



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Transferência de energia e geração de luz policromática em vidros dopados com
 Tm^{3+}/Ho^{3+} e Er^{3+}/Eu^{3+} .**

Ana Carolina Costa Soares

Maceió, AL

Julho, 2018

ANA CAROLINA COSTA SOARES

**Transferência de energia e geração de luz policromática em vidros dopados com
 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.**

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

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Maceió, AL

Julho, 2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante – CRB:1664

S676t Soares, Ana Carolina Costa.
Transferência de energia e geração de luz policromática em vidros dopados com Tm^{3+}/Ho^{3+} e Er^{3+}/Eu^{3+} / Ana Carolina Costa Soares. – 2018.
76 f.: il. color. ; tabs.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação em Física, 2018

Inclui bibliografia
Anexos: 67-76.

1. Óptica. 2. Transferência de energia. 3. Física – Luminescência. 4. Conversão ascendente de energia. I. Título.

CDU: 535-2



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***“Transferência de energia e geração de luz policromática
em vidros dopados com Tm^{3+}/Ho^{3+} e Er^{3+}/Eu^{3+} ”***

por

Ana Carolina Costa Soares

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Tereza de Araujo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Paulo Cesar de Oliveira, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 19 de julho de 2018

Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Profa. Dra. Maria Tereza de Araujo

Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente que me proporcionou força para conseguir enfrentar tudo, de dificuldades até vitórias, que não me permitiu nunca desistir dos meus objetivos. À minha família, agradeço de todo coração, pois sem eles nunca conseguiria alcançar mais esse objetivo, tanto pelo apoio emocional quanto pela inspiração.

Aos professores, de toda a caminhada acadêmica, os da Universidade Federal Rural de Pernambuco e os da Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, pelos ensinamentos passados, pois sem eles não chegaria até aqui.

Em especial, agradeço ao meu orientador Prof. Artur Gouveia Neto pelos ensinamentos, experiência, atenção, paciência e, principalmente, confiança para orientação deste trabalho.

Aos meus amigos, Janaína, Clívia, Camyla, Waléria, Alysson, Giva, Artur, Rafa, Elias, Jamerson, Vinícius e Henrique, que conquistei nessa jornada, meu MUITO obrigada, levarei vocês para sempre em minha vida.

Principalmente a Janaína, Clívia, Camyla, Waléria e Alysson por sempre estarem ao meu lado para me ouvir e dar conselhos, com tanta paciência e apoio, se tornaram parte do meu coração.

Não poderia deixar de falar dos amigos que encontrei na graduação, Lipe, Júlio e Jéssika, que mesmo de longe me apoiaram.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que acreditaram no meu potencial e que auxiliaram com este trabalho, obrigada.

RESUMO

Nesta dissertação estudamos processos de transferência de energia e geração de luz policromática por luminescência em vidros fluorogermanatos dopados com os íons Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Eu^{3+} . O processo de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} quando as amostras foram excitadas em 1200 nm, gerou emissões na região do visível, nas cores primárias vermelho, verde e azul, assim como no infravermelho. As emissões referentes ao íon Tm^{3+} foram responsáveis pelas luminescências azul (480 nm) e vermelho (650 nm), e o infravermelho (800 nm). A emissão verde (540 nm) está associada ao íon Ho^{3+} , que foi possível através do mecanismo de conversão ascendente de energia, mediada por transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} . Nas amostras dopadas com Érbio e Európio excitadas em 980 nm, foram obtidas emissões no verde (520 e 545 nm) e no vermelho (650 nm) para as amostras monodopadas de Er^{3+} , enquanto que as emissões no amarelo (590 nm), laranja (610 nm) e vermelho (700 nm) associadas inicialmente ao íon de Eu^{3+} só ocorreram para as amostras codopadas ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), através do processo de transferência de energia do Er^{3+} para o Eu^{3+} . Com a dopagem tripla ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), percebemos o aumento das emissões dos íons de Er^{3+} e Eu^{3+} nas regiões do vermelho, verde e azul do espectro visível, que indicou um uso promissor dessas amostras como fósforos emissores de luz branca baseados em conversão ascendente de energia.

ABSTRACT

In this dissertation we studied process of energy transfer and generation of polychromatic light by the process of energy upconversion in fluorogermanate glasses doped with Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Eu^{3+} . The energy transfer process from Tm^{3+} to Ho^{3+} generated emissions in the visible region, in the primary colors red, green and blue, as well as infrared, when the samples were excited at 1200 nm. Emissions from the Tm^{3+} ion were responsible for blue (480 nm) and red (650 nm), and infrared (800 nm). The green emission (540 nm) is associated with the Ho^{3+} ion, which was possible through the energy upconversion mechanism, mediated by energy transfer from Tm^{3+} to Ho^{3+} . In the samples doped with Erbium and Europium green (520 and 545 nm) and red (650 nm) emissions were obtained for Er^{3+} monodoped samples, while emissions in yellow (590 nm), orange (610 nm) and red (700 nm) initially associated with the Eu^{3+} ion, occurred only for the codoped samples ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), through the energy transfer process from Er^{3+} to Eu^{3+} when excited at 980 nm. With triple doping ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), we noticed the increase of the Er^{3+} and Eu^{3+} ions in the red, green and blue regions of the visible spectrum, which indicated a promising use of these samples as white light-emitting phosphors based on upward energy conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquemas bidimensionais que relatam a diferença entre: a estrutura periódica e simétrica para os cristais (a), e a estrutura desordenada para os vidros (b).	15
Figura 2.2 - Diagrama de solidificação de materiais vítreos e cristalinos mostrando as variações de volume em relação com a temperatura, onde T_g é a temperatura de transição vítrea e T_f é a temperatura de fusão do cristal.	16
Figura 2.3 - Níveis de energia para o íon Er^{3+} . I: (a) A energia do estado 4f da teoria de Hartree é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana residual e (c) spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é $^4I_{15/2}$. II: Efeito Stark.	18
Figura 2.4 - Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes em um cristal de $LaCl_3$	22
Figura 2.5 - Processos de CAE, onde (a) para absorção simultânea, (b) absorção sequencial de dois fótons, (c) transferência de energia, (d) luminescência cooperativa e (e) sensibilização cooperativa.	24
Figura 2.6 - Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+}	27
Figura 2.7 - Espectro de absorção para o íon Tm^{3+}	28
Figura 2.8 - Diagrama dos níveis de energia do Túlio.	29
Figura 2.9 - Espectro de absorção para o íon Ho^{3+}	30
Figura 2.10 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Ho^{3+}	30
Figura 2.11 - Espectro de absorção do íon Er^{3+}	31
Figura 2.12 - Diagrama dos níveis de energia do Er^{3+}	32
Figura 2.13 - Espectro de absorção (“ <i>absorbance</i> ”) versus comprimento de onda (“ <i>wavelength</i> ”) para o íon Eu^{3+} para vidros de fluoroborato, onde (A) – (E) são variações nas concentrações dos vidros: $xNaF - bB_2O_3 - 10Al_2O_3 - 1Eu_2O_3$: (A) $x = 8, b = 81$, (B) $x = 12, b = 77$, (C) $x = 16, b = 73$, (D) $x = 20, b = 69$, (E) $x = 24, b = 65$	33
Figura 2.14 - Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+}	34
Figura 2.15 - Esquema do aparato utilizado para o estudo experimental da luminescência emitida pelos vidros fluorogermanatos, onde (1) é para o primeiro processo e (2) é para o segundo.	35

Figura 3.1 - Espectro de absorção do Tm^{3+} , (a) excitação em detalhe para o nível 3H_5 do Tm^{3+} , e (b) espectro de excitação da fonte de bombeio.	41
Figura 3.2 - Espectro de absorção para amostra de $0,1Tm^{3+}/0,4Ho^{3+}$ (mol%).	42
Figura 3.3 - Espectro de emissão para o Ho^{3+} excitado em 1200 nm.	42
Figura 3.4 - Espectro de emissão para amostra monodopada de Túlio ao ser excitada em 1200 nm.	43
Figura 3.5 - Espectro de emissão para amostras monodopadas e copodopadas com os íons de Túlio e Hólmio, excitados em 1200 nm.	44
Figura 3.6 - Mecanismo de excitação e processo de transferência de energia para os íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , onde as setas pretas preenchidas indicam absorção de fótons pela fonte de excitação, as setas pontilhadas representam as transições vindas das transferências de energia, as setas coloridas para baixo indicam as emissões, as setas coloridas ligando os diagramas dos níveis de energia representam as rotas de transferência de energia 1, 2 e 3, disutidas no texto e o decaimento não radiativo está representado pela seta cruzada..	45
Figura 3.7 - Espectros de luminescência normalizados em relação à emissão do 800 nm do Tm^{3+}	46
Figura 3.8 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} , excitadas em 464 nm para o nível 3H_5	47
Figura 3.9 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} , excitadas em 464 nm para o nível 1G_4	48
Figura 3.10 - Gráfico do tempo de vida de acordo com a variação da concentração de Hólmio, em preto para o nível 3H_4 e em vermelho para o nível 1G_4 do Tm^{3+} quando excitados em 464 nm.	49
Figura 3.11 - Lei de potência para as amostras codopadas, indicando as respectivas inclinações das curvas.	50
Figura 3.12 - Lei de potência para uma amostra monodopada de $0,1 Tm^{3+}$ e para a amostra codopada $01Tm^{3+}/0,4Ho^{3+}$	51
Figura 3.13 - Espectra de emissão para amostras codopadas com Tm^{3+}/Ho^{3+} normalizado em 800 nm.	52

Figura 3.14 - Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para as amostras monodopadas e codopadas com os íons de Tm^{3+} e Ho^{3+}	53
Figura 3.15 - Espectro de absorção para amostras de (a) 1,0 mol% Er^{3+} , (b) 1,0 mol% Eu^{3+} e (c) 1,0 mol% Er^{3+} / 1,5 mol% Eu^{3+}	55
Figura 3.16 - Espectro de luminescência para amostras monodopadas e copodopadas com os íons de Érbio e Európio, excitados em 980 nm	56
Figura 3.17 - Diagrama simplificado dos níveis de energia para os íons de Er^{3+} e Eu^{3+}	56
Figura 3.18 - Processo de transferência de energia proposto para os íons de Er^{3+} e Eu^{3+}	57
Figura 3.19 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas e codopadas com Er^{3+} e Eu^{3+} , excitadas em 382 nm para o nível $^2\text{H}_{11/2}$	59
Figura 3.20 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas e codopadas com Érbio e Európio, excitadas em 382 nm para o nível $^4\text{S}_{3/2}$	59
Figura 3.21 - Espectro de emissão para amostras monodopadas com Er^{3+} e Eu^{3+} , duplamente dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ e triplamente dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com concentrações em mol%.	60
Figura 3.22 - Espectro de luminescência para amostra codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com concentrações em mol%, excitadas em 980 nm e potência de excitação de 350 mW.	61
Figura 3.23 - Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para a amostra codopada com os íons de Er^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} , além da foto atual da amostra.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Energia de fônons para diferentes vidros.	17
Tabela 2.2 - Configurações eletrônicas dos elementos da série do lantânio, neutros (Ln) e triplamente ionizados (Ln ³⁺). A configuração eletrônica do xenônio é 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	25
Tabela 3.1 - Coordenadas das cores das amostras apresentadas no diagrama de cromaticidade da figura 3.14.	53

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	11
FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS	15
2.1 Vidros	15
2.1.1 Vidros fluorogermanatos	16
2.2 Níveis de energia	17
2.3 Conversão Ascendente de Energia (CAE).....	22
2.4 Íons terras raras.....	25
2.4.1 Propriedades dos íons utilizados em nosso estudo	28
2.4.1.1 Íon Tm^{3+}	28
2.4.1.2 Íon Ho^{3+}	29
2.4.1.3 Íon Er^{3+}	31
2.4.1.4 Íon Eu^{3+}	32
2.5 Aparato experimental	34
2.6 Referências	37
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ e $Er^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$	40
3.1 Transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$	40
3.2 Transferência de energia $Er^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$	54
3.3 Referências	63
CONCLUSÕES	65
PUBLICAÇÕES E TRABALHOS EM EVENTOS DURANTE O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.....	66
ANEXO I - CÓPIAS DAS PUBLICAÇÕES	68

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Materiais do estado sólido dopados com íons terras raras têm sido bastante estudados nas últimas décadas, devido a vasta aplicabilidade em dispositivos fotônicos como: *lasers*, *displays*, bioimagem, dentre tantos [1-4]. O estudo de materiais dopados com íons de Túlio e Hólmio tem demonstrado grande interesse, devido-se ao fato de o Hólmio possuir vários níveis de energia luminescentes na região espectral de 400 a 3000 nm [5]. Por outro lado, materiais dopados com Túlio são fontes viáveis de radiação coerente azul, além de serem usados como nanotermômetros e bioimagem baseados em fluorescência, onde deve-se levar em conta a exigência de produzir e/ou utilizar fontes de luz dentro das janelas biológicas, quando bombeados por fontes de luz no infravermelho [6-8]. Outrossim, pesquisas com o Érbio também têm sido bastante exploradas na literatura, pois o Érbio foi o primeiro íon terra-rara a gerar luz visível a partir de luz no infravermelho por conversão ascendente, ao passo que numerosos estudos anteriores ainda não esgotaram todas as propriedades de conversão ascendente e transferência de energia desses e para esses íons. Além disso, como é um excelente doador, o íon de Érbio excitado pode transferir energia para o Gadolínio, e sensibilizar o mecanismo de conversão ascendente daquele íon como demonstrado nos trabalhos precursores [9-11]. O Eu^{3+} também é utilizado como dopante em diversas pesquisas, dentre outras características, por ser um excelente emissor de luz na região do vermelho, e por funcionar como sondas estruturais dos materiais na qual está inserido, emitindo fluorescência na região de luz visível, tanto em conversão ascendente de energia quanto em conversão descendente de energia [12].

Nesse contexto, processos de transferência de energia do Túlio (Tm^{3+}) para o Hólmio (Ho^{3+}) no mecanismo de conversão ascendente de energia (CAE) excitado no infravermelho próximo em fósforos dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ usando o Itérbio (Yb^{3+}) como sensibilizador em diferentes materiais hospedeiros já foram efetuados por vários autores [13-16]. No entanto, nosso trabalho enfatiza os estudos dos processos de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} e de conversão ascendente de energia em vidros fluorogermanatos dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, sem utilizar o Yb^{3+} , além de estudar a geração de luz visível desses vidros quando excitados por uma fonte de infravermelho próximo.

De maneira análoga, vidros dopados com Érbio (Er^{3+}) e Európio (Eu^{3+}) já foram investigados com o objetivo de gerar luz branca usando várias fontes de bombeamento [17], mas não usando conversão ascendente de energia como mecanismo para popular seus níveis emissores. Também já foram realizados estudos com amostras de nanocristais e vidros teluritos triplamente dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a fim de estudar o processo de transferência de energia, utilizando o Er^{3+} como ponte para a transferência de energia entre o Yb^{3+} e o Eu^{3+} quando excitados no infravermelho [12,18]. Dessa forma, estudamos a geração de luz policromática através do processo de transferência de energia do Érbio para o Európio por conversão ascendente de energia em vidros fluorogermanatos dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ quando excitados por uma fonte no infravermelho próximo. Adicionalmente, investigamos as emissões geradas por CAE em amostras triplamente dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, utilizando o Yb^{3+} como sensibilizador na matriz vítrea.

Esta dissertação é composta por cinco capítulos assim distribuídos, no primeiro capítulo já foi realizada a apresentação do trabalho. O capítulo dois corresponde a uma revisão dos principais fundamentos teóricos necessários para a compreensão dos fenômenos expostos neste trabalho, além de apresentar a metodologia utilizada para as técnicas de caracterização utilizadas. No terceiro capítulo ressaltamos os resultados experimentais com discussões relevantes aos resultados obtidos. Por fim, apresentamos as conclusões do trabalho no capítulo cinco.

1.1 Referências

- [1] JOHNSON, L. F., GUGGENHEIM, H., *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971) 44
- [2] DOWNING, E., HESSELINK, L., RALSTON, J., MACFARLANE, R., *Science* 273 (1996) 1185
- [3] HONDA, T., DOUMUKI, T., AKELLA, A., GALAMBOS, L., HESSELINK, L., *Opt. Lett.* 23 (1998) 1108
- [4] LIU, C., HEO, J., *Mat. Lett.* 61 (2007) 3751
- [5] AN, L., ZHANG, J., LIU, M., WANG, S., *J. Lumin.* 122-123 (2007) 125-127
- [6] JACQUE, D. *et al*, *Nanoscale* 6 (2014) 9494
- [7] GOUVEIA-NETO, A. S., VERMELHO, M. V. D., GOUVEIA, E. A., BUENO, L. A., JACINTO, C., *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 211103
- [8] CERÓN, E. N. *et al*, *Adv. Mater* 27 (2015) 4781
- [9] AUZEL, F., *C. R. Acad. Sci.* 262 (1966) 1016-1019
- [10] GHARANI, A. R., McPHERSON, G. L., *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 913
- [11] CHEN, G. Y., LIANG, H. J., LIU, H. C., SOMESFALEAN, G., ZHANG, Z. G., *Opt. Express* 17 (2009) 16366
- [12] WANG, L., XUE, X., CHEN, H., ZHAO, D., QIN, W., *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 183-186
- [13] CHEN, D., WANG, Y., ZHENG, K., GUO, T., YU, Y., HUANG, P., *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 2519039 (1-3)
- [14] CHEN, D., WANG, Y., YU, Y., HUANG, P., WENG, F., *J. Sol. State Chem.* 181 (2008) 2763
- [15] WANG, D., GUI, Y., SUN, G., LI, J., ZHAO, L., XU, G., *J. All. Comp.* 451 (2008) 122
- [16] PRAVEENA, R., SRAVANI-SAMEERA, V., BABU, P., BASAVAPOORNIMA, Ch., JAYASANKAR, C. K., *Opt. Matt.* 72 (2017) 666

[17] SOUZA, W. S., DOMINGUES, R. O., BUENO, L. A., COSTA, E. B. da, GOUVEIA-NETO, A. S., *J. Lumin.* 144 (2013) 87-90

[18] DWIVEDI, Y., RAI, A., RAI, S. B., *J. Lumin.* 129 (2009) 629-633

CAPÍTULO 2

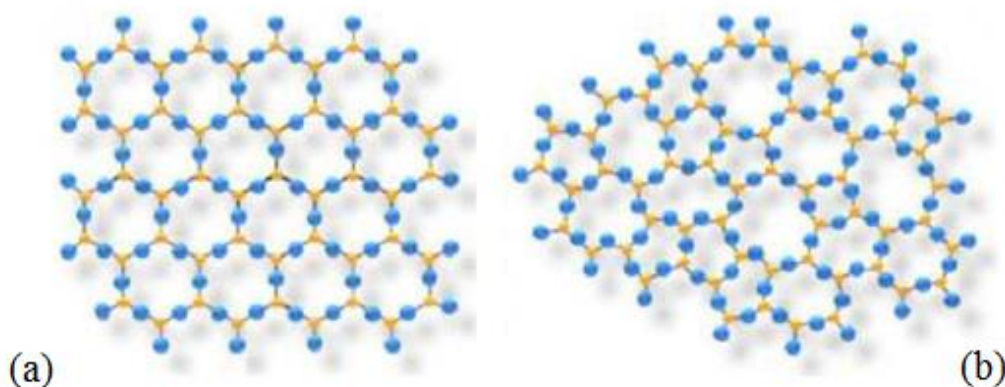
FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo discutiremos a fundamentação teórica necessária para a realização do nosso trabalho, dando ênfase no material usado (vidro), e nos conceitos básicos para os dopantes desse material (íons terras raras). Por fim, apresentaremos a descrição do aparato experimental utilizado.

2.1 Vidros

Vidros são sólidos amorfos, originados pela solidificação de um líquido, no qual sua matriz molecular é caracterizada pela ausência de ordem de longo alcance, ao contrário dos cristais, como ilustrado na figura 2.1 [1].

Figura 2.1 - Esquemas bidimensionais que relatam a diferença entre: a estrutura periódica e simétrica para os cristais (a), e a estrutura desordenada para os vidros (b).



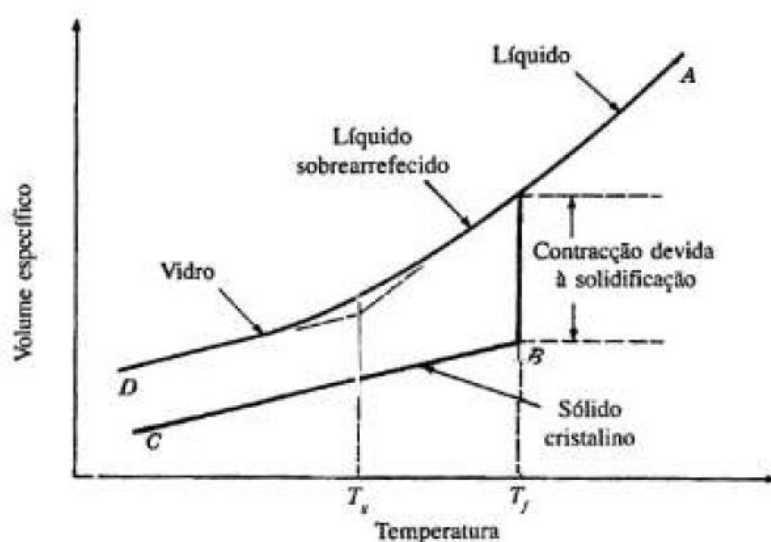
Fonte: [2].

Como vidros são originados pela solidificação do líquido, se a taxa de resfriamento desse último for suficientemente rápida, em relação à cinética de cristalização, a fase líquida pode ser resfriada indefinidamente sem a ocorrência de um cristal detectável e, assim, um vidro será formado. Esse fenômeno é conhecido como transição vítrea, onde vemos pela figura 2.2, a dependência da temperatura com o volume de um líquido a pressão constante. Após o resfriamento abaixo do ponto de congelamento, o movimento molecular diminui, e se o líquido for resfriado suficientemente rápido, a cristalização pode ser evitada, e o vidro formado. A temperatura na qual a tal “transição” ocorre é chamada de ponto de transformação de vidro, e é frequentemente denotada por T_g . A temperatura T_g é uma característica importante do material, pois ela está relacionada

com a taxa de resfriamento, mesmo sendo fraca (a T_g muda de 3 – 5 °C, enquanto a taxa de resfriamento muda em uma ordem de magnitude) [3,4].

Os vidros têm sido bastante estudados, pois possuem grande importância tecnológica por sua vasta aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos, telecomunicações, etc [1].

Figura 2.2 - Diagrama de solidificação de materiais vítreos e cristalinos mostrando as variações de volume em relação com a temperatura, onde T_g é a temperatura de transição vítrea e T_f é a temperatura de fusão do cristal.



Fonte: [5].

2.1.1 Vidros fluorogermanatos

Várias famílias de vidros têm sido estudadas nas últimas décadas tais como (silicatos, fosfatos, boratos, germanatos, etc). Neste trabalho, o vidro utilizado é formado a partir do metagermanato de chumbo (PbGeO_3), e como substâncias modificadoras o fluoreto de chumbo (PbF_2) e o fluoreto de cádmio (CdF_2) [6]. Dentre as principais características dos vidros a base de germânio, obtidos com uma pequena adição de óxidos de metais pesados, temos que esses possuem maior índice de refração do que os vidros contendo sílica e boro, pois quanto maior este parâmetro maior será a taxa com a qual fluorescência é gerada, além de possuir uma alta solubilidade de íons terra-raras, possibilitando maior incorporação desses materiais dopantes. O material também possui baixa energia máxima de fônon ($\sim 850 \text{ cm}^{-1}$), fator que diminui as transições não

fluorescentes e favorece as transições fluorescentes entre os níveis dos íons terras-raras. Na tabela 2.1 apresentamos as energias máximas de fônon para alguns vidros especiais [7,8].

Tabela 2.1 - Energia de fônon para diferentes vidros

Vidros	Energia de fônon (cm^{-1})
Boratos	1400
Fosfatos	1100
Silicatos	1000
Germanatos	750
Fluoretos	500
Calcogenetos	320

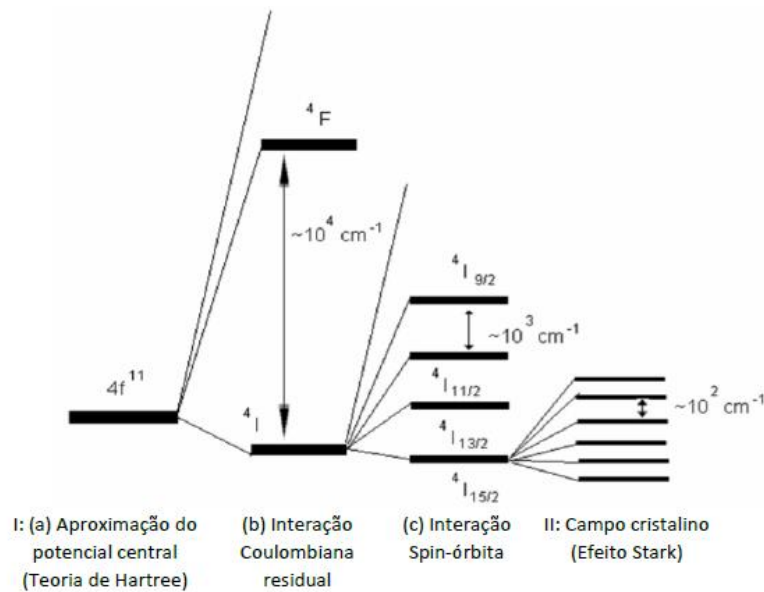
Fonte: [Autora].

Por tais características, os vidros fluorogermanatos apresentam-se como alternativa para aplicação como por exemplo, na área de fotônica, telecomunicações e em dispositivos ópticos em geral.

2.2 Níveis de energia

Os níveis de energia para os íons terras raras originam-se dentro da camada 4f, uma vez que as demais camadas são simétricas, de modo que seus efeitos sobre todos os termos da configuração 4f são os mesmos. Desta forma, para determinar os níveis de energia desses elementos é necessário obter os níveis de energia dos elétrons dessa camada para diferentes configurações $4f^N$, com $N = 1, 2, 3, \dots, 14$. Com isso, são necessários alguns conceitos, que estão ilustrados, resumidamente, na figura 2.3, onde temos a energia do estado 4f oriunda da teoria de Hartree, (2.3a), seguida pelas correções feitas pelas interações coulombiana residual e spin-órbita (2.3b e 2.3c), seguindo com a regra de Hund, e finalizando com o efeito Stark(2.3II) [9].

Figura 2.3 - Níveis de energia para o íon Er^{3+} . I: (a) A energia do estado $4f$ da teoria de Hartree é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana residual e (c) spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é $4I_{15/2}$. II: Efeito Stark



Fonte: [10].

A teoria de Hartree propõe que para a solução da equação de Schrödinger temos que os elétrons devem ser tratados como se seus movimentos fossem independentes, onde cada elétron se move num potencial efetivo $V(r)$ esfericamente simétrico, sendo r a coordenada radial do elétron relativa ao núcleo.

Esse potencial efetivo é a soma dos potenciais atrativo, esfericamente simétrico, devido ao núcleo, e repulsivo, esfericamente simétrico, pelo efeito médio das interações coulombianas, repulsivas entre o elétron típico e os outros $Z-1$ elétrons.

A princípio o potencial efetivo é desconhecido, porém ele pode ser estimado como:

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

onde temos $Z(r) \rightarrow Z$ quando $r \rightarrow 0$, e $Z(r) \rightarrow 1$ quando $r \rightarrow \infty$. Isso porque quando um elétron está próximo ao núcleo sente predominantemente a atração coulombiana exercida por sua carga $+Ze$, a medida que um elétron distante do núcleo sente apenas a atração de uma carga $+e$, pois, o núcleo este blindado pelos demais ($Z-1$)

elétrons que o envolvem. As constantes e e ϵ_0 representam, respectivamente, a carga elementar e a permissividade elétrica do vácuo [11].

Para um átomo multieletrônico, pela teoria de Hartree, suas autofunções são escritas por:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) (m_s) \quad (2)$$

onde são rotulados pelo mesmo conjunto de números quânticos n, l, m_l, m_s , usado para os átomos monoelétrônicos. A autofunção spin (m_s) é a mesma para ambos os átomos, monoelétrônicos e multieletrônicos. As funções que descrevem a dependência angular, $\Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$, também são as mesmas, para um átomo monoelétrônico, pois possui o potencial efetivo esfericamente simétrico. No caso da função radial, $R_{nl}(r)$, há diferença entre os dois tipos de átomos, pois não possuem a mesma dependência em relação a r [11].

A partir dos resultados da teoria de Hartree, assumimos que todos os elétrons de um átomo multieletrônicos na camada identificada por n são tratados como se estivessem submetidos a um potencial de Coulomb, definido por:

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (3)$$

Onde Z_n sendo o Z efetivo para cada camada.

O átomo de hidrogênio sofre apenas a dependência com n , pois os autovalores são degenerados com relação ao número quântico l . Enquanto que os átomos multieletrônicos, mostram uma dependência com l , devido a dependência radial desses átomos $\left(\frac{Z(r)}{r}\right)$. Em consequência, é conveniente considerar cada camada como composta de subcamadas, uma para cada valor de l . A identificação das subcamadas é feita pela notação espectroscópica, onde os valores de $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ são representadas pelas letras s, p, d, f, ..., respectivamente [11].

Para determinar o potencial efetivo utiliza-se um tratamento auto consistente, isso é, ao percorrer um ciclo de etapas o potencial final tem de ser o mesmo que aquele inicial.

Exemplo, ao se calcular a distribuição de carga eletrônica a partir do potencial resultante correto e usando essa distribuição encontra-se o mesmo potencial resultante. Vale ressaltar que entre essas etapas utiliza-se dois princípios físicos: o primeiro que diz que os elétrons devem ocupar estados de menor energia e o segundo com a condição fraca do princípio de exclusão de Pauli. Segundo esse princípio de exclusão, dois elétrons não podem ocupar exatamente o mesmo estado de energia. Com isso a distribuição no átomo é feita preenchendo-se os estados de menor energia, a partir do estado fundamental, sucessivamente com dois elétrons cada, um com spin “up” e outro com spin “down” [11].

Pela teoria de Hartree, existem vários níveis degenerados de energia associados a cada configuração. Quando interações mais fracas são consideradas essas degenerescências são removidas. As interações mais fracas as quais os elétrons opticamente ativos estão submetidos devem ser incluídas num tratamento dos estados excitados de baixa energia de átomos típicos, podendo ser consideradas como correções de efeitos ignorados na aproximação de Hartree. As duas correções mais importantes são: a interação coulombiana residual, a qual é determinada pela interação elétrica entre os elétrons opticamente ativos, cujo potencial entre eles não pode ser considerado esférico, como feito na aproximação de Hartree, e a interação spin-órbita, uma interação magnética que acopla o momento angular de spin de cada elétron opticamente ativo com seu próprio momento angular orbital.

Há também outras correções como as relativísticas, que levam em consideração as interações entre o spin de um elétron opticamente ativo e o spin de outro devido as interações magnéticas, etc., porém essas correções são normalmente desprezadas, por serem muito pequenas.

Na interação coulombiana residual, os momentos angulares orbitais, l_i , conectam-se para formar o momento angular orbital total, $L = \sum l_i$ e, separadamente, os momentos angulares de spin de cada elétron opticamente ativo, s_i , interatuam entre si para formar o momento angular de spin total, $S = \sum s_i$.

Já a interação spin-órbita é originada através da interação entre o campo magnético interno do átomo, o qual é gerado por L , e o momento angular de spin total S . Esse sistema acopla os dois momentos angulares de forma a gerar um momento angular total J , dado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Nesse acoplamento, L - S , o estado de menor energia, em geral,

é aquele com o maior valor possível de S e L [11]. O efeito Stark é responsável pela quebra de degenerescência devido à atuação de um campo elétrico externo.

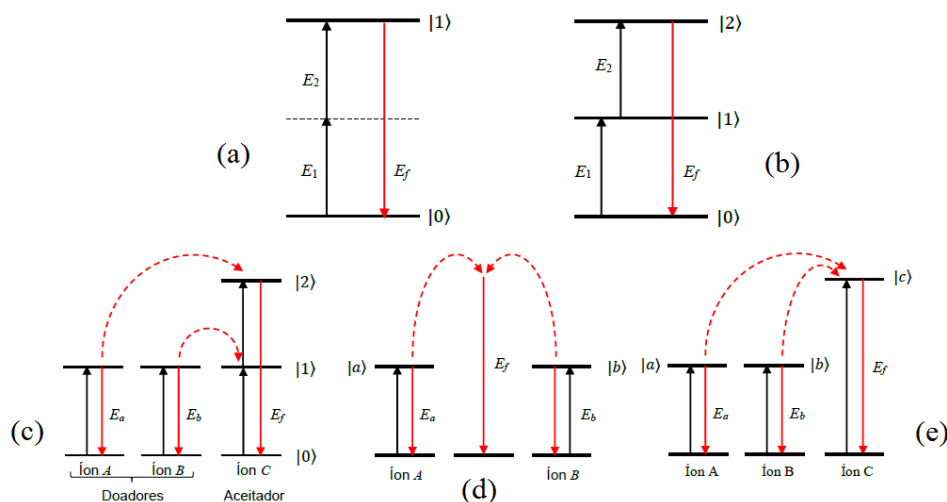
Por fim, chegamos a notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, que rotula os níveis de energia para os íons terras raras, sendo esses níveis degenerados, e com degenerescência $2J + 1$, onde \mathbf{S} é o momento angular de spin total, \mathbf{L} o momento angular orbital total e $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, o momento angular total [11]. A disposição energética desses níveis obedece a regra de Hund, ou seja, se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo é dado pelo $J = J_{\text{MÁX}} = S_{\text{MÁX}} + L_{\text{MÁX}}$, e caso contrário $J = J_{\text{MÍN}} = |S_{\text{MÁX}} - L_{\text{MÁX}}|$ [11]. A figura 2.4 representa os níveis de energia dos íons terras raras no cristal de cloreto de lantânio (LaCl_3) (Dieke e Crosswhite, 1993) [9]. Como a influência do campo cristalino é perturbativo, a estrutura dos níveis de energia dos terras raras não se altera significativamente em redes hospedeiras distintas, podendo a figura 2.14 ser referência nos valores de energia dos terras raras.

conservação da energia não é violada, pois dois ou mais fótons de excitação são necessários para produzir cada fóton de emissão. A fluorescência gerada pela CAE pode ter um espectro de frequência situado nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Esse processo está associado a transições eletrônicas dos elétrons da camada 4f dos íons lantanídeos, que passam a ser permitidas através da interação desses íons com o campo cristalino do hospedeiro, podendo o hospedeiro ser utilizado no estado gasoso, líquido ou sólido, embora esse último sendo o mais utilizado e suas formas mais comuns são a vítrea e a cristalina.

Temos de ressaltar que para a geração de CAE eficiente, alguns requisitos devem ser exigidos da matriz hospedeira. O hospedeiro deve ter alta solubilidade, permitindo que altas concentrações de íons terras raras sejam facilmente adicionados ao material, possibilitando a interação do campo com mais íons dopantes, aumentando, assim, a eficiência de CAE; deve também possuir o índice de refração relativamente alto, pois quanto maior esse parâmetro maior será a taxa com a qual a fluorescência por CAE é gerada; e, além disso, deve possuir alto limiar de dano óptico para permitir bombeamento com altas potências de excitação.

Vários processos de excitação podem originar fótons por CAE, sejam eles observados em íons isolados, como absorção simultânea de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários ou absorção sequencial de fótons por estados intermediários, ou em agregados (mais de um íon), como transferência de energia, luminescência cooperativa ou sensibilização cooperativa [12,13], todos ilustrados pela figura 2.5.

Figura 2.5 - Processos de CAE, onde (a) para absorção simultânea, (b) absorção sequencial de dois fótons, (c) transferência de energia, (d) luminescência cooperativa e (e) sensibilização cooperativa.



Fonte: [Autora].

Absorção simultânea de dois fótons (2.5a) ocorre quando não há participação de estados intermediários, processo no qual um íon absorve simultaneamente dois fótons e sai do estado fundamental $|0\rangle$ para o estado excitado $|1\rangle$, emitindo, assim, um fóton do nível excitado $|1\rangle$ para o nível fundamental $|0\rangle$. Já a absorção sequencial de dois fótons (2.5b) necessita de estados intermediários, pois nesse processo um íon, inicialmente em seu estado fundamental $|0\rangle$, absorve um fóton e emerge para o estado mais excitado $|1\rangle$. Posteriormente, outro fóton é absorvido e o íon passa do estado excitado $|1\rangle$ para o estado excitado $|2\rangle$, ocorrendo a emissão de um fóton do nível excitado $|2\rangle$ para o nível fundamental $|0\rangle$.

Para os processos envolvendo mais de um íon, primeiramente, temos a transferência de energia (2.5c), que é um processo no qual um íon chamado de doador, ou sensibilizador, absorve fótons da fonte de excitação e, em seguida, transfere sua energia de excitação para outro íon próximo, chamado de aceitador, ou ativador. A luminescência cooperativa (2.5d) ocorre quando a emissão de um único fóton se dá através de um único processo, resultante da interação Coulombiana entre dois íons excitados, e sua eficiência depende das suas concentrações e da distância entre eles. Por fim, o processo de sensibilização cooperativa (2.5e) que está associado à transferência de energia simultânea de íons sensibilizadores A e B, que se encontram nos estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, para um terceiro íon C, promovendo-o para um estado excitado $|c\rangle$.

2.4 Íons terras raras

O termo terra rara (TR) não é utilizado por serem limitados, mas sim pelo fato de sua separação nos diversos minerais que os contém ser difícil, pois os mesmos possuem alta abundância na litosfera. O único elemento TR que não é encontrado na crosta terrestre é o promécio, que foi obtido pela primeira vez em 1945, a partir da fissão do urânio ^{235}U . A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sugere usar o termo “metais terras raras” que inclui os elementos lantanídeos, os elementos de número atômico 58 a 74 (Ce a Lu), o Lantânio (La) e mais dois elementos Ítrio (Y) e Escândio (Sc) [14,15].

Geralmente os terras raras possuem a mesma distribuição eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^N6s^2$, com N tomando valores de 3 a 7 e 9 a 14, com exceção dos átomos de Escândio $[\text{Ar}]3d^14s^2$, Ítrio $[\text{Kr}]4d^15s^2$, La $[\text{Xe}]5d^16s^2$, Cério $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, Gadolínio $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ e Lutécio $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$, [Ar], [Kr] e [Xe] são, respectivamente, as configurações eletrônicas dos elementos Argônio, Criptônio Xenônio, como mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Configurações eletrônicas dos elementos da série do lantânio, neutros (Ln) e triplamente ionizados (Ln³⁺). A configuração eletrônica do xenônio é 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica (Ln)	Configuração eletrônica (Ln ³⁺)	Oxidação
Lantânio	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	2,3
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	2,3,4
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	2,3
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	3
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	2,3
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	2,3
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	2,3
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	2,3,4
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	2,3
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	2,3
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	2,3
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	2,3
Itérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	2,3
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	3

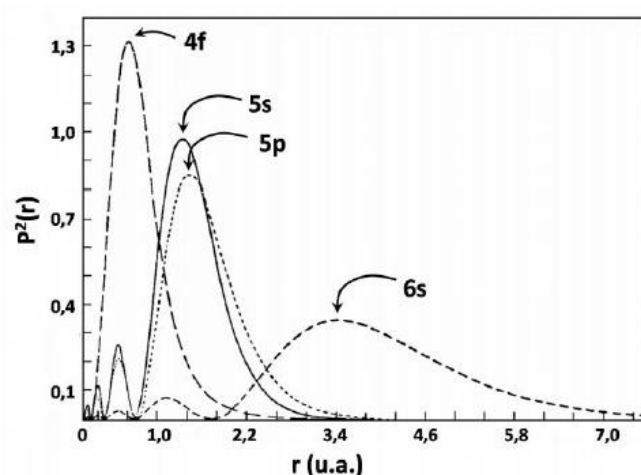
Fonte: [Autora].

Os terras raras podem ser encontrados sob a forma de íons nas configurações bivalente, tetravalente e trivalente, sendo a última a mais estável e abundante, assumindo a configuração com a forma [Xe]4f^N, com N de 0 a 14, e é nessa configuração que os TR são aplicados em dispositivos ópticos.

Os íons TR³⁺ que não apresentam elétron na camada 4f, ou que a possuem totalmente preenchida, não experimentam processos de excitação e de emissão de luminescência, por não terem níveis de energia eletrônicos que possibilitem a transição. Porém, os íons TR³⁺ que têm a camada 4f parcialmente preenchida apresentam níveis de energia característicos, ostentando uma variedade de propriedades luminescentes que se estendem nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, sendo a maioria desses íons utilizados como emissores de luz em variadas aplicações.

Os íons lantanídeos não possuem seus elétrons mais externos na camada 4f, isso porque a probabilidade de encontrar um elétron nessa camada além das camadas 5s e 5p é muito pequena, como mostrado na figura 2.6, a qual mostra a distribuição dos elétrons do íon Gd^{3+} em função de um determinado raio atômico r [16].

Figura 2.6 Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+} .



Fonte: [13].

Na forma trivalente, a tripla ionização remove preferencialmente os dois elétrons da camada 6s e mais um elétron da camada 5d ou 4f. Desta forma, os elétrons da subcamada 4f, onde se encontram os elétrons opticamente ativos dos íons TR, são blindados pelas camadas mais externas, 5s e 5p, sendo as transições 4f-4f praticamente insensíveis à influência de fatores externos como pequenas variações de temperatura e matriz hospedeira [16,17]. Essa blindagem proporciona características especiais aos íons terras raras. A primeira delas é o fato de terem propriedades químicas muito semelhantes, por terem as camadas externas totalmente preenchidas. O que os diferem são as propriedades físicas como, por exemplo, propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f, e principalmente as propriedades ópticas. A segunda característica é a produção de linhas espectrais resultantes com larguras de linhas estreitas, aproximadamente 10 nm, pois estão sujeitos a pouca influência do ambiente externo nas transições ópticas da camada 4f. Essa informação é de suma importância, pois em aplicações, como *lasers* e amplificadores, o parâmetro de ganho é inversamente proporcional à largura de linha.

Outras características importantes dos íons lantanídeos triplamente ionizados, e que os distingue de outros íons opticamente ativos, são que eles apresentam alta solubilidade e uma série de linhas de absorção e emissão admiravelmente estreitas desde o infravermelho até o ultravioleta, como mencionado anteriormente. Além do mais, as ressonâncias das transições eletrônicas na subcamada 4f desses íons em sólidos não variam consideravelmente de hospedeiro para hospedeiro e os tempos de vida de alguns estados são muito longos, aproximadamente 10 μ s, dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia.

Com isso, os íons terras raras são amplamente empregados como dopantes em vidros e cristais, para utilização em amplificadores ópticos, como meio ativo em lasers no infravermelho próximo (NIR) e no visível, na fabricação de sensores, em aplicações na área médica, dentre outras [18-21].

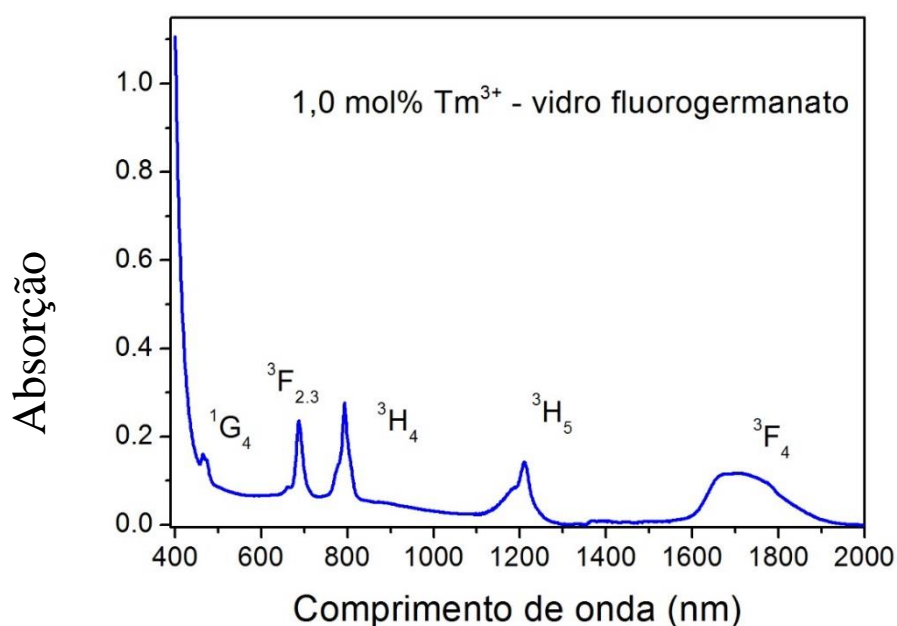
2.4.1 Propriedades dos íons utilizados em nosso estudo

2.4.1.1 Íon Tm^{3+}

O Túlio (Tm) é o elemento químico que possui número atômico 69 e configuração eletrônica $[Xe]4f^{13}6s^2$, e sua forma iônica mais estável é a trivalente (Tm^{3+}) que apresenta configuração eletrônica $[Xe]4f^{12}$.

Esse elemento tem seu espectro de absorção varrendo regiões do visível até o infravermelho, como ilustrado na figura 2.7.

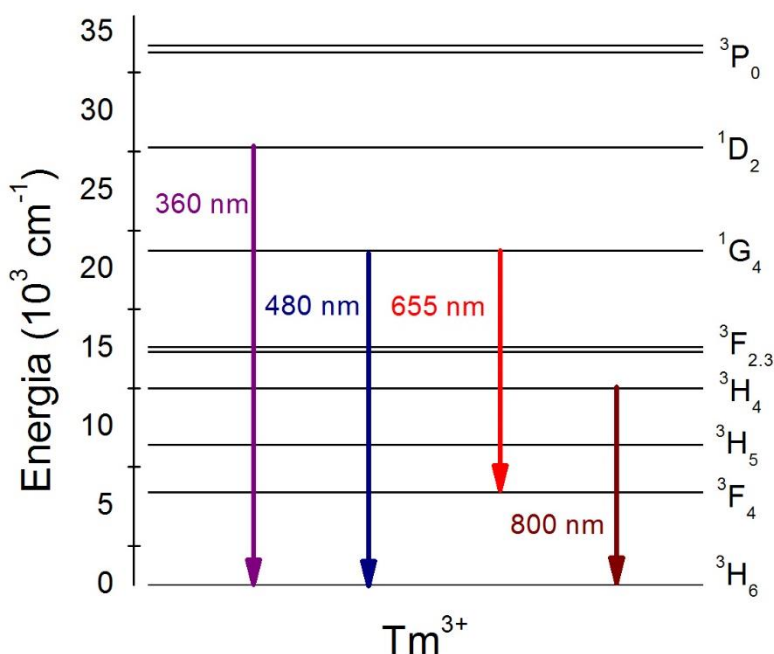
Figura 2.7 - Espectro de absorção para o íon Tm^{3+} .



Fonte: [Autora]

O diagrama simplificado dos níveis de energia para o Tm^{3+} e as possíveis transições dos níveis emissores na região de interesse são mostrados na figura 2.8. Essas emissões na região do visível são em razão das transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Porém a observação desses processos, para todos os íons terras raras (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+}), pode não ser possível, pois eles dependem da matriz utilizada, da potência e do comprimento de onda da fonte de excitação.

Figura 2.8 - Diagrama dos níveis de energia do Túlio.



Fonte: [Autora].

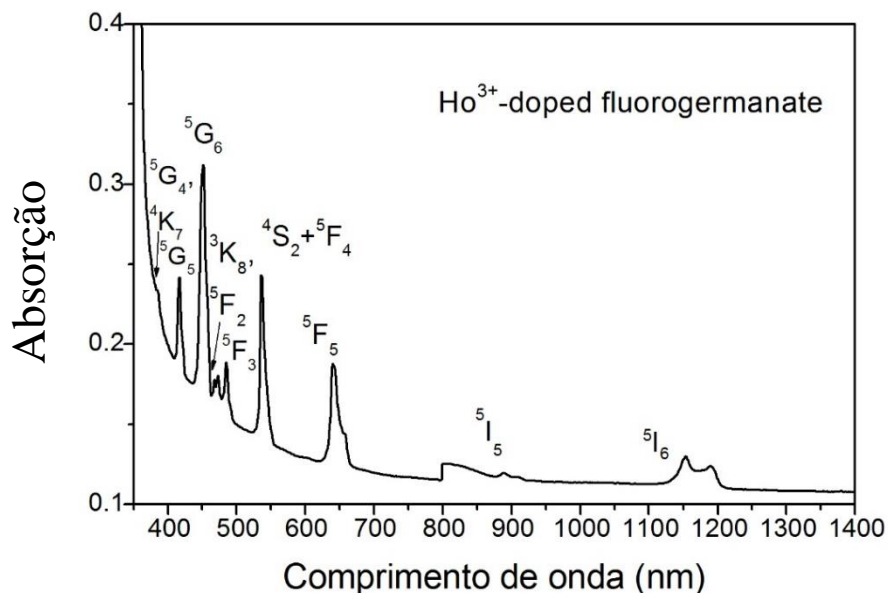
Esse elemento é um dos terras raras menos abundante e mais difícil de se obter, mesmo tendo mais ocorrência do que a da prata, o que gerou atraso na sua utilização. Em todo caso, materiais dopados com Tm^{3+} têm mostrado grande interesse como fonte viável de emissão azul coerente bombeada por lasers infravermelhos, além de novas possibilidades de aplicações, como, sensoriamento químico, gravação ótica de dados, *laser* de estado sólido no visível e fibras dopadas com Tm^{3+} que emitem em $2,3 \mu\text{m}$ e que são aplicadas em procedimentos cirúrgicos [22-24].

2.4.1.2 Íon Ho^{3+}

Este elemento da tabela periódica apresenta número atômico 67 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$, e na forma mais utilizada e estável, a trivalente, possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$.

Em seu espectro de absorção verificamos picos no visível e no infravermelho, com maior quantidade na faixa do visível, como ilustrado na figura 2.9.

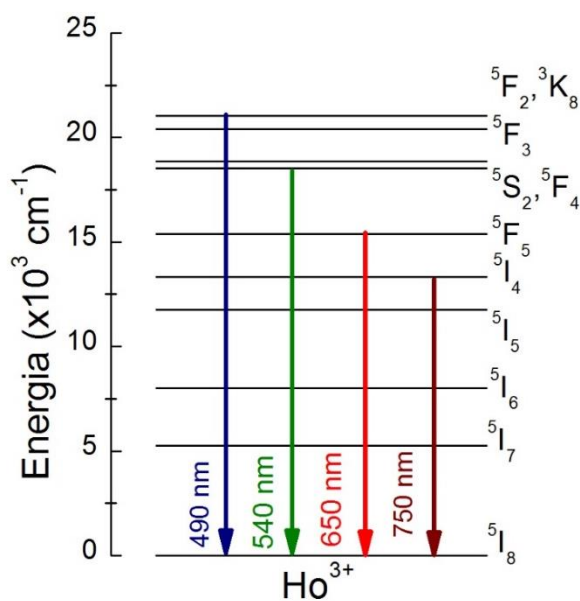
Figura 2.9 - Espectro de absorção para o íon Ho^{3+} .



Fonte: [25].

Na figura 2.10 é representado o diagrama simplificado dos níveis de energia para o íon Ho^{3+} . As emissões na região do visível são originadas pelas transições ${}^5\text{F}_2, {}^3\text{K}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_8$; ${}^4\text{S}_2, {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$; ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ e ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$.

Figura 2.10 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Ho^{3+}



Fonte: [Autora].

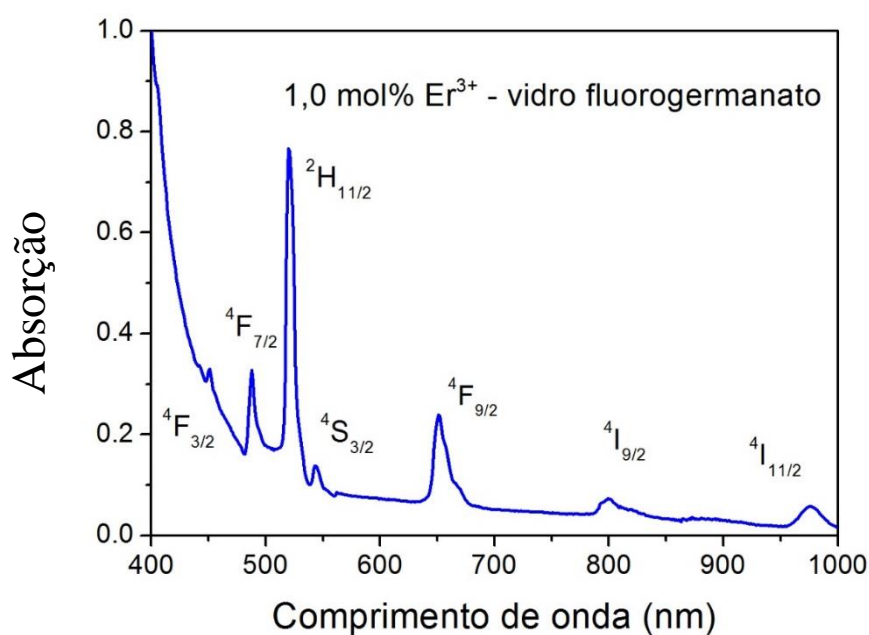
Esse íon tem sido bastante investigado devido a ação laser nas regiões do infravermelho e do visível. Algumas emissões de infravermelho estão na região da janela de transmissão onde a perda óptica permanece baixa. Essas características têm atraído muita atenção para diversas aplicações como, por exemplo, amplificadores ópticos, diagnósticos biomédicos, sensores, etc. [26]

2.4.1.3 Íon Er^{3+}

O elemento Érbio (Er) possui número atômico 68 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$, e sua forma iônica com maior estabilidade é a trivalente (Er^{3+}) com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$.

O seu espectro de absorção apresenta uma variedade de absorções possíveis, indo do visível até o infravermelho, como representado na figura 2.11.

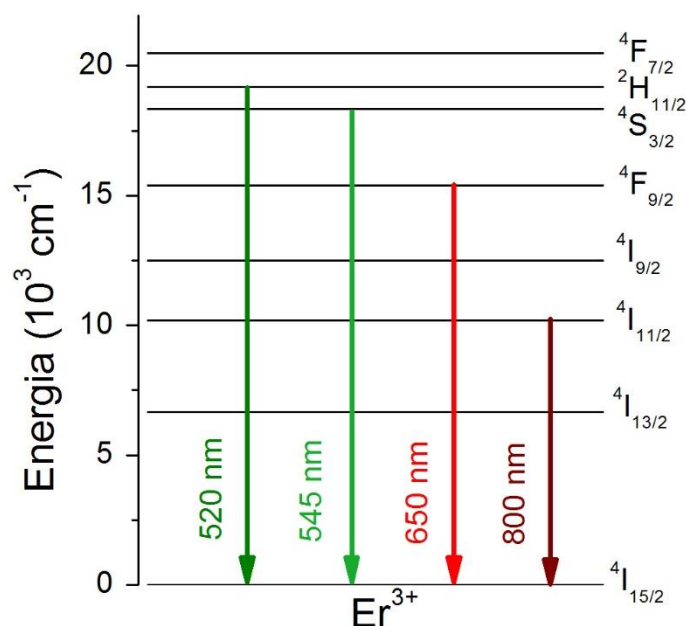
Figura 2.11 - Espectro de absorção do íon Er^{3+} .



Fonte: [Autora].

Na figura 2.12, é ilustrado o diagrama simplificado de níveis de energia para o Érbio e suas possíveis emissões. Essas emissões são referentes as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^2\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{15/2}$.

Figura 2.12 - Diagrama dos níveis de energia do Er³⁺.



Fonte: [Autora].

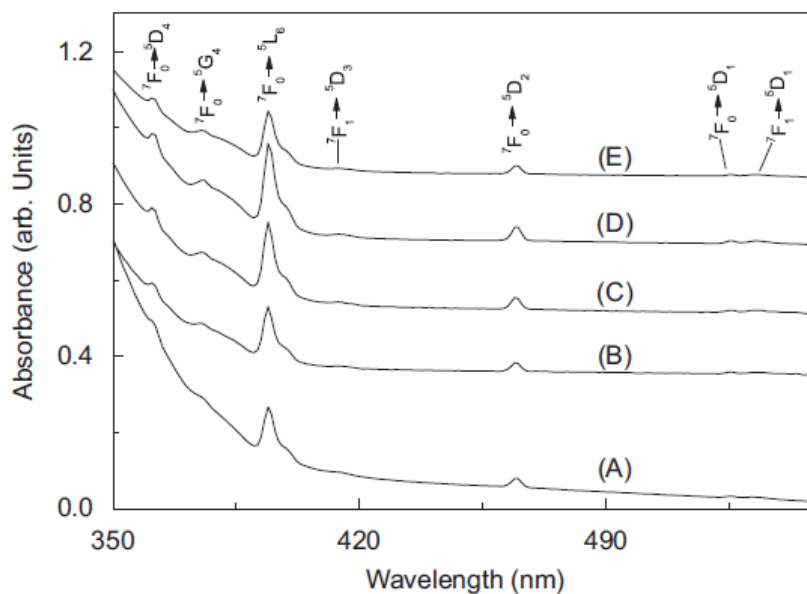
Esse elemento é o que apresenta maior eficiência na característica de emissão por CAE, sendo bastante estudado no estado trivalente [27]. Do ponto de vista do desenvolvimento de dispositivos fotônicos com base em conversão ascendente de energia os níveis de maior interesse são ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$, responsáveis pelas luminescências na região espectral do visível. Outra transição de grande interesse em telecomunicações é a ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, referente à emissão de 1550 nm [28,29].

2.4.1.4 Íon Eu³⁺

O Európio (Eu) é um elemento que possui número atômico 63 e distribuição eletrônica $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Pode ser encontrado nas formas bivalente (Eu^{2+}) e trivalente (Eu^{3+}), sendo a última mais usada e estável, com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$.

O espectro de absorção para esse elemento só possui picos na região do visível, dificultando a emissão de amostras monodopadas para algumas fontes de bombeio, como mostrado na figura 2.13.

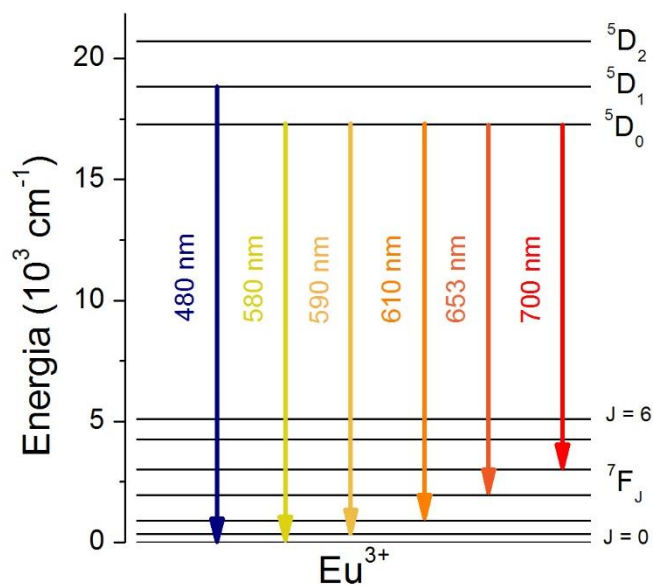
Figura 2.13 - Espectro de absorção (“*absorbance*”) versus comprimento de onda (“*wavelength*”) para o íon Eu^{3+} para vidros de fluoroborato, onde (A) – (E) são variações nas concentrações dos vidros: $x\text{NaF} - b\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$: (A) $x = 8, b = 81$, (B) $x = 12, b = 77$, (C) $x = 16, b = 73$, (D) $x = 20, b = 69$, (E) $x = 24, b = 65$.



Fonte: [30].

Os níveis de energia das bandas de emissão para o íon Eu^{3+} são determinadas por transições intraconfiguracionais, do tipo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_j$, onde $j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 . Contudo, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_6$ são dificilmente notadas no espectro, por possuírem baixas intensidades [31-35]. Além da transição do ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{F}_0$. O diagrama de níveis de energia para o Európio é representado pela figura 2.14.

Figura 2.14 - Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} .



Fonte: [Autora]

Dentre essas emissões, a fluorescência do Európio no vermelho (610 nm) é bastante utilizada na produção de monitores coloridos. Além de possuírem diversas aplicações como, por exemplo, iluminação de semáforos e agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem [31].

2.5 Aparato experimental

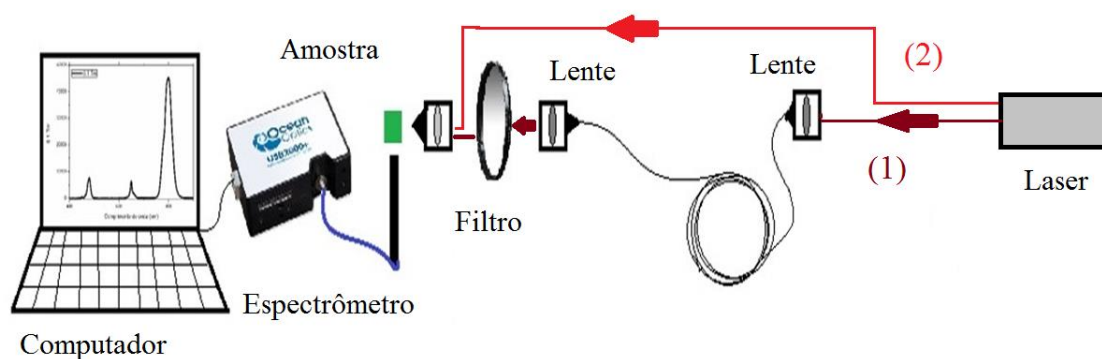
Com a finalidade de estudar a transferência de energia entre os íons mencionados anteriormente ($\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) em vidros fluorogermanato, realizamos medidas de caracterização espectrais como, absorção óptica, fluorescência por CAE e tempo de vida de níveis emissores.

A matriz vítrea utilizada para as amostras dopadas com Túlio e Hólmio foi $70\% \text{PbGeO}_3:15\% \text{PbF}_2:15\% \text{PbC}_2$, com concentrações de $0,1\text{Tm}^{3+}$, $x\text{Ho}^{3+}$, e $0,1\text{Tm}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) em mol%. Para as amostras dopadas com Érbio, Európio e Ytérbio a matriz foi $80\% \text{PbGeO}_3:10\% \text{PbF}_2:10\% \text{PbC}_2$ com concentrações de $1,0\text{Er}^{3+}$, $1,0\text{Eu}^{3+}$, $1,0\text{Er}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,5; 1,5$) e $0,1\text{Er}^{3+}/y\text{Eu}^{3+}/z\text{Yb}^{3+}$ ($y = 0,5; 1,9; z = 2,0; 1,0$) em mol%. Tais amostras foram fabricadas e fornecidas pelo Prof. Dr. Luciano Bueno, do Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas da Universidade Federal do ABC, São Paulo.

Inicialmente fizemos o estudo da absorção usando um espectrômetro LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR em temperatura ambiente para uma faixa óptica de 400 – 2000 nm. O espectro de absorção obtido foi tratado no software Origin 8.0.

Para as medidas de fluorescência utilizamos o aparato experimental ilustrado na figura 2.15. Onde usamos duas fontes de excitação para dois processos distintos. O primeiro processo, com as amostras de Tm^{3+} e Ho^{3+} , teve como fonte de radiação fundamental um laser Q-switched Nd:YVO₄ operando em 1064 nm, com potências variando entre 5,0 – 10,0 KW. O feixe de bombeamento foi injetado numa fibra óptica de Sílica ($SiO_2 + GeO_2$) de modo único, com 5,0 m de comprimento e aproximadamente 10,0 μm de diâmetro interno, com o objetivo de gerar comprimentos de onda na região do infravermelho (1,1 – 1,3 μm), tirando proveito do processo de espalhamento Raman estimulado em fibras ópticas, melhor descrito no próximo capítulo. Para o segundo processo, com Er^{3+} e Eu^{3+} , usamos como fonte de bombeio o laser de diodo *CrystaLaser* operando em 980 nm com potência média de saída máxima de 495 mW. As potências foram focalizadas nas amostras de 1,0 a 2,0 mm de espessura usando uma lente de distância focal de 5,0 cm.

Figura 2.15 - Esquema do aparato utilizado para o estudo experimental da luminescência emitida pelos vidros fluorogermanatos, onde (1) é para o primeiro processo e (2) é para o segundo.



Fonte: [Autora].

Depois de focalizado, o feixe incide na amostra gerando a luminescência por Conversão Ascendente de Energia (CAE). A radiação emitida é coletada em um ângulo de 90° em relação ao feixe incidente e direcionada para o cabo de fibra óptica conectada ao espectrômetro. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando um espectrômetro

Ocean Optics HR4000, para o primeiro processo, e Ocean Optics USB2000, para o segundo, os quais estavam acoplados a um computador. A obtenção dos dados provenientes dos espectrômetros e a sua análise, foram feitas pelo software Spectra Suite. Os espectros de emissão obtidos foram armazenados e tratados no software Origin 8.0.

Por fim, em ambos processos, realizamos medidas de tempo de vida e de coordenadas de cores. Para o tempo de vida, utilizamos um sistema de detecção com os seguintes equipamentos interligados, o módulo DeltaHub interligado com o horiba iHR320, uma fotomultiplicadora S2 e um SpectrAcq. As medidas foram coletadas no computador através do software Fluorescence e seus dados tratados pelo Origin 8.0. Enquanto que para a geração das coordenadas de cores tivemos que primeiramente normalizar e analisar os dados de emissão em relação a algumas variáveis, os dados foram convertidos para o formato (.txt) em um bloco de notas, para poder ser usado pelo software *Spectra Lux*. Através desse software é possível verificar a cor emitida pelas amostras estudadas, assim como as coordenadas de cada cor através do diagrama de cromaticidade CIE (“*Commission Internationale l’Éclairage*”). Esse diagrama é oriundo da criação de um sistema de cores, em 1931, uma elaboração da descrição de Maxwell Helmholtz sobre a luz, combinando algumas normas, dados experimentais e uma matemática adequada para a manipulação dos dados [36]. O diagrama possui em seu contorno comprimentos de ondas do espectro visível e no seu interior são encontradas cores obtidas pela combinação das cores primárias (vermelho, verde e azul), no qual cada cor é definida pelas coordenadas x e y . Para a cor branca, formada pela combinação das cores verde, vermelho e azul, por exemplo, temos as coordenadas $X=Y= 0,3333$ [37].

2.6 Referências

- [1] UHLMANN, D., *Journal De Physique*, Cozzoque C9, supple'ment au n012, Tome 43, (1982)
- [2] KITTEL, C.. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley Sons Inc; 4Rev Ed edition, 1971.
- [3] KAUZMANN, W., *Chem. Rev* 43 (1948) 219–256.
- [4] EDIGER, M. D., ANGELL, C. A., NAGEL, S. R., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13200–13212.
- [5] SILVA, J. R., *Conversão Ascendente de Frequência no sistema PbGeO3-PbF2-CdF2 co-dopado com Térbio-Európio-Itérbio*. 2014. Pós-Graduação em Física Aplicada. Universidade Federal Rural de Pernambuco
- [6] BUENO, L. A., MELNIKOV, P., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J.L., *Journal of Non-Crystalline Solids* (1999) 247,
- [7] SANTOS, P. V. dos, *Efeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terras-raras*. 2003. Tese de Doutorado – Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Alagoas.
- [8] JÚNIOR, F. A. B., *Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas*. 2008. Dissertação de Mestrado, Ipen.
- [9] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M., *Applied Optics* 2, 675 (1963).
- [10] MÁRIO A. R., *Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio – itérbio*. 2009. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
- [11] EISBERG R., RESNICK R., *Física Quântica*, Ed. Campus, 1979.
- [12] AUZEL, F. E., *Proceedings of the IEEE* 61(1973) 758.
- [13] FUKUDA, T., GOURBILLEAU, F., GOUVEIA-NETO, A. da S., GUO, H., JOUBERT, M., KOLODZEY, J., KUCHARSKI, S. H., MORETTI, P., NOVOSELOV, A., RAY, S. K., RIZK, R., SZACHOWICZ, M., YOSHIKAWA, A., ZHAO, X. *New Research on Optical Materials*. In: GOUVEIA-NETO, A. da S.. Light emission properties of lathanide-doped novel optical glasses for application in photonic devices. Sherman J. Litchitica Editor (2006), cap. 6, p. 185-216.
- [14] *Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry*, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 5523.

- [15] ABRÃO, A., *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, 1994.
- [16] HÜFNER, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compound*. Academic Press, New York, 1978.
- [17] RAKOV, N., MACIEL, G. S., *Chemical Physics Letters*, 400 (2004) 553.
- [18] GAN, F., *Laser Materials*, World Sciences: Singapore, 1995.
- [19] KAMINSKII, A. A., *Laser Crystals: Physical Properties*, 2nd ed., Springer- Verlag: Heidelberg, 1990.
- [20] SCHEPS R., *Progress in Quantum Electronics* (1996) 271.
- [21] VICENTINI, G., ZINNER, L. B., CARVALHO, L. R. F., Folheto - *Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.
- [22] RAPAPORT, A. *et al.*, *Optics Express*, 12 (2004) 89.
- [23] DULICK, M. *et al.*, *Journal of Luminescence*, 48 (1991) 517.
- [24] HEBERT, T. *et al.*, *Applied Physics Letters*, 60 (1992) 2592.
- [25] GOUVEIA-NETO, A. S., DA COSTA, E. B., BUENO, L. A., RIBEIRO, S. J. L. *Journal of Luminescence*, 110 (2004) 79.
- [26] FENG, Li *et al.*, *Journal of Luminescence*, 124 (2007) 187.
- [27] TSUDA, M. *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(1): p.29-37.
- [28] YAMADA, M., ONO, H., OHISHI, Y.. *Electronics Letters*, 1998. 34(15): p. 1490-1491.
- [29] PEDERSEN, B., *et al.*, *Journal of Lightwave Technology*, 1991. 9(9): p. 1105-1112.
- [30] BALAJI, S., AZEEMA, P. Abdul, REDDYB, R.R., *Physica B*, 394 (2007) 62–68.
- [31] TEXEIRA, L. dos S.. *Estudos das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas*. 2010. Dissertação de mestrado - Pós-Graduação em Ciência, IPEN-SP.
- [32] GRASSO, A. N.. *Estudo espectroscópicos dos complexos európiotetraciclina e suas aplicações na detecção de peróxido de hidrogênio e peróxido de uréia*. 2010. Dissertação de mestrado - Pós-Graduação em Ciência, IPEN-SP.

- [33] BUENO, L.A.. *Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos*. 2003. Tese de doutorado, UNESP-Araraquara.
- [34] LOURENÇO, S. A. et al, *Journal of Luminescence* 131, 850(2011).
- [35] LIN, G. et al., *Journal of Alloys and Compounds* 509, 6462(2011).
- [36] JOHNSTON, S. F. The construction of calorimetry by committee. *Science in context* 9. p. 387-420, 1996.
- [37] GUAN, X. et al. *Applied Optics and Photonics China*. (2015) 967403-96740

CAPÍTULO 3

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

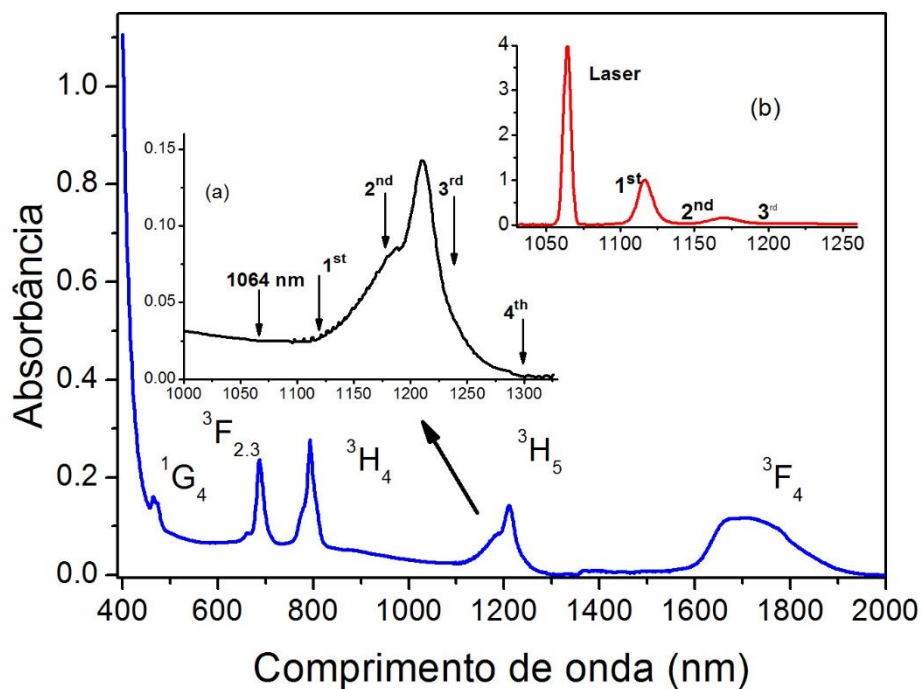
Neste capítulo descreveremos e discutiremos processos de transferência de energia, do íon Tm^{3+} para o Ho^{3+} e do íon Er^{3+} para o Eu^{3+} , em vidros fluorogermanatos, assim como emissão de luz por conversão ascendente de energia, objetiva-se encontrar rotas de excitação e transferência de energia, além de possíveis aplicações em fósforos emissores de luz visível.

3.1 Transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$

Neste estudo, temos como objetivo principal investigar o processo de transferência de energia do íon Tm^{3+} para o Ho^{3+} , através da excitação por conversão ascendente de energia no Tm^{3+} . Desta maneira, iniciamos o trabalho com o estudo do espectro de absorção do Túlio, representado pela figura 3.1, no qual vemos bandas de absorção na região do visível até o infravermelho. Como a excitação será por CAE, buscamos absorção no infravermelho, e demos maior ênfase na faixa de absorção do nível $^3\text{H}_5$, em torno do 1200 nm, onde observamos que quatro bandas de emissões Stokes estão presentes, vide inset (a) da figura 3.1. Essa banda, no nível $^3\text{H}_5$ do Tm^{3+} , foi usada como a saída da rota de excitação de CAE proposta em nosso trabalho. Para gerar essa excitação, em torno do 1200 nm, exploramos um sistema composto por um laser operando em 1064 nm junto com uma fibra óptica de Sílica, como descrito na seção 2.5 deste trabalho, onde ocorre o processo de espalhamento Raman estimulado em fibras ópticas, com fonte de excitação de múltiplos comprimentos de onda. Com isso, a luz de saída da fibra consistia na radiação laser fundamental em 1064 nm em conjunto com as emissões de Stokes em torno de 1120, 1180, 1240 e 1300 nm, correspondentes às 1^a, 2^a, 3^a e 4^a bandas Stokes-SRS, respectivamente [1,2]. Na figura 3.1(b), vemos o conteúdo espectral da luz de saída da fibra, e observamos a excitação referente a fonte fundamental (1064 nm), como também as três primeiras bandas das emissões de Stokes. A potência otimizada para o laser fundamental injetado na fibra foi de 500 mW, produzindo cerca de 160 mW de potência média na saída da fibra. A potência foi distribuída em 56% (1064 nm), 27% (1^o Stokes), 8% (2^o Stokes) e 9% (3^o Stokes), correspondendo a 84, 41, 12 e 13,5 mW, respectivamente. É importante ressaltar que, todos os comprimentos de onda gerados através dessa rota participam da excitação de conversão ascendente do Túlio (1064 nm + emissões Stokes). Contudo, os comprimentos de onda gerados por SRS – emissões

Stokes, que se encontram dentro da banda do 3H_5 , proporcionam maior eficiência, apesar de possuírem menor potência.

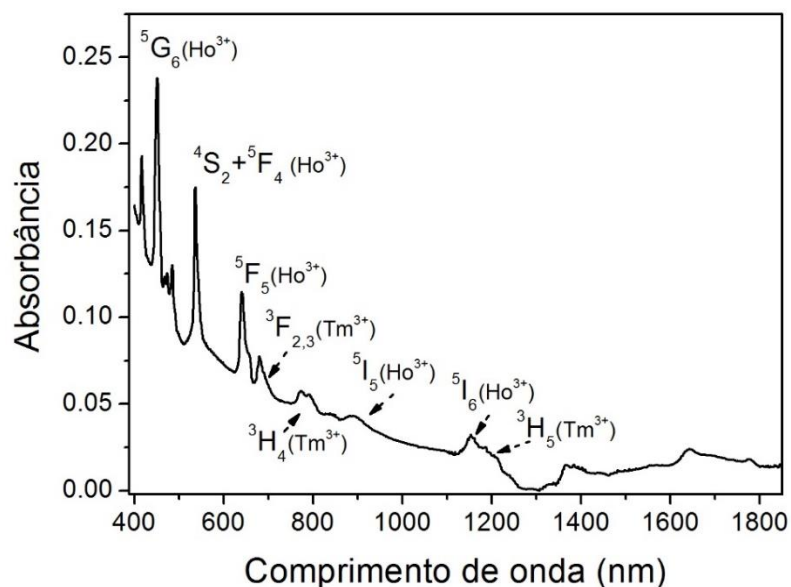
Figura 3.1 - Espectro de absorção do Tm^{3+} , (a) excitação em detalhe para o nível 3H_5 do Tm^{3+} , e (b) espectro de excitação da fonte de bombeio.



Fonte: [Autora]

Na absorção para uma amostra apenas com Ho^{3+} , figura 2.9, verificamos que há baixa absorção na região das emissões Stokes, pois, a banda referente a transição $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ absorve na região do 1150 até 1200 nm. Porém na amostra codopada com Tm^{3+}/Ho^{3+} , podemos observar a banda de absorção para o 1200 nm, oriunda do Túlio, como ilustrado na figura 3.2.

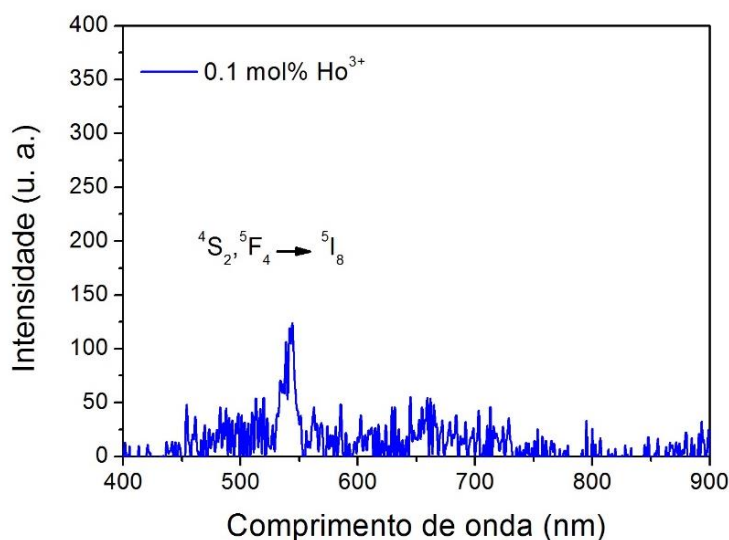
Figura 3.2 - Espectro de absorção para amostra de 0,1Tm³⁺/0,4Ho³⁺ (mol%).



Fonte: [Autora]

As propriedades de emissão por CAE nas amostras dopadas com Tm³⁺ e Ho³⁺ foram estudadas e os resultados estão apresentados nas figuras 3.3 – 3.5. Ao analisarmos os espectros de emissão para as amostras de Tm³⁺, Ho³⁺ e Tm³⁺/Ho³⁺, notamos que para a amostra de 0,1 mol% de Ho³⁺ a emissão é muito baixa, dificilmente vista, sendo necessário uma ampliação por um fator de 10, como mostra a figura 3.3. A emissão visualizada para essa amostra é na região do verde (540 nm), referente a transição ${}^4S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ [3,4].

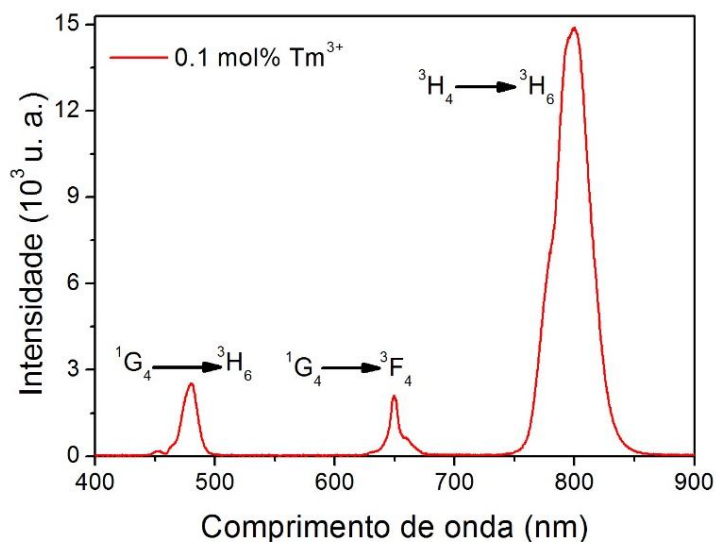
Figura 3.3 - Espectro de emissão para o Ho³⁺ excitado em 1200 nm.



Fonte: [Autora]

No caso da amostra monodopada de Tm^{3+} , vemos picos de emissão na região do visível até o infravermelho, referente as transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (475 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (650 nm) e $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (800 nm), como ilustrado na figura 3.4[1,5].

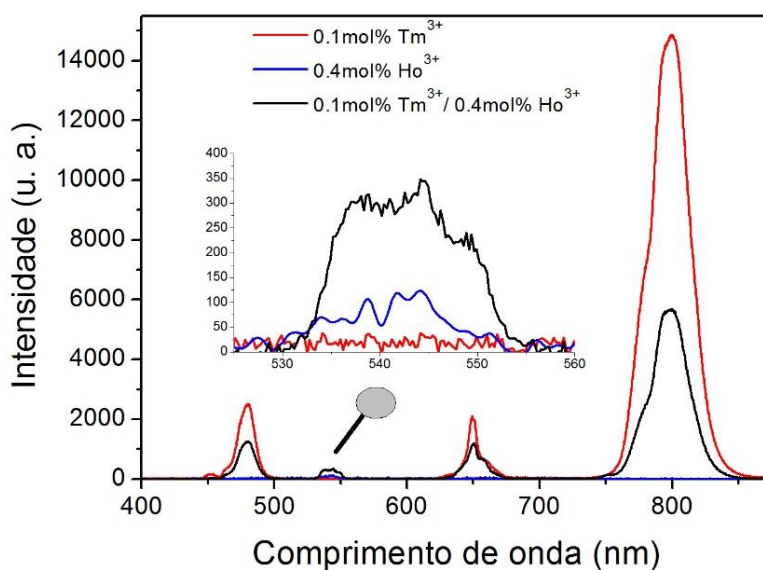
Figura 3.4 - Espectro de emissão para amostra monodopada de Túlio ao ser excitada em 1200 nm.



Fonte: [Autora]

Quando comparamos as amostras monodopadas com uma codopada, verificamos que há um aumento na emissão do 540 nm ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) do Hólmio para a amostra codopada, enquanto que as emissões do 475 nm [$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) e $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+})], do 650 nm [$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) e $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+})] e do infravermelho em torno do 800 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) do Túlio diminuem, como representado na figura 3.5 [6,7].

Figura 3.5 - Espectro de emissão para amostras monodopadas e copodopadas com os íons de Túlio e Hólmio, excitados em 1200 nm.



Fonte: [Autora]

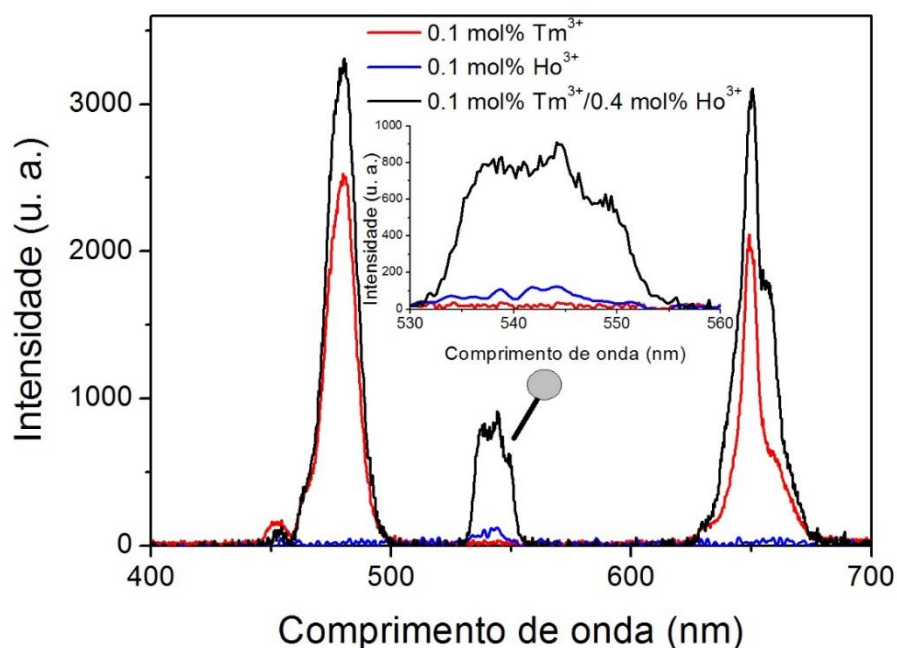
Essa diferença nos espectros de emissão nos levou a propor uma rota de excitação via conversão ascendente através da transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} , representada pelo diagrama simplificado de níveis de energia da figura 3.6, originada através das três possíveis configurações:

1. ${}^3\text{H}_4 (\text{Tm}^{3+}) + {}^5\text{I}_6 (\text{Ho}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+}) + {}^5\text{F}_2, {}^3\text{K}_8 (\text{Ho}^{3+})$
2. ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} para ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ do Ho^{3+}
3. ${}^1\text{G}_4$ do Túlio para ${}^5\text{F}_2, {}^3\text{K}_8$ do Hólmio.

A emissão do 650 nm ocorre através da absorção de dois fótons de excitação, iniciando o processo pela absorção do estado fundamental ($^5I_8 \rightarrow ^5I_6$), seguida de um decaimento não radiativo ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$), tendo uma absorção do estado excitado do nível 5I_7 para o nível emissor 5F_5 [10]. Outras vias de transferência de energia também auxiliam na excitação por CAE para os íons de Ho^{3+} , a saber, $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} para $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ do Ho^{3+} , e do nível 1G_4 do Tm^{3+} para o nível $^5F_2, ^3K_8$ do Ho^{3+} , representadas pelas vias 2 e 3, respectivamente, da figura 3.6. Constatamos que, no geral, o mecanismo de transferência de energia do Túlio para o Hólmio é a principal contribuição para preencher as populações dos níveis emissores do Ho^{3+} , produzindo as emissões do verde e do vermelho, que decorrem do processo de excitação por conversão ascendente de energia dos íons de Ho^{3+} .

A eficiência dos processos mencionados pode ser vista por meio da figura 3.7, onde temos um olhar mais atento na região do visível dos espectros de emissão normalizados em relação à emissão do 800 nm do Túlio. Vemos que a fluorescência verde em torno do 540 nm associada com os íons de Hólmio na amostra codopada (0,1 mol% Tm^{3+} / 0,4 mol% Ho^{3+}) aumenta por um fator de 6 quando comparado com a amostra monodopada de Ho^{3+} .

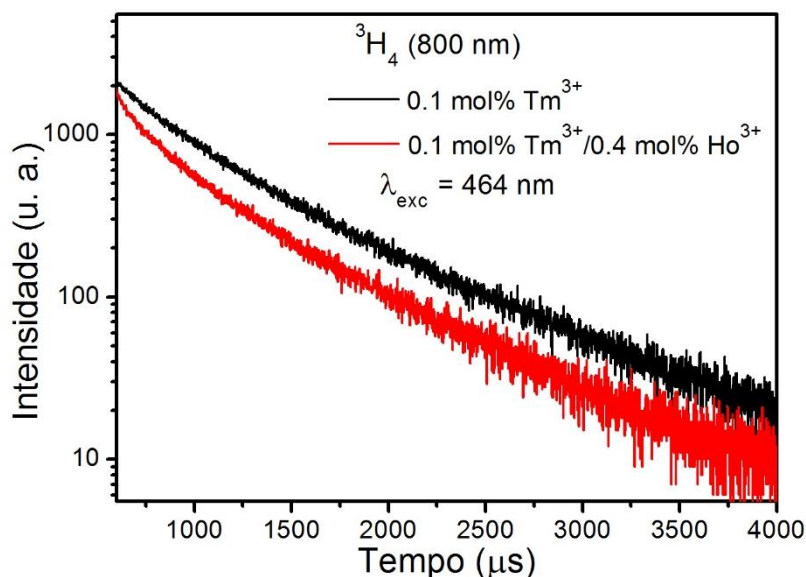
Figura 3.7 - Espectros de luminescência normalizados em relação à emissão do 800 nm do Tm^{3+}



Fonte: [Autora]

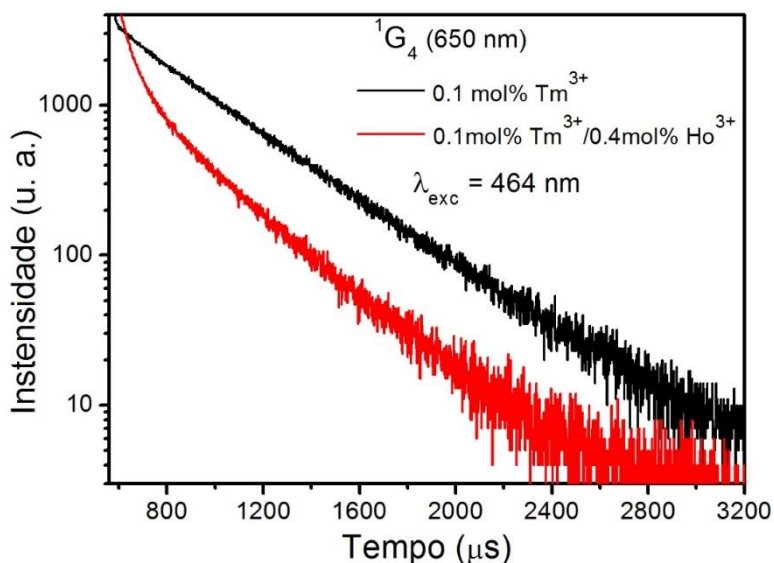
Medidas de luminescência resolvidas no tempo foram realizadas e os resultados indicaram uma diminuição substancial no tempo de vida para as transições 3H_4 (800 nm) e 1G_4 (650 nm) do Tm^{3+} devido a presença da codopagem com Ho^{3+} , como indicado nas figuras 3.8 e 3.9. Tais medidas dos tempos de vida foram feitas usando a expressão $\tau_{eff} = \left[\frac{I_{em}(t)dt}{I_{em}(0)} \right]$ [11], onde τ_{eff} é o tempo de vida efetivo calculado, $I_{em}(t)dt$ representa a dependência do tempo de intensidade de emissão e $I_{em}(0)$ é a intensidade inicial. O tempo de vida efetivo, obtido pela integração da curva de decaimento normalizada, fornece uma melhor descrição dos decaimentos radiativos que não são descritos unicamente por função exponencial [12,13]. Temos que o tempo em que o átomo permanece ocupando um estado excitado é dado por $\frac{1}{\tau} = w^R + w^{NR}$, onde w^R e w^{NR} são as probabilidades de haver um decaimento radiativo e um decaimento não radiativo, respectivamente. Neste contexto, quando temos uma diminuição no tempo de vida quer dizer que está ocorrendo algo a mais do que as emissões esperadas para este estado excitado, no nosso caso, o processo de transferência de energia está acontecendo junto com a emissão do estado excitado estudado.

Figura 3.8 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas com Tm^{3+} e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} , excitadas em 464 nm para o nível 3H_4 (Tm^{3+}).



Fonte: [Autora]

Figura 3.9 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas com Tm^{3+} e codopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} , excitadas em 464 nm para o nível $^1\text{G}_4$ (Tm^{3+}).

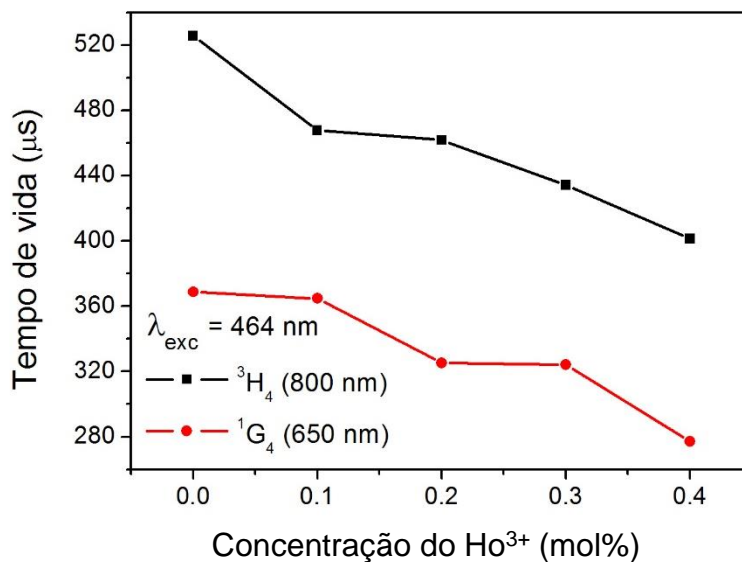


Fonte: [Autora]

Esses resultados corroboram com o mecanismo de excitação proposto dos níveis emissores como indicado no diagrama dos níveis de energia da figura 3.6. A redução do tempo de vida observada nas figura 3.8 e 3.9, reforça o importante papel desempenhado pelas vias de transferência de energia 1 e 3, ilustradas pela figura 3.6, pois a população dos níveis $^1\text{G}_4$ e $^3\text{H}_4$ do Túlio decai mais rapidamente [14].

Como pode ser observado pela figura 3.10, os tempos de vida diminuíram substancialmente para as emissões de 800 e 650 nm quando a concentração do Hólmio aumentou. Para altas concentrações de Ho^{3+} (0,4 mol%) uma redução de 30% e 40% para $^3\text{H}_4$ (800 nm) e $^1\text{G}_4$ (650 nm), respectivamente, foram observadas.

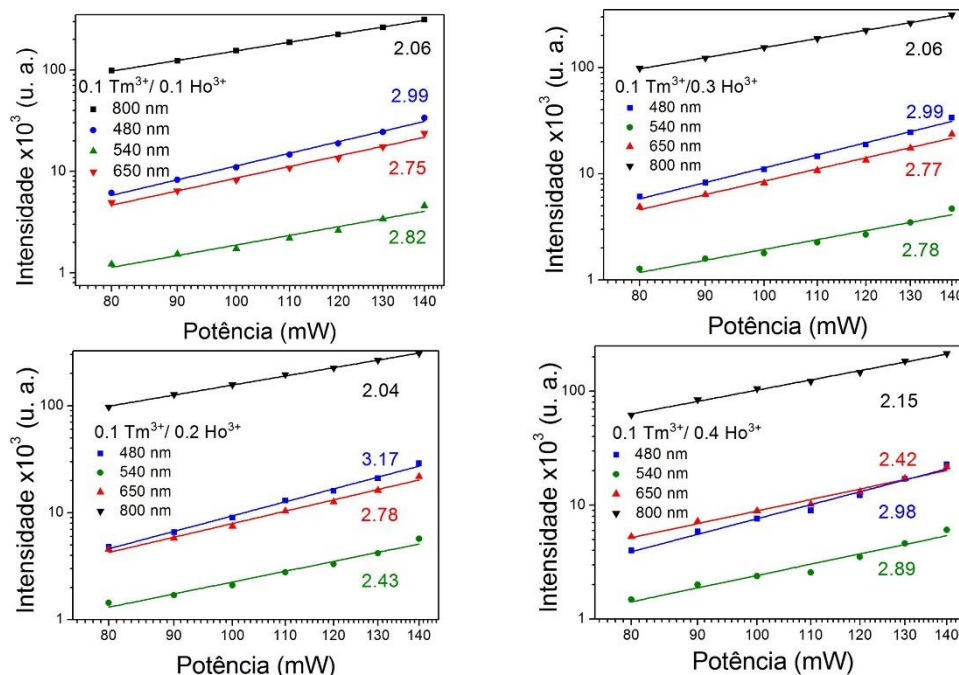
Figura 3.10 - Gráfico do tempo de vida de acordo com a variação da concentração de Hólmio, em preto para o nível 3H_4 e em vermelho para o nível 1G_4 do Tm^{3+} quando excitados em 464 nm.



Fonte: [Autora]

A dependência da intensidade de emissão com a potência de excitação foi examinada e os resultados estão mostrados no gráfico log-log da figura 3.11. Esses resultados nos mostram que o mecanismo de excitação por CAE foi realizado com a participação de dois fótons, para o 800 nm dos íons de Tm^{3+} , e três fótons, 540 e 650 nm dos íons de Ho^{3+} e 475 e 650 nm dos íons de Tm^{3+} [15,16], de bombeamento em torno do 1200 nm para preencher a população em seus respectivos níveis de estado excitado emissores. Esses valores são obtidos através do resultado da inclinação das curvas, pois como sabemos, a intensidade da CAE (I_{upc}) é proporcional a um fator n da potência de excitação incidente (I_p), de acordo com a relação $I_{upc} \sim I_p^n$ [17,18], onde n representa o número de fótons de bombeio necessário para popular os níveis emissores, e coincidem com o processo de excitação proposto na figura 3.6.

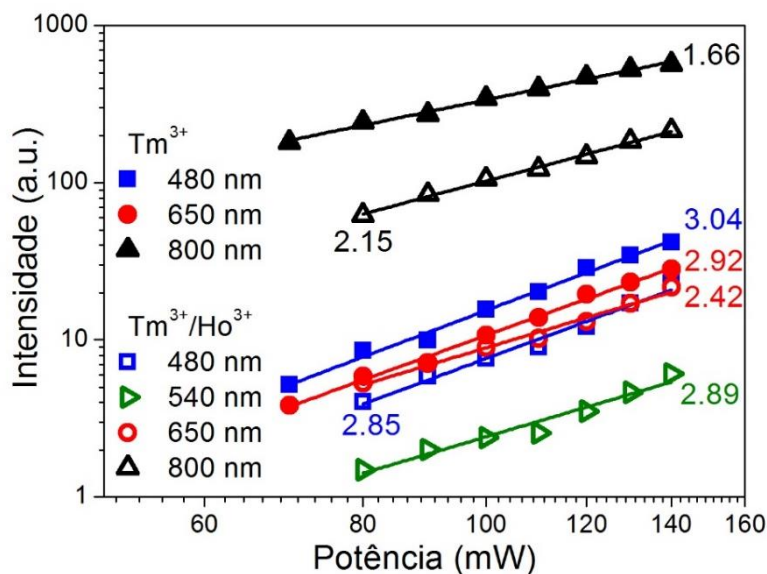
Figura 3.11 - Lei de potência para as amostras codopadas, indicando as respectivas inclinações das curvas.



Fonte: [Autora].

Além disso, observamos pela figura 3.12 uma diminuição na inclinação das curvas para as emissões no visível nas amostras codopadas quando comparadas com a amostra monodopada de Tm^{3+} , indicando que está ocorrendo em processo de transferência de energia eficiente do Tm^{3+} para o Ho^{3+} . Contudo, para a emissão do 800 nm da amostra monodopada de Tm^{3+} , vemos que a inclinação é de aproximadamente 1,7, enquanto que para a amostra codopada de $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ é de aproximadamente 2,1. Isso acontece devido à alta eficiência de excitação do primeiro estado excitado ($^3\text{F}_4$) provocando saturação na emissão do 800 nm [7-10]. Quando adicionamos íons de Ho^{3+} nas amostras, o processo de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} inibe esse processo de saturação, drenando a população do primeiro estado excitado $^3\text{F}_4$, fazendo com que a inclinação dessa emissão aumente para o seu valor esperado.

Figura 3.12 - Lei de potência para uma amostra monodopada de $0,1 \text{ Tm}^{3+}$ e para a amostra codopada $0,1 \text{ Tm}^{3+}/0,4 \text{ Ho}^{3+}$.

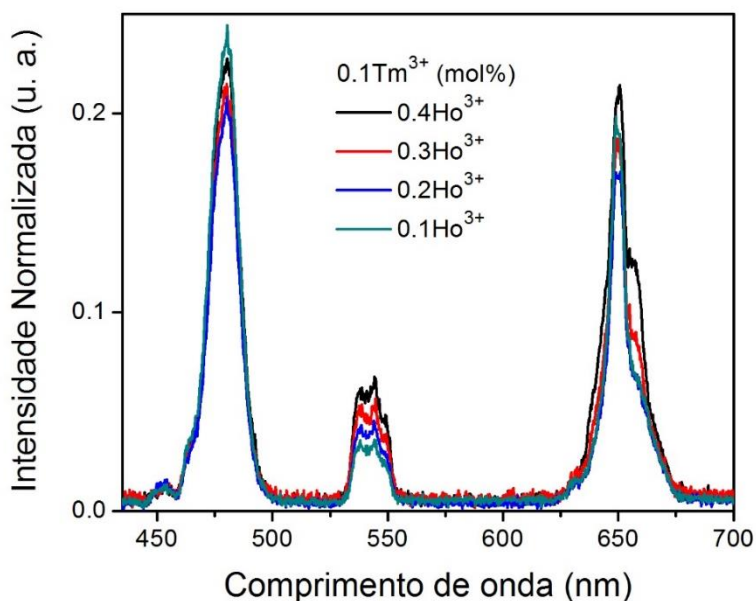


Fonte: [Autora]

É importante enfatizar que a emissão do verde (540 nm) da amostra monodopada de Hólmio dificilmente poderia ser observada a olho nu, enquanto que para a amostra monodopada de Túlio as emissões no azul (475 nm) e no vermelho (650nm) eram facilmente observadas a olho nu. Para as amostras codopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, por outro lado, observamos facilmente a emissão do verde associada ao Ho^{3+} , indicando que o Tm^{3+} desempenha um papel importante no mecanismo de excitação por CAE do Ho^{3+} , ver figura 3.7.

Também analisamos a dependência da intensidade de emissão visível com a concentração de Hólmio. Os espectros de emissão foram normalizados na emissão do Túlio para o 800 nm, e verificamos, pela figura 3.13, que as emissões referentes ao Tm^{3+} diminuem para concentrações menores de Ho^{3+} . Isso ocorre pois a transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} diminui a população do nível $^3\text{H}_4$, causando a diminuição da emissão do 800 nm e o aumento nas taxas de intensidade ocorre.

Figura 3.13 - Espectra de emissão para amostras codopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ normalizado em 800 nm.

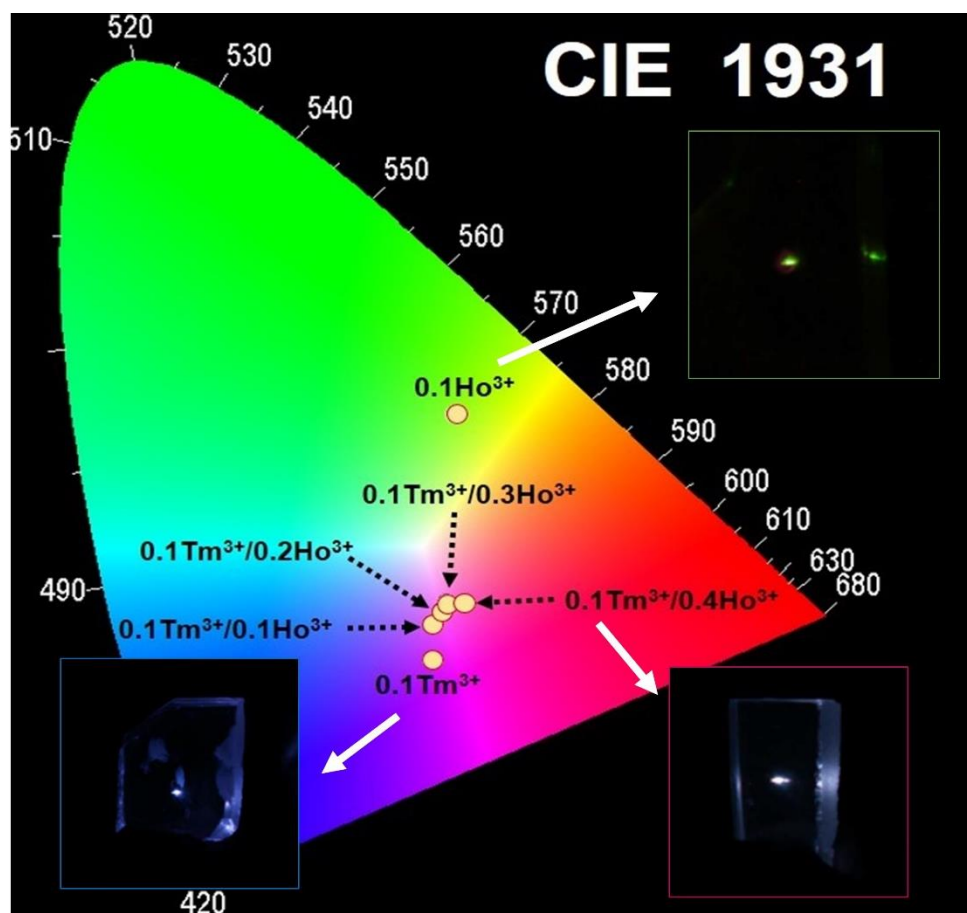


Fonte: [Autora]

A diminuição inicial das emissões do azul e do vermelho relacionadas aos íons de Tm^{3+} com a adição de Ho^{3+} era esperada, pois a população do nível $^1\text{G}_4$ é inicialmente degradada mais rapidamente do que a do nível $^3\text{H}_4$ devido aos canais das vias de transferência de energia. No entanto, devido à maior seção transversal da transferência de energia ser do $^3\text{H}_4$, o aumento da concentração dos íons de Ho^{3+} (até quatro vezes a concentração de Tm^{3+}) provoca mais rapidamente a diminuição da emissão do 800 nm, como resultado, o aumento tendencial das emissões 480 e 655 nm ocorrem. Os resultados corroboram com o mecanismo de excitação envolvendo transferência de energia mais a absorção de estado excitado por fótons de bombeamento.

Por fim, analisamos a tonalidade de cor da luz total que emana das amostras monodopadas (Tm^{3+} e Ho^{3+}) e codopadas ($\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$), e os resultados estão retratados no diagrama de cromaticidade CIE-1931 apresentado na figura 3.14. As coordenadas de cor para as amostras encontram-se em torno da região magenta do diagrama de cromaticidade CIE-1931 e as coordenadas moveram-se em direção a luz branca com o aumento da concentração de Ho^{3+} , conforme indicado no diagrama da figura 3.14 e na tabela 3.1.

Figura 3.14 - Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para as amostras monodopadas e codopadas com os íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} , com as fotos reais das amostras monodopadas com Tm^{3+} e Ho^{3+} e da amostra codopada com $0,1\text{Tm}^{3+}/0,4\text{Ho}^{3+}$.



Fonte: [Autora]

Tabela 3.1 - Coordenadas das cores das amostras apresentadas no diagrama de cromaticidade da figura 3.14.

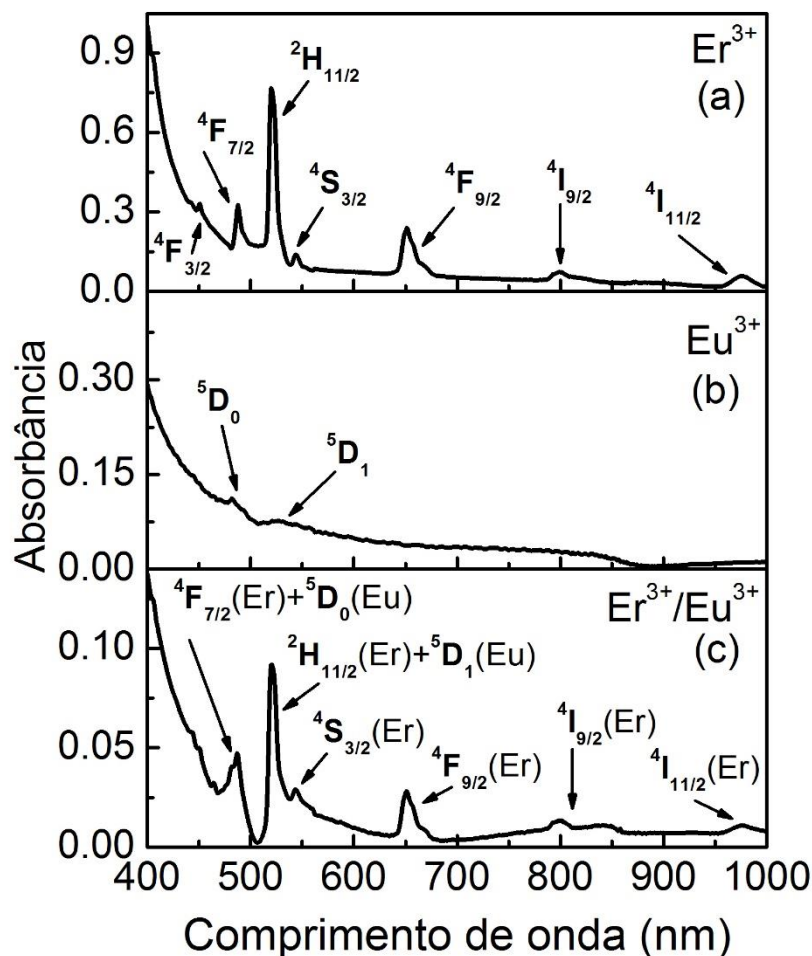
Amostras	X	Y
$0,1 \text{ Ho}^{3+}$	0,38	0,47
$0,1 \text{ Tm}^{3+}$	0,35	0,21
$0,1 \text{ Tm}^{3+} / 0,1 \text{ Ho}^{3+}$	0,36	0,25
$0,1 \text{ Tm}^{3+} / 0,2 \text{ Ho}^{3+}$	0,36	0,27
$0,1 \text{ Tm}^{3+} / 0,3 \text{ Ho}^{3+}$	0,37	0,27
$0,1 \text{ Tm}^{3+} / 0,4 \text{ Ho}^{3+}$	0,39	0,28

Fonte: [Autora]

3.2 Transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

Tendo em vista o estudo do processo de transferência de energia entre os íons de Érbio e Európio por meio do mecanismo de excitação por conversão ascendente de energia, inicialmente realizamos medidas de absorção para amostras monodopadas (Er^{3+} e Eu^{3+}) e codopadas ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), pelo processo descrito na seção 2.5 do capítulo anterior, a fim de encontrar as bandas de absorção na região do infravermelho, já que o mecanismo de CAE de interesse é do infravermelho para o visível. Para o Er^{3+} observamos, vide figura 3.15(a), absorção na região do visível até o infravermelho, indicando as transições eletrônicas para os respectivos níveis populados. No visível, temos picos na região do azul referente as transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ (451 nm) e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (488 nm), do verde das transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{H}_{11/2}$ (520 nm) e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ (545 nm) e do vermelho, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (652 nm). Para o infravermelho observamos duas bandas de absorção, no 800 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) e no 980 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) [19]. A absorção do Eu^{3+} apresenta apenas duas bandas na região do visível, 480 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$) e 534 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$), como ilustrado na figura 3.15(b) [20]. Na amostra codopada com Er^{3+} e Eu^{3+} verificamos que o espectro de absorção apresenta picos característicos de ambos os íons, como representado na figura 3.15(c).

Figura 3.15 - Espectro de absorção para as amostras (a) 1,0 mol% Er³⁺, (b) 1,0 mol% Eu³⁺ e (c) 1,0 /1,5 mol% Eu³⁺.

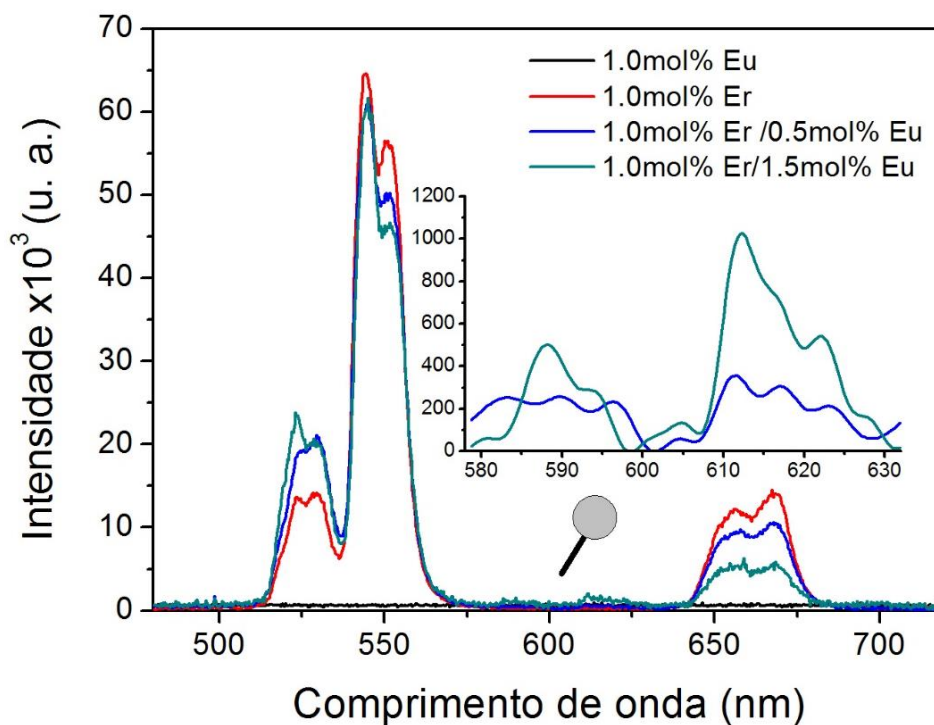


Fonte: [Autora]

Ao realizarmos as medidas para o espectro de emissão sob potência de excitação de 400 mW em 980 nm para as amostras com Er³⁺, Eu³⁺ e Er³⁺/Eu³⁺, verificamos que o Eu³⁺ não possui emissão, como visto na figura 3.16, ao contrário do Er³⁺ que emite na região do verde e do vermelho, referente as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (520 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (545 nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (650 nm), respectivamente, ilustradas na figura 3.18 [21]. Ao analisarmos as emissões para o conjunto de amostras codopadas (Er³⁺/Eu³⁺), as bandas de emissão do Európio para as regiões amarelo, laranja e vermelho foram observadas, como ilustrado na figura 3.16, indicando a contribuição dos íons de Érbio para a população dos níveis emissores do Eu³⁺ através do mecanismo de transferência de energia do Er³⁺ para o Eu³⁺, como será descrito em seguida. Também é possível observar que com o aumento da concentração do Eu³⁺ as intensidades de emissão associadas ao Er³⁺

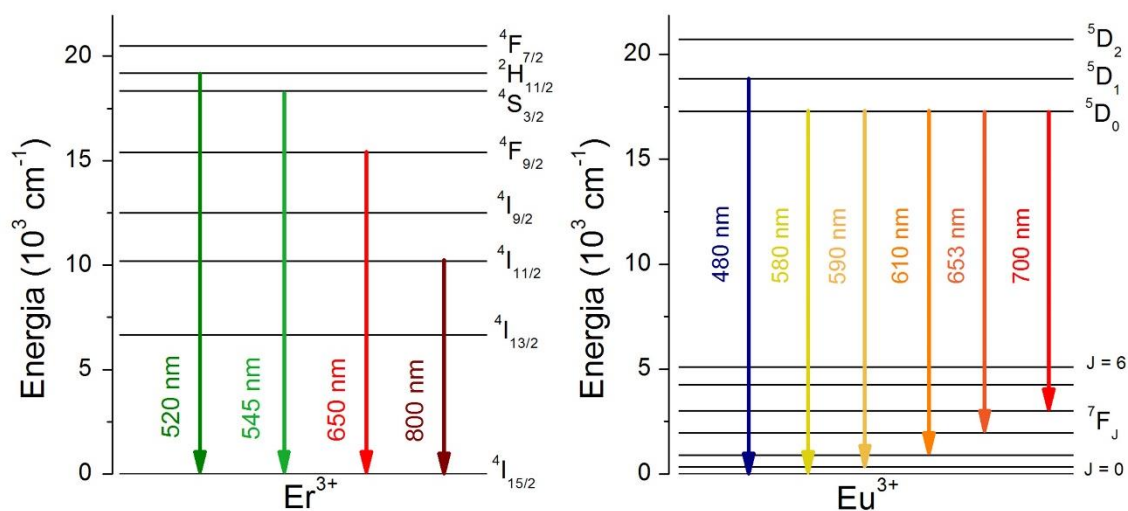
diminuem, enquanto que as emissões associadas ao Eu^{3+} aumentam, corroborando com a proposta de transferência de energia ($\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) [22,23].

Figura 3.16 - Espectro de luminescência para amostras monodopadas e copodadas com os íons de Érbio e Európio, excitados em 980 nm.



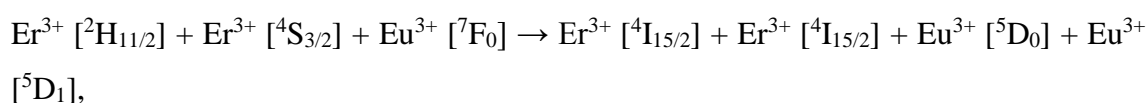
Fonte: [Autora]

Figura 3.17 - Diagrama dos níveis de energia para os íons Er^{3+} e Eu^{3+} .



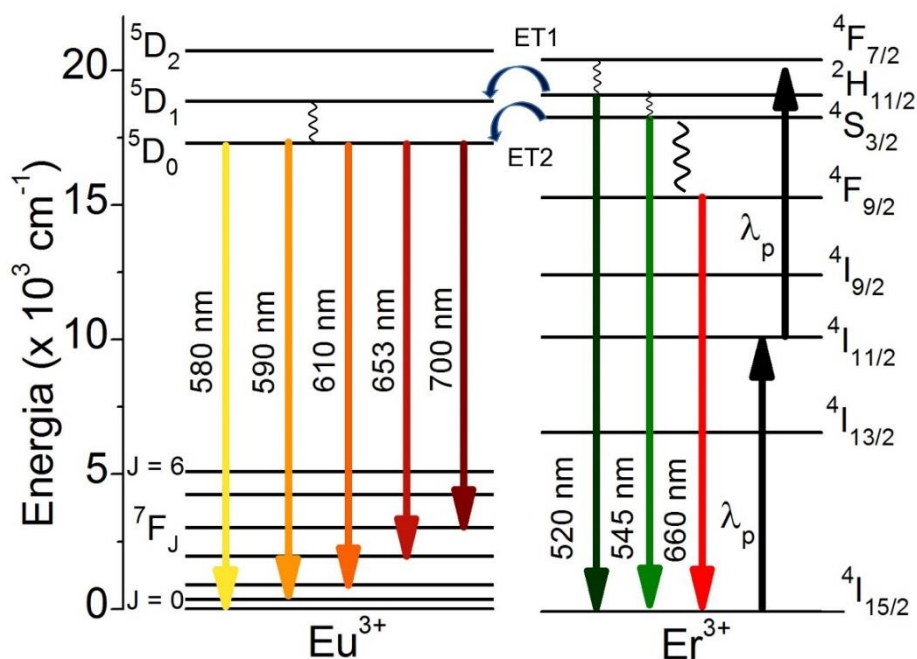
Fonte: [Autora]

Com isso, propomos um processo de excitação por conversão ascendente de energia ilustrado pelo diagrama simplificado dos níveis de energia para os íons de Érbio e Európio da figura 3.18. O mecanismo de excitação por CAE foi realizado com a participação de dois fótons de bombeamento em torno do 980 nm para popular os níveis emissores de estado excitado ($^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$) para os íons de Er^{3+} [24,25]. O primeiro fóton em 980 nm popula o nível $^4I_{11/2}$, enquanto que a absorção simultânea do segundo fóton excita os íons de Er^{3+} para o nível $^4F_{7/2}$. Decaimento não radiativo por multifônons do nível $^4F_{7/2}$ para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ ocorre, permitindo as emissões em 520 e 545 nm, referente as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. Do nível $^4S_{3/2}$ também ocorre um decaimento não radiativo por multifônons, populando o nível $^4F_{9/2}$ e produzindo a emissão no vermelho em torno do 660 nm através da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Uma rota alternativa para popular o nível $^4F_{9/2}$ também é levada em conta, resultado da relaxação não radiativa do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ seguida por uma absorção de estado excitado do nível $^4I_{13/2}$ para o $^4F_{9/2}$, ocasionando a emissão do vermelho (660 nm) pela transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [24,25]. As emissões dos íons de Eu^{3+} são efetuadas principalmente pela transferência de energia do Er^{3+} para o Eu^{3+} através do mecanismo:



com duas rotas de transferência de energia propostas, populando os níveis 5D_0 e 5D_1 do Európio. Decaimento não radiativo por multifônons do nível 5D_1 para o 5D_0 também está presente, contribuindo para popular o nível 5D_0 , de onde as emissões no visível ocorrem, nas regiões do 590 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 610 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e 700 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$).

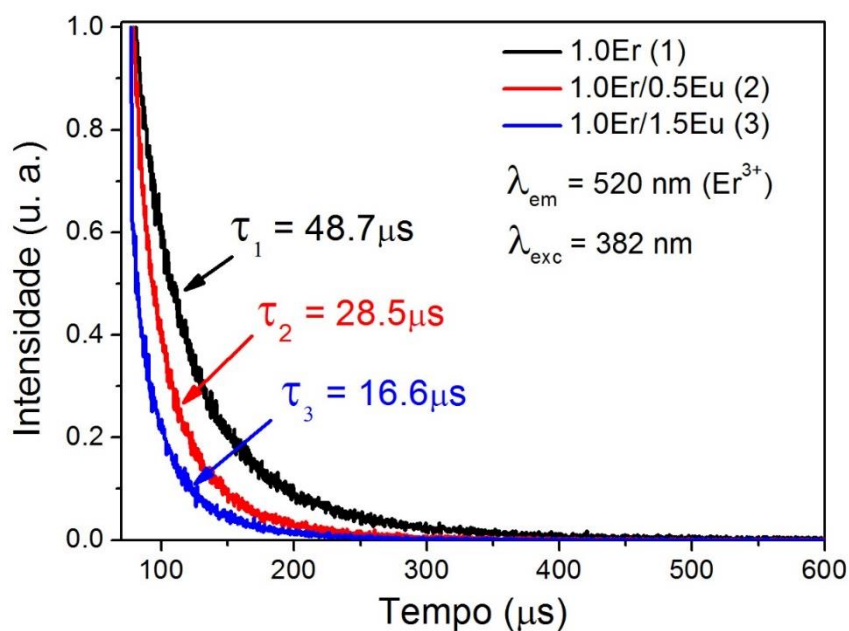
Figura 3.18 – Processo de transferência de energia proposto para os íons de Er^{3+} e Eu^{3+} .



Fonte: [Autora]

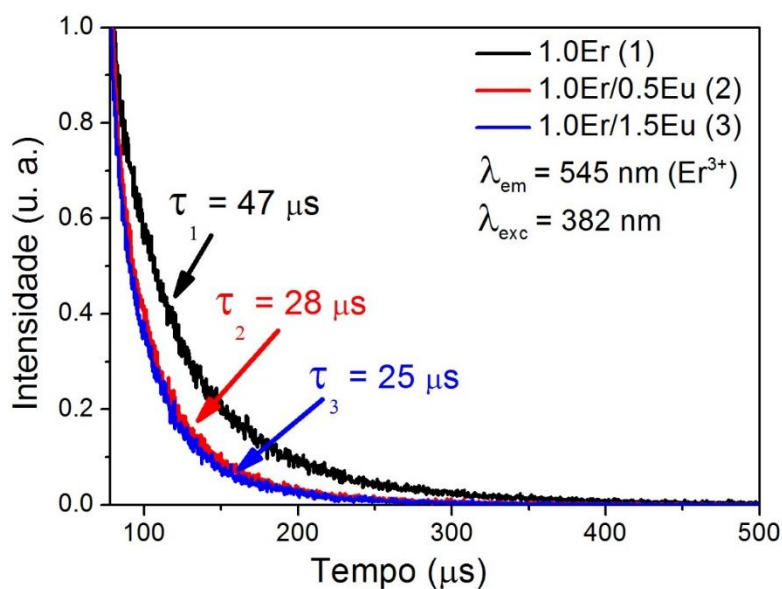
A fim de comprovar as duas possíveis rotas de transferências de energia, realizamos medidas de luminescência resolvidas no tempo para as transições de emissão de 520 e 545 nm, excitados em 382 nm. As análises indicaram uma diminuição substancial no tempo de vida para ambas as emissões verdes, representadas nas figuras 3.19 e 3.20 pelo decaimento nas curvas de tempo das emissões de 520 e 545 nm do Er^{3+} em função da concentração do Eu^{3+} . Para altas concentrações de Európio (1,5 mol%), nas amostras codopadas, reduções de aproximadamente 66% e 48%, para 520 e 545 nm, respectivamente, foram observadas quando comparadas com a amostra monodopada de Érbio. Esses resultados corroboram com o mecanismo de excitação proposto dos níveis emissores indicado no diagrama de níveis de energia da figura 3.19. Também observamos que a transferência de energia mais eficiente é a ET1, referente ao nível emissor 520 nm do Er^{3+} , já que seu tempo de vida decai mais rapidamente, e a população do nível $^4\text{S}_{3/2}$ diminui e conseqüentemente seu tempo de vida decai mais lentamente [25].

Figura 3.19 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas e codopadas com Er^{3+} e Eu^{3+} , excitadas em 382 nm para o nível $^2\text{H}_{11/2}$.



Fonte: [Autora]

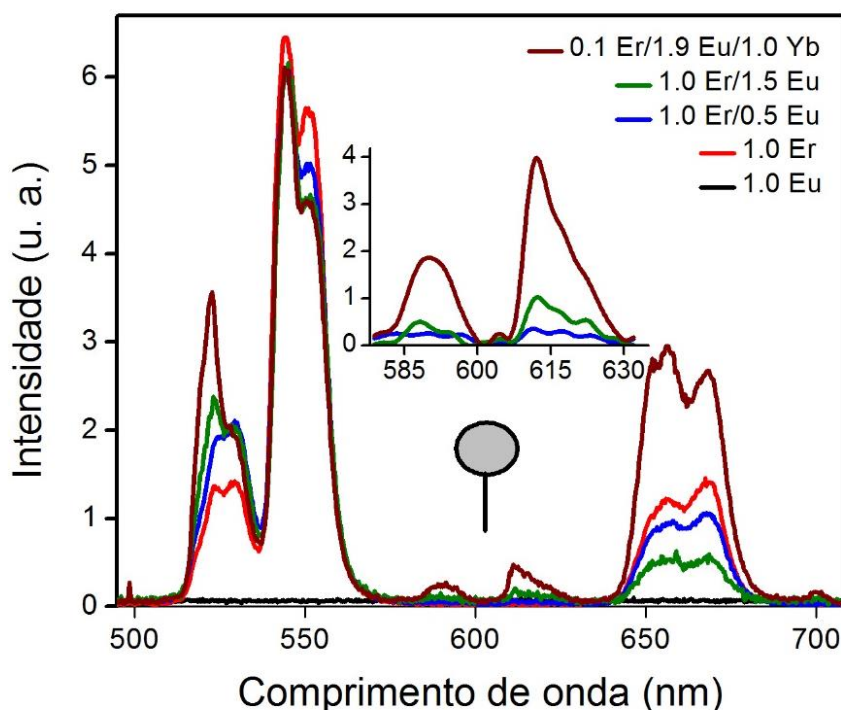
Figura 3.20 - Espectro de luminescência em relação ao tempo para amostras monodopadas e codopadas com Érbio e Európio, excitadas em 382 nm para o nível $^4\text{S}_{3/2}$.



Fonte: [Autora]

Também constatamos que ao adicionarmos o Itérbio (Yb) na codopagem, ocasionando amostras com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a transferência de energia do Érbio para o Európio é mais eficiente, pois o Yb^{3+} atua como sensibilizador, transferindo energia para o Er^{3+} e para o Eu^{3+} , intensificando as emissões do Európio [24,25], como ilustrado na figura 3.21.

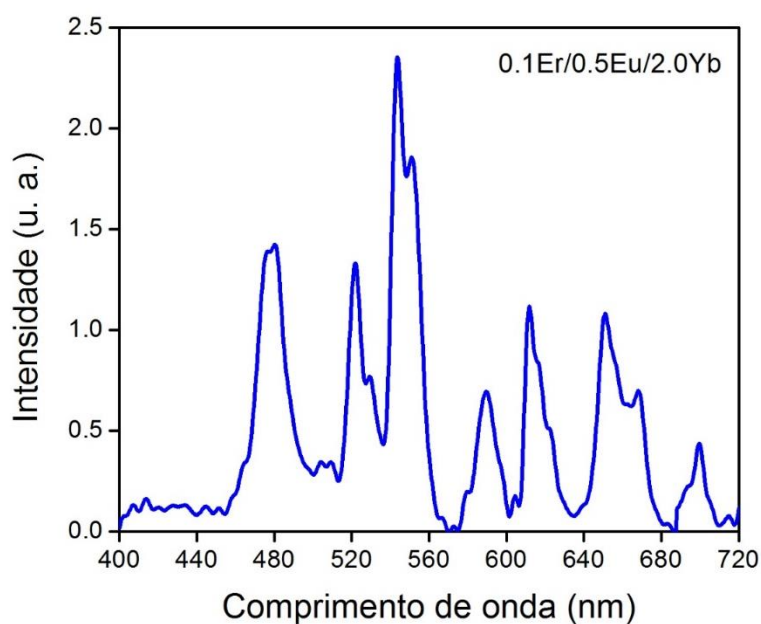
Figura 3.21 - Espectro de emissão para amostras monodopadas com Er^{3+} e Eu^{3+} , duplamente dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ e triplamente dopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com concentrações em mol%.



Fonte: [Autora]

Além disso, há um grande potencial de aplicação em fósforos brancos baseados no mecanismo de conversão ascendente de energia de uma amostra codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, já que o Itérbio intensifica as emissões do Európio, produzindo emissões no azul, verde e vermelho, que são as três cores fundamentais para produção de luz branca. Essas emissões apresentam intensidades comparáveis, sugerindo a geração de luz branca, como mostrado na figura 3.22.

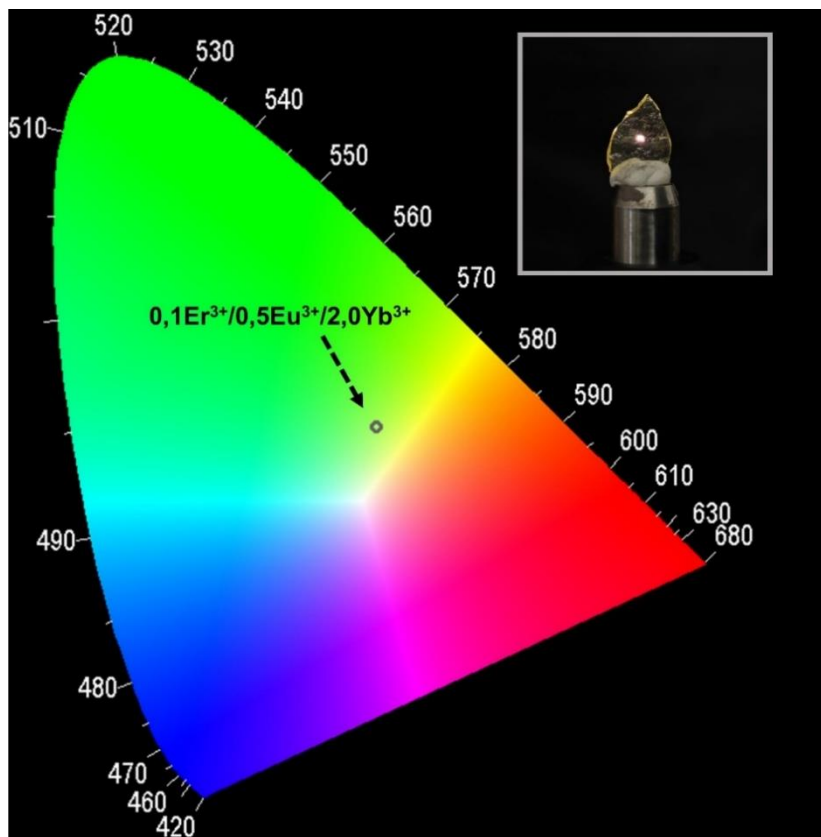
Figura 3.22 - Espectro de luminescência para amostra codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com concentrações em mol%, excitadas em 980 nm e potência de excitação de 350 mW.



Fonte: [Autora]

A composição da cor da luz emanada desta amostra também foi analisada e os resultados estão retratados no diagrama de cromaticidade CIE-1931 da figura 3.23, com a inserção de uma foto da amostra em laboratório.

Figura 3.23 - Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para a amostra codopada com os íons de Er^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} , além da foto atual da amostra.



Fonte: [Autora]

3.3 Referências

- [1] GOUVEIA-NETO, A. S., SILVA, J. F., VERMELHO, M. V. D., GOMES, A. S. L., JACINTO, C., *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 261108(1-4)
- [2] STOLEN, R. H., IPPEN, E. P., *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 276-278
- [3] BOYER, J. C., VETRONE, F., CAPOBIANCO, J. A., SPEGHINI, A., ZAMBELLI, M., BETTINELLI, M., *Journal of Luminescence* 106 (2004) 263-268
- [4] FENG, L., WANG, J., TANG, Q., LIANG, L., LIANG, H., SU, Q., *Journal of Luminescence* 124 (2007) 187-194
- [5] GOUVEIA-NETO, A. S., VERMELHO, M. V. D., JACINTO, C., *J. Luminescence.* 172 (2016) 275-278
- [6] LIU, C., HEO, J., *Materials Letters* 61 (2007) 3751-3754
- [7] GOUVEIA-NETO, A. S., BUENO, L., NASCIMENTO, R. F. do, SILVA, E. A. da, COSTA, E. B. da, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 091114
- [8] GOUVEIA-NETO, A. S., VERMELHO, M. V. D., GOUVEIA, E. A., BUENO, L. A., JACINTO, C. *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 211103(1-4)
- [9] TRINDADE, C. M., ALVES, R. T., REGO-FILHO, F. de A. M. G., GOUVEIA-NETO, A. S., *J. Sol. State Chem.* 255 (2017) 13
- [10] PRAVEENA, R., SAMEERA, V. S., BABU, P., BASAVAPOORNIMA, CH., JAYASANKAR, C. K., *Optical Materials* 72 (2017) 666-672
- [11] REGO-FILHO, F. G., DANTAS, N. O., SILVA, A. C. A., VERMELHO, M. V. D., JACINTO, C., GOUVEIA-NETO, A. S., *Optical Materials* 73 (2017) 1-6
- [12] JACINTO, C., OLIVEIRA, S.L., NUNES, L.A.O., MYERS, J.D., MYERS, M.J., CATUNDA, T. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125107-1-125107-9
- [13] CAIRD, J. A., RAMPONI, A. J., STAVER, P. R., *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 1391-1403
- [14] BUENO, L. A., GOMES, A. S. L., MESSADDEQ, Y., SANTILLI, C. V., DEXPERT-GHYS, J., RIBEIRO, S. J. L., *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 1743-1746
- [15] GOUVEIA-NETO, A. S., BUENO, L. A., COSTA, E. B. da, SILVA, E. A., Jr., FERRARI, J. L., LIMA, K. O., GONÇALVES, R. R., *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 103539

- [16] NA, L., ZHANG, J., LIU, M., WANG, S., *Journal of Luminescence* 122-123 (2007) 125-127
- [17] LUO, X., CAO, W., *Material Letters* 61 (2007) 3696 - 3700
- [18] POLLNAU, M., GAMELIN, D. R., LUTHI, S. R., GUDEL, H. U., HEHLEN, M. P., *Phys. Rev. B* 61 (2000) 3337
- [19] BAHADUR, A., DWIVEDI, Y., RAI, S. B., *Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 101-106
- [20]
- [21] SILVA, A. O., GOUVEIA-NETO, A. S., BUENO, L. A., *Optical Engineering* 55(1) (2016) 017101
- [22] SOUZA, W.S., DOMINGUES, R.O., BUENO, L.A., COSTA, E.B. da, GOUVEIA-NETO, A.S., *Journal of Luminescence* 144 (2013) 87–90
- [23] RAI, V. K., PANDEY, A., DEY, R., *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 083104
- [24] DWIVEDI, Y., RAI, A., RAI, S. B., *Journal of Luminescence* 129 (2009) 629-633
- [25] WANG, L., XUE, X., CHEN, H., ZHAO, D., QIN, W., *Chemical Physics Letters* 485 (2010) 183-186

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Com o objetivo de gerar luz policromática em vidros fluorogermanatos para aplicação em dispositivos fotônicos, estudamos processos de transferência de energia entre os íons de Túlio e Hólmio, no qual o íon Tm^{3+} possui linhas de emissão no azul e no vermelho, enquanto que o Ho^{3+} apresenta uma larga banda de emissão no verde, e entre os íons de Érbio e Európio, onde o íon Er^{3+} apresenta linhas de emissões bem definidas no verde, ao passo que o íon Eu^{3+} emite em torno do amarelo, laranja e vermelho.

Para as amostras dopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ excitadas em 1200 nm, foram geradas fluorescências em torno do vermelho (650 e 655 nm), verde (540 nm), azul (480 nm) e infravermelho (800 nm). Para a geração das emissões (540 e 650 nm) associadas ao Hólmio, o principal mecanismo foi o processo eficiente de transferência de energia do Tm^{3+} para o Ho^{3+} . Observamos que a fluorescência total dessas amostras apresentaram cores predominantes na região do magenta, de acordo com o diagrama de cromaticidade CIE-1931.

As amostras dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ apresentaram emissões em torno do verde (520 e 545 nm), amarelo (590 nm), laranja (610 nm) e vermelho (700 nm), quando excitados por um laser de diodo em 980 nm. As emissões referentes aos íons de Eu^{3+} só foram possíveis através do processo eficiente de transferência de energia dos íons de Er^{3+} para os íons de Eu^{3+} . Ao adicionarmos íons de Itérbio na dopagem desses vidros, observamos que esse íon atua como sensibilizador, atenuando as emissões do Eu^{3+} . E constatamos, através do diagrama de cromaticidade CIE-1931, que essas amostras triplamente dopadas ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) possuem potencial para serem aplicadas como fósforos emissores de luz branca baseados no mecanismo de conversão ascendente de energia.

**PUBLICAÇÕES E TRABALHOS EM EVENTOS DURANTE O PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO**

Artigos publicados em periódicos

1.

ALVES, R.T.; SOARES, A.C.C.; REGO-FILHO, F.G.; BUENO, L.A.; GOUVEIA-NETO, A.S.. “Visible upconversion luminescence mediated by energy transfer in fluorogermanate glass doped with Tm^{3+} and Ho^{3+} ”, *Journal of Luminescence* 196 (2017) 146-150

2.

SOARES, A.C.C.; REGO-FILHO, F.G.; BUENO, L.A.; GOUVEIA-NETO, A.S.. “Energy-transfer Er^{3+} to Eu^{3+} and frequency upconversion visible emission in $PbGeO_3:PbF_2:CdF_2$ glass.” *Chemical Physics Letters* 706 (2018) 367-370.

Trabalhos apresentados em evento

1.

SOARES, A. C. C.; R. T. Alves; REGO FILHO, F. A. M. G.; VEIA-NETO, A. S.. “POLICHROMATIC LIGHT GENERATION VIA UPCONVERSION LUMINESCENCE IN Tm^{3+}/Ho^{3+} -CODOPED FLUOROGERMANATE GLASS EXCITED AROUND 1.2 μm .”, In: XL Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2017, Búzios.

2.

R. T. Alves; SOARES, A. C. C.; REGO FILHO, F. A. M. G.; VEIA-NETO, A. S.. “Multicolor visible upconversion luminescence and energy transfer in Tm^{3+}/Ho^{3+} -codoped fluorogermanate glass.” In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa.

3.

SOARES, A. C. C.; R. T. Alves; REGO FILHO, F. A. M. G.; VEIA-NETO, A. S.. “Geração de Luz policromática via conversão ascendente de frequência em vidros

fluorogermanato codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ excitados em $1,2 \mu\text{m}$.”, In: X Workshop do programa de Pós-Graduação em Física do IF/UFAL, 2017, Maceió.

ANEXO I - CÓPIAS DAS PUBLICAÇÕES



Visible upconversion luminescence mediated by energy transfer in fluorogermanate glass doped with Tm^{3+} and Ho^{3+}



R.T. Alves^a, A.C.C. Soares^a, F.G. Rego-Filho^a, L.A. Bueno^b, A.S. Gouveia-Neto^{a,*}

^a Instituto de Física – Universidade Federal de Alagoas Maceió, AL 57072/900, Brazil

^b CECS, Universidade Federal do ABC, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Multicolor
Upconversion
Luminescence
Phosphor
Energy-transfer
Glass

ABSTRACT

Multicolor blue (480 nm), green (540 nm) and red (655 nm) upconversion light generation in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass excited by high-order stimulated Raman scattering Stokes emissions, generated in an optical fiber pumped by a laser operating at 1.064 μm , is demonstrated. The excitation route for the 480 nm, 650, and 800 nm Tm^{3+} emissions is accomplished through stepwise multiphonon-assisted ground-state, and excited-state absorption of 1.06, 1.12, 1.18, and 1.24 μm pump photons. The 540 nm emission of Ho^{3+} ions is effectuated through an initial ground-state absorption ($^5\text{I}_8-^5\text{I}_6$) in conjunction with energy-transfer Tm^{3+} to Ho^{3+} connecting the $^5\text{I}_6-^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8$ followed by rapid multiphonon relaxation to the $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$ green emitting levels. Energy-transfer Tm^{3+} ($^3\text{H}_5-^3\text{H}_6$) to Ho^{3+} ($^5\text{I}_8-^5\text{I}_6$), and Tm^{3+} ($^1\text{G}_4$) to Ho^{3+} ($^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8$), also enhance the holmium ions upconversion excitation process. Pump power dependence of the emitted light, lifetime measurements, as well as the CIE-1931 color coordinates for fixed Tm^{3+} concentration and varying Ho^{3+} content, were also examined and discussed

1. Introduction

Generation of multicolor light in rare-earth doped solid-state materials pursuing application in color displays and LED-based illumination technology has been the subject of intense scientific and technological interest in the last few decades. Several hosts, combination of rare-earth ions, and excitation routes have been proposed in order to produce the three fundamental red-green-blue (RGB) colors exploiting the so-called frequency up-conversion (FUC) mechanism. Excitation of the up-converted visible emitting levels was accomplished in general via ytterbium sensitization, and with excitation using commercially available laser sources [1–6]. It has recently been demonstrated the generation of red, green, and blue fluorescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped bulk glass owing to the efficient ion-pair Tm-Er interaction [6–8]. The excitation mechanism of Tm^{3+} and subsequently energy-transfer to Er^{3+} ions has proven very efficient when the 1200 nm absorption band of Tm^{3+} ions was used as the departure step of the frequency up-conversion excitation process [9,10]. Energy-transfer processes involving the ion-pair $\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ in glass and crystals, have been the subject of scientific and technological interest for over the last three decades [11–15]. Several aspects of the $\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ interaction have already been investigated for many purposes including the role of the dopant concentration for near-infrared solid-state laser performance [11], the

use of new host matrices [12], and detrimental effect in S^+ -band amplifiers [12,13], amongst many. In addition, the effect of energy-transfer Tm-Ho in near-infrared excited frequency up-conversion mechanism in ytterbium-sensitized based Tm/Ho codoped phosphors has already been examined elsewhere [3,4,14,15]. However, little or no attention has been devoted to the investigation of the Tm-Ho energy-transfer and frequency up-conversion processes in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ double-doped glasses excited by a near infrared source. In this report, along with the Tm^{3+} blue and red light emissions, the energy-transfer process enabled the generation of the green component of the primary colors with the substantial enhancement of the Ho^{3+} green emission.

2. Experimental

The preparation process of our samples followed the protocol already described elsewhere [16,17]. It suffices to mention here that they had a composition of 70% PbGeO_3 :15% PbF_2 :15% CdF_2 and were mono-doped, and double-doped with Tm^{3+} and Ho^{3+} , with concentrations of 0.1 Tm^{3+} and 0.1 Ho^{3+} , and 0.1 $\text{Tm}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ ($x=0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) in mol%. The host material presents very good optical quality, it is stable against atmospheric moisture, and it exhibits low optical attenuation in the 0.4–5.0 μm spectral region. The maximum phonon-energy for the 70% PbGeO_3 :15% PbF_2 :15% CdF_2 host material is $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ [16,17].

* Corresponding author.

E-mail addresses: asgouveianeto@hotmail.com, artur@fis.ufal.br (A.S. Gouveia-Neto).

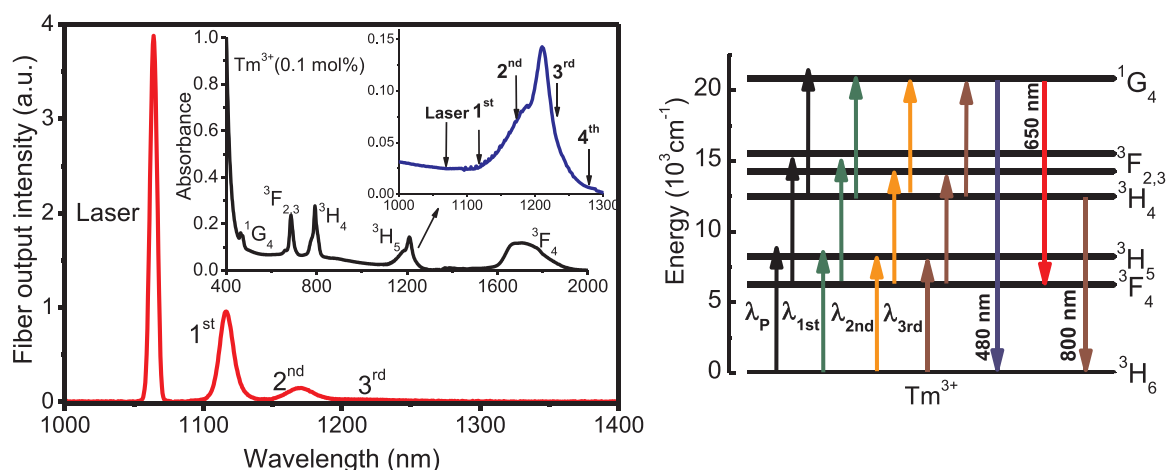


Fig. 1. Left: Excitation light spectrum (red line), Tm absorption spectrum, and spectral detail of the excitation region around 1.2 μm , and 1-Right: energy-level diagram for the Tm^{3+} ion indicating the upconversion excitation mechanism, and excited-state emitting levels. Upwards arrows indicate multiple excitation (laser and SRS Stokes emissions) and downwards arrows stand for luminescence emissions. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

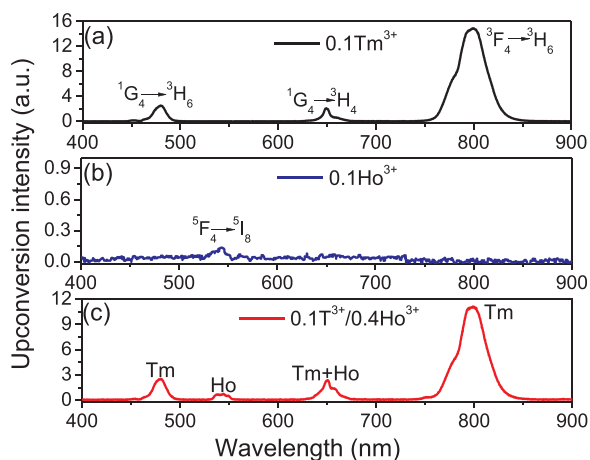


Fig. 2. Recorded emission spectrum of visible radiation emanating from the single-doped (Ho^{3+} , Tm^{3+}) and codoped ($\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) samples excited with 160 mW average power from the fiber output.

The multi-wavelength excitation source utilized in this investigation exploited the so-called cascade stimulated Raman scattering (SRS) process in optical fibers [18]. The fundamental source of radiation was a Q-switched laser operating at 1.064 μm , producing peak powers of 5.0–10.0 kW. The pump beam was injected into a 5.0 m long single-mode standard $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ optical fiber with $\sim 10 \mu\text{m}$ core-diameter, using a $\times 10$ microscope objective. A typical coupling efficiency of $\sim 35\%$ was obtained in our measurements. The output light from the fiber consisted of the 1.064 μm fundamental laser radiation and the cascade SRS Stokes emissions around 1.12, 1.18, 1.24, and 1.30 μm , corresponding to the 1st, 2nd, 3rd, and 4th Stokes SRS bands, respectively [18]. The spectral content of the fiber output light was employed as the multi-wavelength excitation source for the active ions in the present study. The number of Stokes emissions generated, and the amount of power in each wavelength component depend upon the laser power coupled into the fiber for a fixed fiber length [18]. The optimized power for the fundamental laser injected into the fiber was 500 mW, producing around 160 mW average power at the fiber exit. The power was distributed in 56% (1.064 μm), 27% (1st Stokes), 8% (2nd Stokes) and 9% (3rd Stokes), corresponding to 84, 41, 12, and 13.5 mW, respectively. Fig. 1 shows the spectral content of the fiber output light in addition to the Tm^{3+} absorption spectrum in the glass sample. It is also shown in Fig. 1 (top-right inset) the position of the Raman Stokes emissions immersed in the ${}^3\text{H}_5$ thulium absorption band around 1.2 μm

used as the departure of the up-conversion excitation route. The fourth peak appearing in the top-right inset (around 1.30 μm) is generated along with the 1–3 peaks. However, it lays out of the absorption band centered around 1.2 μm , and as such has no appreciable effect for the pump scheme. It is important to point out that all pump wavelengths (fundamental and cascade SRS emissions) participate in the thulium upconversion excitation. However, the SRS Stokes emission wavelengths laying inside ${}^3\text{H}_5$ band provides higher efficiency, despite the fact that they possess lower power. The 150 mW average power exiting beam from the fiber was focused down onto the $\sim 1.0\text{--}2.0$ mm thick samples, using a 5 cm focal length lens. The beam waist at the samples location was $\sim 40 \mu\text{m}$. The luminescence signal was collected at 90° and directed to a fiber integrated spectrograph with operation in the ultra-violet (UV), visible (VIS) and near infrared (NIR) spectral region, and spectral resolution of ≤ 1.0 nm. The lifetimes were measured using the expression $\tau_{\text{eff}} = [I_{\text{em}}(t)dt]/I_{\text{em}}(0)$ [19], where τ_{eff} is the calculated effective lifetime, $I_{\text{em}}(t)$ stands for the time dependence of emission intensity and $I_{\text{em}}(0)$ is the initial intensity. The effective lifetime, obtained by integrating the normalized decay curve, gives a better description of radiative decays that are not described by a single exponential function [20,21].

3. Results and discussion

Fig. 2 shows typical upconversion luminescence spectra from the single-doped Tm^{3+} (a), Ho^{3+} (b), and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped (c) samples under 160 mW total average excitation power. The spectrum for the single and co-doped samples exhibit the well-known emission bands centered around 480, 540, 650, and 800 nm associated with thulium and holmium. The emissions at 480 nm, 650 nm, and 800 nm are assigned to the ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transitions of Tm^{3+} ions. The emission at 540 nm is identified as due to the ${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ transition to the ${}^5\text{I}_8$ ground-state, of holmium ions. The proposed upconversion excitation route follows the simplified energy-level diagram for the Tm and Ho active ions, portrayed in Fig. 3. The excitation pathway for the 480 nm, 650 nm, and 800 nm Tm^{3+} emissions is accomplished through stepwise multiphonon-assisted ground-, and excited-state absorption, which have already been thoroughly studied elsewhere [8–10]. The 540 nm emission of Ho^{3+} ions is effectuated through an initial ground-state absorption (${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$) followed by Tm to Ho energy-transfer connecting the ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{F}_2$, ${}^3\text{K}_8$ followed by rapid multiphonon relaxation to the ${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2$ green emitting level. In addition, Tm^{3+} (${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) to Ho^{3+} (${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$), and Tm^{3+} (${}^1\text{G}_4$) to Ho^{3+} (${}^5\text{F}_2$, ${}^3\text{K}_8$), energy-transfer processes also enhance the upconversion excitation of holmium ions. This implies that the overall energy-transfer mechanism from Tm^{3+} to Ho^{3+} is the

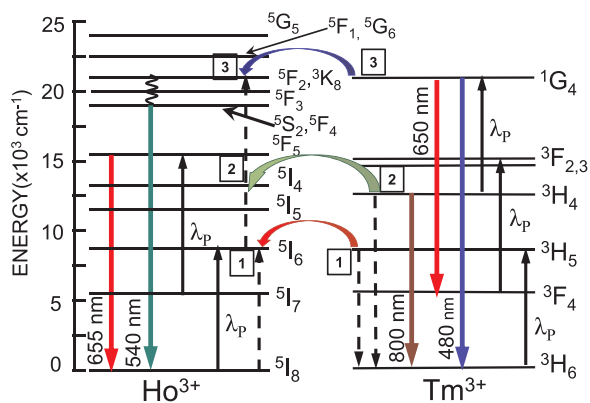


Fig. 3. Simplified energy-level diagram of the excitation and upconversion emission processes for the $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped sample excited using multi-Stokes emissions. Color arrows, dashed arrows, and corresponding numbers denote the main energy-transfer processes involved in the excitation mechanism. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

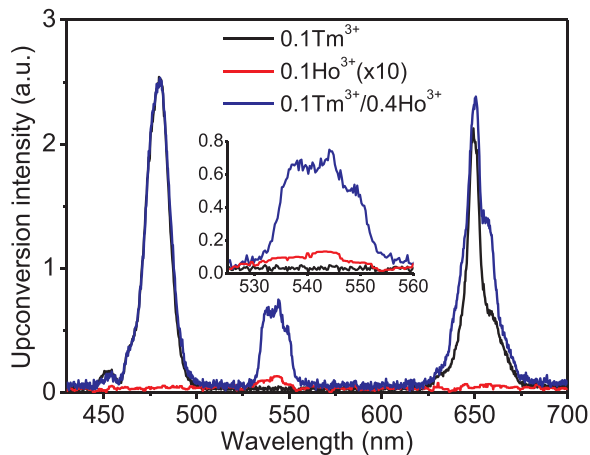


Fig. 4. Comparative visible emission spectra for single Tm^{3+} , Ho^{3+} -doped, and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped samples.

main contribution to sustain population yielding the green emission that follows from the holmium ions upconversion excitation process, as observed in Fig. 2(c). In the processes, population of the $^5\text{F}_5$ red emitting level is provided, and it sustains population for the $^5\text{I}_6$ second step of the green emission excitation. The efficient energy-transfer mechanism $\text{Tm}^{3+}[^3\text{H}_4] + \text{Ho}^{3+}[^5\text{I}_6] \rightarrow \text{Tm}^{3+}[^3\text{H}_6] + \text{Ho}^{3+}[^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8]$, in conjunction with $\text{Tm}^{3+}[^3\text{H}_5-^3\text{H}_6] \rightarrow \text{Ho}^{3+}[^5\text{I}_8-^5\text{I}_6]$, and $\text{Tm}^{3+}[^1\text{G}_4] \rightarrow \text{Ho}^{3+}[^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8]$, can be better envisioned using Fig. 4, where one has a closer look in the visible portion of the emission spectra normalized with respect to the thulium 800 nm emission. The green fluorescence around 540 nm associated with holmium ions in the 0.1Tm/0.4Ho double-doped sample increased by a factor of $\times 50$ when compared to the holmium single-doped counterpart.

In addition, time-resolved luminescence measurements were carried out and the results indicated a substantial decrease in lifetimes for both $^3\text{H}_4$ (800 nm) and $^1\text{G}_4$ (650 nm) Tm^{3+} transitions due to the presence of Ho^{3+} co-doping, as indicated in data portrayed Fig. 5. As it can be observed from data, the 800 nm and 650 nm emission lifetimes reduced substantially when the holmium concentration increased. For the highest Ho^{3+} concentration (0.4 mol%) a reduction by 30% and 40%, for the $^3\text{H}_4$ (800 nm) and $^1\text{G}_4$ (650 nm), respectively, was observed. The results corroborate with the proposed excitation mechanism of the emitting levels as indicated in the energy-level diagram of Fig. 3. The lifetime reduction observed in Fig. 5 reinforces the major role played by the energy transfer pathways 1 and 3, indicated in Fig. 3, because they

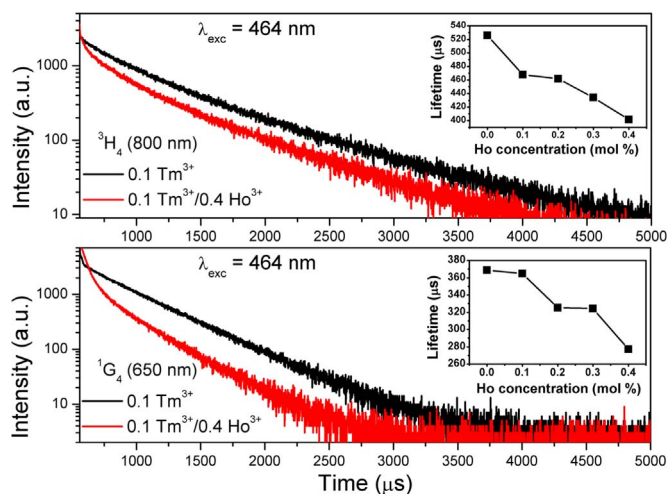


Fig. 5. Decay curves for the: (a) 800 nm ($^3\text{H}_4-^3\text{H}_6$), and (b) 650 nm ($^1\text{G}_4-^3\text{H}_4$) emissions, for fixed 1.0 $\text{Tm}^{3+}/x\text{Ho}$ samples with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ mol%. Excitation at 466 nm.

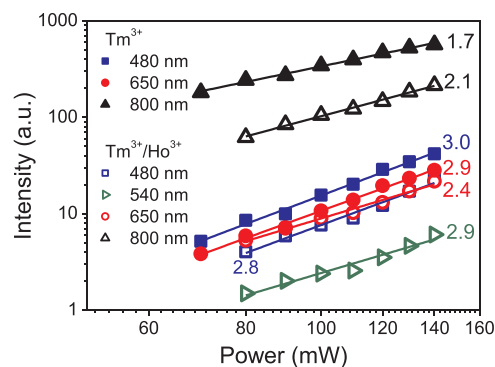


Fig. 6. Log-log plot of the visible and NIR emission intensity as a function of the excitation power for single-doped (solid symbols) with thulium and double-doped samples (open symbols).

deplete population of the thulium $^1\text{G}_4$ and $^3\text{H}_4$ levels.

The dependence of the emissions intensity upon the excitation power was examined and the results are portrayed in the log-log plot of Fig. 6. The results showed that the upconversion excitation mechanism was accomplished with the participation of two (800 nm of Tm^{3+} ions), and three (green, and red emissions of Ho^{3+} ions, and blue and red emissions associated to Tm^{3+}) pump photons around 1.2 μm in order to sustain population in their respective excited-state emitting levels. Furthermore, one observes a decrease in the slope of the curves for the visible emissions in the co-doped samples when compared to the thulium single-doped one, indicating an efficient Tm^{3+} to Ho^{3+} energy-transfer process taking place. However, for the 800 nm emission for Tm-single doped exhibits a slope of ~ 1.8 whereas a ~ 2.1 for the Tm-Ho co-doped one. This behaviour is due to the high excitation efficiency of the first excited-state ($^3\text{F}_4$) [7–10] provoking saturation of the 800 nm emission. When Ho^{3+} ions are added to the samples, the Tm-Ho energy-transfer processes inhibit this saturation process by draining population of the $^3\text{F}_4$ first excited-state, causing the slope of this emission to increase to its expected value. It is important to emphasize that the green emission in the Ho^{3+} singly-doped sample could hardly be observed with unaided eye (see photos in Fig. 8). However, for Tm^{3+} single-doped sample, the 480 nm and 650 nm emissions are easily seen with unaided eye. Conversely, for double-doped $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ samples, one easily observes the green emission associated to holmium ions, indicating that the Tm^{3+} plays a major role in the Ho^{3+} up-conversion excitation mechanism. The dependence of the visible emission intensity upon the Ho^{3+} content was also investigated and the results are

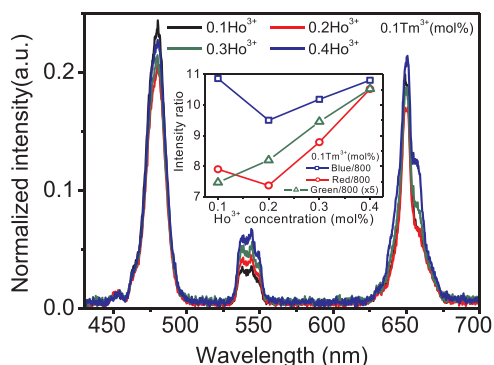


Fig. 7. (a) Spectral evolution and (b) upconversion emission intensity as a function of the Ho^{3+} concentration for a fixed Tm^{3+} content in the samples.

depicted in Fig. 7. The spectra depicted in Fig. 7(a) were normalized to the 800 nm emission of thulium. It can also be envisioned from Fig. 7(b) that the intensity of the green and red (component at 655 nm) emission due to holmium ions increased with increasing Ho^{3+} content for a fixed Tm^{3+} concentration. Nevertheless, one sees a decrease in the thulium emissions for the lower Ho^{3+} concentration. This is because the Tm^{3+} -to- Ho^{3+} energy-transfer decreases the $^3\text{H}_4$ population, causing a decrease in the 800 nm emission and increase in the intensity ratios take place. The initial decrease of the blue and red emissions related to Tm^{3+} ions with the addition of Ho^{3+} , is expected because the population of the $^1\text{G}_4$ level initially is demoted faster than the $^3\text{H}_4$ one due to the channels of energy-transfer pathways. However, owing to the

higher energy-transfer cross section from the $^3\text{H}_4$ level, the further addition of Ho^{3+} ions (up to four times the Tm^{3+} concentration) provokes the 800 nm emission to decrease faster, and as a result, the above-mentioned increasing trend takes place. The results corroborate with the proposed excitation mechanism involving energy-transfer plus excited-state absorption of pump SRS photons.

The color tone of the overall light emanating from the single-, and co-doped samples was examined and results are portrayed in the CIE-1931 chromaticity diagram presented in Fig. 8. The coordinates for the co-doped samples resided around the magenta portion of the CIE-1931 chromaticity diagram and the coordinates moved towards the white light portion as indicated in the diagram and inset table of Fig. 8. Pictures in Fig. 8 are actual photos of the samples in laboratory. It is clear that the Tm to Ho energy-transfer is responsible for the generation of the green light component of the overall luminescence.

4. Conclusion

Multicolor blue (480 nm), green (540 nm) and red (655 nm) light was generated in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass. The efficient Tm to Ho energy-transfer process made it possible the generation of the green emission associated with holmium ions. A new efficient up-conversion excitation approach for the Tm^{3+} ions was proposed using high-order stimulated Raman scattering Stokes emissions generated in an optical fiber pumped by a laser operating at $1.064 \mu\text{m}$. The efficiency of the up-conversion process, combined with efficient energy transfer pathways, accounted for the population of the holmium green emitting level

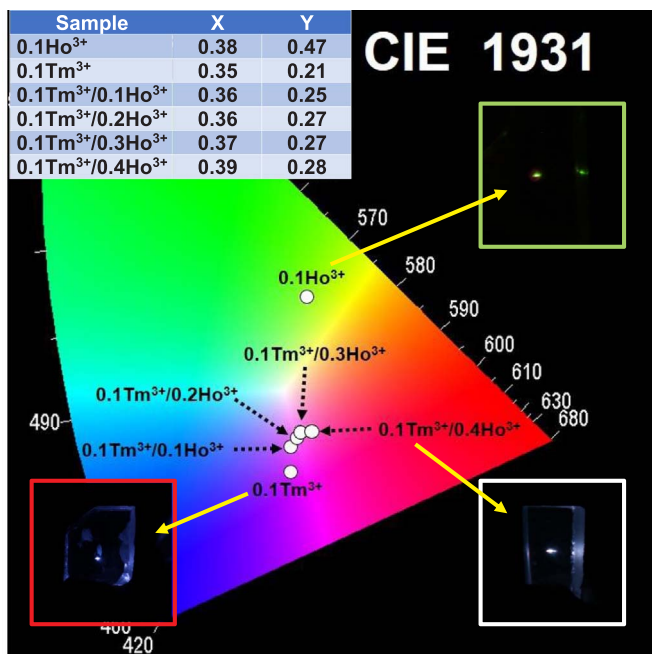


Fig. 8. CIE-1931 chromaticity diagram for samples residing around the standard equal-energy white light illuminant. Inset table indicates coordinates for each sample.



Acknowledgements

The financial support for this research by CNPq(Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) grant 483338/2013-9, FINEP(Financiadora de Estudos e Projetos) CTInfra, Infraseq. 11 and 12, and CAPES(Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) PVE-AO77/2013, is gratefully acknowledged. A. C. C. Soares, R. T. Alves, and C. M. Trindade are supported by graduate studentships from CAPES(Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior). F. G. Rego-Filho was supported by a Post-doctoral studentship from CAPES.

References

- [1] C. Liu, J. Heo, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3751.
- [2] A.S. Gouveia-Neto, L.A. Bueno, R.F. do Nascimento, E.A. da Silva, E.B. da Costa, V.B. do Nascimento, *Appl. Phys. Lett.* 91 (091114) (2007) 1–3.
- [3] D. Chen, Y. Wang, K. Zheng, T. Guo, Y. Yu, P. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2519039) (2007) 1–3.
- [4] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, F. Weng, *J. Sol. State Chem.* 181 (2008) 2763.
- [5] A.S. Gouveia-neto, L.A. Bueno, E.B. da Costa, J.L. Ferrari, K.O. Lima, R.R. Gonçalves, *J. Appl. Phys.* 107 (103539) (2010) 1–4.
- [6] H.T. Amorim, M.V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281.
- [7] A.S. Gouveia-Neto, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, *J. Lumin.* 172 (2016) 275–278.
- [8] C.M. Trindade, R.T. Alves, F. de, A.M.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, *J. Sol. State Chem.* 255 (2017) 13.
- [9] A.S. Gouveia-Neto, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, L.A. Bueno, C. Jacinto, *Appl. Phys. Lett.* 107 (211103) (2015) 1–4.
- [10] A.S. Gouveia-Neto, J.F. Silva, M.V.D. Vermelho, A.S.L. Gomes, C. Jacinto, *Appl. Phys. Lett.* 109 (261108) (2016) 1–4.
- [11] X. Zou, H. Toratani, *J. Non-Cryst. Sol.* 195 (1996) 113.
- [12] S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 839.
- [13] L.A. Bueno, A.S.L. gomes, Y. Messaddeq, C.V. Santilli, J. Dexpert-Ghys, S.J.L. Ribeiro, *J. Non-Cryst. Sol.* 351 (2005) 1743.
- [14] D. Wang, Y. Guo, G. Sun, J. Li, L. Zhao, G. Xu, *J. Alloy. Compd.* 451 (2008) 122.
- [15] R. Praveena, V. Sravani-Sameera, P. Babu, Ch Basavapoornima, C.K. Jayasankar, *Opt. Mater.* 72 (2017) 666.
- [16] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *Opt. Mater.* 26 (2004) 271.
- [17] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, P.V. dos Santos, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 5678.
- [18] R.H. Stolen, E.P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 276–278.
- [19] F.G. Rego-Filho, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, A.S. Gouveia-Neto, *Opt. Mater.* 73 (2017) 1–6.
- [20] C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, J.D. Myers, M.J. Myers, T. Catunda, *Phys. Rev. B* 73 (2006) (125107-1-125107-125109).
- [21] J.A. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 1391–1403.



Energy-transfer Er^{3+} to Eu^{3+} and frequency upconversion visible emission in $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ glass

A.C.C. Soares^a, F.G. Rego-Filho^{a,*}, L.A. Bueno^b, A.S. Gouveia-Neto^a

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, 57072-900 Maceió, AL, Brazil

^b Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Av. dos Estados, 5001, 09210-170 Santo André, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 May 2018

In final form 15 June 2018

Available online 20 June 2018

Keywords:

Visible-light

Upconversion

Rare-earth

Energy-transfer

Glass

ABSTRACT

Er^{3+} to Eu^{3+} energy-transfer and frequency upconversion in $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ glass are reported. Emission spectra excited at 980 nm was obtained for Er^{3+} -doped samples, while Eu^{3+} emissions only occurred for double-doped ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) or triple-doped ($\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) samples. Codoped samples' spectra exhibit bands around 520 (${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$), 545 (${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$), 590 (${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$), 610 (${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$), 660 (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$) and 700 (${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$) nm. The Er^{3+} green emissions' lifetimes were examined as a function of Eu^{3+} content evidencing Er^{3+} -to- Eu^{3+} energy-transfer. The addition of Yb^{3+} enhanced the Eu^{3+} ions' emissions suggesting potential application for upconversion-based white light phosphor.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Much attention has been devoted in recent decades to rare-earth doped glasses due to their enormous versatility as solid-state light emitters. Most of them present sharp and intense emissions in the UV–VIS–NIR range, providing conditions for a wide variety of applications in optical devices technology such as: laser gain media, high-density optical data storage, solar cells, multi-color displays, LED-based illumination technology, remote temperature sensing, etc. [1–9]. Additionally, depending upon the dopant, concentration, and external parameters such as excitation wavelength and power, the generated light can be tuned and their combination may produce multiwavelength and/or white light emitting phosphors [10–12].

Amongst the possible ways to excite the active rare-earth ions in these materials and explore their emissions usually one employs UV lamps, lasers and LEDs, one may also exploit frequency upconversion (FUC) [1–3,6–13] excited by near infrared sources. However, the generated emissions depend on characteristics of the glass (e.g. maximum phonon energy, refractive-index, and transparency spectral region), as well as on cooperative processes (e.g. interionic energy transfer) [10,14–16]. Co-doping systems using erbium (Er^{3+}) and europium (Eu^{3+}) are an example of largely used rare-earth based phosphors. It is interesting to search for glass matrices that are capable of generating intense emissions, without

the need of a sensitizer. Fluorogermanate glasses present a relatively low maximum phonon energy ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), which enhances the radiative decay rates, being an interesting alternative in this context. $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped fluorogermanate glasses have already been investigated with the purpose to generate white light using an UV pump source [17], but not using FUC as a means to populate their higher energy emitting levels.

In this work, we report on multicolor visible light generation via frequency upconversion in Er^{3+} - Eu^{3+} codoped lead-cadmium-fluorogermanate glass samples when excited by a 980 nm diode laser. Different doping concentrations were inserted into the glass matrix in order to assess the cooperative energy-transfer processes, through the analysis of emission spectra and lifetime measurements. Additionally, the FUC-generated emissions of a triple-doped sample, with the addition of Yb^{3+} as a sensitizer in the present glass matrix, was also investigated. The enhancement of Er^{3+} and Eu^{3+} emissions in the blue, green, yellow and red regions of the visible spectrum showed a promising use of these samples as FUC-based white light emitting phosphors.

2. Experimental

The preparation process of the fluorogermanate glass samples used in this work has already been described in detail elsewhere [17]. It suffices to mention here that the glass matrix had a composition of $80\%\text{PbGeO}_3:10\%\text{PbF}_2:10\%\text{CdF}_2$ codoped with Er^{3+} , Eu^{3+} and Yb^{3+} , with concentrations of $x\text{Er}^{3+}/y\text{Eu}^{3+}/z\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0; 0.1; 1.0/y = 0; 0.5; 1.0; 1.5; 1.9/z = 0; 1.0; 2.0$) in mol%. The host material

* Corresponding author.

E-mail address: francisco.rego@fis.ufal.br (F.G. Rego-Filho).

presents very good optical quality, exhibiting low optical attenuation in the 0.4–5 μm spectral region and it is stable against atmospheric moisture. The maximum phonon energy for 80% $\text{PbGeO}_3:10\%\text{PbF}_2:10\%\text{CdF}_2$ glass is $\leq 800\text{ cm}^{-1}$ [18,19].

Optical absorption measurements were performed at room temperature in the 400–1800 nm range using a LAMBDA 1050 UV/VIS/NIR spectrophotometer (Horiba, Japan). Fig. 1 shows the absorption spectra of the single-doped and codoped samples.

The energy levels indicated in Fig. 1(a) are related Er^{3+} electronic transitions from $^4I_{15/2}$ ground-state. In the visible region, both blue peaks (451 and 488 nm) are related to the $^4I_{15/2} - ^4F_{3/2}$ and $^4I_{15/2} - ^4F_{7/2}$ transitions, respectively. The green spectral region shows peaks at 520 and 543 nm, related to the $^4I_{15/2} - ^4H_{11/2}$ and $^4I_{15/2} - ^4S_{3/2}$ transitions respectively. The remaining observed peaks in the red and NIR region are related to the following transitions: $^4I_{15/2} - ^4F_{9/2}$ (652 nm), $^4I_{15/2} - ^4I_{9/2}$ (800 nm) and $^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}$ (980 nm). The Eu^{3+} absorption, shown in Fig. 1(b), presented only two bands in the visible region: 480 nm ($^7F_0 - ^5D_0$) and 534 nm ($^7F_0 - ^5D_1$). Fig. 1(c) shows the spectrum of the codoped sample where the characteristic peaks of both ions are present. For the luminescence emission measurements, a diode laser operating at 980 nm, with a maximum average output power of 495 mW (CrystaLaser, USA) was used as the excitation source. The beam from the laser was focused down onto the ~ 1.0 – 2.0 mm thick samples, using a 5 cm focal length lens. The luminescence signal was collected perpendicularly related to the excitation beam, and directed to a fiber-integrated spectrograph (Ocean Optics-USB 2000) with operating resolution of ≤ 2.0 nm, in the 200–900 nm spectral region.

The time-resolved measurement apparatus consisted of a spectrofluorometer (Horiba - TCSPC Nanolog), a pulsed pump lamp (Horiba-FL1040-1457B-3714), an iHR 320 spectrometer connected to a SpectraAcq2 Data Acquisition Module (Horiba), and a photomultiplier tube detector. Excitation spectra were obtained (data not shown) to optimize the chosen excitation wavelength (380 nm), followed by the time resolved spectroscopy of the 520 and 545 nm emission bands, using proper bandpass filters. The decay times of the transitions were measured in single-doped (Er^{3+})

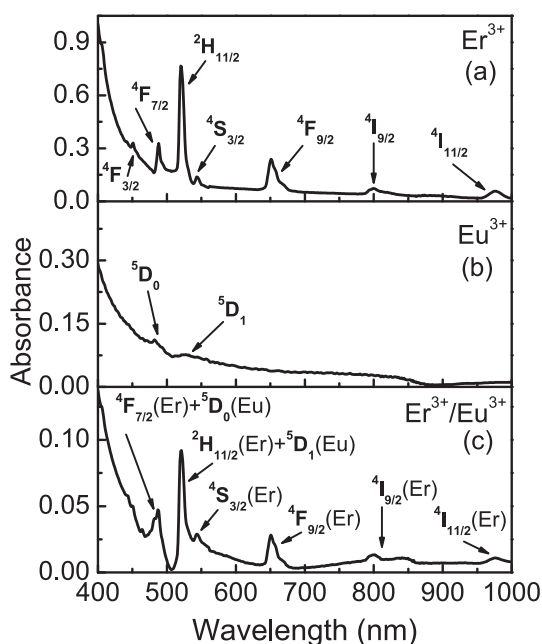


Fig. 1. Absorption spectra of the samples single-doped with Er^{3+} (a), Eu^{3+} (b) and codoped (c).

and double-doped ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) samples using the expression $\tau_{\text{eff}} = [I_{\text{em}}(t)dt]/I_{\text{em}}(0)$ [20,21], where τ_{eff} is the calculated effective lifetime, $I_{\text{em}}(t)$ is the emission intensity as function of time and $I_{\text{em}}(0)$ is the initial intensity at $t = 0$.

3. Results and discussion

The emission spectra from the Er^{3+} -, and Eu^{3+} -single-doped, $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ double-doped, and $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ triple-doped samples under 400 mW excitation power at 980 nm is shown in Fig. 2. The spectrum for the $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped samples exhibit visible emission bands around 520, 545, 612, 660 and 700 nm. The emissions at 520, 545 and 660 nm are identified as due to the $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ and $^4F_{9/2}$ transitions to the $^4I_{15/2}$ ground state of Er^{3+} ions, respectively. The emissions at 590, 610 and 700 nm are attributed to the $^5D_0 - ^7F_1$, $^5D_0 - ^7F_2$ and $^5D_0 - ^7F_4$ transitions of Eu^{3+} ions. It is important to point out that for the Eu^{3+} single-doped sample, no visible emission can be seen by naked eye (dark red line), or instrument detection. On the other hand, for the Er^{3+} single-doped sample, the visible emissions (540, 545 and 660 nm) are easily observed. However, when both ions are present, the emission bands of Eu^{3+} in the yellow, orange and red regions are observed, indicating the contribution of Er^{3+} ions as sensitizers to sustain population of the Eu^{3+} visible emitting levels, through the efficient energy-transfer $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ mechanism, which is described next.

The proposed upconversion excitation process is described according to the simplified energy-level diagram for the Er^{3+} and Eu^{3+} active ions, portrayed in Fig. 3. The upconversion excitation mechanism was accomplished with the participation of two pump photons around 980 nm in order to populate the excited-state emitting levels of Er^{3+} ions [22,23]. Eu^{3+} ions do not absorb 980 nm radiation, and their excitation occurs only via energy-transfer from the Er^{3+} sensitizer. On the other hand, the erbium ions are excited via stepwise multiphoton absorption. A first pump photon at 980 nm populates the $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}), and a second photon excites the Er^{3+} ions to its $^4F_{7/2}$ level through excited-state absorption. Multiphoton nonradiative decay from $^4F_{7/2}$ to the $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$ levels, sustains the population that allow emissions at 520 and 545 nm related to $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ transitions respectively. From the $^4S_{3/2}$ level, a multiphoton nonradiative decay also occurs, which populates the $^4F_{9/2}$ level, leading to the red emission around at 660 nm through $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ transition. An alternative route to populate the $^4F_{9/2}$ level is also taken into

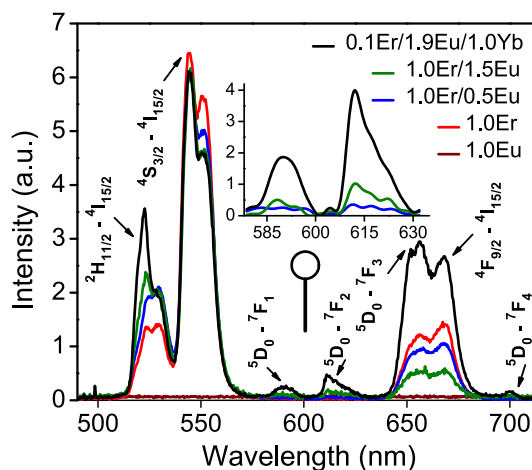


Fig. 2. Emission spectra of single-doped (Er^{3+} ; Eu^{3+}) and codoped ($\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) samples, excitation power 400 mW at 980 nm. Inset in figure shows in detail the emission bands associated to Eu^{3+} transitions.

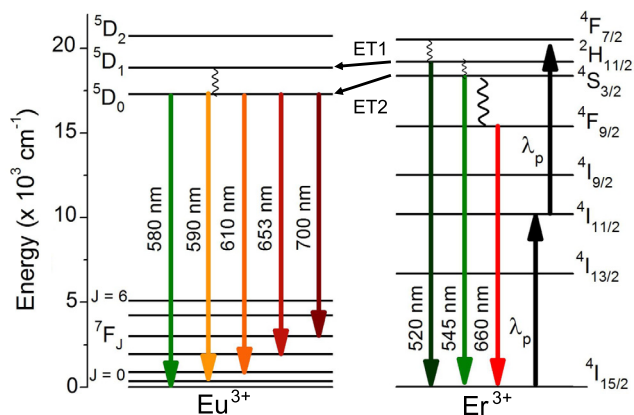


Fig. 3. Simplified energy-level diagram of the excitation and upconversion emission processes for the $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -codoped sample using $\lambda_p = 980$ nm excitation indicated by the upwards arrows in figure.

account, resulting from the nonradiative relaxation from the $^4I_{11/2}$ to the $^4I_{13/2}$, followed by excited state absorption of the $^4I_{13/2}$ level to $^4F_{9/2}$ level, leading to the red emission (660 nm) by $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ transition [22–24].

The emissions of Eu^{3+} ions were effectuated mostly by energy-transfer from Er^{3+} ions, through the mechanism: $\text{Er}^{3+} [^2H_{11/2}] + \text{Er}^{3+} [^4S_{3/2}] + \text{Eu}^{3+} [^7F_0] \rightarrow \text{Er}^{3+} [^4I_{15/2}] + \text{Er}^{3+} [^4I_{15/2}] + \text{Eu}^{3+} [^5D_0] + \text{Eu}^{3+} [^5D_1]$, populating the 5D_0 and 5D_1 levels. Multiphonon decay from the 5D_1 level is also present, contributing to populate the 5D_0 level, from where emissions at 590 ($^5D_0 - ^7F_1$), 610 ($^5D_0 - ^7F_2$) and 700 ($^5D_0 - ^7F_4$) nm take place.

In Fig. 3, two different energy-transfer pathways are proposed. The first is referred to as ET1 ($^2H_{11/2} \rightarrow ^5D_1$), and the second as ET2 ($^4S_{3/2} \rightarrow ^5D_0$). Both $^2H_{11/2}$ (520 nm) and $^4S_{3/2}$ (545 nm) luminescence decay time measurements were carried out in order to confirm the proposed energy transfer mechanisms. The analysis indicated a substantial decrease in lifetime for both green emissions, represented in Fig. 4 by the decay time's curves of the 520 nm emission of Er^{3+} as a function of Eu^{3+} concentration. For the highest Eu^{3+} concentration (1.5 mol%) a reduction of 66% was observed for the mentioned emission lifetime when compared to the Er^{3+} single-doped sample, as a consequence of ET1. The 545 nm emission lifetime also reduced when the Eu^{3+} concentration increased, with lifetimes of 47 μs (1.0 mol% Er^{3+}), 28 μs (1.0 mol% Er^{3+} and 0.5 mol% Eu^{3+}) and 25 μs (1.0 mol% Er^{3+} and 1.5 mol% Eu^{3+}), indicating an overall 47% reduction, as a consequence of ET2. The results corroborate with the proposed excitation mechanism of the europium ions emitting levels as indicated in the energy-level diagram of Fig. 3.

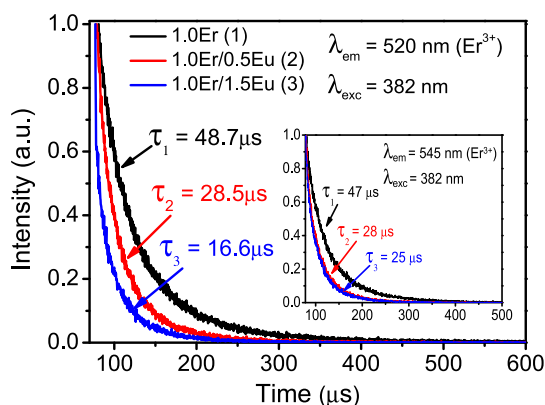


Fig. 4. Decay curves for the 520 nm emission, for fixed 1.0 $\text{Er}^{3+}/x\text{Eu}^{3+}$ samples with $x = 0.5$ and 1.5 mol%. Inset stands for the decay curves for the 545 nm emission.

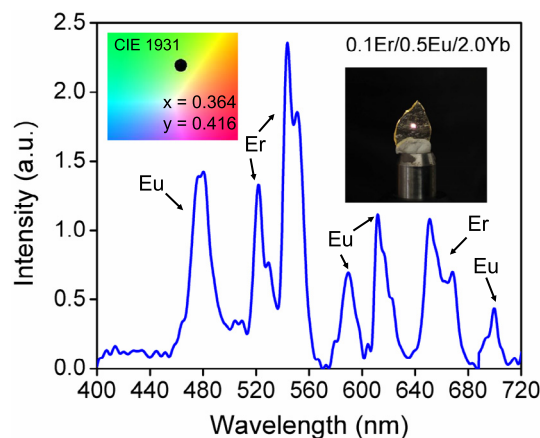


Fig. 5. Emission spectra of codoped $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sample and portion of the CIE-1931 chromaticity diagram for the samples residing around white light coordinates region. Inset on the upper right side indicate photo of the sample illuminates at 980 nm and 400 mW excitation power.

There exists a potential application for the FUC-based phosphor herein reported for the generation of white light using triple-doped $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ samples. In recent reports [22,25], the addition of Yb^{3+} as a sensitizer has substantially enhanced the Eu^{3+} emissions. Fig. 5 shows the blue, green and red emissions from the $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sample, where the occurring emissions presented comparable intensities, suggesting the generation of white light. The color composition of the light emanating for the $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped sample was examined and result is portrayed in the CIE-1931 chromaticity diagram depicted in the inset (top left) of Fig. 5. The inset picture in Fig. 5 is an actual photo of the sample in laboratory.

4. Conclusion

Energy-transfer Er^{3+} to Eu^{3+} and frequency upconversion visible emission in $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ glass was investigated. The spectrum for the codoped samples exhibited visible emissions bands around 520 ($^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$), 545 ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$), 590 ($^5D_0 - ^7F_1$), 612 ($^5D_0 - ^7F_2$), 660 ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$), and 700 nm ($^5D_0 - ^7F_4$). The Er^{3+} green emissions decay times, as a function of Eu^{3+} content, evidenced Er^{3+} to Eu^{3+} energy-transfer. The addition of Yb^{3+} ions as sensitizer enhanced the Eu^{3+} emissions suggesting potential application for an upconversion-based white light emitting phosphor.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support by CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, grant 483338/2013-9), FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) CTInfra, Infracorp 11 and 12, and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, grant PVE-A077/2013) for this research. The work of A. C. C. Soares was supported by a graduate studentship from CNPq, while F. G. Rego-Filho was supported by a Post-doctoral studentship from CAPES. The supporting agencies had no participation in the study design, data collection and analysis, the manuscript writing or the decision to submit.

References

- [1] H. Berthou, C.K. Jörgensen, Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence, *Opt. Lett.* 15 (1990) 1100–1102.
- [2] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, A. Three-Color, Solid-state, three-dimensional display, *Science* 273 (1996) 1185–1189.
- [3] P.V. dos Santos, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros-Neto, A.S.B. Sombra, Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped chalcogenide glass, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 578–580.

- [4] G.S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor, P.N. Prasad, Blue cooperative upconversion in Yb³⁺-doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1978–1980.
- [5] M. Bettinelli, Upconversion nanocrystals: bright colors ahead, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 203–204.
- [6] A.S. Gouveia-Neto, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, L.A. Bueno, C. Jacinto, 1.319 μm excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm³⁺-doped fluorogermanate glass, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 211103 (1–4).
- [7] P. Song, C. Zhang, P. Zhu, Enhanced solar photons harvesting of α-SiC: H solar cells with ZBLA fluoride glasses containing rare earth ions, *J. Alloys Compd.* 678 (2016) 65–69.
- [8] H. Algarni, M. Reben, Y.M. AbouDeif, K. Damak, A.A. Assadi, R. Maalej, E.S. Yousef, Thermal and spectroscopic properties of high dense optical glasses TeO₂-Bi₂O₃-WO₃ (TBW) doped with Er₂O₃ as laser material, *Sci. Adv. Mater.* 10 (2018) 818–826.
- [9] S. Karki, C.R. Kesavulu, H.J. Kim, J. Kaewkhao, N. Chanthima, Y. Ruangtaweep, Physical, optical and luminescence properties of B₂O₃-SiO₂-Y₂O₃-CaO glasses with Sm³⁺ ions for visible laser applications, *J. Lumin.* 197 (2018) 76–82.
- [10] H.T. Amorim, M.V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μm, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281.
- [11] C.M. Trindade, R.T. Alves, F. de A.M.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass, *J. Solid State Chem.* 255 (2017) 13–16.
- [12] M.C.P. Tavares, E.B. Da Costa, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, White phosphor using Yb³⁺-sensitized Er³⁺-and Tm³⁺-doped sol-gel derived lead-fluorosilicate transparent glass ceramic excited at 980 nm, *Opt. Mater.* 75 (2018) 733–738.
- [13] F.E. Auzel, Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer, *Proc. IEEE* 61 (1973) 758–786.
- [14] D.Q. Chen, Y.S. Wang, Y.L. Yu, P. Huang, F.Y. Weng, Novel rare earth ions-doped oxyfluoride nanocomposite with efficient upconversion white-light emission, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2763–2767.
- [15] J.A. Sampaio, S. Gama, M.L. Baesso, T. Catunda, Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1594–1602.
- [16] V. Naresh, K. Gupta, C. Parthasaradhi Reddy, Byoung S. Ham, Energy transfer and color tunability in UV light induced Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺: ZnB glasses generating white light emission, *Spectrochim. Acta A* 175 (2017) 43–50.
- [17] W.S. Souza, R.O. Domingues, L.A. Bueno, E.B. da Costa, A.S. Gouveia-Neto, Color tunable green–yellow–orange–red Er³⁺/Eu³⁺-codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology, *J. Lumin.* 144 (2013) 87–90.
- [18] J.R. Silva, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, Multicolor frequency upconversion luminescence in Eu³⁺/Tb³⁺/Yb³⁺-codoped fluorogermanate glass excited at 980 nm, *J. Lumin.* 154 (2014) 531–534.
- [19] A.S. Gouveia-Neto, E.B. Da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead–cadmium–germanate glass, *Opt. Mater.* 26 (2004) 271–274.
- [20] F.G. Rego-Filho, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, A.S. Gouveia-Neto, IR-to-visible frequency upconversion in Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped phosphate glass, *Opt. Mater.* 73 (2017) 1–6.
- [21] C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, M.T. de Araujo, P.T. Udo, N.G.C. Astrath, A.C. Bento, T. Catunda, M.L. Baesso, Thermal lens study of energy transfer in Yb³⁺/Tm³⁺-co-doped glasses, *Opt. Express* 15 (2007) 9232–9238.
- [22] Y. Dwivedi, Anita Rai, S.B. Rai, Energy transfer in Er:Eu: Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher, *J. Lumin.* 129 (2009) 629–633.
- [23] V.K. Rai, A. Pandey, R. Dey, Photoluminescence study of Y₂O₃:Er³⁺-Eu³⁺-Yb³⁺ phosphor for lighting and sensing applications, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 083104 (1–6).
- [24] L. Wang, X. Xue, H. Chen, D. Zhao, W. Qin, Unusual radiative transitions of Eu³⁺ ions in Yb/Er/Eu tri-doped NaYF₄ nanocrystals under infrared excitation, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 183–186.
- [25] L. Wang, X. Xue, F. Shi, D. Zhao, D. Zhang, K. Zheng, G. Wang, C. He, R. Kim, W. Qin, Ultraviolet and violet upconversion fluorescence of europium (III) doped in YF₃ nanocrystals, *Opt. Lett.* 34 (2009) 2781–2783.