

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**Departamento de Física**

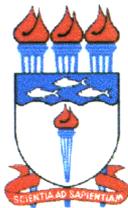
**EFEITO TÉRMICO E GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL EM  
AMOSTRAS VÍTREAS EXCITADAS POR RADIAÇÃO  
NO INFRAVERMELHO**

**Carlos Jacinto da Silva**

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

Orientadora: Maria Tereza de Araujo

Maceió-AL, Brasil  
Fevereiro – 2002



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Phone: +55 82 214 -1423

Fax : +55 82 214 -1645

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**

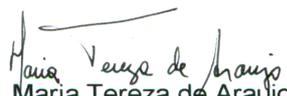
***“Efeito Térmico e Geração de Luz Visível em Amostras Vítreas Excitadas  
por Radiação no Infravermelho”***

*por*

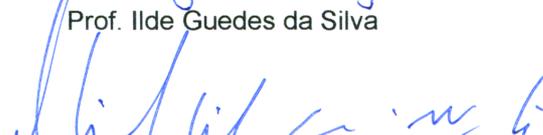
***Carlos Jacinto da Silva***

A Banca Examinadora composta pelos professores Maria Tereza de Araujo (Orientadora), do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ilde Guedes da Silva, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e Artur da Silva Gouveia Neto, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 22 de fevereiro de 2002

  
Prof.<sup>a</sup> Maria Tereza de Araujo

  
Prof. Ilde Guedes da Silva

  
Prof. Artur da Silva Gouveia Neto

“Há uma diferença brutal entre os  
que buscam mudar e os que  
apenas ficam indignados”

“O amor, o trabalho e o conhecimento são  
as fontes de nossa vida. Deveriam  
também governá-la.”

“Só se pode mudar o exterior quando o interior mudar;  
só haverá paz no mundo quando houver paz dentro de nós mesmos;  
só poderemos amar o outro quando amarmos a nós próprios,  
e, então, compreenderemos que o planeta é a nossa casa e  
passaremos a cuidar dele.”

## **Agradecimentos**

Qualquer trabalho que façamos, principalmente um realizado em tantos meses, precisa indispensavelmente da ajuda de muitos. Desta forma, será muito difícil mencionar todos neste pequeno espaço, então, àqueles que não vir à citar, fica meu sincero reconhecimento.

Gostaria de deixar registrado aqui meus agradecimentos à todos os professores do Departamento de Física, por todas as discussões e críticas construtivas que tivemos, contribuindo na minha formação acadêmica, onde não posso deixar de incluir o professor **Marcos Vermelho**.

Aos funcionários do Departamento por todo suporte e apoio sempre que eu os incomodava.

Aos amigos em geral, e com maior afinidade aos do curso (**Djalmir** N. Messias, **João** F. L de Freitas, **Samuel** Albuquerque, **Pedro** V. dos Santos, **Rodrigo** de Lima, **Arnos** Oliveira, **Jonathas** Matias e tantos outros) por compartilhar discussões e até mesmo brincadeiras comigo.

Aos meus pais pelos conselhos de sempre e pela aprendizagem de vida que me deram; à minha companheira Lúcia e aos meus filhos Alícia e Maycon, a quem não tenho palavras suficientes para agradecer pelo incentivo e presença constantes.

Aos professores **Artur** Gouveia-Neto e **Evandro** A. Gouveia pela colaboração indispensável na realização deste trabalho, fica a minha forte lembrança.

E finalmente, à Prof<sup>a</sup>. **Maria Tereza de Araujo**, que fique expressa minha eterna gratidão, por ter conseguido suportar todos os meus defeitos e pela sua orientação, pela confiança conferida a mim neste estágio de minha vida, mas principalmente pela sua amizade.

À **CAPES** pelo apoio financeiro durante todo o programa de mestrado.

## Resumo

Este trabalho descreve estudos espectroscópicos com efeitos térmicos, realizados em sistemas desordenados (vidros), mais especificamente em fibras ópticas de germano-silicato codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  e vidros calcogenetos dopados com  $\text{Er}^{3+}$ . Utilizamos como fonte fundamental de radiação um laser de Nd:YAG em 1064 nm e um de Ti:Safira sintonizado na faixa de 787 a 822 nm, ambos operando no regime contínuo (cw).

Incidindo na fibra óptica de germano-silicato radiação em 1064 nm, observamos efeitos térmicos sobre a eficiência de conversão ascendente (CA). Os resultados experimentais revelaram um aumento de mais de oito vezes na intensidade de emissão de CA quando a temperatura da amostra variou de 17 °C para 180 °C. Utilizando equações de taxa, esse aumento foi estudado teoricamente e atribuído a uma seção de choque de absorção efetiva do doador- $\text{Yb}^{3+}$  dependente da temperatura na excitação anti-Stokes, a qual é função do número de fônons da matriz hospedeira. Como uma aplicação do efeito térmico, mostramos um crescimento da potência de saída e uma redução da potência de limiar de ação laser na fibra óptica de germano-silicato.

Utilizando o vidro calcogeneto dopado com érbio, observamos experimentalmente bandas de fluorescências no verde e vermelho quando o érbio é excitado no intervalo de 787 a 822 nm. O comportamento das linhas observadas no visível com a temperatura, mostrou que ocorre um decréscimo nas emissões, quando a temperatura da amostra variou de 23 °C para 200 °C. Esse comportamento foi estudado teoricamente através de equações de taxa, e atribuído ao decréscimo dos tempos de vida dos principais níveis envolvidos na absorção de estado excitado com o aumento da temperatura. Esse fato ocorre devido a pequena diferença em energia entre a radiação de bombeamento e a transição envolvida, levando a uma pequena participação das seções de choque de absorção.

## Abstract

This work describes spectroscopic studies with thermal effects in disordered systems (glasses), more specifically in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanosilicate optical fibers and  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses. We have used as fundamental excitation source a Nd:YAG laser at 1064 nm and a titanium:sapphire laser in the range of 787 to 822 nm, both operating in the continuous regime (cw).

Exciting the germanosilicate optical fiber with radiation in 1064 nm, we observed thermal effects on the upconversion efficiency. The experimental results revealed a more than eightfold enhancement in the upconversion emission intensity as the fiber temperature was increased from 17 °C to 180 °C. The thermal effect was modelled by rate equations, and was attributed to the temperature dependent effective absorption cross-section in the anti-Stokes excitation of the ytterbium-sensitizer, which depends on the phonon occupation number. As a application of the thermal enhancement, output power enhancement and threshold reduction in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped optical fiber laser were observed.

Using the  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses, we experimentally observed green and red fluorescence bands when the glasses were excited in the range from 787 to 822 nm. The behavior of the lines observed in the visible as a function of the temperature, shows a decrease in the emission rate by heating the sample in the temperature range of 23 °C to 200 °C. This behavior was studied theoretically by rate equations, and was attributed to the temperature dependence of the nonradiative lifetime of the levels together with the process of excited state absorption, where the absorption cross-section has a small participation, due to the small detuning of the incident radiation.

# Índice

Introdução Geral .....	I
Referências .....	IV

## Capítulo 1 – Processos de Excitação em Amostras Vítreas Dopadas com Íons Terras Raras

1.0 - Introdução.....	01
1.1 - Características Gerais dos Íons Terras Raras (TR).....	04
1.1.1 – Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras.....	06
1.2 - Vidros Calcogenetos.....	10
1.2.1 – Características dos Vidros Calcogenetos do Tipo GLS/GLSO.	11
1.3 - Fibras Ópticas.....	13
1.3.1 – Fibras Ópticas de Sílica ou Germano-silicato.....	13
1.4 - Processos de Conversão Ascendente de Energia (CAE).....	15
1.5 - Processos de Excitação.....	16
1.5.1 – Absorção de Estado Excitado (AEE).....	16
1.5.2 – Conversão Ascendente por Transferência de Energia (CATE).	18
1.6 - Efeito Térmico.....	23
1.7 - Aplicações.....	25
1.7.1 – Laser e Amplificadores.....	25
1.7.2 – Sensores de Temperatura.....	25
1.7.3 – Refrigerador Óptico/Esfriamento Laser.....	26
1.8 - Preâmbulo para os Próximos Capítulos.....	27
1.9 - Referências.....	29

## Capítulo 2 – Efeito Térmico Sobre CAE em Fibra Óptica de Germano-silicato Codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

2.0 - Introdução .....	33
2.1 - Amostra Utilizada e Aparato Experimental.....	36
2.2 - Resultados e Discussões.....	37
2.2.1 - Resultados Experimentais.....	37
2.2.2 - Resultados Teóricos.....	43
2.3 - Aplicação: Efeitos Térmico Sobre Ação Laser em Fibra Óptica Codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sob Excitação anti-Stokes.....	48
2.3.1 - Aparato Experimental.....	49
2.3.2 - Excitação.....	51
2.3.3 - Dependência com a Temperatura e Excitação anti-Stokes.....	52
2.3.4 - Resultados e Discussões.....	54
2.4 - Conclusões.....	56
2.5 - Referências.....	58

**Capítulo 3 – Efeito Térmico Sobre a Emissão de Fluorescência por CAE em Vidros Calcogenetos dopados com Er<sup>3+</sup> sob Excitação Sintonizável**

3.0 - Introdução .....	61
3.1 - Aparato Experimental.....	63
3.2 - Resultados e Discussões.....	64
3.2.1 - Conversão Ascendente de Frequência em Vidros Calcogenetos dopados com Er <sup>3+</sup> Excitados de Forma Sintonizável em Torno de 800 nm.....	64
3.2.2 - Dependência da Intensidade da Fluorescência com a Temperatura.....	69
3.2.3 - Resultados Teóricos.....	73
3.3 - Conclusões.....	80
3.4 - Referências.....	82

**Capítulo 4 – Conclusões Gerais e Perspectivas.....** 84

Referências.....	87
------------------	----

**Apêndices**

Apêndice A .....	88
Apêndice B .....	93
Publicações .....	98

## Introdução Geral

Existe um grande interesse no estudo de processos envolvendo assistência multifonônica em materiais dopados com íons Terras Raras (TR). Nas últimas décadas, um pioneiro nesse assunto tem sido Auzel [1], e posteriormente surgiram grandes contribuições através de Chen [2] e Pellé [3-5]. Eles mostraram que é possível induzir luminescência em sólidos dopados com íons TR, mesmo quando existe uma diferença entre a frequência de excitação e a frequência da transição eletrônica, e até quando essa diferença é maior que a energia máxima de fônon do material hospedeiro utilizado. Isto foi observado para transições envolvendo criação ou aniquilação de fônons. Além disso, Auzel e colaboradores [2] também mostraram que processos assistidos por multifônons são descritos em termos de uma energia de fônon efetiva, a qual é menor que a energia máxima da rede hospedeira. Recentemente, foi também demonstrado que além de interesse científico, estudos de processos assistidos por fônons são úteis para aplicações fotônicas tal como lasers [6], esfriamento a laser de sólidos [7, 8], sensores de temperatura [9, 10] e vários outros.

A escolha de um material apropriado dopado com íons TR é um passo essencial para tais aplicações, logo é importante conhecer as propriedades térmicas e ópticas dos materiais. Por exemplo, o uso de vidros fluoretos dopados com íons TR (itérbio- $\text{Yb}^{3+}$  na referência 7; túlio- $\text{Tm}^{3+}$  na referência 8) foram importantes para se obter o esfriamento a laser de sólidos num processo onde um fônon era aniquilado para cada fóton absorvido. Outro exemplo interessante será mostrado no segundo capítulo dessa dissertação, onde aumentando a temperatura de uma fibra de sílica codopada com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  de 23 °C para 150 °C, observamos uma redução do limiar de ação laser por

um fator de quatro, assim como um aumento na potência de saída, devido a aniquilação de no mínimo um fônon para cada fóton de bombeamento absorvido [11].

Dispositivos ópticos quase sempre trabalham em temperaturas diferentes da ambiente, o que torna mais importante ainda o estudo de efeitos térmicos sobre os processos em interesse. Um desses processo é a transferência de energia, já que as interações dinâmicas da rede estão envolvidas.

A exploração da junção de efeitos térmicos com processos que envolvem assistência de fônons permite o aumento da eficiência de conversão ascendente de energia (CAE) em sistemas, levando a operações de sensores de temperatura [9, 10] e aumento da eficiência de fontes de luz incoerentes emitindo do infravermelho até o ultravioleta. Por exemplo, um estudo do aumento da eficiência de CAE aquecendo um vidro fluorindato codopado com  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  é mostrado na referência 12. Neste trabalho os autores verificaram que usando o doador  $\text{Yb}^{3+}$ , é possível aumentar a eficiência via uma excitação não ressonante do doador num processo envolvendo absorção de dois fônons. Dessa forma, obtiveram um aumento na intensidade da emissão no azul (485 nm), gerada pelos íons de  $\text{Pr}^{3+}$  na transição  $^3\text{P}_0$  para  $^3\text{H}_4$ , de vinte vezes, quando a temperatura foi variada de 20 °C para 260 °C. Esse comportamento foi atribuído a uma seção de choque de absorção efetiva dependente da temperatura, tanto na excitação anti-Stokes do itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), quanto na absorção do estado excitado ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ ) do praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ). Enquanto que na referência 13, dos Santos e colaboradores utilizando a mesma fonte de excitação e os mesmos dopantes, apenas trocando a matriz hospedeira (para vidro calcogeneto), obtiveram um aumento de apenas três vezes na mesma linha de emissão ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , em ~500 nm) aquecendo-a de 20 °C para 200 °C, onde a partir de 130 °C o sinal começou a diminuir. Estes resultados mostram a importância do material utilizado.

Um outro exemplo utilizando efeito térmico, é o aumento obtido nas linhas emitidas no visível (530, 550 e 670 nm) por dos Santos e colaboradores [14], utilizando uma amostra de vidro calcogeneto codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Variando a temperatura de 23 °C até 225 °C esse aumento foi de apenas três vezes (sinal decrescendo à partir de 155 °C), enquanto que utilizando no lugar do vidro calcogeneto uma fibra óptica de sílica, conseguimos um aumento na eficiência de geração da luz por mais de oito vezes, quando esta foi aquecida de 17 °C para 180 °C [15] (capítulo 2 desta dissertação). Em todos esses resultados, o íon de  $\text{Yb}^{3+}$  foi usado como doador (transferindo energia para o outro íon), por possuir uma seção de choque de absorção extremamente alta, em comparação com as de outros íons TR, no comprimento de onda utilizado (1064 nm).

Recentemente, Menezes e colaboradores [16] mostraram um aumento de quarenta vezes na emissão em 750 nm ( ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) em vidro fluorindato dopado apenas com neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), quando a temperatura foi elevada de 25 °C para 225 °C, e indicou a absorção de multifônons devido ao acoplamento térmico dos níveis eletrônicos ( ${}^4\text{F}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{5/2}$  e  ${}^4\text{F}_{7/2}$ ) como sendo o responsável pelo crescimento. Utilizando vidro calcogeneto dopado com érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e excitando-o em torno de 800 nm (787 a 822 nm) nós observamos decréscimo das emissões no visível (530, 550 e 670 nm) quando a temperatura da amostra foi elevada de 23 °C até 200 °C. Esse comportamento é discutido e explicado no terceiro capítulo desta dissertação [17].

## Referências

1. F. Auzel, *Phys. Rev. B* 13, 2809 (1976).
2. F. Auzel and Y. H. Chen, *J. Lumin.* 66/67, 224 (1996).
3. F. Auzel and F. Pellé, *Phys. Rev. B* 55, 11006 (1997).
4. F. Auzel and F. Pellé, *Opt. Mater.* 8, 15 (1997).
5. F. Pellé and F. Auzel, *J. Lumin.* 76&77, 623 (1998).
6. P. Xie and T. R. Gosnell, *Opt. Lett.* 20, 1014 (1995).
7. R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell, and C. E. Mungan, *Nature (London)* 377, 500 (1995).
8. C. W. Hoyt, M. Sheik-Bahae, R. I. Epstein, B. C. Edwards, and J. E. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 85, 3600 (2000).
9. G. S. Maciel, L. de S. Menezes, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, A. Florez, and M. A. Aegerter, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 7 1474 (1995).
10. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, and A. S. B. Sombra, *IEEE J. Quantum Elect.* 35, 395 (1999).
11. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Opt. Lett.* 24, 1287 (1999).
12. A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, C. B. de Araújo, and Y. Messaddeq, *J. Appl. Phys.* 87, 4274 (2000).
13. P. V. dos Santos, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, S. J. L. Ribeiro, and S. H. S. Benedicto, *J. Phys. Condens. Matter.* 12, 10003 (2000).
14. P. V. dos Santos, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, and J. A. Medeiros Neto, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3607 (1999).

15. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Appl. Phys. B* 70, 185 (2000).
16. L. de S. Menezes, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, and Y. Messaddeq, *J. Appl. Phys.* 90, 4498 (2001).
17. C. J. da Silva, and M. T. de Araujo, Submetido para publicação na *Optical Materials*.

## **Capítulo 1**

# **Processos de Excitação em Amostras Vítreas Dopadas com Íons Terras Raras**

### **1.0 - Introdução**

Após o desenvolvimento do laser em 1960, a resposta não linear da matéria nas frequências ópticas passou a ser estudada em diferentes sistemas desde gases monoatômicos e vapores moleculares até líquidos e sólidos. A maior parte dos efeitos não lineares conhecidos pode ser descrita em termos da teoria eletromagnética clássica. O tratamento teórico semi-clássico desses efeitos foi desenvolvido aproximadamente a quarenta anos, motivado principalmente pelas experiências pioneiras de geração de segundo harmônico e efeito Raman estimulado.

Do ponto de vista geral, até meados da década de sessenta, poucos efeitos não lineares eram conhecidos onde os mecanismos de conversão ascendente de energia

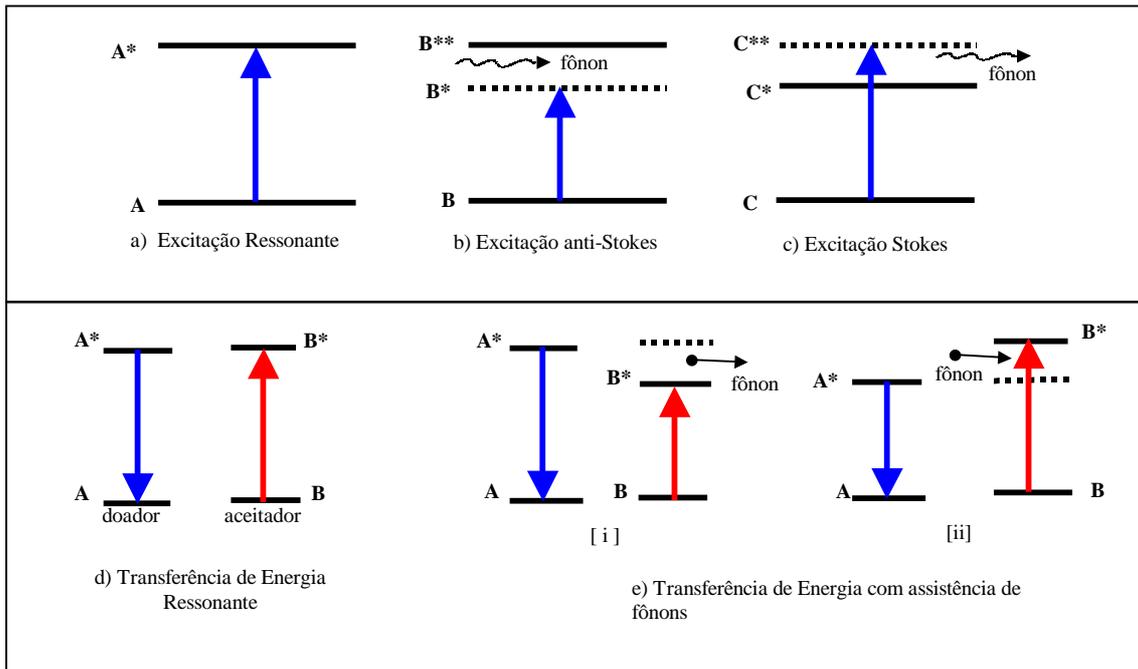
explorados eram emissões de átomos devido a absorção seqüencial de dois fótons, absorção cooperativa e transferência de energia entre pares de íons. Nesse último caso, a transferência de energia considerada envolvia apenas um átomo em seu estado excitado transferindo energia para um outro no seu estado fundamental. Em 1966, Auzel estudou esse efeito envolvendo estados excitados do íon aceitador (receptor) [1].

Uma rápida sucessão de novos efeitos foi evidenciada em experiências realizadas ainda na década de sessenta por diversos pesquisadores [1, 40, 42, 43]. Um desses efeitos é a excitação de íons envolvendo as oscilações da rede (fônons), ou seja, as conhecidas excitações anti-Stokes e Stokes, onde os íons envolvidos eram terras raras ionizados triplamente. Até essa época, eram considerados principalmente decaimentos não radiativos e transferência de energia. Já nos últimos anos o número de trabalhos realizados com excitação assistida por multifônons Stokes e anti-Stokes de íons terras raras em diferentes hospedeiros (no caso de fraca interação íon-rede - TR envolvidos), tem sido muito grande devido às possibilidades de aumento de eficiência dos processos em interesse (conversão ascendente de energia, transferência de energia, eficiência laser, refrigeração óptica, etc).

Alguns esquemas de excitação com e sem envolvimento de fônons são mostrados na figura 1.0. De forma geral, a população de fônons na matriz hospedeira também depende da temperatura, e baseando-se nesta idéia, recentemente um grande número de trabalhos foi desenvolvido [14, 25, 26, 49, 50, 51]. Assim, a seleção adequada de matrizes com energias de fônons que satisfizessem os pré-requisitos para a finalidade desejada, tornou-se necessário.

As pesquisas em materiais para aplicações fotônicas tem se mostrado um campo bastante abrangente, envolvendo inclusive estudos com relação a propagação de sinal óptico numa ampla região espectral, principalmente na região do infravermelho, para

serem utilizados em diversas aplicações, como por exemplo: dispositivos de segurança, fotocopiadoras, dispositivos para chaveamento de circuitos; bem como por materiais que operem na região visível do espectro, usando o fenômeno da conversão ascendente de energia.



**Figura 1.0** - a) A excitação **ressonante** é realizada quando a energia de excitação é igual a diferença de energia entre o par de níveis da transição do íon; b) A excitação com multifônons **anti-Stokes** é realizada quando a energia de excitação é menor que a da transição do íon. Sendo assim, é necessário aniquilar fônons da rede para compensar essa diferença de energia; c) Excitação com multifônons **Stokes** é o caso no qual a energia de excitação é maior que a da transição e, a diferença é fornecida para a rede por criação de fônons; d) No caso da transferência de energia (TE) ressonante o íon doador absorve energia de bombeamento e passa a ocupar o estado excitado A\*, decaindo para o seu estado fundamental A, transfere sua energia para o íon aceitador excitando-o até o nível excitado B\*; e) A TE não ressonante é assistida por fônons, ou seja, a diferença de energia ou é fornecida [i] ou é recebida [ii] da rede via fônons.

## 1.1 - Características Gerais dos Íons Terras Raras (TR)

Os Terras Raras são divididos em dois grupos de 14 elementos<sup>1</sup>: os lantanídeos que são caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f de sua configuração eletrônica, começando com o Cério (Ce), que tem número atômico Z igual a 58 e terminando com o Lutécio (Lu, Z=71); e os actinídeos que estão logo abaixo dos lantanídeos na tabela periódica, preenchendo as subcamadas 5f, iniciando com o Tório (Th, Z=90) e finalizando com o Lawrêncio (Lr, Z=103). Neste trabalho discutiremos somente os lantanídeos. Para saber mais sobre os actinídeos veja, por exemplo, o trabalho de L. Petit e colaboradores [2] onde os autores discutem valências em actinídeos.

O primeiro espectro de compostos terras raras foi observado em 1908 pelo cientista J. Becquerel [3]. Ele mostrou características que, desde então, atraíram pesquisadores de estado sólido e muitas outras áreas. Em muitos casos, estas linhas podem ser tão estreitas quanto as linhas observadas no espectro de átomos ou moléculas livres (isto significa que as vezes estas linhas podem ter larguras de até 0,01 Å [3]). Isto sugere que os íons terras raras interagem fracamente com o campo cristalino, de forma que é possível descrever seus níveis de energia com um modelo de um único íon, obtendo assim uma boa aproximação [3,4,5].

Os íons terras raras podem ser usados em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, a fluorescência do európio no vermelho que é usada em telas de TVs em cores, e a linha em 1,06 μm do neodímio para aplicações laser, o qual é usado em vários hospedeiros, principalmente vidros (amorfos).

---

<sup>1</sup> Na verdade são quinze elementos cada, pois existe ainda o Lantânio (La, Z=57) e o Actínio (Ac, Z=89) que não estão juntos aos Lantanídeos e Actinídeos.

Das propriedades ópticas e eletrônicas, a característica mais importante dos Terras Raras é a contração lantanídea, ou seja, a medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores.<sup>1</sup> Isto pode ser melhor compreendido analisando a estrutura eletrônica apresentada na tabela-1.

**TABELA – 1: Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos Terras Raras ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$  )**

Nº Atômico		Configuração	Raio Iônico	Raio Iônico	
Z	Elemento	Eletrônica Neutra	TR <sup>3+</sup> (Å) [3]	TR <sup>3+</sup> (Å) [8]	TR <sup>3+</sup>
57	La- Lantânio	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d	1,15	1,060	f <sup>0</sup>
58	Ce – Cério	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup> d	1,02	1,034	f <sup>1</sup>
59	Pr – Praseodímio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	1,00	1,013	f <sup>2</sup>
60	Nd – Neodímio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	0,99	0,995	f <sup>3</sup>
61	Pm – Promécio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	0,98	-	f <sup>4</sup>
62	Sm – Samário	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	0,97	0,964	f <sup>5</sup>
63	Eu – Európio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	0,97	0,950	f <sup>6</sup>
64	Gd – Gadolínio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d	0,97	0,938	f <sup>7</sup>
65	Tb – Térbio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	1,00	0,923	f <sup>8</sup>
66	Dy – Disprósio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	0,99	0,908	f <sup>9</sup>
67	Ho – Hólmio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	0,97	0,894	f <sup>10</sup>
68	Er – Érbio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	0,96	0,881	f <sup>11</sup>
69	Tm – Túlio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	0,95	0,870	f <sup>12</sup>
70	Yb – Itérbio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	0,94	0,930	f <sup>13</sup>
71	Lu – Lutécio	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d	0,93	0,850	f <sup>14</sup>

As configurações incluindo 4d<sup>10</sup>5p<sup>6</sup> correspondem as camadas fechadas do gás Xenônio [Xe] [5]. Os lantanídeos neutros têm a estrutura eletrônica característica do Xenônio ( [Xe] =  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$  ), com dois ou três elétrons mais externos (6s<sup>2</sup> ou 5d 6s<sup>2</sup> ). Os elétrons que são adicionados aos elementos neutros

<sup>1</sup> Dessa forma, o tamanho destes íons fica progressivamente menor quando o número atômico aumenta.

são encontrados na camada 4f. Somente o Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) têm um elétron 5d.

Em termos de sua extensão espacial, as funções de onda 4f para o La ( $Z=57$ ) posicionam-se fora da camada do Xenônio, mas para o Nd ( $Z=60$ ) a contração é tão grande que o máximo (da função de onda) posiciona-se dentro das camadas fechadas  $5s^2 5p^6$  da estrutura do Xenônio. Este efeito é mais forte para outros íons TR e tem implicações importantes, desde que os elétrons 5s e 5p blindam os elétrons 4f dos efeitos do ambiente onde se encontra.

### 1.1.1 - Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras

Os terras raras em sólidos podem ser divalentes ou trivalentes, com configurações eletrônicas  $4f^N 5s^2 5p^6$  ou  $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$ , respectivamente. Em sólidos, o nível de ionização trivalente ( $TR^{3+}$ ) é o mais estável para os íons lantanídeos.

Desde o princípio da Teoria Quântica de Bohr, sabe-se que os elétrons 4f, 5d, e 6s têm quase a mesma energia para os TR. Isto é verdadeiro, especialmente, para os átomos neutros e unicamente ionizados. Isto significa que as configurações  $4f^n$ ,  $4f^{n-1}5d$ ,  $4f^{n-1}6s$ ,  $4f^{n-2}6s$ , etc, devem se sobrepor e criar um conjunto extremamente complicado de níveis inferiores de energia (“low-lying levels”) que torna-se difícil desemaranhar. Felizmente, a situação é muito mais clara para os íons bivalentes e mais ainda para os trivalentes. A razão para isto é que, por causa da carga nuclear maior e da fusão das camadas internas, a proteção é mais perfeita e os níveis aparecem mais proximamente na ordem de seus números quânticos principais. Por isso, os orbitais 4f, para os TR, sempre têm energias menores que os 5d, 6s e 6p.

Todos os átomos terras raras têm a mesma estrutura eletrônica nas camadas  $5s^2 5p^6 6s^2$ , que são camadas preenchidas. Os elétrons ocupando a camada 4f não são os mais externos, e nessa camada o número de elétrons comanda suas características ópticas. Absorção e emissão ópticas provocam transições dentro desta camada.

Os elétrons desta subcamada 4f são blindados eletrostaticamente pelas camadas com maior extensão radial ( $5s^2 6p^6$ ) de forma que os níveis de energia dos íons terras raras sofrem uma influência muito pequena do meio exterior, tais como: vibrações ou variações do campo cristalino da rede. Desta forma, o íon trivalente se comporta como um íon isolado, considerando-se apenas interações entre os próprios elétrons da subcamada 4f. Assim, as funções de onda dos íons livres constituem uma boa aproximação de ordem zero para descrever propriedades de estado sólido.

Os níveis de energia da configuração 4f de vários íons terras raras [6] foram analisados e, os resultados mostraram que a diferença de energia entre os estados dos íons livres e os estados do íon no cristal, difere por menos de  $100 \text{ cm}^{-1}$  e raramente, chegam a  $200 \text{ cm}^{-1}$  ou mais [3].

Vale a pena ressaltar que a largura de linha, assim como as formas de linha medidas experimentalmente, refletem o comportamento não de um, mas de muitos átomos. Quando tais átomos interagem entre si e com a vizinhança, tal efeito se manifesta no alargamento da linha medida. Íons terras-raras em redes hospedeiras amorfas têm largura de linha maior do que se os mesmos estivessem num cristal. Isso ocorre porque numa rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal, por exemplo. Dixe e Crosswhite estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons livres de terras-raras em 1963 [7]. A partir deste estudo montaram o espectro dos níveis 4f<sup>n</sup> destes íons levando em conta a interação entre os momentos

angulares orbital e de spin de cada elétron opticamente ativo (interação spin-órbita), e considerando a regra de Hund para distribuir os níveis de energia dentro da camada à qual pertencem estes elétrons.

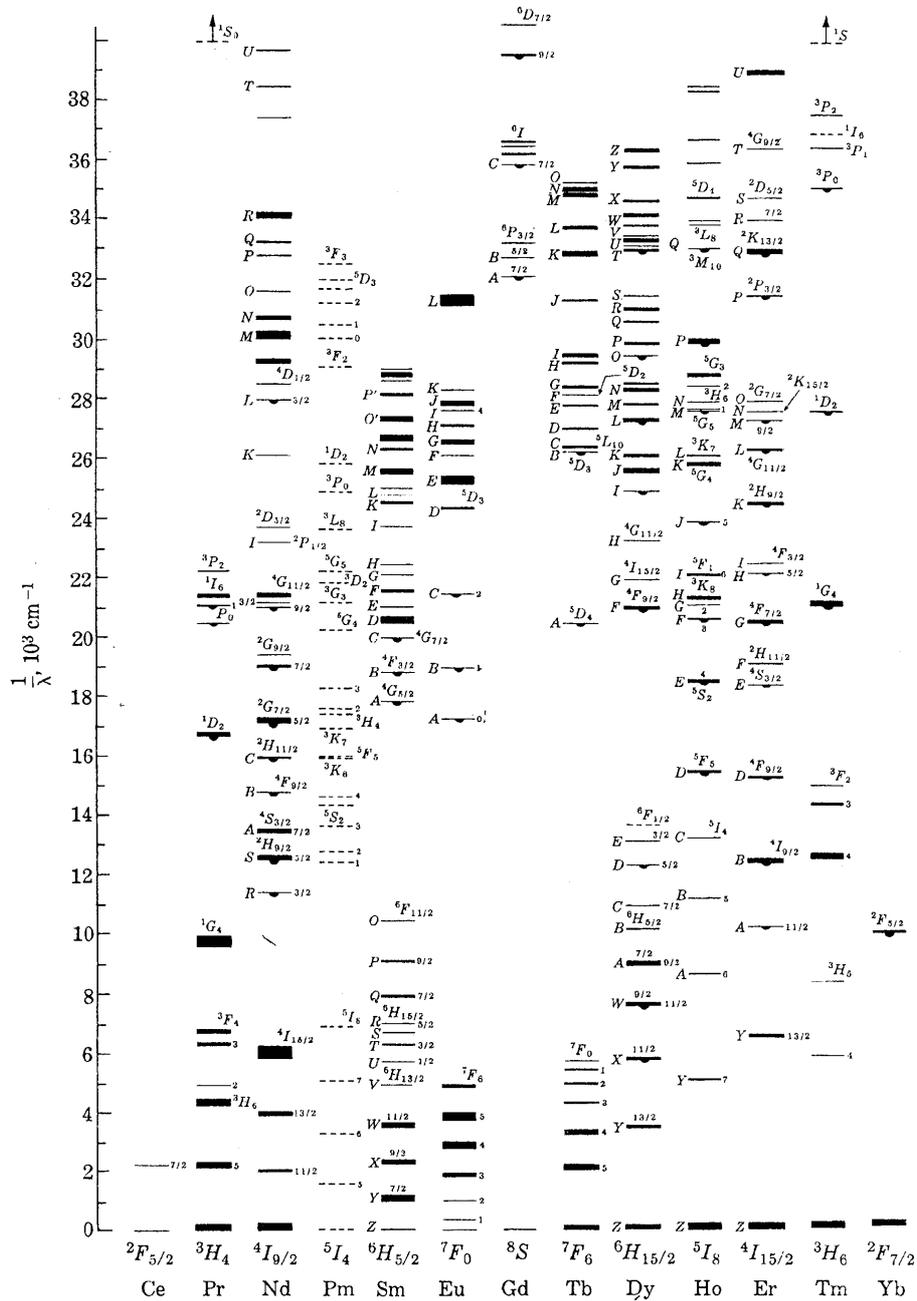


Figura 1.1- Níveis de energia dos íons trivalentes de terras raras em LaCl<sub>3</sub>.

Na figura 1.1 observamos a distribuição característica destes níveis para diversos terras-raras trivalentes dopados em um cristal de  $\text{LaCl}_3$ . É importante salientar que a estrutura dos terras-raras não se altera significativamente em redes hospedeiras distintas. Os níveis de energia dos íons TR são usualmente interpretados considerando-se apenas interações entre os elétrons da camada 4f. Desde que todas as outras camadas eletrônicas são esfericamente simétricas, seus efeitos sobre todos os termos da configuração 4f são os mesmos, isto é, não contribuem significativamente para as posições relativas dos níveis de energia 4f. Assim, podemos escrever o Hamiltoniano que determina os níveis de energia desta camada como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i \quad 1.1$$

onde  $N = 1,2,3,\dots,14$  é o número de elétrons na camada 4f,  $Z^*e$  é a carga blindada (efetiva) do núcleo por desprezarmos as camadas eletrônicas fechadas,  $r_i$  é a distância entre o núcleo e o elétron  $i$ ,  $r_{ij}$  é a distância entre dois elétrons  $i$  e  $j$ ,  $S_i$  é o spin do elétron  $i$ ,  $L_i$  é o momento angular do elétron e  $\zeta(r_i)$  é a função de acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2mc^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad 1.2$$

onde  $U(r_i)$  é o potencial no qual o elétron está se movendo.

O primeiro termo no Hamiltoniano (Eq. 1.1) representa a energia cinética dos elétrons 4f e o segundo termo sua interação Coulombiana com o núcleo. Portanto, existe uma interação com as camadas fechadas que modifica somente a magnitude deste

termo, mas não sua simetria, assim substituímos a carga real do núcleo pela carga blindada (carga efetiva –  $Z^*e$ ).

Esses dois primeiros termos do Hamiltoniano são esfericamente simétricos e, portanto, não remove qualquer degenerescência dentro da configuração dos elétrons 4f.

Os dois últimos termos que representam a interação Coulombiana mútua dos elétrons 4f ( $H_c$ ) e sua interação spin-órbita ( $H_{so}$ ), são os principais responsáveis pela estrutura dos níveis de energia dos elétrons 4f.

Na teoria atômica existem dois casos limites para os tamanhos relativos destas interações: para  $H_c \gg H_{so}$  temos o acoplamento Russell-Saunders, onde a interação spin-órbita é somente uma pequena perturbação sobre a estrutura dos níveis de energia; para  $H_c \ll H_{so}$  temos o chamado esquema de acoplamento j-j. Em íons terras raras, os dois últimos termos do Hamiltoniano são da mesma ordem de magnitude e esta situação é conhecida como acoplamento intermediário [3].

## 1.2 - Vidros Calcogenetos

Os vidros calcogenetos têm sido pesquisados desde os anos cinquenta e progressos consideráveis têm sido alcançados até o presente momento. Calcogenetos são compostos cujos ânions pertencem ao grupo VI da Tabela Periódica. Eles são materiais inorgânicos que sempre contém um ou mais elementos calcógenos (S, Se ou Te, mas não O), juntamente com um ou mais elementos tais como Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Te, Ag, lantanídeos e Na [9,10].<sup>1</sup> Vamos nos deter a comentar apenas sobre os vidros calcogenetos do tipo GLS ( $Ga_2S_3:La_2S_3$ ) e GLSO ( $Ga_2S_3:La_2O_3$ ) dopados com íons terras raras.

---

<sup>1</sup> Em sistemas amorfos o termo calcogeneto é comumente usado para distinguir vidros sulfetos, selenetos e teluritos de vidros óxidos.

### 1.2.1 - Características dos Vidros Calcogenetos do tipo GLS/GLSO

O estudo de novos materiais, incluindo principalmente, materiais amorfos com terras raras como dopantes, destacou-se no último século, principalmente na óptica não linear. A matriz hospedeira tem um papel muito importante quando a consideramos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos baseados em sólidos dopados com íons terras raras. Os principais pontos a serem considerados quando o interesse é o desenvolvimento de dispositivos ópticos dopados com terras raras, são as propriedades ópticas do material hospedeiro. É desejável que a matriz hospedeira possua um coeficiente de absorção mínimo na região de comprimento de onda de interesse, tempos de respostas ultra rápidos, compatibilidade com os processos de fabricação de guias de ondas, capacidade de incorporar altas concentrações de íons terras-raras, alto índice de refração, ampla região de transparência espectral e baixa energia de fônon que leva a baixas taxas de decaimento não-radiativos e portanto, a alta eficiência quântica de transições radiativas.

Algumas matrizes vítreas tais como fluoroindatos [11-14], fluorofosfatos [15,16], fluorozirconatos [17], e vidros silicatos [18] satisfazem alguns desses pré-requisitos. Dentre as diversas alternativas, os vidros calcogenetos surgiram como ótimos candidatos para várias aplicações, pois existem diversas vantagens destes em relação a outros hospedeiros de terras-raras.

O sistema vítreo Sulfeto de Gálio e Lantânio (GLS) foi descoberto em 1974 por Lozac'h e colaboradores [19]. Nesse tipo de matriz, a solubilidade dos íons TR é extremamente alta devido a presença do lantânio; sua região de transparência vai de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  que é extremamente alta comparada a dos vidros silicatos comuns; as seções de choque de emissão dos níveis dos íons TR são elevadas devido ao alto índice de

refração (2,4 para GLS e 2,2 para GLSO), que combinado com a baixa energia de fônon ( $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ ) [9], fornece-nos transições lasers em quase todo espectro infravermelho, além do uso de níveis de energia que são não-radiativos em vidros óxidos.<sup>1</sup> Para o sistema GLSO, a presença do óxido de lantânio leva a uma maior estabilidade térmica. De fato, ação laser tem sido observada por Schweizer e colaboradores [20, 21] em amostra vítrea volumétrica e em fibra de GLS dopadas com neodímio.

Essas bases são também matrizes para amplificadores ópticos para telecomunicações em  $1,3 \mu\text{m}$ , como demonstrado por Hewak e colaboradores [22] e Kumta e Risbud [9]. Recentemente, de Araujo e colaboradores [23] mostraram duplicação de frequência óptica eficiente em amostra vítrea GLS do tipo “bulk” (composição  $70\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}30\text{La}_2\text{S}_3$  (mol %)) pura e dopada com  $\text{Pr}^{3+}$ . Este resultado é interessante porque matrizes amorfas normalmente não exibem não-linearidades ópticas de segunda ordem devido a sua estrutura centrossimétrica. Logo depois Pruneri e colaboradores [24] indicaram que microcristais de Ga:La:S são os responsáveis pela dobra de frequência nessa composição ( $70\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}30\text{La}_2\text{S}_3$ ).

Além de todas as aplicações já citadas, os vidros calcogenetos do tipo GLS e GLSO também têm sido usados como matrizes para sensores ópticos de temperatura [25, 26], dispositivos acústico-óptico [27] e aplicações laser no infravermelho médio [28]. Para maiores detalhes das propriedades espectrais, preparação e aplicações dos vidros calcogenetos, veja o trabalho de Seddon [29] e a referência 8.

---

<sup>1</sup> A presença do oxigênio causa maior assimetria na matriz hospedeira.

### 1.3- **Fibras Ópticas**

O avanço da tecnologia desde a invenção do laser em 1960, revolucionou as telecomunicações e áreas relacionadas. O maior interesse em fibras ópticas era essencialmente em transmissão de informações. Hoje, a fibra óptica é usada como importante ferramenta na medicina, na fabricação de detectores, sensores ópticos, na odontologia, em aplicações militares e tantas outras mais.

As fibras ópticas possuem vantagens sobre as amostras volumétricas, como por exemplo, o longo comprimento de interação devido ao eficiente confinamento óptico fornecido pela forma que a fibra possui, permitindo que a luz se propague por grandes distâncias; armazenamento de altas densidades de potências em seu núcleo micrométrico, etc.

Compreender as propriedades ópticas de fibras é essencial para qualquer tratamento de óptica não-linear em tais guias de onda. Como existem vários tipos de fibras de diferentes matrizes (material), vamos nos deter apenas em fibras de sílica ou germano-silicato, pois no segundo capítulo desta dissertação, usamos este tipo de fibra como uma aplicação.

#### 1.3.1- **Fibras Ópticas de Sílica ou Germano-silicato**

As fibras ópticas de sílica são classificadas como guias de onda cilíndricos para utilização na região infravermelha do espectro eletromagnético e têm como principal utilização tecnológica a composição de linhas de transmissão em telecomunicações, alternativamente aos fios condutores convencionais. A utilização dessas fibras em telecomunicações, se deve às baixas perdas de transmissão obtidas em torno de

0,2 dB/km em 1,55  $\mu\text{m}$  ( uma das janelas das telecomunicações), e seu grande sucesso se deve ao baixo custo do material utilizado e no processo de fabricação, além de sua grande largura de banda útil de frequências, em torno de 25 THz. Não apenas a sílica pode ser usada na fabricação de fibras ópticas, mas também vidros calcogenetos [28, 30], fluorzirconatos (onde se inclui o ZBLAN) [31], fluoroindatos [32], fluorofosfatos [33], etc.

Além de todo o sucesso já citado das fibras de sílica, muitas outras pesquisas têm sido desenvolvidas com esses guias de onda. Conversão ascendente de frequência em tais materiais dopados com TR, tem mostrado ser um método eficiente para geração de luz visível intensa com bombeamento no infravermelho próximo, tanto no regime de passagem única como em configuração laser [34]. Fibras de sílica com baixas perdas, dopadas com íons TR são de interesse, também, para aplicações em sensores ópticos de temperatura pois suas propriedades de emissão e absorção são dependentes da temperatura.<sup>1</sup> Uma revisão do uso e performance de lasers e amplificadores de fibras dopadas com TR é dado na referência 4.

As fibras de sílica apresentam vantagens em relação às demais, quando se trata de telecomunicações, como por exemplo sua excelente durabilidade, compatibilidade com as exigências para tal uso (em telecomunicações), são quimicamente estáveis, não tem nenhuma forte tendência de cristalização, pode ser preparada em temperaturas relativamente baixas e adicionando íons tais como Ti e Nb aumenta o índice de refração linear da sílica. Já a adição de íons de Sódio facilita a troca de íons, enquanto que adicionando  $\text{B}_2\text{O}_3$  melhora a formação vítrea [36].

O interesse desta seção foi apresentar sem muitos detalhes, algumas características das fibras de sílica que já são bem conhecidas na literatura [36].

---

<sup>1</sup> Veja os espectros de absorção e fluorescência dos TR em fibra de sílica com Ainslie et al [35]

#### 1.4 - Processos de Conversão Ascendente de Energia (CAE)

Do ponto de vista geral, até meados da década de sessenta átomos ou íons emitiam fótons espontaneamente causando diminuição da população de seus estados excitados antes populados através dos seguintes mecanismos simplificados: (i) por absorção de fótons com energia igual a da transição (ressonante) ou (ii) por colisões com partículas aceleradas. Hoje sabe-se que íons podem sofrer relaxação até um nível menos energético através de diferentes caminhos que guardem entre si uma relação de probabilidade bem definida, e que também, é possível promover íons a estados mais energéticos através de diversos processos que envolvam a interação da radiação com o meio.

O processo de CAE é conhecido como aquele que produz emissão radiativa isotrópica (fluorescência), cuja energia é maior que a dos fótons absorvidos da fonte de excitação óptica ( $v_{\text{emissão}} > v_{\text{excitação}}$ ). Para isso acontecer, são necessários dois ou mais fótons da fonte de excitação.

Diferentes processos de excitação não linear podem dar origem a fótons de CAE, sejam eles observados em íons isolados, como absorção sequencial de fótons por estados excitados ou absorção de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários, ou com a participação de mais de um íon como absorção cooperativa, luminescência cooperativa ou transferência de energia. Todos esses processos serão discutidos logo adiante e podem ser ou não ressonantes. Quando não ressonante, é necessária a participação de fônons da rede para manter o processo de interação radiação-matéria energeticamente equilibrado (conservação de energia).

## 1.5- **Processos de Excitação**

Vários mecanismos distintos que produzem população em estados excitados cuja energia excede aquela do fóton de bombeamento, podem ocorrer. Tais processos, como já conhecemos, são chamados de processos de conversão ascendente de energia e devem ser divididos em três classes distintas (excluindo a absorção simultânea de multifótons devido a sua eficiência muito baixa -  $\eta \sim 10^{-13}$  e igualmente a geração de segundo harmônico -  $\eta \sim 10^{-11}$ ): Absorção de estado excitado (AEE) ou absorção sequencial, conversão ascendente por transferência de energia (CATE) e avalanche de fótons (AF).

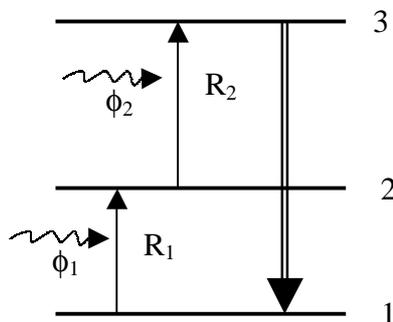
O processo de AF é caracterizado da seguinte forma: temos inicialmente uma absorção assistida por fônons do estado fundamental para um estado excitado, e em seguida, uma absorção ressonante entre estados excitados não envolvidos no processo inicial. Para tal processo se manifestar é necessária a presença de estados intermediários com longos tempos de vida, a partir dos quais ocorre a absorção ressonante e que exista algum processo importante de relaxação, necessário para manter uma significativa população no estado excitado absorvedor.

Daremos ênfase apenas aos processos de AEE e CATE, nesta e nas seguintes seções, os quais são os mais explorados neste trabalho de dissertação.

### 1.5.1 - **Absorção de Estado Excitado (AEE)**

O princípio de AEE foi proposto em 1959 por Bloembergen [37] com a idéia de construir um contador quântico de fótons infravermelhos. Desde aquela época, numerosos autores usaram esta técnica de absorções sucessivas de multifótons pelo

mesmo íon para gerar fluorescências com frequências maiores que aquelas usadas no bombeamento. O esquema geral de níveis de energia para absorções sucessivas de dois fótons é apresentado na figura 1.2.



**Figura 1.2** – Esquema de excitação em AEE

Primeiro, se os fótons do fluxo incidente  $\phi_1$  tem energia ressonante com a transição do estado fundamental (estado-1) para o estado excitado-2, alguns deles são absorvidos pelo estado-1. Em seguida, fótons incidentes com energia ressonante com a transição do estado-2 para o estado mais elevado-3 devem ser absorvidos pelos íons excitados previamente. Isto faz com que os íons alcancem estados excitados mais energéticos. Estas absorções ocorrem geralmente devido a transições eletrônicas puras mas, podem também ocorrer através de transições eletrônicas assistidas por fônons.

No esquema da figura 1.2,  $R_1$  e  $R_2$  são as taxas de bombeamento dos estados fundamental e excitado, respectivamente. Como AEE é um processo de um único íon, ele é independente da concentração de dopante no material hospedeiro. O modelo de equações de taxa é útil para descrever este processo. Sob excitação contínua (cw), desde que não exista saturação do estado-2, a fluorescência anti-Stokes (do nível-3) é sempre proporcional ao produto  $\phi_1\phi_2$  dos fluxos de fótons incidentes.<sup>1</sup> No caso particular onde as duas transições 1→2 e 2→3 tem aproximadamente a mesma energia, somente um

<sup>1</sup> Podemos ter fluorescência do nível-3, sendo este nível populado por cima, ou seja, podendo ser com absorção de mais de dois fótons de bombeio.

feixe de excitação ( $\phi$ ) é necessário e a fluorescência anti-Stokes será sempre proporcional a  $\phi^2$ . De forma mais geral, se  $n$  absorções sucessivas são requeridas, a fluorescência anti-Stokes será sempre proporcional a  $\phi^n$ .

Olhando o mecanismo de AEE como um processo de se obter laser de conversão ascendente de energia, para muitos dos cristais dopados com terras raras, é necessário o uso de dois feixes lasers de bombeamento, um ressonante com a transição ligando o estado fundamental e um outro ressonante com a transição de AEE.<sup>1</sup> Esta desvantagem (para cristais) pode ser compensada se existir perfeita coincidência entre estas duas transições, ou quando a diferença de energia é suprida pela absorção ou emissão de fônons, ou quando as transições são alargadas por não homogeneidades como é o caso em materiais desordenados (como materiais amorfos).

Outrossim, como AEE é um processo de um único íon, o ideal seria uma baixa concentração de íons ativos para evitar perdas por transferência de energia e um maior comprimento do material para aumentar o comprimento de interação e assim o ganho. Esta é a razão pela qual AEE é um mecanismo de bombeamento apropriado para lasers de conversão ascendente de fibras unicamente dopadas.

### 1.5.2- Conversão Ascendente por Transferência de Energia (CATE)

Até meados da década de sessenta, precisamente até o ano de 1966, todos os processos de transferência de energia (TE) entre íons TR eram do tipo onde o íon sensibilizador (ou doador) estava em um de seus estados excitados, enquanto o íon

---

<sup>1</sup> Veja por exemplo, o laser em 380 nm (laser no violeta) apresentado por Lenth e Macfarlane [38] onde usaram como bombeamento um laser em 790 nm e um outro em 591 nm.

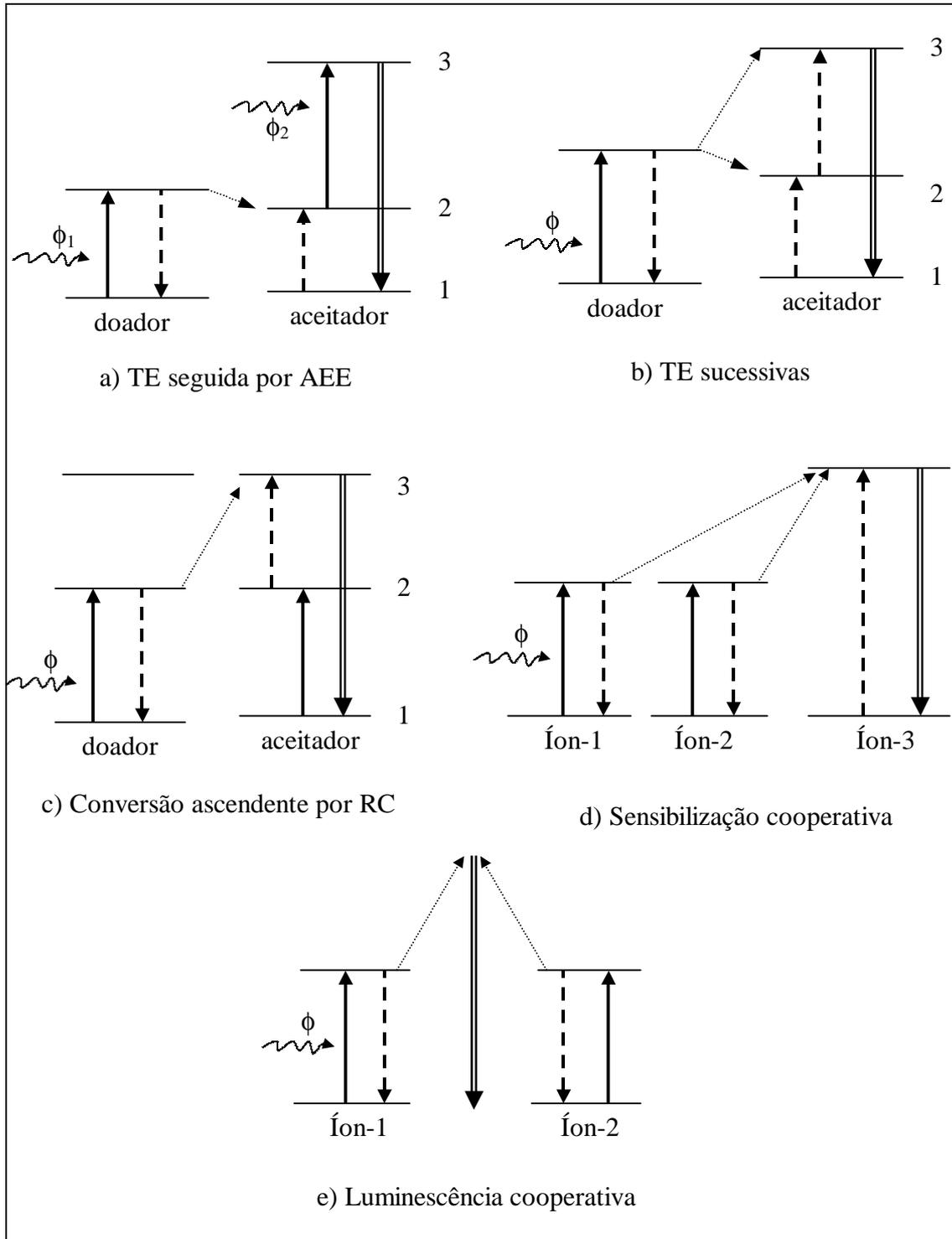
ativador (ou aceitador) estava em seu estado fundamental, então, devido a interações entre estes dois íons, a energia acumulada pelo doador era transferida para o aceitador.

Trabalhando com uma matriz vítrea dopada com  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ , para melhorar a eficiência de ação laser, Auzel [1] demonstrou, em 1966, que TE deve também acontecer entre estados excitados e portanto diminuir a população dos níveis emissores (aumentando a reabsorção), levando também, a possíveis fluorescências com frequências maiores que aquela do feixe incidente.

Independentemente, mas com o mesmo intuito, Ovsyankin e Feofilov [39] fizeram experimento análogo; eles também usaram íons acoplados  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  mas, deram interpretações diferentes envolvendo um processo cooperativo de dois íons.

Os diferentes tipos de processos de CATE têm sido descritos na literatura [1, 40, 41], incluindo um ótimo artigo de revisão [40], e são esquematizados na figura 1.3. As figuras 1.3a, b e c não envolvem qualquer efeito cooperativo. A primeira é uma TE convencional entre o doador em seu estado excitado e o aceitador em seu estado fundamental sendo promovido para seu estado excitado-2, então, ocorre AEE a partir do estado-2 do íon aceitador promovendo-o para estados excitados mais energéticos. A segunda (Fig. 1.3b) é chamada de transferências sucessivas de energia. Neste caso, somente o íon sensibilizador deve absorver fótons do fluxo incidente  $\phi$ , o íon aceitador é promovido para seu estado excitado-2 por uma primeira TE, e então é levado para seu estado excitado-3 por uma segunda TE. A figura 1.3c esquematiza o caso que pode ser denominado conversão ascendente por relaxação cruzada. De fato, relaxação cruzada (RC) usualmente refere-se a todos os tipos de TE que ocorre entre íons idênticos. Se o sensibilizador e o aceitador são íons idênticos, fótons do fluxo incidente  $\phi$  são absorvidos por ambos, levando-os para o estado excitado-2. Então, uma

TE promove o íon aceitador para seu estado excitado-3 enquanto o sensibilizador cai para um estado menos energético. Para estes três casos a, b e c, mais do que TE do sensibilizador para o aceitador deve ocorrer para popular níveis de energias mais energéticos do aceitador.



**Figura 1.3** – Esquemas de energia gerais relatando processos de CATE

Ordens de eficiência dos processos: a)  $\eta \approx 10^{-5}$ ; b)  $\eta \approx 10^{-3}$ ; d)  $\eta \approx 10^{-6}$ ; e)  $\eta \approx 10^{-8}$

Quando mais de um íon toma parte no processo elementar de sensibilização ou luminescência, devemos falar sobre um efeito cooperativo. A figura 1.3d mostra a sensibilização cooperativa. Neste caso a energia acumulada pelos dois íons excitados é doada em uma transferência para um íon que alcança um estado excitado mais energético. Se existir emissão de um único fóton num processo onde dois íons excitados estão interagindo (Fig. 1.3e), existe luminescência cooperativa.

Para todos esses processos, a intensidade de emissão anti-Stokes é proporcional ao produto  $\phi_1\phi_2$  do fluxo de fótons incidentes. Exceto para o caso da figura 1.3a, onde os fótons incidentes necessitam ser ressonantes com somente uma transição, assim eles podem ser promovidos pela mesma fonte. A intensidade de emissão é então proporcional a  $\phi^2$  e, geralmente, ela é proporcional a n-ésima potência de  $\phi$  para um processo de n-passos. Como todos esses processos são devidos a interações entre íons TR, eles dependem da concentração de íons no hospedeiro. Para compensar qualquer diferença de energia entre as energias do sensibilizador e do aceitador, fônons podem participar do processo.

Na prática, podemos contar com considerações de diferença de energia para termos uma idéia sobre que tipo de CATE é mais provável de ocorrer (veja a eficiência de cada processo na Fig. 1.3). Também, a dependência temporal ou com a concentração da fluorescência anti-Stokes permite-nos distinguir entre AEE e CATE.

Olhando a CATE como um processo de se obter laser de conversão ascendente, existe uma vantagem comparada a AEE, pois para muitos casos somente uma fonte de excitação é necessário. E isto leva a uma simples configuração na excitação. No entanto, as concentrações de TR deverão ser maiores para as interações íon-íon induzir a TE. Assim, CATE é esperado ser um processo de bombeamento eficiente para lasers de

conversão ascendente. Um trabalho onde procurou-se comparar a eficiência de alguns processos de CAE foi realizado por Auzel [41] que é um dos pioneiros no assunto.

Quando fônons participam do processo de TE, esse é dependente da temperatura. De acordo com a teoria de TE não ressonante associada com fônons de Miyakawa e Dexter [42], a probabilidade de ocorrer TE em  $T = 0$  K é dada por

$$W = W_0 \exp(-\beta \cdot \Delta E) \quad 1.3$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia (“gap” entre a energia do doador e do aceitador),  $\beta$  é uma constante que depende da natureza de fônons da rede hospedeira e da força de acoplamento elétron-fônon e  $W_0$  é uma constante (probabilidade quando  $\Delta E$  é zero).

A probabilidade de TE também depende do número de fônons excitados, e na temperatura  $T$  é expressa, analogamente ao processo de relaxação multifonônico (como veremos mais adiante), como

$$W(T) = W \cdot (\bar{n}_i + 1)^p \quad 1.4$$

para TE envolvendo a emissão de  $p$  fônons, e

$$W(T) = W \cdot (\bar{n}_i)^p \quad 1.5$$

para a absorção de  $p$  fônons, onde  $\bar{n}_i$  é o número médio de ocupação do  $i$ -ésimo modo vibracional dado por

$$\bar{n}_i = \left[ \exp\left(\frac{\hbar \omega_f}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad 1.6$$

onde  $\hbar \omega_f$  é a energia de fônon e  $k_B$  a constante de Boltzmann [3, 43, 44].

## 1.6 - Efeito Térmico

A eficiência de um processo tal como CAE, eficiência laser, etc, depende da probabilidade de excitação de multifônons por AEE ou por TE entre íons excitados adjacentes, como também da eficiência quântica dos níveis emissores. Em ambos os processos, estas probabilidades tornam-se proporcionais aos tempos de vida dos estados excitados intermediários.

Para um material que se propõe a aplicações laser ou amplificadores ópticos, um fator muito importante é o tempo que o átomo permanece ocupando um estado excitado (para ocorrer inversão de população) pois, como uma regra geral, as perdas não-radiativas são dominadas pelos fônons de maiores energias presentes na matriz. Consequentemente, é importante selecionar o material hospedeiro que possua energia de fônon máxima tão pequena quanto possível. Em sílica, esta energia de fônon é razoavelmente grande ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ), já para os vidros calcogenetos é bem menor ( $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

O tempo de vida  $\tau$  (ou taxa de decaimento) dos estados excitados é dominado pelas taxas (probabilidades) de decaimento radiativa e não-radiativa, ou seja,

$$\frac{1}{\tau} = W^R + W^{NR} . \quad 1.7$$

Nesta equação,  $W^{NR}$  é a taxa de decaimento não-radiativa devido a relaxação de multifônons, que é um dos mais importantes processos nas transições não-radiativas de íons TR.

A taxa de relaxação multifonônica de um nível excitado é predominantemente determinada pela energia de fônon efetiva da matriz hospedeira e a diferença de energia entre o nível em consideração e o próximo abaixo ( $\Delta E$ ). Várias equações têm sido propostas como tentativa de compreender a relação entre a diferença de energia, a taxa

de relaxação de multifônons, e sua dependência com a temperatura. Uma delas é a seguinte equação [3, 43]<sup>1</sup>

$$W^{NR}(T) = W^{NR}(T = 0K) [1 - \exp(-\hbar\omega_f / k_B T)]^{-p} \quad 1.8$$

onde  $\hbar\omega_f$  é a energia do fônon em consideração. A constante  $W^{NR}(T = 0K)$  é a taxa de relaxação em  $T = 0K$ , e é altamente dependente do número de fônons ( $p$ ) envolvidos no processo, e portanto da diferença de energia ( $p \approx \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$ ). Isto significa que (Eq. 1.8) aumentando  $\Delta E$ , a ordem do processo aumenta e, com isso, a taxa radiativa torna-se mais importante que o decaimento não-radiativo.

Aumentando a temperatura do hospedeiro, teremos um aumento de  $W^{NR}(T)$  e portanto uma diminuição no tempo de vida do nível em consideração, como nos mostra a equação 1.7.

A taxa de decaimento radiativo pode ser determinada considerando-se as taxas de transições por dipolo elétrico e por dipolo magnético para todos os estados abaixo do nível considerado, através da Teoria de Judd-Ofelt [44, 45]. Já a taxa de decaimento não radiativo, que está associada principalmente a processos multifonônicos, a forma mais simples de obtê-la é calcular a probabilidade de transição radiativa do estado considerado e subtraí-la da probabilidade total da transição, medida experimentalmente [3, 44, 45].

Segundo Auzel [46], o parâmetro mais importante, quando do tratamento de decaimento não-radiativo, transferência de energia, excitação em sistemas com TR triplamente ionizados e no caso em que envolve o fenômeno de multifônons e diferença de energia, é a energia de fônon da matriz hospedeira.

---

<sup>1</sup> Observe que esta é a mesma equação 1.4 como comentado antes.

## 1.7 - Aplicações

### 1.7.1- Lasers e Amplificadores

Devido ao fato dos terras-raras possuírem linhas bem definidas e níveis de energia com tempo de vida relativamente longo, transições laser têm sido observadas num amplo espectro de frequências, indo do infravermelho até o violeta.

Ação laser de terras-raras em vidro e fibra de calcogeneto foi observada [20,21], mostrando que esta classe de vidros é adequada para aplicações ativas tais como amplificadores ópticos e lasers. Tal ação foi vista em 1,08  $\mu\text{m}$  numa transição do neodímio, mas o grande interesse é por 1,3  $\mu\text{m}$  que, geralmente é gerada através do dopante praseodímio e/ou disprósio, para telecomunicações. Também, lasers de fibra emitindo no infravermelho médio são bastantes pesquisados para detectores de gases.

A procura por lasers que operem na região do azul-ultravioleta representa uma área de estudos intensos porque a densidade de armazenamento óptico nesta região espectral é bastante superior a que é usada hoje em dia. Os lasers de CAE surgem então, como alternativa aos lasers de diodo.

Quanto maior a eficiência radiativa do material, ou menor a energia média dos fônons na rede, melhor seu desempenho. Por isso, a pesquisa por materiais que propiciem um bom rendimento quântico (maior conversão da potência incidente na potência de saída do laser), continua avançando.

### 1.7.2- Sensores de Temperatura

Uma outra aplicação para os materiais dopados com íons terras-raras é a dos termômetros ópticos, onde informações sobre a temperatura do ambiente no qual o

material (amostra) se encontra pode ser obtida pelo estudo da fluorescência gerada. A informação da temperatura é fornecida através da razão (que é dependente da temperatura), entre as intensidades das fluorescências emitidas por dois níveis excitados e acoplados termicamente (condição necessária)[47].

Usando uma amostra de vidro calcogeneto dopada com  $\text{Er}^{3+}$  e excitada em  $1,54 \mu\text{m}$ , e uma outra codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  excitada em  $1,064 \mu\text{m}$ , P. V. dos Santos e colaboradores [47] mostraram que a fluorescência do érbio em torno de  $525$  e  $555 \text{ nm}$  dos níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , respectivamente, servem para tal propósito.

No caso da amostra codopada excitada em  $1,064 \mu\text{m}$ , a excitação é anti-Stokes e portanto, fônons participam do processo. Mais adiante (no Capítulo 2) veremos que, em tal situação, quando aumentamos a temperatura da amostra mais fônons participam do processo de CAE levando a um aumento de tal fluorescência.

### 1.7.3- Refrigerador Óptico/Esfriamento Laser

A idéia de resfriar um objeto utilizando luz monocromática foi proposta na década de trinta. As condições básicas para refrigeração óptica/esfriamento laser é que o material exiba alta eficiência quântica na fluorescência anti-Stokes, os fótons emitidos possuam energia média maior que a energia dos absorvidos ( $\lambda_{\text{excitação}} > \lambda_{\text{saída}}$ ), e que a diferença de energia seja suprida por fônons térmicos da rede. Dessa forma a retirada de fônons por esse processo diminui a temperatura da amostra.

Desde os anos setenta até os dias atuais, progressos têm sido alcançados no resfriamento laser de átomos livres (gases), o que culminou na observação de condensados de Bose-Einstein em 1995 [48]. O resfriamento óptico de sólidos só foi demonstrado pela primeira vez em 1995 [49] numa amostra vítrea volumétrica (metal

pesado) dopada com itérbio ( $\text{Yb}^{3+}:\text{ZBLANP}$ ). Em um experimento subsequente, usando uma fibra óptica com 250  $\mu\text{m}$  de diâmetro, de mesmo material, foi obtido um decréscimo na temperatura da amostra de 16 K partindo da temperatura ambiente, excitando-a com uma potência de 770 mW em 1015 nm [50]. Mais recentemente, numa amostra de vidro ZBLANP dopada com  $\text{Yb}^{3+}$  foi observada uma redução da temperatura de 300 K para 77 K [51].

O itérbio trivalente é escolhido porque este íon apresenta apenas dois níveis de energia na região do infravermelho próximo, tornando a eficiência quântica desta transição dentro da sub-camada  $4f^n$  bastante alta.<sup>1</sup> Também é importante a escolha de uma matriz que apresente fônons de baixa energia, visto que a relaxação não-radiativa (emissão de multifônons) do nível superior para o inferior “aqueceria” a amostra e diminuiria a eficiência de resfriamento. Como esses dois níveis são separados por  $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ , exigindo a participação de no mínimo dez fônons ópticos, decaimentos não radiativos são fortemente inibidos.

Existem várias outras aplicações do processo de CAE, incluindo efeitos térmicos, que não serão explorados aqui como chaveamento óptico, mostradores 3-D e muitos outros.

## 1.8 - **Preâmbulo para os Próximos Capítulos**

Neste capítulo tentamos abordar de forma clara e abrangente todos os pontos de maior relevância para o entendimento deste trabalho de dissertação. Deixamos alguns pontos considerados não relevantes de fora, e exploramos os que serão mais exigidos para o acompanhamento dos capítulos seguintes. A alguns tópicos tais como a teoria dos

---

<sup>1</sup> Fortes transições de dipolo-elétrico e grandes forças de acoplamento elétron-fônon.

terras-raras, não foi dada grande ênfase matemática, não era nosso objetivo, visto que tal teoria já está bem estabelecida na literatura e nas referências citadas, como por exemplo nas referências 2, 4 e 6. Na última seção apresentamos algumas aplicações que exploram, principalmente, os efeitos térmicos, assunto este que será tratado daqui em diante.

No capítulo 2, apresentaremos o estudo de efeito térmico numa fibra óptica de germano-silicato codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  quando excitada fora da ressonância em  $1,064 \mu\text{m}$ , incluindo uma aplicação que é o efeito com a temperatura na potência de saída de um laser, utilizando como meio hospedeiro a mesma fibra. O terceiro capítulo será dedicado ao estudo de efeitos térmicos numa amostra volumétrica de vidro calcogeneto (GLSO) dopada com  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação sintonizável em torno de  $800\text{nm}$ . No Capítulo 4 abordaremos as conclusões e perspectivas desta dissertação. Em seguida apresentaremos alguns apêndices, onde desenvolvemos algumas equações.

## 1.9 - Referências

1. F. Auzel, C. R. Acad. Sci. (Paris) **262**, 1016 (1966).
2. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek, Solid State Communications **116**, 379 (2000).
3. S. Hüfner, Editora Academic Press (1978).
4. Digonnet, autor convidado – W. J. Miniscalco, *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glass*, Editora Physics SW 110 (1993).
5. P. Urquhart, IEE Proc.-J: Optoelectron., **135**, Pt. J, N° 6, 385-407 (1988).
6. H. M. Crosswhit and H. W. Moos, Conf. Opt. Properties Ions in Crystals, p. 3, Wiley (Interscience), New York, (1967).
7. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Applied Opt. **2**, 675-686 (1963).
8. M. V. D. Vermelho, Tese de Doutorado, University of Glasgow (1999).
9. P. N. Kumta and S. Risbud, J. Mater. Sci. **27**, 1135 (1994).
10. A. B. Seddon, Journal of Non-Crystalline Solids **184**, 44 (1995).
11. C. B. de Araújo, L. S. Menezes, G. S. Maciel, L. H. Acioli. A. S. L. Gomes, Y. Messaddeq, A. Florez, and M. A. Aegeter, Appl. Phys. Lett. **68**, 602 (1996).
12. L. E. E. de Araújo, A. S. L. Gomes, and C. B. de Araújo, Phys. Rev. B **50**, 16219 (1994).
13. L. H. Acioli, J.-T. Guo, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, M. A. Aegeter, J. of Lumin. **72-74**, 68 (1997).
14. A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, and A. S. Gouveia-Neto, J. of Appl. Phys. **87**, 4274 (2000).
15. S. Tanable, Phys. Rev. B **45**, 4620 (1992).

16. G. Özen, J. P. Denis, Ph. Goldner, Xu Wu, M. Genotelle, and F. Pellé, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 928 (1993).
17. M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown, *Phys. Rev. B* **27**, 6635 (1983).
18. A. P. Otto, K. S. Brewer, A. J. Silversmith, *Journal of Non-Cryst. Sol.* **265**, 176 (2000).
19. A. M. Lozac'h, S. Barnier, M. Guittard, P. Besancon, J. Flahut, *Ann. Chim.* **9**, 127 (1974).
20. T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen and G. Huber, *Electron. Lett.* **32**, 666 (1996).
21. T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak, and D. N. Payne, *Electron. Lett.* **33**, 414 (1997).
22. D. W. Hewak, R. S. Deol, J. Wong, G. Wylangwski, J. A. Medeiros Neto, B. N. Samson, R. I. Laming, W. S. Brookesby, D. N. Payne, A. Jha, M. Paulain, S. Oterd, S. Sudinach, and M. D. Baro, *Electron. Lett.* **29**, 237 (1993).
23. M. T. de Araujo, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, A. S. Oliveira, A. S. Gouveia-Neto, *Opt. Mat.* **7**, 1 (1997).
24. V. Pruneri, P. G. Kazansky, D. Hewak, J. Wang, H. Takebe, and D. N. Payne, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 155 (1997).
25. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 578 (1998).
26. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *IEEE Journ. Quant. Electron.* **35**, 395 (1999).
27. M. Lainé, and A. B. Seddon, *J. of Non-Cryst. Sol.* **184**, 30 (1995).
28. T. Schweizer, D. J. Brady and D. W. Hewak, *Optics Express* **1**, 102 (1997).

29. A. B. Seddon, *J. of Non-Cryst. Sol.* **184**, 44 (1995).
30. R. Mossadegh, J. S. Sanghera, D. Schaafsma, B. J. Cole, V. Q. Nguyen, R. E. Miklos, and I. D. Aggarwal, *J. of Lightwave Techn.* **16**, 214 (1998).
31. J. Y Allain, M. Monerie, and H. Poignant, *Electron. Lett.* **26**, 166 91990).
32. R. P. de Melo Jr., B. J. P. da Silva, E. L. Falcão-Filho, E. F. da Silva Jr., D. V. Petrov, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq and M. A. Aegerter, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 886 (1995).
33. X. Zou, K. Itoh, and H. Toratani, *J. of Non-Cryst. Sol.* **215**, 11 (1997).
34. D. L. Nicácio, E. A. Gouveia, A. M. Reis, N. M. Borges, and A. S. Gouveia-Neto, *IEEE, J. of Quant. Electron.* **30**, 2634 (1994).
35. B. J. Ainslie, S. P. Craig, and S. T. Davey, *J. of Light. Techn.* **6**, 287 (1988).
36. E. M. Vogel, S. G. Kosinski, D. M. Krol, J. L. Jackel, S. R. Friberg, M. K. Oliver, and J. D. Powers, *J. of Non-Cryst. Sol.* **107**, 244 (1989).
37. N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 84 (1959).
38. W. Lenth, and R. M. Macfarlane, *J. of Lum.* **45**, 346 (1990).
39. V. V. Ovsyankin and P. P. Feofilov, *Sov. Phys. JETP Lett.* **4**, 317 (1966).
40. F. Auzel, *Proceedings of the IEEE* **61**, 758 (1973).
41. F. Auzel, *J. of Lumin.* **45**, 341 (1990).
42. T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B* **1**, 2961 (1970).
43. E. Okamoto, H. Masui, K. Muto, and K. Awazu, *J. Appl. Phys.* **43**, 2122 (1972).
44. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
45. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
46. F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13**, 2809 (1976).
47. P. V. dos Santos, *Tese de Mestrado, UFAL* (1999).

48. M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell,  
Science **269**, 198 (1995).
49. R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell, and C. E. Mungan,  
Nature **377**, 500 (1995).
50. C. E. Mungan, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I. Epstein, and T. R. Gosnell,  
Phys. Rev. Lett. **78**, 1030 (1997).
51. B. C. Edwards, M. I. Buchwald, and R. I. Epstein, Rev. Sci. Instrum. **69**, 2050  
(1998).

## Capítulo 2

# Efeito Térmico Sobre CAE em Fibra Óptica de Germano-silicato Codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

### 2.0 - Introdução

O surgimento de fontes lasers de alta potência, e o interesse em fontes de luz visível e lasers que sejam compactos, confiáveis e eficientes, tornou o processo de CAE alvo de grandes estudos. Também corroboraram para o avanço no estudo deste processo a variedade de suas aplicações incluindo “display” colorido, alta densidade de leitura e armazenamento óptico de dados, diagnósticos biomédicos, visores e indicadores no infravermelho e muitos outros.

Íons TR, com estados metaestáveis e níveis de energia intermediários que sirvam para armazenamento da energia de bombeamento, inseridos em hospedeiros apropriados, torna possível um processo de CAE eficiente.

Um dos íons TR mais estudado até o momento, provavelmente é o érbio, devido a sua transição laser em  $1,55 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), a qual também é utilizada para amplificação óptica. Mas também, estudos de processos de CAE em materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  apresentam fortes fluorescências na região visível e infravermelha do espectro.

Como sistemas unicamente dopados nem sempre são populados diretamente pela radiação de bombeamento, e sim, quase sempre indiretamente por processos de relaxação não-radiativa, o uso de um sistema codopado onde um íon funcione como doador (sensibilizador) e o(s) outro(s) como aceitador(es) (ativador) torna-se mais eficiente, principalmente quando o doador tem uma estrutura de níveis bem simples como o  $\text{Yb}^{3+}$  (considerado como um sistema de dois níveis), e desde que o mesmo íon atuaria como doador e aceitador, para ocorrer interações entre pares de íons uma maior concentração seria necessária.

Outro ponto importante é ter como hospedeiro um vidro já que ele (em muitos casos) pode ser processado como fibra, pois CAE em fibras ópticas dopadas com TR tem sido objeto de muito interesse nos últimos anos, devido a possibilidade de desenvolvimento de fontes de luz superfluorescente e lasers de fibras no visível excitados no infravermelho próximo [1-4]. Carruthers e colaboradores [1] mostraram emissão de luz em vários comprimentos de onda no visível e infravermelho próximo numa fibra monomodo dopada com neodímio, e indicaram emissão espontânea amplificada via um processo de três fótons como sendo o responsável pela emissão na região azul do espectro. Igualmente A. S. L. Gomes e colaboradores [2] observaram linhas na mesma região excitando no mesmo comprimento de onda (1064 nm) e deram a mesma explicação, só que o dopante era o túlio. Contudo, como já comentado, para a maioria dos sistemas unicamente dopados, o processo de CAE do infravermelho (IV) para o visível tem mostrado ser pouco eficiente, particularmente para bombeamento na

região de comprimento de onda de 1,0 a 1,1  $\mu\text{m}$ , onde existem fontes de alta potência comercialmente disponíveis. A confecção de materiais sensibilizados com itérbio trivalente que explora sua alta seção de choque de absorção (no pico de 975 nm) e o eficiente mecanismo de transferência de energia (comparada a de outros íons TR [5, 6]) entre pares e trios destes íons, tem permitido um grande melhoramento na eficiência de CAE de sistemas como fibras ópticas e amostras volumétricas dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  [2],  $\text{Er}^{3+}$  [3, 4] e  $\text{Pr}^{3+}$  [6-8] sensibilizados com  $\text{Yb}^{3+}$ . Para tais comprimentos de onda de bombeamento, a excitação do sensibilizador itérbio é um processo de absorção assistido por fônons anti-Stokes e como resultado a transferência de energia para conversão ascendente dos níveis emissores dos terras raras é fortemente dependente da população de fônons na matriz hospedeira e conseqüentemente da temperatura da amostra. Neste capítulo, apresentaremos e discutiremos efeitos térmicos sobre a emissão de fluorescência de CAE do infravermelho para o visível numa fibra óptica de sílica codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , quando excitada com uma radiação contínua em 1,064  $\mu\text{m}$ . Os dados experimentais mostram um aumento na intensidade de emissão quando a temperatura da fibra é elevada. O comportamento com a temperatura foi descrito por equações de taxas pertencentes aos níveis de energia do sistema  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , incluindo uma dependência com a temperatura da seção de choque de absorção efetiva do doador- $\text{Yb}^{3+}$ . Também será abordado, como uma aplicação, o fato do número de fônons na matriz hospedeira e excitação anti-Stokes dependerem da temperatura, levando a observarmos aumento da potência de saída de um laser de fibra de sílica codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  e redução na potência de limiar deste laser, quando aumentamos a temperatura da fibra.

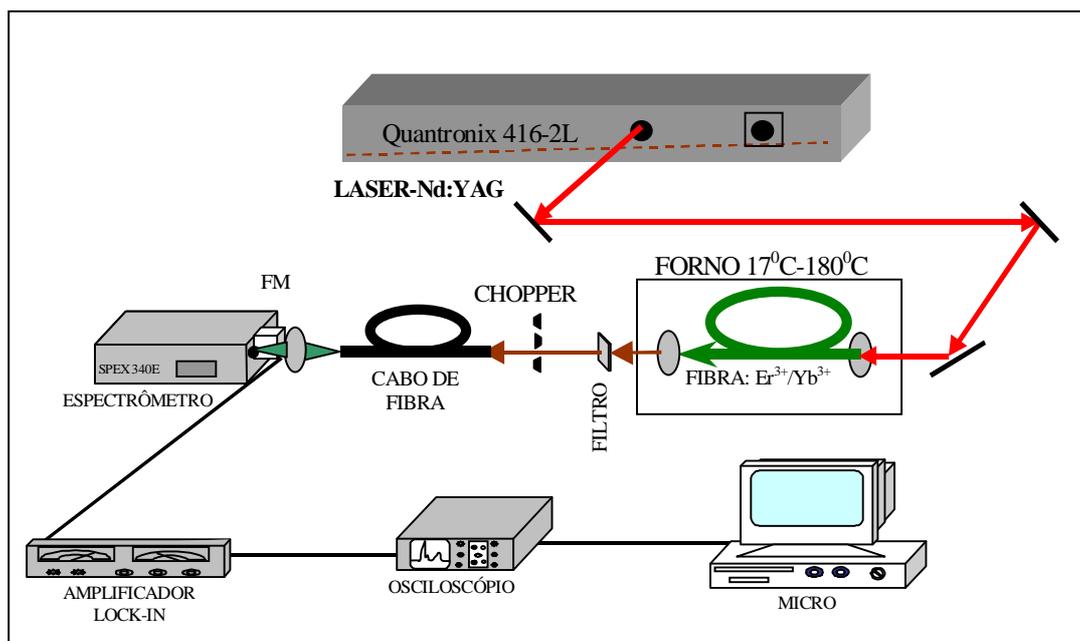
## 2.1 - Amostra Utilizada e Aparato Experimental

Neste estudo, utilizamos um arranjo experimental tal como mostra a figura 2.1. Utilizamos como meio hospedeiro uma fibra óptica de germano-silicato com 2,0 m de comprimento a qual tinha 8000 ppm/wt de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e 500 ppm/wt de íons de  $\text{Er}^{3+}$  e um comprimento de onda de corte (cut-off) de 1,3  $\mu\text{m}$ .

Duas lentes objetivas para acoplar e coletar a luz de bombeamento na fibra, e um filtro para bloquear o bombeamento e nos permitir coletar apenas a fluorescência, foram utilizados. O sistema de aquecimento da fibra era composto de um forno confeccionado por fio resistivo alimentado por uma fonte de tensão, o qual permitiu que a fibra enrolada em torno de um tubo de cobre (~3,0 cm de comprimento e ~2,0 cm de diâmetro) tivesse sua temperatura elevada de 17°C até 180°C.

Para monitorarmos a temperatura da fibra usamos um termopar de cobre e constantan (com referência em 0°C) preso à fibra, onde tínhamos uma precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . A fonte de excitação foi um laser de Nd:YAG (Quantronix modelo 416-2L) operando em 1,064  $\mu\text{m}$  no regime cw.

O sistema de detecção espectral utilizado era constituído de um espectrômetro de varredura (SPEX 340E) de 0,34 m com uma resolução de 0,5 nm, controlado por um “compudrive” CD2A. O espectrômetro estava acoplado a uma fotomultiplicadora S-20, cuja curva de resposta está compreendida entre 300 e 800 nm, e essa a um amplificador “Lock-in” (Stanford modelo SR530), um osciloscópio digital e um microcomputador.

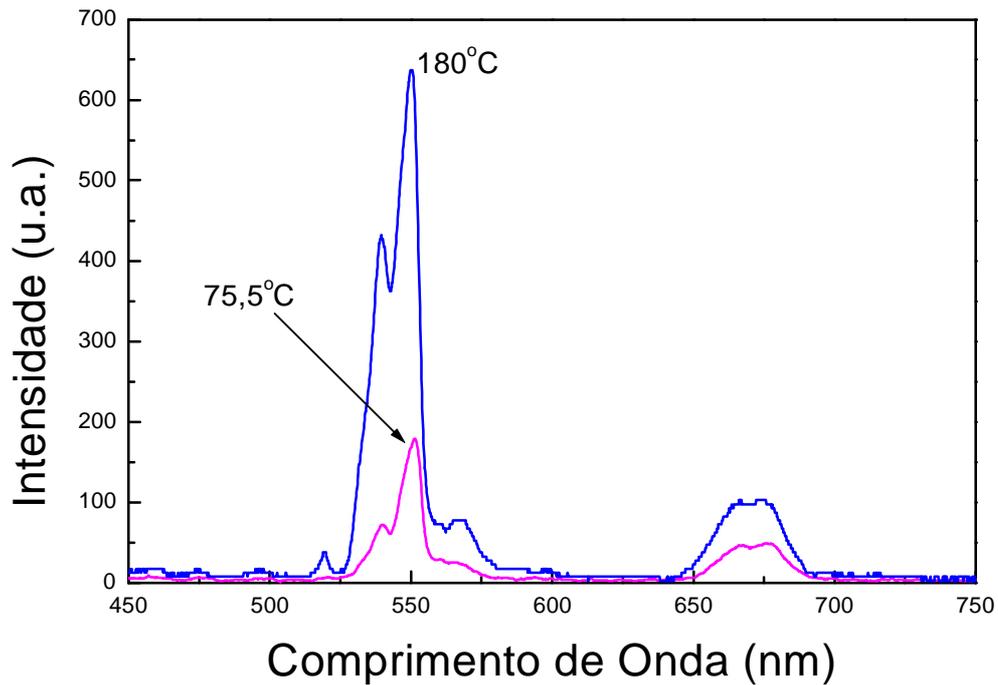


**Figura 2.1-** Aparato Experimental mostrando a fonte de excitação, amostra utilizada, sistema de aquecimento e detecção.

## 2.2 - Resultados e Discussões

### 2.2.1 - Resultados Experimentais

Observamos experimentalmente vários espectros, na região de 450 a 750 nm para diferentes temperaturas e com a potência de bombeamento fixa. A figura 2.2 mostra dois desses espectros nas temperaturas de 75,5°C e 180°C. Como vemos, o espectro exibe três bandas de emissão distintas em torno de 530, 550 e 670 nm, correspondentes às transições  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , respectivamente. Além dessas três bandas, conseguimos detectar ainda uma outra em torno de 563 nm que está associada a transição  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ .

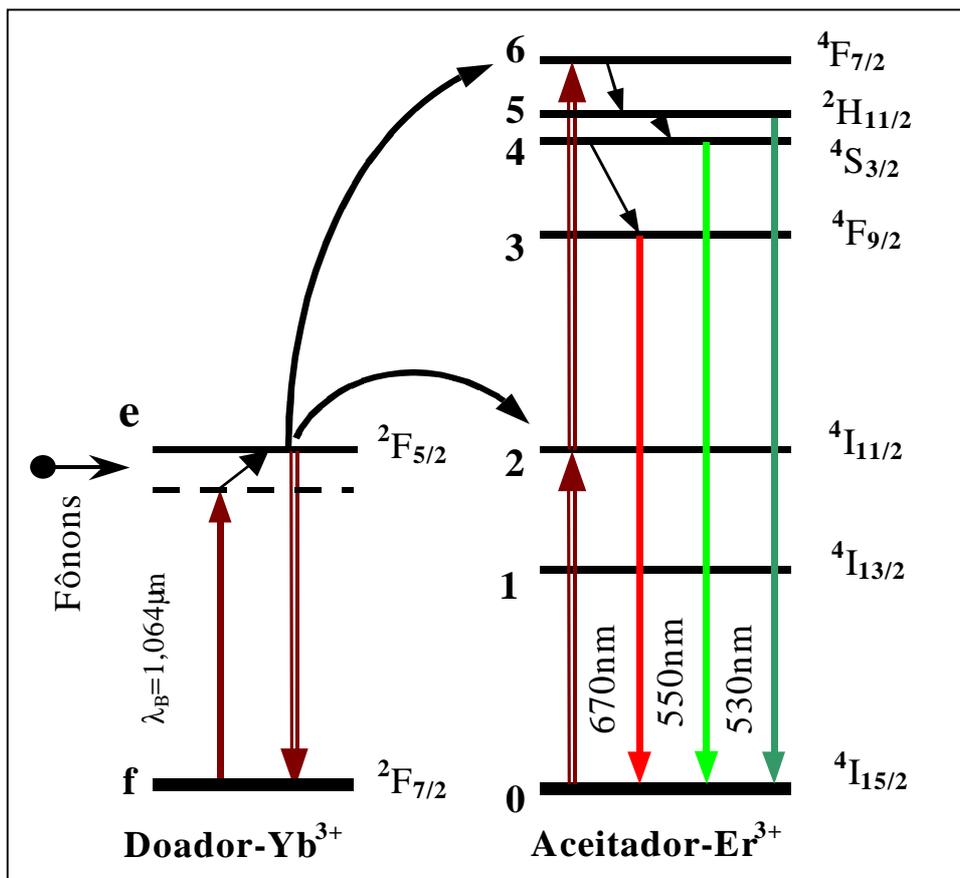


**Figura 2.2-** Espectro de CAE em fibra óptica de germano-silicato codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , excitada em 1064 nm, nas temperaturas de 75,5 °C e 180 °C para uma potência de bombeamento fixa de 700 mW.

O mecanismo de excitação responsável pelo processo de CAE dos níveis emitindo no visível e infravermelho próximo, em amostras codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , excitadas em 1,064  $\mu\text{m}$ , foi recentemente estudado por Y-M Hua e colaboradores em fibras ópticas de sílica [3] e em amostras vítreas de calcogeneto por A. S. Oliveira e colaboradores [7, 8].

A figura 2.3 mostra o esquema de excitação e emissão dos níveis que participam do processo. No mecanismo de excitação, temos inicialmente um fóton de bombeamento em 1064 nm sendo absorvido por um íon de itérbio, o qual provoca a sua promoção do estado fundamental  $^2F_{7/2}$  para o estado excitado  $^2F_{5/2}$  com auxílio de fônons da rede. O  $\text{Yb}^{3+}$  excitado transfere sua energia para um íon de  $\text{Er}^{3+}$  excitando-o

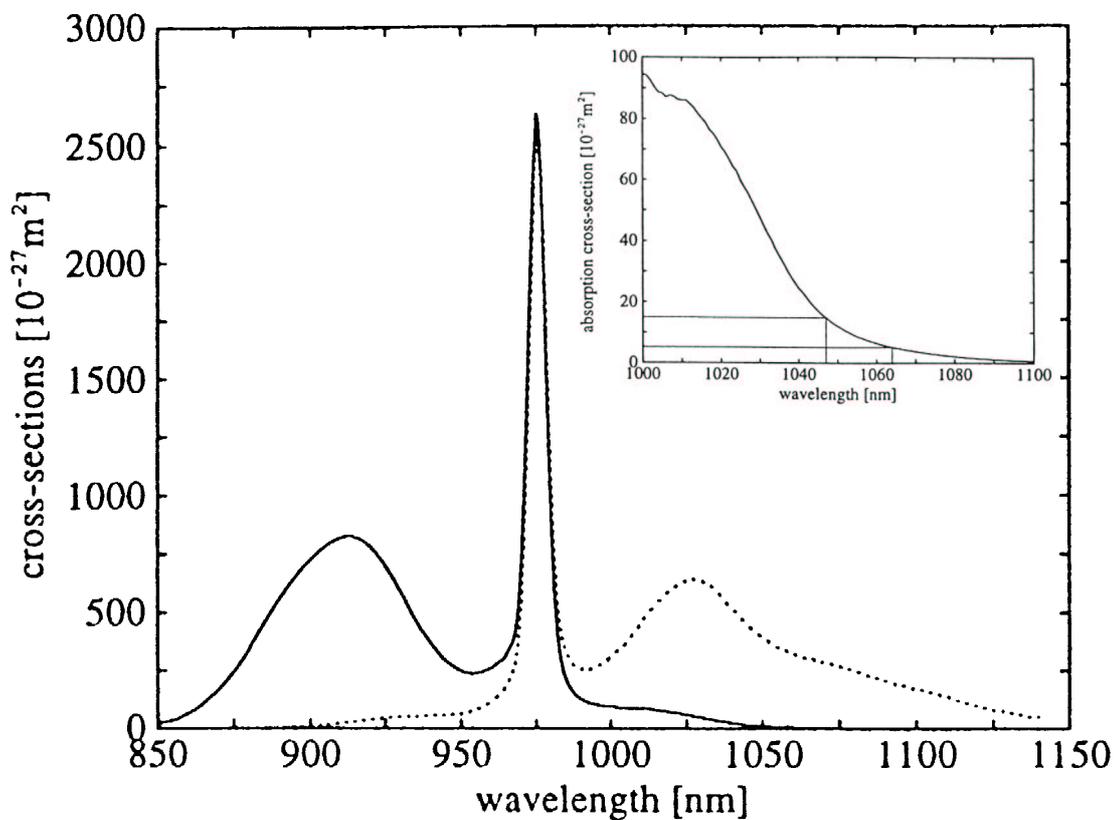
para o nível  ${}^4I_{11/2}$ ; um subsequente processo de TE promove os íons de  $\text{Er}^{3+}$  do nível  ${}^4I_{11/2}$  para o estado excitado superior  ${}^4F_{7/2}$ . Através de decaimentos não-radiativos desse nível  ${}^4F_{7/2}$ , os estados excitados responsáveis pelas emissões no visível são populados,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^4F_{9/2}$ , como mostra a figura 2.3. A banda em 563 nm foi omitida do diagrama (figura 2.3) uma vez que estávamos mais interessados nas emissões mais intensas.



**Figura 2.3-** Diagrama de níveis de energia para o sistema  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  mostrando os processos de excitação e as linhas de emissão. As linhas cheias apontando para cima e para baixo indicam absorção e emissão de fótons, respectivamente; as duplas indicam processos de TE; e as inclinadas representam absorção e emissão de multifônons.

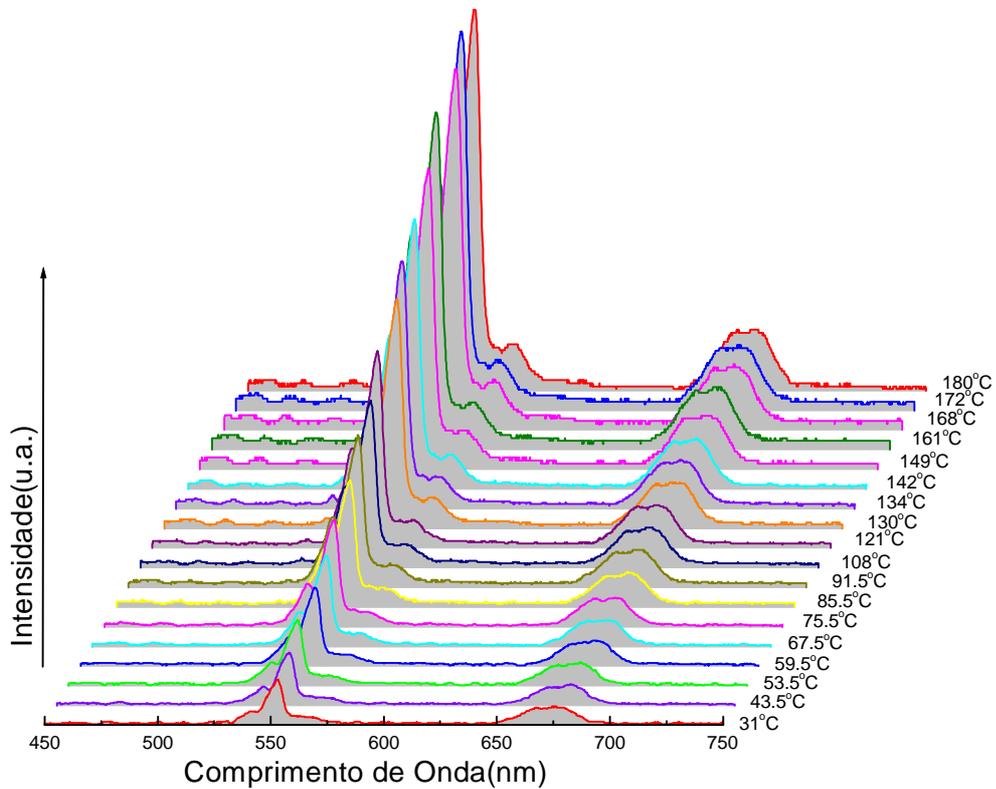
É importante salientar aqui que o processo de bombeamento de CAE dos estados excitados luminescentes do aceitador  $\text{Er}^{3+}$  é obtido por excitação com assistência de fônons anti-Stokes do sensibilizador- $\text{Yb}^{3+}$  ou doador na transição  ${}^2F_{7/2}$  para  ${}^2F_{5/2}$ , sendo este um dos principais motivos para o estudo deste capítulo.

Em fibras ópticas de germano-silicato dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$ , o alargamento não-homogêneo da linha de absorção de zero fônons é desprezível acima de  $1,05 \mu\text{m}$  como mostrado por R. Paschotta e colaboradores [9] na figura 2.4, onde temos as seções de choque de absorção e emissão de íons de itérbio em vidros de germano-silicato. Dessa forma, a seção de choque de absorção efetiva do  $\text{Yb}^{3+}$  depende da população de fônons na rede hospedeira, que é uma função crescente com a temperatura do meio.



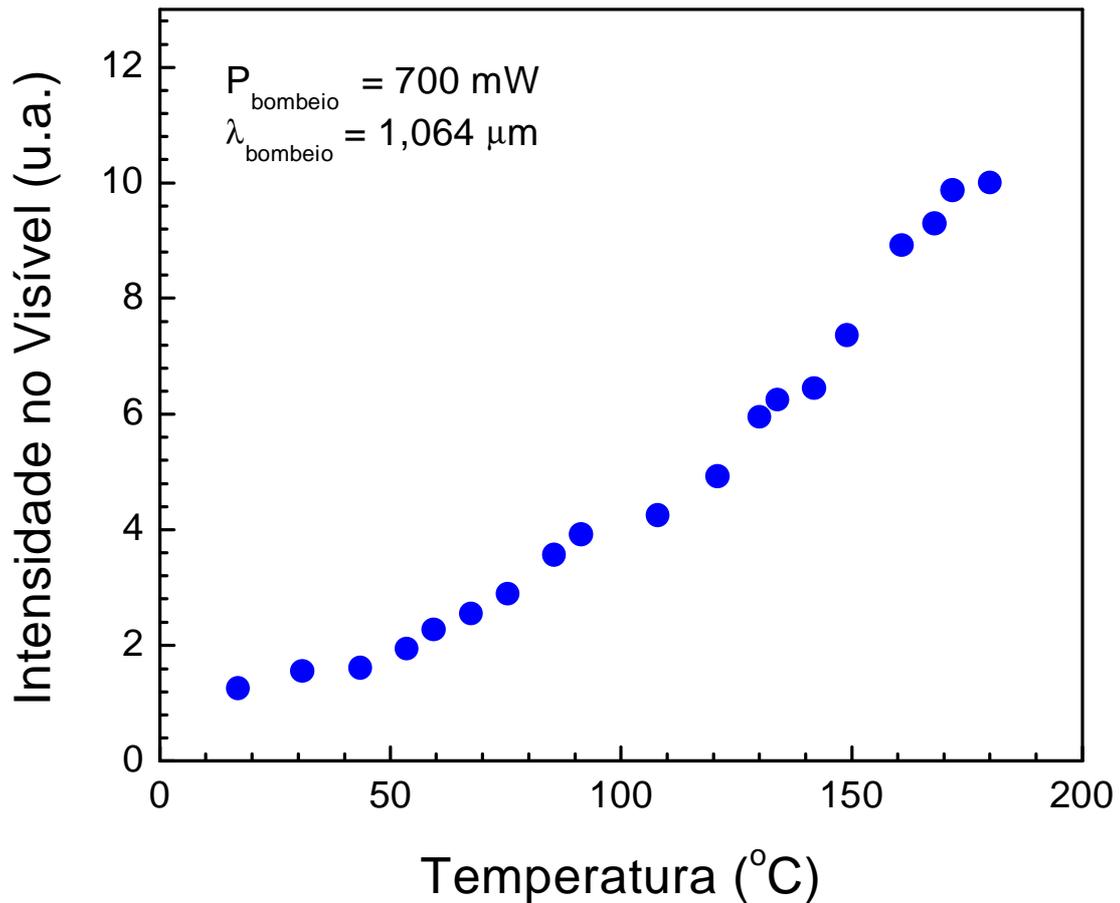
**Figura 2.4** - Seção de choque de absorção (linha sólida) e emissão (linha pontilhada) do Yb em vidros germano-silicatos. O detalhe mostra a escala vertical expandida e os valores em 1064 nm (Nd:YAG) e 1047 nm (Nd:YLF). (figuras retiradas da referência [9]).

Estudamos o comportamento da fluorescência de CAE no visível como função da temperatura da amostra e o resultado é mostrado na figura 2.5.



**Figura 2.5** – Evolução da emissão de fluorescência de CAE em fibra óptica de germano-silicato codopada com Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> com a temperatura, para uma potência de bombeamento fixa de 700 mW e  $\lambda_{\text{incidência}}=1064$  nm.

Para observarmos melhor o desenvolvimento da eficiência do processo de CAE com a temperatura, fizemos o gráfico das áreas integradas em função da temperatura como mostrado na figura 2.6. Neste gráfico observa-se claramente um aumento de mais de **oito** vezes (~8,3 vezes) na intensidade quando o meio foi aquecido de 17 °C para 180 °C, mantendo a potência de bombeamento fixa.



**Figura 2.6** – Área integrada no visível como função da temperatura da amostra.

Para entendermos esse comportamento, devemos nos lembrar que na excitação do itérbio utilizamos o comprimento de onda de bombeamento de 1064 nm, o qual **não** é ressonante com a transição  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  em torno de 975 nm do itérbio (já discutido nesta mesma seção), sendo assim, se faz necessário a participação de fônons ópticos anti-Stokes para compensar tal diferença de energia que é de  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ . Conseqüentemente a população dos níveis emissores, assim como a do nível  ${}^4I_{11/2}$ , depende fortemente do número de ocupação de fônons presentes na matriz hospedeira que estão envolvidos no processo. Essa absorção assistida por multifônons conduz a uma seção de choque de absorção efetiva do doador<sup>1</sup>, que é uma função crescente da

<sup>1</sup> Mais adiante veremos sua expressão (equação 2.2)

temperatura da amostra, originando assim um aumento das populações dos níveis emissores quando o meio é aquecido.

Esses resultados experimentais, mostrados pelas figuras 2.5 e 2.6, podem ser explicados usando um modelo de equações de taxa para o sistema  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , como o feito por Wright [10], e que será descrito logo a seguir.

## 2.2.2 - Resultados Teóricos

Baseando-se na figura 2.3, as equações de taxa para excitação em torno de 1,0 a 1,1  $\mu\text{m}$  são as seguintes [10]:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_f \sigma_{fe}(T) \Phi + n_2 C_{2d} n_f - n_e C_{d2} n_o - n_e C_{d6} n_2 + n_6 C_{6d} n_f - \frac{n_e}{\tau_d} \quad (2.1.a)$$

$$\frac{dn_6}{dt} = n_e C_{d6} n_2 - n_6 C_{6d} n_f - \frac{n_6}{\tau_6} \quad (2.1.b)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = n_6 W_{64}^{NR} - \frac{n_4}{\tau_4} \quad (2.1.c)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_4 W_{43}^{NR} - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (2.1.d)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_e C_{d2} n_o - n_2 C_{2d} n_f - n_e C_{d6} n_2 + n_6 C_{6d} n_f - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (2.1.e)$$

onde  $n_e C_{di}$  ( $n_i C_{id}$ ) são as taxas de TE do doador (aceitador), que são dependentes da temperatura como discutido no primeiro capítulo (veja, por exemplo, a referência 5 e nessa contida e a referência 11),  $W_{ij}^{NR}$  é a probabilidade de transição não-radiativa,  $\tau_i$  é o tempo de vida do nível  $i$ ,  $\phi$  é o fluxo de bombeamento,<sup>1</sup>  $n_4$  é a população total dos

<sup>1</sup> A taxa de TE, a probabilidade de transição não-radiativa e o tempo de vida dos níveis foram discutidos no primeiro capítulo, precisamente nas equações 1.4, 1.5, 1.7 e 1.8.

níveis 4 e 5 (termicamente acoplados) e  $\sigma_{fe}$  representa a seção de choque de absorção do doador-Yb<sup>3+</sup> que é dependente da temperatura, neste caso fora da ressonância, sendo necessário a participação do processo de excitação com assistência de multifônons [6] e que é expressa da seguinte forma:

$$\sigma_{fe}(T) = \sigma_{fe}^0 \left[ \exp(\hbar\omega_{f\acute{o}non} / k_B T) - 1 \right]^{-p} \quad (2.2)$$

Como vemos, esta é uma função crescente com a temperatura. Nesta equação  $\sigma_{fe}^0$  é a seção de choque de absorção na ressonância que é independente da temperatura,  $\hbar\omega_{f\acute{o}non}$  é a energia de fônon,  $k_B$  a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. O expoente p é o número de fônons ópticos envolvidos no processo de excitação ( $p \approx \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{f\acute{o}non}}$ ).

A solução em estado estacionário ( $\dot{n}_i = 0$ ) do conjunto de equações 2.1a-e é apresentada no apêndice-A, e para os níveis emissores <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> e os termicamente acoplados <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, obtivemos as respectivas soluções

$$n_3 = \tau_3 W_{43}^{NR} n_4 \quad (2.3a)$$

$$n_4 = \tau_2 \tau_4 \sigma_{fe}^2(T) N_A N_d^2 C_{d2} C_{d6} \Phi^2 \tau_d^2 \quad (2.3b)$$

onde N<sub>A</sub> e N<sub>d</sub> são as concentrações de íons do aceitador (Er<sup>3+</sup>) e do doador (Yb<sup>3+</sup>), respectivamente. Para chegarmos a esta equação fizemos algumas considerações que são colocadas e comentadas no apêndice-A.

Como a separação de energia entre os níveis <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> é aproximadamente 700 cm<sup>-1</sup>, isto faz com que o nível mais energético (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>) possa ser populado

termicamente. Dessa forma, o tempo de decaimento radiativo dos níveis  $^4S_{3/2}$  e  $^2H_{11/2}$  é dependente da temperatura e dado pela seguinte expressão [12,15]:

$$\frac{I}{\tau_4^R} = \frac{\sum_j A(^4S_{3/2} \rightarrow j) + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T} \sum_j A(^2H_{11/2} \rightarrow j)}{1 + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}} \quad (2.4)$$

onde  $A(^2H_{11/2}, ^2S_{3/2} \rightarrow j)$  são as taxas de transições radiativas dos dois níveis termicamente acoplados para os níveis abaixo, que são calculadas por meio da teoria de Judd-Ofelt [13, 14]. A população efetiva desses níveis são dadas pelas seguintes equações (deduzidas no Apêndice A):

$$n_4^{ef} = n_4 \frac{I}{1 + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}} \quad (2.5.a)$$

$$n_5^{ef} = n_4 \frac{3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}}{1 + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}} \quad (2.5.b)$$

De posse dos dados acima, a intensidade de emissão no visível é obtida através da relação

$$I_{visível} = \sum_i I_i = \hbar \sum_i \omega_{i0} A_{i0} n_i = \hbar \left( \omega_{50} A_{50} n_5^{ef} + \omega_{40} A_{40} n_4^{ef} + \omega_{30} A_{30} n_3 \right) \quad (2.6)$$

Baseando-se nesses cálculos, precisamos dos tempos de vida dos níveis que participam do processo, assim como das taxas de decaimentos não radiativos e transferências de energia, os quais foram abordados no primeiro capítulo.

Como a energia do estado excitado do aceitador  $^4I_{11/2}$  é aproximadamente metade daquela do nível  $^4F_{7/2}$  e quase ressonante com a do nível  $^2F_{5/2}$  do doador, a dependência com a temperatura das taxas de transferências de energia do doador- $Yb^{3+}$  para o aceitador- $Er^{3+}$  é principalmente devida as integrais de *overlap* entre a emissão do

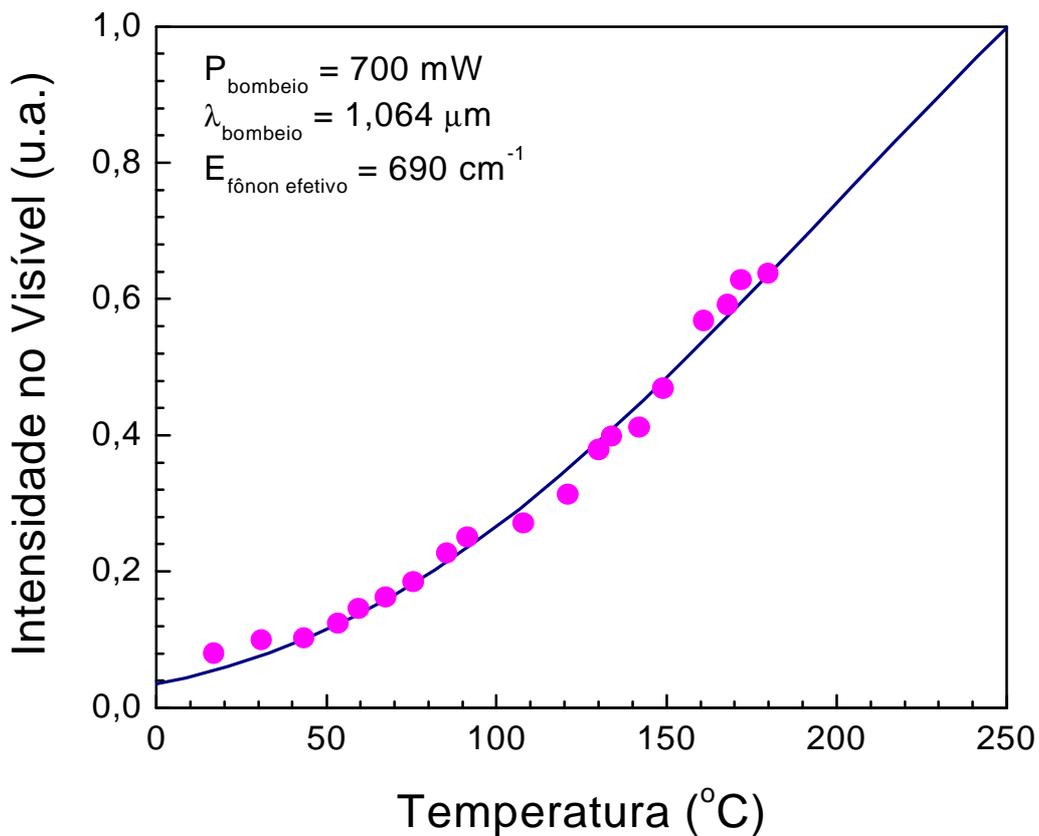
itérbio e a absorção do érbio [11]. No entanto, em vários vidros e cristais, o efeito com o aumento da temperatura sobre a emissão no verde e vermelho de íons de érbio, após excitação ressonante do doador itérbio, é no sentido de decréscimo da intensidade para temperaturas excedentes a 20 °C como demonstrado por D. C. Yen e colaboradores [15]. Então, a parte da dependência com a temperatura da emissão de luz por CAE associada com as integrais de *overlap* não explica o comportamento exibido com a temperatura em nosso experimento. Dessa forma, a maior contribuição para os resultados apresentados aqui são atribuídos, principalmente, a seção de choque de absorção que é função da temperatura como mostra a equação 2.2 e portanto as integrais de *overlap* podem ser desprezadas em nossos cálculos.

Buscando os valores dos cálculos das probabilidades de transições radiativas para vidros silicatos realizados por Capobianco e colaboradores [16] e as taxas de decaimentos não radiativas também para vidros silicatos apresentados por Layne e colaboradores [17], podemos fazer o gráfico da intensidade de CAE no visível (nas três bandas observadas) como função da temperatura utilizando as equações 2.5 e 2.6. Esse gráfico é mostrado na figura 2.7, onde a parte teórica é representada pela linha sólida.

De fato, nosso modelo teórico tendo como base a dependência com a temperatura da seção de choque de absorção efetiva do doador itérbio, descreve muito bem nossas observações experimentais. O parâmetro ajustado aqui foi a energia do modo de fônon participando no processo, o qual obtivemos como sendo  $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ .

Como é conhecido, a máxima energia de fônon para vidros silicatos é de  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  [16, 17] portanto, nota-se uma diferença de  $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$  entre a energia máxima e a energia do fônon envolvido, a qual é atribuída ao fato que na excitação fora da ressonância, devemos considerar um “modo de fônon efetivo”, que possui energia bem menor que a de corte (máxima) presente na rede hospedeira [18].

Como demonstrado por Auzel e Chen, para vidros ZBLAN e silicato dopados com  $\text{Er}^{3+}$  [18], a distribuição de população dos fônons participando no processo de excitação fora da ressonância, está centrada em torno dessa baixa energia do “modo de fônion efetivo”. Por outro lado, as maiores frequências de fônons da rede hospedeira são quem minimizam a ordem dos processos de emissão sem radiação [18-20].



**Figura 2.7** - Intensidade de CAE no visível (linhas no verde e vermelho) como função da temperatura para uma potência de bombeamento fixa de 700 mW. A linha sólida representa a curva teórica obtida pelas equações 2.5 e 2.6 e os símbolos os dados experimentais obtidos com a fibra de  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

Utilizando vidros calcogenetos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  [21],  $\text{Pr}^{3+}$  [22] sensibilizados com  $\text{Yb}^{3+}$ , dos Santos e colaboradores mostraram o mesmo comportamento usando

modelo similar de equações de taxa, assim como também, Oliveira e colaboradores com vidros fluorindatos codopados com  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [23].

Todos esses resultados indicam que a técnica utilizada para elevar a eficiência do processo de CAE (excitação anti-Stokes do sensibilizador- $\text{Yb}^{3+}$  dependente do número de fônons na rede hospedeira, ou seja, da temperatura da amostra) pode ser explorada para melhorar a eficiência de lasers de fibras e vidros dopados com Pr, Er e Tm sensibilizados com itérbio trivalente, para o caso onde o comprimento de onda da fonte de bombeamento de alta potência está na faixa de 1,0 a 1,1  $\mu\text{m}$ . Para comprovar a afirmação acima, vamos mostrar uma aplicação.

### 2.3 - **Aplicação: Efeito Térmico Sobre Ação Laser em Fibra Óptica Codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sob Excitação anti-Stokes.**

Fontes de alta potência à base de fibra óptica dopada com érbio, de banda larga ou estreita [24-27], operando em torno de 1,5 $\mu\text{m}$ , são de grande interesse devido ao seu uso em uma grande variedade de aplicações, incluindo comunicações ópticas, sensores, produção de imagens, indústrias, artes gráficas, marketing, espectroscopia, dispositivos de segurança, fotocopiadoras e muitas outras, em comprimento de onda seguro para a visão. Usando um laser de diodo operando em 1,48  $\mu\text{m}$ , K. Iwatsuki [25] mostrou ação laser numa fibra dopada com  $\text{Er}^{3+}$  em 1,53  $\mu\text{m}$ , obtendo potência na saída de 3,8 mW quando a excitava com 77,3 mW. O perfil do seu espectro tinha 2 nm de largura com 1 mW de bombeamento.

O érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) é um sistema laser de três níveis em 1,5 $\mu\text{m}$ , tal que é susceptível à absorção do estado excitado [28], o que é danoso para a eficiência do laser. Além disso, o meio unicamente dopado com érbio, não oferece somente esparsas bandas de

excitação (absorção) no visível e infravermelho próximo, como também possui seção de choque de absorção relativamente baixa para os comprimentos de onda de bombeamento mais comumente utilizados. No entanto, podemos superar estes problemas usando o meio ativo codopado com  $\text{Yb}^{3+}$ , o qual tem mostrado melhorar substancialmente a performance e a eficiência de amplificadores ópticos [29], lasers de amostras volumétricas [30], laser de guia de onda [31] e fibras ópticas [32], etc. Por exemplo, J. T. Kringleboth e colaboradores [33] conseguiram aumentar a absorção do comprimento de onda de bombeio por mais de duas vezes, simplesmente codopando com  $\text{Yb}^{3+}$  uma fibra dopada com  $\text{Er}^{3+}$ .

Para diversas aplicações, é desejável possuir fontes de banda larga com potências de saída de poucos Watts usando lasers comerciais de estado sólido bombeados com alta potência na região de 1,0 a 1,1  $\mu\text{m}$ . Usando um laser de Nd:YLF em 1,054 $\mu\text{m}$ , uma fonte superfluorescente de banda larga tendo como base uma fibra codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  gerando potência de saída de 1,0 W em torno de 1,5 $\mu\text{m}$ , foi observada recentemente[34]. Nas subseções seguintes, demonstraremos experimentalmente que usando a vantagem da dependência com a temperatura para excitações anti-Stokes assistida por fônons do sensenbilizador- $\text{Yb}^{3+}$ , podemos obter um crescimento da eficiência de um laser de fibra óptica codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , quando aquecemos o meio ativo.

### 2.3.1 - Aparato Experimental

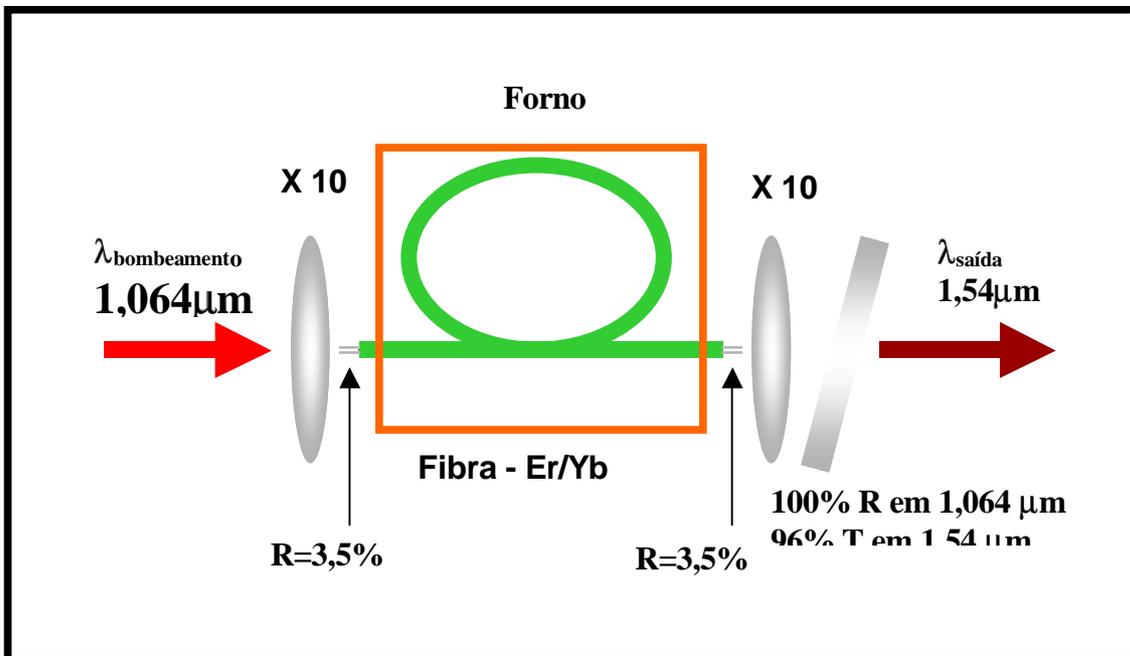
As medidas foram realizadas utilizando o aparato experimental mostrado na figura 2.8. O laser de fibra consistia da mesma fibra utilizada anteriormente. O meio laser era a própria fibra, formando uma cavidade oscilatória Fabry-Perot, onde tínhamos

uma realimentação de 3,5% fornecida pelas reflexões de Fresnel nas extremidades da fibra.

Duas lentes objetivas foram usadas para acoplar a luz de bombeamento na fibra e coletar o sinal resultante. Um espelho dicróico com 100% de refletividade no comprimento de onda de bombeamento e 96% de transmissão em 1,54  $\mu\text{m}$  (comprimento de onda laser) inclinado, foi usado na saída da fibra para bloquear o laser de bombeamento em 1,064  $\mu\text{m}$  e nos permitir monitorar a emissão em 1,54  $\mu\text{m}$ .

A fonte de excitação foi a mesma utilizada anteriormente (no mesmo comprimento de onda e regime), assim como o sistema de aquecimento.

O sistema de detecção que utilizamos foi um medidor de potência da Newport, modelo 1830C, muito sensível, o qual media o sinal em 1,54  $\mu\text{m}$ , e um outro medidor de potência modelo Scientech 362, que media a potência em 1,064  $\mu\text{m}$ .



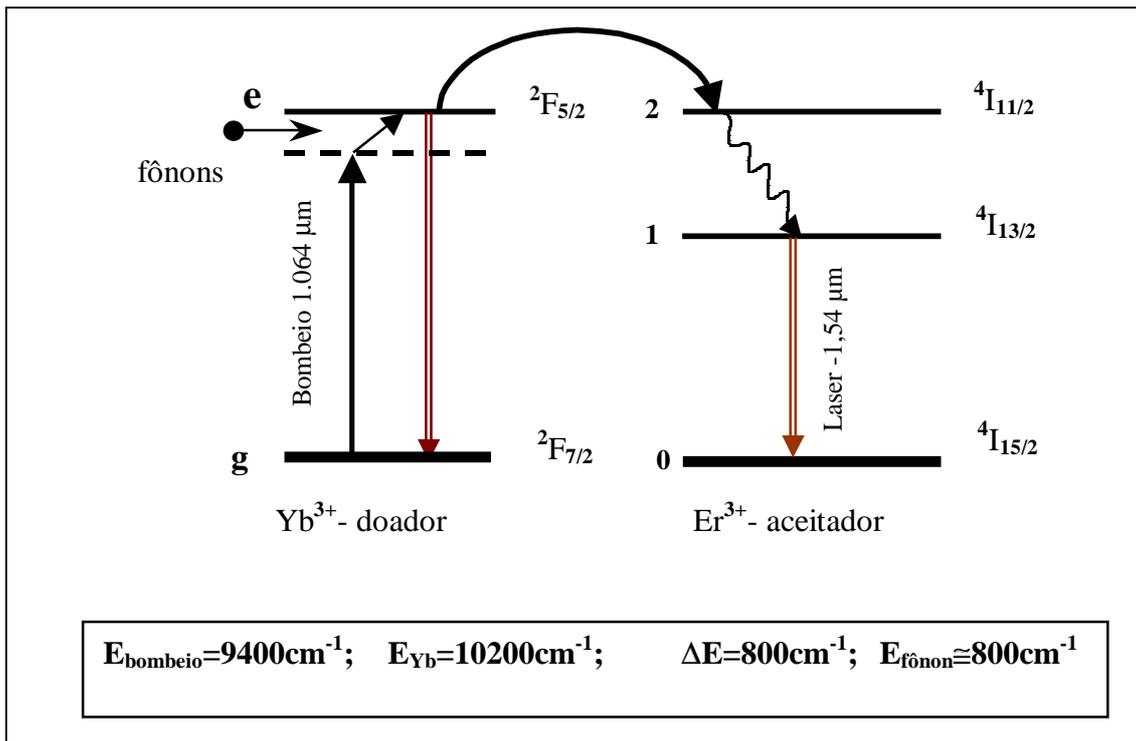
**Figura 2.8** – Representação esquemática do aparato experimental, indicando o laser de fibra codopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  no forno

### 2.3.2 – Excitação

O mecanismo de excitação e emissão para a população dos estados excitados dos níveis de energia (de interesse) do sistema érbio e itérbio em fibra óptica de sílica, são mostrados na figura 2.9

Esta fibra óptica tem como um dos dopantes o érbio. Este elemento não absorve luz intensa na região de  $\sim 1,1 \mu\text{m}$ , portanto, o itérbio é utilizado para provocar a absorção da radiação utilizada, já que a principal banda de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  ocorre em 975 nm entre os níveis  $^2\text{F}_{7/2}$  (estado fundamental) e  $^2\text{F}_{5/2}$ , enquanto a principal banda de absorção do  $\text{Er}^{3+}$  é em  $1,54\mu\text{m}$ , ou seja, entre os níveis  $^4\text{I}_{15/2}$  (estado fundamental) e  $^4\text{I}_{13/2}$  [35].

Através da transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$ , o  $\text{Er}^{3+}$  é excitado pelo seguinte mecanismo: em materiais lasers codopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  excitados fora da ressonância por fontes com comprimento de onda na região entre 1,0 e  $1,1\mu\text{m}$ , a população do nível laser superior do érbio é efetuada indiretamente através de excitação assistida por multifônons anti-Stokes [6] do sensibilizador (doador)- $\text{Yb}^{3+}$ , que eficientemente transfere sua energia para o íon vizinho ativador (aceitador)- $\text{Er}^{3+}$  no estado fundamental, promovendo-o para o estado excitado  $^4\text{I}_{11/2}$ . Um rápido decaimento não radiativo do nível  $^4\text{I}_{11/2}$  popula o nível laser superior  $^4\text{I}_{13/2}$ , de onde temos ação laser em  $1,54 \mu\text{m}$ , como mostra o diagrama de níveis de energia simplificado na figura 2.9.



**Figura 2.9** - Diagrama de níveis de energia simplificado do sistema  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  para o laser de fibra óptica

### 2.3.3 - Dependência com a Temperatura e Excitação anti-Stokes

Como precisamos de fônons ópticos para completar a excitação do itérbio, a taxa de bombeamento do laser (potência de bombeio) depende fortemente da população de fônons no meio, significando que se aumentarmos o número de fônons ópticos na matriz, aumentaremos a eficiência laser. Consideramos este comportamento introduzindo uma dependência efetiva com a temperatura da seção de choque de absorção do doador- $\text{Yb}^{3+}$ , tal como na equação 2.2. Para o nosso caso, podemos assumir  $p=1$  pois a diferença de energia entre a transição  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  do itérbio e a energia do fóton de bombeamento é de  $\sim 800\text{cm}^{-1}$  que é aproximadamente igual ao valor de pico da energia de fônon da matriz sílica.

Usando equações de taxa e lembrando que o meio laser é codopado com itérbio, com boa aproximação, a intensidade de limiar para o sistema laser com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  foi obtida sendo dada pela equação [30,36,37]:

$$P_{\text{limiar}} = A_f I_{\text{limiar}} \approx \frac{N_E h \nu_b \delta_c A_f}{N_Y \sigma_Y(T) \tau_E} \quad 2.7$$

onde  $N_E$  e  $N_Y$  são as concentrações totais de érbio e itérbio, respectivamente,  $\nu_b$  é a frequência de bombeamento,  $A_f$  é a área efetiva do núcleo da fibra,  $\tau_E$  é o tempo de vida do nível laser superior  $^4I_{13/2}$ ,  $\delta_c$  incorpora perdas na cavidade, características do modo de bombeamento e acoplamento externo e  $\sigma_Y$  é a seção de choque de absorção dada pela equação 2.2. Vale mencionar, que nesses cálculos, o bombeamento direto do érbio foi desprezado devido a baixa concentração comparada com a de itérbio.

Como a equação 2.2 é uma função crescente com a temperatura ( $p > 0$ ), isto nos leva a um decréscimo da potência de limiar quando a temperatura do meio laser é elevada.

No momento em que a oscilação laser começa, a inversão de população é “fixada” no valor de limiar e a potência de saída do laser torna-se diretamente proporcional à taxa de bombeamento (potência de bombeamento).

Utilizando análise similar feita para a potência de limiar, podemos inferir que acima do limiar, a potência de saída do laser de fibra é uma função crescente com a temperatura do meio ativo, já que a potência de bombeamento efetiva do laser depende da temperatura, sendo expressa da seguinte maneira:

$$P_{\text{bombeamento}}^{ef}(T) = P_b^T \cdot \bar{n}_i \propto \left[ \exp\left(\frac{h \nu_{\text{fônnon}}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad 2.8$$

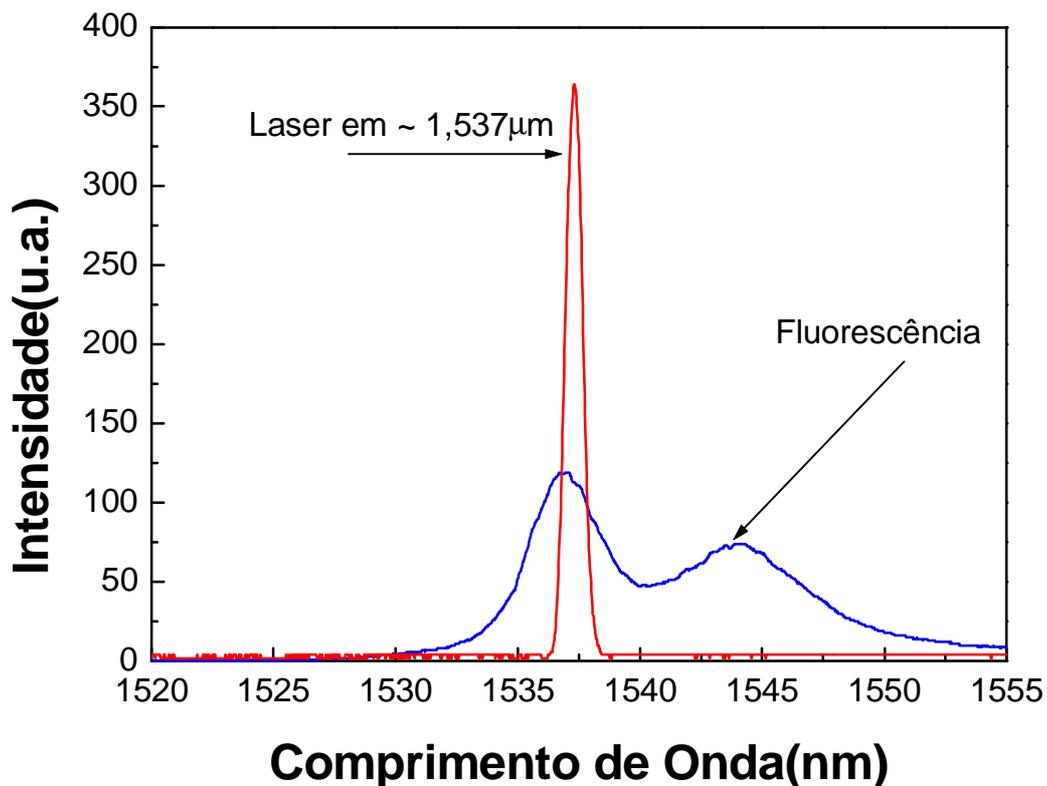
onde  $P_b^T$  é a potência de bombeamento em 1064nm com a temperatura fixa. Dessa forma, a potência de saída pode ser escrita como sendo

$$P_{saída} \propto \left[ \exp \left( \frac{h \nu_{fônion}}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad 2.9$$

que também cresce com a temperatura.

### 2.3.4 – Resultados e Discussões

Um espectro de emissão da fluorescência (abaixo do limiar de ação laser), e ação laser (acima do limiar) em temperatura ambiente, coletados do laser de fibra óptica de sílica codopada com  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ , é mostrado na figura 2.10.

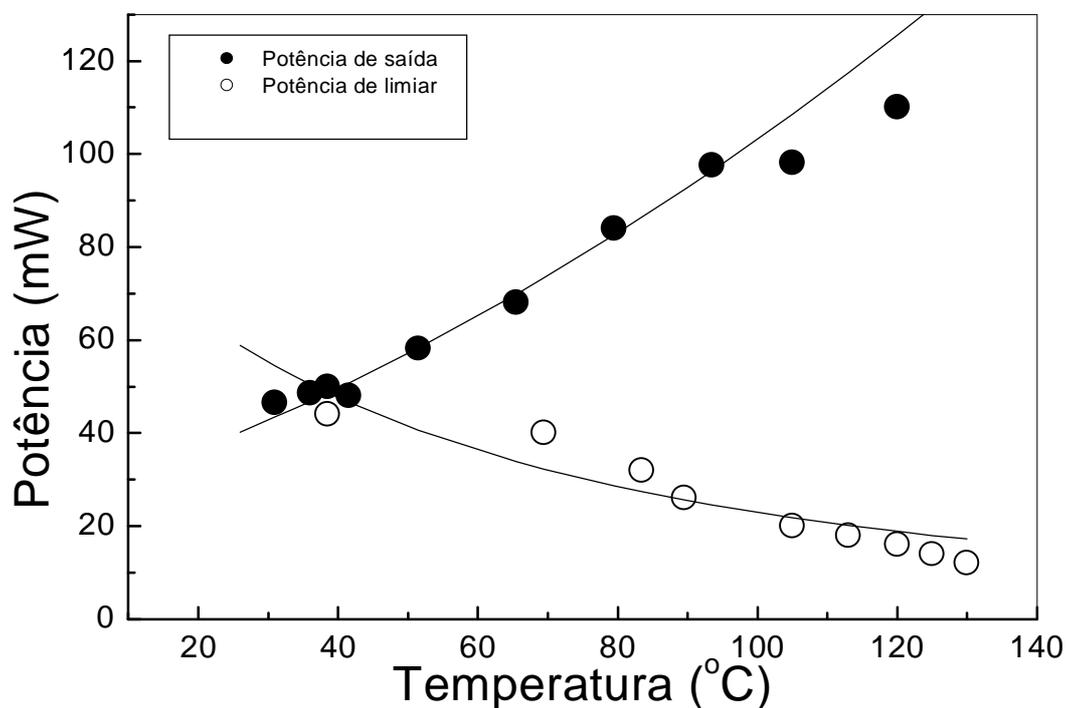


**Figura 2.10** – Espectro de Fluorescência (abaixo do limiar) e ação laser (acima do limiar) para o Laser de Fibra Óptica codopado com  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ . Observe que podemos ter ação laser tanto em ~1537 nm quanto em 1545 nm.

Para verificarmos nossas suposições, investigamos experimentalmente a potência de limiar de ação laser como função da temperatura da fibra. Para o intervalo de temperatura de 36 a 130°C obtivemos uma redução na potência de limiar de quatro vezes. As medidas foram realizadas cuidadosamente, fixando a temperatura da fibra e ajustando a potência de bombeamento até a oscilação laser começar. Também medimos a dependência da potência de saída do laser de fibra em 1,54 $\mu$ m como função da temperatura para uma intensidade fixa de bombeamento. A potência de saída teve um aumento por um fator de 2,4 quando a temperatura da fibra foi elevada de 30 a 120°C. Para temperaturas acima de 150°C vemos que, para 180 mW de potência de bombeamento o aumento foi de quatro vezes comparado com o valor a temperatura ambiente (23°C) de 46 mW.

A figura 2.11 exhibe os gráficos das equações 2.7 (potência de limiar) e 2.9 (potência de saída) como função da temperatura, onde vemos o comportamento descrito anteriormente. Também exibimos os resultados obtidos experimentalmente.

Cabe mencionar que não foi detectada nenhuma mudança no espectro de emissão de comprimento de onda laser (1,54 $\mu$ m), com uma resolução de 0,5 nm, quando elevamos a temperatura – mesmo vendo que podemos ter ação laser também em ~1545 nm, como mostra a figura 2.10, que exhibe um típico espectro de emissão da cavidade laser acima e abaixo do limiar em temperatura ambiente. Além disso, a potência de saída do laser não apresentava qualquer flutuação na intensidade para altas temperaturas comparado ao comportamento na temperatura ambiente (precisão de  $\pm 5\%$ ).



**Figura 2.11** - Potências de saída e de limiar como função da temperatura da amostra. As curvas foram obtidas através das equações 2.7 e 2.9 ajustadas para os dados experimentais.

## 2.4 - Conclusões

Como conclusão, investigamos neste capítulo aumento da emissão por conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível, induzido termicamente, em fibra óptica de germano-silicato dopada com  $\text{Er}^{3+}$  e sensibilizada com  $\text{Yb}^{3+}$ , excitada em  $1,064 \mu\text{m}$  [38]. Os resultados revelam bandas de fluorescência intensas centradas em torno de 530, 550 e 670 nm, e um aumento por mais de oito vezes no sinal de conversão ascendente, quando a temperatura da fibra foi elevada de  $17^\circ\text{C}$  para  $180^\circ\text{C}$ . Esse comportamento da emissão por CAE com a temperatura, para sistemas codopados, foi atribuído a uma seção de choque de absorção efetiva

dependente da temperatura na excitação anti-Stokes do doador- $\text{Yb}^{3+}$ . A análise teórica utilizando um modelo de equações de taxa para o sistema  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , onde consideramos a seção de choque de absorção do doador como sendo uma função do número de ocupação de fônons na matriz hospedeira, dado pela estatística de fônons, forneceu uma boa concordância com as observações experimentais.

Esses resultados sugerem que o processo de aquecimento em materiais sensibilizados com  $\text{Yb}^{3+}$  sob excitação anti-Stokes em torno de 1,0  $\mu\text{m}$  a 1,1  $\mu\text{m}$ , pode ser empregado para aumentar o ganho em amplificadores ópticos a base de fibras e amostras volumétricas [39]; aumentar a eficiência de dispositivos a base de sensores ópticos de temperatura baseados no princípio de emissão de fluorescência por CAE em vidros e fibras [40,41]; e melhorar a performance dos lasers de fibra (aumento da potência de saída e redução na potência de limiar) como demonstramos [42], onde conseguimos um aumento de quatro vezes na potência de saída e uma redução de quatro vezes na potência de limiar quando a fibra foi aquecida de 30°C até 150°C e de 36°C a 130°C, respectivamente. Além do que, não detectamos nenhuma mudança no espectro de emissão de comprimento de onda laser (1,54  $\mu\text{m}$ ) com uma resolução de 0,5 nm quando a temperatura da fibra foi elevada.

## 2.5 - Referências

1. T. F. Carruthers, I. N. Duling III, C. M. Shaw, and E. J. Friebele, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 875 (1989)
2. A. S. L. Gomes, C. B. de Araujo, B. J. Ainslie, and S. P. Craig-Ryan, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2169 (1990)
3. Y-M. Hua, Q. Li, Y-L Chen, and Y-X Chen, *Opt. Commun.* **88**, 441 (1992)
4. D. L. Nicácio, E. A. Gouveia, A. M. Reis, N. M. Borges, and A. S. Gouveia-Neto, *IEEE J. Quant. Elect.* **30**, 2634 (1994)
5. F. Auzel, *Proc. IEEE* **61**, 758 (1973)
6. F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13**, 2809 (1976)
7. A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, J. A. Medeiros Neto, and N. Aranha, *J. Appl. Phys.* **83**, 604 (1998)
8. A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, J. A. Medeiros Neto, and Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 753 (1998)
9. R. Paschotta, J. Nilsson, A. C. Tropper, and D. C. Hanna, *IEEE J. Quant. Elect.* **33**, 1049 (1997)
10. J. C. Wright, *Top. Appl. Phys.* **15**, 239 (1976)
11. T. Miyakawa and D. L. Drexler, *Phys. Rev. B* **1**, 2961(1970)
12. R. Reisfeld, G. Katz, N. Spector, C. K. Jorgensen, C. Jacoboni, and R. De Pape, *J. Solid State Chem.* **41**, 253 (1982); M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **8**, 54 (1973)
13. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
14. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
15. D. C. Yeh, W. A. Sibbey, M. Suscavage, and M. G. Drexhage, *J. Appl. Phys.* **62**, 266 (1987)

16. J. A. Capobianco, G. Prevost, P. P. Proulx, P. Kabro, and M. Bettinelli, *Opt. Mat.* **6**, 175 (1996)
17. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **16**, 10 (1977)
18. F. Auzel, and Y. H. Chen, *J. Lumin.* **66&67**, 224 (1996)
19. E. Okamoto, H. Masui, K. Muto, and K. Awazu, *J. Appl. Phys.* **43**, 2122 (1972)
20. M. D. Shinn, W. A. Sibbly, M. G. Drexhage, and R. N. Brown, *Phys. Rev. B* **27**, 6635 (1983)
21. P. V. dos Santos, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, and A. S. B. Sombra, and J. A. Medeiros Neto, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3607 (1999); ICL'99 – Osaka, Japan, paper B01-5,(1999)
22. P. V. dos Santos, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, S. J. L. Ribeiro, and S. H. S. Benedicto, *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 10003 (2000).
23. A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, C. B. de Araujo, and Y. Messaddeq, *J. of Appl. Phys.*, **87**, 4274 (2000); ICL'99 – Osaka, Japan, paper PC3-3,(1999).
24. I. N. Duling III, W. K. Burns, and I. Goldberg, *Opt. Lett.* **15**, 33 (1990).
25. K. Iwatsuki, *IEEE Phot. Tech. Lett.* **2**, 237 (1990)
26. P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, and B. Y. Kim, *Opt. Lett.* **16**, 961 (1991).
27. P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, B. Y. Kim, and H. J. Shaw, *IEEE J. Lightwave Tech.* **12**, 550 (1994).
28. R. I. Laming, S. B. Poole, and E. J. Tarbox, *Opt. Lett.* **13**, 1084 (1988).
29. S. G. Grubb, W. F. Humer, R. S. Cannon, T. H. Windhorn, S. W. Vendeta, K. L. Sweeney, P. A. Lailabady, M. R. Keur, J. G. Kwasegroch, T. C. Munks, and D. W. Anthon, *Elect. Lett.* **28**, 1275 (1992); J. D. Minelly, W. L. Barnes, R. I. Laming, P.

- R. Morkel, J. E. Thownsend, S. G. Grubb, and D. N. Payne, *IEEE Phot. Tech. Lett.* **5**, 301 (1993); Z. J. Chen, J. D. Minelly, and Y. Gu, *Elect. Lett.* **32**, 1812 (1996).
30. P. Laporta, S. de Silvestri, V. Magni, and O. Svelto, *Opt. Lett.* **16**, 1952 (1991).
31. F. di Pasquale, and M. Federighi, *IEEE Phot. Tech. Lett.* **7**, 623 (1995).
32. J. T. Kringlebotn, J. –L, Archambault, L. Reekie, J. E. Thownsend, G. G. Vienne, and D. N. Payne, *Elect. Lett.* **30**, 972 (1994).
33. J. T. Kringlebotn, P. R. Morkel, L. Reekie, J. –L, Archambault, and D. N. Payne, *Proc. 19 th European Conf. On Opt. Commun., 1993, Montreux, vol. 2, pp. 65-68.*
34. S. Gray, J. D. Minelly, A. B. Grudinin, and J. E. Caplen, *Elect. Lett.* **33**, 1382 (1997)
35. B. J. Ainslie, S. P. Craig, and S. T. Davey, *J. of Lightwave Technol.* **6**, 287(1988)
36. M. J. F. Digonnet, *IEEE J. Lightwave Tech.* **4**, 1631 (1986)
37. E. Tanguy, C. Larat, and J. P. Pocholle, *Opt. Commun.* **153**, 172 (1998)
38. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Appl. Phys. B* **70**, 185 (2000); ICL'99 – Osaka, Japan, paper B01-5(1999)
39. S. F. Felix, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. B. Sombra, A. S. Gouveia-Neto, *Journ. of Lumin.* **87-89**, 1020 (2000).
40. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 578 (1998).
41. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *IEEE J. of Quantum Electron.* **35**, 395 (1999).
42. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Opt. Lett.* **24**, 1287 (1999); CLEO'99 – Baltimore, Maryland, paper CWE3(1999).

## **Capítulo 3**

# **Efeito Térmico sobre a Emissão de Fluorescência por CAE em Vidros Calcogenetos dopados com $\text{Er}^{3+}$ sob Excitação Sintonizável**

### **3.0 - Introdução**

O estudo de matrizes hospedeiras dopadas com terras raras envolvendo processos com assistência multifonônica (MF), tem sido bastante intenso desde a década de sessenta. Hoje estes estudos objetivam melhorar a eficiência de processos de grande interesse, como por exemplo, CAE, pois existe uma vasta área de aplicabilidade em dispositivos ópticos.

A teoria de relaxação multifonônica de íons terras raras foi primeiro formulada por Kiel [1] para cristais, a qual foi posteriormente estendida por Riseberg e Moos [2] incluindo teorias como as de Miyakawa e Dexter [3] e muitos outros, onde todos fizeram previsões similares quanto a dependência exponencial da taxa de decaimento não radiativa (veja Capítulo 1). Como as taxas de transições não radiativas caem rapidamente com o aumento da ordem do processo (ou seja, o número de fônons exigidos para preencher a diferença de energia), a contribuição dominante para os processos não radiativos vem das maiores energias de fônons do hospedeiro ou, daqueles estados que apresentem uma pequena separação em energia, portanto, torna-se importante selecionar a matriz com baixa energia de fônons quando o interesse for minimizar a ordem da emissão sem radiação. Na verdade, devemos considerar um modo de fônons efetivo (que tem valor bem menor que o valor máximo da energia de fônons do material) nos processos com assistência de fônons como mostraram Auzel e Chen [4].

Em particular, o hospedeiro utilizado neste capítulo (calcogeneto GLSO) tem características excelentes que são sumarizadas abaixo e melhor exploradas no capítulo 1:

- i) Baixa energia de fônons ( $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ );
- ii) Alta transparência na região de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ ;
- iii) Alto índice de refração ( $n \approx 2,4$ );
- iv) Alta solubilidade para íons terras raras;
- v) Alta estabilidade térmica.

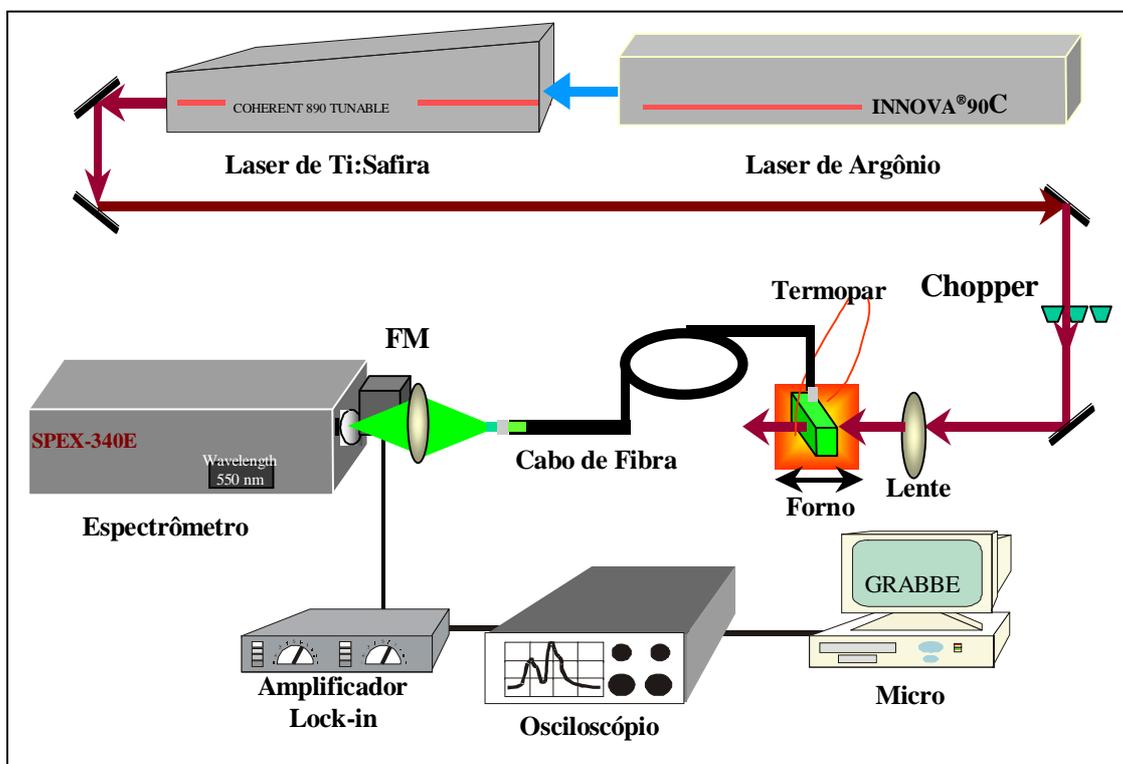
Neste capítulo apresentaremos efeito térmico sobre a emissão de fluorescência de CAE em vidro calcogeneto dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , sob excitação anti-Stokes, Stokes e Ressonante (em torno de 800 nm). Decréscimo da emissão de conversão ascendente foi obtido aquecendo a matriz hospedeira no intervalo de 23 a 200 °C. Uma análise teórica

baseada em equações de taxa, considerando a seção de choque de absorção como função do número de ocupação de fônons do material hospedeiro e da temperatura, foi investigado e exibiu bom acordo com os resultados experimentais. O comportamento com a temperatura foi principalmente atribuído a decaimentos não radiativos.

### 3.1- Aparato Experimental

O arranjo experimental utilizado em nossas medidas está disposto na figura 3.1. As amostras vítreas de calcogeneto utilizadas no experimento foram uma versão modificada do vidro Ga:La:S principalmente pela adição de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) que melhora a estabilidade térmica do vidro, enquanto sua energia de fônon máxima ( $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ ) associada com a família desses vidros [5], permaneceu a mesma. No experimento duas amostras de vidro calcogeneto  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ , com concentrações de 4000 e 6000 ppm/wt (parte por milhão por peso), foram utilizadas. A temperatura da amostra com concentração de 4000 ppm/wt foi variada de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  colocando-a num forno (placa de alumínio dobrada em volta da amostra) aquecido por fio resistivo. Um termopar de cobre-constantan (referência em  $0^\circ\text{C}$ ) preso a uma das faces da amostra foi usado para monitorar a temperatura da mesma com uma precisão de  $\sim 2^\circ\text{C}$ . A espessura da amostra era da ordem de 3,0 mm e a fonte de excitação foi um laser de Ti:Safira bombeado por um laser de argônio. O sistema de detecção do sinal e aquisição de dados consistia de um espectrômetro de 34 cm com uma resolução operacional de 0,5 nm equipado com um fotodetector de silício acoplado a um amplificador “Lock-in” e a um computador. As amostras possuíam duas das faces polidas. O feixe de bombeamento foi focalizado na amostra por uma objetiva microscópica de 5 cm de comprimento focal para uma cintura de feixe mínima, e o sinal

de fluorescência na região do visível foi coletado de forma perpendicular ao bombeamento para evitar qualquer sinal espúrio.



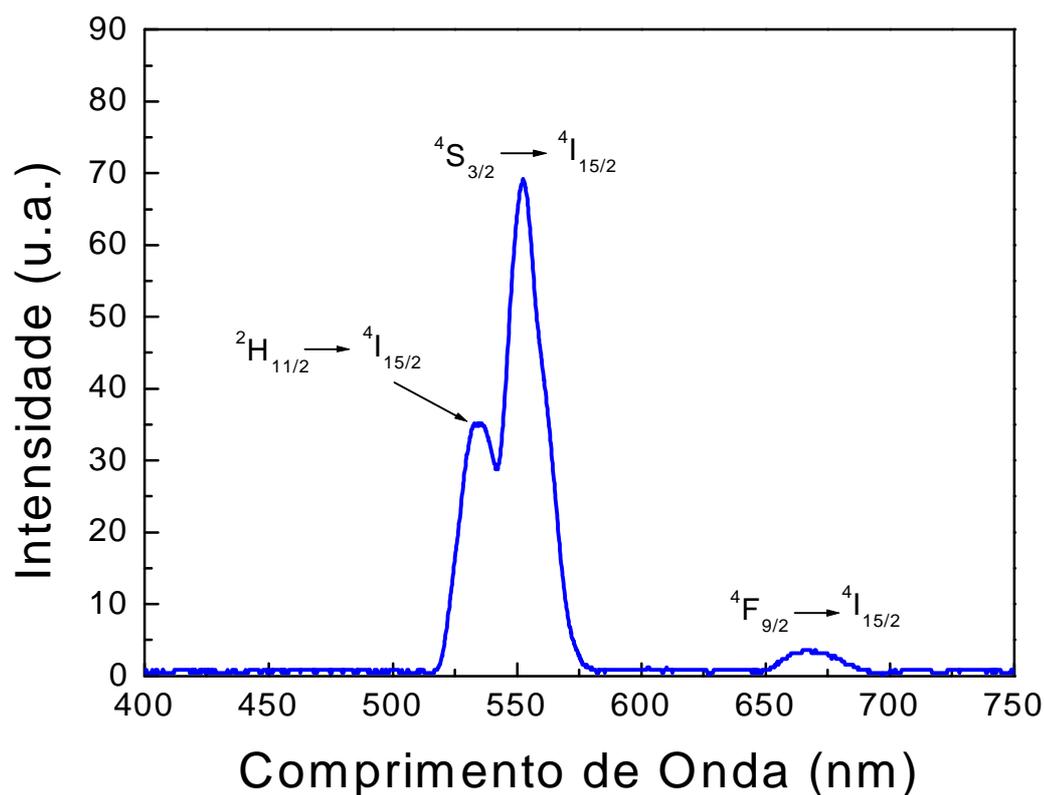
**Figura 3.1** - Aparato experimental mostrando sistema de excitação, sistema de aquecimento e aquisição de dados.

### 3.2- Resultados e discussões

#### 3.2.1. Conversão Ascendente de Freqüência em Vidros Calcogenetos dopados com $\text{Er}^{3+}$ Excitados de forma Sintonizável em torno de 800nm.

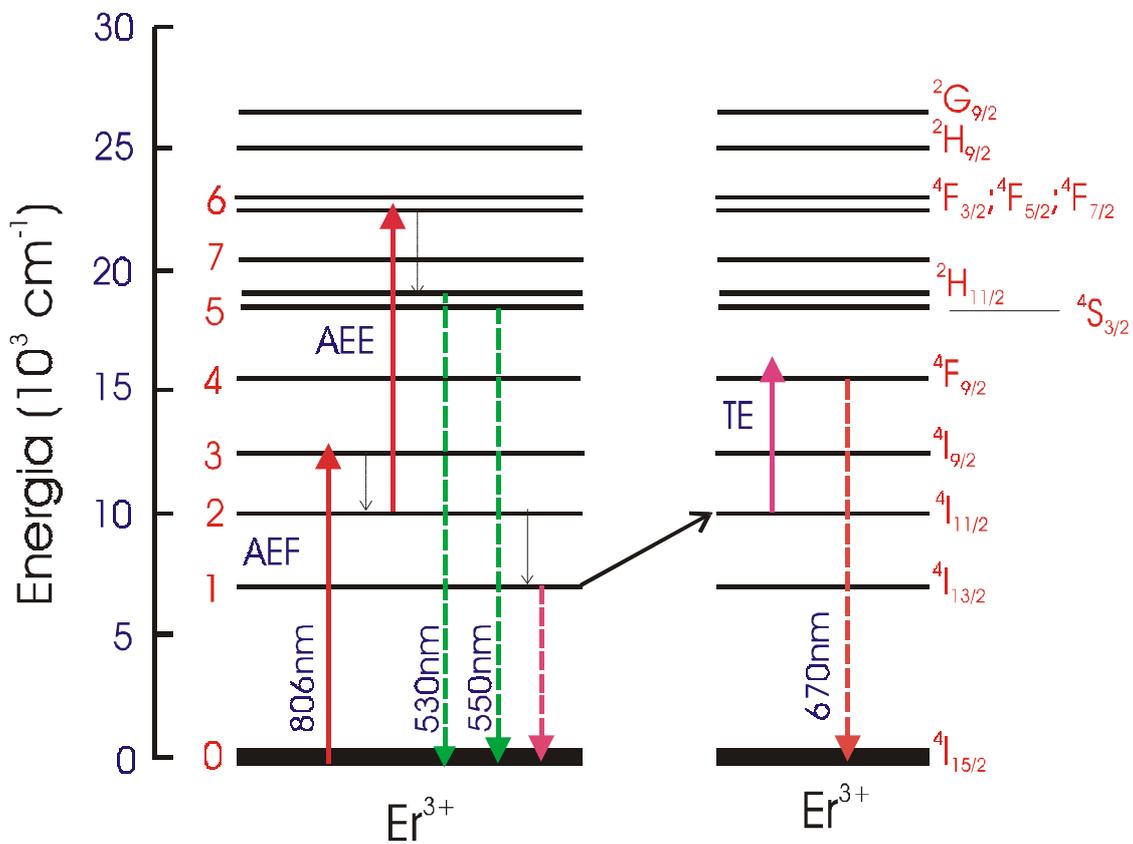
A figura 3.2 mostra um espectro de emissão de conversão ascendente de energia, da amostra vítrea de Ga:La:S:O dopada com  $\text{Er}^{3+}$  na temperatura de 110 °C, excitada em 806 nm. As emissões observadas correspondem a transições dos estados excitados de íons de  $\text{Er}^{3+}$  para o estado fundamental. O espectro da figura 3.2 exhibe três bandas distintas de emissão centradas em 530, 550 e 670 nm. Para todos os valores de

comprimentos de onda e potências de bombeamento usados, a emissão de fluorescência no verde pode ser vista facilmente a olho nu. Esta observação indica um processo de conversão ascendente muito eficiente nesse vidro considerando que, como será discutido mais adiante, o mecanismo de excitação é acompanhado de ambos, absorção de dois fótons e transferência de energia. Isto também reflete a influência da baixa máxima energia de fônon do vidro Ga:La:S:O que inibe diminuição da população dos estados excitados dos níveis emitindo no verde através de relaxação não radiativa assistida por fônons.



**Figura 3.2** - Espectro de fluorescência de conversão ascendente de energia no visível da amostra de vidro Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopada com 4000 ppm/wt de íons de érbio, excitada em 806 nm com 140 mW de potência e a temperatura de 110 °C.

O modelo proposto para excitação e correspondente processos de emissão de fluorescência expostos aqui é mostrado na figura 3.3. Três possíveis mecanismos foram propostos para explicar o fenômeno de CAE em íons terras-raras, nominalmente absorção de estado excitado (AEE), conversão ascendente por transferência de energia (CATE) e processos de conversão ascendente por avalanche de fótons (AF) [6-9]. Para o caso das amostras vítreas de GLSO dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ , foi sugerido que os mecanismos dominantes são AEE ou TE para a emissão no verde, e TE para a emissão no vermelho.



**Figura 3.3** - Diagrama de níveis de energia simplificado para o sistema  $\text{Er}^{3+}$  com excitação na faixa de 787 a 822 nm.

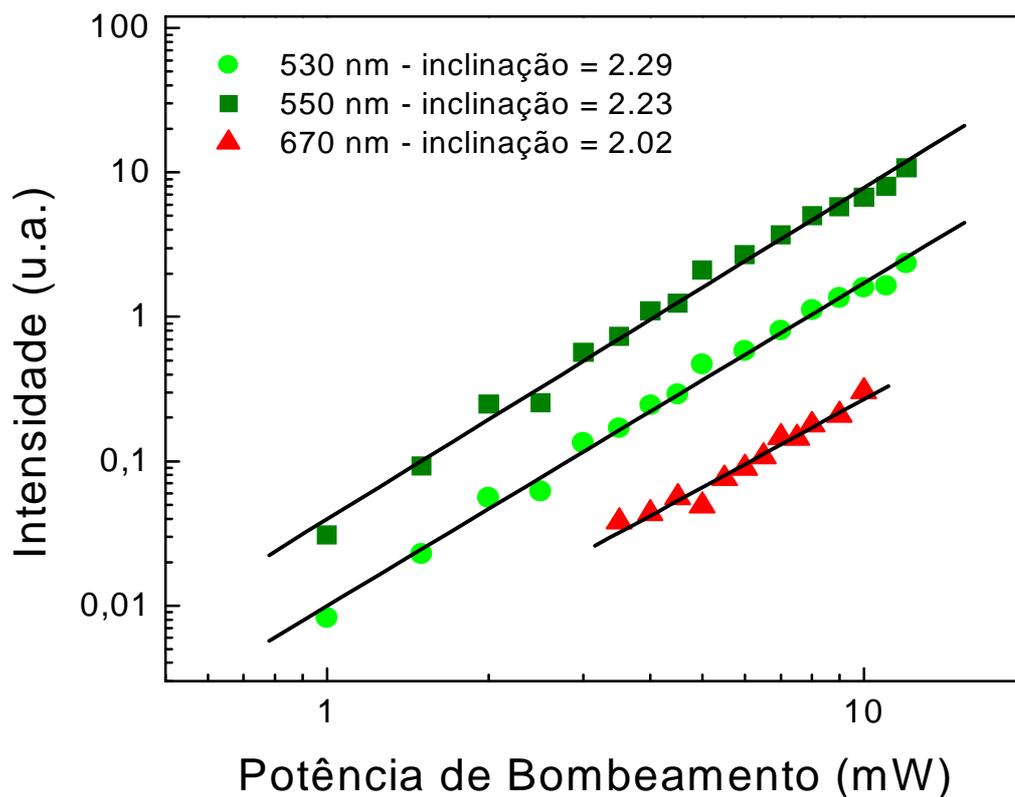
A absorção de estado excitado é um processo de um único íon, portanto ele é independente da concentração de íons na amostra. No intervalo de bombeamento considerado, que foi de 787 a 822 nm, o íon de  $\text{Er}^{3+}$  é excitado inicialmente do estado

$^4I_{15/2}$  para o  $^4I_{9/2}$  através do processo de absorção do estado fundamental (AEF), e então decai para o estado  $^4I_{11/2}$  devido ao processo de relaxação de multifônons. O mesmo íon absorve um segundo fóton e é promovido para os estados  $^4F_{3/2}$  e  $^4F_{5/2}$ . Finalmente o íon decai para o estado  $^2H_{11/2}$  e a transição  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  nos fornece a emissão em 530 nm. Um íon de  $Er^{3+}$  no estado  $^2H_{11/2}$ , pode também decair para o estado  $^4S_{3/2}$  devido ao processo de relaxação de multifônons, e a transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  produz a emissão em 550 nm. O valor em energia estimado entre o estado  $^2H_{11/2}$  e o próximo estado menos energético  $^4S_{3/2}$  é de  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ . Então, a taxa de relaxação de multifônons é muito grande e a intensidade de emissão em 530 nm é reduzida. Por outro lado, a energia entre o nível  $^4S_{3/2}$  e o próximo estado abaixo  $^4F_{9/2}$  é  $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ . A taxa de relaxação de multifônons desse nível  $^4S_{3/2}$  é, então, muito baixa, e o acúmulo de população nesse estado nos dá uma emissão muito forte em 550 nm.

O processo de TE depende da concentração de íons de  $Er^{3+}$  na matriz. Íons de  $Er^{3+}$  são primeiro excitados do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para o estado  $^4I_{9/2}$  através de AEF sob a faixa de bombeamento de 787 a 822nm. Os íons, então, decaem para os estados  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{13/2}$  devido ao processo de relaxação de multifônons (apesar da diferença de energia entre os níveis  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{13/2}$  ser muito maior que a energia de fônon, isto torna-se possível porque o nível  $^4I_{13/2}$  é um nível laser com um tempo de vida longo -  $\sim 7 \text{ ms}$ ), e são promovidos para o estado  $^4F_{9/2}$  por outro íon excitado. Finalmente, a transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  gera 670 nm de emissão, como mostra a figura 3.2.

No processo de CAE, a intensidade da radiação obtida pelo processo de conversão ascendente  $I_{CA}$  cresce proporcionalmente com a n-ésima potência da intensidade de excitação no infravermelho (IV)  $I_{IV}$ , isto é,  $I_{CA} \propto I_{IV}^n$ , onde n é o número de fótons IV absorvidos para cada emitido no visível. Um gráfico do  $\log I_{CA}$  x  $\log I_{IV}$  produz uma linha reta com inclinação n. A figura 3.4 mostra tal gráfico para 530, 550, e

670 nm de emissão numa amostra de vidro calcogeneto Ga:La:S:O dopado com  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação em 806 nm. Valores de 2,29, 2,23 e 2,02 foram obtidos para n correspondendo às emissões em 530, 550, e 670 nm, respectivamente. Os resultados indicam que um processo de dois fótons popula os níveis  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ . Em nosso experimento, foi observado um aumento na intensidade com a concentração de íons de  $\text{Er}^{3+}$  para a emissão em 670 nm ( $I_{\text{verde}}/I_{\text{vermelho}} \approx 32$  para 4000 ppm/wt de concentração e  $I_{\text{verde}}/I_{\text{vermelho}} \approx 25$  para 6000 ppm/wt de concentração). Isto indica que o mecanismo de conversão ascendente para a transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  é realmente transferência de energia.

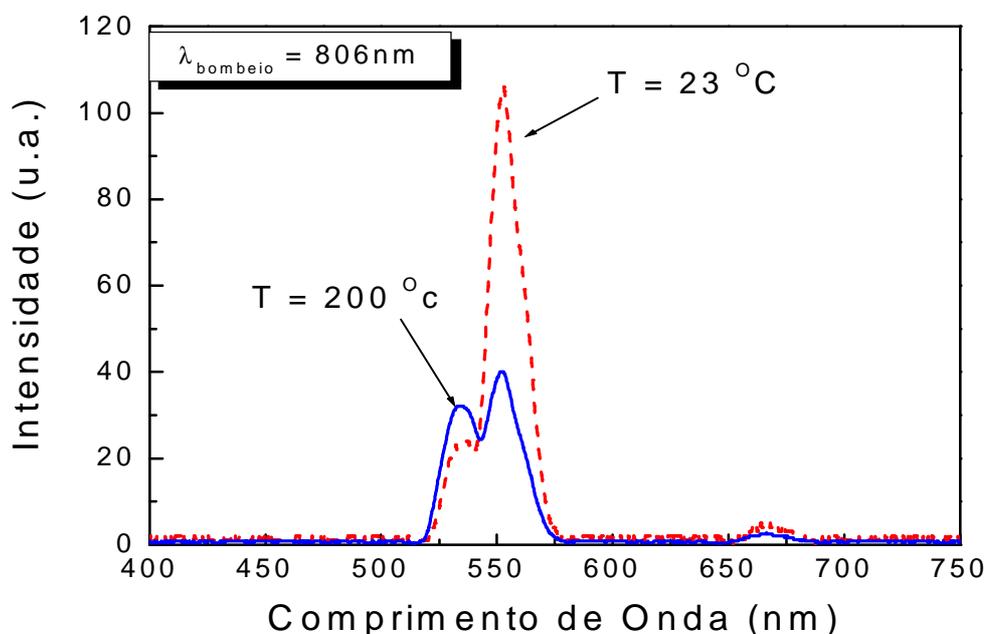


**Figura 3.4** – Gráfico log-log da intensidade da fluorescência emitida em função da potência de excitação em 806 nm, numa amostra vítrea de GLSO dopada com 4000 ppm/wt de  $\text{Er}^{3+}$ .

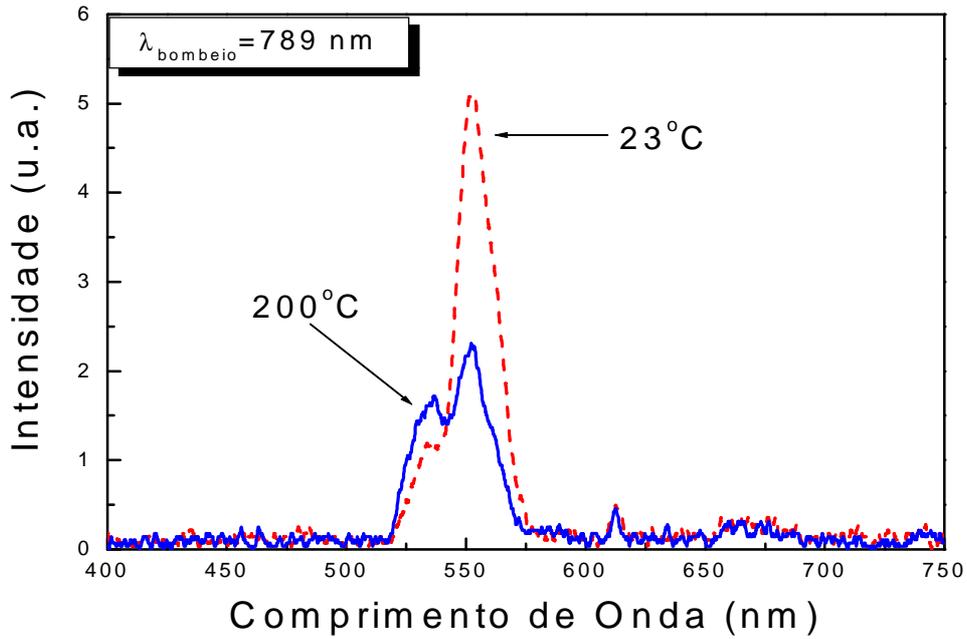
### 3.2.2. Dependência da Intensidade da Fluorescência com a Temperatura.

Estudos de conversão ascendente de energia em amostras vítreas dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  já é de conhecimento da comunidade científica (as emissões de íons de érbio quando excitados em torno de 800 nm). Esse não foi o nosso principal objetivo quando da elaboração desse trabalho, mas sim, os efeitos térmicos sobre a emissão de fluorescência quando a amostra é excitada de forma sintonizável (787 a 822 nm).

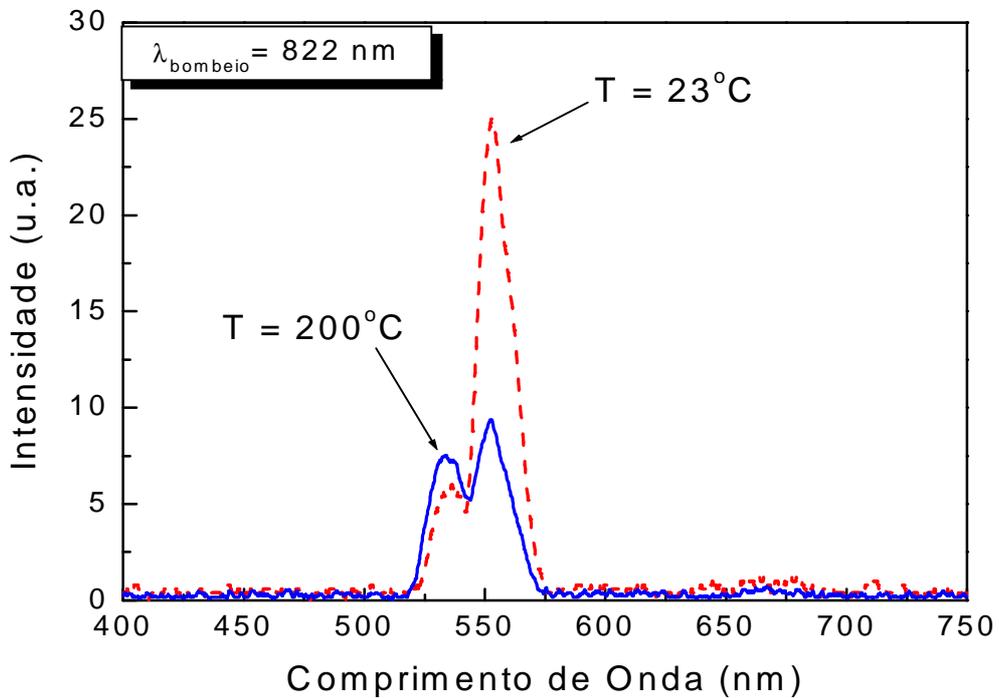
A dependência da emissão de fluorescência obtida por CAE no visível com a temperatura foi examinada e é exibida na figura 3.5, onde temos um espectro de emissão típico da fluorescência em 23°C e 200°C para um comprimento de onda de excitação de 806 nm (ressonância), mantendo fixa a potência de bombeamento. Claramente observamos um decréscimo da eficiência de CAE quando a temperatura da amostra é aumentada. As figuras 3.6 e 3.7 mostram o mesmo comportamento sendo que a excitação foi em 789 nm (Stokes) e 822 nm (anti-Stokes), respectivamente.



**Figura 3.5** - Espectros de CAE em 23°C e 200°C, numa amostra de GLSO dopada com  $\text{Er}^{3+}$  para uma potência de bombeamento fixa de 140 mW em 806 nm de excitação.

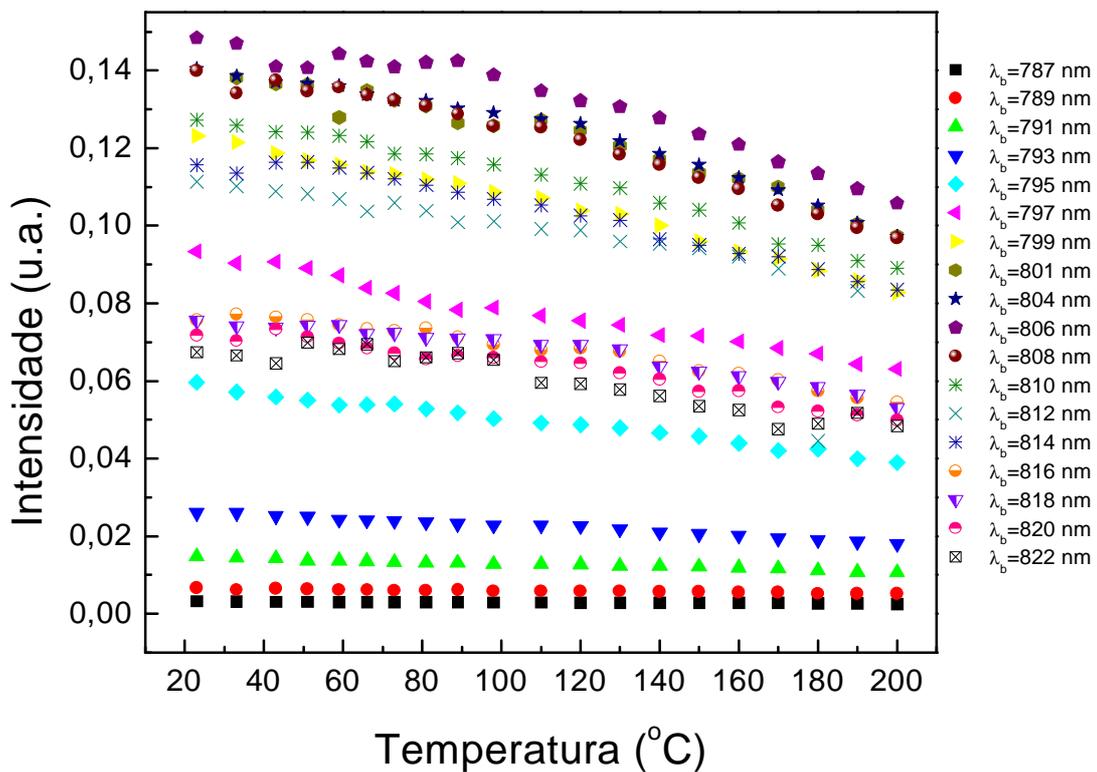


**Figura 3.6** - Espectros de CAE em 23°C e 200°C normalizados a potência usada para excitação em 806 nm, numa amostra de GLSO dopada com Er<sup>3+</sup> sob bombeamento de 789 nm.



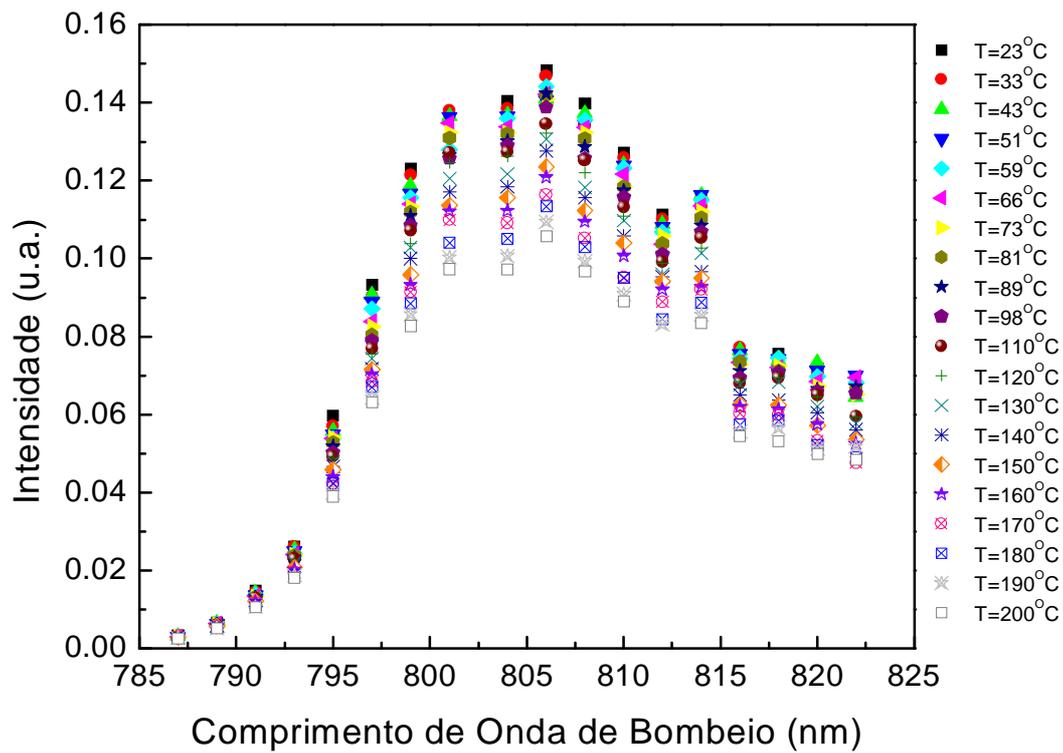
**Figura 3.7** - Espectros de CAE em 23°C e 200°C normalizados a potência usada para excitação em 806 nm, numa amostra de GLSO dopada com Er<sup>3+</sup> sob bombeamento de 822 nm.

Particularmente, nós examinamos a dependência da intensidade de emissão das linhas no verde com a temperatura para diversos comprimentos de onda de excitação, ou seja, fazendo uma varredura no comprimento de onda de bombeamento (variando de 2 em 2 nm ) no intervalo de 787 a 822 nm. Para todos esses comprimentos de onda de excitação, os resultados mostraram apenas decréscimo do sinal quando a temperatura da amostra foi elevada, mas com comportamento distinto para cada um deles como mostra a figura 3.8 (para uma melhor visualização dos comportamentos distintos, veja as figuras 3.11a, b e c).



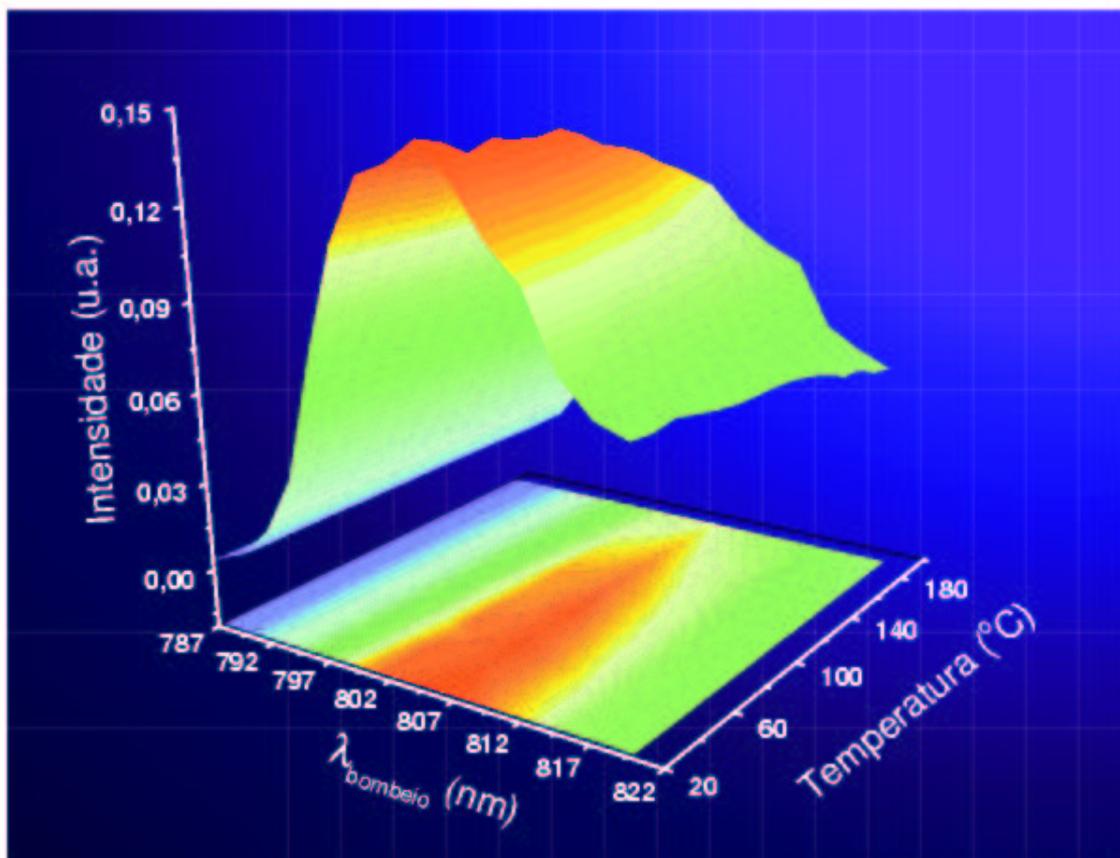
**Figura 3.8** - Área integrada do sinal visível (verde) para vários comprimentos de onda de excitação como função da temperatura da amostra

Na figura 3.9 exibimos o comportamento dessa mesma fluorescência (no verde) como função do comprimento de onda de bombeamento, onde podemos observar que a ressonância está em torno de 806 nm ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ).



**Figura 3.9** - Área integrada no verde como função do comprimento de onda de excitação para cada temperatura da amostra

A figura 3.10 nos fornece os gráficos 3.8 e 3.9 juntos onde podemos observar melhor os comportamentos descritos anteriormente.



**Figura 3.10** – Intensidade de emissão de conversão ascendente no visível como função da temperatura e do comprimento de onda de bombeio.

### 3.2.3 - Resultados Teóricos

O comportamento do sistema com a temperatura pode ser descrito e explicado por equações de taxa convencionais [10] usando como base a numeração dos níveis da figura 3.3. A dependência com a temperatura das emissões em 530 e 550 nm pode ser descrita pelo seguinte conjunto de equações de taxa (veja numeração dos níveis de interesse na figura 3.3):

$$\dot{n}_3 = n_0 \sigma_{03}(T) \Phi - \frac{n_3}{\tau_3} + W_{43}^{NR} n_4 \quad (3.1.a)$$

$$\dot{n}_2 = W_{32}^{NR} n_3 - \sigma_{26} \Phi n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (3.1.b)$$

$$\dot{n}_5 = n_6 W_{65}^{NR} - \frac{n_5}{\tau_5} \quad (3.1.c)$$

$$\dot{n}_6 = n_2 \sigma_{26} \Phi - \frac{n_6}{\tau_6}, \quad (3.1.d)$$

onde, como já definidos no capítulo anterior,  $W_{ij}^{NR}$  é a probabilidade de transição não radiativa,  $\tau_i$  é o tempo de vida do nível  $i$ ,  $\Phi$  é o fluxo de potência,  $n_5$  é a população total dos níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  (termicamente acoplados) e  $\sigma_{ij}(T)$  representa a seção de choque de absorção dependente da temperatura entre os níveis  $i$  e  $j$ , devido ao processo de excitação assistido por fônons e é dada pela Eq.-3.2.a para o caso anti-Stokes, e a Eq.-3.2.b para o caso Stokes. Nas Eqs.-3.2.a e 3.2.b,  $\sigma_{ij}^0$  é a seção de choque de absorção na ressonância,  $\hbar\omega_{f\acute{o}non}$  é a energia de fônon,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. O expoente  $p$  nessas equações está associado ao número de fônons envolvidos no processo de excitação.

$$\sigma_{ij}(T) = \sigma_{ij}^0 [\exp(\hbar\omega_{f\acute{o}non} / k_B T) - 1]^{-p} \quad (3.2.a)$$

$$\sigma_{ij}(T) = \sigma_{ij}^0 [1 - \exp(-\hbar\omega_{f\acute{o}non} / k_B T)]^{-p} \quad (3.2.b)$$

Este modelo de equações já foi amplamente aplicado para outros sistemas, principalmente para sistemas sensibilizados com  $Yb^{3+}$  e dopados com  $Er^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  excitados em  $1,064 \mu m$  [11-13]<sup>1</sup>. Para tal comprimento de onda de bombeamento

---

<sup>1</sup> Como mostramos no capítulo anterior para o caso de uma fibra codopada com  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  [11]

(1,064  $\mu\text{m}$  ou de  $\sim 1,0$  para 1,1  $\mu\text{m}$ ) a excitação do sensibilizador  $\text{Yb}^{3+}$  é realizada por um processo de absorção assistido por multifônons anti-Stokes [14] e como resultado, o processo de conversão ascendente por transferência de energia dos níveis emissores das terras raras é fortemente dependente da população de fônons na matriz hospedeira e da alta seção de choque de absorção do sensibilizador. Nas referências 11, 12, e 13, utilizando esta mesma técnica, foi obtido grande aumento na eficiência de conversão do infravermelho para o visível em hospedeiros sensibilizados com  $\text{Yb}^{3+}$  excitados em 1,064  $\mu\text{m}$ , aquecendo o material.

A solução em estado estacionário para o conjunto de Eqs. (3.1a-d), permite-nos obter as populações dos níveis emissores termicamente acoplados  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ , como sendo (a resolução do conjunto de Eqs.-3.1a-d para obter a Eq-3.3 é exibida no apêndice B):

$$n_5 = \frac{\tau_3 \tau_5 \sigma_{03} \sigma_{26} n_0 W_{32}^{NR} \Phi^2}{\Phi \sigma_{26} + \frac{1}{\tau_2}} \quad (3.3)$$

Para obter a Eq-3.3 e fazermos nossa simulação, fizemos a seguinte consideração: como  $\Delta E_{43}$  é muito grande em comparação com a energia de fônon, desprezamos  $W_{43}^{NR}$  na Eq-3.1.a, pois a quantidade mínima de fônons participando neste processo é grande (no mínimo sete fônons para nossa amostra que possui energia de fônon máxima de 425  $\text{cm}^{-1}$ ).

Para fazermos nossa simulação, assumimos que para moderadas intensidades de bombeamento o estado fundamental não é despovoado (isto significa que  $n_0 \cong N_E$ , onde  $N_E$  é a concentração de íons de  $\text{Er}^{3+}$ ); desprezamos o termo  $\phi \sigma_{26}$  no denominador da Eq.-(3.3) porque foi observado que todas as linhas de emissão no visível exibiam uma lei de potência aproximadamente quadrática (inclinação  $\approx 2$ ) com a intensidade de

bombeamento, além de que este termo é muito menor que  $\tau_2^{-1}$ , também assumimos que os estados excitados  $^4F_{3/2}$  e  $^4F_{5/2}$  decaem simplesmente não radiativamente para os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ . Nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7 observamos a competição entre os dois níveis termicamente acoplados  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ . Usamos também, para nossa amostra, os tempos de vida experimentais  $\tau_2 \cong 1,23$  ms,  $\tau_3 \cong 0,59$  ms e as taxas de transições não radiativas  $W_2^{NR}(300K) = 159s^{-1}$ ,  $W_3^{NR}(300K) = 862s^{-1}$  para os níveis  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{9/2}$ , respectivamente, em temperatura ambiente [15, 16].

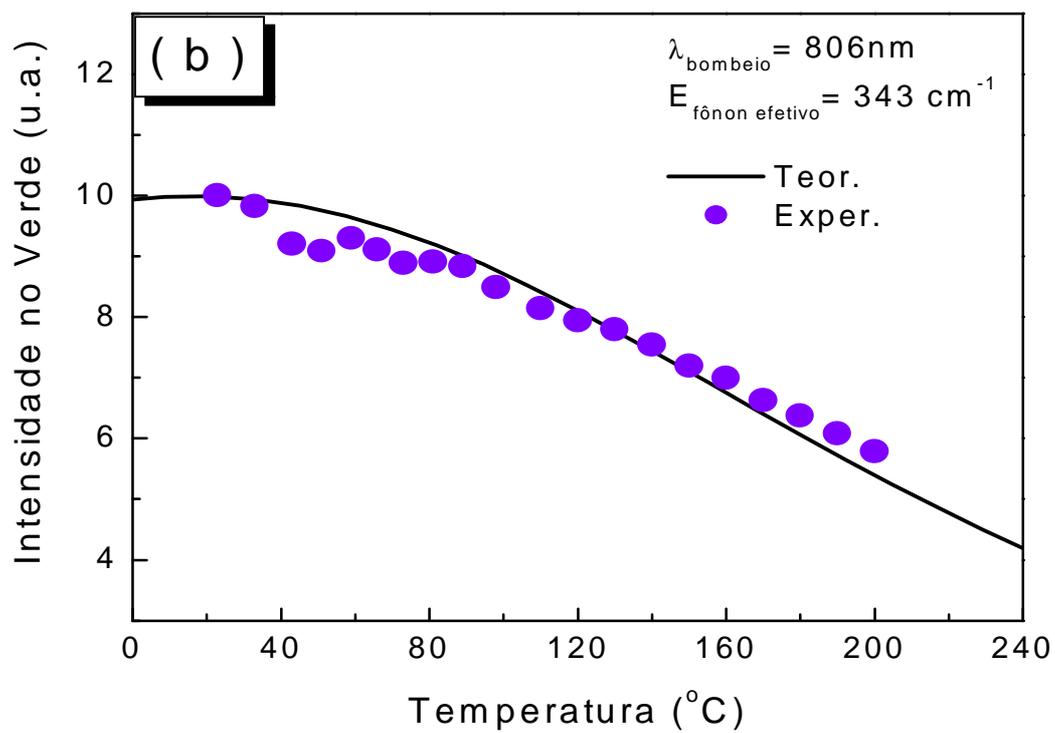
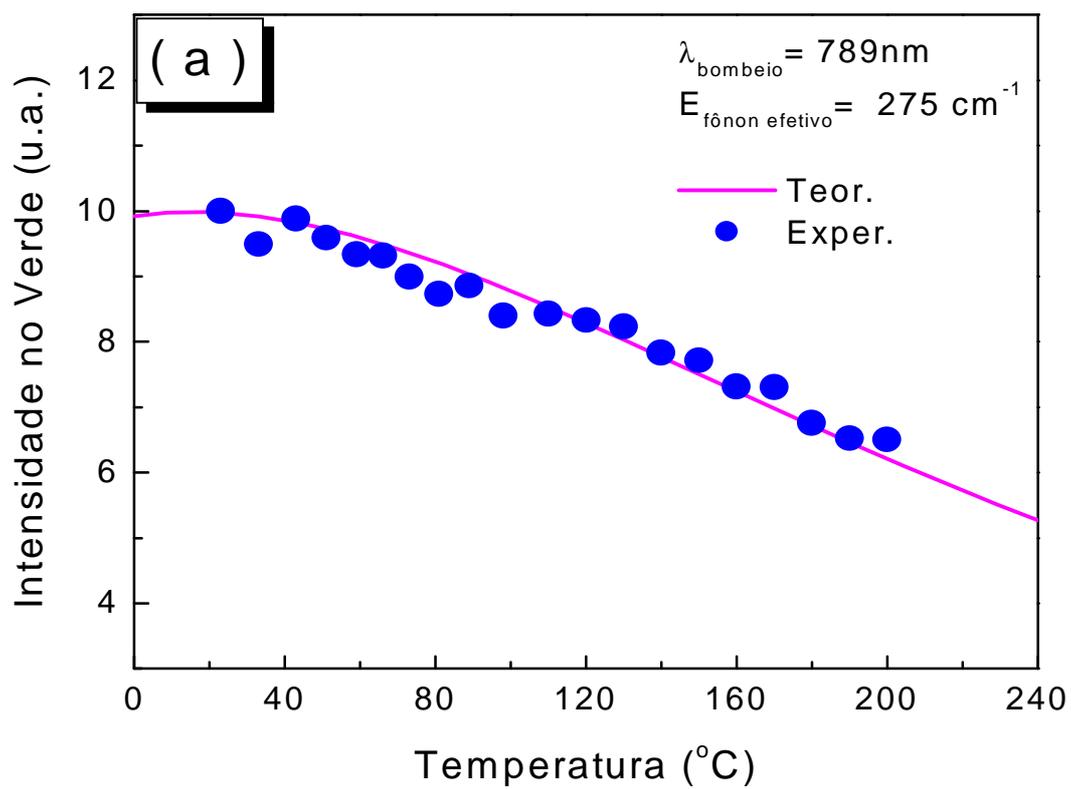
Finalmente, com as devidas substituições, as intensidades de emissão no visível (neste caso, no verde) são obtidas através da equação 2.6. Baseado nesses cálculos, usamos os tempos de vida dependentes da temperatura (Eq.-1.7) que estão relacionados com as probabilidades de transição não radiativa  $W^{NR}(T)$ .

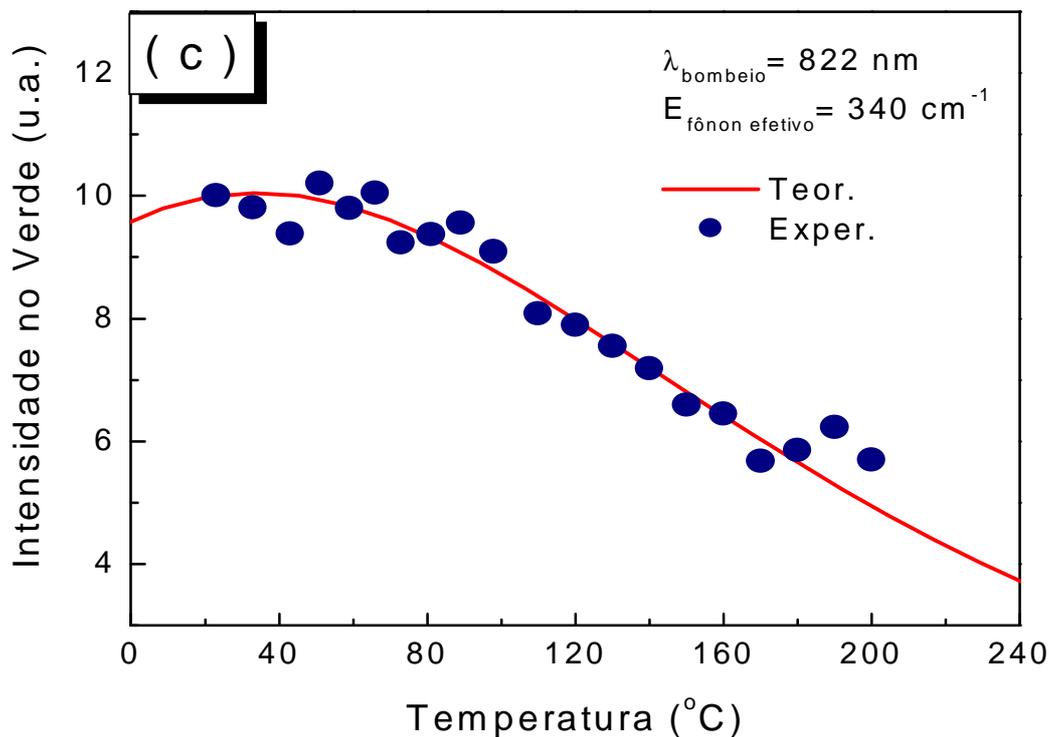
A taxa de relaxação de multifônons na temperatura T é influenciada pela distribuição de Planck dos modos de vibração. Entre os níveis i e j ela é dada pela Eq. 3.4.a, envolvendo a excitação de multifônons anti-Stokes e pela Eq. 3.4.b para excitação de multifônons Stokes [14, 17].

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(0) \left[ 1 - \exp\left(-\hbar\omega_{f\acute{o}non} / k_B T\right) \right]^{-P}, \quad (3.4.a)$$

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(0) \left[ \exp\left(\hbar\omega_{f\acute{o}non} / k_B T\right) - 1 \right]^{-P} \quad (3.4.b)$$

Usando todos os dados descritos anteriormente, obtivemos a dependência da intensidade de emissão no verde com a temperatura para bombeamento em 789, 806 e 822 nm, e os resultados são ilustrados pelas linhas sólidas nas figuras 3.11.a, b e c.





**Figura 3.11.a, b e c** - Intensidade de emissão de CA no visível como função da temperatura para uma potência de excitação fixa. As linhas sólidas representam as curvas teóricas, ajustadas para os dados experimentais (símbolos) por meio da energia de fônon.

De fato, o modelo teórico descreve bem nossas observações experimentais. E realmente, para todos os comprimentos de onda de excitação utilizados, os resultados experimentais assim como os teóricos, têm mostrado decréscimo na intensidade de conversão ascendente de frequência.

Este comportamento com a temperatura, foi atribuído ao fato que a diferença de energia anti-Stokes e Stokes com a ressonante é menor que a energia de fônon máxima, ou seja, estávamos bem próximo da ressonância com pouca participação dos fônons. Dessa forma, as seções de choque de absorção, que são funções crescentes com a

temperatura, contribuíram muito pouco. Portanto, nossos resultados foram atribuídos, principalmente, ao aumento das taxas de decaimento não radiativo com a temperatura que inibem as emissões radiativas (isto devido ao fato que os tempos de vida dos níveis envolvidos no processo -  ${}^4I_{11/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$  – decrescem com o aumento da temperatura), diminuindo a absorção de estado excitado (veja por exemplo a Eq.-3.3 onde temos a população dos níveis emissores proporcional a esses tempos de vida e as seções de choque de absorção). O ajuste teórico dos dados mostrados nas figuras 3.5.a, b e c também permite-nos obter as energias dos modos de fônons participando no processo, os quais foram os únicos parâmetros ajustáveis na simulação. Os valores dos modos de fônons encontrados foram 275, 343 e 340  $\text{cm}^{-1}$  para as respectivas excitações de 789, 806 e 822 nm. Este resultado é para ser comparado com o valor de 425  $\text{cm}^{-1}$  da energia de fônon máxima associada com os vidros calcogenetos  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  [5, 18]. A discrepância no valor da energia de fônon obtida em nossas medidas com relação ao valor máximo de 425  $\text{cm}^{-1}$ , é devido ao fato que nos processos de excitação fora da ressonância, devemos considerar um “modo de fônon efetivo”, que possui energia mais baixa que a energia de corte (máxima), como já explicado no capítulo 2. Em temperaturas altas, a distribuição da população de fônons participando no processo de excitação está centrada em torno dessa baixa energia do modo de fônon efetivo, como demonstrado ambos experimental e teoricamente por Auzel e Chen para vidros ZBLAN e silicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  [4]. Por outro lado, as maiores frequências de fônons dos hospedeiros são quem minimizam a ordem de multifônons no processo de emissão sem radiação [19].

### 3.3. Conclusões

Observamos experimentalmente, intensa emissão no verde na região de 520-560 nm (facilmente vista a olho nu para potências de bombeamento tão baixas quanto 0,5 mW) e uma fraca emissão no vermelho em torno de 670 nm, ao excitarmos uma amostra de vidro calcogeneto  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  dopada com  $\text{Er}^{3+}$  com uma radiação cw na região de 787 a 822 nm. Para nossa faixa de comprimentos de onda de bombeamento, os níveis emissores  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ , responsáveis pelos sinais de emissão de fluorescência de conversão ascendente em 530, 550 e 670 nm, respectivamente, foram populados pelos processos de absorção de dois fótons e transferência de energia. Neste intervalo de comprimento de onda de excitação, o sinal de emissão no vermelho apresenta uma intensidade muito menor que a do verde, devido a baixa energia de fônon associada com os vidros calcogenetos, que evita decaimentos não radiativos para “gaps” de energia de alguns fônons de hospedeiros.

O principal estudo realizado neste capítulo foi o comportamento do sinal de CAE no visível com o aquecimento da amostra, onde observamos decréscimo na emissão de conversão ascendente induzido termicamente em vidros calcogenetos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  quando excitados no intervalo de 787 a 822 nm, ambos teórica e experimentalmente. O decréscimo na intensidade de fluorescência foi obtido aquecendo a amostra de 23 a 200°C. Esse decréscimo da emissão de conversão ascendente induzido pela temperatura foi atribuído, principalmente, a dependência decrescente com a temperatura dos tempos de vida não radiativos dos níveis, principalmente  $^4\text{I}_{11/2}$  e  $^4\text{I}_{9/2}$ , fazendo com que a absorção de estado excitado seja diminuída. Nosso modelo baseado em equações de taxa convencional, considerando as seções de choque de absorção como funções da população de fônons na matriz hospedeira, mostrou bom acordo com o

resultados experimentais. Também, observamos que o comportamento decrescente da intensidade com a temperatura, é diferente para cada comprimento de onda de excitação, o que indica alguma participação das seções de choque de absorção [20].

### 3.4- Referências

1. A. Kiel, in Third International Conference on Quantum Electronics, Vol. 1 (p. Grivet and N. Bloembergen, eds.), Columbia University Press, New York, pp. 765-772 (1964, 1963).
2. L. A. Riseberg, and H. W. Moos, Phys. Rev. **174**, 729-438 (1968).
3. T. Miyakawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. **B 1**, 2961 (1970).
4. F. Auzel and Y. H. Chen, J. Lumin. **66&67**, 224 (1996)
5. P. N. Kumta and S. B. Risbud, J. Mater. Sci., **27**, pp. 1135-1158 (1994).
6. S. Q. Man, E. Y. Pun, and P. S. Chung, Appl. Phys. Lett., **77** 483 (2000).
7. M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, and K. Kadono, Appl. Phys. Lett. **65**, 1874 (1994).
8. M. Takahashi, M. Shojiya, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, and N. Peyghambarian, J. Appl. Phys. **81**, 2940 (1997).
9. M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue, and A. Makishima, J. Appl. Phys. **85**, 29 (1999).
10. J.C. Wright, Top. Appl. Phys., **15** 239 (1976).
11. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, Appl. Phys. **B 70**, 185 (2000).
12. A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, Cid B. de Araújo, and Y. Messaddeq, J. of Appl. Phys. **87**, 4274 (2000).
13. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, and J. A. Medeiros Neto, Appl. Phys. Lett. **74**, 3607 (1999).
14. F. Auzel, Phys Rev. B **13**, 2809 (1976).

15. C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, and D. N. Payne, *J. of Non-Cryst. Solids* **208**, 56 (1996).
16. H. Higuchi, M. Takahashi, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, N. Peyghambarian, and N. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **83**, 19 (1998).
17. M. J. weber, *Phys. Rev. B* **8**, 54 (1973).
18. D. W. Hewak, R. S. Deol, J. Wang, G. Wylangowski, J. A. Medeiros Neto, B. N. Samson, R. I. Laming, W. S. Brocklesby, D. N. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinack, and M. D. Baro, *Elect. Lett.* **29**, 237 (1993).
19. E. Okamoto, H. Masui, K. Muto, and K. Awazu, *J. Appl. Phys.* **43**, 2122 (1972).
20. C. J. da Silva, and M. T. de Araujo, "Thermal Effect on Upconversion Fluorescence Emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped Chalcogenide Glasses under anti-Stokes, Stokes and Resonant Excitation", submetido para publicação na *Optical Materials*.

## Capítulo 4

# Conclusões Finais e Perspectivas

Relatamos o estudo de efeitos térmicos sobre a emissão de fluorescência de conversão ascendente de energia (CAE) do infravermelho para o visível e sobre ação laser (1540 nm), numa fibra óptica de sílica codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , excitada com uma radiação contínua em 1064 nm (anti-Stokes), e em amostra vítrea volumétrica dopada com  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}^{3+}$ ), excitada de forma sintonizável no intervalo de 787 a 822 nm (anti-Stokes, Ressonante e Stokes). Com a fibra óptica de sílica codopada com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , os resultados revelaram três bandas de fluorescência intensas centradas em torno de 530, 550 e 670 nm, e aquecendo-a de 17 °C até 180 °C, obtivemos um aumento na fluorescência total de oito vezes. Tal comportamento com a temperatura foi

explorado teoricamente e foi atribuído, como principal responsável, uma seção de choque de absorção efetiva do doador  $\text{Yb}^{3+}$  dependente da temperatura na excitação anti-Stokes. O nosso modelo utilizando equações de taxa e considerando a seção de choque de absorção do doador como sendo função do número de ocupação de fônons na matriz vítrea, dado pela estatística de fônons, mostrou concordar muito bem com os resultados experimentais [1].

Esses resultados sugerem que tal técnica com a temperatura (aquecimento de materiais sensibilizados com itérbio trivalente, sob excitação anti-Stokes em torno de 1,0 a 1,1  $\mu\text{m}$ ), pode ser utilizada para aumentar o ganho de amplificadores ópticos a base de fibras e amostras volumétricas (bulk) [2], serve também para aumentar a eficiência de dispositivos a base de sensores ópticos de temperatura baseados no princípio de emissão de luz por CAE em vidros e fibras [3,4] e melhorar a eficiência dos lasers de fibra [5]. Esta última aplicação foi explorada nesta dissertação, onde obtivemos um aumento de quatro vezes na potência de saída e uma redução também de quatro vezes na potência de limiar quando a fibra foi aquecida de 30 °C até 150 °C e de 36 °C a 130 °C, respectivamente. Geralmente o que se observa é diminuição da eficiência dos processos em interesse quando se aquece o meio ativo. Aqui demonstramos exatamente o contrário, além do que, não detectamos nenhuma mudança no espectro de emissão de comprimento de onda laser com uma resolução de 0,5 nm, quando aumentamos a temperatura da amostra.

Com a amostra vítrea volumétrica de GLSO dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , observamos experimentalmente bandas de fluorescências no verde e vermelho (530, 550 e 670 nm) quando excitadas no intervalo de 787 a 822 nm de bombeamento. As emissões no verde foram indicadas como sendo originárias das transições  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente. Já a linha no vermelho vem da transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , que tem

intensidade muito menor que as no verde, devido a pequena energia máxima de fônon ( $425 \text{ cm}^{-1}$ ) do material utilizado, que inibe decaimentos não radiativos. Um estudo do comportamento das linhas no verde com a temperatura, mostrou apenas decréscimo na emissão quando a temperatura da amostra variou de 23 até 200 °C. Esse comportamento com a temperatura foi atribuído, especialmente, a dependência com a temperatura dos tempos de vida não radiativos dos níveis  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{9/2}$ , que são os principais na absorção de estado excitado para a emissão no verde. Como esses tempos de vida não radiativos diminuem elevando a temperatura, teremos uma diminuição na absorção de estado excitado e portanto, uma diminuição na intensidade das linhas emitidas no verde. O nosso modelo de equações de taxa, como na amostra anterior (fibra), mostrou bom acordo com os resultados experimentais. Também foi observado que para cada comprimento de onda de excitação utilizado (sintonização de 787 a 822 nm, com variação de 2 em 2 nm), o comportamento decrescente da intensidade com a temperatura era diferente, indicando participação das seções de choque de absorção [6].

Concluimos portanto, que os resultados obtidos nas amostras estudadas são importantes do ponto de vista de caracterização de materiais para futuras aplicações em dispositivos ópticos. E para trabalhos futuros, seria interessante examinar o comportamento do sinal de CAE esfriando o material, quando este é excitado na região Stokes (com no mínimo dois fônons da ressonância).

## Referências

1. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Appl. Phys. B* **70**, 185 (2000); ICL'99 – Osaka, Japan, paper B01-5 (1999).
2. S. F. Felix, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. B. Sombra, A. S. Gouveia-Neto, *Journ. Of Lumin.* **87-89**, 1020 (2000).
3. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 578 (1998).
4. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *IEEE J. of Quantum Electron.* **35**, 395 (1999).
5. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Opt. Lett.* **24**, 1287 (1999); CLEO'99 – Baltimore, Maryland, paper CWE3 (1999).
6. C. J. da Silva, and M. T. de Araujo, “Thermal Effect on Upconversion Fluorescence Emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped Chalcogenide Glasses under anti-Stokes, Stokes and Resonant Excitation”, submetido para publicação na *Optical Materials*.

## Apêndices

### Apêndice A

Solução do conjunto de equações de taxa 2.1a-e:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_f \sigma_{fe}(T) \Phi + n_2 C_{2d} n_f - n_e C_{d2} n_o - n_e C_{d6} n_2 + n_6 C_{6d} n_f - \frac{n_e}{\tau_d} \quad (2.1.a)$$

$$\frac{dn_6}{dt} = n_e C_{d6} n_2 - n_6 C_{6d} n_f - \frac{n_6}{\tau_6} \quad (2.1.b)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = n_6 W_{64}^{NR} - \frac{n_4}{\tau_4} \quad (2.1.c)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_4 W_{43}^{NR} - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (2.1.d)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_e C_{d2} n_o - n_2 C_{2d} n_f - n_e C_{d6} n_2 + n_6 C_{6d} n_f - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (2.1.e)$$

Ao escrevermos essas equações já fizemos várias considerações, como: termos de emissões estimuladas têm sido desprezados; transições do nível 3 para o 2 não são consideradas para eliminar realimentações (reciclagens do sistema); e relaxação do nível 6 é assumida para ocorrer somente para os níveis 5 e 4 ( $\tau_6 \cdot W_{64}^{NR} \approx 1$ ).

Antes de resolvermos estas equações para solução em estado estacionário, vamos fazer mais algumas simplificações:

- i) Como a concentração de íons de itérbio é muito maior que a de érbio, vamos desprezar os termos de transferência reversa do nível 6 do aceitador ( $n_6 C_{6d} n_f$ ); e
- ii) Como a transferência de energia do doador para o nível 2 do aceitador ( $n_e C_{d2} n_o$ ) é muito mais eficiente que para o nível 6 do aceitador ( $n_e C_{d6} n_2$ ), iremos desprezar esse termo ( $n_e C_{d6} n_2$ ) nas equações 2.1a e 2.1e.

Assim, para soluções em estado estacionário ( $\frac{dn_i}{dt} = 0$ ) do conjunto de equações

2.1a-e, temos:

$$n_f \sigma_{fe}(T) \Phi + n_2 C_{2d} n_f = n_e \left( C_{d2} n_o + \frac{1}{\tau_d} \right) \quad (\text{A-1})$$

$$n_6 = \tau_6 n_e C_{d6} n_2 \quad (\text{A-2})$$

$$n_4 = \tau_4 n_6 W_{64}^{NR} \quad (\text{A-3})$$

$$n_3 = \tau_3 n_4 W_{43}^{NR} \quad (\text{A-4})$$

$$n_e = \frac{n_2}{C_{d2} n_o} \left( C_{2d} n_f + \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (\text{A-5})$$

Colocando a equação A-5 na A-1 obtemos

$$n_2 = \frac{n_f \sigma_{fe}(T) \Phi}{\frac{I}{C_{d2} n_o} \left( C_{2d} n_f + \frac{I}{\tau_2} \right) \left( C_{d2} n_o + \frac{I}{\tau_d} \right) - C_{2d} n_f} \quad (\text{A-6})$$

Pegando as equações A-5 e A-6 e substituindo na A-2 teremos

$$n_6 = \frac{\tau_6 \cdot C_{d6} \left( n_f C_{2d} + \frac{I}{\tau_2} \right) n_f^2 \cdot \sigma_{fe}^2 \Phi^2}{C_{d2} n_o \left[ \frac{1}{C_{d2} n_o} \left( C_{2d} n_f + \frac{I}{\tau_2} \right) \left( C_{d2} n_o + \frac{I}{\tau_d} \right) - C_{2d} n_f \right]^2} \quad (\text{A-7})$$

Agora, colocando A-7 em A-3 encontraremos a população dos níveis termicamente acoplados, que é

$$n_4 = \frac{\tau_4 \tau_6 \cdot W_{64}^{NR} C_{d6} \left( n_f C_{2d} + \frac{I}{\tau_2} \right) n_f^2 \cdot \sigma_{fe}^2 \Phi^2}{C_{d2} n_o \left[ \frac{1}{C_{d2} n_o} \left( C_{2d} n_f + \frac{I}{\tau_2} \right) \left( C_{d2} n_o + \frac{I}{\tau_d} \right) - C_{2d} n_f \right]^2} \quad (\text{A-8})$$

Assumindo que as transferências de energias direta e reversa entre o aceitador e doador não afetam significativamente os tempos de vida dos íons excitados, ou seja,

i)  $\frac{I}{\tau_d} \gg C_{d2} n_o \Rightarrow$  a taxa de transferência do doador para o aceitador é pequena em

relação ao inverso do tempo de vida do nível do doador;

ii)  $\frac{I}{\tau_2} \gg C_{2d} n_f \Rightarrow$  a taxa de transferência do aceitador para o doador é pequena

em relação ao inverso do tempo de vida do nível 2 do aceitador; e

que para intensidades de bombeamento moderadas os estados fundamentais do par de íons  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  não são depopulados totalmente, ou seja,  $n_f \approx N_d$  e  $n_o \approx N_A$  ( $N_d$  e  $N_A$  sendo as concentrações totais de doadores e aceitadores, respectivamente). Lembrando ainda da aproximação feito logo acima  $\tau_6 \cdot W_{64}^{NR} \approx 1$ , podemos escrever agora, a equação A-8 do seguinte modo:

$$n_4 = \tau_2 \tau_4 \sigma_{fe}^2(T) N_A N_d^2 C_{d6} C_{d2} \Phi^2 \tau_d^2 \quad (\text{A-9})$$

que é a equação 2.3b utilizada para fazermos a simulação.

### DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES 2.5.a e 2.5.b:

Lembrando que  $n_4$  é a população total dos dois níveis termicamente acoplados  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  temos,

$$n_5^{ef} + n_4^{ef} = n_4 \quad \text{A-10}$$

onde  $n_5^{ef}$  e  $n_4^{ef}$  são as populações efetivas dos níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , respectivamente.

Uma outra relação entre as populações efetivas desses níveis é a seguinte

$$\frac{n_5^{ef}}{n_4^{ef}} = \frac{g_5}{g_4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}} \quad \text{A-11}$$

onde  $g_5$  e  $g_4$  são as degenerescências dos dois níveis.

Assim, resolvendo A-10 para  $n_5^{ef}$  e substituindo em A-11 teremos,

$$\frac{n_4 - n_4^{ef}}{n_4^{ef}} = \frac{g_5}{g_4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}$$

que ajustando obtemos

$$n_4^{ef} = n_4 \frac{1}{1 + \frac{g_5}{g_4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}} \quad \text{A-12}$$

Agora, resolvendo A-10 para  $n_4^{ef}$  e substituindo em A-11, teremos

$$\frac{n_5^{ef}}{n_4 - n_5^{ef}} = \frac{g_5}{g_4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}$$

que arrumando encontraremos

$$n_5^{ef} = n_4 \frac{\frac{g_5}{g_4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}}{1 + \frac{g_5}{g_4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}} \quad \text{A-13}$$

Como as degenerescências dos níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  são  $g_5 = 12$  e  $g_4 = 4$ , respectivamente, as equações A-12 e A-13 ficam do seguinte modo:

$$n_4^{ef} = n_4 \frac{1}{1 + 3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}}$$

$$n_5^{ef} = n_4 \frac{3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}}{1 + 3 \cdot e^{-\frac{\Delta E_{54}}{\kappa_B T}}}$$

que são as equações 2.5.a e 2.5.b.

## Apêndice B

Solução do conjunto de equações de taxa 3.3a –d

$$\dot{n}_3 = n_0 \sigma_{03}(T) \Phi - \frac{n_3}{\tau_3} + W_{43}^{NR} n_4 \quad (3.1.a)$$

$$\dot{n}_2 = W_{32}^{NR} n_3 - \sigma_{26} \Phi n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (3.1.b)$$

$$\dot{n}_5 = n_6 W_{65}^{NR} - \frac{n_5}{\tau_5} \quad (3.1.c)$$

$$\dot{n}_6 = n_2 \sigma_{26} \Phi - \frac{n_6}{\tau_6}, \quad (3.1.d)$$

Para solução em estado estacionário vamos fazer a seguinte consideração: vamos desprezar  $W_{43}^{NR}$  (decaimento não radiativo do nível 4 ( ${}^4F_{9/2}$ ) para o nível 3 ( ${}^4I_{9/2}$ )) na equação 3.1.a, uma vez que são necessários no mínimo sete fônons

ópticos dessa matriz (que possui energia de fônon máxima de  $425 \text{ cm}^{-1}$ ) para essa diferença de energia ( $\Delta E \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$ ).

Após essa consideração, a solução em estado estacionário é:

$$n_3 = \tau_3 n_0 \sigma_{03}(T) \Phi \quad (\text{B-1})$$

$$n_2 = \frac{W_{32}^{NR} n_3}{\sigma_{26} \Phi + \frac{1}{\tau_2}} \quad (\text{B-2})$$

$$n_5 = \tau_5 n_6 W_{65}^{NR} \quad (\text{B-3})$$

$$n_6 = \tau_6 \sigma_{26} \Phi n_2, \quad (\text{B-4})$$

Substituindo a equação B-1 na B-2 teremos

$$n_2 = \frac{W_{32}^{NR} \tau_3 n_0 \sigma_{03}(T) \Phi}{\sigma_{26} \Phi + \frac{1}{\tau_2}} \quad (\text{B-5})$$

Colocando essa (B-5) na B-4

$$n_6 = \frac{\tau_3 \tau_6 \sigma_{03} \sigma_{26} n_0 W_{32}^{NR} \Phi^2}{\sigma_{26} \Phi + \frac{1}{\tau_2}} \quad (\text{B-6})$$

e esta na B-3, teremos a população dos níveis termicamente acoplados emitindo no verde

$$n_5 = \frac{\tau_3 \tau_5 \sigma_{03} \sigma_{26} n_0 W_{32}^{NR} \Phi^2 \tau_6 W_{65}^{NR}}{\Phi \sigma_{26} + \frac{1}{\tau_2}} \quad (\text{B-7})$$

Assumindo que a relaxação do nível 6 ocorre somente para os níveis 5 e 4, ou seja,

$$\tau_6 \approx \frac{1}{W_{64}^{NR}} \quad \Rightarrow \quad \tau_6 \cdot W_{64}^{NR} \approx 1$$

a equação B-7 fica da seguinte forma:

$$n_5 = \frac{\tau_3 \tau_5 \sigma_{03} \sigma_{26} n_0 W_{32}^{NR} \Phi^2}{\Phi \sigma_{26} + \frac{1}{\tau_2}} \quad (\text{B-8})$$

que é a equação 3.3 utilizada para fazer a simulação.

**PUBLICAÇÕES RESULTANTES DO TRABALHO DESENVOLVIDO NESTA DISSERTAÇÃO:**

1. “Fourfold Output Power Enhancement and Threshold Reduction Through Thermal Effects in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  - Codoped Fiber Laser Excited at  $1.064\mu\text{m}$ ”  
C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia and A. S. Gouveia-Neto.  
Optical Letter **24**, 1287 (1999)
2. “Thermal Effect on Multiphonon-Assisted anti-Stokes Excited Upconversion Fluorescence Emission in  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensitized  $\text{Er}^{3+}$ -Doped Optical Fiber”  
C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia and A. S. Gouveia-Neto  
Applied Physical **B 70**, 185 (2000)
3. “Thermal Effect on Upconversion Fluorescence Emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped Chalcogenide Glasses under anti-Stokes, Stokes and Resonant Excitation”  
C. J. da Silva and M. T. de Araujo  
Optical Materials (submetido)

## COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS INTERNACIONAIS:

1. “Fourfold Output Power Enhancement and Threshold Reduction Through Thermal Effects in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  - Codoped Fiber Laser Excited at  $1.064\mu\text{m}$ ”

C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia and A. S. Gouveia-Neto

CLEO'99 – Baltimore, Maryland, paper CWE3, (1999)

2. “Thermally Induced Upconversion Emission Enhancement in Multiphonon-Assisted Anti-Stokes Infrared Excited  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensitized  $\text{Er}^{3+}$ -Doped Glasses”

P. V. dos Santos, C. J. da Silva, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, and A. S. B. Sombra

Proceedings of the International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter – ICL'99 – Osaka, Japan, paper B01-5, (1999)

## **Publicações**

## Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb<sup>3+</sup>-sensitized Er<sup>3+</sup>-doped optical fiber

C.J. da Silva, M.T. de Araujo, E.A. Gouveia, A.S. Gouveia-Neto

Departamento de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió, 57072/970, AL, Brazil  
(Fax: +55-82/214-1645, E-mail: artur@fis.ufal.br)

Received: 6 April 1999/Revised version: 27 August 1999/Published online: 27 January 2000 – © Springer-Verlag 2000

**Abstract.** The temperature effect upon infrared-to-visible frequency upconversion fluorescence emission in Yb<sup>3+</sup>-sensitized Er<sup>3+</sup>-doped germanosilicate optical fibers excited with cw radiation at 1.064 μm is investigated. The experimental results revealed an eightfold enhancement in the visible upconversion emission intensity as the fiber temperature was increased from 17 °C to 180 °C. The fluorescence emission enhancement is attributed to the temperature-dependent multiphonon-assisted anti-Stokes excitation process of the ytterbium sensitizer. A theoretical approach that takes into account a sensitizer absorption cross-section, which depends on the phonon occupation number, has proven to agree very well with the experimental data

**PACS:** 78.20.-c; 42.79.Nv; 42.81.-i; 42.55.Wd

Frequency upconversion in rare-earth-doped optical fibers has been the subject of much interest over the past ten years owing to the possibility of developing visible super-fluorescent fiber sources and visible fiber lasers excited in the near infrared [1–7]. However, for the majority of rare-earth single-doped systems the infrared-to-visible upconversion process has proven inefficient particularly for pumping in the wavelength region of 1.0 μm to 1.1 μm, where high-power sources are commercially available. The realization of Yb<sup>3+</sup>-sensitized materials which exploit the efficient energy-transfer mechanism between pairs or triads of rare-earth ions, has permitted a substantial improvement in the upconversion efficiency in ytterbium-sensitized Tm<sup>3+</sup> [5], Er<sup>3+</sup> [6], and Pr<sup>3+</sup> [8] doped optical fibers. For Yb<sup>3+</sup>-sensitized codoped hosts under nonresonant excitation with the pump photon energy lower than the ytterbium <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>–<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> transition, the upconversion pumping of the acceptor emitting levels is accomplished through multiphonon-assisted anti-Stokes excitation of the sensitizer ions [9], followed by successive energy-transfer processes. Accordingly, the effective pumping of the acceptors' luminescent excited-states is strongly dependent upon the phonon population in the host material. In this work, we demonstrate for the first time, to our knowledge, eightfold temperature-induced enhancement in the infrared-to-visible

frequency upconversion efficiency of an ytterbium-sensitized erbium-doped optical fiber nonresonant pumped at 1.064 μm and heated in the temperature range of 17 °C–180 °C.

### 1 Experimental

The experiment was carried out using a 2.0-m length of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped germanosilicate optical fiber with a concentration of 8000 ppm/wt of ytterbium and 500 ppm/wt of erbium ions. The fiber had a cut-off wavelength around 1.3 μm. The excitation source was a cw Nd:YAG laser operated at 1.064 μm and ×20 uncoated microscope objectives were used to couple the pump light into it and collect the radiation emitted out from the test fiber. The fiber span temperature was increased from 17 °C to 180 °C by placing it into an aluminum oven heated by resistive wire elements. A copper–constantan thermocouple (reference at 0 °C) attached to the fiber cladding was used to monitor the temperature with ±2 °C accuracy. The signal detection and processing system consisted of a 34-cm scanning spectrograph with operation resolution of 0.5 nm equipped with a S-20 photomultiplier tube coupled to a lock-in amplifier and computer.

### 2 Results and discussion

Figure 1 shows typical recorded visible power spectra of radiation exiting the test fiber for a fixed pump power of 700 mW coupled into it, at two different temperatures as indicated in the plots. The spectra exhibit three distinct bands peaked around 530, 550, and 670 nm, corresponding to the <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> transitions to the <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ground-state, respectively. The less intense band around 563 nm is associated with the <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>–<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> transition. The spectra depicted in Fig. 1 also clearly illustrate the enhancement of the infrared-to-visible upconversion efficiency as the fiber temperature was raised, at a fixed excitation power of 700 mW at 1.064 μm. The upconversion excitation mechanism responsible for the population of the visible and near-infrared emitting levels in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped samples excited at 1.064 μm

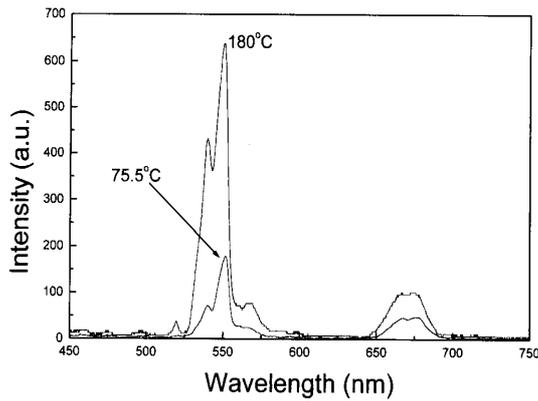


Fig. 1. Upconversion power spectra exiting the test fiber at 75 °C and 180 °C, for a fixed pump power of 700 mW at 1.064 μm

has recently been reported for silica-based optical fibers [6] and bulk glasses [10, 11]. Therefore, it suffices to mention here that the upconversion pumping process of the excited-state luminescent levels of the Er<sup>3+</sup>-acceptor is obtained by means of the phonon-assisted anti-Stokes excitation of the Yb<sup>3+</sup>-sensitizer or donor from the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground-state to the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> excited-state. The excited Yb<sup>3+</sup> transfers its energy to an Er<sup>3+</sup> ion, exciting it to the <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> level, and a subsequent energy-transfer process promotes the Er<sup>3+</sup> ions from the <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> to the upper <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> excited-state. Multiphonon-assisted nonradiative decays from the <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> excited-state populate the <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> emitting levels, as it is portrayed in the simplified energy-level diagram presented in Fig. 2. The energy levels related to the 563-nm band were omitted from the diagram of Fig. 2, since throughout this work we have focused on the more intense visible bands. The excitation of the Yb<sup>3+</sup>-donor from the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground-

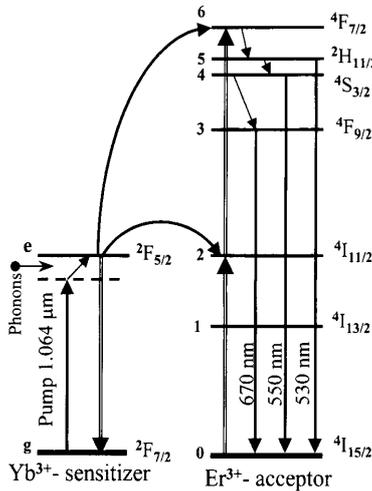


Fig. 2. Simplified energy-level diagram of the Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> system. Upward and downwards solid arrows indicate photon absorption and emission, respectively. Double arrows stand for energy-transfer processes and tilted arrows are for multiphonon absorption and emission mechanisms

state to the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> excited-state, demands the participation of optical phonons in order to compensate for the energy mismatch of ~ 800 cm<sup>-1</sup> between the incident pump photon at 1.064 μm (9398 cm<sup>-1</sup>) and the energy connecting the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> transition of the ytterbium ions which is ~ 10 200 cm<sup>-1</sup>. In Yb<sup>3+</sup>-doped germanosilicate-based optical fibers, the inhomogeneous broadened zero-phonon absorption line is negligible beyond 1.05 μm [12]. As a consequence, the Yb<sup>3+</sup> effective absorption cross-section depends upon the phonon occupation number in the host matrix, which is an increasing function of the medium temperature.

The behavior of the visible upconversion emission spectra as a function of the fiber temperature was investigated and its evolution is illustrated in Fig. 3. As can be observed, indeed there exists a steady increase in the visible emission intensities as the fiber was heated from 17 °C to 180 °C, at a fixed excitation power. Our observations can be better analyzed, when one studies the visible upconversion efficiency as a function of the fiber temperature, as indicated in the plot

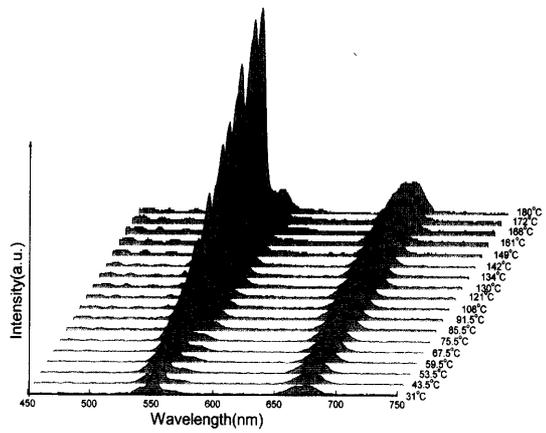


Fig. 3. Temperature evolution of the visible upconversion fluorescence emission emanating from the test fiber at a fixed excitation power of 700 mW coupled into it

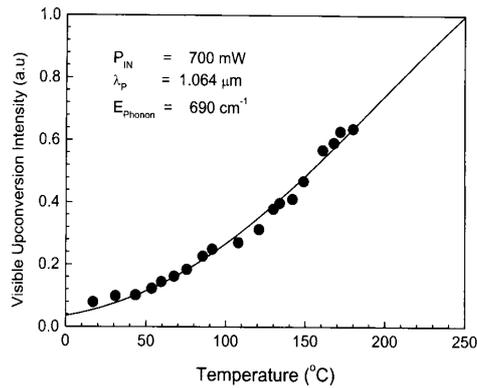


Fig. 4. Visible upconversion emission intensity as a function of temperature for a fixed excitation power of 700 mW. The solid line represents the theoretical curve obtained from (5) and (6), adjusted to the experimental data (symbols)

depicted in Fig. 4. As can be inferred from the experimental data, the integrated upconversion fluorescence intensity increased by a factor greater than eight for that range of temperature.

The experimental results shown in Figs. 3 and 4, are explained using the model portrayed in Fig. 2, and the set of rate equations needed to describe the model are listed below as in [13],

$$\dot{n}_e = n_g \sigma_{ge}(T) \Phi + n_2 C_{2d} n_g - n_e C_{d2} n_o - \frac{n_e}{\tau_d}, \quad (1a)$$

$$\dot{n}_6 = n_e C_{d6} n_2 - \frac{n_6}{\tau_6}, \quad (1b)$$

$$\dot{n}_4 = n_6 W_{64}^{\text{NR}} - \frac{n_4}{\tau_4}, \quad (1c)$$

$$\dot{n}_3 = n_4 W_{43}^{\text{NR}} - \frac{n_3}{\tau_3}, \quad (1d)$$

$$\dot{n}_2 = n_e C_{d2} n_o - n_2 C_{2d} n_g - \frac{n_2}{\tau_2}, \quad (1e)$$

where  $n_e C_{di} (n_2 C_{2d})$  is the donor (acceptor) energy-transfer rates, which are temperature-dependent (see [14] and references therein),  $W_{ij}^{\text{NR}}$  is the nonradiative transition probability,  $\tau_i$  is the level lifetime, and  $\Phi$  is the power flux. In (1a)–(1e),  $\sigma_{ge}(T)$  represents the temperature-dependent absorption cross-section for the donor which takes into account the multiphonon-assisted sideband excitation process [9] and it is written as

$$\sigma_{ge}(T) = \sigma_{ge}^0 [\exp(\hbar\omega_{\text{phonon}}/k_B T) - 1]^{-p}. \quad (2)$$

In (2),  $\sigma_{ge}^0$  is the absorption cross-section at resonance,  $\hbar\omega_{\text{phonon}}$  is the phonon energy,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature. The exponent  $p$  in (2) accounts for the number of optical phonons involved in the sensitizer excitation. The steady-state solutions for the set of (1a)–(1e) give rise to the population of the thermally coupled  ${}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  emitting levels as

$$n_4 = \tau_2 \tau_4 \sigma_{ge}^2(T) N_A N_d^2 C_{d2} C_{d6} \Phi^2 \tau_d^2. \quad (3)$$

In (3),  $N_A$  and  $N_d$  are the ion concentration of the acceptor and donor, respectively. In order to get the result in (3), we have assumed that the direct and back energy transfer between the acceptor and donor do not affect significantly the lifetime of the excited ions, implying that  $\tau_d^{-1} \gg n_o C_{d2}$ , and  $\tau_2^{-1} \gg n_g C_{2d}$  for moderate pump intensities the ground-state populations of the  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  pair are not depleted ( $n_g \approx N_d$ ,  $n_o \approx N_A$ ). Furthermore, the excited-state level  ${}^4F_{7/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$  decays simply nonradiatively to  ${}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  levels, and multiphonon decay from  ${}^2F_{7/2}$  level of  $\text{Yb}^{3+}$  is not expected due to the large energy separation to the ground-state so that,  $\tau_d$  is mainly radiative. The observed energy separation between the  ${}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  levels was  $\Delta E_{45} \approx 700 \text{ cm}^{-1}$ , which allows thermal population of the  ${}^2H_{11/2}$  level. Correspondingly, the radiative decay time  $\tau_4^{\text{R}}$  of the  ${}^4S_{3/2}$  level is temperature-dependent through

$$\frac{1}{\tau_4^{\text{R}}} = \frac{\sum_j A({}^4S_{3/2} \rightarrow j) + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T} \sum_j A({}^2H_{11/2} \rightarrow j)}{1 + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}}, \quad (4)$$

where  $A({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow j)$  are radiative transitions rates from the two to the lower lying levels, and the effective populations for the coupled levels are

$$n_4^{\text{eff}} = n_4 \frac{1}{1 + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}}, \quad (5a)$$

$$n_5^{\text{eff}} = n_4 \frac{3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}}{1 + 3e^{-\Delta E_{45}/k_B T}}. \quad (5b)$$

Finally, with the proper substitution, the visible emission intensity is obtained through the relation

$$I_{\text{visible}} = \sum_i I_i = \hbar \sum_i \omega_{i0} A_{i0} n_i. \quad (6)$$

Based upon these calculations, we need the temperature-dependent lifetimes for the participant levels and also the nonradiative transition probabilities. The nonradiative transition probability between levels  $i$  and  $j$  for low concentration of  $\text{Er}^{3+}$  ions (our case) is due to multiphonon relaxation processes, and can be related to the temperature by means of the following expression [15]

$$W_{ij}^{\text{NR}}(T) = W_{ij}^{\text{NR}}(0) [1 - \exp(-\hbar\omega_{\text{phonon}}/k_B T)]^{-p}, \quad (7)$$

where  $W_{ij}^{\text{NR}}(0)$  is its value at zero temperature. Actually, this probability can be obtained in two ways: subtracting the radiative transition probability (calculated by the Judd–Ofelt theory [16, 17]) from the inverse of the observed lifetime or by direct measurement. Furthermore, the energy of the  ${}^4I_{11/2}$  excited level of  $\text{Er}^{3+}$  is approximately half of the  ${}^4F_{7/2}$  level and nearly resonant to the  ${}^2F_{5/2}$  level of  $\text{Yb}^{3+}$ , which implies that the temperature dependence of the energy transfer rates  $C_{di}$  from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Er}^{3+}$  is mainly due to the overlap integrals between the emission of the ytterbium and the absorption of the erbium [18]. However, in several glasses and crystals, the effect of the temperature increase upon the green and red emission of the  $\text{Er}^{3+}$ , after resonant excitation of the  $\text{Yb}^{3+}$  sensitizer, is in the direction of the visible light intensity decrease for the range of temperatures above  $20^\circ\text{C}$  [19]. Hence, the temperature dependence of the upconversion visible light emission associated with the overlap integrals could not account for the temperature behavior exhibited in our findings. The major contribution to the results herein presented is then attributed to the temperature dependence of the ytterbium absorption cross-section as displayed in (2), and without lack of generality the temperature dependence of the overlap integrals could be neglected in our calculations. Using the calculated radiative transition probabilities for silicate glasses [20], and nonradiative decay rates for silica-based glasses [21], we have obtained the temperature dependence of the emission intensities of the three visible emission bands as well as of the total visible upconversion emission with the resultant curves indicated by the solid line in the plot of Fig. 4. Indeed, the theoretical model based upon the temperature dependence residing in the effective absorption cross-section of the ytterbium sensitizer describes quite well our experimental observations for the individual emission intensities at 530, 550, and 670 nm and the integrated visible upconversion emission efficiency. Moreover, the same model has also been applied to ytterbium-sensitized  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide and  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluorindate glasses and

has also proven to agree very well with the experimental data, as described elsewhere [22, 23]. An alternative approach to explain our results would be the possibility that thermal enhancement of the population in the highest lying Stark sublevels of the ytterbium ground-state manifold would give an important contribution to the temperature dependence of the upconversion emission enhancement. However, when one describes the system using only a Boltzmann factor, the theoretical results deviate rapidly from the experimental data for temperatures above 135 °C. The thermal population of the highest Stark sublevels of course produces some enhancement in the upconversion process, but certainly the temperature dependence of the sensitizer absorption cross-section through the multiphonon-assisted anti-Stokes excitation process is the dominant mechanism.

From the results presented in Fig. 2, we have also obtained the energy of  $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$  for the phonon-mode participating in the multiphonon-assisted anti-Stokes excitation of the sensitizer. This result is to be compared with the one of  $1100 \text{ cm}^{-1}$  for the maximum phonon-energy associated with silica-based glass [20, 21, 24]. The deviation in the value for the phonon energy obtained in our measurements, and the maximum value of  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , is due to the fact that in anti-Stokes sideband excitation processes one has to consider an "effective-phonon-mode", which has a much lower energy than the host cut-off value [24]. At high temperatures the population distribution of the phonons participating in the excitation process is centered around this low energy "effective-phonon-mode", as demonstrated both experimentally and theoretically by Auzel and Chen for  $\text{Er}^{3+}$ -doped ZBLAN and silica glasses [24]. On the other hand, the highest phonon frequency of the host is the one that minimizes the multiphonon order in radiationless emission processes [25, 26].

### 3 Conclusions

In conclusion, we have demonstrated both theoretically and experimentally a times eight thermally induced enhancement in the infrared-to-visible upconversion efficiency in an  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanosilicate optical fiber excited at  $1.064 \mu\text{m}$ . The eightfold efficiency enhancement was obtained by heating the fiber in the temperature range of 17 °C to 180 °C, and was attributed to the temperature-dependent multiphonon-assisted sideband excitation process of the  $\text{Yb}^{3+}$  sensitizer. The theoretical analysis utilizing rate equations, and considering the absorption cross-section of the sensitizer as a function of the phonon occupation number of the host, has proven to agree quite well with experimental data. Our results suggest that this technique can be exploited to improve output powers and reduce threshold of rare-earth (Pr, Er, and Tm) doped glasses and fiber lasers sensitized with ytterbium and pumped by high-power sources in the  $1.0\text{-}\mu\text{m}$  wavelength region as has recently been demonstrated for an  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanosilicate optical fiber laser [27]. In addition, it can be used to improve the performance, by reducing the inherent thermal noise at high temperatures of optical temperature-sensing devices based upon upconver-

sion fluorescence emission in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped glasses and fibers pumped at  $1.064 \mu\text{m}$  [28–30].

*Acknowledgements.* The financial support for this work by FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) and PADCT (Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico), and PRONEX-NEON (UFPE/UFAL/UFPB) is gratefully acknowledged. The research of Carlos Jacinto da Silva is supported by an undergraduate studentship from the PIBIC/CNPq/UFAL (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica).

### References

1. T.F. Carruthers, I.N. Duling III, C.M. Shaw, E.J. Friebele: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 875 (1989)
2. R.M. Percival, M.W. Phillips, D.C. Hanna, A.C. Tropper: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-25**, 2119 (1989)
3. J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant: *Electron. Lett.* **26**, 261 (1990); *ibid* **26**, 166 (1990)
4. A.S.L. Gomes, C.B. de Araujo, B.J. Ainslie, S.P. Craig-Ryan: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2169 (1990)
5. D.C. Hanna, R.M. Percival, I.R. Perry, R.G. Smart, J.E. Townsend, A.C. Tropper: *Opt. Commun.* **78**, 187 (1990)
6. Y.-M. Hua, Q. Li, Y.L. Chen, Y.X. Chen: *Opt. Commun.* **88**, 441 (1992)
7. D.L. Nicácio, E.A. Gouveia, A.M. Reis, N.M. Borges, A.S. Gouveia-Neto: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-30**, 2634 (1994)
8. J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant: *Electron. Lett.* **27**, 1156 (1991)
9. F. Auzel: *Phys. Rev. B* **13**, 2809 (1976)
10. A.S. Oliveira, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, A.S.B. Sombra, J.A. Medeiros Neto, N. Aranha: *J. Appl. Phys.* **83**, 604 (1998)
11. A.S. Oliveira, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, A.S.B. Sombra, J.A. Medeiros Neto, Y. Messaddeq: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 753 (1998)
12. R. Paschotta, J. Nilsson, A.C. Tropper, D.C. Hanna: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-33**, 1049 (1997)
13. J.C. Wright: *Top. Appl. Phys.* **15**, 239 (1976)
14. F. Auzel: *Proc. IEEE* **61**, 758 (1973)
15. M.J. Weber: *Phys. Rev. B* **8**, 54 (1973)
16. B.R. Judd: *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962)
17. G.S. Ofelt: *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962)
18. T. Miyakawa, D.L. Dexter: *Phys. Rev. B* **1**, 2961 (1970)
19. D.C. Yeh, W.A. Sibbey, M. Suscavage, M.G. Drexhage: *J. Appl. Phys.* **62**, 266 (1987)
20. J.A. Capobianco, G. Prevost, P.P. Proulx, P. Kabro, M. Bettinelli: *Opt. Mater.* **6**, 175 (1996)
21. C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber: *Phys. Rev. B* **16**, 10 (1977)
22. P.V. dos Santos, C.J. da Silva, E.A. Gouveia, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, A.S.B. Sombra: *Proceedings of the International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter – ICL'99 – Osaka, Japan, paper B01-5* (1999)
23. A.S. Oliveira, E.A. Gouveia, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, C.B. de Araujo, Y. Messaddeq: *Proceedings of the International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter – ICL'99 – Osaka, Japan, paper PC3-3* (1999)
24. F. Auzel, Y.H. Chen: *J. Lumin.* **66/67**, 224 (1996)
25. E. Okamoto, H. Masui, K. Muto, K. Awazu: *J. Appl. Phys.* **43**, 2122 (1973)
26. M.D. Shinn, W.A. Sibbey, M.G. Drexhage, R.N. Brown: *Phys. Rev. B* **27**, 6635 (1983)
27. C.J. da Silva, M.T. de Araujo, E.A. Gouveia, A.S. Gouveia-Neto: *Opt. Lett.* **24**, 1287 (1999)
28. H. Berthou, C.K. Jorgensen: *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990)
29. P.V. dos Santos, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 578 (1998)
30. P.V. dos Santos, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-35**, 395 (1999)

# Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped optical fiber laser excited at $1.064 \mu\text{m}$

C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto

Departamento de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió 57072/970AL, Brazil

Received June 9, 1999

Thermally induced output power enhancement and threshold reduction in an  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped optical fiber laser at  $1.54 \mu\text{m}$  pumped by  $1.064\text{-}\mu\text{m}$  cw radiation is demonstrated. Steady fourfold output power increase and threshold decrease were achieved by heating of the  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized  $\text{Er}^{3+}$ -doped fiber laser medium in the temperature range  $23\text{--}150^\circ\text{C}$ . The laser efficiency thermal behavior is assigned to the temperature-dependent effective absorption cross section of the ytterbium sensitizer through the so-called multiphonon-assisted anti-Stokes excitation process. © 1999 Optical Society of America

OCIS codes: 140.3510, 160.5690, 140.6810, 140.5680, 190.2620, 060.2320.

High-power  $\text{Er}^{3+}$ -doped optical fiber sources, either narrow-band or broadband,<sup>1-8</sup> operated at  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , are of great interest owing to their usefulness in a wide variety of applications, including optical communications, sensing, imaging, long-range optical time-domain reflectometry, and telemetry at an eye-safe wavelength. Erbium is a three-level laser medium at  $1.5 \mu\text{m}$ , so it is susceptible to excited-state absorption,<sup>9</sup> which is detrimental to the efficiency of the laser. Furthermore, erbium singly doped media not only offer sparse excitation bands in the visible and the near infrared but also possess relatively low absorption cross sections for the most commonly available pump wavelengths. However, one can overcome these problems by employing  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized  $\text{Er}^{3+}$ -doped active media, which have been shown to improve substantially the performance and efficiency of optical amplifiers,<sup>10-12</sup> bulk glass lasers,<sup>13</sup> and optical fiber and waveguide lasers.<sup>14-18</sup> For several applications is desirable to obtain broadband sources with output powers of a few watts by use of commercially obtainable high-power solid-state pump lasers in the  $1.0\text{--}1.1\text{-}\mu\text{m}$  wavelength region. With a cw Nd:YLF laser at  $1.054 \mu\text{m}$ , a superfluorescent  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped broadband fiber source generating as much as  $1.0 \text{ W}$  of output power near  $1.5 \mu\text{m}$  was recently demonstrated.<sup>19</sup> For pump wavelengths within this region, population of the  $\text{Er}^{3+}$ -ion (acceptor) upper laser level is accomplished by energy transfer from phonon-assisted anti-Stokes-excited  $\text{Yb}^{3+}$  ions (sensitizer)<sup>20</sup> and fast nonradiative decay. Here we demonstrate experimentally that, by taking advantage of the temperature-dependent phonon-assisted anti-Stokes excitation of the ytterbium sensitizer,<sup>20</sup> one can obtain a fourfold output power enhancement and threshold reduction in an  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fiber laser by heating the active medium from  $23$  to  $150^\circ\text{C}$ .

The measurements were carried out with the experimental apparatus illustrated in Fig. 1. The fiber laser consisted of a  $2.0\text{-m}$  single length of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped silica-based optical fiber forming a spliceless Fabry-Perot oscillator cavity. Feedback was provided

by the 3.5% Fresnel reflections at the two glass-air interfaces from the fiber ends. The fiber was doped with 8000 parts in  $10^6$  by weight of ytterbium and 500 parts in  $10^6$  by weight of erbium, and the cut-off wavelength was at  $1160 \text{ nm}$ . The excitation source was a cw Nd:YAG laser operated at  $1.064 \mu\text{m}$ , and  $10\times$  uncoated microscope objectives (M.O.'s) were used to couple the pump light into and collect the radiation emitted out from the fiber sample. A tilted dichroic mirror (100% reflective at  $1.064 \mu\text{m}$  and 96% transmissive at  $1.54 \mu\text{m}$ ) was used to block the  $1.064\text{-}\mu\text{m}$  pump laser light and permitted us to monitor the laser emission in the forward direction. The fiber laser had also a backward output at the rear end, which delivered power similar to that in the front-end output. We increased the laser-active medium's temperature from  $23$  to  $150^\circ\text{C}$  by placing the fiber span into an aluminum oven heated by resistive wire elements. A copper-Constantan thermocouple (reference at  $0^\circ\text{C}$ ) attached to the fiber cladding was used to monitor the temperature, with  $\pm 2^\circ\text{C}$  accuracy. A typical output emission spectrum from the fiber laser cavity below and above threshold at room temperature is depicted in Fig. 2.

In  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped laser materials excited out of resonance by sources with wavelengths in the  $1.0\text{--}1.1\text{-}\mu\text{m}$  range, the population of the erbium upper laser level is effectuated indirectly through the phonon-assisted excitation of the  $\text{Yb}^{3+}$  sensitizer,<sup>20</sup> which efficiently transfers its energy to a neighbor  $\text{Er}^{3+}$  ion (acceptor) in the ground state, promoting

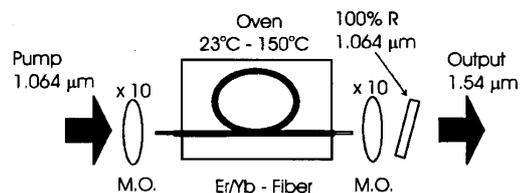


Fig. 1. Schematic representation of the experimental apparatus, indicating the  $\text{Er}/\text{Yb}$ -codoped fiber laser in the oven.

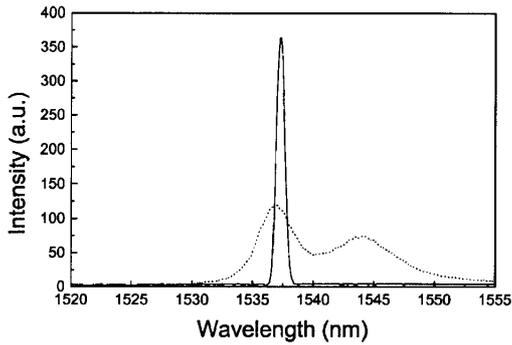


Fig. 2. Emission spectra of the laser below (dotted curve) and above (solid curve) threshold.

it to the  $^4I_{11/2}$  excited-state level. Fast nonradiative decay from the  $^4I_{11/2}$  level populates the  $^4I_{13/2}$  upper laser level, as illustrated in the simplified energy-level diagram of Fig. 3. It is important to point out that the excitation of the ytterbium sensitizer requires the participation of at least one optical phonon to compensate for the energy mismatch of  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  between the pump photon energy ( $\sim 9400\text{ cm}^{-1}$ ) and that of the ytterbium  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  transition ( $\sim 10\,200\text{ cm}^{-1}$ ). Consequently the laser pump rate depends strongly on the phonon population in the gain medium. We consider this behavior here by introducing a temperature-dependent effective absorption cross section for the  $\text{Yb}^{3+}$  sensitizer,  $\sigma_Y(T)$ , such that  $\sigma_Y(T) = \sigma_Y^0 F(T)$ , where  $\sigma_Y^0$  is the  $\text{Yb}^{3+}$  sensitizer's absorption cross section at resonance that has peaked at 975 nm and  $F(T) = [\exp(h\nu_{\text{phonon}}/k_B T) - 1]^{-p}$  accounts for the phonon population in the glassy host material. The exponent  $p$  is associated with the number of optical phonons involved in the sensitizer excitation,  $h\nu_{\text{phonon}}$  is the phonon energy,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the absolute temperature. For the case described here we may assume that  $p = 1$  because the pump energy mismatch ( $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ ) corresponds approximately to the value of the peak of the phonon spectrum for silicate glasses.

By using simple rate equations and bearing in mind that the laser medium is codoped with ytterbium, we have derived with a fairly accurate approximation the threshold power for the  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -fiber laser system as  $P_{\text{th}} \approx N_E h\nu_p \delta_c A_f / N_Y \sigma_Y(T) \tau_E$ ,<sup>13,21,22</sup> where  $N_E$  and  $N_Y$  are the total concentrations of erbium and ytterbium ions, respectively,  $\tau_E$  is the  $^4I_{13/2}$ -level lifetime,  $\nu_p$  is the pump frequency, and  $A_f$  is the fiber's effective core area. The parameter  $\delta_c$  incorporates cavity losses, pump mode characteristics, and output coupling. It is important to mention that in our calculations the direct pumping of erbium was neglected owing to the much lower  $\text{Er}^{3+}$  concentration compared with that of  $\text{Yb}^{3+}$ . The effective absorption cross section  $\sigma_Y(T) = \sigma_Y^0 [\exp(h\nu_{\text{phonon}}/k_B T) - 1]^{-1}$  is an increasing function of the temperature, which in turn leads to a threshold power that decreases steadily as the temperature of the laser medium rises. When laser oscillation commences, the population

inversion is locked at the threshold value and the laser output power is directly proportional to the pump rate (pump power). Bearing in mind and utilizing an analysis similar that which has just been done for the threshold power, one can easily infer that above threshold the fiber laser output power is an increasing function of the active medium's temperature by means of a temperature-dependent effective pump power  $P_p(T) = P_p^T F(T)$ , where  $P_p^T$  is the actual  $1.064\text{-}\mu\text{m}$  power at a fixed temperature.

To verify our assumptions experimentally we investigated the laser threshold power as a function of the fiber temperature, and the results are depicted in Fig. 4. As can be observed from the data, indeed the threshold power shows a continuous and smooth decrease with increasing temperature, and the experimental results are in reasonable agreement with theory (solid curves in Fig. 4). For the temperature range  $36\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ , a fourfold reduction in the threshold power was achieved. We carried out the measurements for the acquisition of each data point by fixing the fiber temperature and carefully adjusting the pump power to just commence laser oscillation. The dependence of the fiber laser output power at  $1.54\text{ }\mu\text{m}$  on temperature for a fixed pump intensity was also analyzed, and the results are also depicted in Fig. 4. As can be inferred from the data, the output

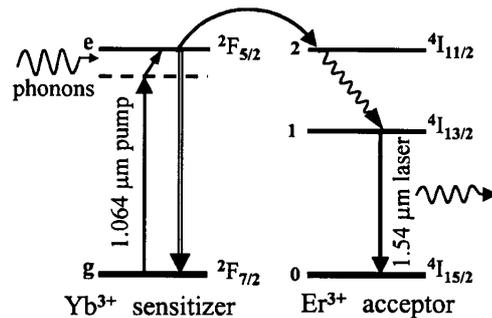


Fig. 3. Simplified energy-level diagram for the erbium-ytterbium pair.

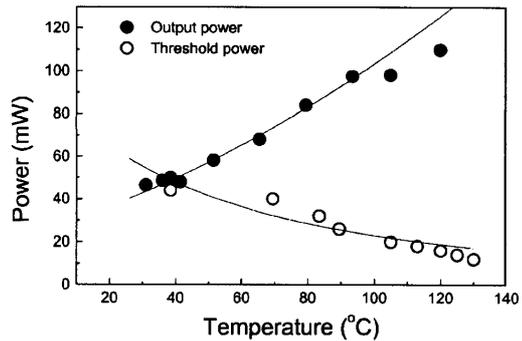


Fig. 4. Threshold power and output power as a function of fiber temperature. Solid curves are theoretical curves adjusted to the experimental data (symbols).

power increased by a factor of 2.4 when the fiber temperature was varied from 30 to 120 °C. For the highest temperature of 150 °C used in our measurements, as much as 180 mW of output power was generated, which corresponds to a fourfold output power enhancement compared with the room-temperature (23 °C) value of 46 mW. It is important to call attention to the good agreement between theoretical (solid curves in Fig. 4) and experimental results. We also evaluated the wavelength stability of the fiber laser system as the temperature increased, and the results indicated no detectable change in the emission central wavelength within the 0.5-nm resolution of our system. Moreover, the laser output did not present any distinct intensity fluctuation for high-temperature compared with room-temperature behavior ( $\pm 5\%$ ).

In conclusion, we have demonstrated thermally induced output power enhancement and threshold power reduction in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fiber lasers excited at 1.064  $\mu\text{m}$ . The results revealed that heating the laser medium in the temperature region 23–150 °C produced a fourfold increase in the output power and a concomitant fourfold decrease in the threshold power. Our results indicate that this technique can be applied to improve substantially the performance efficiency of  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized rare-earth-doped lasers pumped by high-power commercially available solid-state sources operating in the wavelength region 1.0–1.1  $\mu\text{m}$ .

Financial support for this research by the Financiadora de Estudos e Projetos, the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, and the Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico Brazilian agencies is gratefully acknowledged. The research of C. J. da Silva is supported by an undergraduate studentship from the Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica–CNPq–Universidade Federal de Alagoas program. A. S. Gouveia-Neto's e-mail address is artur@fis.ufal.br.

## References

1. R. J. Mears, L. Reekie, and I. M. Jauncey, in *Conference on Lasers and Electro Optics*, Vol. 14 of 1987 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington, D. C., 1987), p. 122.
2. P. Milinski, J. Chrostowsky, A. Koningstein, and J. R. Simpson, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 371 (1992).
3. P. R. Morkel, K. P. Jedrzejewski, E. R. Taylor, and D. N. Payne, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **4**, 545 (1992).
4. A. Chandonnet and G. Larose, *Opt. Eng.* **32**, 2031 (1993).
5. I. N. Duling III, W. K. Burns, and I. Goldberg, *Opt. Lett.* **15**, 33 (1990).
6. K. Iwatsuki, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2**, 237 (1990).
7. P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, and B. Y. Kim, *Opt. Lett.* **16**, 961 (1991).
8. P. F. Wysocki, M. J. F. Digonnet, B. Y. Kim, and H. J. Shaw, *J. Lightwave Technol.* **12**, 550 (1994).
9. R. I. Laming, S. B. Poole, and E. J. Tarbox, *Opt. Lett.* **13**, 1084 (1988).
10. S. G. Grubb, W. F. Humer, R. S. Cannon, T. H. Windhorn, S. W. Vendeta, K. L. Sweeney, P. A. Lailabady, M. R. Keur, J. G. Kwasegroch, T. C. Munks, and D. W. Anthon, *Electron. Lett.* **28**, 1275 (1992).
11. J. D. Minelly, W. L. Barnes, R. I. Laming, P. R. Morkel, J. E. Thownsend, S. G. Grubb, and D. N. Payne, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **5**, 301 (1993).
12. Z. J. Chen, J. D. Minelly, and Y. Gu, *Electron. Lett.* **32**, 1812 (1996).
13. P. Laporta, S. de Silvestri, V. Magni, and O. Svelto, *Opt. Lett.* **16**, 1952 (1991).
14. J. T. Kringlebotn, P. R. Morkel, L. Reekie, J.-L. Archambault, and D. N. Payne, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **5**, 1162 (1993).
15. J. T. Kringlebotn, J.-L. Archambault, L. Reekie, J. E. Thownsend, G. G. Vienne, and D. N. Payne, *Electron. Lett.* **30**, 972 (1994).
16. F. di Pasquale and M. Federighi, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **7**, 623 (1995).
17. A. Yeniay, J.-M. P. Delavaux, J. Toulouse, D. Barbier, T. A. Strasser, and J. R. Predrazanni, *Electron. Lett.* **33**, 1792 (1997).
18. L. Goldberg and J. Koplow, *Electron. Lett.* **34**, 2027 (1998).
19. S. Gray, J. D. Minelly, A. B. Grudinin, and J. E. Caplen, *Electron. Lett.* **33**, 1382 (1997).
20. F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13**, 2809 (1976).
21. M. J. F. Digonnet, *J. Lightwave Technol.* **4**, 1631 (1986).
22. E. Tanguy, C. Larat, and J. P. Pocholle, *Opt. Commun.* **153**, 172 (1998).

# Thermal Effect on Upconversion Fluorescence Emission in Er<sup>3+</sup>-doped Chalcogenide Glasses under anti-Stokes, Stokes and Resonant Excitation

C. J. da Silva and M. T. de Araújo\*

Departamento de Física – Universidade Federal de Alagoas, Maceió 57072/970, Alagoas, Brazil

\*Fax: +55 82 2141645; E-mail: tereza@fis.ufal.br

---

## Abstract

Thermal effects upon infrared to visible frequency upconversion fluorescence emission in Er<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glasses, pumped under anti-Stokes, Stokes and resonant excitation is investigated. The upconversion emission signals decreased with increasing temperature in the range of 23 to 200°C. The thermal effect is modelled by conventional rate equations considering a temperature-dependent effective absorption cross-section for the  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  and  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$  erbium transitions, and it is shown to agree well with experimental results. The temperature dependence was mainly attributed the nonradiative decays.

**PACS numbers:** 78.20.-c; 42.79.Nv; 42.81.-I; 42.55.Wd

---

## 1. Introduction

The conversion of infrared into visible light in rare-earth ions implanted into solids, has attracted much research interest recently. The potential device applications are short-wavelength upconversion lasers pumped by infrared radiation, color displays, high density optical data reading and storage, biomedical diagnostics, among many. The chalcogenide glasses are particularly attractive hosts owing to the fact that they can be fabricated as an optical fiber, as has already been demonstrated [1, 2], allowing the confinement of the pump light from the diode lasers efficiently to maintain a high intensity over a long interaction length, and also because rare-earth ions can be incorporated in various proportions. Chalcogenide glasses have already been successfully tested as hosts materials for optical amplifiers in the region of 1.3  $\mu\text{m}$  [2- 5], investigation of efficient multiwavelength frequency-doubling in bulk Pr<sup>3+</sup>-doped Ga:La:S glasses [6], frequency upconversion in Er<sup>3+</sup>-doped lanthanum-oxide chalcogenide glass excited at 1.064  $\mu\text{m}$  [7] and laser action of a Nd<sup>3+</sup>-doped gallium-lanthanum sulphide fiber has also been presented [8]. In particular, the chalcogenide glasses present a number of optical properties which make them one of the most promising candidates as hosts for rare-earth doped optical devices. The material exhibits high transparency in the region extending from  $\sim 0.5$  to  $\sim 10$   $\mu\text{m}$  and a high refractive index of  $\sim 2.4$  [9], a low-phonon energy of  $\sim 425$   $\text{cm}^{-1}$  [10] and the lanthanum content, ensures the possibility of incorporating high rare-earth concentrations. The low-phonon energy and high refractive index of sulphide-based chalcogenide glasses yield low nonradiative decay rates of rare-earth levels and high radiative emission rates, conducting to much higher quantum efficiencies. However, the optical properties of fluorescent ions are largely influenced by

the vibrational property of the host (the upconversion process usually involves energy transfer and depends strongly on both intensity and temperature [11-13]). In this work, we report both experimentally and theoretically, on thermal effects upon infrared to visible frequency upconversion fluorescence emission in Er<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glasses, pumped under anti-Stokes, Stokes and resonant excitation in the range of 787 to 822 nm.

## 2. Experimental

The chalcogenide glass samples utilized in the experiment were a modified version of Ga:La:S glass mainly through the addition of lanthanum-oxide (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) which improves the thermal stability of the glass, while the low maximum phonon energy ( $\sim 425$   $\text{cm}^{-1}$ ) associated with the family of glasses [9], remains unchanged. In the experiment, samples of Er<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chalcogenide glasses, with a concentrations of 4000 ppm/wt and 6000 ppm/wt, were utilized. The sample temperature with a concentration of 4000 ppm/wt were increased from 23 to 200°C by placing the material into an aluminum oven heated by a resistive wire element. A copper-constantan thermocouple (reference at 0°C) attached to one of the sample faces was used to monitor the temperature within  $\sim 2^\circ\text{C}$  accuracy. The sample thickness ranged from 2 to 3.5 mm and the excitation source was a titanium:sapphire laser pumped by a multiline argon ion laser. The signal detection and processing system consisted of a 34-cm scanning spectrograph with operation resolution of 0.5 nm equipped with a silicon photodetector coupled to a lock-in amplifier and computer. The sample had two sides (faces) polished so that plate shapes. The pump beam was focused down into the samples by a 5 cm focal length

microscope objective to the minimum possible spot size and the visible fluorescence signal was collected by a fiber bundle in a direction perpendicular from the pump.

### 3. Results and discussion

Figure 1 shows a room temperature typical upconversion emission spectrum of the  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  glass sample. The spectrum of Fig. 1 exhibits three distinct emission bands centered around 530, 550 and 670 nm. For all the pump wavelength and power values used the green fluorescence emission could easily be seen by the naked eye. This observation indicates a quite efficient upconversion process in such glass, considering that, as will be discussed later, the pumping mechanism is accomplished via both two-photon absorption and energy transfer. This also reflects the influence of the low maximum phonon-energy of the  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  glass which prevents de-excitation of the excited-state green emitting levels through nonradiative phonon-assisted relaxation.

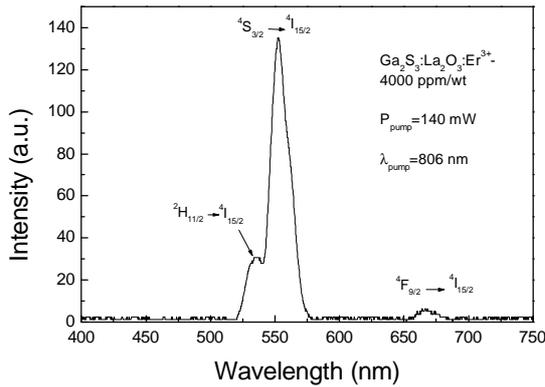


Fig. 1 – Visible upconversion fluorescence spectrum of the erbium-doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  glass sample pumped at 806 nm.

Figure 2 shows the comportment of the  $I_{\text{up}} \times I_{\text{ir}}$  for the divers emissions under 806 nm excitation. As in a frequency upconversion process,  $I_{\text{up}} \propto (I_{\text{ir}})^n$ , where  $I_{\text{up}}$  is the upconversion emission intensity,  $I_{\text{ir}}$  is the infrared excitation intensity and  $n$  is number of infrared photon absorbed per visible photon emitted, a straight line with slope  $n$  yields us to know the number of photons of the excitation that were involved in the frequency upconversion process. Were obtained for  $n$  the values of 2.29, 2.23, and 2.02 corresponding to the 530, 550, and 670 nm emissions respectively. The results indicate that a two-photon process populates the  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$  levels. In our experiments, we have observed an intensity increases with increasing  $\text{Er}^{3+}$  concentrations for the 670 nm emission ( $I_{\text{green}}/I_{\text{red}} \approx 32$  to concentration of 4000 ppm/wt and

$I_{\text{green}}/I_{\text{red}} \approx 25$  to concentration of 6000 ppm/wt). This indicates that the upconversion mechanism for the  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition is really energy transfer.

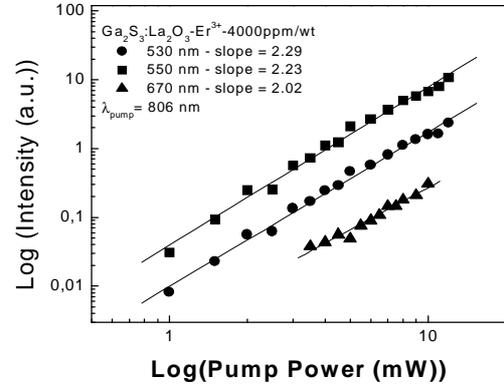


Fig. 2 – Plot of upconversion fluorescence emission intensity as a function of pump intensity at 806 nm.

Three possible mechanisms have been proposed to explain the frequency upconversion phenomena of rare earth ions, namely excited state absorption (ESA), energy transfer (ET), and photon avalanche upconversion processes. It was suggested that the dominant mechanisms here are ESA or ET for green emission, and ET for red emission [14-17]. In this work we propose the mechanisms ESA and ET to explain the frequency upconversion phenomenon. The  $\text{Er}^{3+}$  ion is excited initially from the  $^4\text{I}_{15/2}$  to the  $^4\text{I}_{9/2}$  state through ground state absorption (GSA) process, under the range from 787 to 822 nm pumping, and then decays to the  $^4\text{I}_{11/2}$  state due to multiphonon relaxation process. The same ion then absorbs a second photon and is promoted to the  $^4\text{F}_{3/2}$  and  $^4\text{F}_{5/2}$  states. The ion decays to the  $^2\text{H}_{11/2}$  state, and the  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition gives 530 nm emission. Due to multiphonon relaxation process,  $\text{Er}^{3+}$  ion at  $^2\text{H}_{11/2}$  state can also decay to the  $^4\text{S}_{3/2}$  state and the  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition gives 550 nm emission. The multiphonon relaxation rate is very large and the 530 nm emission intensity is reduced ( $\Delta E \approx 800\text{cm}^{-1}$  between the  $^2\text{H}_{11/2}$  state and the next lower state  $^4\text{S}_{3/2}$ ) and multiphonon relaxation rate from the  $^4\text{S}_{3/2}$  level is very slow, and the accumulation of population at this state give rise to very strong 550 nm emission, due the energy gap between the  $^4\text{S}_{3/2}$  level and the next lower state  $^4\text{F}_{9/2}$  is  $\sim 3200\text{cm}^{-1}$ . This is explains the two bands in the green. The emission in 670 nm is due to the ET process and depends on the  $\text{Er}^{3+}$  ion concentration in the glass.  $\text{Er}^{3+}$  ion is first excited from the  $^4\text{I}_{15/2}$  to the  $^4\text{I}_{9/2}$ , the ion then decays to the  $^4\text{I}_{11/2}$  and  $^4\text{I}_{13/2}$  states due to multiphonon relaxation process (despite the  $\Delta E_{21}$  is larger compared the phonon energy, this is possible because the  $^4\text{I}_{13/2}$  level (level number-1) is a laser level – with lifetime very large), and is promoted to the  $^4\text{F}_{9/2}$  state another excited

ion. Finally, the  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transition gives 670 nm emission, as showing in Fig.1. As  $\Delta E_{21}$  is very large and same the  ${}^4I_{13/2}$  level be a laser level, the ESA of the  ${}^4I_{11/2}$  level is dominant, thus the 670 nm emission is reduced. The model for the proposed upconversion excitation and corresponding fluorescence emission processes herein reported is depicted in Figure-3.

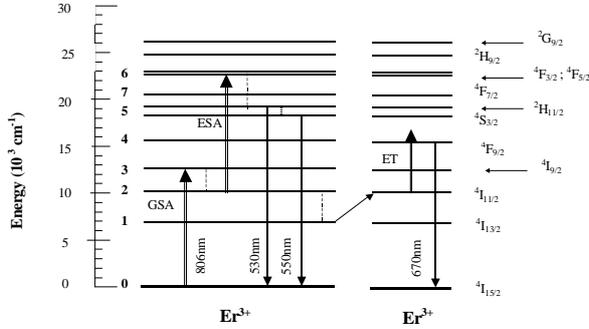


Fig. 3 – Simplified energy level diagram of  $\text{Er}^{3+}$  system at excitation 806 nm.

The dependence of the visible upconversion fluorescence emission upon temperature was examined. Figure 4 shows a typical power spectra of visible upconversion emission at 23°C and 200°C at a pump wavelength of 806 nm, for a fixed cw pump power. One clearly sees the decrease of the upconversion efficiency as the sample temperature is increased.

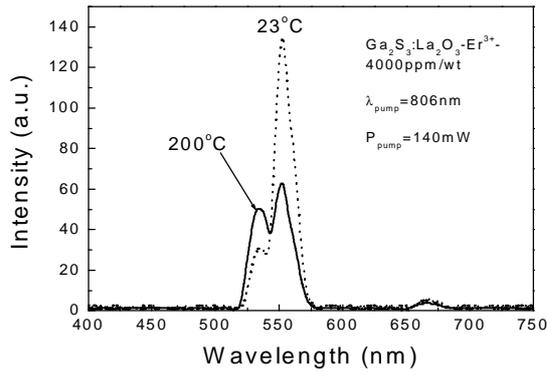


Fig. 4 - Upconversion power spectra at 23 °C and 200 °C, for a fixed pump power at 806 nm.

The temperature behavior of the system can be described and explained by conventional rate equation [18] using the model portrayed in Fig.3,

$$\dot{n}_3 = n_0 \sigma_{03}(T) \Phi - \frac{n_3}{\tau_3} + W_{43}^{NR} n_4 \quad (1.a)$$

$$\dot{n}_2 = W_{32}^{NR} n_3 - \sigma_{26} \Phi n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (1.b)$$

$$\dot{n}_5 = n_6 W_{65}^{NR} - \frac{n_5}{\tau_5} \quad (1.c)$$

$$\dot{n}_6 = n_2 \sigma_{26} \Phi - \frac{n_6}{\tau_6}, \quad (1.d)$$

where  $W_{ij}^{NR}$  is the nonradiative transition probability,  $\tau_i$  is the level lifetime  $i$ ,  $\phi$  is the power flux, and  $\sigma_{ij}(T)$  represents the temperature-dependent absorption cross section between the levels  $i$  and  $j$ , which takes into account the multiphonon-assisted sideband excitation process and is written as show the equation-2.a to the case anti-Stokes, and the equation-2.b to the case Stokes. In Eqs. 2.a and 2.b,  $\sigma_{ij}^0$  is the absorption cross section at resonance,  $\hbar \omega_{phonon}$  is the phonon energy,  $K_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  the absolute temperature. The exponent  $p$  in Eqs. 2.a and 2.b accounts for the number of phonons involved in the excitation.

$$\sigma_{ij}(T) = \sigma_{ij}^0 \left[ \exp(\hbar \omega_{phonon} / k_B T) - 1 \right]^{-p} \quad (2.a)$$

$$\sigma_{ij}(T) = \sigma_{ij}^0 \left[ 1 - \exp(-\hbar \omega_{phonon} / k_B T) \right]^{-p} \quad (2.b)$$

This model has already successfully been applied to other systems  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized and  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ -doped pumped at 1.064  $\mu\text{m}$  [19-21]. For such pump wavelength (1.064  $\mu\text{m}$  or  $\sim 1.0$  to 1.1  $\mu\text{m}$ ) the excitation of the  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitizer is a multiphonon-assisted anti-Stokes absorption process [22] and as a result the energy-transfer upconversion pumping of the rare-earth emitting levels is strongly dependent upon the phonon population in the host and of the high absorption cross section from sensitizer, with this, they (of the references 19, 20, 21 and 28) obtained large enhancement in the IR-to-visible upconversion efficiency in  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized hosts excited at 1.064  $\mu\text{m}$ , by heating the material.

The steady-state solutions for the set of Eqs (1) give rise to the population of the thermally coupled  ${}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  emitting levels as

$$n_5 = \frac{\tau_3 \tau_5 \sigma_{03} \sigma_{26} n_0 W_{32}^{NR} \Phi^2}{\Phi \sigma_{26} + \frac{1}{\tau_2}} \quad (3)$$

To obtain the equation-3 we make further considerations: as  $\Delta E_{43}$  is larger compared the phonon energy we neglect  $W_{43}^{NR}$  in the eq.-1.a (the minimum phonons number that to take a part to the process is 7, to the sample  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  chalcogenide glasses).

In order to get our simulation, we have assumed that for moderate pump intensities the ground-state population is not depleted ( $n_0 \cong N_E$ , where  $N_E$  is the  $\text{Er}^{3+}$  ions concentrations), we have neglected the term  $\phi\sigma_{26}$  in the denominator of Eq.(3) because it observed that all visible emission lines exhibited an approximately quadratic power law behavior (slope  $\sim 2$ ) with pump intensity, also we have assumed that, the excited-state levels  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$  decays simply nonradiatively and is to the  ${}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  levels ( $\tau_6^{-1} \approx W_{65}^{NR}$ ). In the Fig.4 sees also the competition between the two thermally coupled  ${}^2H_{11/2}$  and  ${}^4S_{3/2}$  levels. We using also, for our sample, the experimental lifetime  $\tau_2 \cong 1.23\text{ms}$ ,  $\tau_3 \cong 0.59\text{ms}$  and nonradiative transitions rates  $W_2^{NR}(300\text{K}) = 159\text{s}^{-1}$ ,  $W_3^{NR}(300\text{K}) = 862\text{s}^{-1}$  for the levels  ${}^4I_{11/2}$  and  ${}^4I_{9/2}$ , respectively, at room temperature [23, 24].

Finally, with the proper substitutions, the visible emission intensity is obtained through the relation

$$I_{\text{visible}} = \sum_i I_i = \hbar \sum_i \omega_{i0} A_{i0} n_i \quad (4)$$

Based upon these calculations, use need the temperature dependent lifetimes that are related to nonradiative transition probabilities  $W^{NR}(T)$  through

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij} + W_{ij}^{NR}(T)} \quad (5)$$

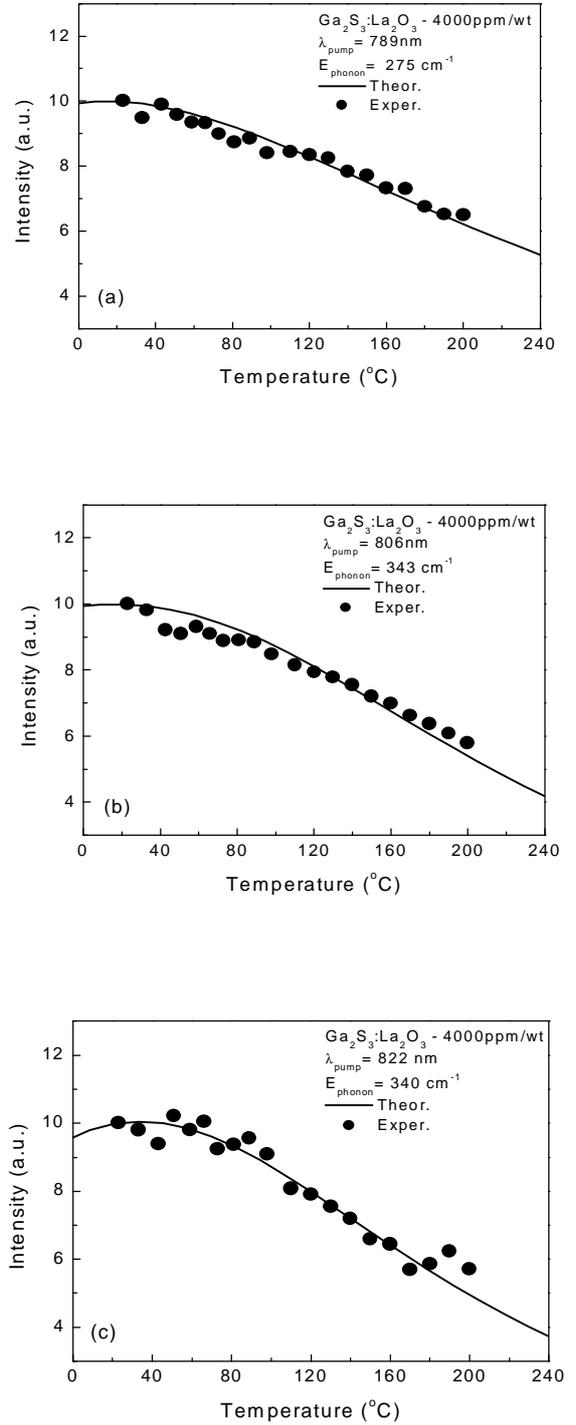
The multiphonon relaxation rate at a temperature  $T$  is influenced by the Planck distribution of the phonon mode  $F(T)$ , where  $F(T) = [\exp(\hbar\omega / K_B T) - 1]^{-1}$ . In the relaxation process of creating  $p$  Stokes phonons, the probability becomes proportional to  $[F(T)+1]^p$ . The multiphonon relaxation rate between levels  $i$  and  $j$  is then given by [22, 25] equation-6.a to multiphonon anti-Stokes excitation and by equation-6.b to multiphonon Stokes excitation.

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(0) [1 - \exp(-\hbar\omega_{\text{phonon}} / k_B T)]^{-p}, \quad (6.a)$$

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(0) [\exp(\hbar\omega_{\text{phonon}} / k_B T) - 1]^{-p} \quad (6.b)$$

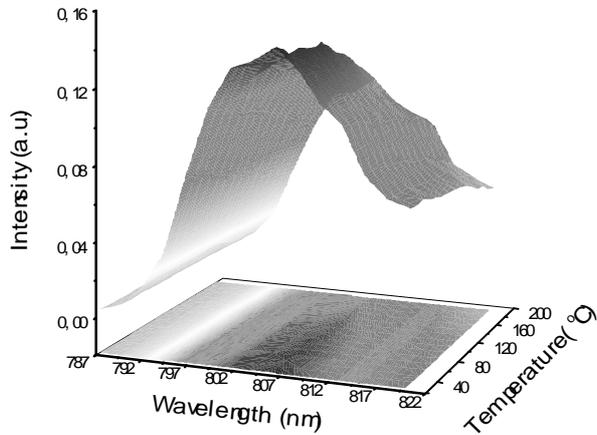
Using all data above, we have obtained the temperature dependence of the green emission intensity to 789, 806 and 822 nm pump wavelength, and the

results are illustrated by the solids lines in the plot of Figure-5.a, b and c.



**Fig.-5a, b and c** – Visible upconversion emission intensity as a function of temperature for a fixed excitation power. The solid line represents the theoretical curve obtained, adjusted to the experimental data (symbols).

Indeed, the theoretical model describes well our experimental observations. For all the wavelength of excitation, the experimental results have shown a decrease in the frequency upconversion intensity signal with distinct behavior for each wavelength as shows the Figure-6.



**Figure 6** – Visible upconversion emission intensity as a function of temperature and of pump wavelength.

This behavior with the temperature, was attributed to the fact that the energy difference anti and Stokes with the resonance is smaller than the maximum phonon energy, this is, nearly in the resonance with low participation of the phonons (thus the temperature-dependent absorption cross sections contributed very little) and principally, to the increase of the nonradiative decay rates with the temperature that inhibits radiative emission (due to the fact that lifetime of the levels involved in the process –  $^4I_{11/2}$  and  $^4I_{9/2}$  – decrease with the temperature increase), decreasing the excited state absorption (see equation-3). The theoretical fitting of data shown in Fig.5a, b and c also permitted us obtained the energies of 275, 343 and 340  $\text{cm}^{-1}$  for the phonon mode participating in the process. This result is to be compared with the value of 425  $\text{cm}^{-1}$  for the maximum phonon energy associated to the  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  chalcogenide glasses [9, 10]. The discrepancy in the value for the phonon energy obtained in our measurements, with the maximum value of 425  $\text{cm}^{-1}$ , is due to the fact that in excitation processes besides to the resonance, must consider a “effective-phonon mode”, which has a much lower energy than the host cut value [9]. At high temperatures, the population distribution of the phonons participating in the excitation process is centered around this low energy effective-phonon mode, as demonstrated both experimentally and theoretically, by Auzel and Chen for  $\text{Er}^{3+}$ -doped ZBLAN and silica glasses [26]. On the other hand, the highest phonon frequency of the host is that minimizes the multiphonon order in radiationless emission

processes [27]. In the Figure 6, also we can see, that the resonance to our sample, in the transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , is in  $\sim 806$  nm, where have maximum emission.

#### 4. Conclusions

In conclusions, we examined both theoretical and experimentally, thermally induced upconversion emission decreases in  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses excited in the range of 787 to 822 nm. The fluorescence intensity decrease was obtained by heating the sample in the temperature range of 23-200°C. The temperature induced upconversion emission decrease was attributed, principally, to the temperature dependence of the nonradiative lifetime of the levels together with the process of excited state absorption (depleted). Our model based upon conventional rate equations, considering the absorption cross sections as functions of the phonon population in the host matrix, has proven to agree well with experimental data. Intense green emission in the region of 520-560 nm and a low intensity red emission band around 670 nm, was observed. For our range from pump wavelength, the  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  and  $^4F_{9/2}$  emitting levels, responsible for the generation of 530, 550 and 670 nm upconversion fluorescence emission signals, respectively, was populated by means of both two photon absorption and energy transfer processes. At this range pump wavelength, the red emission signal presented a much lower intensity than the green signal, owing to the low phonon energy associated with chalcogenide glasses, which prevents nonradiative decays for energy gaps of a few host phonons, to the lower lying energy level.

#### Acknowledgements

The financial support for this work by FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) and PADCT (Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico), PRONEX-NEON (UFPE/UFAL/UFPB), and J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra (manufacture and donation of the samples) is gratefully acknowledged. Carlos Jacinto da Silva is supported by a graduate studentship from CAPES.

#### Reference

1. Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, and S. Sudo, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 13.
2. D. W. Hewak, R. C. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. N. Samson, W. S. Brocklesby, D. N.

- Payne, and E. J. Tarbox, *Electron. Lett.* **32** (1996) 384.
3. J. A. Medeiros Neto, E. R. Taylor, B. N. Samson, J. Wang, D. W. Hewak, R. I. Laming, D. N. Payne, E. Tarbox, P. D. Maton, G. M. Roba, B. E. Kinsman, and R. Hanney, *J. Non-Cryst. Solids* **184** (1995) 292.
  4. D. N. Hewak, B. N. Samson, J. A. Medeiros Neto, R. I. Laming, and D. N. Payne, *Elect. Lett.* **30** (1994) 968.
  5. B. N. Samson, J. A. Medeiros Neto, R. I. Laming, and D. W. Hewak, *Elect. Lett.* **30** (1994) 1617.
  6. M. T. Araujo, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra, A. S. Oliveira and A. S. Gouveia-Neto, *Optical Materials* **7** (1997) 1
  7. H. T. Amorim, M. T. Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, *Optical Materials* **10** (1998) 241
  8. T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak, and D. N. Payne, *Elect. Lett.* **33** (1997) 414.
  9. P. N. Kumta and S. B. Risbud, and *J. Mater. Sci.*, **27** (1994) 1135.
  10. D. W. Hewak, R. S. Deol, J. Wang, G. Wylangowski, J. A. Medeiros Neto, B. N. Samson, R. I. Laming, W. S. Brocklesby, D. N. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinack, and M. D. Baro, *Elect. Lett.* **29** (1993) 237.
  11. D. C. Yeh, W. A. Sibley, and M. J. Suscavage, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 4644.
  12. D. C. Yeh, R. R. Petrin, W. A. Sibley, V. Madigoa, J. L. Adam, and M. J. Suscavage, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 80.
  13. S. Tanabe, S. Yoshii, K. Hirao, and N. Soga, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 4620.
  14. S. Q. Man, E. Y. Pun, and P. S. Chung, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 483.
  15. M. Shojiya, M. Takahashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, and K. Kadono, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1874.
  16. M. Takahashi, M. Shojiya, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, and N. Peyghambarian, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2940.
  17. M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue, and A. Makishima, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 29.
  18. J.C. Wright, *Top. Appl. Phys.* **15** (1976) 239.
  19. C. J. da Silva, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, and A. S. Gouveia-Neto, *Appl. Phys. B* **70** (2000) 185.
  20. A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, Cid B. de Araújo, and Y. Messaddeq, *J. of Appl. Phys.* **87** (2000) 4274.
  21. P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, and J. A. Medeiros Neto, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3607.
  22. F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 2809.
  23. C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, and D. N. Payne, *J. of Non-Cryst. Solids* **208** (1996) 56.
  24. H. Higuchi, M. Takahashi, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, N. Peyghambarian, and N. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 19.
  25. M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 54.
  26. F. Auzel and Y. H. Chen, *J. Lumin.* **66&67** (1996) 224.
  27. E. Okamoto, H. Masui, K. Muto, and K. Awazu, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2122.
  28. M. V. D. Vermelho, M. T. de Araujo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia-Neto, and J. S. Aitchison, *Optical Materials* **17** (2001) 419