

04

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

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE VIDROS
FLUOROINDOGALATO DOPADOS COM Nd³⁺ E COM
Nd³⁺ E Yb³⁺**

02

Fernando Batalioto

USP/IFSC/SBI



8-2-001328

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Batalioto, Fernando

"Caracterização Espectroscópica de vidros fluoroindogalato dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+} " / Fernando Batalioto – São Carlos, 2000

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000
– páginas: 127

Área: Física Básica

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

1. Caracterização espectroscópica, 2. Vidros fluoroindogalato

I. Título



**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE
FERNANDO BATALIOTO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE MAIO DE 2000**

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. José Carlos Egues de Menezes/IFSC-USP

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka/IF-USP

Agradecimentos

A Deus

A meus pais pelo apoio e incentivo.

A Edison Pecoraro, Acácio Andrade e à Sandro Márcio Lima pela amizade e auxílio em informática.

À Maria José Bell, Dione Fagundes de Sousa, Andréa de Camargo e Samuel Leite de Oliveira pelas discussões dos resultados.

Ao professor Luiz Antônio pela orientação no trabalho.

A Ronan Lebullenger pelas amostras fornecidas.

Ao técnico de laboratório Josimar Sartori pela colaboração na parte técnica e informática.

À secretária Cláudia Tofaneli e à Vladerez Gounella pelos serviços burocráticos.

Às funcionárias da biblioteca pela atenção e presteza no atendimento

e a todos os funcionários do Instituto de Física que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
0 - Introdução	1
1 - Considerações Gerais Sobre os Elementos Terras-raras	4
1.0 - Introdução	4
1.1 - Elementos Terras-raras	4
1.1.2 - Propriedades Gerais	5
1.1.3 - Características Óticas dos Terras-raras 3+	6
1.2 - Neodímio	8
1.3 - Itérbio	11
1.4 - Vidros codopados com Yb ³⁺ e Nd ³⁺	13
2 - Considerações Teóricas	18
2.0 - Introdução	18
2.1- Probabilidades de Transição	18
2.1.1- Teoria de Judd-Ofelt	19
2.1.2 - Tempo de vida radiativo de um sistema de dois níveis	27
2.2 - Transferência de Energia	31
2.2.1 - Modelo de Dexter	
(Transferência de Energia Ressonante)	31
2.2.2 - Decaimento de Fluorescência	40
2.2.3 - Modelo de Difusão (Yokota e Tanimoto)	41
3 - Parte Experimental	47
3.0 - Introdução	47
3.1 - Preparação das Amostras	47
3.2 - Medidas de Absorção	48
3.3 - Medidas de Luminescência	48

3.3.1 - Luminescência no Infravermelho	48
3.3.2 - Luminescência no Visível (Conversão Ascendente de Energia)	49
3.4 - Medidas com Resolução Temporal	49
3.5 - Cristal Acusto-Ótico	50
4 - Resultados	53
4.0 - Introdução	53
4.a - Amostras dopadas com Nd^{3+}	53
4.1.a - Absorção	54
4.2.a - Judd-Ofelt	55
4.3.a - Luminescência	56
4.4.a - Tempo de Vida	58
4.4.a.1 - Medida de Tempo de Vida a Temperatura Ambiente	58
4.4.a.2 - Medida de Tempo de Vida em função da Temperatura	60
4.5.a - Estudo dos Processos de Transferência de Energia	61
4.5.a.1- Modelo de Dexter	63
4.5.a.2 - Modelo de Yokota e Tanimoto	67
4.b - Amostras dopadas com Yb^{3+}	69
4.1.b - Absorção	69
4.2.b - Luminescência	71
4.3.b - Tempo de Vida	71
4.c - Amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}	74
4.1.c - Absorção	74
4.2.c - Luminescência	76
4.3.c - Tempo de Vida	77
4.d - Estudo dos Processos de Transferência de Energia	78
4.1.d - Modelo de Dexter	78
4.2.d - Modelo de Yokota e Tanimoto	80
4.e - Conversão Ascendente de Energia	82
4.1.e - Amostras dopadas com Nd^{3+}	84
4.2.e - Amostras Codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}	87

4.2.e.1 - Bombeio em 800 nm	88
4.2.e.2 - Bombeio em 980 nm	90
5 - Discussão	93
5.0 - Introdução	93
5.1 - Amostras Dopadas com Nd ³⁺	93
5.1.1 - Absorção	93
5.1.2 - Judd-Ofelt	94
5.1.3 - Luminescência	95
5.1.4 - Tempo de Vida	96
5.1.4.a - Tempo de Vida a Temperatura Ambiente	96
5.1.4.b - Tempo de Vida em Função da Temperatura	98
5.2 - Amostras Dopadas com Yb ³⁺	99
5.2.1 - Luminescência	99
5.2.2 - Tempo de Vida	99
5.3 - Amostras Codopadas com Nd ³⁺ e Yb ³⁺	100
5.3.1 - Absorção	100
5.3.2 - Luminescência	100
5.3.3 - Tempo de Vida	101
5.4 - Transferência de Energia	101
5.4.1 - Modelos de Dexter e Yokota e Tanimoto	102
5.4.1.a - Amostras Dopadas com Nd ³⁺	102
5.4.1.b - Amostras Codopadas com Nd ³⁺ e Yb ³⁺	103
5.5 - Conversão Ascendente de Energia	107
6 - Conclusão	112
7 - Referências	117
8 - Apêndice	121

Lista de Figuras

- Fig. 1.1 - Níveis de energia para os TR^{3+} em LaCl_3 [13]. Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidido sobre o íon no estado fundamental radiação cuja frequência é variada continuamente. 7
- Fig. 1.2 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} [12] no vidro fluoroindogalato. O bombeio pode ser efetuado em 800 nm e a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ podem ser observadas 3 emissões no infravermelho. 9
- Fig. 1.3 - Relaxação cruzada entre íons Nd^{3+} . Através da relaxação cruzada um íon inicialmente no nível $^4\text{F}_{3/2}$ origina dois no nível $^4\text{I}_{15/2}$. A partir deste nível, os íons relaxam para o estado fundamental emitindo fônons para a rede. 10
- Fig. 1.4 - Níveis de energia do Yb^{3+} no vidro fluoroindogalato. O nível $^2\text{F}_{5/2}$ é o único nível excitado do Yb^{3+} na configuração $4f$. 12
- Fig. 1.5 - Seção de choque de absorção do Yb^{3+} no vidro fluoroindogalato. 13
- Fig. 1.6 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} e do Yb^{3+} no vidro fluoroindogalato. 14
- Fig. 1.7 - Um gráfico típico de eficiência de uma fotocélula de silício em função do comprimento de onda. 15
- Fig. 1.8 - Representação esquemática da inversão de população em uma fibra de Pr^{3+} utilizando um laser (Nd,Yb:YAG). O bombeio é efetuado no Nd^{3+} ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$) com laser de diodo e a emissão para inverter a população na fibra de Pr^{3+} é referente à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} . 16

Fig. 2.1 -	Transição eletrônica do estado metaestável $ i\rangle$ para o estado $ f\rangle$.	28
Fig. 2.2 -	Localização relativa dos núcleos e elétrons do doador e aceitador.	32
Fig. 2.3 -	Superposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador normalizados.	38
Fig. 2.4 -	Níveis de energia do Yb^{3+} e do Er^{3+} mostrando a absorção da energia de excitação proveniente do laser (980 nm) e a transferência para o Er^{3+} .	39
Fig. 3.1 -	Representação esquemática mostrando o cristal acusto-ótico CAO dentro da cavidade do laser.	51
Fig. 3.2 -	Modulador acusto-ótico. As ondas acústicas estacionárias geradas pela RF aplicada tornam o cristal capaz de desviar um feixe de luz.	52
Fig. 3.3 -	Cristal acusto-ótico utilizado na geração dos pulsos empregados em medidas de tempo de vida. O cristal é inserido dentro da cavidade do laser.	52
Fig. 4.1 -	Espectro de absorção a temperatura ambiente de uma amostra de vidro fluoreto com 5%NdF ₃ .	54
Fig. 4.2 -	Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} no vidro fluorindogalato.	55
Fig. 4.3 -	Espectro de emissão da amostra com 2% de NdF ₃ a temperatura ambiente no intervalo de 800 a 1600 nm. No destaque é mostrada a variação da área da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ em função da concentração de NdF ₃ .	57

Fig. 4.4 -	Dependência do tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ com a concentração de NdF_3 .	59
Fig. 4.5 -	Eficiência quântica de emissão do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de NdF_3 .	60
Fig. 4.6 -	Dependência do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ com a temperatura e concentração de NdF_3 .	61
Fig. 4.7 -	Processos de transferência de energia nos íons Nd^{3+} . A migração da excitação através do nível ${}^4F_{3/2}$ é caracterizada pelo parâmetro C_{DD} enquanto que a relaxação cruzada é medida pela parâmetro C_{DA} .	62
Fig. 4.8 -	Seção de choque de absorção do Nd^{3+} correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.	64
Fig. 4.9 -	Seção de choque de emissão para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} .	66
Fig. 4.10 -	Superposição dos espectros de absorção e emissão normalizadas do Nd^{3+} .	66
Fig. 4.11 -	Evolução temporal da intensidade da luminescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} para diversas concentrações.	69
Fig. 4.12 -	Seção de choque de absorção do Yb^{3+} referente à transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de uma amostra com 2% YbF_3 .	70
Fig. 4.13 -	Espectro de emissão de uma amostra com 1% NdF_3 e 0,5% YbF_3 excitada em 980 nm.	71
Fig. 4.14 -	Decaimento temporal da intensidade da luminescência da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} para $z=0,5, 2$ e 5 a temperatura ambiente.	72

Fig. 4.15 -	Dependência do tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ com a concentração de Yb^{3+} .	73
Fig. 4.16 -	Espectro de absorção a temperatura ambiente de uma amostra de vidro fluoreto com 1% NdF_3 e 1% YbF_3 .	74
Fig. 4.17 -	Variação da área da transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de YbF_3 .	75
Fig. 4.18 -	Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} e do Yb^{3+} no vidro fluorindogalato.	75
Fig. 4.19 -	Espectro de emissão para a amostra com 1 % NdF_3 e 0,5 % YbF_3 no intervalo de 800 a 1600 nm. No destaque temos a variação da intensidade da luminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} e $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} .	76
Fig. 4.20 -	Dependência do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} com a concentração de YbF_3 e as respectivas eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.	77
Fig. 4.21 -	Superposição das seções de choque de emissão do Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) e de absorção do Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$).	79
Fig. 4.22 -	Processos de transferência de energia em um sistema codopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} .	80
Fig. 4.23 -	Decaimento temporal da intensidade da luminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} para amostras com 1% NdF_3 e diferentes concentrações de YbF_3 .	81
Fig. 4.24 -	Mecanismo de absorção do estado excitado ESA (Excited State Absorption).	82

Fig. 4.25 -	Mecanismo de transferência de energia ET (Energy Transfer).	83
Fig. 4.26 -	Espectro de conversão ascendente de energia a temperatura ambiente de uma amostra com 1% NdF ₃ bombeado em 808 nm ressonante com as transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$.	85
Fig. 4.27 -	Diagrama de níveis de energia do Nd ³⁺ mostrando as emissões de conversão ascendente de energia do Nd ³⁺ bem como os mecanismos de ESA e ET. Os números 1 e 2 representam o bombeio e as relaxações cruzadas que serão mencionados no capítulo 5.	86
Fig. 4.28 -	Intensidade das emissões de conversão ascendente 481 e 603 nm em função da concentração de NdF ₃ .	87
Fig. 4.29 -	Espectro de conversão ascendente de energia a temperatura ambiente de uma amostra com 1% NdF ₃ e outra com 1% NdF ₃ e 2% YbF ₃ . A flecha mostra uma emissão do Er ³⁺ presentes como impurezas no óxido de Yb ³⁺ utilizado na dopagem do vidro.	88
Fig. 4.30 -	Diagrama de níveis de energia das amostras codopadas com Nd ³⁺ e Yb ³⁺ mostrando as emissões, bombeio e relaxações cruzadas e a influência do Yb ³⁺ na conversão ascendente.	89
Fig. 4.31 -	Espectro de conversão ascendente de uma amostra com 1% mol NdF ₃ e 5,5 % mol YbF ₃ bombeada em 980 nm com laser de diodo.	90
Fig. 4.32 -	Diagrama de níveis de energia mostrando o mecanismo de conversão ascendente em uma amostra codopada quando o bombeio é efetuado em 980 nm.	91
Fig. 4.33 -	Intensidade das emissões de conversão ascendente em função da concentração de YbF ₃ .	92

Fig. 5.2 -	Taxa de relaxação cruzada em função da concentração do Nd^{3+} .	97
Fig. 5.3 -	Taxa de migração em função da concentração de NdF_3 determinada a $T \approx 5\text{K}$.	99
Fig. 5.4 -	Luminescência resolvida no tempo das emissões do íons Nd^{3+} e Yb^{3+} em uma amostra com 1% mol NdF_3 - 1% mol YbF_3 bombeada em 808 nm com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$. São mostrados os espectros de emissão em 0, 300, 900 e 1500 μs depois de cessada a excitação. A emissão do Yb^{3+} demonstra a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} .	104
Fig. 5.5 -	Dependência do tempo de vida da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de YbF_3 .	105
Fig. 5.6 -	Superposição dos espectros de emissão do Nd^{3+} e de absorção do Yb^{3+} . Na ausência de fônons a transferência de energia entre estes íons não é ressonante e a superposição dos espectros (parte sombreada) é pequena.	106
Fig. 5.7 -	Dependência da intensidade de conversão ascendente como função da potência de bombeio. O coeficiente de correlação do ajuste linear é 0,996.	108
Fig. 5.8 -	Dependência da intensidade de conversão ascendente em função da potência de bombeio. O coeficiente de correlação do ajuste linear é 0,995.	108
Fig. 5.9 -	Intensidade das emissões de conversão ascendente em 588, 481 e 603 nm de uma amostra com 2% NdF_3 em função do tempo.	109

Lista de Tabelas

Tabela I -	Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.	5
Tabela II -	Comparação entre as forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} .	56
Tabela III -	Probabilidade de transição radiativa e as respectivas razões de ramificação do nível metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} .	58
Tabela IV -	Comparação das razões de ramificação das transições do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} obtidas do espectro de emissão e pela teoria de Judd-Ofelt.	67
Tabela V -	Comparação entre os parâmetros de transferência de energia entre ions Nd^{3+} e entre Nd^{3+} e Yb^{3+} determinados pela teoria de Dexter pelo modelo de Yokota e Tanimoto.	82

Resumo

O presente trabalho consiste em uma caracterização ótica de vidros fluoretos dopados com Nd^{3+} e com Yb^{3+} dando ênfase ao estudo dos processos de transferência de energia entre estes íons. Também são abordadas possíveis aplicações que os referidos vidros dopados com Nd^{3+} e codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} possam encontrar. Algumas destas aplicações são em meio ativo para lasers no infravermelho e em células solares. Para tal caracterização foram realizadas medidas de absorção, de tempo de vida, de luminescência no infravermelho e no visível e de luminescência resolvida no tempo. Também encontram-se neste trabalho cálculos sobre as probabilidades de transição radiativa dos níveis $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} além de um estudo sobre os processos de transferência de energia entre estes íons.

Das medidas mencionadas acima foi encontrado que a concentração de neodímio para a qual se observa a emissão mais intensa é de $\approx 1,5\%$ mol NdF_3 e que a eficiência quântica de emissão do nível $^4\text{F}_{3/2}$ deste íon, no vidro fluoroindogalato, é alta (0,96). Nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} o máximo da emissão ocorre para a amostra com 1% NdF_3 e 2% YbF_3 .

Sobre os processos de transferência de energia, os parâmetros que caracterizam a transferência entre os íons Nd^{3+} e entre Nd^{3+} e Yb^{3+} , foram calculados pelo modelo de Dexter e obtidos experimentalmente através das curvas de decaimento da luminescência. Os valores conseguidos das duas maneiras estão em boa concordância entre si.

Abstract

The present work consists in an optical characterization of Nd^{3+} doped and Nd^{3+} and Yb^{3+} codoped fluoride glasses with emphasis on the study of energy transfer processes among these ions. Possible applications that the referred Nd^{3+} doped and Nd^{3+} and Yb^{3+} codoped glasses can find are also considered. Some of these applications are as active media of infrared lasers and in solar cells. The characterization was done by absorption, lifetime, infrared and visible luminescence and time resolved measurements. In this work some calculations of the radiative transition probabilities of the ${}^4\text{F}_{3/2}$ Nd^{3+} and ${}^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} levels and a study of the energy transfer processes among these ions were also carried out.

From the above mentioned measurements it was found that the concentration at which the neodymium emission is higher is about 1.5% mol NdF_3 and that the quantum efficiency of the emission for the ${}^4\text{F}_{3/2}$ Nd^{3+} level, in fluorindogallate, is high (0.96). In the Nd^{3+} and Yb^{3+} codoped samples the maximum emission is observed for the sample with 1% NdF_3 and 2% YbF_3 .

Considering the energy transfer processes, the parameter that characterizes the energy transfer among Nd^{3+} ions and among Nd^{3+} and Yb^{3+} , was calculated by Dexter's model and experimentally obtained from the decay curve of the luminescence intensity. The values found are in good agreement to each other.

Introdução

O interesse em vidros fluoretos de metais pesados tem crescido nos últimos anos visando aplicações como em guias de onda, materiais para fibras óticas e como meio ativo para laser no infravermelho. Para esta última aplicação, estes vidros são especialmente interessantes devido à sua alta transparência nesta região e por causa da baixa probabilidade de decaimento multifônon.

As composições das amostras utilizadas neste trabalho são $30\text{PbF}_2\text{-}20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}(20\text{-}x)\text{CaF}_2\text{-}x\text{NdF}_3$ % mol (com $x = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5$), $30\text{PbF}_2\text{-}20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}(19\text{-}y)\text{CaF}_2\text{-}y\text{YbF}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ % mol (com $y = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5$) e $30\text{PbF}_2\text{-}20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}(20\text{-}z)\text{CaF}_2\text{-}z\text{YbF}_3$ % mol (com $z = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5$). A presença de elementos pesados com o chumbo, o zinco e o índio na composição do vidro, faz com que sua energia de fônon seja baixa ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$).

Neste trabalho é apresentado o resultado de medidas espectroscópicas de absorção, luminescência no infravermelho, tempo de vida, conversão ascendente de energia e de luminescência resolvida no tempo em vidros dopados com Nd^{3+} , com Yb^{3+} e vidros codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} . A importância da dopagem de vidros com Nd^{3+} se deve às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ que geram emissões em 1060 e 1330 nm. A primeira emissão é a mais intensa do Nd^{3+} e é muito utilizada tanto na pesquisa científica quanto na construção de lasers^[1]. A segunda encontra aplicações em telecomunicações.

O emprego do Nd^{3+} em sistemas lasers deve-se não só às suas importantes e intensas emissões mas também à facilidade de operação à temperatura ambiente^[1] e à sua eficiência de bombeio. Como será mostrado o Nd^{3+} possui uma forte banda de absorção devido às transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ que podem ser excitadas com laser de

diodo em 800 nm. Para o bombeio com lâmpada de *flash* o Nd^{3+} possui outra intensa banda de absorção devido às transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^4\text{G}_{7/2}$.

A inclusão de Yb^{3+} em vidros dopados com Nd^{3+} torna o sistema passível de importantes aplicações. As refs. [2,3,4,5], por exemplo, mostram que vidros codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} aumentam a eficiência de células solares. Neste caso, os íons Nd^{3+} agem como eficientes absorvedores de luz solar devido, principalmente, à absorção em 580 nm referente às transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ do Nd^{3+} . A transferência da excitação do Nd^{3+} para o Yb^{3+} que ocorre em seguida, faz com que a emissão ocorra em um comprimento de onda situado na região de mais alta eficiência das células solares.

A emissão do Yb^{3+} encontra também aplicações em telecomunicações. Atualmente existe o interesse em se melhorar a emissão laser deste íon para bombear amplificadores de fibras óticas dopadas com Pr^{3+} [6, 7]. Uma maneira de fazer isto é codopando uma amostra com Nd^{3+} e Yb^{3+} [8]. O nível $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} , que tem energia maior que o nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , pode ser populado através do bombeio em 800 nm onde o íon Nd^{3+} absorve devido à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2}$. A partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ a excitação é eficientemente transferida para o $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} .

Além disso, a emissão exibida por vidros codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} pode ser empregada na confecção de lasers sintonizáveis. Tais sistemas podem ser bombeados em 800 nm ressonante às transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2}$ do Nd^{3+} e emitir em torno de 1000 nm.

O presente trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos. O capítulo 1 contém um resumo sobre as propriedades gerais sobre os elementos terras-raras e um comentário sobre as principais características e aplicações dos íons neodímio, itérbio e sobre sistemas codopados com ambos os íons.

O capítulo 2 é dedicado à apresentação e discussão da teoria utilizada na análise dos resultados. Neste capítulo encontra-se um resumo da teoria de Judd-Ofelt, um modelo para calcular a taxa de transição radiativa de um sistema de dois níveis e dois modelos de transferência de energia. O primeiro deles foi elaborado por D. L. Dexter ^[9] em 1953 e faz uso da superposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador. O segundo modelo foi elaborado por M. Yokota e O. Tanimoto ^[10] em 1967. Neste último modelo, os parâmetros de transferência são extraídos dos decaimentos da intensidade da luminescência.

A parte experimental encontra-se no capítulo 3. Este capítulo contém dados sobre as amostras e sobre o cristal-acusto ótico empregado em algumas das medidas de resolução temporal.

No capítulo 4 são apresentados os resultados das medidas realizadas com as três coleções de amostras utilizadas neste trabalho. No capítulo 5 é feita uma discussão sobre todos estes resultados e finalmente, no capítulo 6, encontram-se sumarizadas as principais conclusões do trabalho.

Capítulo 1 - Considerações Gerais Sobre os Elementos Terras-raras

1.0 - Introdução

O presente capítulo apresenta um resumo sobre os elementos terras-raras com ênfase em neodímio e itérbio no estado de oxidação 3+. Estes dois íons, objeto de estudo deste trabalho, são apresentados aqui como dopantes no vidro fluoroindogalato.

1.1 - Elementos Terras-raras

Os elementos terras-raras compreendem todos os lantanídeos (de número atômico 57 até 71) da tabela periódica mais o escândio (21) e o ítrio (39). O nome terra-rara não vem da dificuldade de encontrá-los mas da difícil tarefa de separá-los dos diversos tipos de minerais que os contém. Esta dificuldade fez com que só a partir da década de 50 fosse possível consegui-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação às suas propriedades químicas, magnéticas, óticas, etc ^[11].

1.1.2 - Propriedades Gerais

A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada *4f* incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a *4f* por terem uma extensão radial maior. A configuração eletrônica para todos os terras-raras é mostrada na tabela I.^[11] Nesta, as configurações do argônio, criptônio e xenônio são respectivamente: [Ar] $\equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, [Kr] $\equiv [Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^6$, e [Xe] $\equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

Tabela I - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras

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

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa (tabela I). No Sc, Y, e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o $3d$, $4d$ e $5d$ que são internos as camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$ (tabela I).

As camadas externas totalmente preenchidas tornam os terras-raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças entre eles aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento; as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$ e principalmente as propriedades óticas, que são discutidas neste trabalho.

Entre os lantanídeos ^[12], todos podem apresentar o estado de oxidação $3+$. Alguns, no entanto, aparecem também em estados $2+$ e $4+$. O estado de oxidação $2+$ apresenta algumas semelhanças com o de $3+$; os íons possuem a mesma configuração eletrônica e sua camada incompleta é a $4f$. Porém, a camada óticamente ativa dos íons divalentes é mais externa e portanto passível de intensas interações com o meio. Isto faz com que as emissões e absorções destes íons sejam largas.

1.1.3 - Características Óticas dos Terras-raras $3+$

Os elétrons da camada $4f$ dos íons terras-raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$. Esta blindagem faz com que os terras-raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes nas quais estão inseridos. Além disso, os terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta sendo que muitas ocorrem na região do visível, Fig.1.1.

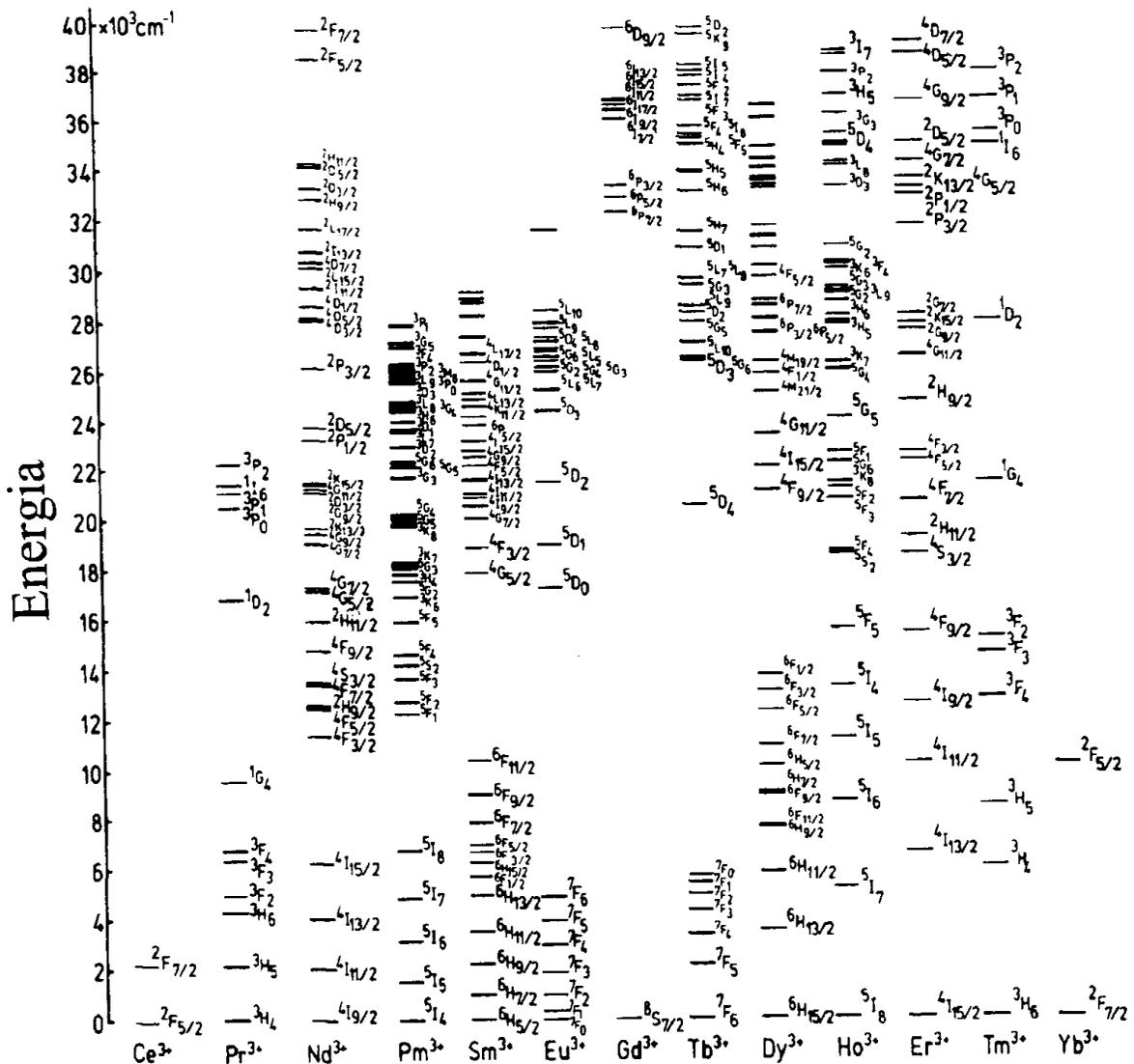


Fig. 1.1 - Níveis de energia para os TR³⁺ em LaCl₃ [13]. Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidido sobre o íon no estado fundamental radiação cuja frequência é variada continuamente.

As transições eletrônicas nos íons terras-raras 3+ ocorrem entre estados da configuração $4f$. Apesar de envolverem estados eletrônicos com a mesma paridade, muitas destas transições são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas de dipolo elétrico entre estados $4f$, B. Judd [14] e G. Ofelt [15] trabalhando independentemente, consideraram as transições nos terras raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$, $5d$ e $5g$. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo

elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt e será discutida no capítulo 2.

Dentre os íons lantanídeos $3+$, os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} têm atraído grande interesse pois podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas (confecção de lasers industriais, medicina, telecomunicações, etc.). O íon Yb^{3+} , além de ser utilizado na construção de lasers, apresenta apenas um estado excitado na região de 980 nm. Conforme veremos adiante, esta particularidade o torna interessante para ser usado em conjunto com outros elementos terras-raras. Sistemas codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} são utilizados, por exemplo, na otimização da eficiência de células solares, na confecção de lasers sintonizáveis em torno de 1000 nm, etc. Nas seções a seguir discutiremos com mais detalhes algumas características dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} bem como de sistemas dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} juntamente com algumas aplicações.

1.2 - Neodímio

Como já foi visto, o neodímio é um terra-rara de número atômico 60 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^4$. É encontrado quase sempre no estado de oxidação $3+$ mas aparece como $2+$ no NdI_2 [16] e como $4+$ no CS_3NdF_7 [16]. No estado $3+$ o neodímio é o mais importante dentre todos os íons terras-raras. Sua importância deve-se à emissão em 1060 nm que é a mais utilizada tanto nas pesquisas científicas como em lasers industriais aplicados à medicina e à odontologia [17]. Na Fig. (1.2) são mostradas, além da emissão em 1060nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), as emissões em 890 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) e 1300 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Esta última encontra importantes aplicações em telecomunicações.

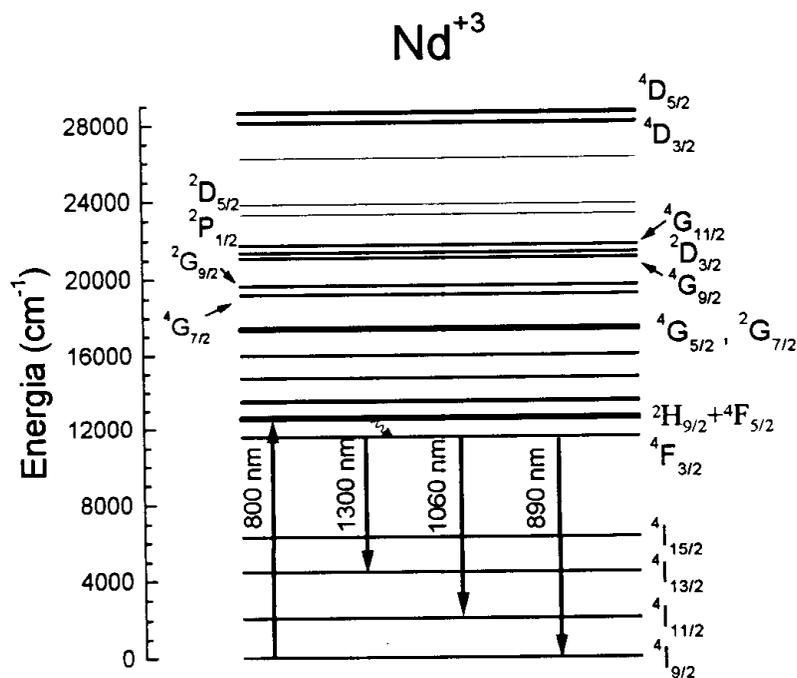


Fig. 1.2 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} [12] no vidro fluorindogalato. O bombeio pode ser efetuado em 800 nm e a partir do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ podem ser observadas 3 emissões no infravermelho.

Como laser operando em 1060 nm o Nd^{3+} pode ser excitado através das transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ localizadas em 800nm, Fig. (1.2), com laser de diodo. A vantagem em se utilizar estes lasers é que eles são eficientes, compactos e baratos. Devido à pequena diferença de energia entre os níveis ${}^2\text{H}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{5/2}$ e o nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} , o tempo de vida destes níveis é extremamente curto. Assim, um elétron quando promovido aos estados ${}^2\text{H}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{5/2}$, relaxa rapidamente para o ${}^4\text{F}_{3/2}$ emitindo para a rede o restante da energia em forma de fônons. Depois de um tempo de vida que varia de matriz para matriz, ocorre a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ na qual um fóton de 1060 nm é emitido. O tempo de vida do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ é muito pequeno (da ordem de pico-segundo) fazendo com que o elétron relaxe rapidamente para o estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$. Desta forma, o Nd^{3+} se comporta como um sistema de 4 níveis, que é o ideal para laser.

Para o bombeio com lâmpadas de *flash* o Nd^{3+} apresenta muitos níveis desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo portanto, capaz de absorver em vários comprimentos de onda diferentes. Devido à pequena diferença de energia entre os níveis acima do ${}^4\text{F}_{3/2}$, os elétrons relaxam rapidamente para ele e a partir daí se pode verificar as emissões mostradas na Fig. (1.2).

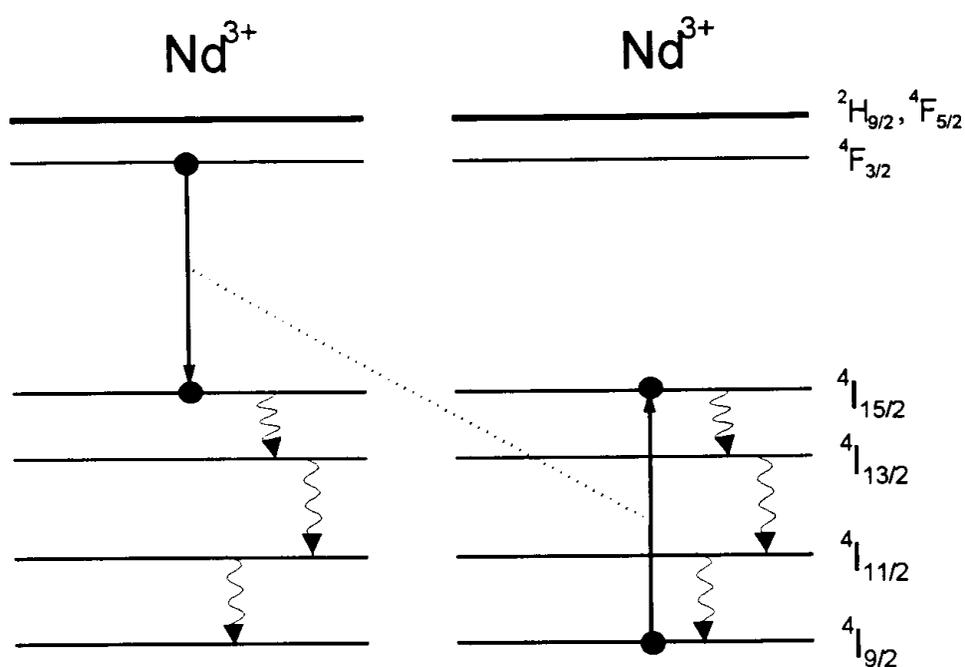


Fig. 1.3 - Relaxação cruzada entre íons Nd^{3+} . Através da relaxação cruzada um íon inicialmente no nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ origina dois no nível ${}^4\text{I}_{15/2}$. A partir deste nível, os íons relaxam para o estado fundamental emitindo fônons para a rede.

Contudo, os íons Nd^{3+} apresentam um significativo meio de perda: é a relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ originada pelo nível ${}^4\text{I}_{15/2}$ (em $\cong 6000 \text{ cm}^{-1}$). Neste processo, um íon no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ relaxa não radiativamente para o ${}^4\text{I}_{15/2}$ transferindo a energia para um outro íon Nd^{3+} inicialmente no estado fundamental. Com a energia recebida, o segundo íon é promovido ao estado ${}^4\text{I}_{15/2}$. Na situação final, portanto, os dois íons encontram-se no mesmo estado ${}^4\text{I}_{15/2}$ e a energia de excitação é fornecida em seguida para a rede em forma de fônons. Esta situação é

esquematizada na Fig. (1.3) acima. Existe ainda uma segunda relaxação cruzada, na qual íon relaxa para o ${}^4I_{13/2}$ promovendo um outro íon Nd^{3+} ao estado ${}^4I_{15/2}$.

Em 1961 Snitzer obteve pela primeira vez um laser de sílica dopada com Nd^{3+} . Desde então as atenções voltaram-se para a preparação de lasers de vidro e para isso muitos esforços foram feitos com o objetivo de aprimorar tais matrizes e conseguir outras novas. Por causa da já comentada facilidade de bombeio e de operação a temperatura ambiente, o Nd^{3+} sempre foi, na história dos lasers de vidros o íon preferido e mais utilizado. Como suas propriedades óticas importantes para construção de lasers como seção de choque de absorção e de emissão variam com a composição, inúmeros trabalhos espectroscópicos surgiram visando estudar suas características em diversas matrizes vítreas diferentes ^[18, 19, 20, 21].

1.3 - Itérbio

O itérbio ^[12] é um terra-rara de número atômico 70 e de configuração eletrônica $[Xe]6s^24f^{14}$. Em vidros e em cristais encontra-se no estado de oxidação 3+ com configuração eletrônica $4f^{13}$. Faltando somente um elétron na camada $4f$, o esquema de níveis de energia desta configuração $4f^{13}$ do íon Yb^{3+} é muito simples; consiste apenas do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ em 10200 cm^{-1} (980 nm) e do fundamental ${}^2F_{7/2}$ que são mostrados na Fig.(1.4) no vidro fluoroindogalato. O Yb^{3+} possui ainda um outro nível no ultravioleta que pertence à configuração $4f^{12}5d$. Tal nível não aparece na Fig. (1.4) nem foi utilizado neste trabalho. A banda de absorção do Yb^{3+} é localizada em torno de 980 nm e possui uma seção de choque relativamente alta. Esta alta seção de choque associada à privilegiada posição no espectro, permite que o

Yb^{3+} seja bombeado com laser de diodo. A seção de choque de absorção do Yb^{3+} no vidro fluoroindogalato pode ser encontrada na Fig.(1.5).

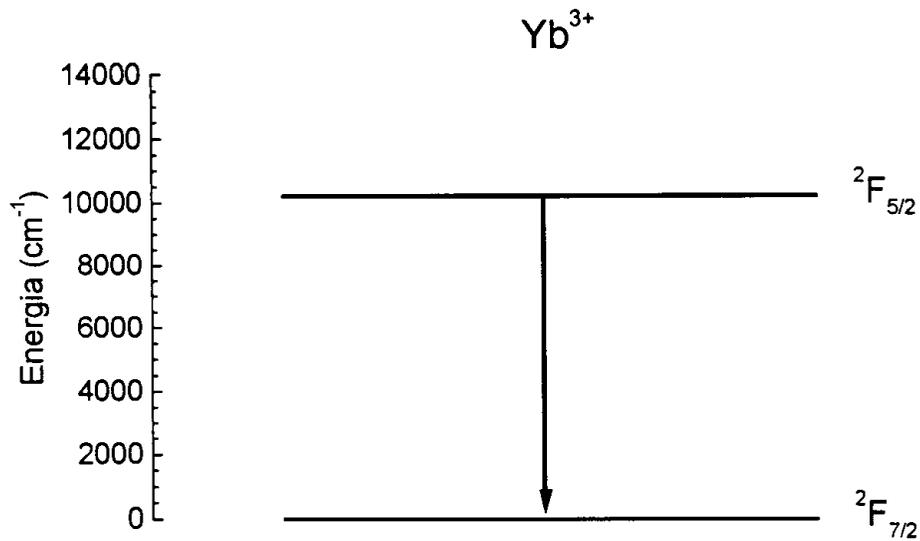


Fig. 1.4 - Níveis de energia do Yb^{3+} no vidro fluoroindogalato. O nível ${}^2F_{5/2}$ é o único nível excitado do Yb^{3+} na configuração $4f$.

Devido às características citadas acima, o íon Yb^{3+} é muito utilizado como sensibilizador da luminescência de um outro terra-rara presente na matriz. Em diversos trabalhos encontrados na literatura, a eficiência das emissões em 1330 nm do Pr^{3+} e em 2,7 e 1,5 μm do Er^{3+} , por exemplo, aumentam codopando-se as amostras com Yb^{3+} [22, 23, 24]. Esta importante propriedade faz com que o íon Yb^{3+} seja estudado constantemente como sensibilizador em diferentes matrizes [25, 26, 27]. Além de sensibilizador, as referidas características fazem deste íon um atraente candidato para a construção de laser em torno de 1000 nm. A simplicidade de sua estrutura eletrônica elimina problemas não desejados como relaxações cruzadas, decaimento multifônon e conversão ascendente de energia, que surgem em sistemas com níveis de energia complexos. O tempo de vida longo do nível ${}^2F_{5/2}$ permite um maior

armazenamento de energia e sua alta seção de choque de absorção (Fig. 1.5)) torna mais eficiente o bombeio enquanto que a larga seção de choque de emissão possibilita a sintonia do laser. Koch *et al* [28] obtiveram em 1997 um laser de 440mW no vidro fosfato. Nos vidros de sílica e fluorofosfato dopados com Yb^{3+} as propriedades laser já foram também investigadas em detalhe [29, 30]. Em Yb:YAG [31, 32] e em uma série de outros cristais [33] eficientes ações laser também já foram demonstradas.

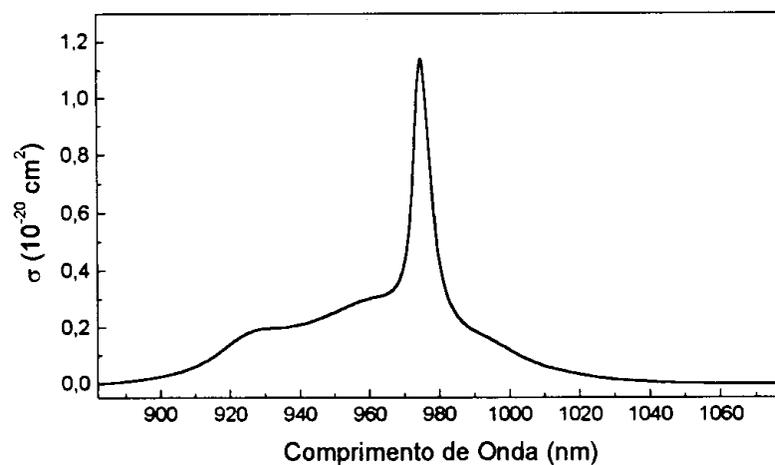


Fig. 1.5 - Seção de choque de absorção do Yb^{3+} no vidro fluoroindogalato.

1.4 - Vidros codopados com Yb^{3+} e Nd^{3+}

Sistemas vítreos codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} também possuem interessantes aplicações (células solares, lasers sintonizáveis, telecomunicações, etc.). O emprego de vidros em células solares é viabilizado pelo grande número de níveis apresentado pelo Nd^{3+} . Esta característica o torna capaz de absorver diversos comprimentos de onda desde o infravermelho ao ultravioleta. Em particular, as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$,

$^2G_{7/2}$ consiste em uma forte absorção do Nd^{3+} localizada em torno de 580 nm, comprimento de onda no qual o sol possui sua maior emissão. A Fig. (1.6) abaixo mostra o diagrama de níveis do Nd^{3+} e do Yb^{3+} no vidro fluorindogalato. Nela, podemos ver que a diferença de energia entre os níveis situados acima de 12000 cm^{-1} é muito pequena; da ordem da energia de fônon do vidro ($\cong 550\text{ cm}^{-1}$). Por causa desta pequena diferença, os íons excitados pela radiação solar preferem relaxar até chegar ao nível metaestável $^4F_{3/2}$. A partir deste nível a energia de excitação pode ser transferida para o Yb^{3+} ao invés de ser emitida nos comprimentos de onda característicos do Nd^{3+} . A emissão do Yb^{3+} em 980 nm está muito próxima da região onde a célula solar é mais eficiente. Isto pode ser conferido na Fig. (1.7) que mostra a eficiência de uma fotocélula em função do comprimento de onda. Na ausência dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , os comprimentos de onda solares que incidiriam na célula se localizariam predominantemente perto de 600 nm, longe do máximo da eficiência da fotocélula.

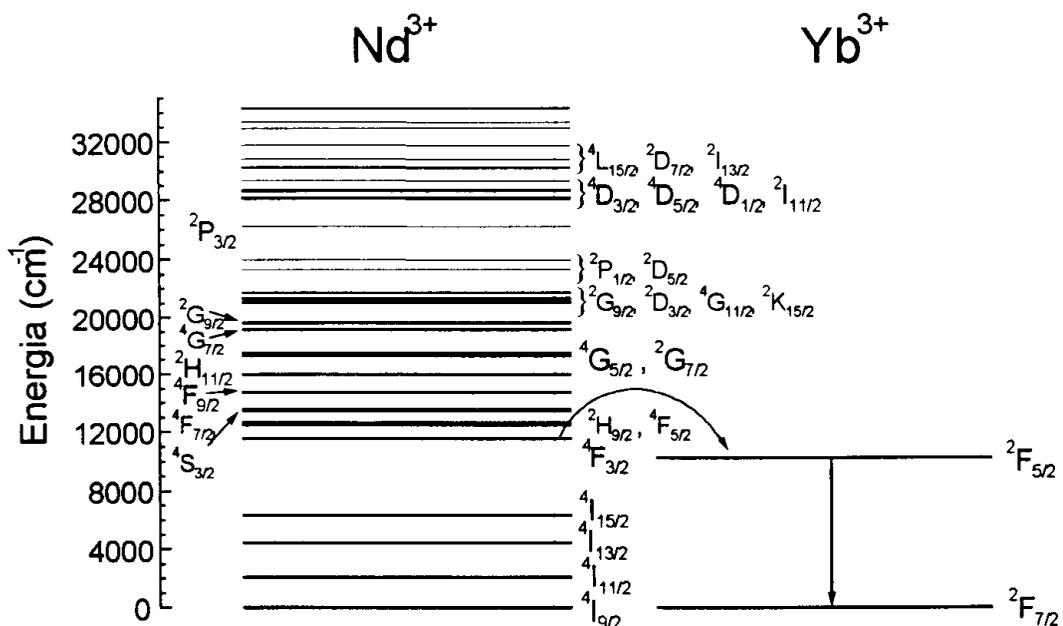


Fig. 1.6 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} e do Yb^{3+} no vidro fluorindogalato.

Como já foi mencionado, vidros codopados com Yb^{3+} e Nd^{3+} podem ser utilizados também na confecção de lasers. A larga banda de emissão ao redor de 1000 nm devido à superposição das emissões do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) e do Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) permite que o laser seja sintonizável num significativo intervalo de frequências. Adicione-se a isto, o fato de haver poucos lasers com ação nesta região do espectro. O mecanismo através do qual um laser de vidro dopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} funciona é descrito no trabalho de Peterson e Bridenbaugh sobre o vidro borato [34]. Apesar do sistema $\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ ser um inconveniente sistema laser de 3 níveis, Pearson e Porto [35] conseguiram em 1964 demonstrar ação laser em diversos comprimentos de onda neste vidro.

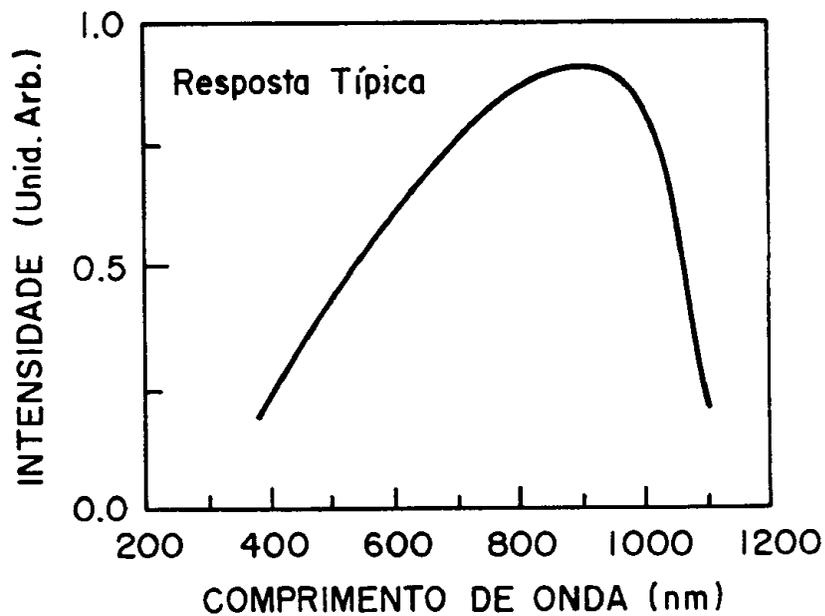


Fig. 1.7 - Um gráfico típico de eficiência de uma fotocélula de silício em função do comprimento de onda.

Uma outra importante aplicação de sistemas dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} aparece em telecomunicações. É de interesse emergente a construção de um laser em

1017 nm capaz de bombear fibras dopadas com praseodímio. O melhor candidato, o laser Yb:YAG construído por Lacovara *et al* ^[6] que emite em 1030 nm necessita de um laser de diodo InGaAs de 968 nm para o bombeio. Sugimoto *et al.* ^[8] prepararam o laser (Nd,Yb:YAG) dopado com Nd³⁺ e Yb³⁺ bombeado com um laser AlGaAs QW de diodo em 810 nm que é mais barato que o InGaAs utilizado por Lacovara. O processo de inversão de população na fibra de Pr³⁺ com o laser construído por Sugimoto é mostrado esquematicamente na Fig. (1.8). O bombeio é efetuado nos níveis ²H_{9/2}, ⁴F_{5/2} do Nd³⁺ e após a rápida relaxação para o ⁴F_{3/2}, a excitação é transferida para o Yb³⁺ que então emite em 980 nm invertendo a população dos íons de Pr³⁺ na fibra.

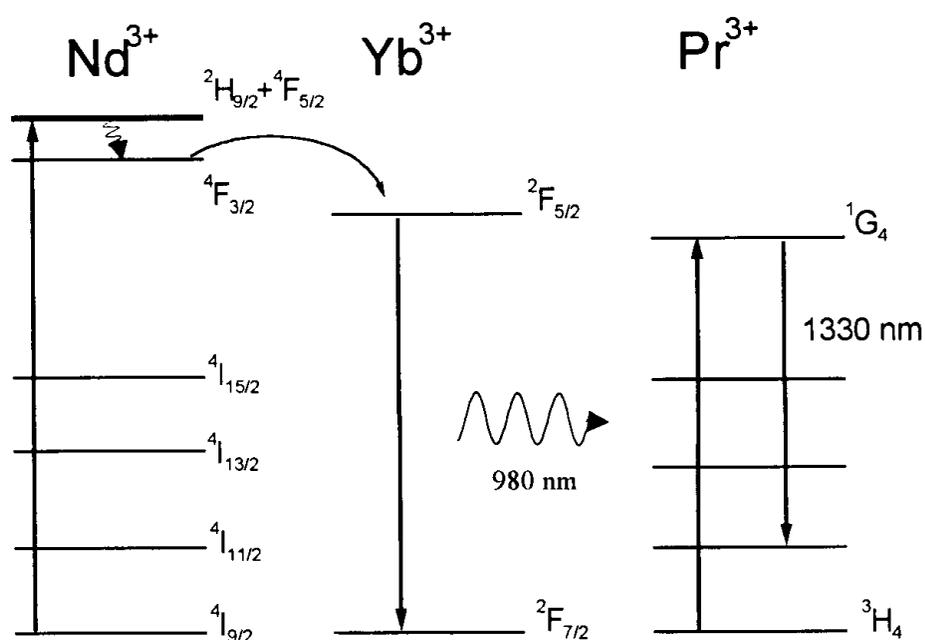


Fig. 1.8 - Representação esquemática da inversão de população em uma fibra de Pr³⁺ utilizando um laser (Nd,Yb:YAG). O bombeio é efetuado no Nd³⁺ (⁴I_{9/2}→²H_{9/2}+⁴F_{5/2}) com laser de diodo e a emissão para inverter a população na fibra de Pr³⁺ é referente à transição ²F_{5/2}→²F_{7/2} do Yb³⁺.

Devido às importantes aplicações dos vidros codopados com Nd³⁺ e Yb³⁺, muitos estudos foram feitos no sentido de se determinar os parâmetros que

caracterizam a transferência entre Nd^{3+} e Yb^{3+} em diferentes sistemas. Além dos trabalhos citados acima é interessante também mencionar outros como o da ref. [36] onde Zou e Izumitani analisam e comparam a referida transferência em diferentes vidros. Nesta, os autores mostram que a eficiência da transferência da energia de excitação é mais alta para o vidro aluminato. Este número, conforme outro trabalho dos mesmos autores é próximo de 100%^[37]. Também é muito alta (90%) a eficiência encontrada por Ryba-Ramanowski *et al.* ^[3] no o vidro telurato. A transferência do Nd^{3+} para o Yb^{3+} não parece depender da temperatura; Parent *et al.* ^[4] verificaram que parâmetros que caracterizam tal transferência no vidro metafosfato $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$ a 4,2 K e à temperatura ambiente são praticamente os mesmos. No vidro borato a excitação pode voltar do Yb^{3+} para o Nd^{3+} ; através de medidas de tempo de vida Lurin *et al.* ^[2] mostram que para baixa concentração de Yb^{3+} o tempo de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$ diminui com a concentração de Nd^{3+} . Por outro lado, no vidro telurato, Ryba-Romanowski *et al.* ^[3] não verificaram a transferência de volta $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ em nenhuma das concentrações de Yb^{3+} estudadas. Tanto nos vidros telurato como no metafosfato as eficiências de transferência do Nd^{3+} para o Yb^{3+} são altas, perto de 90% em ambos os casos.

Capítulo 2 - Considerações Teóricas

2.0 - Introdução

Este capítulo tem por objetivo apresentar a teoria utilizada na interpretação dos dados contidos neste trabalho e encontra-se dividido em 4 partes. A primeira consiste em um resumo da teoria de transições eletrônicas dos terras raras elaborada por B. Judd e G. Ofelt em 1962; na segunda deduzimos uma expressão para calcular o tempo de vida radiativo teórico de um sistema de dois níveis. Na terceira parte apresentamos a teoria de transferência de energia ressonante elaborada por Dexter em 1953. A quarta se ocupa da discussão da influência da transferência de energia no decaimento da intensidade da luminescência. Para esta discussão fazemos uso do modelo proposto por Yokota e Tanimoto que considera a migração da excitação como um processo de difusão.

2.1- Probabilidades de Transição

Antes de 1962 as transições eletrônicas por dipolo elétrico nos íons terras raras não eram explicadas. Isto acontecia porque o operador de dipolo elétrico é

ímpar e os estados da configuração $4f$ têm a mesma paridade. As regras de seleção para as transições de dipolo elétrico são ^[38]:

$$\Delta S=0, \quad \Delta L=0,\pm 1, \quad \Delta J=0,\pm 1,$$

sendo proibidas também as transições de $J=0 \rightarrow J'=0$. J e J' são os números quânticos de momento angular total dos estados fundamental e excitado, respectivamente. Como exemplos de que estas regras de seleção não funcionam para os íons terras raras, podemos citar a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} em que $\Delta J = 4$ e $\Delta L = 3$ e a ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em que $\Delta J = 6$. Ambas representam fortes emissões observadas nestes íons. As transições nos terras-raras podem ocorrer também via dipolo magnético. Neste caso as regras de seleção são: $\Delta J \leq 1$, $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$ ^[39].

Em 1962 Judd^[14] e Ofelt^[15] independentemente elaboraram um modelo no qual levaram em conta as contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino na função de onda da configuração $4f^N$. Tais termos misturam as funções de onda da configuração $4f$ com aquelas das configurações $5d$ e $5g$. Desta forma, as funções ficam sem paridade definida, ou seja, não são nem par nem ímpar e os elementos de matriz do operador de momento de dipolo da transição podem ser não nulos. O restante desta seção é dedicada a um resumo do procedimento adotado por Judd e por Ofelt. Os detalhes dos cálculos podem ser encontrados na Ref. [38].

2.1.1- Teoria de Judd-Ofelt

Íons inseridos em matrizes sólidas são submetidos às interações com as cargas elétricas encontradas no interior destas matrizes. O campo gerado por estas

cargas dá origem ao chamado potencial cristalino V_c . Este potencial pode ser escrito como uma série de harmônicos esféricos

$$V_c = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i), \quad (2.1)$$

em que $A_{t,p}$ são parâmetros de intensidade das componentes do campo cristalino, r_i é a coordenada radial do i -ésimo elétron e $Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i)$ é o componente p do harmônico esférico de ordem t . θ_i e φ_i são coordenadas angulares do i -ésimo elétron.

A expressão (2.1) pode ser separada em termos com paridade par e ímpar da seguinte forma:

$$V_c = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{t,p} r_i^t \left(\frac{4\pi}{4t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) + \sum_{t,p,i}^{t=impar} A_{t,p} r_i^t \left(\frac{4\pi}{4t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.2)$$

$$V_c = V_{par} + V_{impar}. \quad (2.3)$$

Então, a hamiltoniana do sistema pode ser escrita como

$$H = H_0 + V_{par} + V_{impar} \quad (2.4)$$

em que H_0 é um operador de paridade par no qual estão incluídas as interações eletrostáticas e de spin-órbita do íon livre. Os termos ímpares V_{impar} são os que

misturam os estados e os termos pares V_{par} levantam a degenerescência dos níveis Stark.

Consideremos dois estados não perturbados da configuração f^N que conforme a Ref. [38] pode ser escrito como:

$$|\phi_a\rangle = \sum \eta(\alpha; \psi JM) |f^N \psi JM\rangle \quad (2.5)$$

e

$$|\phi_b\rangle = \sum \eta(b; \psi' JM') |f^N \psi' JM'\rangle \quad (2.6)$$

em que a e b são números quânticos necessários para especificar o estado para cada valor de energia. M denota a projeção J_z de J e no símbolo ψ estão os números quânticos adicionais para definir o nível univocamente. Estes estados podem sofrer uma pequena mistura devido ao campo ligante com estados do tipo

$$|\phi_\beta\rangle = \sum \eta(\beta; \psi'' JM'') |f^N \psi'' JM''\rangle \quad (2.7)$$

que pertencem à configuração $5d$ e $5g$. Em (2.7) β tem o mesmo papel de a e b nas expressões (2.5) e (2.6). Da mistura de (2.5), (2.6) e (2.7) surgem os estados $|\xi\rangle$ e $|\zeta\rangle$ de paridades misturadas:

$$|\xi\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi JM\rangle}{E_a - E(\psi'')} \quad (2.8)$$

$$|\zeta\rangle = |f^N \psi' JM'\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi' JM'\rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (2.9)$$

nos quais E_a , E_b são as auto energias dos estados $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ respectivamente. O índice k se refere a todos os números quânticos da configuração excitada.

Sendo o operador de dipolo elétrico

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (2.10)$$

em que o e é a carga do elétron, o elemento de matriz da transição de $|\xi\rangle$ para $|\zeta\rangle$ é dado por ^[38]

$$\begin{aligned} \langle \zeta | P | \xi \rangle = & \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J M' | P | \psi'' \rangle \langle \psi'' | V_{\text{impar}} | f^N \psi J M \rangle}{E_a - E(\psi'')} + \\ & + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J M' | V_{\text{impar}} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | P | f^N \psi J M \rangle}{E_b - E(\psi'')} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Utilizando a expressão (2.10), os termos ímpares da expansão (2.2) e apropriadas aproximações que se encontram detalhadas na Ref. [38], pode-se conseguir

$$|\langle \zeta | P | \xi \rangle|^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J M' | U^{\lambda} | f^N \psi J M \rangle \right|^2, \quad (2.12)$$

sendo Ω_{λ} os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U^{λ} um operador que conecta os estados de f^N .

A força de oscilador de dipolo elétrico definida por Judd é escrita como ^[14]

$$F_{de}(J, J') = T_{\gamma} \nu \sum_{\lambda=\text{par}} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.13)$$

com

$$T_{\gamma} = \frac{8\pi^2 m (2\lambda + 1)}{3h(2J + 1)} \chi_{de} \sum_k (2\lambda + 1) B_k \Xi(k, \lambda). \quad (2.14)$$

Na expressão (2.14) ν é a frequência da transição, $\chi_e = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ é o fator de correção de Lorentz^[38] para um meio dielétrico e $\Xi(k, \lambda)$ é dado por

$$\begin{aligned} \Xi(k, \lambda) = & \frac{2}{E_{med}} \sum_{n,l} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \times \\ & \times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^k|n'l' \rangle, \end{aligned} \quad (2.15)$$

em termos dos símbolos 3-j e 6-j^[38]. Substituindo (2.12) em (2.13) e fazendo as devidas aproximações^[38], podemos obter a força de oscilador de dipolo elétrico

$$F_{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 1)^2}{3h \cdot 9n} \frac{\nu}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.16)$$

em que h é a constante de Planck, m a massa do elétron, n o índice de refração e J o número quântico de momento angular total. Da mesma forma, a partir de (2.12) e da expressão da probabilidade de transição radiativa dada por

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)E^3} S_{de} \quad (2.17)$$

em que a força de linha S_{de} é dada por^[40]

$$S_{de}(J, J') = \sum_J \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.18)$$

obtemos depois de algumas aproximações^[38] a probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico

$$A_{de}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(n^2 + 1)^2}{9n} \frac{E^3}{2J + 1} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2. \quad (2.19)$$

Considerando a contribuição de dipolo magnético, a força de oscilador total pode ser escrita como ^[41]:

$$F_{cal} = F_{de} + F_{dm} \quad (2.20)$$

ou

$$F_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh} \frac{\bar{\nu}}{(2J + 1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2 \right), \quad (2.21)$$

em que F_{cal} é chamada de força de oscilador calculada em contraste com a força de oscilador experimental que, como veremos adiante, é extraída do espectro de absorção.

A probabilidade de transição radiativa total fica

$$A_{total}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \frac{E^3}{2J + 1} e^2 \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2 \right] \quad (2.22)$$

Através dos cálculos mostrados acima e das aproximações introduzidas por Judd e Ofelt, obtêm-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico nos íons terras-raras:

(a) $\Delta J < 6$

Para terras-raras com número par de elétrons:

- i) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibida
- ii) $J = 0 \rightarrow J' = \text{ímpar}$ transição fraca
- iii) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ a transição pode ser forte
- iv) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ permitida apenas com polarização circular (cristais).

A maioria das transições nos terras-raras são proibidas via dipolo magnético. As que são permitidas por este meio, exibem intensidades de 10 a 100 vezes menores que as de dipolo elétrico ^[16].

Devido à blindagem da camada $4f$ pelas $6s$ e $5d$, os elementos de matriz $\langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle$ que aparecem nas expressões para a força de oscilador e para a probabilidade de transição radiativa, variam pouco de uma matriz para outra. Tais elementos foram calculados para todos os íons terras raras por W. T. Carnall e encontram-se tabelados ^[42]. Assim sendo, são os parâmetros de intensidade Ω_λ os responsáveis pela mudança nos valores de A_{total} e F_{cal} .

Ainda menos sensíveis com a matriz são as transições via dipolo magnético. Apesar disso, uma pequena contribuição devido à variação do índice de refração n de uma matriz para outra é observada. Conforme a Ref. [38] F_{dm} pode ser escrita como

$$F_{dm} = P'n, \quad (2.23)$$

em que P' é uma quantidade independente da matriz que também encontra-se tabelada ^[42].

Para obter os parâmetros de intensidade Ω_λ utilizamos a força de oscilador experimental

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2.24)$$

determinada a partir do espectro de absorção. Nesta expressão e e m são, respectivamente, a carga e a massa do elétron. N é a concentração dada em número de íons por cm^3 e $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção para a frequência ν . Igualando-se (2.22) e (2.24) obtemos um sistema de equações onde as incógnitas são os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Geralmente o número de equações, que depende do número de bandas de absorção do íon, é bem maior que o número de incógnitas. Quanto maior o número de equações, porém, menor o erro nos valores dos parâmetros. O sistema de equações é resolvido por um programa de computador que encontra os melhores valores para os parâmetros através do método dos mínimos quadrados.

De posse dos Ω 's, determinamos a probabilidade de transição radiativa A_{total} e a partir dela o tempo de vida radiativo

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{\text{total}}}. \quad (2.25)$$

Além de A_{total} e τ_{rad} podemos definir duas outras importantes grandezas que são a eficiência quântica de emissão η e a razão de ramificação β_j . A eficiência quântica de emissão é dada por

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}}, \quad (2.26)$$

em que τ é o tempo de vida experimental.

A razão de ramificação β_J é definida como:

$$\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} = \frac{A(J, J')}{A_{total}}, \quad (2.27)$$

em que $A(J, J')$ é a taxa de emissão espontânea do estado inicial com momento angular total J para o final com momento angular total J' .

A teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons terras-raras. No entanto, nenhum processo não radiativo como as relaxações multifônons e os processos de transferência de energia entre os íons são considerados em sua formulação. Desta forma, os resultados obtidos por esta teoria devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

2.1.2 - Tempo de vida radiativo de um sistema de dois níveis

Para um sistema constituído de dois níveis não é possível calcular a probabilidade de transição radiativa pela teoria de Judd-Ofelt; como vimos os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 necessitam de pelo menos três equações envolvendo a força de oscilador experimental. Isto implica que são necessárias pelo menos três bandas de absorção. Contudo, é possível conseguir uma expressão para probabilidade de transição radiativa em tal sistema (como o Yb^{3+}). A dedução desta expressão é mostrada a seguir.

Consideremos um sistema de dois níveis mostrado na Fig. (2.1) no qual $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são, respectivamente, os estados inicial e final.

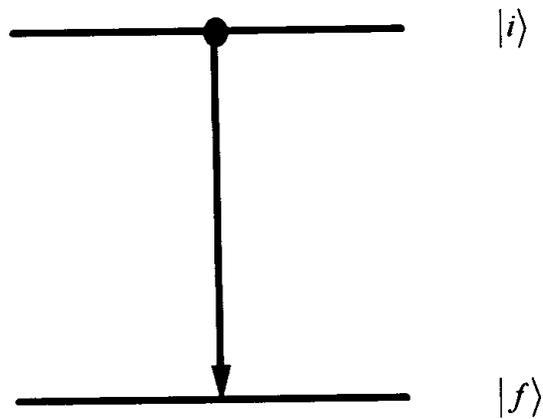


Fig. 2.1 - Transição eletrônica do estado metaestável $|i\rangle$ para o estado $|f\rangle$.

A probabilidade de transição de um elétron no estado inicial $|i\rangle$ é:

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \sum_{\delta} \int d\Omega_{\vec{k}\delta} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if}, \quad (2.28)$$

em que δ é a polarização da radiação emitida e ω sua frequência angular. A função $f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if}$ é definida de tal modo que $f_{\delta}(\vec{k}, \omega)_{if} d\Omega_{\vec{k}\delta}$ seja a intensidade média em número de fótons/sec por unidade de frequência da radiação de polarização δ e frequência ω emitida espontaneamente no ângulo sólido $d\Omega_{\vec{k}\delta}$ na transição $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$. Da Ref. [43], a seção de choque de emissão $\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega)$ da radiação de

polarização δ , vetor de onda \vec{k} e frequência angular ω pode ser escrita em termos da função $f_\delta(\vec{k}, \omega)_f$ como

$$\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega) = f_\delta(\vec{k}, \omega) \left[\frac{2\pi c}{\omega n_\delta(\vec{k}, \omega)} \right]^2, \quad (2.29)$$

Evidenciando a função $f_\delta(\vec{k}, \omega)$ de (2.29) obtemos

$$f_\delta(\vec{k}, \omega)_f = \frac{\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega)}{c^2} v^2 n_\delta^2(\vec{k}, \omega) \quad (2.30)$$

Fazendo $\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega)$ independente da direção em que o fóton é emitido ($\sigma_{e\delta}(\vec{k}, \omega) = \sigma_{e\delta}(v)$) e n independente de \vec{k} e ω , podemos substituir em (2.28), obtendo

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \sum_\delta \int d\Omega_{k\delta} \int_0^\infty dv \frac{v^2}{c^2} \sigma_e(v) n^2 = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int_0^\infty v^2 \sigma_e(v) dv. \quad (2.31)$$

Da Ref. [44]

$$g_1 \int v^2 \sigma_a(v) dv = g_2 \int v^2 \sigma_e(v) dv, \quad (2.32)$$

em que g_1 e g_2 são as degenerescências dos estados inicial $|i\rangle$ e final $|f\rangle$, respectivamente; $\sigma_e(v)$ é a seção de choque de emissão na frequência v e $\sigma_a(v)$ a seção de choque de absorção. Evidenciando a última integral em (2.32), obtemos

$$\int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu = \frac{g_1}{g_2} \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_a(\nu) d\nu \quad (2.33)$$

De (2.33) e (2.31) vem que

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi^2}{c^2} \frac{g_1}{g_2} \int_0^{\infty} \nu^2 \sigma_a(\nu) d\nu \quad (2.34)$$

Sendo $\nu = \frac{c}{\lambda} \therefore d\nu = \left(-\frac{c}{\lambda^2}\right) d\lambda$, podemos escrever (2.34) como

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi^2}{c^2} \frac{g_1}{g_2} \int_0^{\infty} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \left(-\frac{c}{\lambda^2}\right) \sigma_a(\nu) d\nu. \quad (2.35)$$

Rearranjando os termos (2.35) conseguimos

$$\frac{1}{\tau_{if}} = 8\pi^2 c \frac{g_1}{g_2} \int_0^{\infty} \frac{\sigma_a(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda. \quad (2.36)$$

Como as bandas de absorção nos terras-raras são finas, na integral acima podemos usar um valor médio de λ ao invés de integrar com relação a ele. Sendo $\bar{\lambda}$ este valor, obtemos finalmente

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi^2 c}{\bar{\lambda}^4} \frac{g_1}{g_2} \int_0^{\infty} \sigma_a(\lambda) d\lambda. \quad (2.37)$$

De posse de $\bar{\lambda}$ e da seção de choque de absorção $\sigma_a(\lambda)$, podemos obter, portanto, o tempo de vida τ_{if} do nível $|i\rangle$.

2.2 - Transferência de Energia

O estudo da transferência de energia de excitação entre íons em sólidos é um problema de grande relevância na pesquisa em busca de eficientes materiais lasers. No processo de transferência uma espécie de íon com forte absorção pode transferir a excitação absorvida para íons de outra espécie localizados à sua volta, aumentando assim a emissão destes últimos. Uma expressão para a probabilidade de tal transferência ocorrer, quando a interação entre os íons é de dipolo elétrico, foi obtida por D. L. Dexter ^[9] em 1953. A dedução desta expressão é mostrada abaixo. A influência da transferência de energia no decaimento da intensidade da luminescência pode ser analisada pelo modelo proposto por Yokota e Tanimoto, cuja discussão encontra-se na segunda parte desta seção.

2.2.1 - Modelo de Dexter (Transferência de Energia Ressonante)

Consideremos um íon D' no estado excitado (doador) e outro íon A no estado fundamental (aceitador) dentro de uma matriz isolante e separados por uma distância R. Consideremos, também, que R seja suficientemente grande para que a superposição das funções de onda de D' e A seja desprezível e conseqüentemente a transferência não possa ocorrer por troca de elétrons. Sejam $\overline{r_D}$ e $\overline{r_A}$ as posições dos elétrons do doador e do aceitador em relação a seus respectivos núcleos (Fig. 2.2). O estado inicial do sistema compreende a situação em que o doador D' se encontra no estado excitado e o aceitador A no estado fundamental. Conforme a Ref. [45], este estado é dado por:

$$\Psi_I = \phi'_D \phi_A, \quad (2.38)$$

em que ϕ'_D é a função de onda do doador no estado excitado e ϕ_A a função de onda do aceitador no estado fundamental. Os respectivos autovalores são E'_D e E_A .

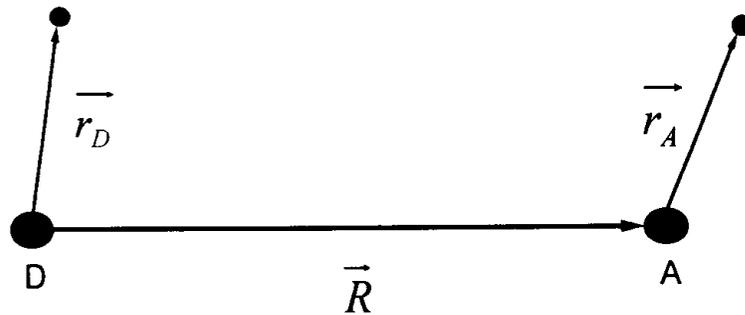


Fig. 2.2 - Localização relativa dos núcleos e elétrons do doador e aceitador.

O estado final é caracterizado pela situação contrária na qual o doador se encontra no estado fundamental e o aceitador no estado excitado. De maneira similar temos:

$$\Psi_F = \phi_D \phi'_A, \quad (2.39)$$

com ϕ_D e ϕ'_A sendo as funções de onda do doador no estado fundamental e do aceitador no estado excitado, respectivamente. Os autovalores destas funções são E_D e E'_A respectivamente. A transferência da excitação para o aceitador ocorre em um tempo da ordem da transição radiativa, portanto consideramos que as coordenadas nucleares não mudam durante a transferência.

A taxa de transferência de Ψ_I para Ψ_F , é dada pela regra de ouro de Fermi [46].

$$P_{FI} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_F | H_{DA} | \Psi_I \rangle|^2 \rho(E_F) \delta(E_F - E_I), \quad (2.40)$$

em que H_{DA} é a hamiltoniana de interação entre o doador e o aceitador, $\rho(E_F)$ é a densidade de estados finais e a delta de Dirac $\delta(E_F - E_I)$ garante a conservação de energia ($E_F = E_I$). O hamiltoniano H_{DA} da Fig.(2.2), é dado por

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon_m} \left[\frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_A - \bar{r}_D|} + \frac{1}{|\bar{R}|} - \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_A|} - \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}_D|} \right], \quad (2.41)$$

em que \bar{r}_A e \bar{r}_D são as coordenadas dos elétrons do doador e do aceitador, respectivamente. ϵ_m é a constante dielétrica do material através da qual se pode levar em conta a interação das impurezas com corpos carregados existentes na rede. \bar{R} é posição relativa dos núcleos do doador e do aceitador. Expandindo-se todos os termos de (2.41) separadamente em série de Taylor em torno de \bar{R} obtemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_A - \bar{r}_D|} &= \frac{1}{R} \left[1 - \frac{\bar{R}\bar{r}_A}{R^2} + \frac{\bar{R}\bar{r}_D}{R^2} - \frac{r_A^2}{2R^2} + \frac{\bar{r}_A\bar{r}_D}{R^2} - \frac{r_D^2}{2R^2} \right] + \\ &\quad + \frac{1}{R} \left[\frac{3(\bar{R}\bar{r}_A)^2}{2R^4} - \frac{3(\bar{R}\bar{r}_A)(\bar{R}\bar{r}_D)}{R^4} + \frac{3(\bar{R}\bar{r}_D)^2}{2R^4} + \dots \right] \\ \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_A|} &= \frac{1}{R} \left[1 - \frac{\bar{R}\bar{r}_A}{R^2} - \frac{r_A^2}{2R^2} + \frac{3(\bar{R}\bar{r}_A)^2}{2R^4} + \dots \right], \quad (2.42) \\ \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}_D|} &= \frac{1}{R} \left[1 + \frac{\bar{R}\bar{r}_D}{R^2} - \frac{r_D^2}{2R^2} + \frac{3(\bar{R}\bar{r}_D)^2}{2R^4} + \dots \right] e \end{aligned}$$

Para encontrar os termos acima foram usadas a conhecida propriedade vetorial

$|\vec{B}| = (\vec{B} \cdot \vec{B})^{1/2}$ e a expansão binomial $\frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3}{8}x^2 - \dots$. Considerando os

termos das expansões (2.42) até segunda ordem e substituindo-os em (2.41), conseguimos:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon_m R^5} \left[\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A R^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) \right]. \quad (2.43)$$

Substituindo (2.43) em (2.40) obtemos

$$P_{FI} = \frac{2\pi e^2}{\hbar \epsilon_m R^5} |\langle \Psi_F | \vec{r}_D \cdot \vec{r}_A R^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) | \Psi_I \rangle|^2 \times \\ \times \rho(E_F) \delta(E_F - E_I) \quad (2.44)$$

Para levar em conta a não homogeneidade do meio (que alarga as bandas de absorção e emissão), inserimos as funções de distribuição de probabilidades $W'_D(E'_D)$ e $W_A(E_A)$ normalizadas para a unidade, isto é, $(\int W'_D(E'_D) dE'_D = \int W_A(E_A) dE_A = 1)$. Desta forma, a probabilidade de transferência por unidade de tempo é ^[47]

$$P = \int dE'_D dE_A dE_D dE'_A P_{FI} W'_D(E'_D) W_A(E_A). \quad (2.45)$$

Substituindo (2.44) em (2.45) e escrevendo a densidade de estados finais $\rho(E_F)$ como o produto das densidades de estados finais de cada íon separadamente [47], obtemos

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{2\pi e^4}{\hbar \epsilon_m^2 R^{10}} \int d(\Delta E) dE'_D dE'_A \times \\
 & \times \left| \left\langle \Psi_F; E_A + \Delta E, E'_D - \Delta E \left| \vec{r}_A \cdot \vec{r}_D R^2 - 3(\vec{r}_A \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) \right| \Psi_F; E_A, E'_D \right\rangle \right|^2 \times \quad (2.46) \\
 & \times \rho_D(E'_D - \Delta E) \rho_A(E'_A - \Delta E) W'_D(E'_D) W_A(E'_A)
 \end{aligned}$$

em que ΔE é a energia da transição.

Os vetores \vec{R} , \vec{r}_D e \vec{r}_A entre os estados final e inicial de (2.43), podem assumir qualquer direção dentro da amostra, por isso é preciso trabalhar com a média direcional do quadrado destes termos. Encontrar tal média equivale a resolver a integral

$$\frac{1}{(4\pi)^3} \iiint \left[\vec{r}_A \cdot \vec{r}_D R^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) \right]^2 d\Omega_A d\Omega_D d\Omega, \quad (2.47)$$

na qual os diferenciais de ângulo sólido $d\Omega_A$, $d\Omega_D$ e $d\Omega$ se referem aos vetores \vec{r}_A , \vec{r}_D e R respectivamente e abrangem todas as direções possíveis. 4π é o ângulo sólido total. Podemos resolver a integral em (2.47) desenvolvendo o quadrado do integrando e evidenciando os módulos dos vetores. Assim procedendo obtemos

$$\frac{R^4 r_D^2 r_A^2}{(4\pi)^3} \iiint \left[(\hat{r}_D \cdot \hat{r}_A)^2 - 6(\hat{r}_D \cdot \hat{r}_A)(\hat{r}_D \cdot \hat{R})(\hat{r}_A \cdot \hat{R}) + 9[(\hat{r}_D \cdot \hat{R})(\hat{r}_A \cdot \hat{R})]^2 \right] d\Omega_A d\Omega_D d\Omega \quad (2.48)$$

Para calcular as médias direcionais, escrevemos os vetores \vec{R} , \vec{r}_D e \vec{r}_A ou seus versores em coordenadas esféricas como mostrado abaixo

$$\begin{aligned}
\hat{r}_D &= \text{sen } \theta_D \cos \varphi_D \hat{i} + \text{sen } \theta_D \text{sen } \varphi_D \hat{j} + \cos \theta_D \hat{k} \\
\hat{r}_A &= \text{sen } \theta_A \cos \varphi_A \hat{i} + \text{sen } \theta_A \text{sen } \varphi_A \hat{j} + \cos \theta_A \hat{k} \\
\hat{R} &= \text{sen } \theta \cos \varphi \hat{i} + \text{sen } \theta \text{sen } \varphi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}
\end{aligned} \tag{2.49}$$

Em seguida, calcula-se cada um dos produtos escalares da expressão (2.48) utilizando (2.49). O resultado são inúmeras integrais de senos de cossenos; a maioria delas, entretanto, são nulas devido a ortogonalidade destas funções. Resolvendo (2.48), obtemos

$$\frac{2}{3} r_D^2 r_A^2 R^4. \tag{2.50}$$

Substituindo (2.50) em (2.46) e separando os termos que contém variáveis do aceitador dos que contém variáveis do doador encontramos

$$\begin{aligned}
P &= \frac{4\pi e^4}{3\hbar \varepsilon_m^2 R^6} \int d(\Delta E) \int dE_A \left[|\langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle|^2 \rho_A(E_A + \Delta E) W_A(E_A) \right] \times \\
&\times \int |\langle E_D - \Delta E | r_D | E_D \rangle|^2 \rho_D(E_D - \Delta E) W_D(E_D) dE_D,
\end{aligned} \tag{2.51}$$

onde podem ser identificados termos proporcionais a taxa de transição dipolar para a emissão e a taxa de transição dipolar para a absorção ^[47]. Estas expressões são respectivamente

$$P'_D(E'_D) = \frac{4e^2(\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3} |\langle E'_D - \Delta E | r_D | E'_D \rangle|^2 \rho_D(E'_D - \Delta E) \tag{2.52}$$

e

$$P'_A(E_A) = \frac{4\pi^2 e^2 (\Delta E)}{3\hbar c} |\langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle|^2 \rho_A(E_A + \Delta E). \tag{2.53}$$

Isolando os referidos termos das expressões (2.52) e (2.53) (aqueles entre os módulos) e definindo a chamadas funções forma de linha como

$$f'_D(\Delta E) \equiv \eta_{em} \int dE'_D W'_D(E'_D) P'_D(E'_D) \quad (2.54)$$

e

$$f_A(\Delta E) \equiv \eta_{ab} \int dE_A W_A(E_A) P_A(E_A). \quad (2.55)$$

Podemos escrever a taxa de transferência de energia de D' para A como

$$P_{DA} = \frac{3c^4 \hbar^4 Q_A}{4\pi m^4 \tau'_D R^6} \int d(\Delta E) \frac{f'_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{(\Delta E)^4} \quad (2.56)$$

ou conforme a Ref. [9]

$$P_{DA} = \frac{3c^2 \hbar Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2 R^6} \int d(\Delta E) \frac{f'_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{(\Delta E)^2}. \quad (2.57)$$

Nas expressões (2.56) e (2.57) usamos as relações ^[47] $\eta_{em} = \tau'_D$ e $\eta_{ab} = 1/\sigma_A \cdot Q_A$ e Q_D são as áreas da seção de choque de absorção do aceitador e da seção de choque de emissão do doador respectivamente; n é o índice de refração do material e τ'_D o tempo de vida radiativo do estado ϕ'_D do doador.

As expressões (2.56) ou (2.57) resumem toda a teoria de transferência de energia ressonante. Elas indicam que a probabilidade de ocorrer a transferência entre um doador e um aceitador é proporcional à superposição dos espectros de emissão $f'_D(\Delta E)$ do doador e de absorção do aceitador $f_A(\Delta E)$ normalizados

$\int f_D'(\Delta E)d(\Delta E) = \int f_A(\Delta E)d(\Delta E) = 1$. Na Fig. (2.3) é mostrado um exemplo típico de tais superposições.

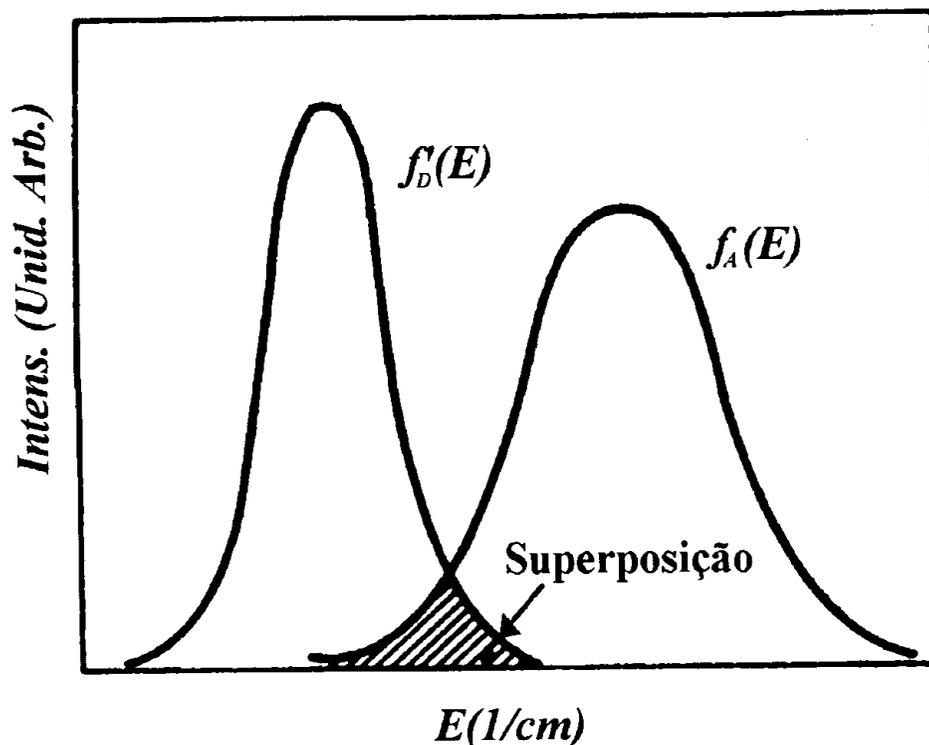


Fig. 2.3 - Superposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador normalizados.

Como exemplo prático da aplicação da transferência de energia é interessante mencionar um sistema codopado com Er^{3+} e Yb^{3+} . Nestes sistemas as emissões em 2,7 e 1,5 μm do Er^{3+} , de extrema importância tecnológica, são intensificadas pelo ion Yb^{3+} que possui seção de choque de absorção 5 ou 6 vezes maior que o do Er^{3+} . Após absorver a energia proveniente do bombeio em 980 nm, a excitação é eficientemente transferida para o Er^{3+} que então emite os referidos comprimentos de onda. Este processo é esquematizado na Fig. (2.4).

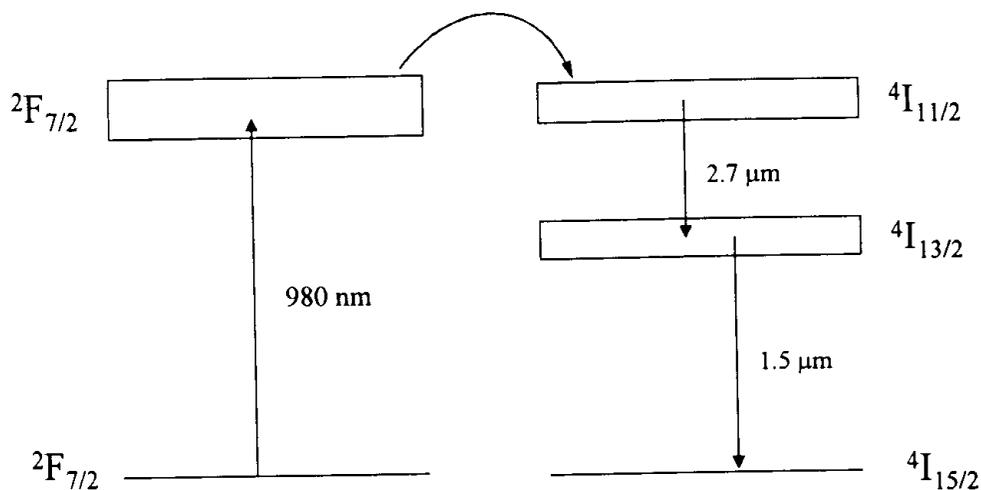


Fig. 2.4 - Níveis de energia do Yb^{3+} e do Er^{3+} mostrando a absorção da energia de excitação proveniente do laser (980 nm) e a transferência para o Er^{3+} .

É costume expressar a probabilidade de transferência de energia por dipolo elétrico como

$$P = \frac{C_{DA}}{R^6}, \text{ com } C_{DA} = \frac{3c^2 \hbar Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2} \int d(\Delta E) \frac{f'_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{(\Delta E)^2} \quad (2.58)$$

de modo que a probabilidade dependa somente da concentração (R^{-6}). Para as interações de dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo a dependência da probabilidade de transferência é com R^{-8} e R^{-10} respectivamente. Em ambos os casos a constante C_{DA} são diferentes daquela da expressão (2.58). A relação entre a concentração N e a distância R é dada por $R = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$. Nesta, considera-se o volume médio que um íon ocupa dentro da matriz como sendo uma esfera de raio igual à sua distância média até o íon mais próximo. A constante C_{DA} (doador-aceitador) que aparece em (2.58) é um parâmetro muito importante nos cálculos de

transferência de energia, ela caracteriza a interação por dipolo elétrico entre um íon doador D' e os aceitadores A ao seu redor na matriz em questão. Esta constante determina a desexcitação do doador D' mediante a transferência de energia para um aceitador A . Uma maneira de interpretá-la é considerá-la como sendo a taxa de transferência de energia do doador D' para o aceitador A a 1cm de distância, já que no sistema CGS a constante C_{DA} tem as unidades de cm^6/s . Na interação de dipolo elétrico entre os próprios doadores o parâmetro de interação é chamado de C_{DD} (doador-doador) e tem o mesmo significado do parâmetro C_{DA} . É importante notar que a dependência da probabilidade com a concentração pode ser usada para extrair o carácter multipolar da transferência.

Além de impurezas a teoria de transferência de energia ressonante pode também ser utilizada em cálculos de transferência entre defeitos, tanto em matrizes isolantes, como consideramos até aqui, quanto em semicondutores.

2.2.2 - Decaimento de Fluorescência

Outra maneira de se estudar os processos de transferência de energia é através da análise do decaimento da intensidade da luminescência dos íons depois de uma breve excitação. Se, por exemplo, uma amostra contém baixa concentração de íons, de modo que a distância entre eles seja grande demais para que haja interação, a intensidade da luminescência $I(t)$ diminuirá segundo a expressão

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (2.59)$$

em que I_0 é a intensidade da luminescência imediatamente após a excitação ($t = 0$) e τ_0 o tempo de vida intrínseco. O tempo de vida intrínseco é o tempo médio de desexcitação dos íons devido unicamente à emissão espontânea e suas interações com a matriz. O decaimento da luminescência torna-se diferente se existirem na amostra outras espécies de íons para as quais a excitação pode ser transferida. No caso particular de que a concentração dos doadores é bem menor que a de aceptadores, de maneira que a energia só possa ser transferida do doador para o aceptador diretamente, o decaimento torna-se não exponencial conforme o resultado obtido por Förster^[48].

Outra mudança na forma do decaimento aparece quando a concentração de doadores é suficientemente grande para que haja interações entre eles próprios. Neste caso a excitação pode migrar de um doador para outro aleatoriamente antes de ser transferida para um aceptador ou ser aniquilada por algum defeito na rede. Este fenômeno pode ser visto como uma difusão de energia com constante de difusão K_d . Em muitos trabalhos nos quais é analisada a influência da transferência de energia no decaimento da intensidade da luminescência, esta constante K_d é considerada pequena^[49, 50, 51], mas em 1966, Mario Yokota e Osamu Tanimoto^[10] propõem um modelo sem esta aproximação. Este modelo foi o utilizado neste trabalho na análise da transferência de energia e sua discussão é apresentada a seguir.

2.2.3 - Modelo de Difusão (Yokota e Tanimoto)

Consideremos um sistema sólido no qual existem íons doadores D e aceptadores A onde os íons D são excitados instantaneamente. A densidade de doadores no estado excitado $F(\vec{r}, t)$, será dada pela equação^[10]

$$-\frac{\partial}{\partial t}F(\vec{r},t) = -K_d\nabla^2F(\vec{r},t) + \frac{1}{\tau_0}F(\vec{r},t) + \sum_j \frac{C_{DA}}{r_j^6}F(\vec{r},t), \quad (2.59)$$

em que K_d é a constante de difusão da excitação entre os doadores na matriz, τ_0 é o tempo de vida intrínscio do doador D' , \vec{r}_j é a distância entre o doador D' e o j -ésimo aceitador e C_{DA} é a constante de interação que determina a taxa de desexcitação para um aceitador à distância r_j .

Escrevendo

$$F(\vec{r},t) = g(\vec{r},t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (2.60)$$

e substituindo em (2.59) obtemos:

$$-\frac{\partial}{\partial t}g(\vec{r},t) = -K_d\nabla^2g(\vec{r},t) + \sum_j \frac{C_{DA}}{r_j^6}g(\vec{r},t) \quad (2.61)$$

A equação (2.61) também vale para o número de doadores no estado excitado $n_d(t)$

$$-\frac{\partial}{\partial t}n_d(t) = -K_d\nabla^2n_d(t) + \sum_j \frac{C_{DA}}{r_j^6}n_d(t). \quad (2.62)$$

Considerando que a distribuição de doadores seja uniforme a solução de (2.62) pode se escrita como:

$$n_d(t) = n_d(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left\langle \exp\left[-t\left(-K_d\nabla^2 + \sum_j \frac{C_{DA}}{r_j^6}\right)\right] U \right\rangle_{med} \quad (2.63)$$

em que o operador U é um operador de distribuição uniforme de doadores e a média indicada em (2.63) é efetuada com respeito à posição dos aceitadores e à distância r_j .

Expandindo (2.63) em termos da constante de difusão K_d obtém-se:

$$n_d(t) = n_d(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left\langle \exp\left[-t \sum_j \frac{C_{DA}}{r_j}\right] \left[1 + \int_0^t dt_1 \exp\left(t_1 \sum_j \frac{C_{DA}}{r_j}\right) K_d \times \right. \right. \\ \left. \left. - \nabla^2 \exp\left(-t_1 \sum_k \frac{C_{DA}}{r_k}\right) + \dots \right] \right\rangle \quad (2.64)$$

Integrando (2.64) para calcular a posição média dos aceitadores, encontramos:

$$n_d(t) = n_d(0) \exp\left(-\frac{4}{3} \pi^{3/2} C_{DA}^{-1/2} t^{1/2}\right) \left\{ 1 + \frac{10}{4} \pi^{1/2} \Gamma\left(\frac{5}{6}\right) K_d C_{DA}^{-1/3} t^{2/3} + \right. \\ \left. - \frac{89}{20} \pi^{-1/2} \Gamma\left(\frac{13}{6}\right) K_d^2 C_{DA}^{-2/3} t^{4/3} + \frac{693}{32} K_d^3 C_{DA}^{-1} t^2 \right\} \quad (2.65)$$

A fim de escrever (2.65), que é uma série, em uma forma mais compacta, pode-se utilizar a aproximação de Padé ^[10]. Considerando o termo $K_d C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$ como parâmetro da expansão e a interação entre os íons como sendo de dipolo elétrico os autores Yokota e Tanimoto obtiveram ^[10]

$$n_d(t) = n_d(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a C_{DA}^{-1/2} t^{1/2} \left\{ \frac{1 + a_1 x + a_2 x^2}{1 + b_1 x} \right\}^{3/4}\right] \quad (2.66)$$

ou

$$n_d(t) = n_d(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a C_{DA}^{-1/2} t^{1/2} \left\{ \frac{1 + 10,87x + 15,50x^2}{1 + 8,743x} \right\}^{3/4}\right] \quad (2.67)$$

em que $x = K_d C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$.

A primeira exponencial contendo τ_0 em (2.67) descreve o decaimento intrínseco dos doadores D'. Na segunda, estão incluídas as influências da

transferência direta de D' para A e da difusão da excitação. Tais influências ocorrem em uma escala diferente de tempo; a da difusão é predominante no final do decaimento, ou seja, em tempos longos; já a influência da transferência direta $D' \rightarrow A$, é verificada imediatamente após a excitação.

Para conferir estes limites fazemos $t \rightarrow 0$ ou $K_d C_{DA}^{-1/3} t^{2/3} \ll 1$, o que significa

$$\frac{1+10,87x+15,50x^2}{1+8,743x} \rightarrow 1. \quad (2.68)$$

Vemos então que (2.67) tende a

$$n_d(t) = n_d(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} + \gamma \sqrt{t} \right) \right] \quad (2.69)$$

com

$$\gamma = -\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a C_{DA}^{1/2}. \quad (2.70)$$

Este é o mesmo resultado obtido por Förster^[48]. O comportamento não exponencial ($t^{1/2}$) é devido a diferença entre os tempos médios de transferência entre D' e A, ou seja, entre as suas distâncias. Como foi mostrado no capítulo 2, a probabilidade de transferência é fortemente dependente da distâncias entre os íons; pares mais próximos transferem mais rápido, os pares mais distantes, em média demoram mais para transferir.

Para verificar a influência da difusão no decaimento fazemos $t \rightarrow \infty$ (ou $x \rightarrow \infty$). Assim procedendo, obtemos:

$$n_d(t) \rightarrow n_d(0) \exp \left[- \frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left(\frac{15,50x}{8,743} \right)^{3/4} \right] \quad (2.71)$$

ou

$$n_d(t) \rightarrow n_d(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2} t^{1/2} (1,773x)^{3/4} \right]. \quad (2.72)$$

De $x = K_d C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$ podemos definir

$$t^* = \frac{C_{DA}^{1/2}}{K_d^{3/2}} \quad (2.73)$$

Em $t = t^*$ $x=1$.

No caso em que só há difusão da energia de excitação poderemos obter a distância média R em que se encontra a excitação ^[47]. Este resultado é

$$R = \sqrt{6K_d t}. \quad (2.74)$$

Considerando $t \ll t^*$ e substituindo (2.73) em (2.74) obtemos

$$R = \sqrt{6K_d t^*} = \sqrt{\frac{6K_d C_{DA}^{1/2}}{K_d^{3/2}}} = \sqrt{6 \frac{C_{DA}^{1/2}}{K_d^{1/2}}} = 2,449 \left(\frac{C_{DA}}{K_d} \right)^{1/4} \cong \left(\frac{C_{DA}}{K_d} \right)^{1/4}. \quad (2.75)$$

Utilizando a expressão acima, podemos escrever o segundo termo dentro dos colchetes de (2.72) como

$$(1,773)^{3/4} \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/4} t K_d^{3/4} = \frac{\pi^{1/2}}{3} (1,773)^{3/4} 4\pi N_A \left(\frac{C_{DA}}{K_d} \right)^{1/4} K_d$$

com

$$\frac{\pi^{1/2}}{3} (1,773)^{3/4} = 0,908 \quad \text{e considerando } R_D \cong \left(\frac{C_{DA}}{K_d} \right)^{1/4} \text{ o termo}$$

$(1,773x)^{3/4}$ fica

$$(1,773x)^{3/4} \cong 4\pi K_d N_A R_D t \quad (2.76)$$

Desta forma, (2.72) para tempos longos pode ser escrita como:

$$n_d(t) \rightarrow n_d(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - C_D t\right] \quad (2.77)$$

$$\text{em que } C_D = 4\pi D_d N_A R_D. \quad (2.78)$$

Expressões para C_D em termos das constantes C_{DA} e C_{DD} podem se encontradas, por exemplo, na referência [52].

Em tempos longos a desexcitação pela transferência direta ainda é descrita pela expressão (2.70). Entretanto, devido à difusão da excitação, a energia é espalhada pela rede de modo que em média o comportamento da luminescência observada é o da expressão (2.77). O valor de C_D que é a taxa deste decaimento, pode ser avaliado através do mecanismo de salto ^[52, 53]. Este mecanismo considera a migração da energia como saltos aleatórios e é muito utilizado na literatura.

A teoria de Judd-Ofelt apresentada na primeira parte deste capítulo reproduz qualitativa e quantitativamente as probabilidades de transição de um nível metaestável. Quando o íon apresenta somente um nível excitado, a probabilidade de transição radiativa pode ser calculada pela expressão (2.37). O estudo das processos de transferência de energia neste trabalho é feito através dos modelos de Dexter e de Yokota e Tanimoto. No modelo de Dexter são feitas muitas aproximações e os resultados obtidos com eles são comparados com os obtidos pelo modelo de Yokota e Tanimoto. Este último modelo faz uso do decaimento da intensidade da luminescência e portanto é um modelo mais realista.

Capítulo 3 - Parte Experimental

3.0 - Introdução

Este capítulo é dedicado aos detalhes experimentais das medidas de absorção, luminescência, tempo de vida, conversão ascendente de energia e de resolução temporal, realizadas para a caracterização ótica das amostras utilizadas neste trabalho. Também é apresentado neste capítulo um comentário sobre o cristal acusto-ótico utilizado para modular o laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ nas medidas de luminescência resolvida no tempo.

3.1 - Preparação das Amostras

As composições das amostras utilizadas neste trabalho são $30\text{PbF}_2\text{-}20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}(20\text{-}x)\text{CaF}_2\text{-}x\text{NdF}_3$ % mol (com $x = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5$), $30\text{PbF}_2\text{-}20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}(19\text{-}y)\text{CaF}_2\text{-}y\text{YbF}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ % mol (com $y = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5$) e $30\text{PbF}_2\text{-}20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}(20\text{-}z)\text{CaF}_2\text{-}z\text{YbF}_3$ % mol (com $z = 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5$). Em todas as três coleções os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} entram preferencialmente no lugar do cálcio. Os precursores PbF_2 , CaF_2 , ZnF_2 (BDH Fluortran-IR Glass Products

Merck) e YbF_3 (3N- Strem product) utilizados na elaboração dos vidros são de qualidade e pureza adequadas para o nosso estudo. Os precursores de In e Ga foram óxidos (4N- PPM Pure Metals-Metaleurop). O composto Bifluoreto de amônio NH_3F_2 (Aldrich) foi utilizado para transformar estes óxidos em fluoretos anidro. A mistura de todos os fluoretos anidros bem como a fundição, refinamento e derrame foram efetuadas em um cadinho de platina dentro de uma câmara seca para prevenir hidrólise. Depois da dopagem, as amostras foram submetidas a um tratamento de recozimento de várias horas realizado a poucos graus Celsius abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 260^\circ\text{C}$). Isto para aliviar as amostras das tensões resultantes da moldagem. O resfriamento final ocorreu até a temperatura ambiente com uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Conforme pôde ser verificado por difração de raio-X, todas as amostras são amorfas e isentas de cristalitos. O índice de refração foi medido com um refratômetro Abbe na linha d do Na em 587 nm.

3.2 - Medidas de Absorção

As medidas de absorção foram realizadas no espectrofotômetro LAMBDA 900 no intervalo de 300 a 1200 nm. Detalhes sobre medidas de absorção pode ser encontrada na Ref. [16].

3.3 - Medidas de Luminescência

3.3.1 - Luminescência no Infravermelho

Nas medidas de luminescência no infravermelho a excitação foi efetuada no Nd^{3+} com laser de diodo em 808 nm. A luz emitida pela amostra foi filtrada por um

monocromador fabricado pela *Thermo Jarrell Ash Corporation*, controlado por um motor de passo ligado a um computador. Após a detecção, o sinal foi amplificado e enviado ao computador. O detetor utilizado nesta medida foi um detetor de germânio com tempo de resposta de $1\mu\text{s}$ e o amplificador foi um *Lock-in*. A montagem experimental é convencional e pode ser encontrada por exemplo na Ref. [16].

3.3.2 - Luminescência no Visível (Conversão Ascendente de Energia)

Nas medidas de conversão ascendente das amostras dopadas com Nd^{3+} o bombeio foi realizado com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ cw ressonante às transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ do Nd^{3+} . As amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram bombeadas em 808 nm e em 980 nm com lasers de diodo. Este último bombeio é ressonante à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} . O sinal foi filtrado por um monocromador duplo SPEX 1403 de 85 cm, coletado por uma fotomultiplicadora RCA 31034 e enviado para um sistema de aquisição de dados [16].

3.4 - Medidas com Resolução Temporal

Os tempos de vida dos íon Nd^{3+} e Yb^{3+} foram medidos com laser de diodo cw e com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ pulsado. Em todas as medidas o bombeio foi efetuado nos níveis $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$ do Nd^{3+} . Nas medidas com laser de diodo, a modulação foi feita com um chopper SR540. Depois de passar por um monocromador de 30cm fabricado pela *Thermo Jarrell Ash Corporation*, o sinal foi coletado por um detetor rápido de germânio, amplificado e enviado a um osciloscópio Tektronix TDS 380. O tempo de resposta do detetor é de $1\mu\text{s}$ e o amplificador utilizado foi um PAR 160.

A emissão em 980 nm, monitorada para a medida de tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , ocorreu devido à transferência da excitação do Nd^{3+} para o Yb^{3+} .

Para observar a evolução temporal da intensidade da luminescência dos níveis $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , foi utilizado laser de $Al_2O_3:Ti^{3+}$ modulado. Os pulsos tinham largura de $1\mu s$ com tempo de subida de 500 ns.

Em função da temperatura as medidas de tempo de vida foram realizadas da mesma forma que à temperatura ambiente. Para esfriar de 300K até $\cong 5K$ foi utilizado um criostato equipado com um controlador de temperatura. As temperaturas de 400 e 500K foram conseguidas com um aquecedor resistivo. A temperatura neste caso foi medida com um termopar.

Nas medidas de resolução temporal o bombeio foi efetuado ressonante às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ do Nd^{3+} com laser de $Al_2O_3:Ti^{3+}$. O sinal foi filtrado por um monocromador de 30cm fabricado pela *Thermo Jarrell Ash Corporation*, captado com uma fotomultiplicadora RCA 31034 e enviado para um BOX Car modelo SR 250.

Para observar a evolução temporal da intensidade da luminescência dos níveis $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} , precisamos excitar estes níveis com pulsos curtos o suficiente para gerar um tempo de subida menor que $1\mu s$ na luminescência destes níveis. Pulsos com esta largura não podem ser conseguidos através de modulação mecânica como a feita utilizando chopper. Por isso, na modulação utilizamos um modulador acusto-ótico colocado dentro da cavidade do laser de $Al_2O_3:Ti^{3+}$.

3.5 - Cristal Acusto-Ótico

Como foi mostrado no capítulo 2, os processos de transferência de energia entre íons podem ser estudados através da evolução temporal da intensidade da

luminescência destes íons. Os decaimentos da intensidade da luminescência dos níveis $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , obtidos para estudar tais processos foram conseguidas com laser de $Al_2O_3:Ti^{3+}$ modulado por um cristal acusto-ótico.

O laser de $Al_2O_3:Ti^{3+}$ é mostrado na Fig. (3.1). Nela, podemos também ver a posição do cristal acusto-ótico colocado dentro da cavidade do laser.

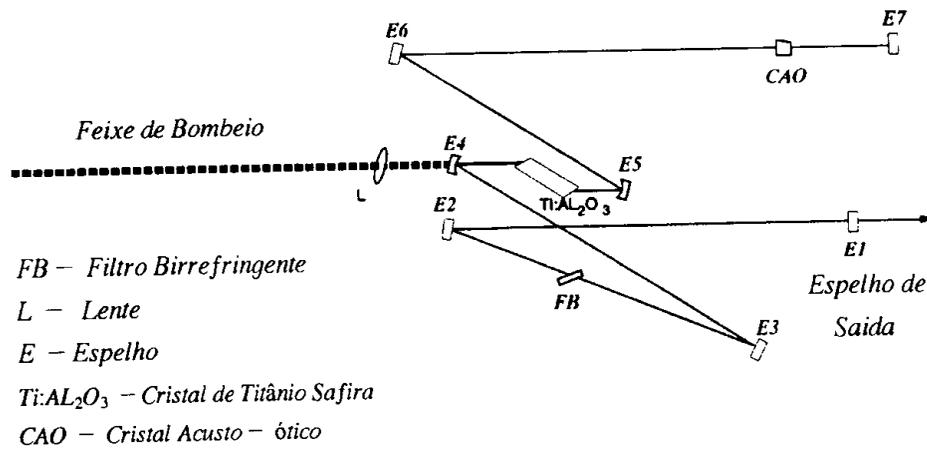


Fig. 3.1 - Representação esquemática mostrando o cristal acusto-ótico CAO dentro da cavidade do laser.

Na Fig. (3.2) é mostrado esquematicamente como um feixe de luz pode ser defletido por um cristal acusto-ótico. Uma onda acústica de frequência ω e comprimento de onda Λ pode ser induzida no cristal pela aplicação de ondas de rádio frequência RF também de frequência ω e comprimento de onda Λ . Este comprimento de onda é tal que é formado no cristal um padrão de interferência de ondas acústicas estacionárias. A variação de densidade, causada por estas ondas, cria uma distribuição periódica de índice de refração, tornando o material capaz de desviar um feixe de luz. Portanto, quando o sinal de rádio-frequência RF é aplicado neste cristal, o feixe do laser é desviado causando seu um desalinhamento. Nesta condição o laser

se encontra apagado e não há excitação não amostra. Desligando-se o sinal de rádio-frequência, o laser volta a ficar alinhado e a amostra é excitada.

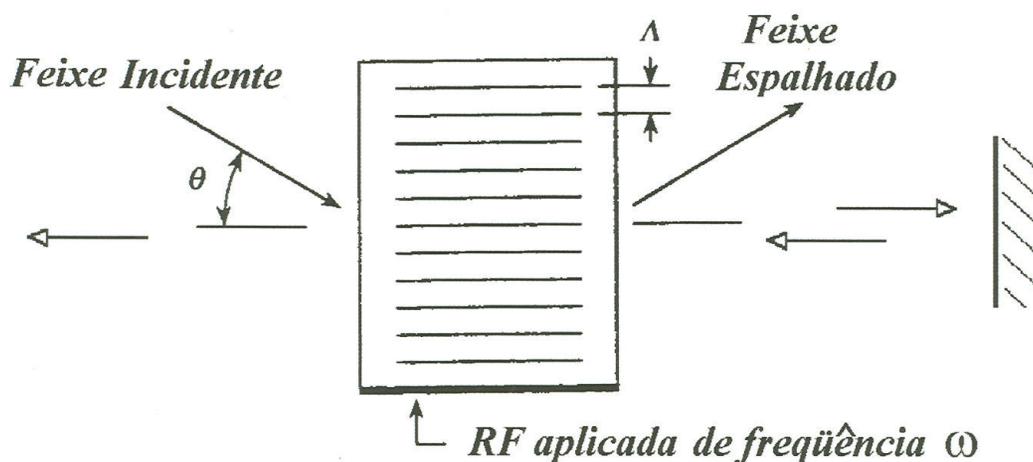


Fig. 3.2 - Modulador acusto-ótico. As ondas acústicas estacionárias geradas pela RF aplicada tornam o cristal capaz de desviar um feixe de luz.

O cristal utilizado neste trabalho é mostrado na Fig. (3.3). Este cristal foi extraído de uma impressora a laser fabricada pela IBM.

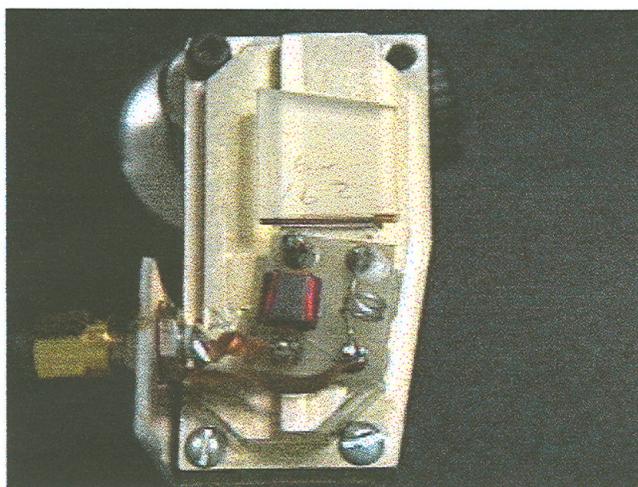


Fig. 3.3 - Cristal acusto-ótico utilizado na geração dos pulsos empregados em medidas de tempo de vida. O cristal é inserido dentro da cavidade do laser.

Capítulo 4 - Resultados

4.0 - Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas realizadas nas três coleções de amostras utilizadas neste trabalho. Estas medidas são de absorção, luminescência, tempo de vida e de conversão ascendente de energia. Também são apresentados os resultados obtidos do cálculo de Judd-Ofelt para o Nd^{3+} e do estudo dos processos de transferência de energia entre os íons Nd^{3+} e entre Nd^{3+} e Yb^{3+} . O presente capítulo encontra-se dividido em quatro partes: a primeira delas se refere às medidas realizadas com as amostras dopadas com Nd^{3+} ; a segunda contém as medidas feitas com amostras dopadas com Yb^{3+} e a terceira é dedicada às amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} . Na quarta parte encontram-se o resultados sobre a conversão ascendente de energia. As composições das amostras encontram-se descritas no capítulo III.

Neste capítulo e nos posteriores x denota a concentração de NdF_3 nas amostras dopadas com Nd^{3+} . Da mesma forma, a letra y representa a concentração de YbF_3 nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} e z indica a concentração de YbF_3 nas amostras dopadas com Yb^{3+} .

4.a - Amostras dopadas com Nd^{3+}

Nas amostras dopadas com Nd^{3+} nos interessa observar as emissões no infravermelho que são referentes às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ deste íon. Destas emissões, as mais importantes são aquelas em 1060 nm e em 1330 nm que ocorrem devido às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ respectivamente. Por causa disso, as medidas de luminescência, tempo de vida, eficiência quântica e o estudo dos processos de transferência de energia mostradas nesta seção, envolvem o nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$.

4.1.a - Absorção

Os espectros de absorção a temperatura ambiente foram obtidos para todas as amostras com Nd^{3+} em um espectrofotômetro [16] Lambda 900. A Fig. (4.1) mostra o coeficiente de absorção α de uma amostra com 5% de NdF_3 no intervalo de 300 a 1100 nm. A única diferença entre este espectro e o das outras concentrações está na intensidade das bandas. Analisando as áreas das transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$, ${}^2\text{G}_{7/2}$ em torno de 580 nm, verificamos que sua intensidade é diretamente proporcional à concentração de íons.

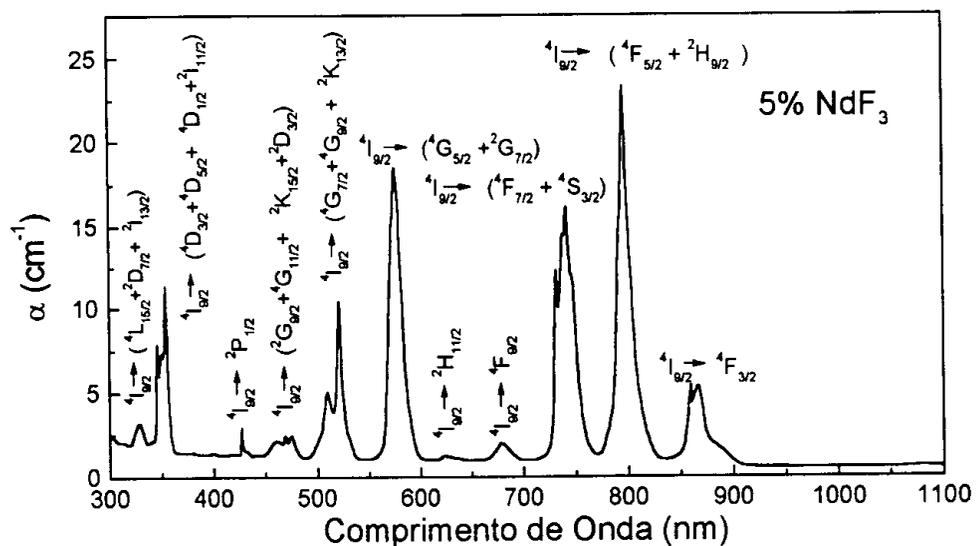


Fig. 4.1. Espectro de absorção a temperatura ambiente de uma amostra de vidro fluoreto com 5% NdF_3 .

De um espectro de absorção obtido no intervalo de 250 a 2000 nm, extraímos o diagrama de níveis de energia mostrado na Fig. (4.2). As posições dos níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ neste diagrama foram atribuídas segundo a Ref. [42].

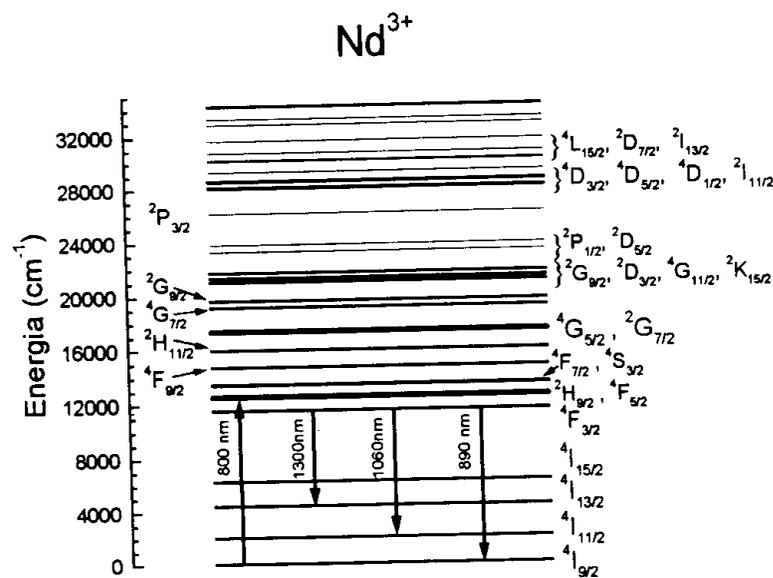


Fig. 4.2 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} no vidro fluorindogalato.

Como podemos ver da Fig. (4.1), as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$ consistem em uma forte absorção do Nd^{3+} . Esta absorção, em torno de 800 nm, permite que o Nd^{3+} seja bombeado com lasers de diodo.

4.2.a - Judd-Ofelt

Do espectro de absorção com o qual foi construído o diagrama da Fig. (4.2) foram determinadas as forças de oscilador experimental F_{exp} , dada pela expressão (2.20), para 9 transições indicadas na tabela II. Igualando-se as expressões (2.20) e (2.22) para todas as transições e resolvendo o sistema de equações mencionado no capítulo II, encontramos os seguintes valores para os parâmetros de intensidade:

$\Omega_2 = 1,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 3,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 4,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Na tabela II abaixo, são mostrados os valores obtidos para F_{exp} e F_{cal} para todas as referidas transições.

Tabela II - Comparação entre as forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} .

Transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow$	$F_{\text{exp}} (10^{-6} \text{ s}^{-1})$	$F_{\text{cal}} (10^{-6} \text{ s}^{-1})$	λ (nm)
${}^4I_{15/2}$	0,15	0,16	1650
${}^4F_{3/2}$	1,61	1,67	865
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	5,46	5,47	796
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	5,72	5,75	740
${}^4F_{9/2}$	0,39	0,39	680
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	8,2	8,21	576
${}^4G_{7/2}$	2,48	2,43	520
${}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	1,71	1,45	510
${}^2P_{1/2}$	0,24	0,45	430

O erro no cálculo das forças de oscilador pode ser avaliado através da expressão:

$$RMS_{\text{erro}} = \sqrt{\frac{\sum (F_{\text{cal}} - F_{\text{exp}})^2}{\sum F_{\text{cal}}^2}} \quad (4.1)$$

Neste caso $RMS_{\text{erro}} \cong 3\%$.

De posse destes parâmetros, encontramos através de (2.22) a probabilidade de transição radiativa do nível ${}^4F_{3/2}$ $A(J, J')$. Este valor é $A(J, J') = 2230 \text{ s}^{-1}$. E da expressão (2.25), obtemos o tempo de vida radiativo $\tau_{\text{rad}} = 448 \mu\text{s}$.

4.3.a - Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas a temperatura ambiente. A excitação foi efetuada com um laser de diodo em 808 nm ressonante com as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$. A montagem experimental é convencional e é descrita

no capítulo 3. Maiores detalhes podem ser encontrados na ref. [16]. As medidas de luminescência das amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram realizadas da mesma forma.

Na Fig. (4.3) é mostrado o espectro de emissão de uma amostra com 2% de NdF_3 no intervalo de 800 a 1600nm. As emissões que aparecem neste espectro são: ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (1300 nm), ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1060 nm) e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (890 nm) e são indicadas no diagrama da Fig. (4.2).

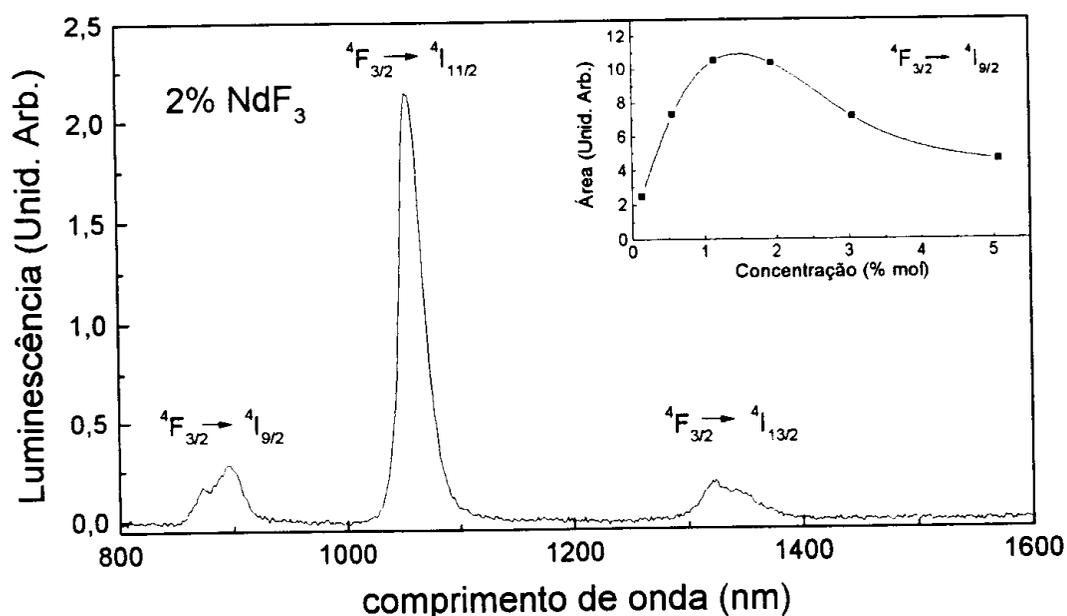


Fig. 4.3 - Espectro de emissão da amostra com 2% de NdF_3 a temperatura ambiente no intervalo de 800 a 1600 nm. No destaque é mostrada a variação da área da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ em função da concentração de NdF_3 .

A transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ esperada em $\cong 1580$ nm não foi observada devido à relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ e ao baixo valor da razão de ramificação desta transição. Este valor bem como o das outras três transições podem ser vistas na tabela (III).

Das emissões mostradas na Fig. (4.3), aquela localizada em 1060 nm é a mais importante devido a sua alta intensidade e às aplicações em medicina e odontologia. Também a emissão em 1330 nm, como já foi mencionado no capítulo I, encontra importantes aplicações em telecomunicações. Este é o motivo da ênfase dada as emissões no infravermelho neste trabalho. Porém, como veremos na seção 4.5, o Nd^{3+} emite também no visível.

No destaque da Fig. (4.3), a área da banda localizada em 890 nm é mostrada em função da concentração de NdF_3 . Como podemos ver, a intensidade começa a diminuir a partir de 2% NdF_3 . Esta diminuição é atribuída às relaxações cruzadas ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ que se tornam eficientes com a diminuição das distâncias entre os íons Nd^{3+} dentro da matriz.

Tabela III - Probabilidade de transição radiativa e as respectivas razões de ramificação do nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} .

Transição	$A(\text{s}^{-1})$	β_j	λ (nm)
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow$			
${}^4\text{I}_{15/2}$	11,5	0,005	1580
${}^4\text{I}_{13/2}$	223,1	0,1	1330
${}^4\text{I}_{11/2}$	1120	0,5	1055
${}^4\text{I}_{9/2}$	873	0,395	890

4.4.a - Tempo de Vida

4.4.a.1 - Medida de Tempo de Vida a Temperatura Ambiente

O tempo de vida τ do nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$, foi medido para todas as amostras. A excitação foi efetuada com laser de diodo em 808 nm ressonante com as transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$ e a luz do laser foi modulada com um chopper modelo SR 540. A emissão observada foi aquela em 1060 nm referente à transição

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. O resultado é mostrado na Fig. (4.4) em função da concentração de NdF_3 . Como podemos ver nesta figura, o tempo de vida da amostra com 0,1% NdF_3 (434 μs) é bem próximo daquele obtido por Judd-Ofelt (448 μs). Com o aumento da concentração dos íons, os processos de transferência de energia fazem com que este tempo diminua para $\approx 70 \mu\text{s}$ (amostra com 5% NdF_3). O critério utilizado para obter τ foi ajustar os decaimentos da intensidade da luminescência do nível ${}^4F_{3/2}$ com uma expressão exponencial do tipo $A \exp(-t/\tau)$ em que A é um parâmetro de intensidade.

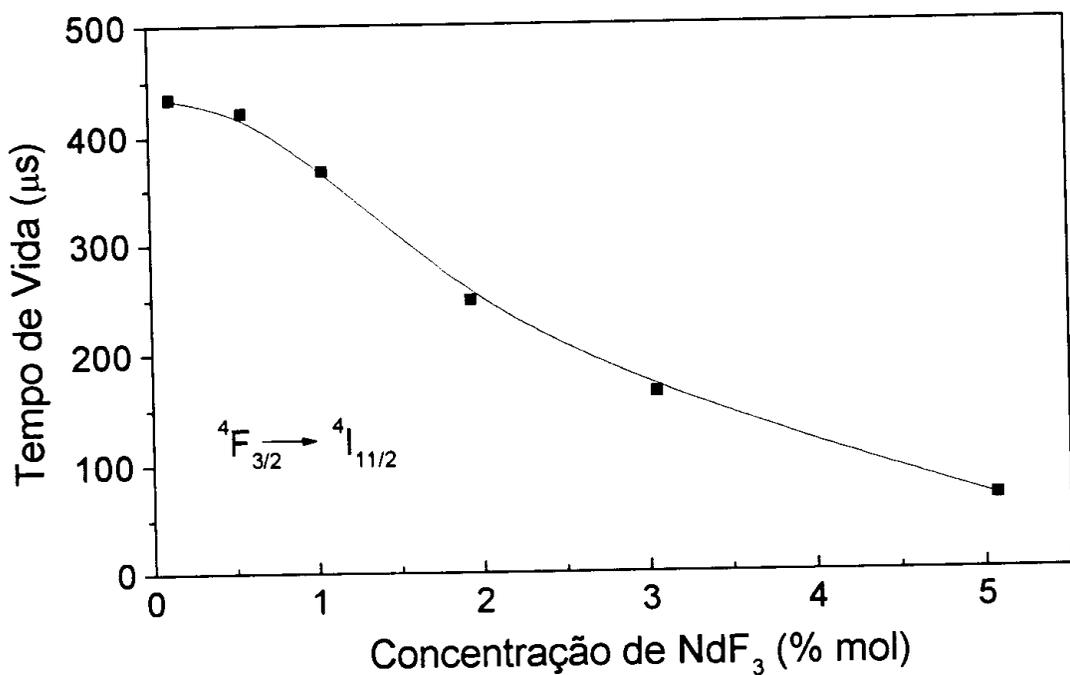


Fig. 4.4 - Dependência do tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ com a concentração de NdF_3 .

A concentração de *quenching*^[16], definida como a concentração para a qual o tempo de vida τ é a metade do tempo de vida intrínseco τ_0 , é de aproximadamente 2% de NdF_3 .

Na Fig. (4.5) são apresentadas as eficiências quânticas de emissão calculadas através do quociente entre o tempo de vida τ medido e aquele encontrado através da teoria de Judd-Ofelt τ_{rad} . Na ausência de transferência de energia, como se espera na amostra com 0,1% NdF₃, a eficiência quântica é $\eta=0,96$. Com o aumento da concentração a interação entre os íons dá origem a novos canais de depopulação do nível ${}^4F_{3/2}$ e a eficiência cai até $\approx 1,5$ para a amostra com 5% NdF₃.

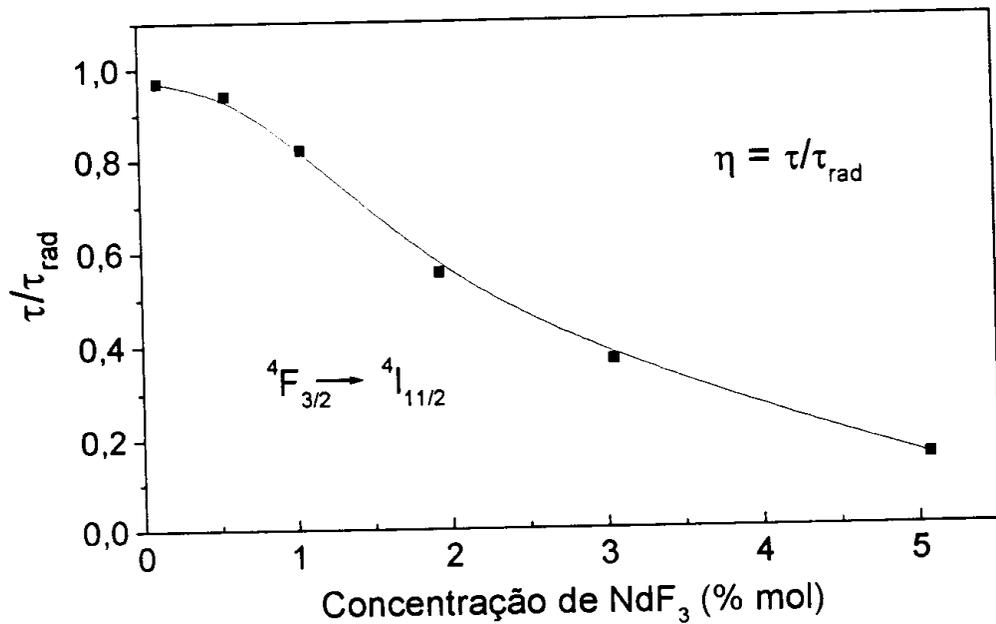


Fig. 4.5 - Eficiência quântica de emissão do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de NdF₃.

4.4.a.2 - Medida de Tempo de Vida em função da Temperatura

Os decaimentos da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ foram também medidos em função da temperatura no intervalo de $\cong 5$ a 500 K. As temperaturas no intervalo de $\cong 5$ a 300K foram alcançadas com um criostato de fluxo de hélio líquido e um controlador

de temperatura. As temperaturas de 400 e 500K foram atingidas utilizando uma resistência elétrica. Assim como na medida de tempo de vida a temperatura ambiente, o bombeio foi efetuado com laser de diodo em 808 nm ressonante com as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$. O resultado está representado na Fig. (4.6) para 4 concentrações diferentes. Como podemos ver, o tempo de vida é constante com a temperatura para baixas concentrações e uma forte dependência com a temperatura aparece com o aumento da concentração. O erro na medida destes tempos de vida é de aproximadamente 5%.

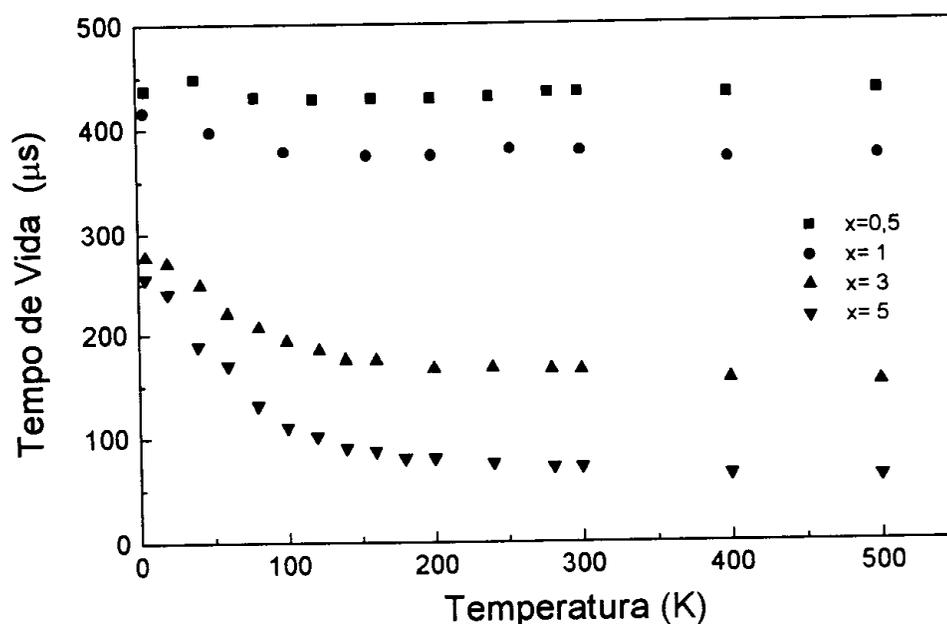


Fig. 4.6 - Dependência do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ com a temperatura e concentração de NdF_3 .

4.5.a - Estudo dos Processos de Transferência de Energia

Processos de transferência de energia estão sempre presentes em sistemas utilizados em importantes aplicações como meio ativo para lasers, amplificadores óticos, células solares etc. Portanto, para a otimização destes sistemas é de fundamental importância a compreensão de tais processos.

Podemos estudar os processos de transferência de energia entre os íons Nd^{3+} determinando os parâmetros $C_{\text{DA}(\text{Nd-Nd})}$ e C_{DD} cujo significado encontra-se esquematizado na Fig. (4.7). O parâmetro $C_{\text{DA}(\text{Nd-Nd})}$ caracteriza a relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ que constituem num significativo meio de perda de energia do Nd^{3+} . A posição do nível ${}^4\text{I}_{15/2}$ em $\approx 6000 \text{ cm}^{-1}$ faz com que a energia liberada na transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ seja próxima da energia necessária para promover outro íon Nd^{3+} vizinho no estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ para o estado ${}^4\text{I}_{15/2}$. Desta forma, devido à relaxação cruzada, os dois podem terminar no estado ${}^4\text{I}_{15/2}$. Quando isto acontece toda a energia é transferida para a rede em forma de fônons.

O parâmetro C_{DD} caracteriza a migração através dos níveis ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} que é um processo ressonante. Neste processo a energia da transição não radiativa ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ indicada na Fig. (4.7), promove outro íon Nd^{3+} no estado fundamental ao nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ e assim sucessivamente.

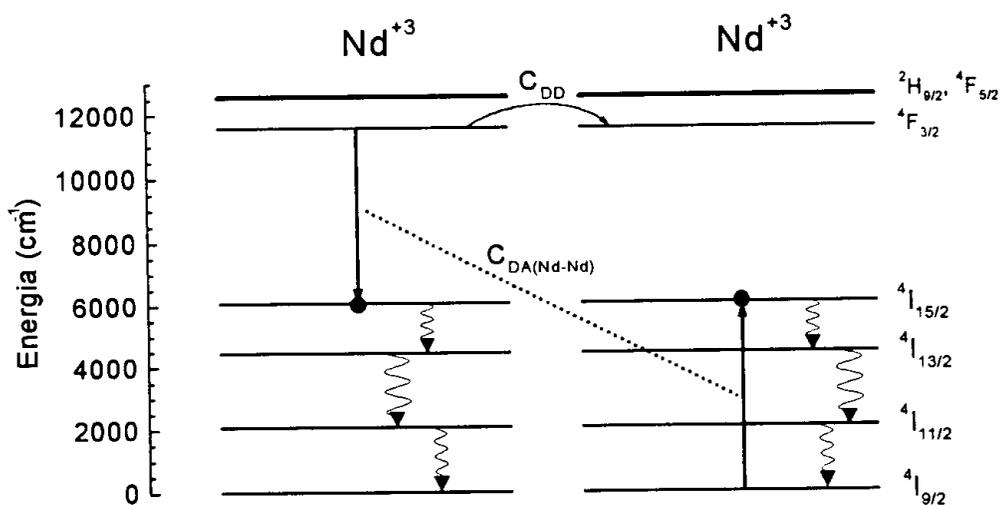


Fig. 4.7 - Processos de transferência de energia nos íons Nd^{3+} . A migração da excitação através do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ é caracterizada pelo parâmetro C_{DD} enquanto que a relaxação cruzada é medida pelo parâmetro C_{DA} .

Neste trabalho, os parâmetros $C_{\text{DA}(\text{Nd-Nd})}$ e C_{DD} são determinados através do modelo de Dexter, que faz uso da superposição dos espectros de emissão e absorção

e do modelo de Yokota e Tanimoto, que utiliza os decaimentos das intensidades da luminescência no tempo.

4.5.a.1- Modelo de Dexter

Nas amostras dopadas com Nd^{3+} o C_{DD} mede a probabilidade da excitação ser transferida do nível ${}^4F_{3/2}$ de um íon no estado excitado, para o nível ${}^4F_{3/2}$ de outro íon inicialmente no estado fundamental. Para calcular este parâmetro, podemos utilizar as expressões

$$C_{DD} = \beta_{9/2} \frac{3c^4 \hbar^4 Q_A}{4\pi m^4 \tau'_D} \int dE \frac{f'_D(E) f_A(E)}{E^4} \quad (4.2)$$

ou

$$C_{DD} = \beta_{9/2} \frac{3c^2 \hbar Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2} \int dE \frac{f'_D(E) f_A(E)}{E^2} \quad (4.3)$$

em que Q_A e Q_D são, respectivamente, as áreas integradas das seções de choque de absorção e de emissão do Nd^{3+} . c é a velocidade da luz, h a constante de Planck, n o índice de refração da amostra, τ'_D o tempo de vida radiativo do nível ${}^4F_{3/2}$, $\beta_{9/2}$ é a razão de ramificação da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e R é a distância entre um íon Nd^{3+} no estado excitado outro no estado fundamental. As funções $f'_D(E)$ e $f_A(E)$ são, respectivamente, os espectros normalizados de emissão e de absorção do Nd^{3+} , de forma que o produto $Q_D f'_D(E)$ resulta na sua seção de choque de emissão $\sigma_e(E)$ e $Q_A f_A(E)$ na seção de choque de absorção $\sigma_A(E)$.

A razão de ramificação $\beta_{9/2}$ referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ foi incluída nas expressões (4.2) e (4.3) porque o Nd^{3+} (doador) possui ainda outras três transições que não participam da transferência de excitação para outro íon Nd^{3+} vizinho. Estas transições são ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. No caso de um doador cujo nível metaestável só possui transição para o nível fundamental, como no modelo elaborado por Dexter, a razão de ramificação é sempre 1 e seu uso nas expressões acima não se faz necessário.

A seção de choque $\sigma_A(E)$ de (4.2) e (4.3) pode ser encontrada dividindo-se o espectro de absorção, dado em coeficiente de absorção α , pela concentração de aceitadores N_A expressa em número de íons por cm^3 . Esta seção de choque é mostrada na Fig. (4.8) para a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$.

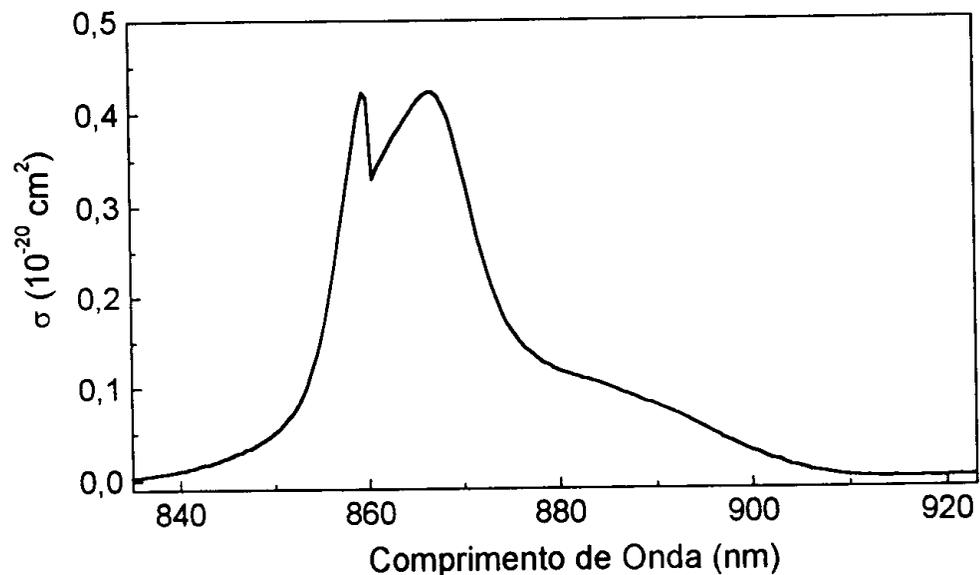


Fig. 4.8 - Seção de choque de absorção do Nd^{3+} correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

A seção de choque de emissão do doador $\sigma_e(E)$, a partir da qual conseguimos Q_D , não pode ser determinada diretamente do espectro de emissão. Ao

contrário dos espectrômetros, o aparato experimental de onde extraímos tais espectros, não são calibrados para fornecerem espectros em uma unidade que meça a probabilidade de emissão. Podemos, entretanto, determinar $\sigma_e(E)$ utilizando a expressão [44]:

$$\beta_{9/2} \frac{1}{\tau'_D} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu \quad (4.4)$$

em que n é o índice de refração da amostra, τ'_D é o tempo de vida radiativo do doador e $\beta_{9/2}$ é a razão de ramificação da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. $\beta_{9/2}$ garante que a taxa de transição radiativa vista no primeiro membro da equação (4.4) se refira à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

Na expressão (4.4), podemos multiplicar e dividir o segundo membro por uma constante γ , obtendo

$$\beta_{9/2} \frac{1}{\tau'_D} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_e(\nu) d\nu. \quad (4.5)$$

Considerando o produto $\gamma \sigma_e(\nu)$ como sendo o espectro de emissão obtido pelo aparato experimental, podemos conseguir de (4.5) o valor de γ . Dividindo o espectro de emissão pelo valor encontrado para γ , obtemos a seção de choque de emissão $\sigma_e(\nu)$.

A constante γ é um ajuste de intensidade do espectro, ela varia com a espessura da amostra, sua concentração, com a intensidade de bombeio, além de depender também da qualidade do sistema de aquisição. No presente caso, o valor obtido para γ foi $9,81 \times 10^{19}$. Dividindo o espectro de emissão por este valor, obtêm-se a seção de choque de emissão mostrada na Fig. (4.9).

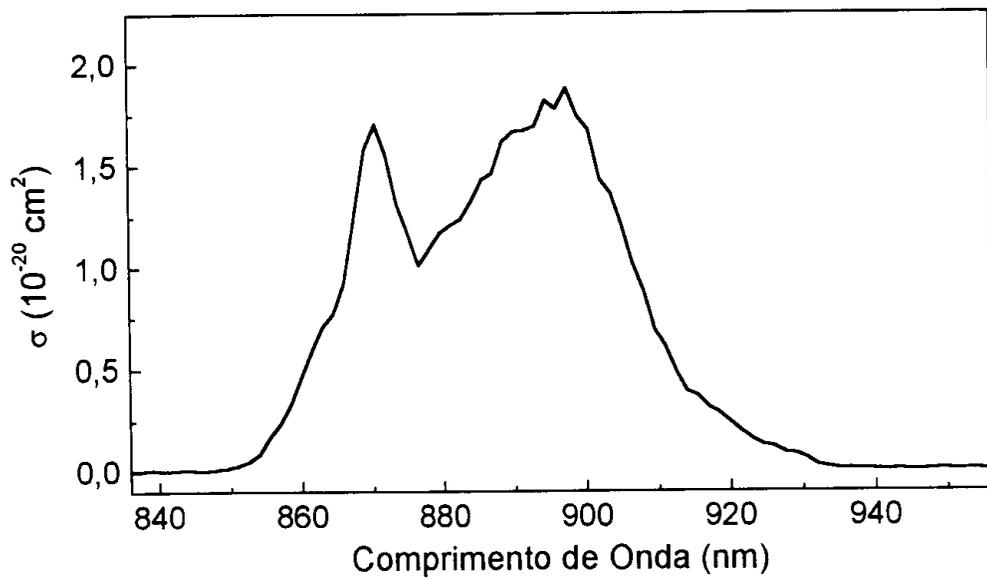


Fig. 4.9 - Seção de choque de emissão para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} .

A superposição dos espectros de emissão e absorção, que aparece no integrando das expressões (4.1) e (4.2), é mostrada na Fig. (4.10).

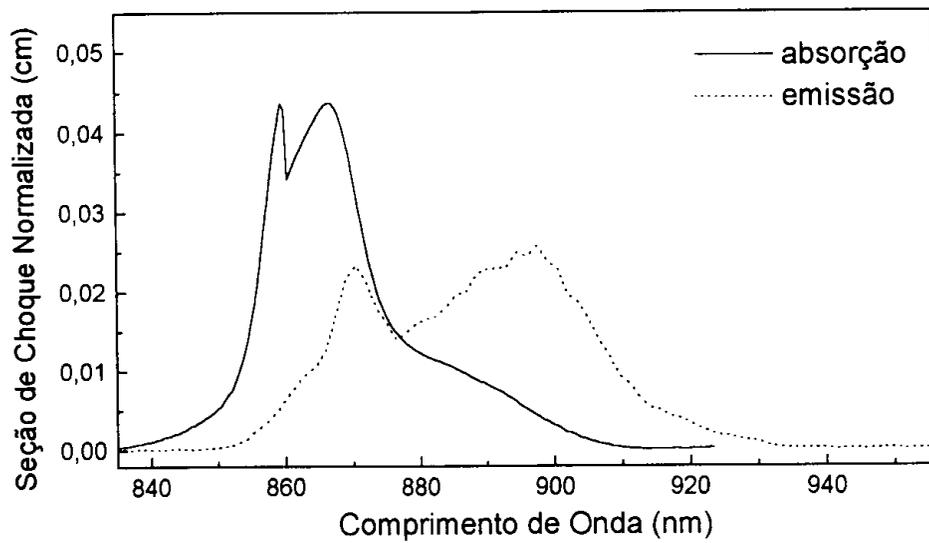


Fig. 4.10. Superposição dos espectros de absorção e emissão normalizadas do Nd^{3+} .

Como é indicado na expressão (4.2), para encontrar o valor do parâmetro C_{DD} fazemos uso da razão de ramificação $\beta_{9/2}$ determinada por Judd-Ofelt que é 0,395 (Tabela III). Entretanto, como é mostrado na tabela IV, os valores das razões de ramificação obtidas pela teoria de Judd-Ofelt para as três emissões observadas no Nd^{3+} , não correspondem àquelas determinadas a partir dos espectros de emissão. Por isso, na expressão (4.2), convém que utilizemos o valor experimental da razão de ramificação $\beta_{9/2}^{exp}$ para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, determinada a partir dos espectros de luminescência. Este valor é encontrado fazendo-se a razão da área da emissão em 890 nm pela soma das áreas das três emissões observadas no intervalo de 800 a 1600 nm. Assim procedendo, encontramos $\beta_{9/2}^{exp} = 0,16$ e utilizando este valor em (4.2) obtemos $C_{DD} = 7 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Tabela IV - Comparação das razões de ramificação das transições do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} obtidas do espectro de emissão e pela teoria de Judd-Ofelt

Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	β_j (Judd-Ofelt)	β_j^{exp} (Exp)	λ (nm)
${}^4I_{15/2}$	0,005	0	1580
${}^4I_{13/2}$	0,1	0,11	1330
${}^4I_{11/2}$	0,5	0,73	1055
${}^4I_{9/2}$	0,395	0,16	890

4.5.a.2 - Modelo de Yokota e Tanimoto

No modelo de Yokota e Tanimoto, determinamos os parâmetros C_{DA} e C_{DD} através da evolução temporal do sinal de luminescência da amostra. Um particularidade deste modelo é que todos os processos que contribuem para o decaimento estão presentes. Além disso o método de determinação dos parâmetros é

mais direto; consiste em se ajustar a expressão (2.67) ao dado experimental. Esta é escrita abaixo em termos da intensidade da luminescência:

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left\{ \frac{1 + 10,87x + 15,50x^2}{1 + 8,743x} \right\}^{3/4}\right], \quad (4.6)$$

com $x = 3,376 N_D^{4/3} C_{DD} C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$ em que N_D e N_A são a concentração de NdF_3 . O termo $I(0)$ é a intensidade máxima do decaimento. A exponencial $\exp(-t/\tau_0)$ em que τ_0 é o tempo de vida intrínseco, indica que este tipo de decaimento é independente dos processos de transferência de energia que acontecem na amostra. Na segunda exponencial de (4.6), o termo $(4/3)\pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2} t^{1/2}$ é responsável pela parte não exponencial do decaimento. Neste termo, N_A é a concentração de aceitadores dada em íons por cm^3 e o parâmetro C_{DA} mede a relaxação cruzada do Nd^{3+} . O comportamento não exponencial surge das diferenças das distâncias entre os pares de íons onde um deles está no estado excitado e outro no estado fundamental. Nos pares mais próximos, o processo de relaxação cruzada acontece em um tempo médio menor, enquanto que entre os pares mais distantes a relaxação cruzada demora um tempo médio maior para acontecer.

O termo entre chaves de (4.6) descreve o decaimento dos doadores devido à migração da energia através dos níveis ${}^4F_{3/2}$ dos íons Nd^{3+} , medido pelo parâmetro C_{DD} , na presença dos aceitadores N_A .

Na Fig. (4.11) são mostrados em escala semilogarítmica, os decaimentos da intensidade da luminescência referentes à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} . Estes decaimentos foram obtidos através da excitação com laser $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$. A emissão do

laser foi modulada e os pulsos obtidos tinham duração de $1\mu\text{s}$. Como podemos ver nesta figura, o decaimento é exponencial para baixas concentrações, mas a partir de 1% NdF_3 um significativo desvio deste comportamento pode ser observado no início do decaimento.

Ajustando (4.6) a todos os decaimentos da Fig. (4.11) e considerando os valores médios dos parâmetros C_{DA} e C_{DD} encontrados para as amostras com $x = 2, 3$ e 5 (V. apêndice), para as quais os ajustes ficaram melhores, conseguimos $C_{DA} = 2,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ e $C_{DD} = 7,3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Este último valor (C_{DD}) está em bom acordo com aquele obtido através do modelo de Dexter.

A expressão (4.6) foi ajustada com os programas *Microcal Origin* versão 4.1 e *Table Curve Windows* versão 1.11.

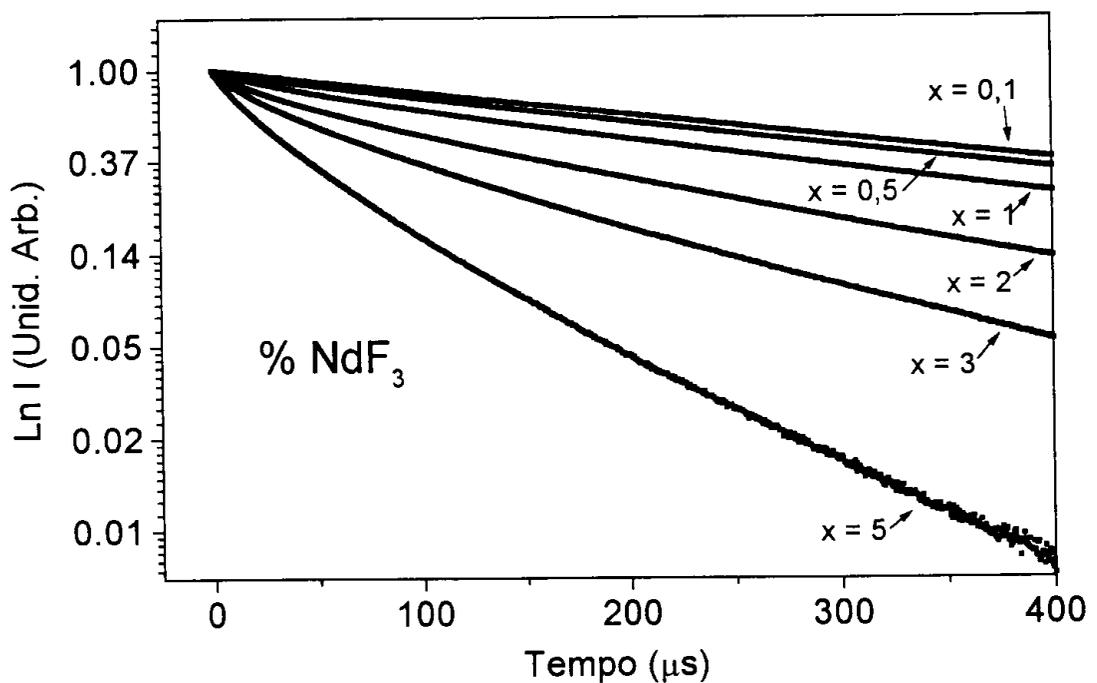


Fig. 4.11 - Evolução temporal da intensidade da luminescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} para diversas concentrações.

4.b - Amostras dopadas com Yb^{3+}

Nesta seção são apresentados os espectros de absorção e de luminescência do Yb^{3+} , bem como um estudo sobre o tempo de vida de seu nível excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$.

4.1.b - Absorção

A Fig. (4.12) abaixo mostra a seção de choque de absorção referente à transição de ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ de uma amostra com 2% YbF_3 . A medida de absorção através da qual podemos conseguir a seção de choque de absorção foi realizada com um espectrômetro Nicolet Magna IR 850.

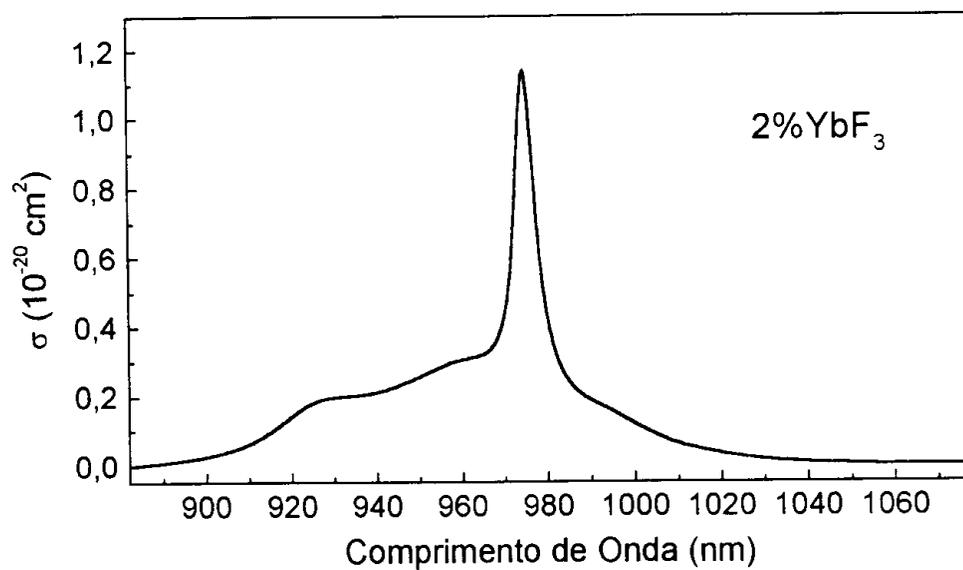


Fig. 4.12 - Seção de choque de absorção do Yb^{3+} referente à transição ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ de uma amostra com 2% YbF_3 .

4.2.b - Luminescência

Na Fig. (4.13) encontra-se um espectro de emissão de uma amostra com 1% NdF₃ e 0,5 % YbF₃. Esta medida foi feita da mesma forma que as demais medidas de luminescência, com a diferença que o laser utilizado foi um laser de diodo que emite em 980 nm ressonante com a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb³⁺. No entanto, junto com a emissão do Yb³⁺ visto neste espectro, encontra-se a emissão do laser, tornando o espectro mais intenso em 980 nm.

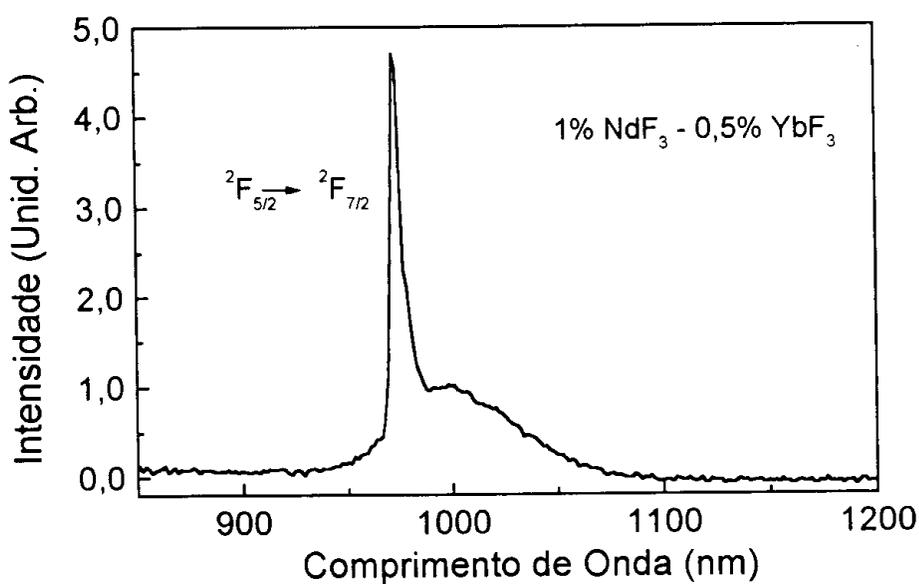


Fig. 4.13 - Espectro de emissão de uma amostra com 1% NdF₃ e 0,5% YbF₃ excitada em 980 nm.

4.3.b - Tempo de Vida

Tendo o Yb³⁺ somente a absorção referente à transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, é impossível calcular diretamente para este íon os 3 parâmetros de Ω_λ de Judd-Ofelt.

Podemos, porém, encontrar o tempo de vida radiativo do nível ${}^4F_{3/2}$ através da expressão (2.37) dada por

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{8\pi n^2 c}{\bar{\lambda}^4} \frac{g_i}{g_f} \int_0^{\infty} \sigma_a(\lambda) d\lambda \quad (2.37)$$

em que τ_{if} é o tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$, $\bar{\lambda}$ o comprimento de onda médio da banda de emissão, n o índice de refração, c a velocidade da luz, g_i a degenerescência do nível ${}^2F_{5/2}$ e g_f a degenerescência do estado fundamental ${}^2F_{7/2}$ e $\sigma_a(\lambda)$ é a seção de choque de absorção em função do comprimento de onda λ .

Considerando nesta expressão (2.37) $\bar{\lambda} = 969$ nm e $n = 1,57$ com $g_i=3$ e $g_f=4$ (Fig. 1.5) obtemos $\tau_{rad} = 1,3$ ms. Este valor é próximo do tempo de vida medido para uma amostra de concentração menor que 0,1% YbF_3 que é 1,35 ms. Isto demonstra a ineficiência dos processos de relaxação multifônons do nível ${}^2F_{5/2}$.

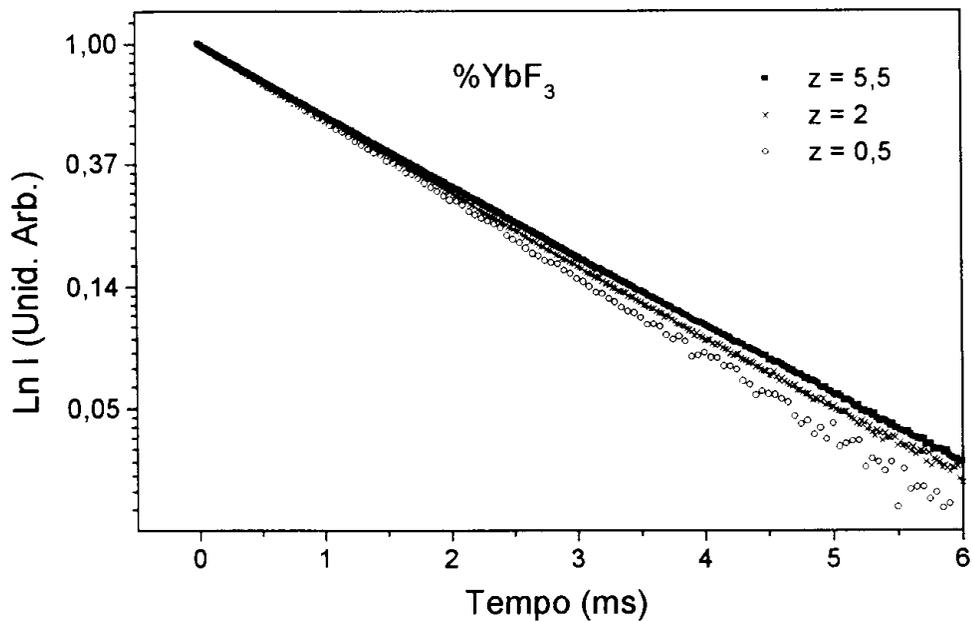


Fig. 4.14 - Decaimento temporal da intensidade da luminescência da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} para $z=0,5; 2$ e 5 a temperatura ambiente.

O tempo de vida do Yb^{3+} foi medido para todas as concentrações. Em todos os casos o decaimento da intensidade da luminescência é exponencial. A Fig. (4.14) mostra em escala semilogarítmica os decaimentos de 3 amostras com $z = 0,5; 2$ e 5 . Ao contrário do que foi observado nas amostras dopadas com Nd^{3+} , a inclinação da reta diminui com o aumento da concentração. Esta diminuição, entretanto, não deve ser atribuída ao aumento do tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$, trata-se apenas de reabsorções das emissões dos íons Yb^{3+} no estado excitado.

O aparente aumento no tempo de vida do Yb^{3+} pode ser melhor visualizado na fig. (4.15) de onde se pode notar uma alta de $\cong 25\%$ no tempo de vida na amostra com $5\% \text{YbF}_3$ em relação a de $0,1\% \text{YbF}_3$.

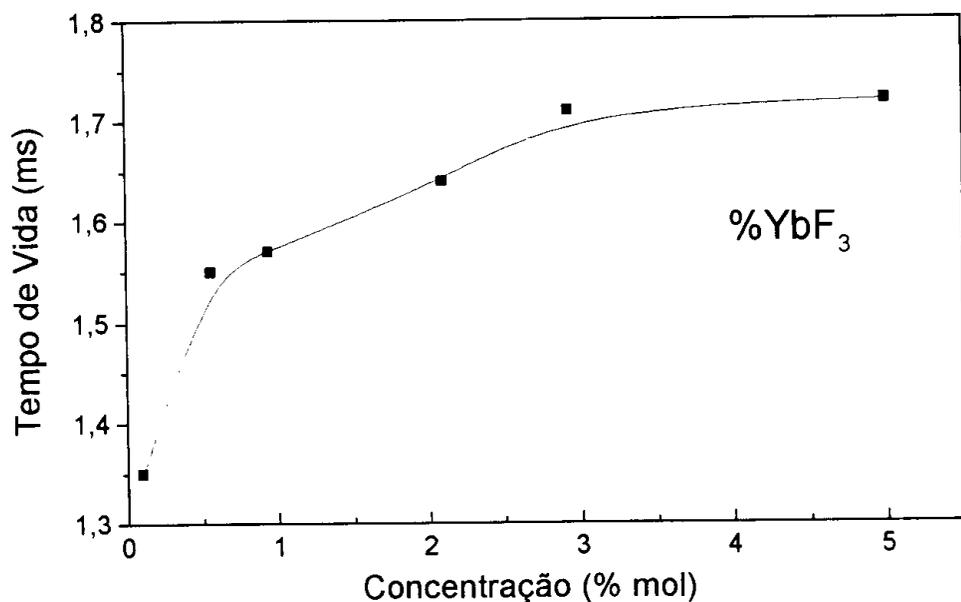


Fig. 4.15 - Dependência do tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ com a concentração de Yb^{3+} .

4.c - Amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}

Nas seções 4.a e 4.b foram mostrados resultados de medidas realizadas nas amostras dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} separadamente. Nesta seção, estas mesmas propriedades são estudadas em amostras codopadas com estes dois íons.

4.1.c - Absorção

A Fig. (4.16) mostra o coeficiente de absorção de uma amostra com 1% de NdF_3 e 1% de YbF_3 . Somente a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ em torno de 980 nm pertence ao Yb^{3+} , as demais são todas do Nd^{3+} . Por isso, somente algumas transições são indicadas. As medidas de absorção das amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram realizadas da mesma forma que as dopadas com Nd^{3+} . E também neste caso, o coeficiente de absorção de todas as transições das amostras codopadas variam linearmente com a concentração. Na Fig. (4.17) é mostrada a variação da área da absorção ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de YbF_3 .

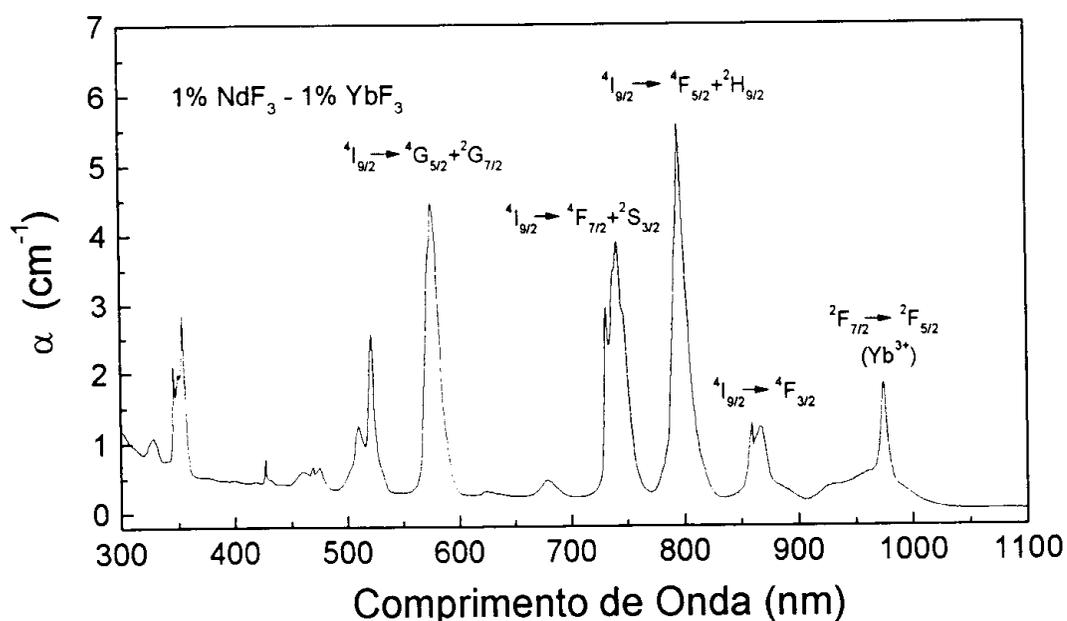


Fig. 4.16 - Espectro de absorção a temperatura ambiente de uma amostra de vidro fluoreto com 1% NdF_3 e 1% YbF_3 .

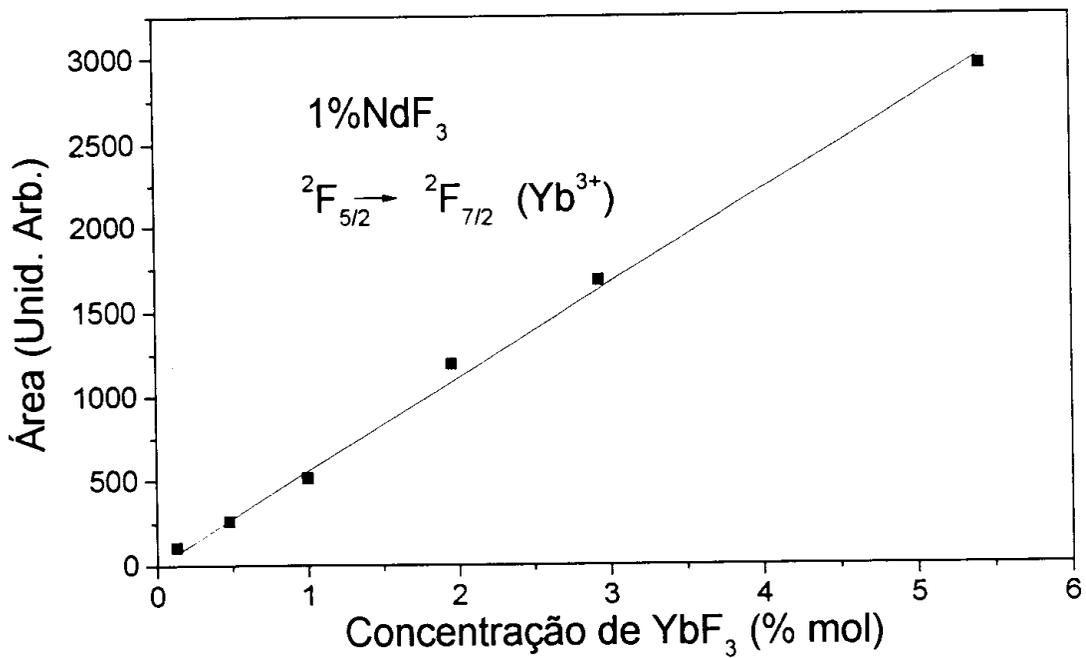


Fig. 4.17 - Variação da área da transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de YbF_3 .

Do espectro de absorção da Fig. (4.16) e da Ref. [42], construímos o diagrama de níveis de energia mostrado na Fig. (4.18). Nesta figura é indicada também a transferência de energia do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} para o ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} .

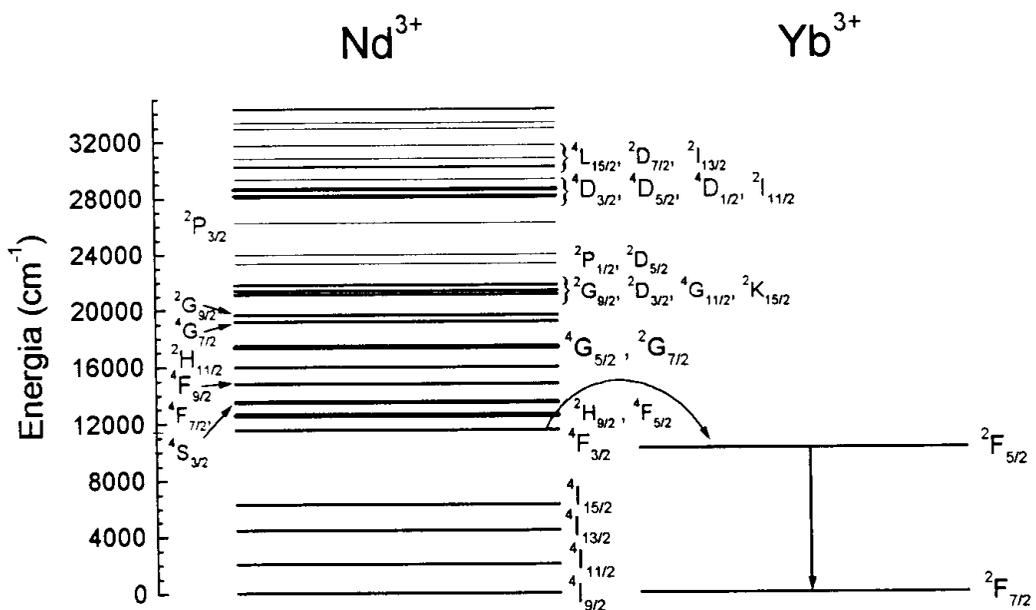


Fig. 4.18 - Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} e do Yb^{3+} no vidro fluorindogalato.

4.2.c - Luminescência

Um típico espectro de emissão de um vidro codopado com Yb^{3+} e Nd^{3+} a temperatura ambiente é mostrado na Fig. (4.19) para uma amostra de 1% NdF_3 e 0,5% YbF_3 . A excitação foi efetuada com laser de diodo em 808 nm ressonante com as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ do Nd^{3+} . A banda larga em torno de 980 nm é atribuída à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} , enquanto que a centralizada em 1060 nm pertence ao Nd^{3+} . A emissão do Yb^{3+} ocorre por causa da transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ indicada na Fig. (4.18). Como veremos na próxima seção, a transferência entre estes dois íons é muito eficiente no sentido $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

No destaque da Fig. (4.19) temos as áreas das referidas bandas em função da concentração de YbF_3 . Como podemos ver, a inclusão de Yb^{3+} faz com que a emissão do Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_1$) diminua rapidamente. O aumento da emissão referente a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ é uma prova da transferência da excitação do Nd^{3+} para o Yb^{3+} .

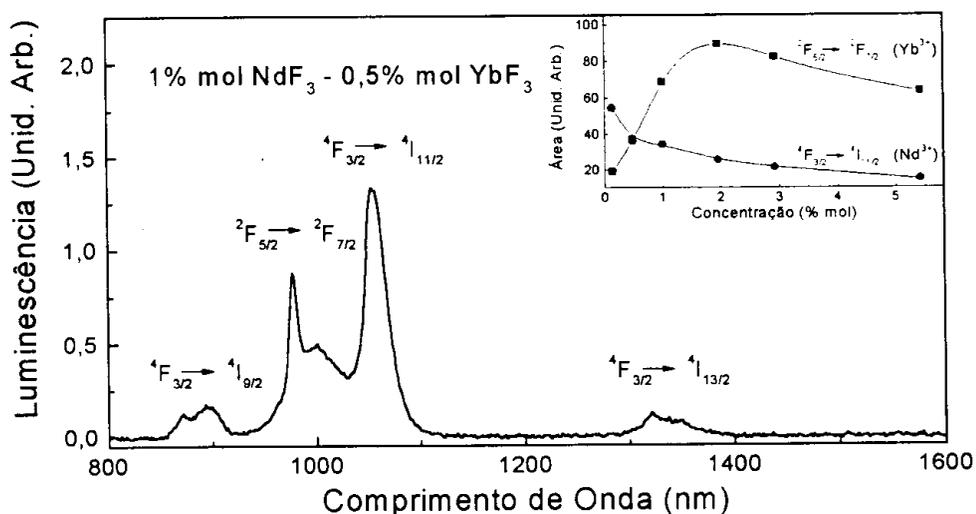


Fig. 4.19 - Espectro de emissão para a amostra com 1% NdF_3 e 0,5% YbF_3 no intervalo de 800 a 1600 nm. No destaque temos a variação da intensidade da luminescência da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Nd^{3+} e $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} .

4.3.c - Tempo de Vida

O tempo de vida τ do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} para as amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram medidos da mesma maneira que nas amostras dopadas com Nd^{3+} , exceto pela emissão monitorada que foi a de 890 nm referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} ao invés da emissão em 1060 nm. O significado deste tempo de vida também é o mesmo, ou seja, τ é o tempo para que a luminescência diminua a $1/e$ da intensidade máxima. Os valores obtidos são mostrados em função da concentração de YbF_3 na fig. (4.20). Como podemos ver nesta figura, mesmo para uma amostra de 0,1% YbF_3 o tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ é significativamente menor que o tempo de vida intrínseco (434 μs). O valor do tempo de vida para esta concentração é 340 μs enquanto o tempo de vida intrínseco é 434 μs . Para a amostra com 5,5% YbF_3 , o tempo de vida diminui para 80 μs .

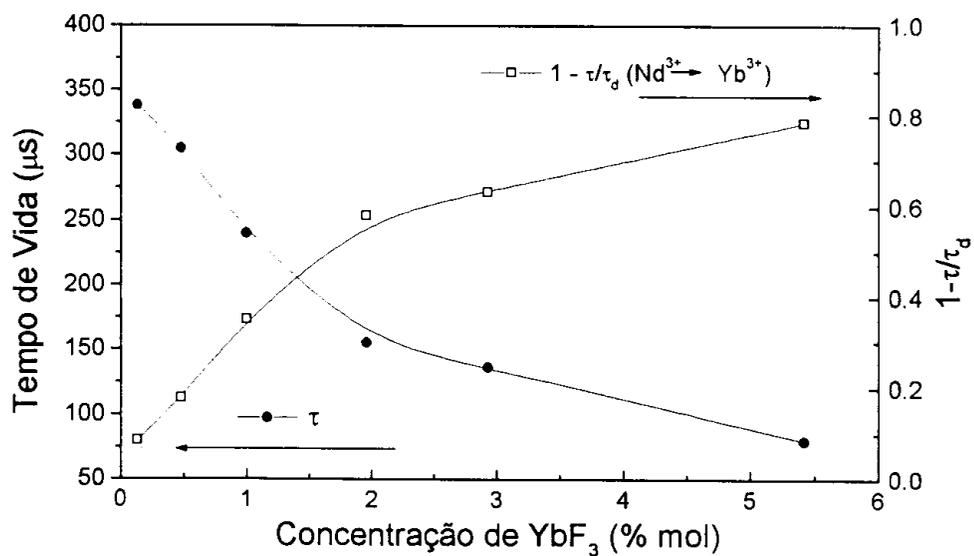


Fig. 4.20 - Dependência do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} com a concentração de YbF_3 e as respectivas eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Ainda na Fig. (4.20) são mostradas as eficiências de transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} em função da concentração de YbF_3 . Esta grandeza é dada pela expressão

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau}{\tau_d} \quad (4.3)$$

em que τ_d é o tempo de vida do doador (na amostra de 1% NdF_3). Os valores de η_T em função da concentração de YbF_3 são dados pelos quadrados vazios e se referem à ordenada da direita do gráfico. Tais valores vão desde $\approx 0,1$ para a amostra com 0,1% YbF_3 até $\approx 0,8$ para a amostra com 5,5% YbF_3 .

4.d - Estudo dos Processos de Transferência de Energia

4.1.d - Modelo de Dexter

Nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} o parâmetro C_{DD} é o mesmo que aquele determinado nas amostras dopadas com Nd^{3+} . O C_{DA} , neste caso, mede a transferência do Nd^{3+} para o Yb^{3+} e é determinado pelas expressões (4.7) e (4.8) do escritas abaixo.

$$C_{DA(\text{Nd}-\text{Yb})} = \beta_{9/2} \frac{3c^4 \hbar^4 Q_A}{4\pi m^4 \tau'_D} \int dE \frac{f'_D(E) f_A(E)}{E^4} \quad (4.7)$$

$$C_{DA(\text{Nd}-\text{Yb})} = \beta_{9/2} \frac{3c^2 \hbar Q_A Q_D}{4\pi^3 n^2} \int dE \frac{f'_D(E) f_A(E)}{E^2} \quad (4.8)$$

As funções $f'_D(E)$ e $f_A(E)$ são respectivamente os espectros de emissão do Nd^{3+} (doador) e o espectro de absorção do Yb^{3+} (aceitador). Ambos os espectros são normalizados à unidade, ou seja, $\int f'_D(E) dE = \int f_A(E) dE = 1$.

A superposição de $f'_D(E)$ e $f_A(E)$ que aparecem nos integrando de (4.7) e (4.8) é mostrada na Fig. (4.21) abaixo.

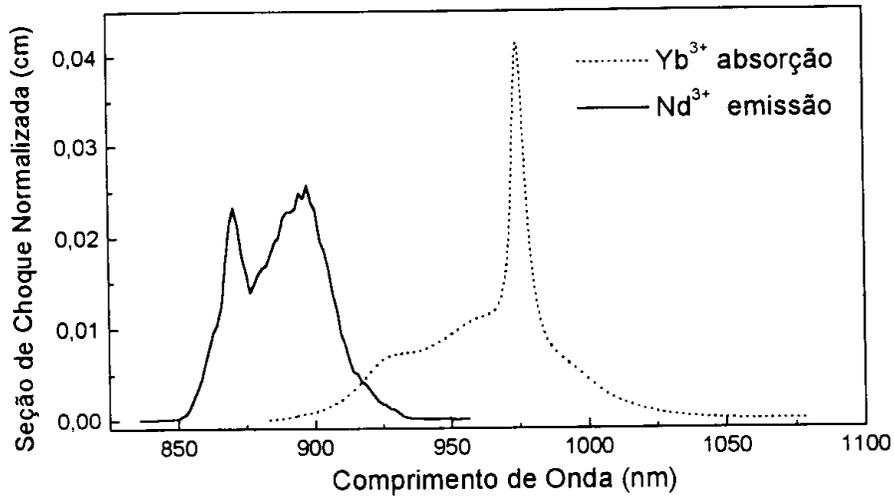


Fig. 4.21 - Superposição das seções de choque de emissão do Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) e de absorção do Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$).

Efetuada os cálculos de (4.7) ou (4.8) com $\beta_{9/2}^{\text{exp}} = 0,16$ obtemos $C_{\text{DA}(\text{Nd-Yb})} = 1,1 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

É importante notar que os processos de transferência de energia existentes nas amostras dopadas com Nd^{3+} são os mesmos nas amostras codopadas com Yb^{3+} e Nd^{3+} . A presença do Yb^{3+} na rede apenas dá origem a um canal a mais de depopulação do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} . Este canal é representado pela constante $C_{\text{DA}(\text{Nd-Yb})}$ e é apenas somado a outros processos como o C_{DD} que representa a migração entre os íons Nd^{3+} e o $C_{\text{DA}(\text{Nd-Nd})}$ que caracteriza a relaxação cruzada destes íons. Estes processos bem como os parâmetros que os caracterizam encontram-se esquematizados na Fig. (4.22).

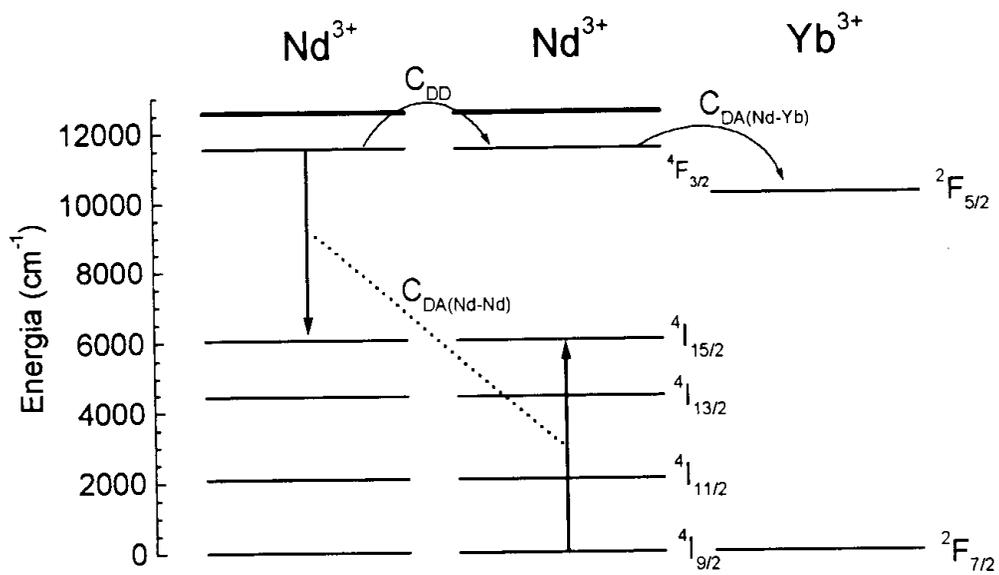


Fig. 4.22 - Processos de transferência de energia em um sistema codopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} .

4.2.d - Modelo de Yokota e Tanimoto

As curvas de decaimento para as amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} são mostradas em uma escala semilogarítmica na Fig. (4.23) para as 6 amostras utilizadas neste trabalho. O comportamento não-exponencial visto em tempos pequenos do decaimento, é mais evidente para as amostras com maior concentração de YbF_3 e todas as curvas tendem a se tornar exponenciais em tempos longos.

Da mesma forma que nas amostras dopadas com Nd^{3+} , ajustamos a expressão (4.6) rescrita abaixo, aos decaimentos da Fig. (4.23) para encontrar os parâmetros C_{DA} e C_{DD} .

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left\{\frac{1 + 10,87x + 15,50x^2}{1 + 8,743x}\right\}^{3/4}\right] \quad (4.6)$$

Nesta expressão, $x = 3,376 N_D C_{DD} C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$ e N_A é a concentração de íons Yb^{3+} . N_D é a concentração de íons Nd^{3+} . Efetuando os ajustes e considerando a média dos

valores obtidos para as amostras com $y = 2, 3$ e $5,5$ (V. apêndice) para as quais os ajustes ficaram melhores, obtemos $C_{DA} = 5,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ e $C_{DD} = 8,0 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Como vimos na Fig. (4.22), também estão presentes nas amostras codopadas com Yb^{3+} e Nd^{3+} , as relaxações cruzadas do Nd^{3+} . Por isso o $C_{DA} = 5,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ inclui os processos de transferência do $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$. Para obter o $C_{DA(\text{Nd-Yb})}$ basta subtrair o valor de $C_{DA(\text{Nd-Nd})} = 2,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. O resultado é $C_{DA(\text{Nd-Yb})} = 3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Na Fig. (4.23) é mostrado um ajuste típico para o decaimento da amostra com $y = 5,5$. Os ajustes foram feitos nos programas de computador *Microcal Origin* versão 4.1 e *Table Curve Windows* versão 1.11.

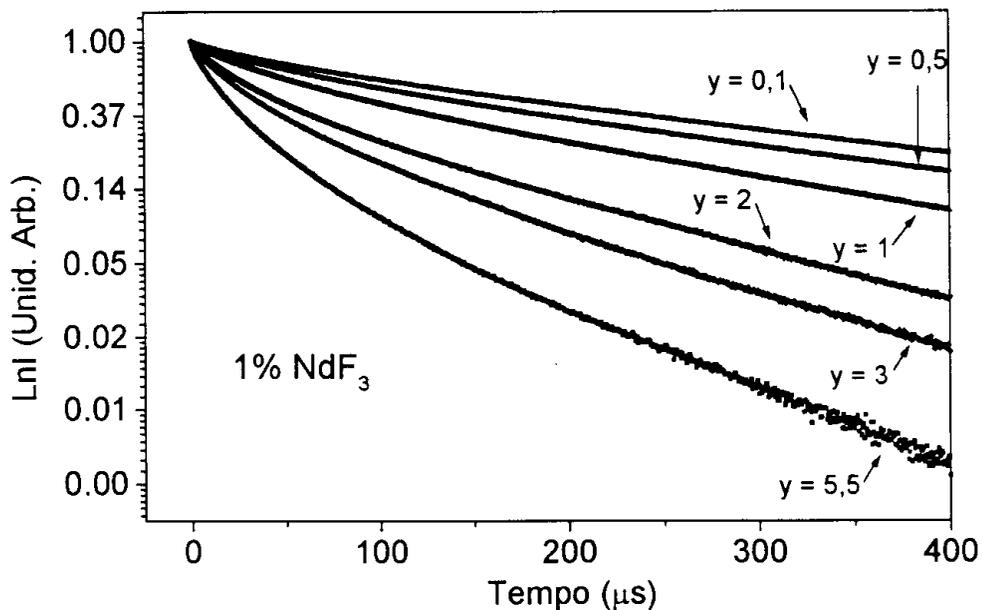


Fig. 4.23 - Decaimento temporal da intensidade da luminescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} para amostras com 1% NdF_3 e diferentes concentrações de YbF_3 .

O resumo dos valores dos C_{DA} 's e C_{DD} encontrados nas duas diferentes coleções de amostras e através dois métodos encontra-se na tabela abaixo.

Tabela V - Comparação entre os parâmetros de transferência de energia entre ions Nd^{3+} e entre Nd^{3+} e Yb^{3+} determinados pela teoria de Dexter pelo modelo de Yokota e Tanimoto.

Parâmetros	Dexter ($10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$)	Yokota ($10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$)
$C_{DA(\text{Nd-Nd})}$	---	2,5
C_{DD}	7	7,2
$C_{DA(\text{Nd-Yb})}$	1,1	3
$C_{DD(\text{Nd-Yb})}$	7	8,0

4.e - Conversão Ascendente de Energia

A conversão ascendente de energia é um processo através do qual um sistema absorve energia radiativa incidente e a emite em um comprimento de onda menor. Desta forma, podemos obter emissão no visível mediante bombeio no infravermelho. O processo de conversão ascendente pode acontecer devido a absorção do estado excitado *ESA* (*Excited State Absorption*) ou através de transferência de energia *ET* (*Energy Transfer*). Estes dois mecanismos *ESA* e *ET* encontram-se esquematizados nas Figs. (4.24) e (4.25), respectivamente.

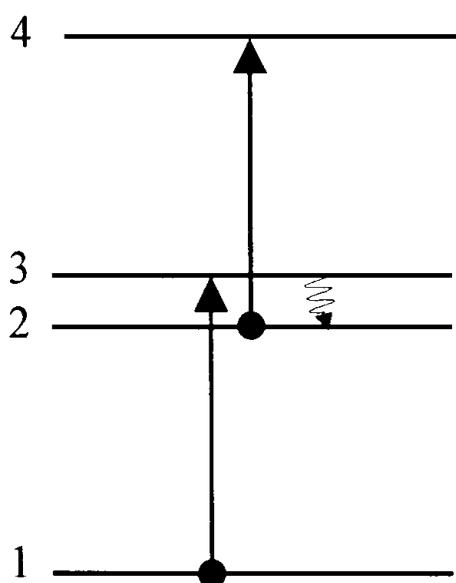


Fig. 4.24 - Mecanismo de absorção do estado excitado ESA (*Excited State Absorption*).

A absorção do estado excitado (*ESA*) consiste na absorção de 2 ou mais fótons por um mesmo íon. Trata-se de um processo que existe somente enquanto há excitação. Na Fig. (4.24), através da *ESA*, o íon no estado fundamental 1 é promovido ao estado 3 pela absorção de um fóton. Depois de uma rápida relaxação, o elétron popula o nível metaestável 2. Em seguida, mediante absorção de mais um fóton, o íon pode ser promovido ao estado 4 de onde pode emitir em um comprimento de onda menor do que emitiria do estado 2.

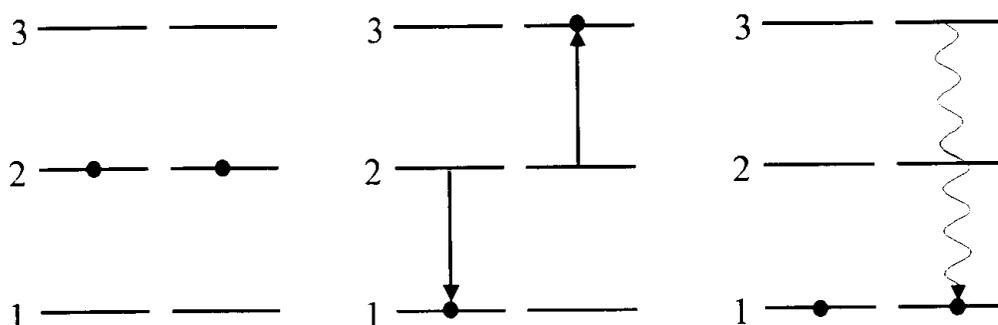


Fig. 4.25 - Mecanismo de transferência de energia ET (Energy Transfer).

Conversão ascendente por transferência de energia *ET* é uma generalização da transferência de energia de Dexter para o caso em que o aceitador está em um estado metaestável ao invés do estado fundamental. Após a interação, o íon ativador é promovido a um estado de energia maior que a energia incidente. Este processo é explicado na Fig. (4.25) acima. Inicialmente, dois íons se encontram no estado excitado 2. Através da energia fornecida pela relaxação não radiativa de um deles, o outro é promovido ao estado 3 de onde pode emitir radiação em um comprimento de onda menor do que emitiria se estivessem no estado 2.

Ambos os processos *ESA* e *ET* ocorrem através da absorção de dois fótons (no intervalo de emissão de conversão ascendente observado neste trabalho). Isto faz com que, a dependência da intensidade da emissão de conversão ascendente quando o mecanismo é *ESA* ou *ET*, varia quadraticamente com a intensidade do bombeio. Portanto, para saber se estes processos estão ocorrendo no sistema, são necessárias ainda outras medidas. Uma delas consiste em verificar a dependência da intensidade da emissão de conversão ascendente com a concentração; se o mecanismo for *ESA* a intensidade varia linearmente ^[38], enquanto se o processo for devido a *ET*, a variação é quadrática (pela interação dipolar).

O interesse em sistemas capazes de exibir emissões de conversão ascendente vem do fato de ser possível construir lasers que emitam no visível mas que sejam bombeados com laser de diodo no infravermelho. No caso particular do Nd^{3+} , a forte banda de absorção em torno de 580 nm permite que sistemas dopados com este íon possam ser utilizados na construção de lasers bombeados com laser de corante e que emitam no ultravioleta ^[16]. A banda de absorção em torno de 800 nm também é uma das mais fortes de modo que o bombeio pode ser efetuado com laser de diodo.

Nas seções abaixo são apresentados os resultados das medidas de conversão ascendente realizadas nas amostras com Nd^{3+} e nas amostras com Nd^{3+} e Yb^{3+} .

4.1.e- Amostras dopadas com Nd^{3+}

A Fig. (4.26) mostra um espectro de conversão ascendente de uma amostra com 1% NdF_3 no intervalo de 450 a 700 nm a temperatura ambiente. As emissões neste espectro podem ser acompanhadas no diagrama de níveis de energia da Fig. (4.27).

A excitação das amostras foi efetuada em 808 nm com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ cw ressonante com as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ do Nd^{3+} . Todos os espectros das diferentes concentrações de Nd^{3+} são semelhantes entre si, exceto no que diz respeito à intensidade que é função da concentração de NdF_3 .

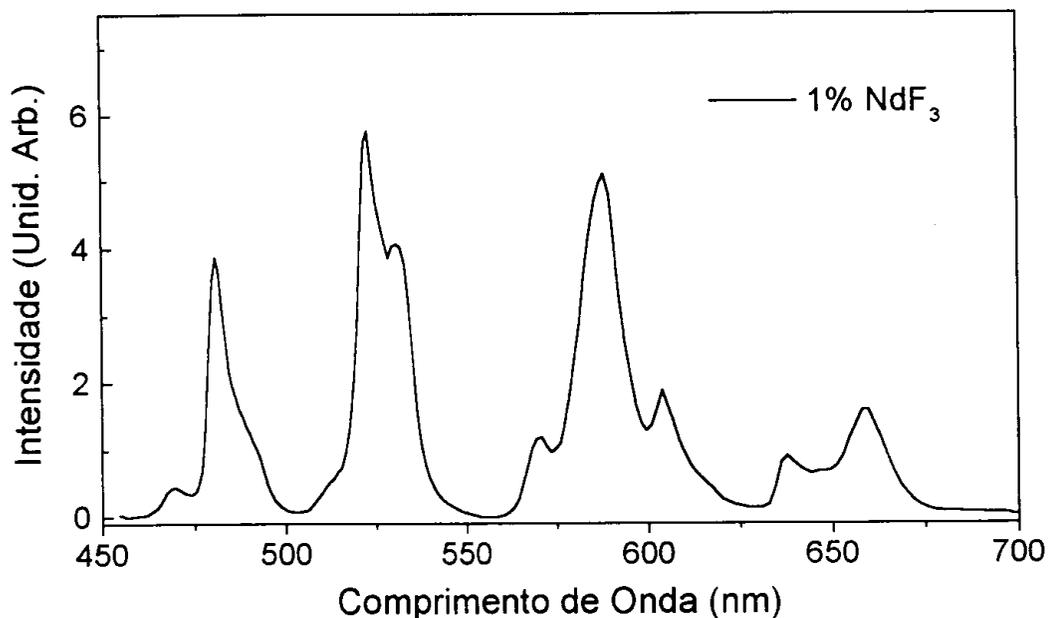


Fig. 4.26 - Espectro de conversão ascendente de energia a temperatura ambiente de uma amostra com 1% NdF_3 bombeado em 808 nm ressonante com as transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$.

A conversão ascendente de energia consiste em um meio de perda do Nd^{3+} quando o interesse está nas emissões no infravermelho. Entretanto, os diversos comprimentos de ondas emitidos neste processo, permitem a construção de lasers que no azul, amarelo, verde e vermelho como pode ser visto na Fig. (4.26). O Nd^{3+} emite também no ultravioleta mas estas emissões não são estudadas neste trabalho.

No diagrama de níveis de energia abaixo são mostradas, além das emissões, os mecanismos de conversão ascendente *ESA* e *ET* no Nd^{3+} . Na absorção do estado excitado *ESA*, íons no estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ são promovidos ao estado $^4\text{F}_{3/2}$ pela

absorção de um fóton. Em seguida, mediante absorção de mais um fóton estes íons são promovidos ao $^2D_{5/2}$. A absorção de 3 fótons causaria a excitação do nível $^4D_{3/2}$ cujas emissões se dão principalmente no ultravioleta ^[53]. Porém nenhuma destas emissões são mostradas no espectro da Fig. (4.27).

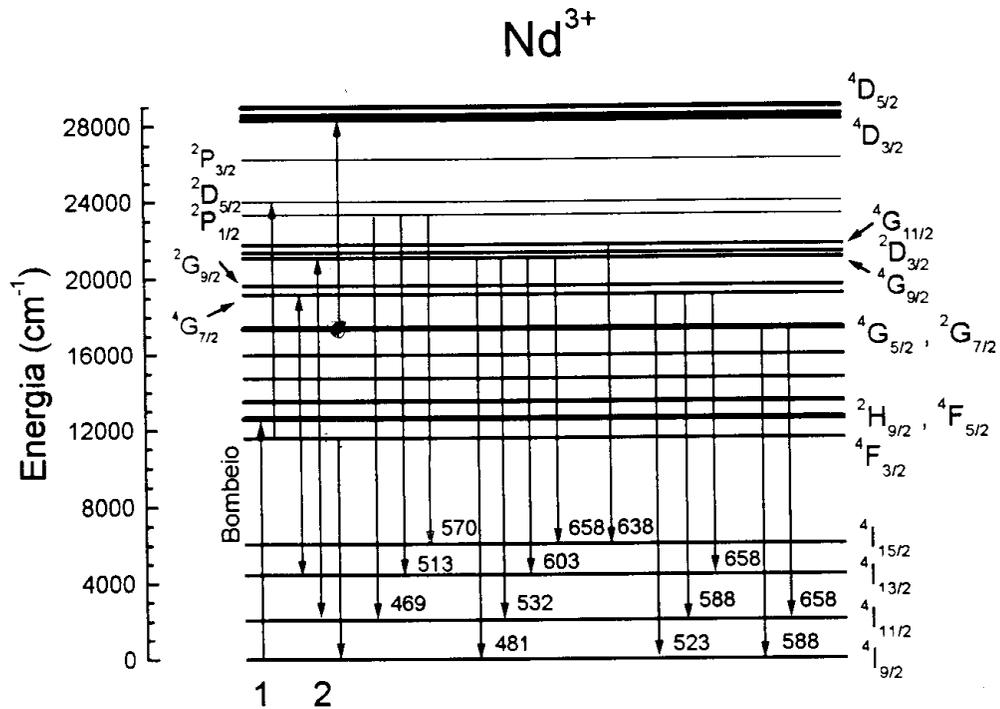


Fig. 4.27 - Diagrama de níveis de energia do Nd³⁺ mostrando as emissões de conversão ascendente de energia do Nd³⁺ bem como os mecanismos de ESA e ET. Os números 1 e 2 representam o bombeio e as relaxações cruzadas que serão mencionados no capítulo 5.

As três relaxações mostradas na Fig. (4.27) são alguns dos possíveis mecanismos de conversão ascendente via transferência de energia *ET* comumente atribuídos na literatura para o Nd³⁺. Outras transições que geram transferência de energia, embora não apareçam na Fig. (4.27), não são descartadas devido ao grande número de níveis envolvidos.

As intensidades em função da concentração de NdF_3 para as emissões em 481 e 603 nm do Nd^{3+} encontram-se na Fig. (4.28). Todas as outras emissões exibiram um comportamento similar.

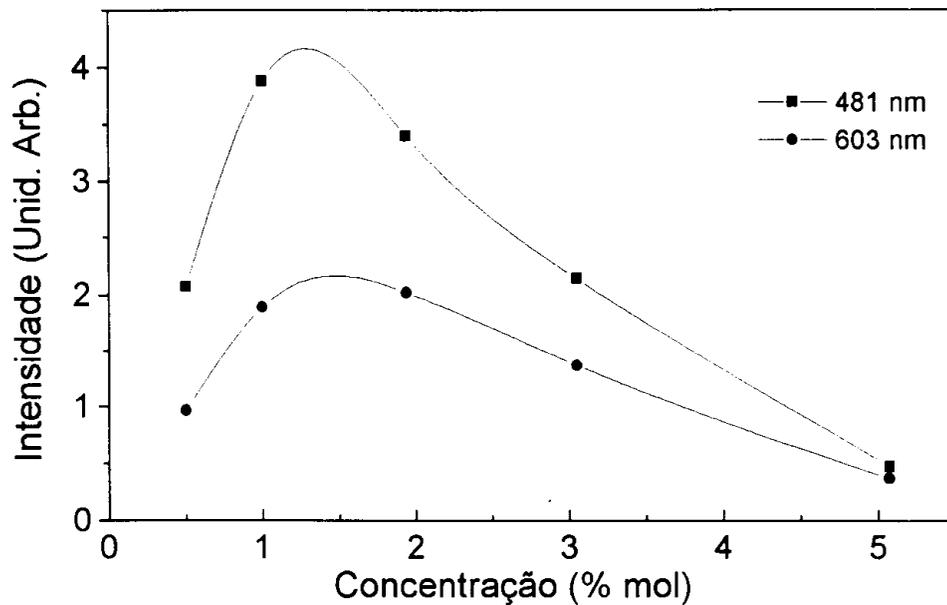


Fig. 4.28 - Intensidade das emissões de conversão ascendente 481 e 603 nm em função da concentração de NdF_3 .

Como podemos ver na Fig. (4.28) a intensidade das emissões apresentam uma queda a partir de 1% NdF_3 . Esta diminuição é atribuída principalmente às relaxações cruzadas ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ que se tornam importantes com a aumento da concentração. A migração da energia através do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e reabsorção das emissões de conversão ascendente também contribuem para a depopulação do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$.

4.2.e - Amostras Codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}

Nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram realizadas medidas de conversão ascendente com dois bombeios diferentes: um em 808 nm ressonante com

as transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ do Nd^{3+} efetuado com laser de $Al_2O_3:Ti^{3+}$ cw e outro em 980 nm com laser de diodo ressonante com a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} . Em ambos os bombeios a presença do Yb^{3+} nas amostras com Nd^{3+} contribui para o aumento das intensidades de conversão ascendente.

4.2.e.1 - Bombeio em 808 nm

A Fig. (4.29) mostra uma comparação entre o espectro de conversão ascendente de uma amostra codopada com 1% NdF_3 e 2% YbF_3 com o de outra amostra com 1% NdF_3 . Nos dois casos o bombeio foi em 808 nm. Como podemos ver as emissões mais intensificadas são as localizadas em 481 e 603 nm.

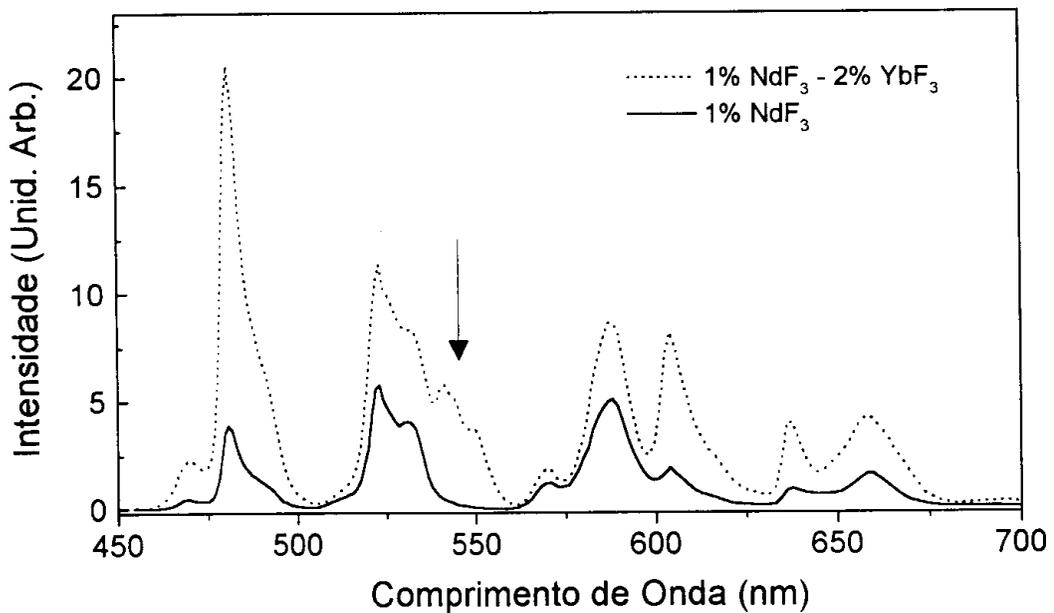


Fig. 4.29 - Espectro de conversão ascendente de energia a temperatura ambiente de uma amostra com 1% NdF_3 e outra com 1% NdF_3 e 2% YbF_3 . A flecha mostra uma emissão do Er^{3+} presentes como impurezas no óxido de Yb^{3+} utilizado na dopagem do vidro.

A emissão em ≈ 545 nm deve-se a Er^{3+} presentes como impureza no óxido de Yb^{3+} utilizado na dopagem do vidro; nas amostras de Nd^{3+} nas quais estes óxidos não foram usados, estas impurezas não estão presentes e não percebemos nenhum vestígio de Er^{3+} .

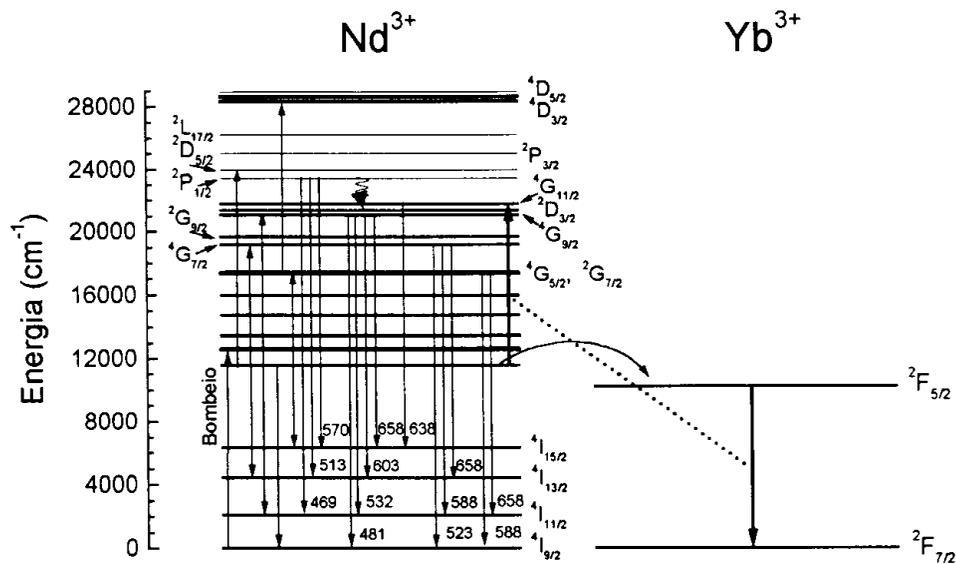


Fig. 4.30 - Diagrama de níveis de energia das amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} mostrando as emissões, bombeio e relaxações cruzadas e a influência do Yb^{3+} na conversão ascendente.

O aumento das emissões de conversão ascendente observado nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} em relação às amostras dopadas com Nd^{3+} , deve-se a transferência de energia do Yb^{3+} para o Nd^{3+} . A população do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , é mantida pela transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} que, como foi visto neste mesmo capítulo, é eficiente. Como podemos ver na Fig. (4.30) através da energia da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} , o íon Nd^{3+} é promovido, a partir do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$, ao nível ${}^4\text{G}_{11/2}$ populando em seguida o nível ${}^4\text{G}_{9/2}$ pela relaxação mulifônon. A transferência de energia do Yb^{3+} para um íon Nd^{3+} em um estado excitado acima do

${}^4F_{3/2}$ não é descartada embora seja menos provável devido a população nestes outros níveis ser menor do que a do ${}^4F_{3/2}$.

4.2.e.2 - Bombeio em 980 nm

Quando o bombeio é efetuado em 980 nm no Yb^{3+} ao invés de 808 nm no Nd^{3+} obtêm-se um espectro de conversão ascendente similar ao da amostra codopada mostrado na Fig. (4.26). Este espectro é mostrado na Fig. (4.31) e nele também podemos perceber as emissões do Er^{3+} . A população do ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} , necessária para que ocorra a conversão ascendente, vem da transferência de um íon Yb^{3+} vizinho para o Nd^{3+} . Nesta transferência um íon Nd^{3+} no estado fundamental é promovido ao nível ${}^4F_{3/2}$ através da energia transição ${}^5F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transferida pelo Yb^{3+} e da energia capturada da rede. A energia capturada da rede equivale em média à absorção de 2 fônons ($\approx 1000\text{cm}^{-1}$). Em seguida, pela transferência de energia não radiativa de outro íon Yb^{3+} , o íon Nd^{3+} pode ser excitado ao nível 4G_s , aumentando as emissões de conversão ascendente. Este processo se encontra na Fig. (32).

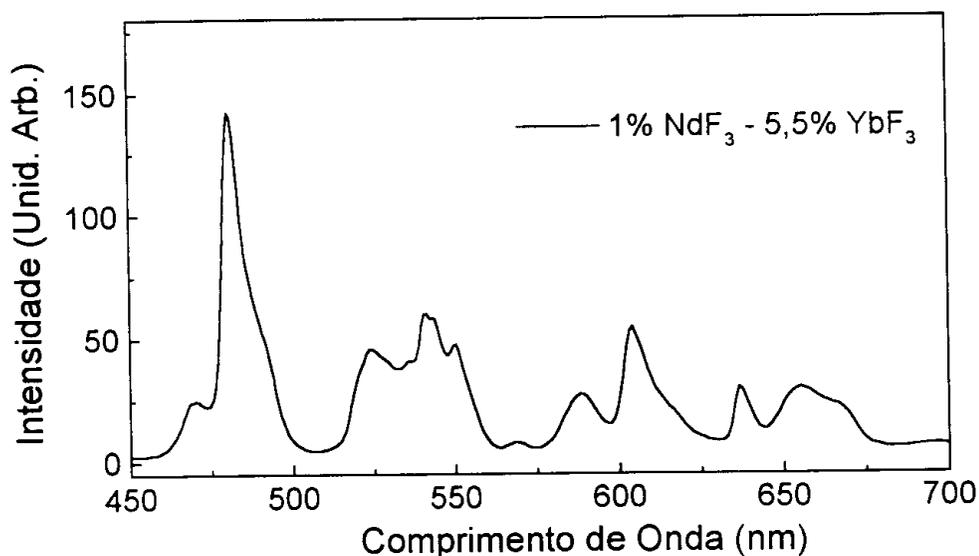


Fig. 4.31 – Espectro de conversão ascendente de uma amostra com 1% mol NdF_3 e 5,5 % mol YbF_3 bombeada em 980 nm com laser de diodo.

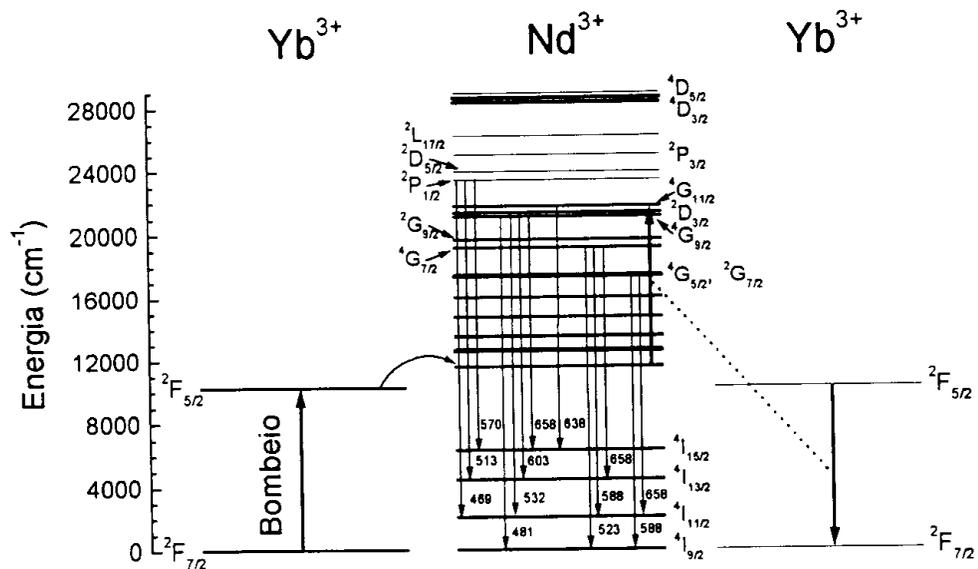


Fig. 4.32 - Diagrama de níveis de energia mostrando o mecanismo de conversão ascendente em uma amostra codopada quando o bombeio é efetuado em 980 nm.

Na Fig. (4.33) temos as intensidades das emissões de conversão ascendente em função da concentração de YbF_3 . Todas as emissões apresentam um comportamento similar: o *quenching* da luminescência aparece a partir de 1% YbF_3 e para concentrações acima de 2% YbF_3 sua intensidade diminui. Esta diminuição entretanto não é tão rápida como nas amostras dopadas com Nd^{3+} . Isto se deve ao longo tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} que repopula os níveis do Nd^{3+} responsáveis pelas emissões de conversão ascendente.

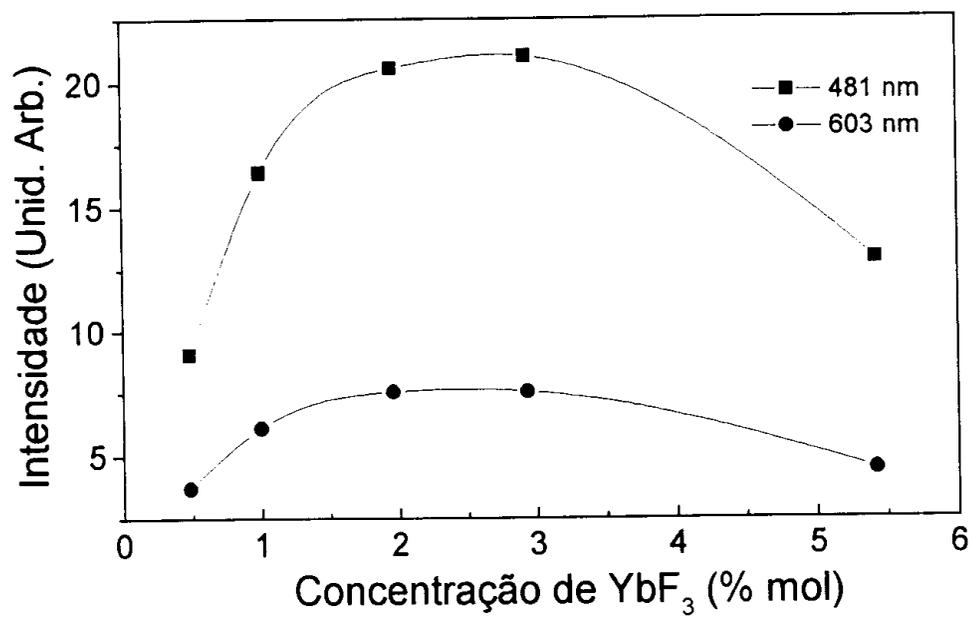


Fig. 4.33 - Intensidade das emissões de conversão ascendente em função da concentração de YbF₃.

Capítulo 5 - Discussão

5.0 - Introdução

Neste capítulo são discutidos os resultados das medidas de absorção, Judd-Ofelt, luminescência, tempo de vida, transferência de energia e conversão ascendente mostradas no capítulo 4.

5.1 - Amostras Dopadas com Nd³⁺

5.1.1 - Absorção

Os espectros de absorção foram obtidos para todas as amostras dopadas com Nd³⁺. Em nenhum deles foi observada a presença de linhas estranhas que possam indicar a formação de aglomerados na amostras.

A absorção da banda localizada em 800 nm referente às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ é a mais intensa do Nd³⁺ no intervalo de 300 a 1100 nm. Seu coeficiente de absorção é linear em função da concentração de NdF₃, assim como todas as outras bandas de absorção do Nd³⁺ espectro no mesmo intervalo.

5.1.2 - Judd-Ofelt

No cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, os valores das forças de oscilador experimental F_{exp} e das forças de oscilador calculada F_{cal} são mostrados na tabela II (V. pag. 56). A diferença entre elas, que é estimada pela expressão (4.1), é de 3%.

Para o Nd^{3+} , os parâmetros de intensidade pares Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 são aplicáveis. Existem casos como o do Pr^{3+} , por exemplo, nos quais outras aproximações devem ser feitas e outros parâmetros de intensidade são considerados ^[16].

De posse dos parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , encontramos que o tempo de vida radiativo τ_{rad} é $448\mu s$ e o tempo de vida intrínseco τ_0 é $434\mu s$. O tempo de vida intrínseco é o tempo de vida medido para uma amostra com baixa concentração. Sendo $\tau_{rad} \approx \tau_0$, podemos concluir que os processos de relaxação multifônon a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ são ineficientes no vidro fluorindogalato.

Para avaliar estes processos, seja W_{MF} a taxa de decaimento multifônon a partir do nível ${}^4F_{3/2}$. Esta taxa pode ser escrita como

$$W_{MF} = \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_{rad}}. \quad (5.1)$$

Substituindo os valores de τ_0 e τ_{rad} obtemos $W_{MF} \approx 70s^{-1}$.

Com $\tau_0 \approx \tau_{rad}$, a eficiência quântica de emissão η do Nd^{3+} no vidro fluorindogalato, dada pela expressão (2.26), assume um valor próximo da unidade. Este valor é $\eta = 0,96$. Porém, para concentrações mais altas, nas quais a desexcitação acontece também por transferência de energia, a eficiência quântica

pode diminuir significativamente. Em nosso caso, esta diminuição poder ser vista na Fig. (4.5) da pag. 60. Como podemos ver, o valor mínimo de η é 0,15 para a amostra com 5% NdF₃.

5.1.3 - Luminescência

Neste trabalho estamos interessados nas emissões do Nd³⁺ localizadas no infravermelho. Estas emissões são mostradas na Fig. (4.3), na pag. 57, do capítulo anterior para uma amostra com 2% NdF₃, mas podem ser acompanhadas na Fig. (5.1) abaixo que mostra os níveis envolvidos nas transições que causam estas emissões.

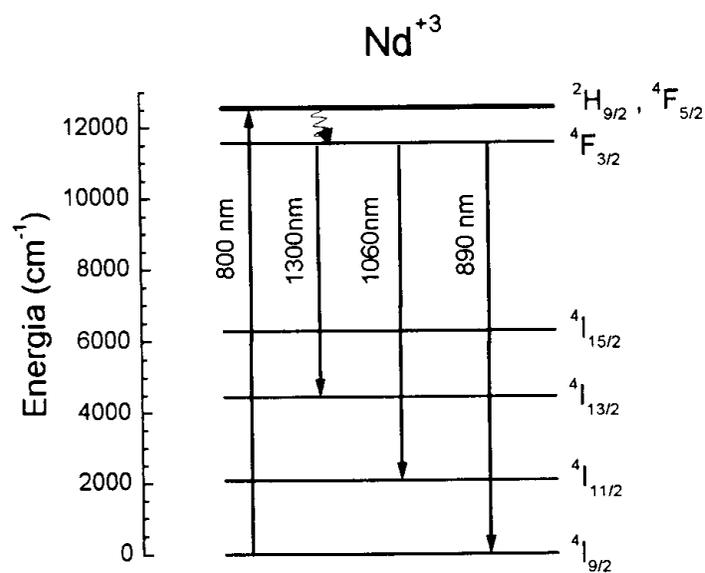


Fig. 5.1 - Emissões do Nd³⁺ no infravermelho

As intensidades das emissões da Fig. (4.3) são máximas para a amostra com 1% NdF₃. A partir desta concentração, as relaxações cruzadas e a migração da excitação, que se tornam importantes com o aumento da concentração, fazem com que elas diminuam. Das três emissões observadas no intervalo de 800 a 1600 nm a

emissão em torno de 1060 nm, que ocorre devido à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, é a mais intensa. Esta alta intensidade é prevista pela teoria de Judd-Ofelt pois como pode ser visto na tabela III, pag. 58, a razão de ramificação $\beta_{11/2}$ é a maior das 4 transições possíveis para o Nd^{3+} nesta região. Além da alta intensidade, outra vantagem da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é que o estado ${}^4I_{11/2}$ tem um tempo de vida extremamente curto (da ordem de picosegundo). Assim sendo, para laser operando em 1060 nm, o Nd^{3+} é um sistema de 4 níveis no qual a emissão não é reabsorvida por outros íons Nd^{3+} no estado fundamental.

Por outro lado, os fótons emitidos na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ podem ser reabsorvidos. Isto diminui a emissão da banda de 890 nm de modo que as intensidades desta banda e a de 1060 nm, não possuem a mesma relação que suas razões de ramificação $\beta_{9/2}$ e $\beta_{11/2}$. Assim sendo, a razão de ramificação experimental é menor que a calculada por Judd-Ofelt. Seu valor pode ser encontrado calculando a razão da área da emissão em 890 nm dividida pela soma das áreas das três emissões observadas no intervalo de 800 a 1600 nm, o que nos leva a encontrar o valor $\beta_{9/2}^{\text{exp}} = 0,16$. A comparação das razões de ramificação experimental e calculada é mostrada na tabela IV, pag. 67.

5.1.4 - Tempo de Vida

5.1.4.a - Tempo de Vida a Temperatura Ambiente

Como vimos no capítulo 4, o tempo de vida intrínseco medido para a amostra com 0,1% NdF_3 é próximo do tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, os valores destes tempos de vida diminuem drasticamente com o

aumento da concentração de NdF_3 . Para a amostra com 5% NdF_3 , por exemplo, $\tau \approx 70 \mu\text{s}$. A queda no tempo de vida em função da concentração é mostrada na Fig. (4.4) e ocorre devido às relaxações cruzadas ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ e a migração da energia através do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} . Estes processos não radiativos podem ser avaliados numericamente. Para isso consideremos W_{NR} a taxa de transição não radiativa que pode ser escrita como

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (5.2)$$

em que τ é o tempo de vida medido. Efetuando o cálculo de (5.2) para todas as amostras com Nd^{3+} , observa-se que sua dependência é quadrática com a concentração de NdF_3 . Este resultado é, portanto, mostrado na Fig. (5.2) em função do quadrado da concentração de NdF_3 .

A dependência quadrática com a concentração indica a ausência de aglomerados nas amostras ^[54].

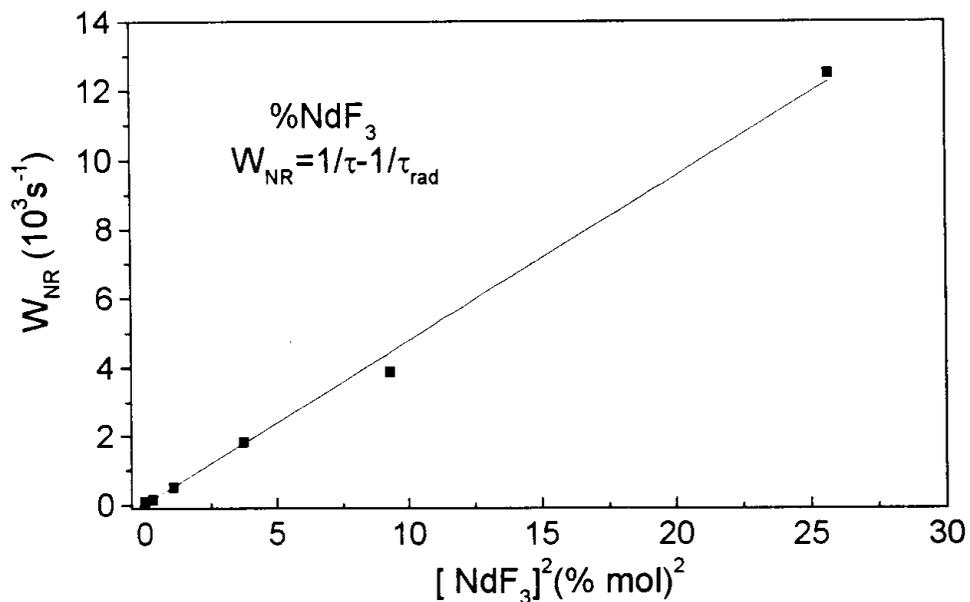


Fig. 5.2 - Taxa de relaxação cruzada em função da concentração do Nd^{3+} .

Sua variação com a concentração é semelhante à variação do tempo de vida; o valor é máximo para a amostra com 0,1% NdF₃ (0,96) e baixo para a amostra com 5% NdF₃ (0,15).

5.1.4.b - Tempo de Vida em Função da Temperatura

Como pode ser observado na Fig. (4.6), pag. 61, as interações entre os íons Nd³⁺ apresentam uma forte dependência térmica no intervalo de 20 a 100 K. O comportamento do tempo de vida visto nesta figura é devido a processos de transferência de energia não ressonante entre sítios ^[55] e às relaxações cruzadas ⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴I_{15/2} e ⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2} → ⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2}. A primeira destas relaxações cruzadas ocorre mediante absorção de um fônon da rede, enquanto que na segunda são emitidos dois fônons.

Ainda na Fig. (4.6), pode ser observado que mesmo à temperatura do He líquido o tempo de vida do nível ⁴F_{3/2} diminui. A diminuição é tanto mais evidente quanto maior for a concentração de NdF₃. Por isso atribuímos esta variação no tempo de vida à migração da excitação através dos níveis ⁴F_{3/2}.

Podemos avaliar a taxa de relaxação devido à migração W_M pela expressão:

$$W_M = \frac{1}{\tau_{(\approx 5K)}} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (5.3)$$

em que τ_{rad} é o tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt e $\tau_{(\approx 5K)}$ é o tempo de vida medido a $T \cong 5$ K. Este resultado é mostrado na fig. (5.3).

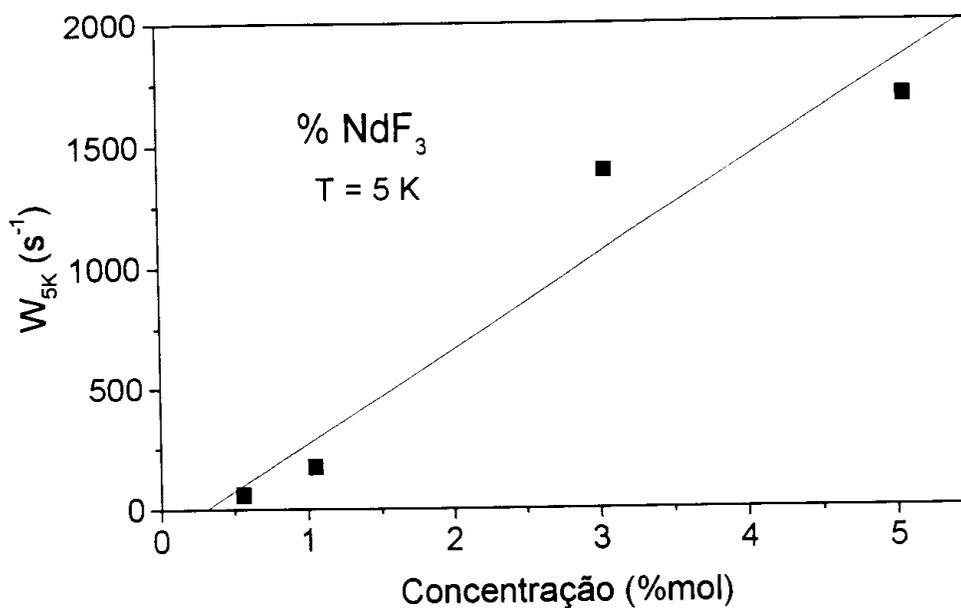


Fig. 5.3 - Taxa de migração em função da concentração de NdF_3 determinada a $T \approx 5K$.

5.2 - Amostras Dopadas com Yb^{3+}

5.2.1 - Luminescência

No infravermelho a única emissão possível do Yb^{3+} ocorre devido a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ que origina uma banda larga situada entre 950 e 1070 nm. Neste intervalo uma proeminente emissão em 973 nm pode ser observada. No espectro da Fig. (4.13) mostrada na pág. 71, porém, esta emissão encontra-se superposta com a emissão do laser utilizado para excitar a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ fazendo com que pareça mais intensa do que realmente é.

5.2.2 - Tempo de Vida

A simplicidade do sistema de níveis de energia do Yb^{3+} faz com que este íon não apresente tantos processos de perda como o Nd^{3+} . O tempo de vida de seu nível excitado $^2F_{5/2}$ não é significativamente afetado pela concentração de YbF_3 . Na fig.

(4.14), pág. 72, podemos observar que este tempo de vida, ao contrário do Nd^{3+} , aumenta com a concentração. Este aumento, entretanto, é um aumento aparente que se deve às reabsorções de fótons emitidos na transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e, portanto, não consiste em um aumento real do tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$.

O tempo de vida do Yb^{3+} pôde também ser calculado através da expressão (2.37), pág. 30, do capítulo 2. O resultado 1,3 ms está em boa concordância com o valor 1,35 ms determinado experimentalmente.

5.3 - Amostras Codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}

5.3.1 - Absorção

O espectro de absorção foi obtido para todas as amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} . Da mesma forma que nas amostras dopadas com Nd^{3+} , não foi observada a formação de aglomerados em nenhuma delas.

5.3.2 - Luminescência

A banda de emissão do Yb^{3+} nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} aparece em $\cong 1000$ nm superposta à banda de emissão do Nd^{3+} em 1060 nm. A emissão do Yb^{3+} acontece por causa da transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} que como vimos na Fig. (4.20) da pág. 77, é eficiente. Esta emissão encontra-se mais próxima da região de mais alta eficiência das células solares (Fig. (1.7) da pág. 15) do que a emissão em 1060 nm do Nd^{3+} . Por isso, o vidro fluorindogalato codopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} é capaz de aumentar a eficiência de células solares.

Em função da concentração, a emissão nas amostras com 1% NdF₃ e y% YbF₃ é máxima em 2%YbF₃, depois disso, devido à migração da excitação através dos níveis ²F_{5/2} do Yb³⁺ a intensidade da luminescência diminui.

A transferência de energia do Nd³⁺ para o Yb³⁺ causa a diminuição da emissão do Nd³⁺. Mesmo para a amostra com 1% NdF₃ e 0,1%YbF₃ a intensidade da luminescência é menor que a intensidade da amostra com 1% NdF₃.

5.3.3 - Tempo de Vida

Nas amostras dopadas com Nd³⁺, vimos que as relaxações cruzadas e a migração da energia de excitação contribuem para a desexcitação do nível ⁴F_{3/2}. Nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺, além dos processos não radiativos característicos do Nd³⁺, existe ainda a transferência de energia do Nd³⁺ para o Yb³⁺ que contribui também para a diminuição do tempo de vida do Nd³⁺. A diminuição observada na Fig. (4.20) é toda atribuída a este processo já que todas as amostras contêm 1% NdF₃. O valor diminui de 340 μs para a amostra com 0,1% YbF₃ e 1% NdF₃ até ≈ 70 μs para a amostra com 5,5%YbF₃ e 1% NdF₃.

5.4 - Transferência de Energia

A transferência de energia de excitação entre os íons terras raras pode ocorrer devido a dois tipos principais de interação. A primeira delas envolve a superposição das funções de onda do doador e do aceitador. Neste caso a transferência ocorre por troca de elétrons ^[56]. Para que este tipo de interação seja verificada é necessário, portanto, que as distâncias entre os íons sejam muito pequenas, da ordem de 2 ou 3 Å. Em nosso caso as distâncias entre os íons Nd³⁺ e entre Nd³⁺ e Yb³⁺, estimadas por

$$R = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3} \quad (5.4)$$

revelam valores entre 7 e 10 Å. Na expressão acima, N é a concentração de íons dada em número de íons por cm³.

A segunda espécie de interação é de natureza elétrica. Neste caso, o Hamiltoniano de interação pode ser expandido em termos multipolares [9,47]. Em particular, nas interações entre Nd³⁺ e entre Nd³⁺ e Yb³⁺, somente os primeiros termos da expansão que variam com R⁻³, conhecido como termo de dipolo elétrico, são considerados neste trabalho. Conforme Dexter, a interação multipolar pode ocorrer mesmo a distâncias grandes como 20 Å. Porém, interações entre moléculas a distâncias entre 25 e 50 Å foram observadas por Bennett [57].

No modelo de Yokota e Tanimoto, cujo resumo se encontra no capítulo 2, a interação entre os íons também é considerada como sendo de dipolo elétrico mas os parâmetros que caracterizam a transferência de energia entre os íons são determinados através dos decaimentos das intensidades da luminescência das amostras. No presente trabalho este modelo e o de Dexter são utilizados para estudar os processos de transferência de energia e os resultados obtidos em cada um dos modelos são comparados entre si na tabela V, pág. 82.

5.4.1 - Modelos de Dexter e Yokota e Tanimoto

5.4.1.a - Amostras Dopadas com Nd³⁺

Os processos de transferência de energia presentes nas amostras dopadas com Nd³⁺ são basicamente de dois tipos: o primeiro são as relaxações cruzadas e o segundo é a migração da excitação através dos níveis ⁴F_{3/2}. O primeiro processo é

caracterizado pelo parâmetro $C_{DA(Nd-Nd)}$ e o segundo pelo C_{DD} . Ajustando os decaimentos mostrados na fig. (4.11) com a expressão obtida por Yokota e Tanimoto (4.6), obtemos $C_{DA(Nd-Nd)} = 2,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ e $C_{DD} = 7,2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Através do modelo de Dexter conseguimos $C_{DD} = 7 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ que está em boa concordância com o obtido pelo modelo de Yokota e Tanimoto; a pequena discrepância pode ser atribuída as incertezas experimentais e as aproximações envolvidas em cada modelo.

5.4.1.b - Amostras Codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+}

Nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} , além das relaxações cruzadas e da migração entre os íons Nd^{3+} , existe a transferência de excitação do Nd^{3+} para o Yb^{3+} que é um processo eficiente, Fig. (4.20). Para amostra com 1% YbF_3 e 1% NdF_3 , por exemplo, esta eficiência é 60% e na amostra com 1% NdF_3 e 5,5% YbF_3 , $\eta \approx 80\%$. Esta eficiente transferência de energia entre os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} pode ser utilizada para aumentar a eficiência de células solares.

A existência do processo de transferência entre estes dois íons é evidenciada pela diminuição do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e pelo aparecimento da emissão em torno de 980 nm do Yb^{3+} nas amostras codopadas. Também podemos observar a referida transferência na Fig. (5.4) onde é apresentada a evolução temporal das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} e $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} em uma amostra com 1% mol de NdF_3 e 1% mol de YbF_3 . Os espectros desta figura foram obtidos excitando a referida amostra em 808 nm com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ modulado ressonante as transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ do Nd^{3+} . A duração do pulso foi de 30 μs . Devido a transferência do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , a emissão do Yb^{3+} em $\approx 980 \text{ nm}$

aumenta com o tempo, chegando ao seu valor máximo em 100 μs . Como o tempo de vida do Yb^{3+} é maior que o do Nd^{3+} sua emissão em $\approx 980 \text{ nm}$ subsiste até 1500 μs enquanto a do Nd^{3+} que era mais intensa quase desapareceu.

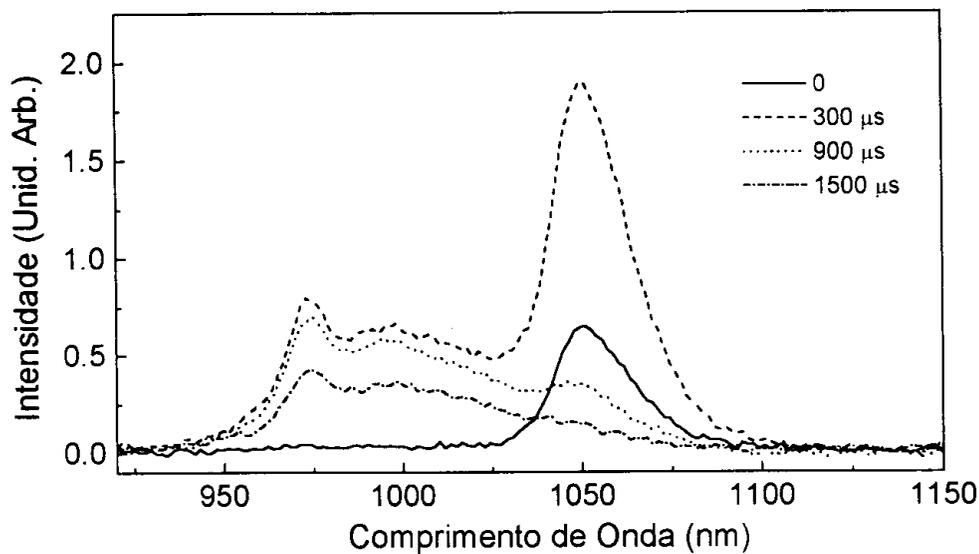


Fig. 5.4 - Luminescência resolvida no tempo das emissões dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} em uma amostra com 1% mol NdF_3 - 1% mol YbF_3 bombeada em 808 nm com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$. São mostrados os espectros de emissão em 0, 300, 900 e 1500 μs depois de cessada a excitação. A emissão do Yb^{3+} demonstra a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} .

O tempo de vida do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} foi medido para todas as amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} . A excitação foi efetuada com laser de diodo em 808 nm no Nd^{3+} e o resultado é mostrado na Fig. (5.5) abaixo. Como podemos ver, o tempo de vida do nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} , diminui significativamente com a concentração de YbF_3 , ao contrário do que ocorre com os tempos de vida das amostras dopadas com Yb^{3+} (Fig. 4.15), pág. 73. Isto demonstra a transferência de energia no sentido contrário, ou seja, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$.

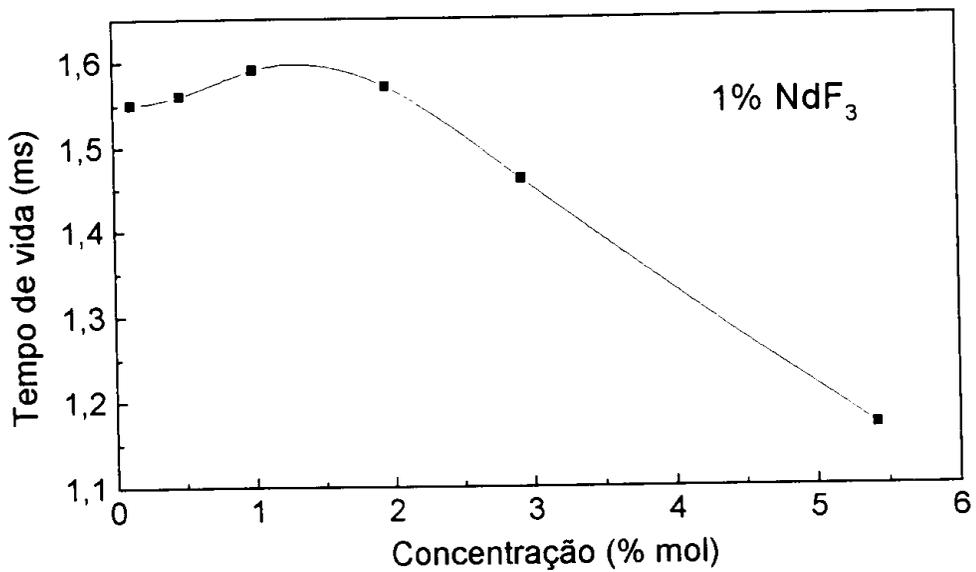


Fig. 5.5 - Dependência do tempo de vida da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração de YbF_3 .

Para determinar os parâmetros $C_{DA(\text{Nd-Yb})}$ e C_{DD} através do modelo de Yokota e Tanimoto, ajustamos a expressão (4.6) aos decaimentos da Fig. (4.23), pág. 80 e 81. Os parâmetros $C_{DA(\text{Nd-Yb})}$ e C_{DD} caracterizam, respectivamente, a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} e a migração da excitação entre os íons Nd^{3+} nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} . O resultado é $C_{DA(\text{Nd-Yb})} = 3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ e $C_{DD} = 8 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Como vimos anteriormente o parâmetro C_{DD} obtido nas amostras dopadas com Nd^{3+} é $C_{DD} = 7,2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Esta diferença nos valores dos C_{DD} 's devem-se ao erro experimental e ao erro nos ajustes. Podemos considerar $C_{DD} = 7,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ como sendo o valor para este parâmetro.

Entretanto, o $C_{DA(\text{Nd-Yb})} = 1,1 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ determinado pela teoria de Dexter é significativamente menor que $3 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Esta diferença é atribuída ao fato de a transferência $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ não ser ressonante; como se pode ver do diagrama da Fig. (4.18) da pag. 75, existe uma diferença média de $\approx 1330 \text{ cm}^{-1}$ entre os níveis ${}^4F_{3/2}$ do

Nd^{3+} e o ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} . Isto, por sua vez, faz com que a superposição dos espectros de emissão do Nd^{3+} e do Yb^{3+} seja pequeno como pode ser observado na Fig. (5.6) abaixo.

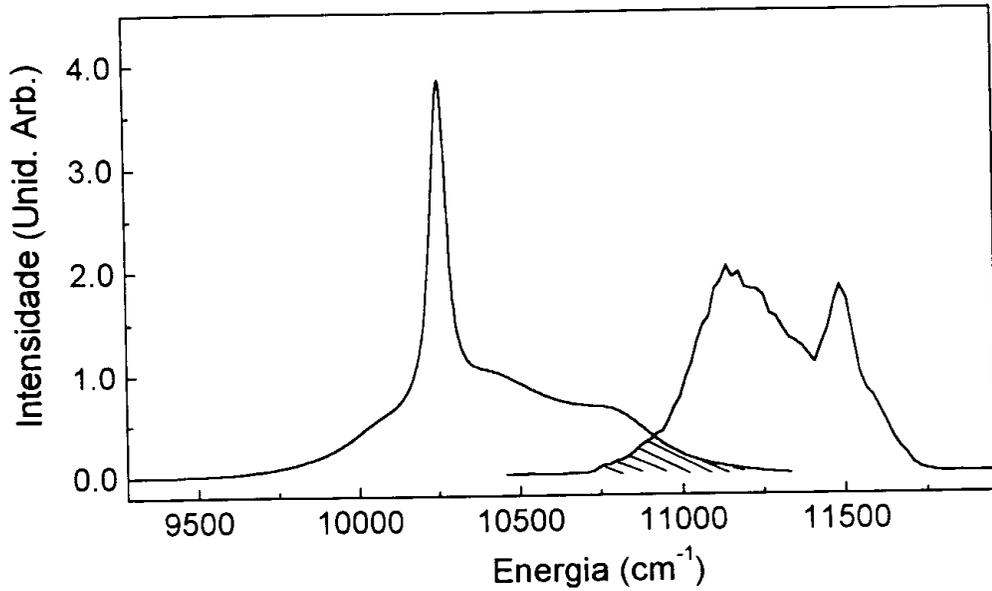


Fig. 5.6 - Superposição dos espectros de emissão do Nd^{3+} e de absorção do Yb^{3+} . Na ausência de fônons a transferência de energia entre estes íons não é ressonante e a superposição dos espectros (parte sombreada) é pequena.

Consideremos, então, a assistência dos fônons na transferência. Conforme as Refs. [58, 59] o parâmetro $C_{DA(\text{Nd-Yb})}$ pode ser escrito como

$$C_{DA(\text{Nd-Yb})} = P_0^+ P_0^- P_0^+ \int \frac{\sigma_a(E) \sigma_e(E)}{E^4} dE + P_1^+ P_0^- P_0^+ \int \frac{\sigma_a(E) \sigma_e(E - 1 \text{ fônons})}{E^4} dE + P_2^+ P_0^- P_0^+ \int \frac{\sigma_a(E) \sigma_e(E - 2 \text{ fônons})}{E^4} dE, \quad (5.4)$$

em que P_i^+ é a probabilidade do doador criar i fônons, P_i^- a probabilidade do aceitador aniquilar i fônons; $\sigma_a(E)$ é o espectro de absorção normalizado do Yb^{3+} ; $\sigma_e(E)$ o espectro da emissão normalizado do Nd^{3+} ; $\sigma_e(E - 1\text{fônons})$ é o mesmo espectro de emissão $\sigma_e(E)$ do Nd^{3+} deslocado de 500 cm^{-1} em direção ao espectro de absorção do Yb^{3+} e $\sigma_e(E - 2\text{fônons})$ é $\sigma_e(E)$ deslocado de 980 cm^{-1} na direção do Yb^{3+} . Efetuando o cálculo da expressão (5.4) encontramos $C_{\text{DA}(\text{Nd-Yb})} = 2,8 \times 10^{-40}\text{ cm}^6/\text{s}$, que está em boa concordância com $C_{\text{DA}(\text{Nd-Yb})} = 3 \times 10^{-40}\text{ cm}^6/\text{s}$ encontrado pelo modelo de Yokota e Tanimoto.

O parâmetro $C_{\text{DA}(\text{Nd-Nd})}$ que caracteriza as relaxações cruzadas ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$ no neodímio, não pôde ser calculado pela teoria de Dexter devido a impossibilidade de se observar a emissão referente a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Um resumo de todos os resultados dos parâmetros de transferência de energia pode ser encontrado na tabela V, pág. 82. A discrepância entre os valores de $C_{\text{DA}(\text{Nd-Yb})}$ obtidos pelo modelo de Dexter e pelo de Yokota e Tanimoto foi resolvida nesta seção.

5.5 - Conversão Ascendente de Energia

Para determinar o número de fótons envolvidos na geração de luminescência no visível, a intensidade da emissão de conversão ascendente foi estudada como função da potência de bombeio. O resultado é mostrado nas Figs. (5.7) e (5.8) para as amostras dopadas com 1% mol NdF_3 e para a amostra com 1% mol NdF_3 e 1% mol YbF_3 , respectivamente. Como podemos ver, o coeficiente angular é

aproximadamente dois. Isto indica que em ambas as amostras dois fótons do laser participam na geração de luz visível.

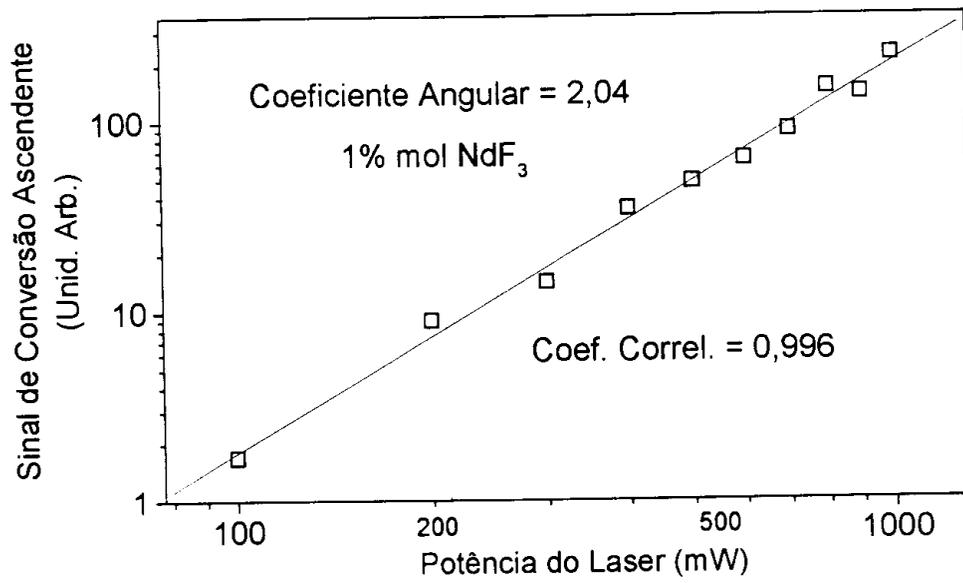


Fig. 5.7 – Dependência da intensidade de conversão ascendente como função da potência de bombeio. O coeficiente de correlação do ajuste linear é 0,996.

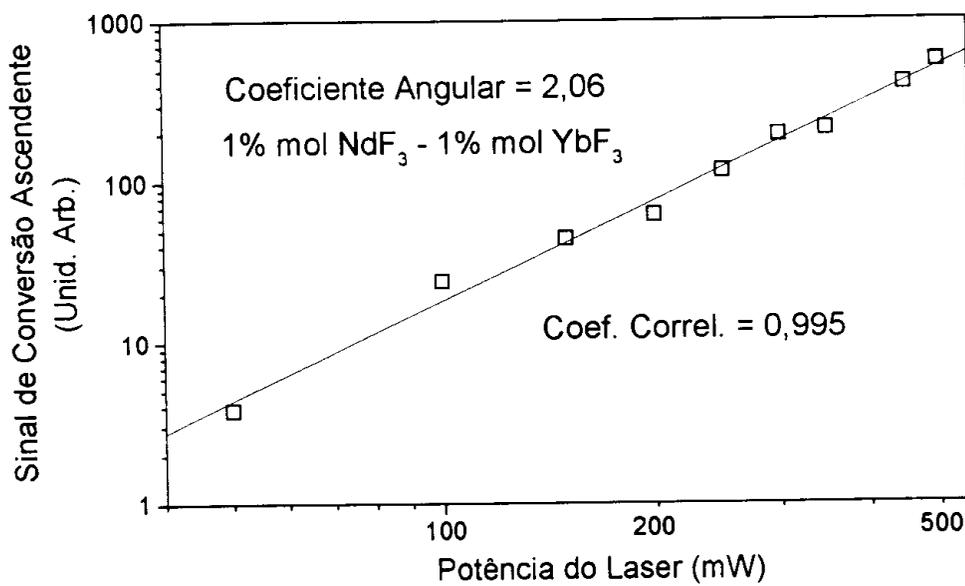


Fig. 5.8 – Dependência da intensidade de conversão ascendente em função da potência de bombeio. O coeficiente de correlação do ajuste linear é 0,995.

Entretanto, tanto na absorção do estado excitado *ESA* quanto na transferência de energia *ET* a intensidade do sinal de conversão ascendente dependem quadraticamente da potência de bombeio. Para descobrir qual é o mecanismo de conversão ascendente, foram feitas medidas de luminescência resolvida no tempo das emissões das amostras. Nestas medidas o bombeio foi efetuado em 808 nm com laser de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ pulsado. A duração do pulso foi de $50\mu\text{s}$. Na Fig. (5.9) é mostrado o resultado de uma destas medidas para as emissões em 588, 481 e 603 nm de uma amostra com 2% NdF_3 . Como podemos ver, as emissões continuam durante um longo tempo ($500\mu\text{s}$) mesmo depois de cessada a excitação. Isto significa que a população dos níveis G's de onde ocorrem as transições de conversão ascendente, são populados pelas relaxações cruzadas mostradas no diagrama de níveis de energia da fig. (4.27), pág. 86, (processo 2). Se o mecanismo *ESA* fosse importante as intensidades das emissões próximas do atraso zero seriam intensas e não quase nulas como podemos ver na Fig. (5.9).

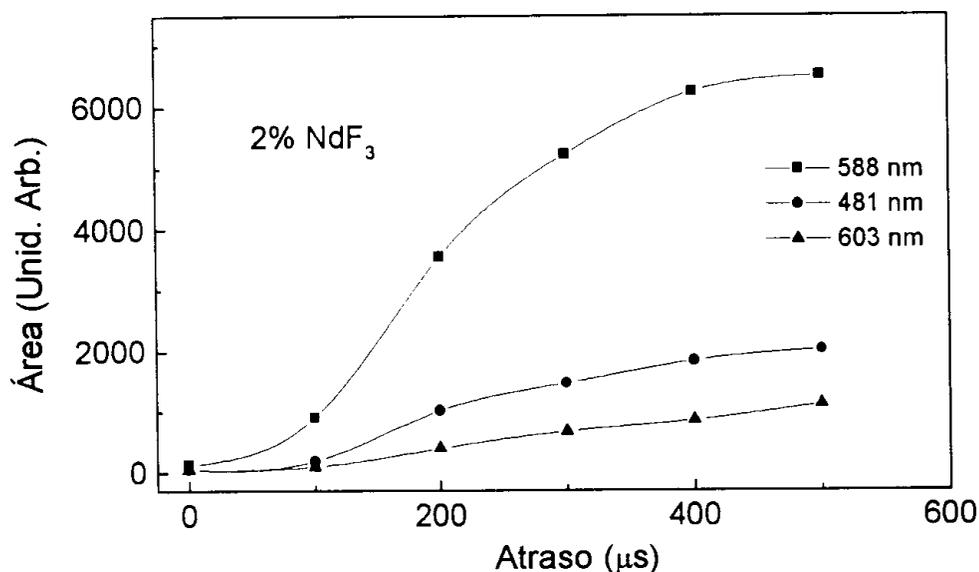


Fig. 5.9 - Intensidade das emissões de conversão ascendente em 588, 481 e 603 nm de uma amostra com 2% NdF_3 em função do tempo.

As medidas de luminescência resolvida no tempo foram feitas também para as amostras com 0,1; 0,5; 2 e 3 %NdF₃. Todas apresentam um comportamento similar.

Nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺ as medidas de resolução temporal apresentam um comportamento semelhante ao das amostras dopadas com Nd³⁺; as intensidades das emissões aumentam com o tempo e só depois de 500μs começam a diminuir. Estas medidas foram também realizadas para as amostras com 0,1; 1; 3 e 5,5%YbF₃ e todas apresentaram o mesmo comportamento no tempo.

Como podemos ver do espectro das Figs. (4.26) e (4.29) nas pags. 85 e 88, a emissão de conversão ascendente é branca já que é composta de amarelo, vermelho, verde e azul. As emissões mais intensas são as das amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺ mesmo quando o bombeio é efetuado no Nd³⁺ (808 nm). Portanto, o Yb³⁺ contribui para o processo de conversão ascendente. As emissões de conversão ascendente são ainda mais intensas quando o bombeio é efetuado em 980 nm. Neste caso, a população do nível ⁴F_{3/2} do Nd³⁺ é conseguida pela transferência de energia não ressonante do Yb³⁺ para o Nd³⁺. Como vimos, para que esta transferência ocorra o Nd³⁺ precisa absorver em média 2 fônons da rede ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). Em seguida, a partir deste nível, os íons Nd³⁺ podem ser excitados aos níveis G's (Fig. (27) do capítulo 4), pág.86. Medidas de conversão ascendente em função da temperatura realizadas com bombeio em 980 nm no Yb³⁺ mostraram que a intensidade das emissões diminui em baixas temperaturas. Isto demonstra a existência da transferência de energia não ressonante Yb³⁺→Nd³⁺ com sendo o meio de população do nível ⁴F_{3/2} do Nd³⁺.

Entretanto, a conversão ascendente nas amostras dopadas com Nd³⁺ e nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺ não são tão eficientes como nas amostras

codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , por exemplo. Desta forma a conversão ascendente de energia não consiste em um significativo meio de perda para as emissões no infravermelho que são as que interessam neste trabalho.

Como vimos no capítulo 4, as emissões em $\cong 545$ nm vistas nos espectros das Figs. (4.26) e (4.29), págs. 85 e 88, são referentes as impurezas de Er^{3+} presentes no fluoreto de itérbio utilizado na dopagem do vidro; é conhecido que a obtenção de precursores de terras-raras com alta pureza, sem contaminação, é muito difícil e encarece o preço do produto. A emissão em $\cong 545$ nm só foi observada devido à mencionada eficiência de conversão ascendente que sistemas codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} apresentam.

Capítulo 6 - Conclusões

6.0 - Introdução

Neste capítulo são resumidas as principais conclusões sobre todo o trabalho apresentado até aqui.

6.1 - Absorção

O coeficiente de absorção de todas as transições no intervalo de 300 a 1100 nm é linear com a concentração de NdF_3 nas amostras dopadas com Nd^{3+} e lineares com a concentração de YbF_3 nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} . Nenhuma linha estranha que possa indicar a formação de aglomerados foi observada.

6.2 - Judd-Ofelt

As forças de oscilador calculadas estão em bom acordo com as forças de oscilador experimental. O erro nos cálculos destas grandezas é de 3%.

Através dos parâmetros de Judd-Ofelt, determinados a partir das forças de oscilador, foi mostrado que a taxa de decaimento multifônon associada ao nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} é baixa ($\approx 70 \text{ s}^{-1}$). Esta taxa é calculada pela expressão (5.1).

6.3 - Luminescência

A emissão em 1060 nm referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é a mais intensa do Nd^{3+} no vidro fluorindogalato conforme previsto pela teoria de Judd-Ofelt. A emissão em 890 nm tem sua intensidade reduzida por causa das reabsorções dos fótons emitidos na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ por íons Nd^{3+} no estado fundamental. Devido às relaxações cruzadas e ao baixo valor da razão de ramificação $\beta_{15/2}$ da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, a emissão em ≈ 1580 nm referente a esta transição não foi observada.

A intensidade máxima de emissão nas amostras dopadas com Nd^{3+} se dá para a amostra com 1 e 2% NdF_3 . Depois disso a intensidade começa a diminuir devido às relaxações cruzadas e à migração da excitação através dos níveis ${}^4F_{3/2}$ dos íons Nd^{3+} .

Nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} , a emissão do Yb^{3+} em torno de 980 nm referente à transição ${}^5F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ encontra-se superposta à banda de emissão do Nd^{3+} em 1060 nm. Em função da concentração de YbF_3 , todas as emissões do Nd^{3+} no intervalo observado (800 a 1600 nm) diminuem devido à transferência para o Yb^{3+} . Para a amostra com 1% NdF_3 e 5,5% YbF_3 , por exemplo, as bandas de emissão em 890 e 1330 nm são da ordem do ruído. Já as emissões do Yb^{3+} nas amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} , aumentam até 2% YbF_3 e diminuem para concentrações mais altas de YbF_3 .

6.4 - Tempo de Vida

6.4.1 - Tempo de Vida à Temperatura Ambiente

O tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ nas amostras dopadas com Nd^{3+} é dependente da concentração de NdF_3 . O valor deste tempo de vida varia de 434 μs para a

amostra com 0,1 % NdF₃ até $\approx 70 \mu\text{s}$ para a amostra com 5 % NdF₃. Esta diminuição é causada pelas relaxações cruzadas ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$ e pela migração da excitação através dos níveis ${}^4F_{3/2}$ do Nd³⁺. Conseqüentemente, a eficiência quântica de emissão varia desde o alto valor $\eta=0,96$ para a amostra com 0,1% NdF₃ até 0,15 para a amostra com 5% NdF₃.

Nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺ a diminuição no tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ é devido à transferência de energia do Nd³⁺ para o Yb³⁺, já que todas as amostras codopadas contêm 1% NdF₃. O tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd³⁺ para a amostra com 1% NdF₃ é 370 μs . Os valores variam desde 340 μs para a amostra com 1% NdF₃ e 0,1% NdF₃ até $\approx 80 \mu\text{s}$ para a amostra com 1% NdF₃ e 5,5% NdF₃.

6.4.2 - Tempo de Vida em Função da Temperatura

A forte dependência do tempo de vida com a temperatura, observada no intervalo de 20 a 100 K, deve-se às relaxações cruzadas ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$. Na primeira destas relaxações um fônon é absorvido da rede enquanto na segunda dois fônons são emitidos.

6.5 - Processos de Transferência de Energia

O parâmetro $C_{DA(Nd-Nd)}$ que caracteriza as relaxações cruzadas no Nd³⁺ é $C_{DA(Nd-Nd)}=2,5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Tal parâmetro foi extraído dos decaimentos das intensidades da luminescência das amostras dopadas com Nd³⁺ utilizando o modelo de Yokota e Tanimoto. Pela teoria de Dexter este parâmetro não pôde ser determinado porque a emissão em $\approx 1580 \text{ nm}$ referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, não foi observada.

O parâmetro C_{DD} determinado pela teoria de Dexter é $C_{DD}=7 \times 10^{-40}$ cm⁶/s. Este valor está em bom acordo com o obtido através do modelo de Yokota e Tanimoto que é $C_{DD}=7,2 \times 10^{-40}$ cm⁶/s.

Nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺, a transferência de energia é um processo eficiente no vidro fluoroindogalato. A eficiência da transferência do Nd³⁺ para o Yb³⁺ é 60% para a amostra com 1% NdF₃ e 2% YbF₃ e 83% para a amostra com 1% NdF₃ e 5,5% YbF₃. Nestas amostras foram determinados os parâmetros $C_{DA(Nd-Yb)}$ e C_{DD} que caracterizam a transferência do Nd³⁺ para o Yb³⁺ e a migração da excitação através dos níveis ⁴F_{3/2} do Nd³⁺, respectivamente. Através da teoria de Dexter encontra-se $C_{DA(Nd-Nd)}=2,8 \times 10^{-40}$ cm⁶/s e pelo modelo de Yokota e Tanimoto obtém-se $C_{DA}=3 \times 10^{-40}$ cm⁶/s e $C_{DD}=8 \times 10^{-40}$ cm⁶/s. Os valores destes parâmetros obtidos com os dois modelos estão em bom acordo entre si e a diferença entre eles é atribuída ao erro experimental e às aproximações de cada modelo.

6.6 - Conversão Ascendente de Energia

O principal mecanismo de conversão ascendente tanto nas amostras dopadas com Nd³⁺ quanto nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺ é a transferência de energia. Nas amostras dopadas com Nd³⁺ este mecanismo consiste nas relaxações cruzadas vista na fig. (4.27) processo 2. Nas amostras codopadas os mecanismo de transferência de energia são estas mesmas relaxações cruzadas e a transferência de energia do Yb³⁺ para o Nd³⁺. O Yb³⁺ transfere energia para íons Nd³⁺ no estado fundamental bem como para íons Nd³⁺ no estado excitado ⁴F_{3/2}. Neste último processo de transferência íons Nd³⁺ são promovidos aos níveis G's a partir do ⁴F_{3/2}, mediante a relaxação não radiativa do Yb³⁺. Portanto, nas amostras codopadas com Nd³⁺ e Yb³⁺, as emissões são intensificadas. Apesar disso, mesmo nas amostras

codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} os processos de conversão ascendente não são tão eficientes quanto em sistemas codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , por exemplo. Desta forma, os processos de conversão ascendente de energia observados neste trabalho não consistem em um significativo meio de perda para as emissões no infravermelho.

As emissões em ≈ 545 nm observadas nos espectros das amostras codopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} são devidas às impurezas de Er^{3+} presentes nas amostras. Sua observação ocorre por causa da alta intensidade das emissões de conversão ascendente do Er^{3+} , especialmente quando a amostra contém Yb^{3+} .

Os resultados apresentados nesta tese são uma continuação do trabalho que vem sendo desenvolvido pelo grupo de espectroscopia de sólidos do Instituto de Física de São Carlos nos vidros fluoretos. No mesmo vidro fluoroindogalato utilizado nesta tese, também foram realizados os seguintes trabalhos:

- *$\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ codoped lead fluoroindogallate glasses for mid infrared and upconversion applications*, publicado no *J. Appl. Phys.* v. 85, p. 2502, 1999;

- *Evaluation of the energy transfer rate for the $\text{Yb}^{3+}:\text{Pr}^{3+}$ system in lead fluoroindogallate glasses*, publicado no *J. Appl. Phys.*, v. 86, p. 3144, 1999;

- *Upconversion Mechanisms In Tm^{3+} Doped Lead Fluoroindogallate Glasses*. aceito para publicação no *J. Non-Crystalline Solids*.

- *Looping Mechanism in Er^{3+} -Doped Fluoroindogallate Glasses*, aceito para publicação no *J. Appl. Phys.*

- *Optical Measurements of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped Fluoroindogallate Glasses*, aceito para publicação no *J. Non-Crystalline Solids*.

Este último trabalho representa uma parte dos resultados apresentados nesta tese.

Referências:

- 1 - Weber, M. J. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 123, p. 208, 1990.
- 2 - Lurin, C.; Parent, C.; Le Flem G.; Hagenmuller, P. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 46, p. 1083, 1985.
- 3 - Ryba-Romanowski, W.; Golab, S.; Cichosz, L.; Jezowska-Trzebiatowska, B. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 105, p. 295, 1988.
- 4 - Parent, C.; Lurin, C.; Le Flem, G.; Hagenmuller, P.; *J. Lumin.* v. 36, p. 49, 1986.
- 5 - Riesfeld R.; Jorgensen, C.K. *Structure and Bonding*, v. 49, p. 1, 1982.
- 6 - Lacovara, P.; Choi, H. K.; Wang, C. A.; Aggarwal, R. L.; Fan, T. Y.; *Opt. Lett.* v.16, p. 1089, 1991.
- 7 - Hanna, D. C.; Jones, J. K.; Large, A. C.; Shepherd, D. P.; Tropper, A. C.; Chandler, P. J.; M. J. *Opt. Commun.* v. 99, p. 211, 1993.
- 8 - Sugimoto, N.; Ohishi, Y.; Katoh, Y.; Tate, A.; Shimokozono, M.; Sudo, S. *Appl. Phys. Lett.* v. 67, p. 582, 1995.
- 9 - Dexter, D.L.; *J. Chem. Phys.* v. 21, p. 836, 1953.
- 10 - Yokota, M.; Tanimoto, O. *J. Phys. Soc. Jap.* v. 22, p. 779, 1967.
- 11 - *Enciclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, Robert A. Meyers, v. 12, Orlando 1987.
- 12 - Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, H. M. Crosswhite and Hannah Crosswhite, Cap. 9, 1968.
- 13 - Hüfner, S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, Cap. 2, New York 1978.
- 14 - Judd, B.R., *Phys. Rev.*, v. 127, p. 750, 1962.
- 15 - Ofelt, G.S., *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 511, 1962.

- 16 - Pecoraro, E. - *Estudo Espectroscópico de Vidros à Base de Aluminato de Cálcio Dopados Com Nd^{3+} e de Vidros à Base de Fluoreto de Chumbo Dopados Com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$* . Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, 1999.
- 17 - Moncorgé, R.; Chambon, B.; Rivoire, J. Y.; Garnier, N.; Descroix, E.; Laporte, P.; Guillet, H.; Roy, S.; Mareschal, J.; Pelene, D.; Doury J.; Farge, P.; *Opt. Mater.* v. 12, p. 109, 1997.
- 18 - Weber, M. J. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 42, p. 189, 1980.
- 19 - Weber, M. J. *J. Non-Crystalline Solids*, v. 74, p. 167, 1985.
- 20 - M. J. Weber, *J. Non-Crystalline Solids*, 73 (1985) 351.
- 21 - Fernández, J.; Balda, R.; Arriandiaga, M. A.; *Opt. Mater.* v. 4, p. 91, 1994.
- 22 - Martín, I. R.; Rodríguez, V.D.; Lavín, V.; Rodríguez-Mendoza, U.R. *J. Appl. Phys.* v. 86, p. 935, 1999.
- 23 - Pecoraro, E.; de Souza, D. F.; Lebullenger, R.; Hernandez, A. C.; Nunes, L. A. O.; *J. Appl. Phys.* v. 86, p. 1, 1999.
- 24 - Tanabe, S.; Kouda, T.; Hanada, T. *Opt. Mater.* v. 12, p. 35, 1999.
- 25 - Kuroda, H.; Shionoya, S.; Kushida, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* v. 33, p. 125, 1972.
- 26 - Auzel, F. E. *Proc. IEEE* v. 61, p. 6, 1973.
- 27 - Ozen, G.; Wu, X.; Denis, J.P.; Kermaoui, A.; Pelle, F.; Blanzat, B. *J. Phys. Chem. Solids* v. 54, p. 15533, 1993.
- 28 - Koch, R.; Clarkson, W. A.; Hanna, D. C.; Jiang, S.; Myers, M. J.; Rhonehouse, D.; Hamlin, S. J.; Griebner, U.; Schönagel, H. *Opt. Commun.* v. 134, p. 175, 1997.
- 29 - Deloach, L. D.; Payne, S. A.; Chase, L.L.; Smith, L. K.; Wayne L. K.; Krupke, W. F.; *IEEE J. Quantum Electron.* QE-29, p. 1179, 1993.

- 30 - Pask, H. M.; Carman, R. J.; Hanna, D. C.; Tropper, A. C.; Mackechnie, C. J.; Barber P. R.; Dawes, J. M. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron* v.1, p. 2, 1995.
- 31 - Fan, T. Y.; Klunk S.; Henein, F. *Optics Lett.* v. 18, p. 423, 1993.
- 32 - Brauch, U.; Giesen, A.; Karszewski, M.; Stewem Chr.; Voss, A. *Optics Lett.* v. 20, p. 713, 1995.
- 33 - Mix, E.; Heumann, E.; Huber, G.; Ehrt D.; Seeber, W. *OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers*, v. 24, B. H. T. Chai and S. A. Payne (Optical Society of America, Washington, D. C., 1995.
- 34 - Peterson G. E.; Bridenbaugh, P. M. *Appl. Phys. Letters*, v. 4, p. 201, 1964.
- 35 - Pearson A. D.; Porto, S. P. S. *Appl. Phys. Letters*, v. 4, p. 202, 1964.
- 36 - Zou, X.; Izumitani, T. *J. Cer. Soc. Jpn*, v. 101, p. 80, 1992.
- 37 - Zou, X.; Izumitani, T.; *J. Cer. Soc. Jpn*, v. 101, p. 85, 1992.
- 38 - Zonetti, L. F. C. - *Espectroscopia Óptica de Vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* , Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, 1999.
- 39 - Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K.; *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 4412, 1968.
- 40 - Condon E. U.; Shortley, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*, 1959.
- 41 - Gasiorowicz, S. - *Física Quântica*, Guanabara dois, Rio de Janeiro 1974.
- 42 - Carnall, W. T. - Argonne National Lab. Report ANL - 78-XX-95, 1978.
- 43 - McCumber, D. E.; *Phys. Rev.* v. 134, p.A299, 1964.
- 44 - Miniscalco W. J.; Quimby, R. S.; *Opt. Lett.* v. 16, p. 258, 1991.
- 45 - Eyring, H.; Walterand J.; Kimball, G. F.; *Quantum Chemistry*, Wiley, New York 1944.
- 46 - Merzbacher, E. - *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, Second Edition, p. 475-481 1976.

- 47 - Di Bartolo, B. - *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, Plenum Press, Di Bartolo B., Cap 3, pags 49-54, New York 1984.
- 48 - Förster, Th. *Z. Naturforsch.* v. 4a, p. 321, 1949.
- 49 - Eisentahal K. B.; Siegel, S. *J. Chem. Phys.* v. 41, p. 652, 1964.
- 50 - Bagdasaryan, Kh. S.; Muller, A. L. *Optics and Spectrosc.* v. 18, p. 558, 1965.
- 51 - Feitelson, J. *J. Chem. Phys.* v. 44, p. 1497, 1966.
- 52 - Burshtein, A. I. *Sov. Phys. JETP* v. 35, p. 882, 1972.
- 52 - Artamonova, M. V.; Briskina, Ch. M.; Burshtein, A. I.; Zusman, L. D.; Skleznev, A. G. *Sov. Phys. JETP*, v. 35, p. 457, 1972.
- 53 - de Menezes, L.; de Araújo, Cid B.; Maciel, G. S.; Messaddeq Y.; Aegerter, M. A. *Appl. Phys. Lett.* v. 70, p. 683, 1997.
- 54 - Tesar, A. A.; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* v. 46, p. 425, 1991.
- 55 - Yen W. M.; Selzer, P. M. *Laser Spectroscopy of Solids*, Springer-Verlag, Holstein T., Cap. 2, pags. 45-52.
- 56 - Inokuti M.; Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* v. 43, p. 1978, 1965.
- 57 - Bennett, R. G. *J. Chem. Phys.* v. 41, p. 3037, 1964.
- 58 - Miyakawa T.; Dexter, D. L. *Physical Review B* v. 1, p. 2961, 1970.
- 59 - Tarelho, L. V. G.; Gomes, L.; Ranieri, I. M.; *Physical Review B*, v. 56, p. 14344, 1997.

Apêndice

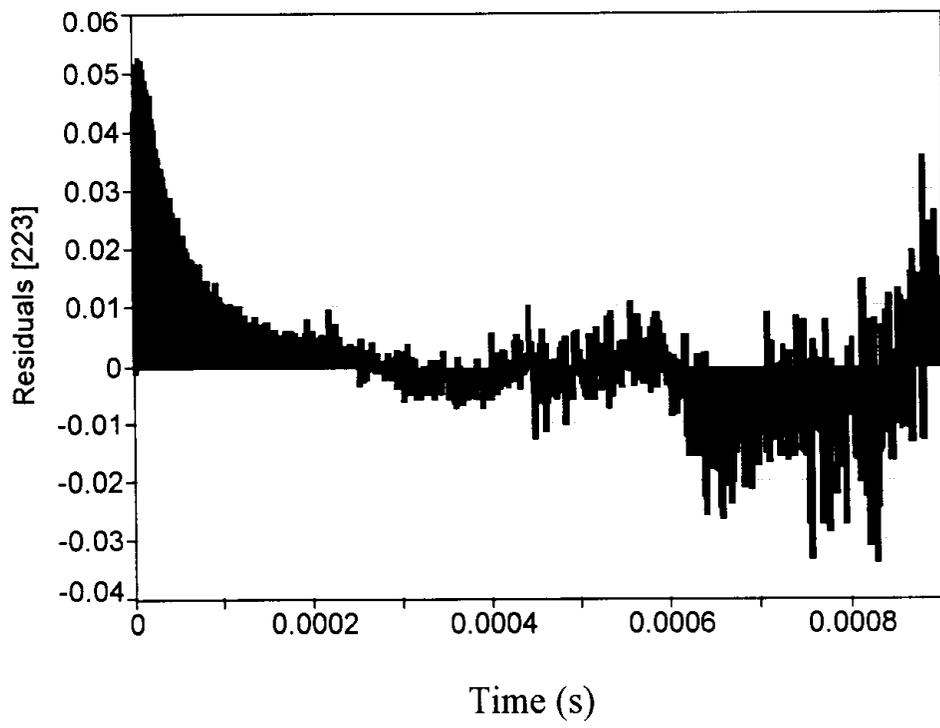
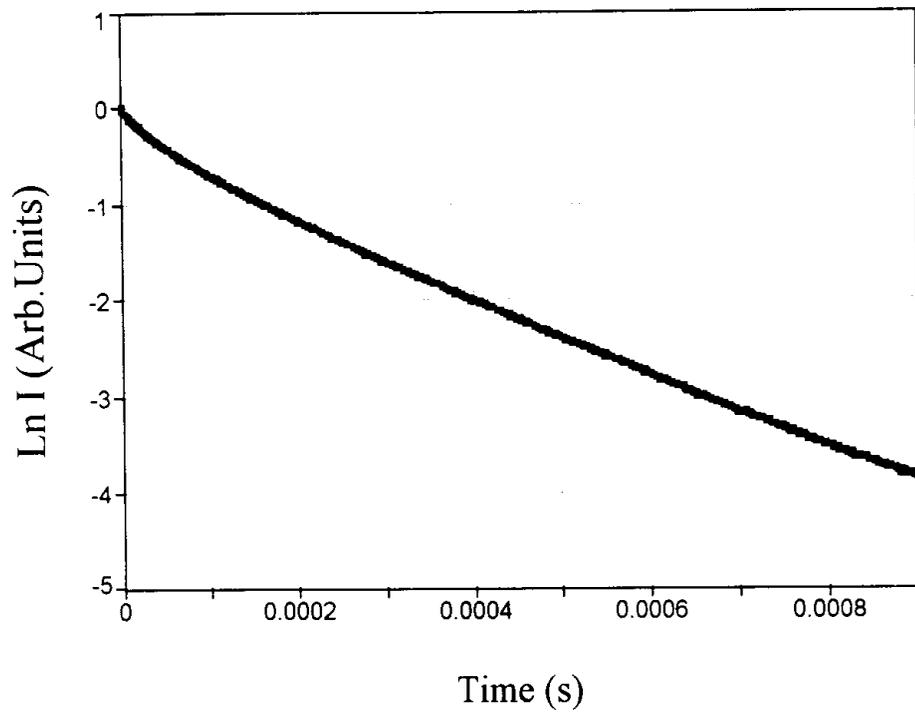
Na teoria de Yokota e Tanimoto os parâmetros de transferência C_{DA} e C_{DD} são conseguidos ajustando a expressão

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-\frac{4}{3}\pi^{3/2} N_a C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left\{\frac{1 + 10,87x + 15,50x^2}{1 + 8,743x}\right\}^{3/4}\right]$$

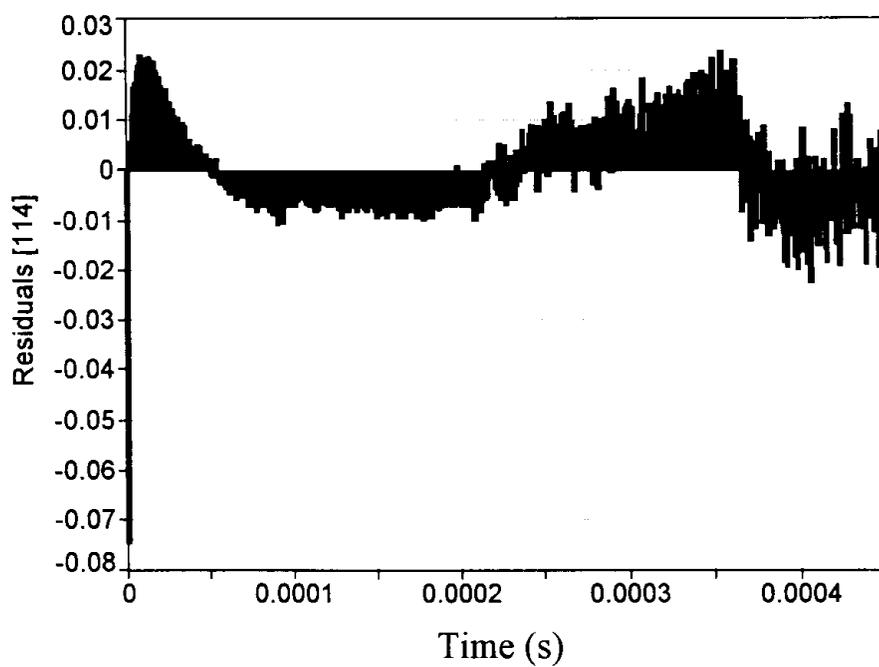
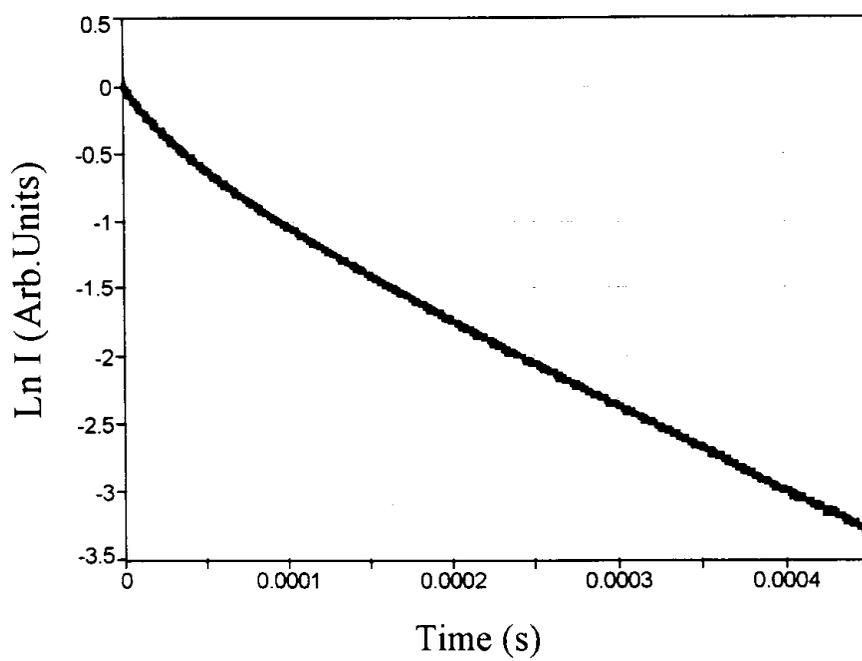
em que $x = 3,376 N_D C_{DD} C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$, aos decaimentos da intensidade da luminescência do doador. Neste trabalho os ajustes foram realizados nos programas de computador *Origin 4.1* e *Table Curve Windows v1. 11* resultando em valores similares para os parâmetros de transferência.

Neste apêndice são mostrados os ajustes feitos com programa de computador *Table Curve v1.11* nos decaimentos da intensidade da luminescência das amostras dopadas com 2; 3 e 5 %mol NdF₃ e para as amostras codopadas com 2; 3 e 5,5 % YbF₃ e 1% NdF₃. A diferença entre o dado experimental (decaimento) e os valores teóricos (curva traçada pelo computador) é dado pelo *residuals* e é mostrado abaixo de cada um dos ajustes.

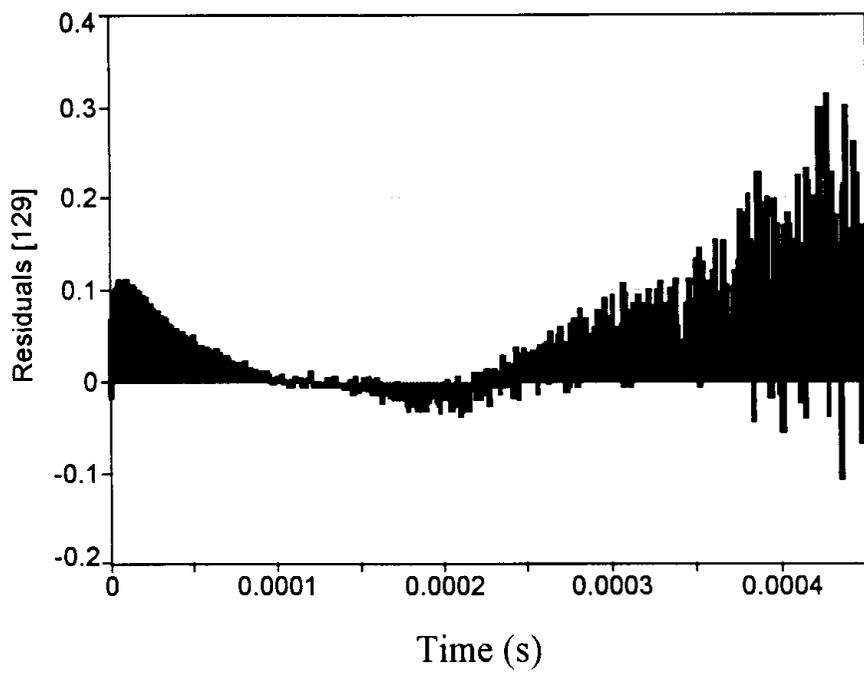
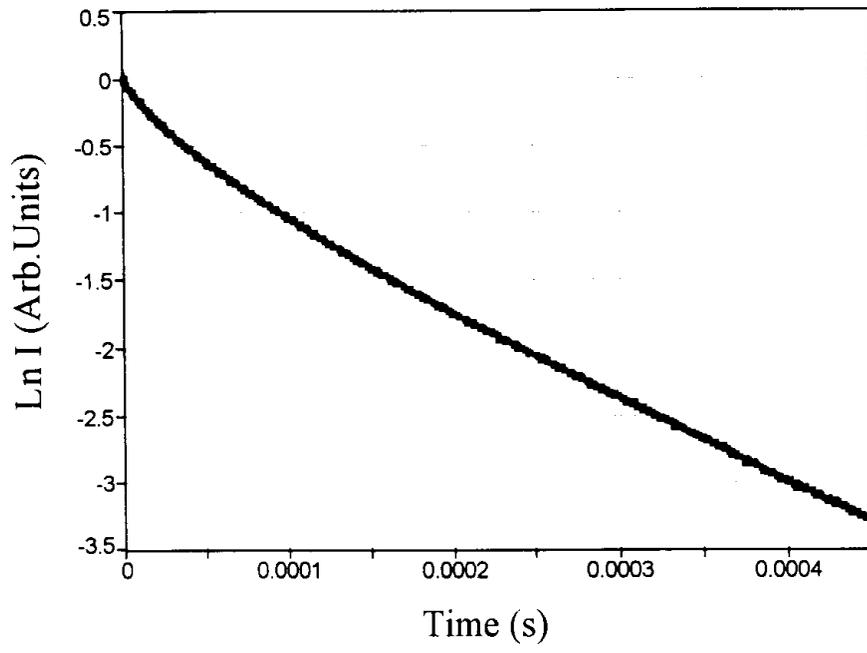
2% NdF₃



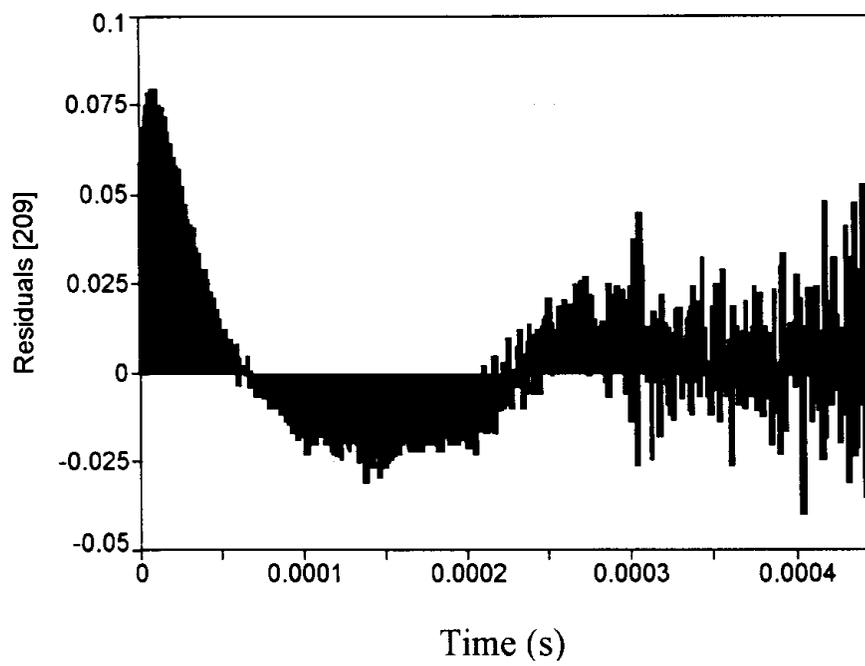
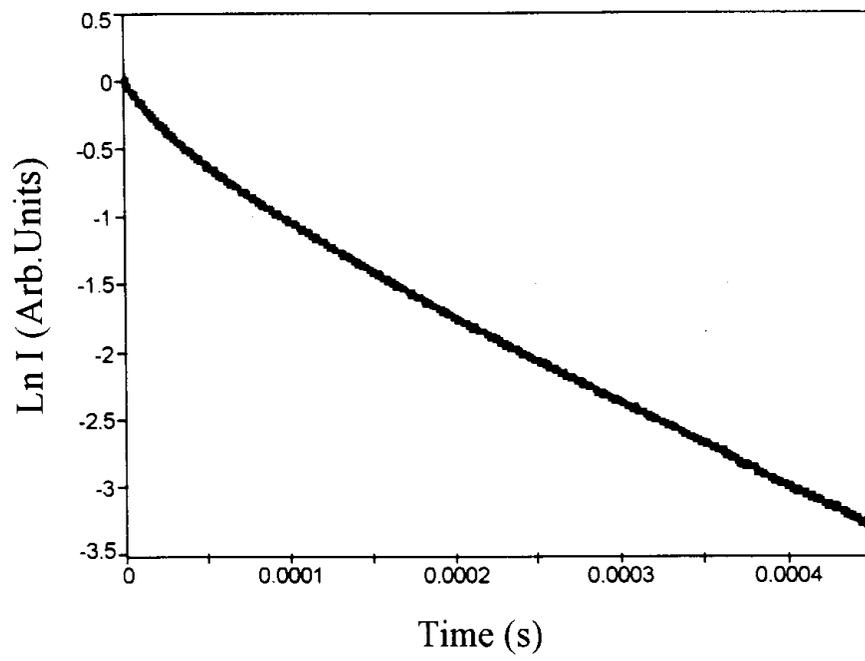
3% NdF₃



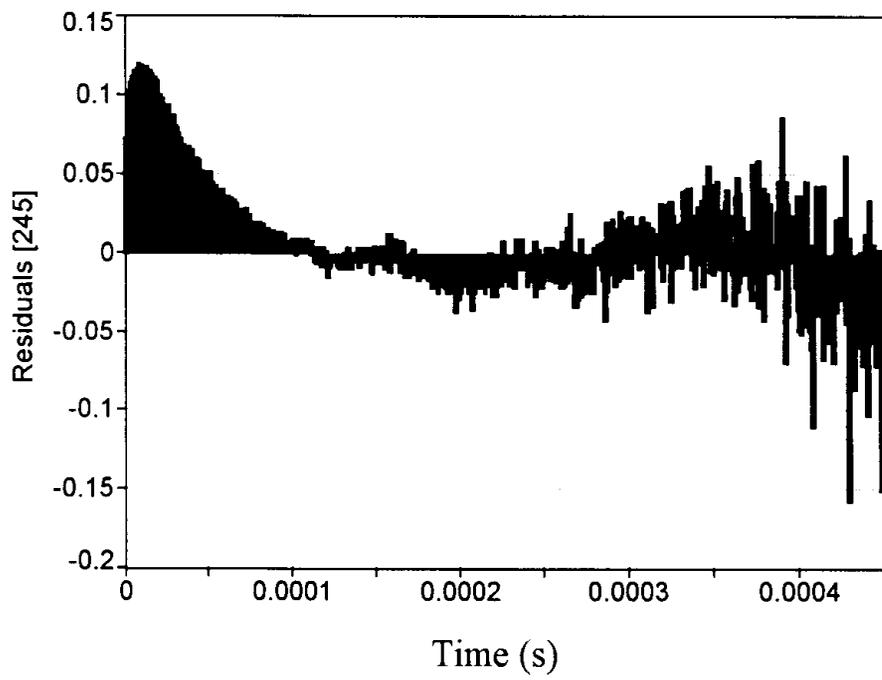
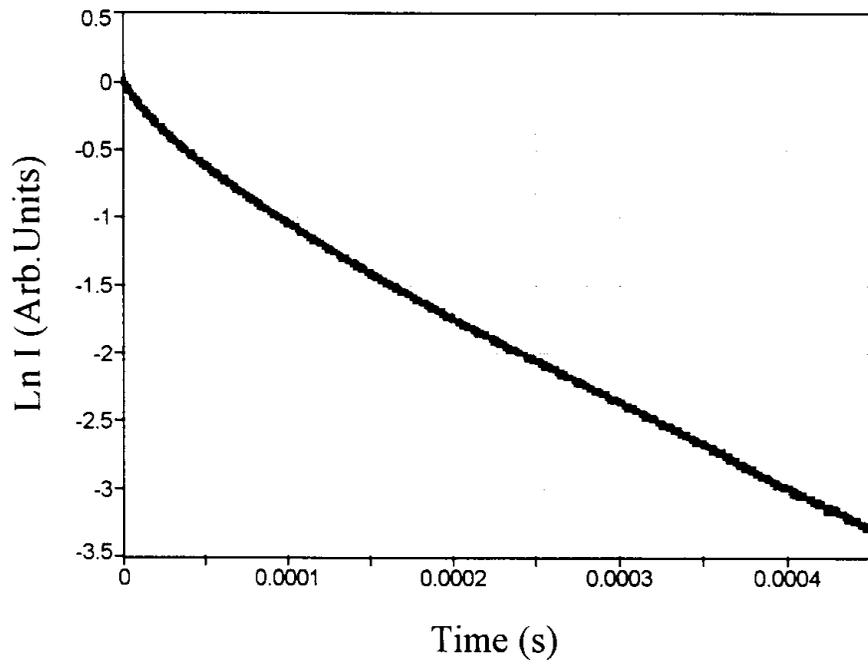
5% NdF₃



1% NdF₃ - 2 % YbF₃



1% NdF₃ - 3 % YbF₃



1% NdF₃ - 5,5 % YbF₃

