentração 1,0 peso% de Er^{3+} , corroborando com o canal proposto pela equação (12).

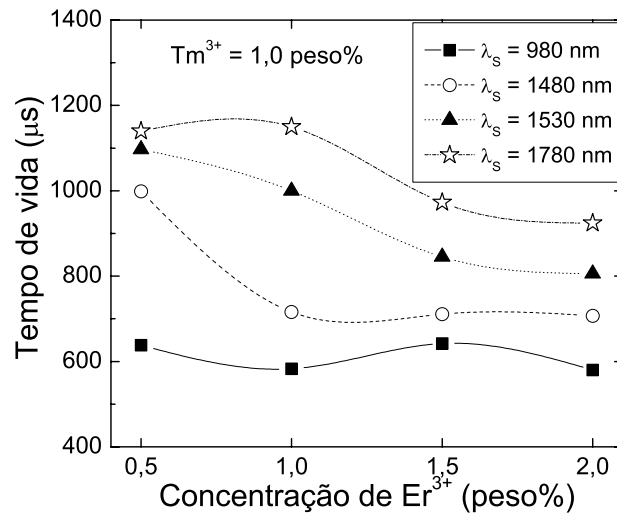


Figura14: Tempo de vida das linhas na região do infravermelho em função da concentração de dopantes.

O tempo de vida do nível 3H_4 não apresentou variação, até o nível de concentração 1,0 peso% de Er^{3+} , ficando em torno de $\sim 1150 \mu\text{s}$. A redução para $950 \mu\text{s}$ foi observada para o nível de concentração acima de 1,5 peso% de Er^{3+} .

Apesar do tempo de vida tender a uma supressão da fluorescência devido a um aumento de concentração, a redução está dentro da faixa de incerteza experimental da medida.

2.4. Processo de transferência de Energia com Er^{3+} fixo

O estudo foi realizado em dois grupos de amostras (S2a-S2d e S3a-S3d), de acordo com Tabela 2, codopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} , mantendo as concentrações de Er^{3+} fixados em 0,5 peso% e 1,0 peso%. Os dois grupos com concentração de Tm^{3+} variando de 0,5-2,0 peso%. O interesse nos dois grupos era evidenciar as rotas de transferência de energia descrita pelas equações (12)-(18).

A contribuição proposta pelo canal de transferência de energia, que rege a dinâmica da intensidade do sinal em 1530 nm é corroborada através dos resultados obtidos na figura 15. Podemos notar que uma consequência da concentração em 1,0 peso% de Er^{3+} , as rotas de transferência de energia proposta pelas equações (14) e (15) são esperadas permanecerem constantes. Além disso, para este nível de concentração não é esperado haver migração energia, confirmado nos resultados da figura 13.

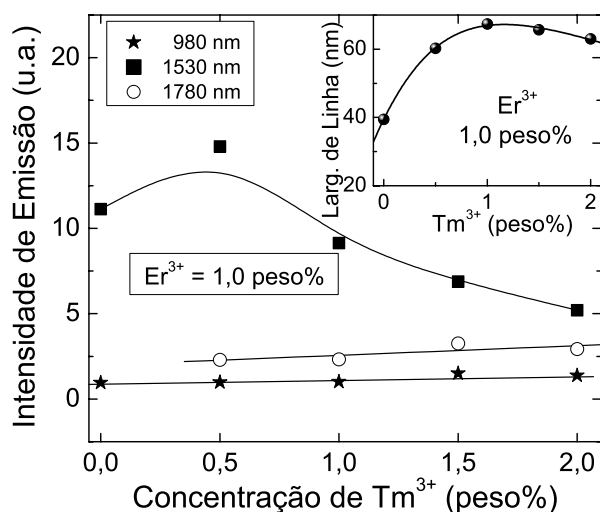


Figura 15: Intensidade de emissão na região do infravermelho em função da concentração de dopantes. No detalhe, a variação da largura de linha da banda 1530 nm.

Nas amostras S2a-S2d, a intensidade de emissão em 1530 nm apresenta um aumento para concentração até 0,5 peso% de Tm^{3+} , como mostra a figura 15. Este resultado é uma consequência da forte absorção da fluorescência em 1480 nm, descrito pela equação (12). Entretanto, apresenta uma redução da fluorescência para concentração acima de 0,5 peso%. Este é um indício de que o processo descrito através das equações (13) e (16) ($\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$) deve ser maior que o processo regido pela equação (12) ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$), causando um efeito contrário. Há uma redução na intensidade de fluorescência para menos da metade na amostra S2d.

Com relação ao diagrama de nível mostrado na figura 10, o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ é populado via relaxação não radiativa do nível ${}^4\text{I}_{9/2}$. Apesar da eficiente contribuição do canal descrito pelas equações (14)-(16), a intensidade de fluorescência em torno de ~ 980 nm ($\text{Er}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) mostrou pequena mudança com a introdução de Tm^{3+} .

Assim, é esperado que a rota dada pela equação (15) tenha contribuição para depopular o nível $^4I_{11/2}$, estabilizando a emissão em 980 nm o que é consistente com o aumento observado na emissão em 660 nm com a introdução de Tm^{3+} , discutido anteriormente.

Nas amostras com Tm^{3+} fixo, a emissão em 1780 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) está de acordo com a equação (13). Por outro lado, os resultados apresentados na figura 12 com Tm^{3+} fixo, a banda em 1530 nm apresentou um aumento de duas vezes na largura de linha com a introdução de Tm^{3+} , isto é, um ganho de 3 dB mostrado na figura 15 no detalhe.

Nas amostras com concentração de Tm^{3+} fixo, observa-se uma diferença significativa no sinal de CAE, mostrado na figura 13, em relação as mesmas transições, mas variando concentração de Tm^{3+} , como mostrado na figura 16. Apesar de todas estas transições serem originadas dos íons Er^{3+} , dentro da precisão nas medidas, não seguem a dinâmica da transição eletrônica $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1530 nm).

A intensidade da emissão do Er^{3+} em 530 nm foi menos afetada com a introdução de Tm^{3+} na amostra. Por outro lado, as transições eletrônicas $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ mostram uma intensa dependência com a concentração de Tm^{3+} . É importante notar que, a intensidade do sinal verde (~550 nm) é reduzida seguindo o comportamento da intensidade de fluorescência da linha 1530 nm. Enquanto a intensidade do sinal vermelho (~660 nm) aumenta, ultrapassando o sinal verde na amostra com concentração 1,5/1,0 peso% Tm^{3+} / Er^{3+} , respectivamente.

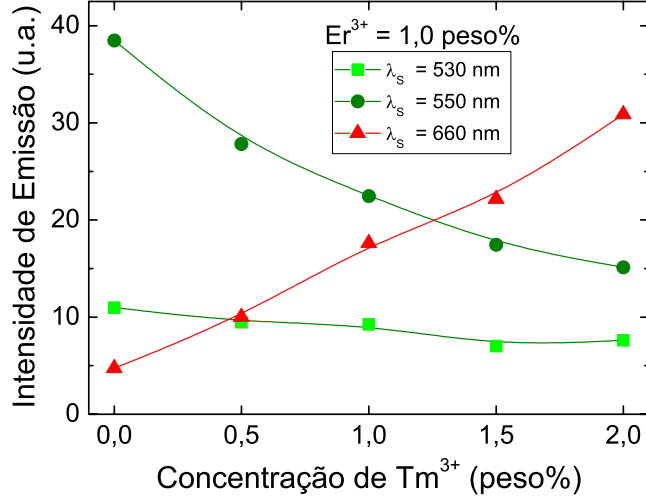


Figura 16: Intensidade integrada das transições observadas na região visível do espectro eletromagnético em função da concentração de dopantes nas amostras.

O tempo de vida relativamente longo ($\sim 600 \mu\text{s}$) do nível ${}^4I_{11/2}$, reforça a relevância da contribuição proposta na equação (15) e o aumento de 6 vezes no sinal vermelho ($\sim 660 \text{ nm}$). A depopulação do nível ${}^4I_{11/2}$ por meio de transferência de energia por CAF $Er_1({}^4I_{11/2}) + Er_2({}^4I_{11/2}) \rightarrow Er_1({}^4I_{15/2}) + Er_2({}^3H_{11/2})$ é permitida, mas é esperado que sua contribuição seja desprezível neste processo, como evidência de resultado experimental devido a ineficiência de CAF para sistema Er^{3+} sob bombeamento em 980 nm [18]. Outro mecanismo proposto na literatura é dada pela equação $Tm({}^3H_4) + Er({}^4I_{11/2}) \rightarrow Tm({}^3H_6) + Er({}^3F_{9/2})$ [4,7], para explicar o aumento na intensidade do sinal em 660 nm . Mas, de acordo com os resultados obtidos, não há uma contribuição relevante para este canal, em especial para o vidro telurito. Pois, o sinal referente a transição eletrônica ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980 nm), deveria ser fortemente afetado.

As figuras 17 e 18 mostram a dependência da intensidade das bandas de fluorescência da região infravermelho e visível, com a concentração de Tm^{3+} . Com relação à região infravermelha, exceto o sinal em 980 nm , as curvas de decaimento das transições 3F_4 , 3H_4 do Tm^{3+} e ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} apresentaram redução das fluorescências com a concentração de Tm^{3+} . Este é um indício de processos de transferência de energia envolvendo estes níveis.

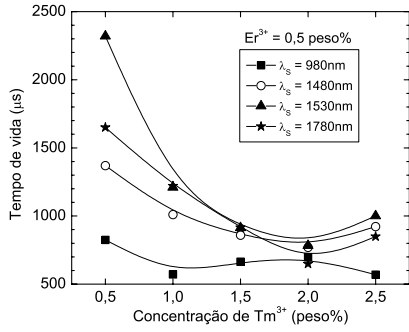


Figura 17: Tempo de vida dos níveis $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e 3F_4 , 3H_4 do Tm^{3+} em função da concentração de Tm^{3+} .

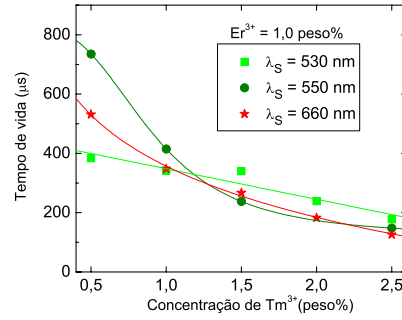


Figura 18: Tempo de vida dos níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ do Tm^{3+} .

2.5. Equações de Taxa

O sistema de níveis de energia para os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} pode ser simplificado se desprezarmos o nível 3H_5 e todos os outros níveis do Tm^{3+} que possuem energia maior que 15000 cm^{-1} ($\sim 660 \text{ nm}$). Com relação ao íon Er^{3+} iremos considerar os níveis $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$. Ficamos então com o esquema de níveis de energia representado na figura 10.

O primeiro passo no estudo qualitativo do mecanismo da transferência de energia entre os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} , foi estimar os microparâmetro de transferência de energia C_{ij} através do modelo de Dexter da interação multipolar, para o caso de interação de dipolo-dipolo. Na estimativa destes parâmetros C_{ij} , é presumido distribuição homogênea dos terras raras com separação R_{da} entre os íons doador e aceitador. Desta forma, pode-se estimar esta distância R_{da} pela expressão $R_{da} = (3/4\pi N_T)^{1/3}$, e a fração p de íons terem um íon na vizinhança dentro de uma distância R_{da} é definido por $p = 1 - \exp[-N_T(4\pi/3)R_{da}^3]$ [18,19], onde $N_T (= N_{Er} + N_{Tm})$ é a concentração total de íons aceitadores e doadores. Estas simplificações, em conjunto com argumentos estatísticos elementares, permitem-nos estimar os coeficientes de transferência de energia e sua dependência com a concentração dos íons dopantes, Tm^{3+} e Er^{3+} . Esses coeficientes são dados por:

$$C_{ij} \cong 17,6 \left(R_{0ij} / \tau_d \right) N_{Tm}^2 \left(1 + N_{Er} / N_{Tm} \right)^2 \quad (19)$$

Estes coeficientes quantificam a taxa de transferência entre os estados inicial (i) e final (j).

O conjunto de equações de taxa que podem ser escrito a partir do diagrama da figura 10 referente ao túlio são:

$$\dot{n}_{1'} = -(R + C_{22'}n_2 + C_{44'}n_4 + C_{55'}n_5)n_{1'} + \left(\frac{1}{\tau_{2'}} + C_{2'4}n_2\right)n_{2'} + \frac{\beta_{4'1'}}{\tau_{4'}}n_{4'} \quad (20)$$

$$\dot{n}_{2'} = -\left(\frac{1}{\tau_{2'}} + C_{2'4}n_2\right)n_{2'} + W_{3'2'}n_{3'} + \left(\frac{\beta_{4'2'}}{\tau_{4'}} + C_{4'2}n_1\right)n_{4'} + C_{22'}n_2n_{1'} \quad (21)$$

$$\dot{n}_{3'} = W_{3'2'}n_{3'} + W_{4'3'}n_{4'} \quad (22)$$

$$\dot{n}_{4'} = Rn_{1'} + C_{44'}n_4n_{1'} - \left(\frac{\beta_{4'2'}}{\tau_{4'}} + C_{4'2}n_1 + W_{4'3'}\right)n_{4'} + W_{5'4'}n_{5'} \quad (23)$$

$$\dot{n}_{5'} = C_{55'}n_5n_{1'} - W_{5'4'}n_{5'} \quad (24)$$

e para o íons de Er^{3+} :

$$\dot{n}_1 = -(R + C_{4'2}n_{4'})n_1 + \left(\frac{1}{\tau_2} + C_{24}n_2 + C_{35}n_3 + C_{22'}n_{1'}\right)n_2 + \frac{n_3}{\tau_3} + \left(\frac{\beta_{41}}{\tau_4} + C_{44'}n_{1'}\right)n_4 + \left(\frac{1}{\tau_5} + C_{55'}n_{1'}\right)n_5 + \frac{n_6}{\tau_6} + \frac{n_7}{\tau_7} \quad (25)$$

$$\dot{n}_2 = \left(R + \frac{1}{\tau_2} + C_{2'4}n_{2'} + C_{22'}n_{1'} + 2C_{24}n_2 + C_{35}n_3\right)n_2 + W_{32}n_3 + C_{4'2}n_{4'}n_1 \quad (26)$$

$$\dot{n}_3 = -\left(\frac{1}{\tau_3} + W_{32} + C_{35}n_2\right)n_3 + W_{43}n_4 \quad (27)$$

$$\dot{n}_4 = Rn_1 + (C_{2'4}n_{2'} + C_{24}n_2)n_2 - \left(\frac{\beta_{41}}{\tau_4} + W_{43} + C_{44'}n_{1'}\right)n_4 + W_{54}n_5 \quad (28)$$

$$\dot{n}_5 = -\left(\frac{1}{\tau_5} + W_{54} + C_{55'}n_{1'}\right)n_5 + W_{65}n_6 + C_{35}n_3n_2 \quad (29)$$

$$\dot{n}_6 = -\left(\frac{1}{\tau_6} + W_{65}\right)n_6 + W_{76}n_7 \quad (30)$$

$$\dot{n}_7 = Rn_2 - \left(\frac{1}{\tau_7} + W_{76}\right)n_7 \quad (31)$$

onde n_i é a densidade de população do nível i , R é a taxa de bombeamento, e τ_i é o tempo de vida radiativo, W_{ij} é relaxação por multifônons definida pela equação (4) do capítulo 1.

A análise inicial da dinâmica da população do nível ${}^4I_{13/2}$ é regida através da equação (21), correspondendo à fluorescência 1530 nm, e a contribuição de cada transferência de energia são estimadas através dos respectivos parâmetros C_{ij} . O parâmetro R_0 depende do casamento de energia através da sobreposição das funções de linha de absorção $f_a(E)$ e emissão $f_d(E)$. Então, neste sistema é de se esperar que por ordem crescente de magnitude os coeficientes de transferência de energia estejam na seqüência $C_{2'4} > C_{4'2} > C_{22'} \geq C_{24} > C_{35}$. Conseqüentemente, o termo $C_{4'2}n_{4'}n_1$ é dominante em baixa concentração de íons de Tm^{3+} devido a uma alta

densidade de população. Conseqüentemente, o termo $C_{4'2}n_4n_1$ é dominante para baixa concentração de túlio devido a alta população no estado fundamental (n_1) do Er^{3+} e o nível bombeado (n_4). Esta contribuição é observada quando concentração do íon dopante Tm^{3+} torna a contribuição $-(C_{2'4}n_2' + C_{22'}n_1')n_2$ relevante, reduzindo a fluorescência na linha 1530 nm devido ao Er^{3+} .

A transferência de energia de um íon excitado à outro íon aceitador pode afetar o seu tempo de decaimento efetivo. Este processo pode ocorrer com o íon aceitador no estado fundamental ou excitado. Desta forma, seja W_{TE} o termo relacionado a esta contribuição de transferência de energia. Os termos τ_R e W_{MP} a tempo de vida radiativo e taxa de relaxação via multifônons, respectivamente. Então, o tempo de vida de um determinado nível de energia é dado pela seguinte relação:

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_R} + W_{MP} + W_{TE} \quad (32)$$

comparando os tempos de vida da banda em 1530 nm representado na figura 14 e figura 17 sugerem que a principal contribuição para mudança nos valores deste parâmetro é devido a transferência de energia estática, isto é, a excitação do doador é diretamente transferida para o aceitador. De outra forma, se ocorrer transferência de energia via migração a excitação migra sobre íons doadores antes de atingir um íon aceitador, com isso, o tempo de vida não é afetado devido ao aumento de concentração. O decaimento da fluorescência da banda 1530 nm é mais sensível a presença de Tm^{3+} do que Er^{3+} . Este resultado corrobora com o coeficiente de transferência de energia analisado anteriormente. O tempo de decaimento do sinal 980 nm do Er^{3+} quase constante na série de amostras analisada, indica que este nível é pouco influenciado no processo de transferência de energia. Na figura 18, estão representados o comportamento no tempo de vida para a região do visível em função da concentração de Tm^{3+}

2.6. Conclusões

Com relação às amostras dopadas com Tm^{3+} e Er^{3+} sob bombeamento em 800 nm, foi verificado e identificado as principais rotas de transferência de energia com base nos espectros de fluorescência na região infravermelho e visível.

A intensidade da emissão do Er^{3+} em 660 nm foi sensível à inserção de Tm^{3+} e apresentou um aumento de seis vezes na amostra S2d. Na investigação dos canais envolvidos na transferência de energia foram usados os resultados de decaimento de

fluorescência. Para baixa concentração de Er^{3+} (~0,5 peso%), o decaimento do sinal de luminescência do nível 3H_4 (~1780 nm) teve maior redução do que o decaimento da transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ (~1480 nm). Dentro dos limites de incerteza de nossas medidas, o tempo de decaimento do nível 3H_4 é aproximadamente igual ao do 3F_4 possibilitando inversão de população, condição necessária para o funcionamento de um amplificador óptico nesta região.

2.7. Referência Bibliográfica

1. P. V. dos Santos, E. A. Gouveia, M. T. de Araújo, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, J. A. Medeiros Neto, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3607 (1999).
2. M. V. D. Vermelho, M. T. de Araújo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, J. S. Aitchison, *Opt. Mat.* **17**, 419 (2001).
3. D. C. Yeh, R. R. Petrin, W. A. Sibley, V. Madigou, J. L. Adam, M. J. Suscavage, *Phys. Rev. B.* **39**, 89 (1989).
4. H. T. Amorin, M. V. D. Vermelho, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Solid State Chem.* **171**, 278 (2003).
5. C. K. Jörgensen, H. Berthou, *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
6. X. Zou, T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids* **162**, 68 (1993).
7. W. Lozano, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* **311**, 318 (2002).
8. W. J. Miniscalco, em: M. J. F. Digonnet (Ed.), *Rare Earth Doped Optical Fiber Amplifier*, Marcel Dekker, New York, 1993.
9. H. Jeong, K. Oh, S. R. Han, T. F. Morse, *Opt. Lett.* **28**, 161 (2003).
10. H. Jeong, K. Oh, S. R. Han, T. F. Morse, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 501 (2003).
11. Y.G. Choi, K. H. Kim, B. J. Lee, Y. S. Kim, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* **278**, 137 (2000).
12. K. Oh, A. Killian, L. Reinhart, Q. Zhang, T. F. Morse, P. M. Weber, *Opt. Lett.* **19**, 1131 (1994).
13. F.C. Cassanjes, Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara – UNESP, 2003.
14. L. Zhang, H. Hu, *J. Non-Cryst. Solids* **326&327** (2003) 353.
15. X. Zou, A. Shikita, H. Yanagita, H. Toratani, *J. Non-Cryst. Solids* **181**, 100 (1995).
16. D. J. Lee, J. Heo, S. H. Park, *J. Non-Cryst. Solids* **331**, 184 (2003).
17. C. R. Giles, E. Desurvire, *IEEE J. Lightwave Technol.* **9**, 271 (1991).
18. R. S. Quimby, W. J. Miniscalco, B. Thompson, *J. Appl. Phys.* **76**, 4472 (1994).
19. C. B. Layne, M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **16**, 3259 (1977).

3. Tm^{3+} - Er^{3+} Excitação em 980 nm

3.1. Introdução

Entender os possíveis mecanismos de transferência de energia em materiais amorfos dopados com íons terras raras é prioritário para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos ativos como laser ou amplificadores ópticos [1]. Dentro da série dos lantanídeos os íons Tm^{3+} e Er^{3+} apresentam várias características positivas para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Dentre elas podemos citar a disponibilidade de comprimentos de onda de bombeamentos disponíveis em diodos lasers comerciais [2]. O sistema Tm^{3+} - Er^{3+} tem sido estudado em várias matrizes com bombeamento em 980 nm. Yeh e colaboradores [3] mostraram que ao adicionar íons de Tm^{3+} em vidros à base de fluor BaF_2 - ThF_4 dopado com Er^{3+} bombeados na região ~980 nm observa-se que ocorre uma redução na eficiência de conversão ascendente de energia (CAE) no verde do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} , devido à transferência de energia para os íons de Tm^{3+} evidenciando eficientes processos de transferência de energia entre eles. Recentemente, Jeong e colaboradores mostraram ganho de até 3dB na emissão espontânea amplificada (ASE) em fibra de sílica codopados com íons de Tm^{3+} e Er^{3+} bombeados simultaneamente com comprimentos de ondas em 980 nm e 1064 nm. A largura espectral desta emissão é de aproximadamente 90 nm (1460 –

1550 nm) [4, 10]. Choi e colaboradores [6] utilizando amostras de vidro calcogeneto (Ga-As-S) dopadas com íons de Tm^{3+}/Er^{3+} bombeados em 979 nm observaram redução no tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ referente ao íon de Er^{3+} devido ao mecanismo de transferência de energia $Er^{3+} : {}^4I_{13/2} \rightarrow Tm^{3+} : {}^3H_4$. Este canal de transferência de energia ocasionou uma inversão de população entre os níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ e que torna possível aplicação laser na região de 2800 nm. Este comprimento de onda coincide com a banda de absorção do grupo OH [8].

No capítulo anterior desta dissertação, investigamos os processos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Er^{3+} em vidros telurito bombeados em 800 nm. Naquela situação, ambos os íons eram bombeados simultaneamente. Neste capítulo investigaremos três grupos de amostras conforme mostrado na tabela 1 excitando-as em 980 nm. Nestes conjuntos temos um com concentração fixa de Er^{3+} (1,0 peso%) e nos dois outros com Tm^{3+} fixos em 0,5 peso% e 1,0 peso%, respectivamente. Diferentemente do sistema anterior onde os dois íons terras raras eram excitados simultaneamente em 800 nm, neste caso, apenas íons Er^{3+} são excitados já que íons de Tm^{3+} não têm bandas de absorção nesse comprimento de onda. Assim, com estas amostras poderemos identificar as principais contribuições de transferência de energia com somente os íons de Er^{3+} sendo excitados, ou seja, as principais TE do Er^{3+} para o Tm^{3+} .

3.2. Procedimento Experimental

Para a caracterização dos processos de transferência de energia entre os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} foi utilizado um conjunto de amostras com diversas concentrações de íons terras raras conforme mostrado na tabela 1. A base das amostras tem a seguinte composição molar: 60TeO₂-10GeO₂-10K₂O-10Li₂O-10Nb₂O₅. Elas apresentam faces paralelas, com polimento óptico e espessuras entre 2,2-3,0 mm.

As amostras que utilizamos foram preparadas através da fusão dos reagentes de partida em um cadinho de ouro ou platina seguida de choque térmico e recozimento, maiores detalhes do processo de fabricação das mesmas ver referência [8]. Elas foram dopadas com óxidos de terras-raras com alto grau de pureza (99,9999%) e com o máximo de cuidado para evitar contaminação com outros terras raras [14]. Os vidros teluritos, devido as suas propriedades e características, surgem também como excelentes candidatos a hospedeiros de íons terras-raras em

dispositivos ópticos [8]. Eles apresentam boa qualidade óptica, exibem alta transparência na região de 400 nm à 5,0 μm . Estes vidros possuem índice de refração relativamente alto ($\sim 2,00$ em 543 nm e $\sim 1,92$ em 1550 nm), parâmetro este que é fundamental para propiciar altas taxas de transições radiativas. Sua solubilidade permite a incorporação de altas concentrações de lantanídeos. São não-higroscópicos e possuem alta estabilidade térmica contra cristalização [8]. Possuem energia de fônon máxima $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Este valor é relativamente alto quando comparado com os vidros calcogenetos, mas é baixo quando comparado à sílica ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) [8].

Amostra	Tm ³⁺ / Er ³⁺ (peso%)
S0Er	0,0 / 1,0
S1a	0,5 / 1,0
S1b	1,0 / 1,0
S1c	1,5 / 1,0
S1d	2,0 / 1,0
S2a	1,0 / 0,5
S2b	1,0 / 1,0
S2c	1,0 / 1,5
S2d	1,0 / 2,0
S3a	0,5 / 0,5
S3b	0,5 / 1,0
S3c	0,5 / 1,5
S3d	0,5 / 2,0

Tabela 3: Concentração de dopantes em peso% nas amostras de vidro telurito.

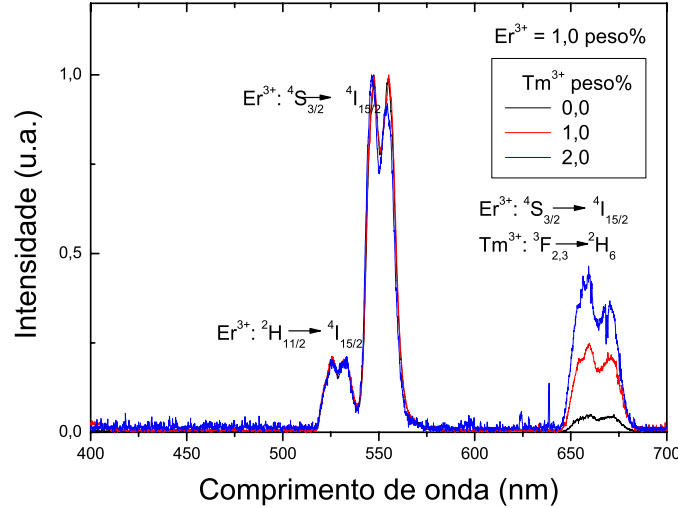


Figura 1: Espectro típico de emissão de amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+} com 3 concentrações de Tm^{3+} : traço em preto 0,0 peso% de Tm^{3+} , traço em vermelho 1,0 peso% e traço em azul 2,0 peso%.

Na figura 1 mostramos os espectros típicos de 3 amostras com as concentrações fixas de Er^{3+} em 1,0 peso% enquanto as concentrações de Tm^{3+} variaram de 0,0, 1,0 e 2,0 peso%. Pode-se observar nos espectros de emissão das amostras na região de 400 nm a 700 nm, 3 bandas distintas em 530 nm, 550 nm e 660 nm. Estas bandas são atribuídas às transições eletrônicas devido aos íons de érbio ${}^3\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^3\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente [9], além da contribuição em 660 nm ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ devido aos íons de túlio. Os espectros foram normalizados ao pico em 550 nm e pode-se observar o aumento da influência na banda em 660 nm devido aos íons de Tm^{3+} evidenciando uma rota de transferência de energia.

Na figura 2 temos o espectro da emissão típico sem normalização da região espectral entre 700-900 nm onde observamos uma banda intensa em 800 nm que é atribuída à relaxação ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ dos íons de túlio. Foi observado também que a relaxação ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de érbio em 800 nm, que é superposta à relaxação do Tm^{3+} , não está presente em amostras dopadas somente com Er^{3+} . Foi também observado um sinal em 850 nm cuja transição é atribuída à relaxação ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de érbio [8]. Essa transição tem uma razão de ramificação (β) de aproximadamente 25% [9]. Este valor é comparável com o do mesmo nível relaxando

ao estado fundamental em ${}^4I_{15/2}$, β é de $\sim 68\%$ [9]. Finalmente na região espectral entre 1400-2200 nm mostrada na figura 3 foram observados dois sinais, um centrado em 1530 nm atribuído aos íons de érbio cuja transição é dada por ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e outro em 1800 nm devido aos íons de túlio relaxando seguindo a equação ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ [2]. Em sobreposição à banda centrada em 1530 nm há também contribuição dos íons de Tm^{3+} devido à relaxação ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ emitindo em 1480 nm. O sinal intenso em 1960 nm corresponde ao sinal de bombeamento do laser em 980 nm disperso pela segunda ordem da grade de difração.

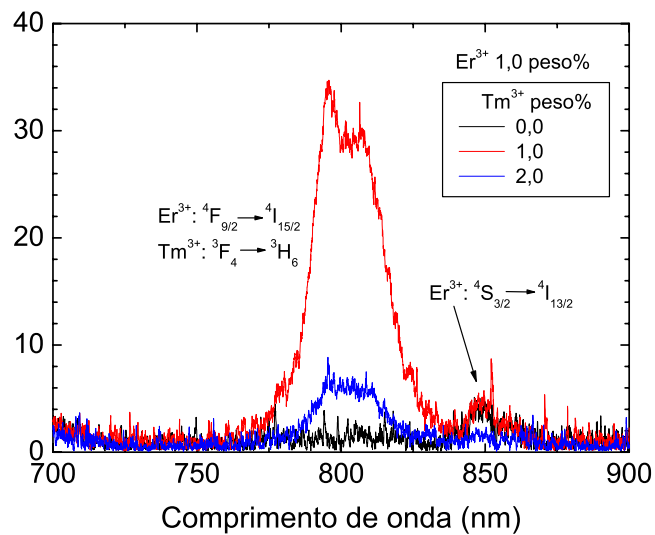


Figura 2: Espectro típico de emissão de amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+} com 3 concentrações de Tm^{3+} : traço em preto 1,0 peso% de Tm^{3+} , traço em vermelho 1,0 peso% e traço em azul 2,0 peso%.

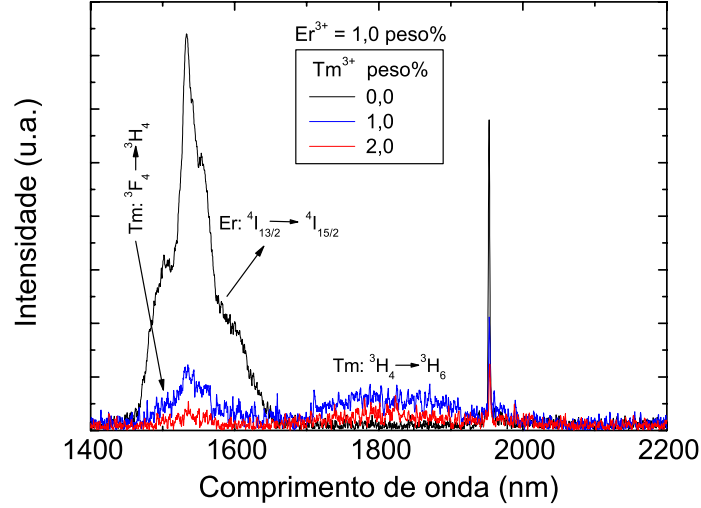


Figura 3: Espectro típico de emissão de amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+} com 3 concentrações de Tm^{3+} : traço em preto 0,0 peso% de Tm^{3+} , traço em vermelho 1,0 peso% e traço em azul 2,0 peso%.

A origem dos sinais gerados por CAE foi analisada através da determinação da lei de potência desses sinais com a potência de bombeamento. Mostramos na figuras 4 os comportamentos das fluorescências em 530, 550 e 660 nm em função da potência de bombeamento do laser.

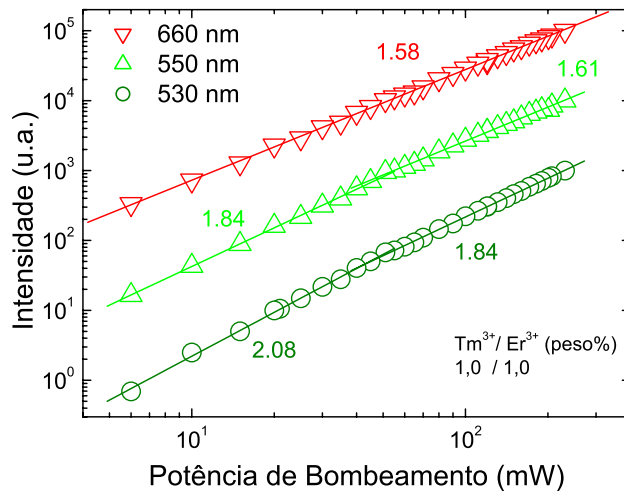


Figura 4: dependência com a potência de bombeamento das linhas de emissão observadas.

Todos os sinais apresentaram a esperada típica dependência quadrática de processos envolvendo dois fótons [10], e não foi observada qualquer desvio desse

comportamento devido à variação na concentração dos íons de túlio. A alta eficiência do processo foi observada com a saturação do sinal para potência de bombeamento acima de 35 mW, mostrando uma redução na inclinação da reta acima desta potência. Passaremos a seguir a examinar o comportamento desses sinais com a concentração do outro dopante. Inicialmente investigaremos as amostras dopadas com as concentrações dos íons de érbio fixas variando as quantidades dos íons de túlio.

As informações relevantes dessas amostras utilizadas são mostradas na tabela 1. O arranjo experimental para as medidas de fluorescência está descrito na seção 1.1.1 no capítulo 2, a única alteração a ser mencionada é o comprimento de onda do laser de bombeamento que, neste caso, foi sintonizado em 980 nm coincidente com a absorção ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} . Com o intuito de facilitar a exposição dos resultados, mostramos na tabela 1 as possíveis rotas de transferência de energia identificadas em nossas investigações, estas estão também representadas no diagrama de energia simplificado mostrado na figura 5.

Equação	Rota de Transferência de Energia	Energia ($\Delta E - \text{cm}^{-1}$)	Ref.
(1)	$\text{Er} [{}^4I_{11/2}] + \text{Tm} [{}^3H_6] \rightarrow \text{Er} [{}^4I_{15/2}] + \text{Tm} [{}^3H_5]$	~1940	[11]
(2)	$\text{Er} [{}^4I_{13/2}] + \text{Tm} [{}^3H_6] \rightarrow \text{Er} [{}^4I_{15/2}] + \text{Tm} [{}^3H_4]$	~920	[6, 11]
(3)	$\text{Tm} [{}^3H_4] + \text{Er} [{}^4I_{11/2}] \rightarrow \text{Tm} [{}^3H_6] + \text{Er} [{}^4F_{9/2}]$	~80	[12]
(4)	AEE $\text{Tm} \quad {}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$	~670	[13]
(5)	AEE $\text{Er} \quad {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	~1590	[14]
(6)	AEE $\text{Er} \quad {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	~0	
(7)	$\text{Tm} [{}^3F_4] + \text{Er} [{}^4I_{9/2}] \rightarrow \text{Tm} [{}^3H_4] + \text{Er} [{}^2H_{11/2}]$	~390	[12]
(8)	$\text{Tm} [{}^3H_4] + \text{Er} [{}^4I_{9/2}] \rightarrow \text{Tm} [{}^3H_6] + \text{Er} [{}^4S_{3/2}]$	~65	
(9)	$\text{Er} [{}^4F_{9/2}] + \text{Tm} [{}^3H_6] \rightarrow \text{Er} [{}^4I_{15/2}] + \text{Tm} [{}^3F_{2,3}]$	~200	[11]

Tabela 2: Rotas de transferência de energia entre $\text{Tm}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ e absorção de estado excitado (AEE) do bombeamento nos íons de Er^{3+} ou Tm^{3+} em vidros teluritos. O índice da primeira coluna corresponde aos números identificando as transições no diagrama simplificado de energia.

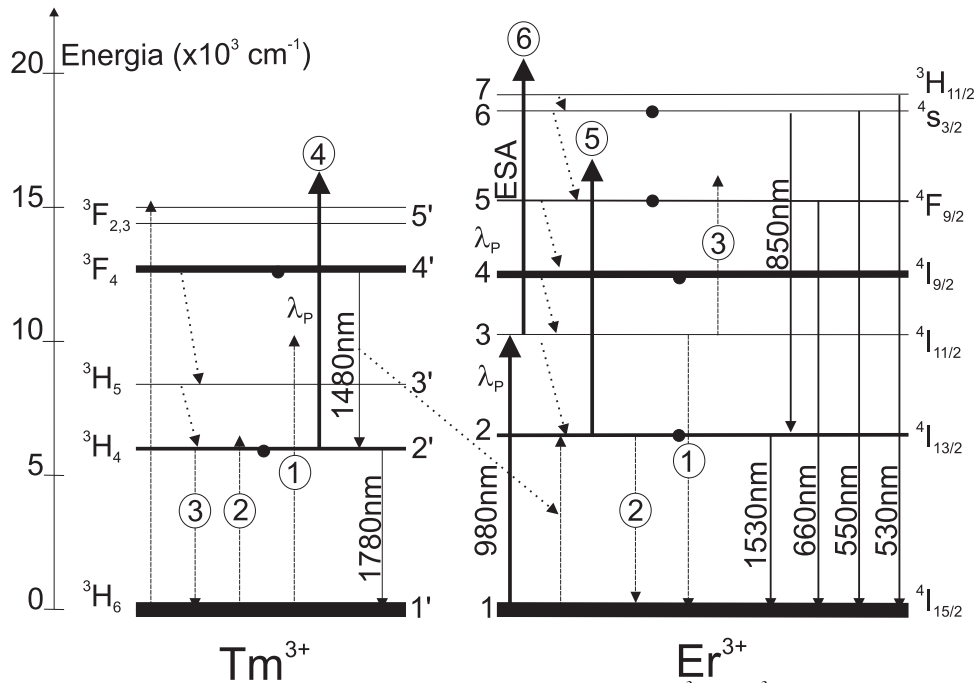


Figura 5: Diagrama de energia simplificado dos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} . Setas para cima com traços cheios representam bombeamento, setas tracejadas representam transferência de energia. Os números dentro de círculos estão associados às equações da tabela 1. Setas cheias para baixo representam as fluorescências observadas.

3.3. Processos de transferência de energia – amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+}

Investigamos inicialmente a dependência dos sinais visíveis em 530, 550 e 660 nm nas amostras dopadas com érbio fixo em 1,0 peso% enquanto a concentração de túlio variou de 0,0-2,0 peso%. Conforme mostrado na figura 4, estes sinais apresentaram o comportamento quadrático típico dos processos envolvendo dois fótons. Observamos no diagrama de níveis da figura 5 que estes sinais são originados devido à absorção de estado excitado (AEE) ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ nos íons de Er^{3+} . Desta forma, é esperado que eles mantenham suas intensidades relacionadas com a concentração desses íons. Entretanto, conforme pode ser observado na figura 6, o sinal em 550 nm para amostras com 2,0 peso% de Tm^{3+} apresentou uma redução para aproximadamente 23% do sinal inicial da amostra sem Tm^{3+} . Comportamento semelhante é também observado no sinal de 530 nm, como esperado devido ao acoplamento térmico entre os níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ [15]. Por outro lado, o sinal em 660 nm, devido à relaxação do nível ${}^4F_{9/2}$ dos íons de Er^{3+} , que é populado devido à relaxação não radiativa dos níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ apresentou um crescimento com tendência de saturação para concentração de Tm^{3+} acima de 1,0 peso%. Isto sugere a

existência de canais de TE dos íons de Tm^{3+} para íons de Er^{3+} . Entretanto, os íons de Tm^{3+} não podem ser bombeados diretamente pelo comprimento de onda 980 nm. Os comportamentos observados na figura 6 podem ser esperados se inicialmente os íons de Er^{3+} transferirem parte de sua energia para os íons de Tm^{3+} através da equação (1), o que reduziria a AEE (6) e conseqüentemente os sinais em 530 e 550 nm nos íons Er^{3+} . Essa energia transferida para o Tm^{3+} aumenta o nível de população de 3H_4 contribuindo para um aumento da fluorescência em 1800 nm, que tem outra contribuição dada pela equação (2). A AEE (4) (3H_4 para $^3F_{2,3}$) do bombeamento permite excitar a população para o nível 3F_4 dos íons Tm^{3+} , originando 1480 e 800 nm. Finalmente o sinal em 1800 nm, através das equações (3), é o responsável pelo aumento no sinal em 660 nm nos íons de Er^{3+} com o acréscimo de íons de Tm^{3+} . Também são conhecidas na literatura as rotas dadas pelas equações (7) e (8). Entretanto, conforme mostrado na figura 2, não há sinal em 800 nm devido a relaxação do nível $^4I_{9/2}$ para amostras dopadas somente com Er^{3+} . Outra contribuição possível para a fluorescência em 660 nm vem através da AEE (5). Todavia, como a concentração dos íons de Er^{3+} é mantida constante através da série, é esperado que sua contribuição também seja.

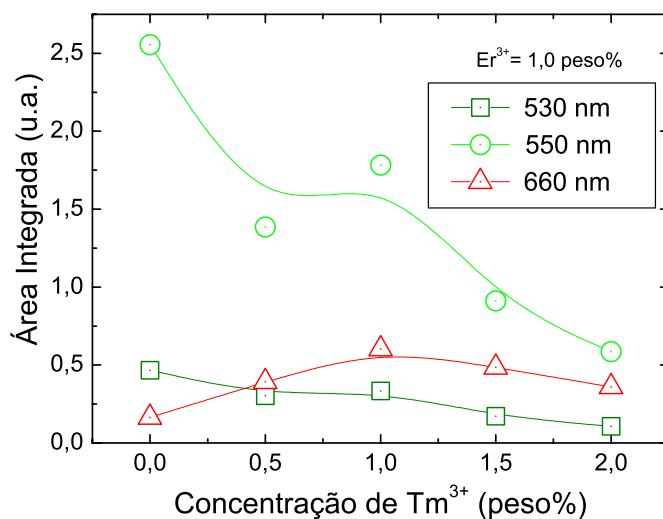


Figura 6: Comportamento dos sinais gerados por CAE para amostras com 1,0 peso% de Er^{3+} em função da concentração de íons de Tm^{3+} .

O comportamento relativo dos sinais de CAE é mostrado na figura 7 com a área integrada das respectivas fluorescências. Como visto, os sinais em 530 e 550 nm

mantém uma razão aproximadamente constante. Por outro lado, esses sinais apresentaram uma redução acentuada relativa ao sinal em 660 nm conforme mostrado na figura 7.

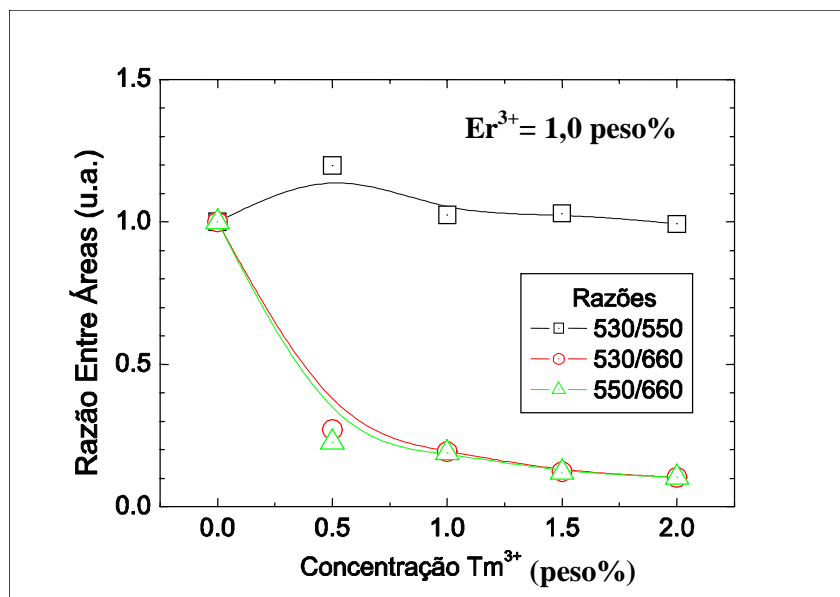


Figura 7: Comportamento das razões dos sinais gerados por CAE para amostras com 1,0 peso% de Er^{3+} em função da variação da concentração dos íons de Tm^{3+} .

Nas figuras 8 e 9 são mostrados os comportamentos das fluorescências na região do infravermelho. Figura 8 corresponde aos sinais entre 700 e 900 nm, enquanto a figura 9 mostra os sinais entre 1400-2200 nm. Foi observado que o sinal em 850 nm sofreu uma redução semelhante ao observado para os sinais procedentes dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$. Por outro lado, a banda em 800 nm apresentou um crescimento acentuado com a inclusão de concentrações Tm^{3+} nas amostras entre 0,5-1,0 peso%. As reduções das intensidades das bandas em 800 nm para concentrações acima de 1,0 peso% podem ser esperadas se houverem migrações entre os níveis 3H_4 dos íons de Tm^{3+} . Neste caso, a existência dessa migração justifica inclusive a redução na fluorescência em 660 nm para concentrações de Tm^{3+} acima da mesma concentração, conforme mostrada na figura 6. Esta hipótese é corroborada observando o comportamento das fluorescências na região espectral entre 1400-2200 nm. Conforme mostrado na figura 9, a fluorescência devido aos íons de érbio relaxando do nível $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ reduz a uma taxa com um expoente de -0,85 com a concentração, enquanto as relaxações dos íons de Tm^{3+} $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ mostra uma redução menos acentuada com o expoente de -0,37.

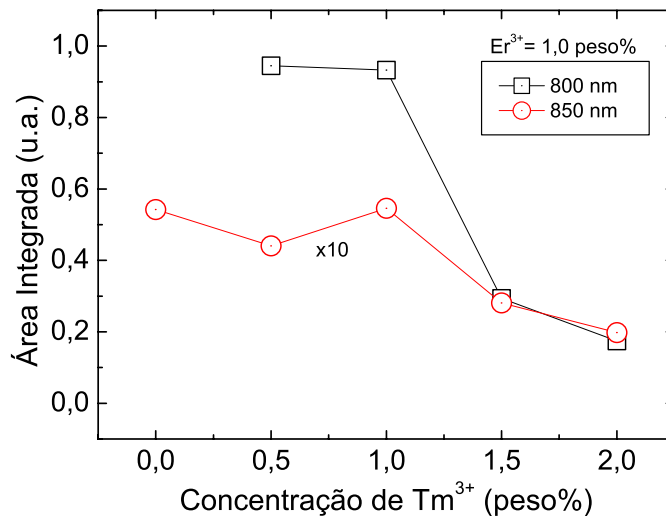


Figura 8: Comportamento dos sinais em 800 nm e 850 nm para amostras com 1,0 peso% de Er^{3+} em função da variação da concentração dos íons de Tm^{3+} .

O comportamento dos sinais na região infravermelha entre 1400-2200 nm, com pico em 1530 nm devido às relaxações dos íons de érbio ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, assim como do sinal centrado em 1800 nm devido aos íons de túlio relaxando ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$. Estes resultados estão mostrados na figura 9. Podemos observar uma redução acentuada da fluorescência do Er^{3+} devido a inclusão dos íons de Tm^{3+} evidenciando a rota de transferência de energia dada pela equação (2). O aumento da população do nível 3H_4 dos íons de Tm^{3+} devido a esta rota de transferência de energia aliada à AEE descrita pela equação (4) justifica o aumento da luminescência do sinal em 800 nm com a inclusão de Tm^{3+} , conforme mostrado na figura 8, assim como a redução da fluorescência em 1800 nm conforme mostrado na figura 9.

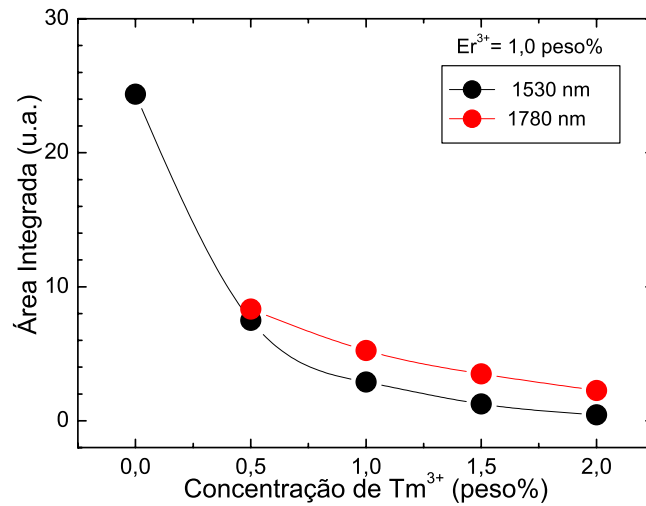


Figura 9: Comportamento dos sinais em 1530 nm e 1800 nm para amostras com 1,0 peso% de Er³⁺ em função da variação da concentração dos íons de Tm³⁺.

3.4. Processos de transferência de energia – Tm³⁺ 0,5 peso% e 1,0 peso%

Dando continuidade nas investigações de transferência de energia entre as amostras de vidros teluritos dopados com Tm³⁺ e Er³⁺, foram utilizados dois conjuntos de amostras com concentrações de Tm³⁺ constantes (0,5 e 1,0 peso%, respectivamente) variando as concentrações de Er³⁺ entre 0,5-2,0 peso% em ambos os casos. Conforme mostrado nas figuras 10(a) e 10(b), os sinais visíveis gerados por CAE apresentam comportamentos distintos dependendo da concentração dos íons de Tm³⁺. Para a série de amostras com baixa concentração de Tm³⁺ (0,5 peso%) as fluorescências em 530 e 550 nm apresentaram valores ótimos em torno de Er³⁺ ≅ 1,5 peso% e, de forma menos acentuada, foi também observado comportamento semelhante para o sinal em 660 nm. Por outro lado, as amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm³⁺ todos os sinais de CAE apresentaram crescimento dos mesmos sinais com aumento da concentração de Er³⁺. As reduções das fluorescências mostradas na figura 10(a) podem ser esperadas se for considerado a possibilidade de haver migração entre íons de érbio excitados, $Er_1(^4I_{11/2}) + Er_2(^4I_{15/2}) \rightarrow Er_1(^4I_{15/2}) + Er_2(^4I_{11/2})$, para altas concentrações do mesmo. Para a série de amostras com 1,0 peso% de Tm³⁺, este efeito é inibido devido ao

aumento taxa de transferência de energia entre Er^{3+} e Tm^{3+} de acordo com a equação (1).

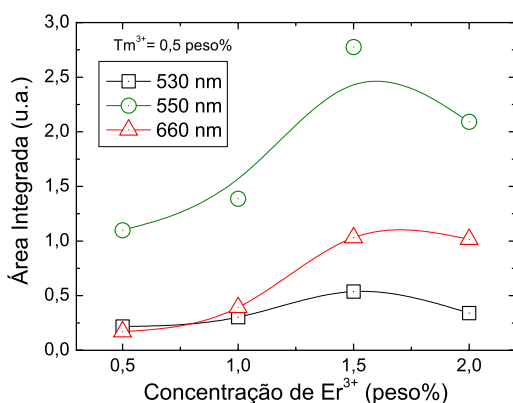


Figura 10(a): Fluorescências de conversão ascendente de energia em função da concentração de Er^{3+} para amostras dopadas com 0,5 peso% de Tm^{3+} .

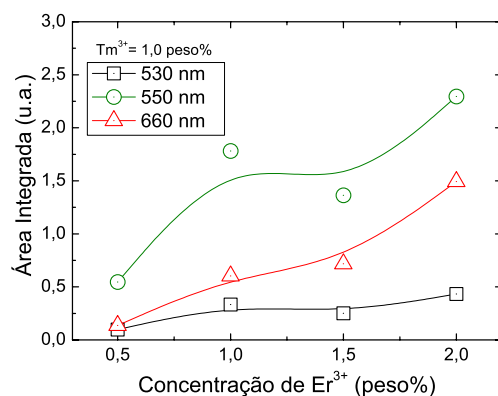


Figura 10(b): Fluorescências de conversão ascendente de energia em função da concentração de Er^{3+} para amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm^{3+} .

A variação da intensidade do sinal centrado em 800 nm com a concentração de Tm^{3+} pode ser mostrada nas figuras 11(a) e 11(b). O crescimento do sinal foi mais acentuado nas amostras com baixa concentração de Tm^{3+} . Isto pode ser atribuído aos processos de transferência de energia dado pela equação (3) aumentar sua taxa de transferência de energia nas amostras com alta concentração de Tm^{3+} . Os comportamentos das fluorescências devido a CAE e os sinais na região de 800 nm evidenciam a presença de outros canais de transferência de energia. Entretanto, a rota dada pelas equações (3) já foi reportada na literatura. A sua probabilidade de ocorrência é pequena, pois conforme a equação (10) do capítulo 1, processos envolvendo fótons menos energéticos são mais prováveis de ocorrer. Outro fator a ser considerado para os sinais em 800 nm é que a transferência de energia dos íons de Er^{3+} para os íons de Tm^{3+} é favorecida, pois a seção de choque de absorção deste último é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que dos íons de érbio, conforme mostrado nas figuras 2 e 3 do capítulo 2.

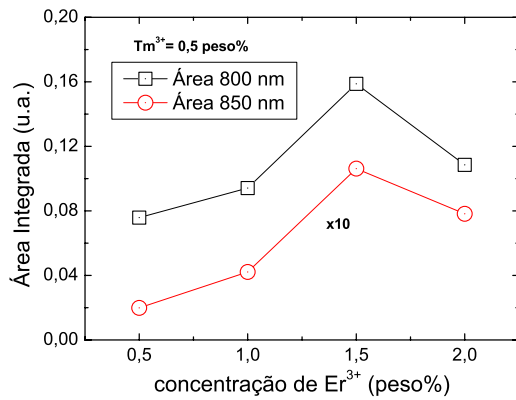


Figura 11(a): Fluorescências das bandas entre 700-900 nm em função da concentração de Er³⁺ para amostras dopadas com 0,5 peso% de Tm³⁺.

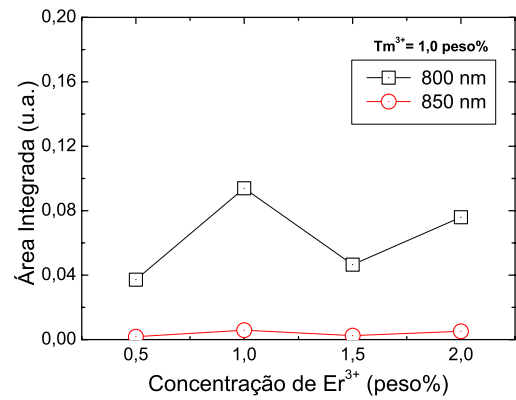


Figura 11(b): Fluorescências das bandas entre 700-900 nm em função da concentração de Er³⁺ para amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm³⁺.

Concluindo a investigação desta série de amostras com concentrações de Tm³⁺ fixas, mostramos nas figuras 12(a) e 12(b) os comportamentos das fluorescências em 1530 nm e 1800 nm em função da variação da concentração dos íons de érbio. Aproximando os crescimentos das fluorescências a um comportamento linear, determinamos que os seguintes coeficientes angulares para as retas Tm³⁺ 0,5 peso% 1530 nm igual a 2,3 e 1800 nm 1,2. Enquanto para as amostras com Tm³⁺ 1,0 peso% os coeficientes foram 1,2 e 8,0 respectivamente. Isto confirma a eficiência na rota de transferência de energia dada pela equação (2), ou seja, apesar da variação de Er³⁺ ter sido a mesma em ambas as séries, a que tem maior concentração de Tm³⁺ apresenta um menor crescimento da fluorescência devido a relaxação $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons de érbio.

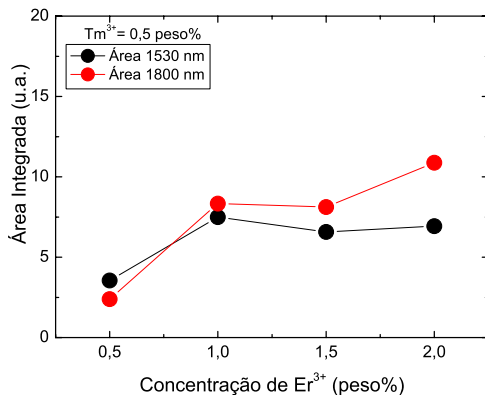


Figura 12(a): Fluorescências das bandas entre 1400-2200 nm em função da concentração de Er³⁺ para amostras dopadas com 0,5 peso% de Tm³⁺.

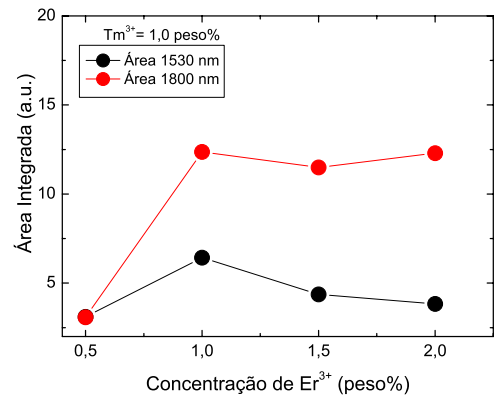


Figura 12(b): Fluorescências das bandas entre 1400-2200 nm em função da concentração de Er³⁺ para amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm³⁺.

amostras dopadas com 0,5 peso% de Tm^{3+} .

para amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm^{3+} .

3.5. Medidas de tempo de vida

Para finalizar vamos analisar o comportamento dos tempos de vida das transições estudada em função das concentrações dos íons terras raras. O procedimento experimental para as medidas são os mesmos descritos na seção 1.1.1 do capítulo 2. A figura 13 resume os resultados das medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+} variando a concentração dos íons de Tm^{3+} de 0,0-2,0 peso%. Conforme observado, os sinais em 530 nm, 550 nm e 660 nm tiveram tempos de $\sim 50 \mu s$ para os sinais na região espectral correspondente ao verde, e $\sim 105 \mu s$ para o sinal vermelho. Estes sinais tiveram pouca variação nos valores dos tempos de vida devido a inclusão dos íons de érbio. Todavia essas medidas não são conclusivas, pois os valores obtidos estão próximos do limite de resolução do aparato experimental. Mesmo substituindo as lentes do telescópio por um conjunto com distância focal menor ($f = 5,0 \text{ cm}$) afetou poucos os valores obtidos. Por outro lado, o sinal em 800 nm apresentou uma redução de $\sim 650 \mu s$ para 0,5 peso% de Tm^{3+} para $\sim 140 \mu s$ para dopagem em 2,0 peso%. Esta redução no tempo de vida deste nível está em concordância com o comportamento da mesma fluorescência conforme mostrado na figura 8, evidenciando a alta eficiência do canal de transferência de energia dado pela equação (7).

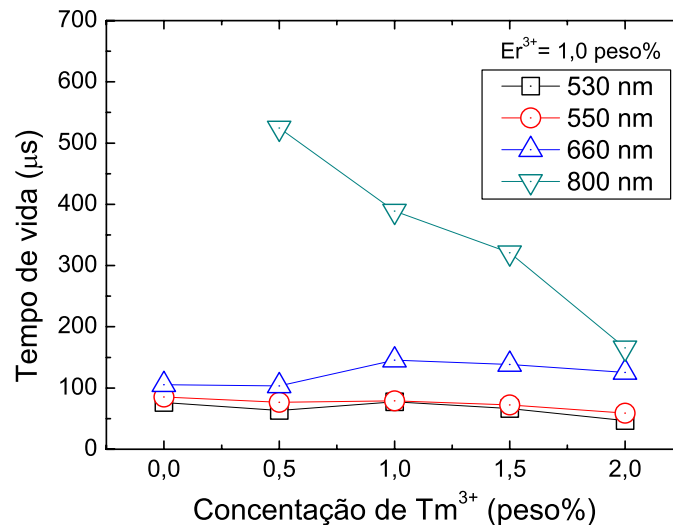


Figura 13: Medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+} variando a concentração de Tm^{3+} .

Comportamentos semelhantes foram também obtidos para as mesmas fluorescências com concentrações de Tm^{3+} variando a quantidade de íons de érbio conforme mostrado nas figuras 14(a) e 14(b). Os sinais devido aos íons de érbio não sofreram alterações apreciáveis nos tempos de vida, enquanto os sinais em 800 nm sofreram reduções. Estas foram mais acentuadas nas amostras com maior concentração de Tm^{3+} corroborando com os processos de transferência de energia propostos acima.

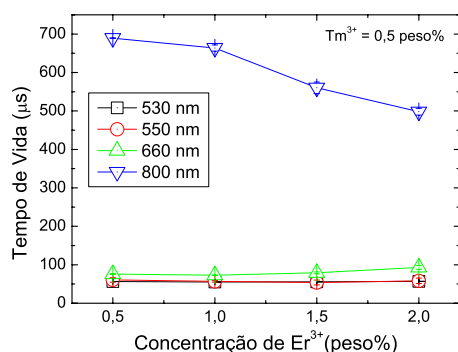


Figura 14(a): Medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 0,5 peso% de Tm^{3+} variando a concentração de Er^{3+} .

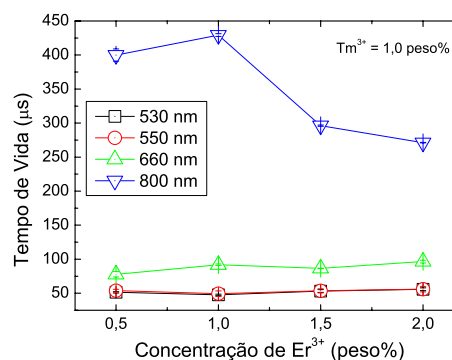


Figura 14(b): Medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm^{3+} variando a concentração de Er^{3+} .

Foram medidas as curvas de decaimento do sinal de luminescência dos níveis $^4I_{13/2}$ (1530nm) e 3H_4 (1800nm) referentes aos íons de Er^{3+} e Tm^{3+} , respectivamente. Estas curvas estão representadas na figura 15 para o grupo de amostras dopadas com 1,0 peso% de Er^{3+} variando a concentração de Tm^{3+} de 0-2,0 peso%. Os valores expostos indicam que o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ é afetado pela concentração de Tm^{3+} , foi observado uma redução acentuada de 3,8 ms para 1,3 ms corroborando com a rota de transferência de energia dada pela equação (2). Por outro lado, a redução do tempo de vida referente ao nível 3H_4 mostrou-se coerente com a rota de transferência proposta na equação (3).

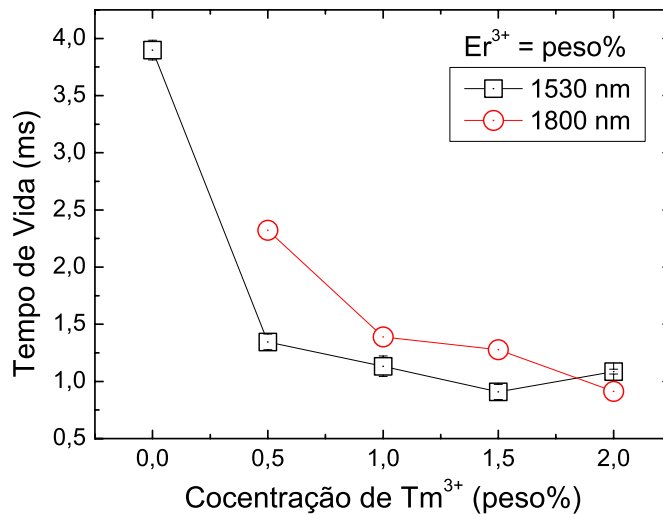


Figura 15: Medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 1,0 peso% de Er³⁺ variando a concentração de Tm³⁺.

As investigações do comportamento dos tempos de vida para os comprimentos de onda na região do infravermelho para os grupos de amostras com concentrações de Tm³⁺ constantes (0,5 e 1,0 peso% respectivamente) variando a concentração de Er³⁺ em ambos os casos são mostrados nas figuras 16 (a) e 16 (b). Foi observado que o sinal em 1530 nm muito mais sensibilizado devido a concentração de Tm³⁺ mais alta. Para o grupo de amostras com concentração fixa de Tm³⁺ em 0,5 peso% o tempo de vida reduziu de aproximadamente de 1,15 para 0,80 ms; enquanto para o grupo com Tm³⁺ em 1,0 peso% este tempo de vida reduziu de 1,40 para 0,80 ms. Neste segundo caso a redução do tempo de vida mostrou um comportamento com decaimento exponencial. Este comportamento está em concordância com a transferência de energia dada pela equação (2), quanto maior a concentração de Tm³⁺ maior a taxa de ocorrência de transferência de energia envolvendo esses níveis.

Os comportamentos observados nos tempos de vida do sinal em 1800 nm também evidenciam as contribuições de transferência de energia do Tm³⁺ para o Er³⁺ conforme a equação (8). Onde houve uma redução do tempo de vida de forma mais acentuada no grupo de amostras com alta concentração de Tm³⁺. Enquanto no grupo de amostras com 0,5 peso% de Tm³⁺ o tempo de vida reduziu pela metade com a inclusão de Er³⁺, na mesma faixa de variação houve uma redução de 2/3 para o outro grupo de amostras.

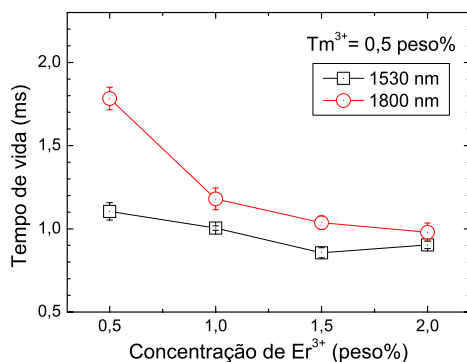


Figura 16(a): Medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 0,5 peso% de Tm^{3+} variando a concentração de Er^{3+} .

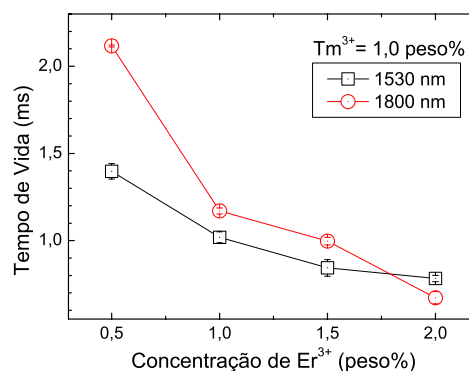


Figura 16(b): Medidas dos tempos de vida das amostras dopadas com 1,0 peso% de Tm^{3+} variando a concentração de Er^{3+} .

3.6. Conclusão

Neste capítulo investigamos os processos de transferência de energia entre íons de Er^{3+} e Tm^{3+} dopados em vidros teluritos bombeados em 980 nm. Foram identificados três mecanismos eficientes de transferência de energia. Dentre eles a rota de transferência $Er[{}^4I_{13/2}] + Tm[{}^3H_6] \rightarrow Er[{}^4I_{15/2}] + Tm[{}^3H_4]$ populando o nível 3H_4 dos íons de túlio mostrou ser, além de muito eficiente, é a origem dos demais processos envolvendo os íons de Tm^{3+} . Devido à população transferida aos íons de Tm^{3+} , ocorre absorção de estado excitado ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ responsável pelo aparecimento do sinal em 800 nm. Este sinal não está presente nas amostras dopadas somente com Er^{3+} . É através da relaxação cruzada $Tm[{}^3H_4] + Er[{}^4I_{11/2}] \rightarrow Tm[{}^3H_6] + Er[{}^4F_{9/2}]$, com uma diferença de energia de $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$, que há um aumento do sinal em 660 nm com a variação de Tm^{3+} . Os efeitos dessas rotas de transferência de energia foram também avaliados através das medidas dos tempos de vida dos níveis. Exceto os tempos de vida dos sinais devido à CAE, cujos valores medidos estão muito próximos do limite de resolução do sistema, todos os demais mostraram redução desses parâmetros com aumento dos dopantes, evidenciando a existência de processos de transferência de energia. É conhecida na literatura que a relaxação cruzada $Tm[{}^3F_4] + Er[{}^4I_{15/2}] \rightarrow Tm[{}^3H_4] + Er[{}^4I_{13/2}]$ é muito eficiente.

Referências Bibliográficas

1. S. N. B. Bhaktha, B. Boulard, S. Chaussedent, A. Chiappini, A. Chiasera, E. Duval, C. Duverger, S. Eienne, M. Ferrari, Y. Jestin, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Monteil, E. Moser, H. Portales, K. C. Vishunubhatla, *Opt. Mater.* **28**, 1325 (2006).
2. W. J. Miniscalco, em: M. J. F. Digonnet (Ed.), *Rare Earth Doped Optical Fiber Amplifier*, Marcel Dekker, New York, 1993.
3. D. C. Yeh, R. R. Petrin, W. A. Sibley, V. Madigou, J. L. Adam, M. J. Suscavage, *Phys. Rev. B.* **39**, 89 (1989).
4. W. J. Cho, M. W. Kim, J. C. Jo, S. S. Choi, S. J. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1527 (1994).
5. H. Jeong, K. Oh, S. R. Han, T. F. Morse, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 501 (2003).
6. Y.G. Choi, K. H. Kim, B. J. Lee, Y. S. Kim, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* **278**, 137 (2000)
7. W. J. Miniscalco, em: M. J. F. Digonnet (Ed.), *Rare Earth Doped Optical Fiber Amplifier*, Marcel Dekker, New York, 1993.
8. F.C. Cassanjes, Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara – UNESP, 2003.
9. X. Shen, Q. Nie, T. Xu, S. Daí, X. Wang, *Phys. B* **381**, 219 (2006).
10. M. V. D. Vermelho, P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messadeq, *J. Lumin.* 102-103, 762 (2003).
11. X. Zou, A. Shikita, H. Yanagita, H. Toratani, *J. Non-Cryst. Solids* **181**, 100 (1995).
12. X. Shen, Q. Nie, T. Xu, T. Peng, Y. Gao, *Phys. Lett. A* **332**, 101 (2004).
13. H. Jeong, K. Oh, S. R. Han, T. F. Morse, *Opt. Lett.* **28**, 184 (2003).
14. H. T. Amorin, M. V. D. Vermelho, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Solids State Chem.* **171**, 278 (2003).
15. H. Berthou, C. K. Jørgensen, *Optics Lett.* **15**, 1100 (1990).

4. Conclusões e Trabalhos Futuros

Nesta dissertação investigamos processos de transferência de energia entre os íons de Tm^{3+} e Er^{3+} como dopantes em vidros a base de óxido de telúrio (vidros teluritos). Esses processos foram investigados de forma qualitativa sob duas condições distintas de bombeamento em 800 nm e 980 nm. Esses comprimentos de ondas correspondem aos disponíveis em diodos lasers comerciais. A diferença fundamental entre os comprimentos de onda de bombeamento é que no primeiro caso ambos os íons de Er^{3+} e Tm^{3+} são bombeados simultaneamente, enquanto no segundo somente os íons de Er^{3+} são excitados.

Os resultados com bombeamento em 800 nm, e concentração de Er^{3+} fixa, mostraram que a presença do íon Tm^{3+} na matriz contribui para o aumento do sinal na região do visível 1530 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) para concentração de Tm^{3+} até 0,5 peso% seguido de uma redução desta fluorescência. Isto é uma evidência da competição entre processos de transferência de energia conforme análise qualitativa com as equações de

taxa. O aumento observado no sinal 1530 nm na amostra de concentração (1,0/0,5 Er³⁺/Tm³⁺ respectivamente) é devido ao processo de transferência de energia via relaxação cruzada $Tm(^3F_4) + Er(^4I_{15/2}) \rightarrow Tm(^3H_4) + Er(^4I_{13/2})$. Por outro lado, a redução do sinal 1530 nm para nível de concentração superior foi atribuído a transferência de energia $Er(^4I_{13/2}) + Tm(^3H_6) \rightarrow Er(^4I_{15/2}) + Tm(^3H_4)$. Esta rota de transferência de energia reduziu a eficiência do processo de absorção do estado excitado reduzindo assim os sinais na região do visível devido a CAE, 530 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 550 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Por outro lado, os sinais em 660 nm devido às relaxações Er³⁺: $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e Tm³⁺: $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ mostraram um aumento na sua intensidade com o aumento da concentração de Tm³⁺.

Para o conjunto de amostras com Tm³⁺ fixo, o aumento da concentração dos íons de Er³⁺ mostrou uma redução nos sinais devido a CAE evidenciando processos de migração de energia entre os íons de Er³⁺ como já reportado na literatura. Foi observado também fluorescência em 490 nm devido a relaxação dos íons de Er³⁺ $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Uma possível rota para excitar esse nível é a relaxação cruzada $Tm(^3H_4) + Er(^4F_{9/2}) \rightarrow Tm(^3H_6) + Er(^4F_{7/2})$. Entretanto, devido a sua baixa intensidade não foi possível investigar a sua dependência com a potência de bombeamento.

Processos de transferência de energia também foram identificados para o bombeamento em 980 nm em que somente íons de Er³⁺ são bombeados uma vez que os íons de Tm³⁺ não têm banda de absorção nesse comprimento de onda. Dentre os canais de transferência de energia observado o canal $Er[^4I_{13/2}] + Tm[^3H_6] \rightarrow Er[^4I_{15/2}] + Tm[^3H_4]$ mostrou-se muito eficiente e responsável pelo surgimento e redução das bandas 1780 nm e 1530 nm dos íons de Tm³⁺ e Er³⁺, respectivamente. Por outro lado, este canal é responsável pela redução dos sinais 530 nm e 550 nm. O aumento do sinal 660 nm observado com o acréscimo de Tm³⁺ foi identificado ser originado dos canais $Tm[^3H_4] + Er[^4I_{11/2}] \rightarrow Tm[^3H_6] + Er[^4F_{9/2}]$ e $Tm[^3F_4] + Er[^4I_{9/2}] \rightarrow Tm[^3H_4] + Er[^2H_{11/2}]$. Todas as possíveis rotas de transferência de energia propostos mostraram reduções nos tempos de vida devido a aumento de processos não-radiativos.

O bombeamento em 980 nm mostrou que a adição de Tm^{3+} na amostra reduziu sensivelmente o nível de fluorescência em 1530 nm devido ao Er^{3+} . Como proposta para trabalhos futuros propomos investigar esses processos de transferência de energia em amostras triplamente dopadas com Tm^{3+} - Er^{3+} - Yb^{3+} . Desta forma, além de explorar a grande seção de choque do Yb^{3+} , haveria transferência simultaneamente para os níveis $^3\text{H}_4$, via $^3\text{H}_5$, do Tm^{3+} e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} .