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

"Espectroscopia Óptica dos Íons Terras Raras Er^{+3} e Gd^{+3} em Vidros Fluoroindatos".

OK
OK

USP / IFQSC / SBI
8-2-000596

CRISTINA TEREZA MONTEIRO RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof.Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

SÃO CARLOS SÃO PAULO
1996

IFSC-USP BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

Ribeiro, Cristina T. M.
Espectroscopia Óptica de vidros Fluoroindatos com Er^{+3}, Yb e Gd^{+3}
/Cristina Tereza Monteiro Ribeiro - - São Carlos, 1996
75 p.

Dissertação (Mestrado) - - Instituto de Física de São Carlos, 1996.

Orientador: Prof. Dr. Luis Antônio de Oliveira Nunes

1. Espectroscopia Óptica. 2. Vidros, Terras Raras.
I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **CRISTINA TEREZA MONTEIRO RIBEIRO** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26 DE SETEMBRO DE 1996.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Máximo Siu Li/IFSC-USP

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior/IPEN

A minha mãe pelo apoio e compreensão

Agradecimentos

Ao meu orientador prof. Luiz Antônio de Oliveira Nunes pelo incentivo e orientação

Ao prof. Yunes Messaddeq pelas amostras e discussões

A todos os meus colegas da pós graduação pela amizade e apoio, principalmente a Dione, Maria José, Reginaldo, Sandra e Silvia

Aos técnicos do IFSC, principalmente ao Josimar

A todos as pessoas que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho

Índice

Lista de Figuras i

Lista de Tabelas iv

Resumo v

Abstract vi

1- Introdução 1

2- Considerações Gerais Sobre Vidros Fluoretos e Terras Raras 3

2.1- Os Vidros Fluoretos 3

2.2- Os Elementos Terras Raras 4

2.2.1- O Íon Gd^{+3} 8

2.2.2- O Íon Er^{+3} 8

2.2.3- O Íon Yb^{+3} 9

3- Introdução Teórica 10

3.1- Transições Radiativas 10

3.1.1- Probabilidade de Transição 12

3.1.2- Regras de Seleção 12

3.1.2.1- Transições via Dipolo Elétrico 13

3.1.2.1.1- Teoria de Judd-Ofelt 13

3.1.2.2- Transições via Dipolo Magnético 17

3.2- Transições Não Radiativas 19

3.2.1- Relaxação Via Fônons 19

3.2.2- Processos de Transferência de Energia 22

4- Técnicas Experimentais 26

4.1- Preparação de Amostras 26

4.2- Medidas de Absorção 26

4.3- Medidas de Luminescência 27

4.3.1- Luminescência do Gd^{+3} 27

4.3.2- Luminescência de amostras contendo íons de Er^{+3} e Yb^{+3} 28

4.4- Tempo de Relaxação de Estados Excitados 29

4.4.1- Tempo de Decaimento do Gd^{+3} 29

4.4.2- Tempo de Decaimento Para Amostras contendo Er^{+3} e Yb^{+3} 29

4.5- Conversão Ascendente de Energia 30

5- Espectroscopia óptica de Vidros a Base de Índio com Er^{+3}-Yb^{+3} 31

5.1- Introdução 31

5.2- Absorção 32

5.3- Luminescência 39

5.4- Tempo de Vida 44

5.5- Conversão Ascendente de Energia 46

6- Espectroscopia Óptica de Vidros Fluoroindatos com Gd^{+3} 56

6.1- Introdução 55

6.2- Absorção 56

6.3- Luminescência 57

6.4- Cálculo de Judd-Ofelt 61

6.5- Tempo de Vida 65

6- Conclusão 68

9- Apêndice A 71

10- Referências Bibliográficas 73

Lista de Figuras

Figura 2.1- Espectro de transmissão comparativa entre vidros fluoretos e vidros a base de sílica 3

Figura 2.2- Espectro de luminescência do Er^{+3} como dopante em cristal de $LiNbO_3$ e em vidro fluoreto a base de Indio. 5

Figura 2.3- Diagrama dos níveis de energia dos íons Gd^{+3}, Er^{+3}e Yb^{+3} em LaF_3 6

Figura 2.4- Espectros de Absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2 7

Figura 2.5- Perdas da fibra de sílica em 0.9, 1.3 e 1.5μm 9

Figura 3.1- Emissão multifônon dependente da temperatura 20

Figura 3.2- Transferência de Energia assistida por fônons 22

Figura 3.3- Processo de Sensibilização de Luminescência 24

Figura 3.4- Processo de transferência de energia por relaxação cruzada 25

Figura 3.5- Processo de transferência de energia por excitação cooperativa 25

Figura 4.1 - Montagem Experimental para medidas de Luminescência do íon Gd^{+3} 27

Figura 4.2 - Montagem Experimental para Luminescência de amostras contendo Er^{+3} e Yb^{+3} 28

Figura 4.3 - Montagem Experimental para obtenção de tempo de vida do Gd^{+3} 30

Figura 4.4- Montagem Experimental para obtenção de tempo de vida do Er^{+3} e Yb^{+3} 30

Figura 5.1- Espectro de Absorção para o vidro fluoroindato com 2% mol de ErF_3 (vidro 13) na faixa de 0.26 até 0.7μm 33

Figura 5.2- Espectro de absorção para o vidro com 2%mol de ErF_3 na faixa de 0.7 até 1.7μm 33

Figura 5.3 - Espectro de absorção para vidro fluoroindato com 2% mol de YbF_3 (vidro 15) 35

Figura 5.4- Espectro de absorção do vidro fluoroindato com 2% mol de ErF_3

e 0.2% mol de YbF_3 (vidro 7) na faixa de 0.26- 0.7μm 36

Figura 5.5- Espectro de absorção para o vidro com 2% mol de Er^{+3}-0.2% mol de Yb^{+3} na faixa espectral de 0.7-1.7μm 36

Figura 5.6- Espectro de absorção para o vidro com 2%mol de ErF_3-2% mol de YbF_3 (vidro 3) na faixa espectral de 0.26-0.7μm 37

Figura 5.7- Espectro de absorção do vidro com 2%mol de ErF_3-2% mol de YbF_3 na faixa espectral de 0.7-1.7μm. 37

Figura 5.8- Variação da absorção pela concentração para os vidros 2, 3, 4 e 5 em 1.53μm, 0.98μm e 0.65μm 38

Figura 5.9- Espectro de Luminescência para o vidro 7 na faixa espectral de 0.5-0.9μm a temperatura ambiente (a) e de N_2 líquido (b) 39

Figura 5.10- Espectro de luminescência para o vidro 7 (a) - Temperatura ambiente (b)- Temperatura N_2 líquido 41

Figura 5.11- Espectros de luminescência para o vidro 7 (bombeio em 0.8μm) (a)-Temperatura ambiente (b)-Temperatura de N_2 Líquido 42

Figura 5.12- Espectro de Luminescência para o vidro 3 as temperaturas ambiente e N_2 líquido na faixa de 0.8-1.65μm 42

Figura 5.13- Variação da intensidade de luminescência integrada pela concentração de ErF_3 43

Figura 5.14- Tempo de vida para o vidro 3 a temperatura de N_2 líquido 44

Figura 5.15- Espectro de *upconversion* para o vidro 13 com excitação em 0.79μm 47

Figura 5.16- Diagrama de processos de *upconversion* para o Er^{+3} sob bombeio em 0.79μm 48

Figura 5.17- Eficiência de *Upconversion* pela potência de bombeio 49

Figura 5.18 - Espectro de *upconversion* para o vidro 3 com excitação em 0.79μm 50

Figura 5.19 -Espectro de *upconversion* para o vidro 12 com excitação em 0.79μm 50

Figura 5.20- Mecanismos de *upconversion* sob excitação em 0.79μm para vidros com Er^{+3} e Yb^{+3} 51

Figura 5.21- Espectro de *upconversion* para o vidro 3 com excitação em 0.98μm 53

Figura 5.22- Espectro de *upconversion* para o vidro 12 com excitação em 0.98μm 53

Figura 5.23- Mecanismos de *upconversion* para os íons Er^{+3} e Yb^{+3} sob bombeio em 0.98μm. 54

Figura 6.1 - Espectro de Absorção para vidro flluoroindato com 10% mol de GdF_3 57

Figura 6.2- Absorbância em função da concentração para a transições $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ e $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$ do íon Gd^{+3} em vidro fluoroindato 58

Figura 6.3 - Espectros de emissão para vidro fluoroindato com 10% mol GdF_3 nas temperaturas ambiente e de N_2 líquido 58

Figura 6.4 - Emissão em função da concentração do íon Gd^{+3} em vidro fluoroindato para a transição $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 60

Figura 6.5 - Processo de termalização para a transição $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 64

Figura 6.6- Tempo de vida para o Gd^{+3} em vidro fluoroinadto 65

Lista de Tabelas

Tabela2.1- Transmissão, energia de fônons e índice de refração para vidros Fluorozirconatos e Fluoroindatos 4

Tabela 5.1- Composição química de vidros fluoroindatos contendo Er^{+3} e Yb^{+3} 32

Tabela 5.2- Bandas de absorção do íon Er^{+3} em vidros fluoroindatos 34

Tabela 5.3- Tempo de vida para transições na faixa do vísivel 44

Tabela 5.4- Tempo de vida para as transições em 1.5 e 0.98μm para o Er^{+3} e Yb^{+3} 45

Tabela 6.1 - Bandas de Absorção do Gd^{+3} em Vidros Fluoroindatos 57

Tabela 6.2- Níveis de energia de emissão do íon Gd^{+3} 60

Tabela-6.3 - Força de Oscilador para vidros fluoroindatos dopados com 10% mol GdF_3 62

Tabela- 6.4- Tempos de Vida Radiativo experimental e Calculado 65

Tabela- A1- Valores de frequência, área e índice de refração e *oscillator Strength* para as transições do Gd^{+3} em vidro fluoroindato 71

Resumo

Este trabalho consiste na caracterização óptica dos íons terras raras Er^{+3}, Yb^{+3} e Gd^{+3} quando em vidros fluoroindatos. As técnicas utilizadas foram: absorção óptica, luminescência e tempo de vida.

Foram realizadas medidas de *upconversion* em vidros dopados com os íons Er^{+3} e Yb^{+3} nas concentrações de 2% mol de ErF_3 e concentrações de 0, 2 e 8% mol de Yb^{+3} com excitação em 0.8 e 0.98μm observando as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (verde) e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (vermelho). Como resultado verificou-se que o Yb^{+3} aumenta a eficiência da emissão por *upconversion* no vermelho.

Através de medidas espectroscópicas nos vidros fluoroindatos com Gd^{+3} não foi verificado tendência a cristalização destes vidros, mesmo para altas concentrações de Gd^{+3}.

Para o íon Gd^{+3} em vidros fluoroindatos foram determinados os parâmetros de Judd-Ofelt, através dos quais determinamos as propiedades ópticas do íon e comparamos com os dados obtidos experimentalmente. Estes resultados se encontram em boa concordância.

Abstract

This work consists of the optical characterization of rare earth Er^{+3}, Yb^{+3} and Gd^{+3} fluoroindate glasses by means of luminescence, optical absorption and lifetime techniques.

Upconversion process were studied in Er^{+3}, Yb^{+3} doped glasses (with the same ErF_3 concentration and different YbF_3 concentrations) excited at 0.8 and 0.98μm. Transitions $^2H_{11/2}$,$^4S3_{/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, (green) and $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (red) were detected. As a result, we conclude that the Yb^{+3} incorporation increases the emission efficience of the red upconversion process.

Spectroscopic measurements performed on Gd^{+3} fluoroindate glasses didn't point out crystalization tendency of the glasses, even for high Gd^{+3} concentrations.

The Judd-Ofelt parâmeters of Gd^{+3} fluoroindate glasses were obtained, so that the optical properties of Gd^{+3} were determined. The results are in good agreement with the experiment.

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

Os vidros fluoretos à base de Berílio (fluoroberilatos), descobertos em 1926[1], despertaram grande interesse tecnológico por apresentarem uma extensa faixa de transparência óptica e baixo índice de refração, porém possuem as desvantagens de serem extremamentes higroscópicos e terem alta toxicidade, o que levou a uma diminuição do interesse pelos mesmos.

A descoberta acidental dos vidros fluoretos à base de Zircônio (fluorozirconatos) por M.Poulain et al.[2] em 1975, gerou uma nova "onda" de interesse pelos mesmos. Estes vidros não apresentavam os mesmos inconvenientes de higroscopia e toxicidade dos fluoroberilatos, porém o índice de refração do fluorozirconato era superior ao daqueles. Começou então, a procura por composições cada vez mais estáveis de vidros fluoretos. Dentre as composições pesquisadas, os vidros fluoretos à base de Índio (fluoroindatos) se destacaram por apresentarem uma larga faixa de transmissão óptica (0.26 à 8.5μm) e baixa energia de fônons ($500cm^{-1}$). Estas características os tornam promissores candidatos para construção de dispositivos no infra vermelho, tais como: sensores ópticos e amplificadores que podem atuar na área de comunicações em 1.3μm

quando dopados com Prazeodímio, ou em 1.5μm quando dopados com Érbio ou Érbio e Itérbio simultaneamente.

A quantidade de íons terras raras incorporada a estes vidros pode ser alta sem que haja cristalização e perda de estabilidade. Neste trabalho realizamos medidas espectroscópicas de absorção, luminescência e tempo de vida em vidros fluoroindatos com altas concentrações de Gd^{+3} e Er^{+3} e Yb^{+3}, as quais foram de até 20%mol de GdF_3 e até 8%mol de ErF_3 e YbF_3.

As propriedades ópticas dos vidros fluoroindatos com Gd^{+3} foram estudadas visando a utilização dos mesmos na confecção de *lasers* na região do ultravioleta. Os vidros fluoroindatos com os íons Er^{+3} e Yb^{+3} foram estudados a fim de observar seu comportamento em 1.5μm e o processo de conversão ascendente de energia.

No capítulo 2 apresentamos as características gerais dos vidros fluoroindatos e dos íons terras raras. No capítulo 3 fazemos uma discussão sobre os processos de transferência de energia e teoria de Judd-Ofelt (estes tópicos serão utilizados nos capítulos posteriores). A preparação dos vidros e as montagens utilizadas para as caracterizações dos sistemas são apresentadas no capítulo 4. No capítulo 5 é feito um estudo espectroscópico de vidros fluoroindatos com Er^{+3} e Yb^{+3} através de técnicas de luminescência, absorção, tempo de vida e conversão ascendente de energia. No capítulo 6 é feita a caracterização do íon Gd^{+3}, onde os tempos de vida encontrados são comparados aos tempos de vida calculados a partir do modelo de Judd-Ofelt.

Capítulo 2- Considerações Gerais Sobre Vidros Fluoretos e Terra Raras

2.1 - Os Vidros Fluoretos

O mercado mundial de fibras ópticas é dominado atualmente pelas fibras de sílica, porém as mesmas apresentam restrições em sua utilização na confecção de amplificadores ópticos. Os vidros fluoretos surgem então como candidatos a prencherem esta lacuna tecnológica.

Na figura 2.1 apresentamos uma comparação dos espectros de transmissão de alguns vidros fluoretos e vidros de sílica, na faixa de 2-11μm.

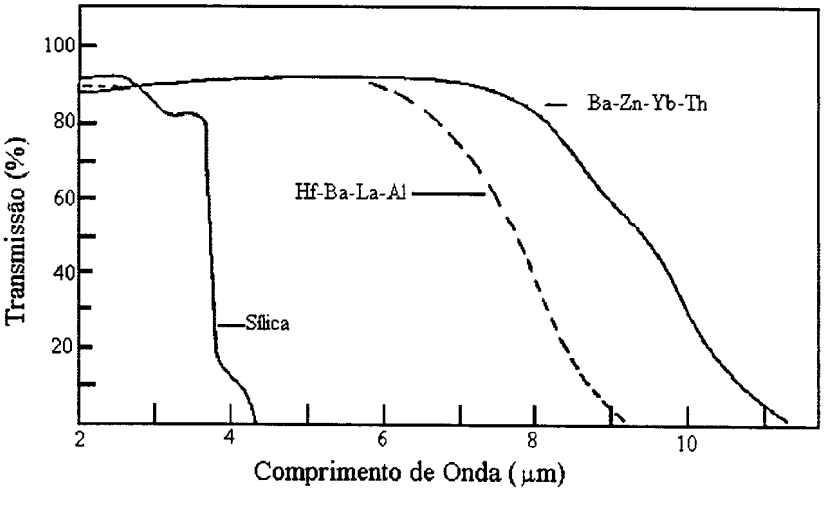


Fig.2.1- Espectro de transmissão comparativa entre vidros fluoretos e vidros a base de sílica

Além de possuir uma faixa de transmissão maior no infravermelho, os fluoretos apresentam índice de refração da ordem de 1.5 enquanto que para a sílica o índice de refração é 1.6 [3], o que faz com que a dispersão em fibras de vidros fluoretos seja menor que em fibras de sílica .

Dentre os vidros fluoretos, os fluorozirconatos se destacaram encontrando uso em telecomunicações na forma de fibras óticas amplificadoras, em medicina[4], e em termometria[4].

Os vidros fluoroindatos tem composições relativamente novas, e destacam-se por apresentarem maior faixa de transmissão e perdas menores que os vidros fluorozirconatos em 1.55μm. Eles também podem ser utilizados como visores e detectores de infravermelho por apresentarem uma alta eficiência de conversão ascendente de energia[5]. Os valores de transmissão, energia de fônons e índice de refração para esses vidros estão relacionados na tabela 2.1[5].

Tabela 2.1- Transmissão, energia de fônons e índice de refração para vidros Fluorozirconatos e Fluoroindatos.

Sistema Vítreo	Energia de Fônons (cm^{-1})	Transparência (μm)	Índice de refração(λ=1.5μm)
Fluorozirconato	400±50	0.2-7.5	1.50
Fluoroindato	300±75	0.25-8.5*	1.52

2.2- Os Elementos Terras Raras

Os elementos terras raras (T.R) compreendem a série dos lantânios da tabela periódica mais o Ítrio. Suas configurações são equivalentes a configuração do Xenônio mais *n* elétrons na camada *4f*, onde *n* varia de 1 até 14.

* Dados referentes a vidros utilizados neste trabalho.

Os íons terras raras em vidros e cristais geralmente encontram-se nas valências +2 e +3, onde para os dois tipos de íons a camada ópticamente ativa é a *4f*. Para cada íon divalente existe um íon trivalente com o mesmo número de elétrons na camada *4f*, por exemplo o Eu^{+2} apresenta o mesmo número de elétrons que o Gd^{+3}, isto é, o Eu^{+2} é isoeletrônico ao Gd^{+3}

Os íons terras raras trivalentes têm a camada *4f* fortemente blindada pelos elétrons das camadas *5s* e *5p*, o que faz com que estes íons apresentem uma interação fraca com o campo ligante, e consequentemente suas bandas de emissão e absorção são estreitas. Um dos efeitos do campo ligante sobre os íons T.R trivalentes é causar uma pequena separação nos multipletos dos níveis *J*. Pelo fato dos cristais terem uma estrutura regular, as linhas de absorção e emissão dos T.R em cristais são mais definidas do que em vidros. Isso é mostrado na figura 2.2, onde vemos a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{+3} em cristal de Niobato de Lítio e em vidro fluoreto.

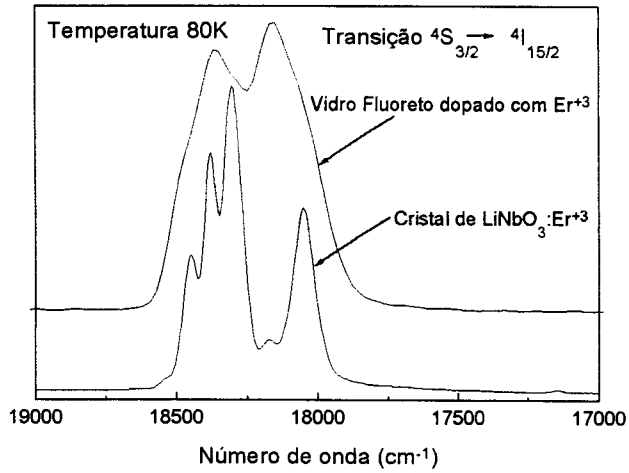


Fig.2.2- Espectro de luminescência do Er^{+3} como dopante em cristal de $LiNbO_3$ e em vidro fluoreto a base de Indio.

IFSC-USP BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Na figura 2.3 apresentamos os diagramas de níveis de energia para o Gd^{+3}, Er^{+3} e Yb^{+3} em LaF_3[6]. A partir desses diagramas determinamos os níveis de energia dos terras raras utilizados como dopantes nos vidros estudados neste trabalho.

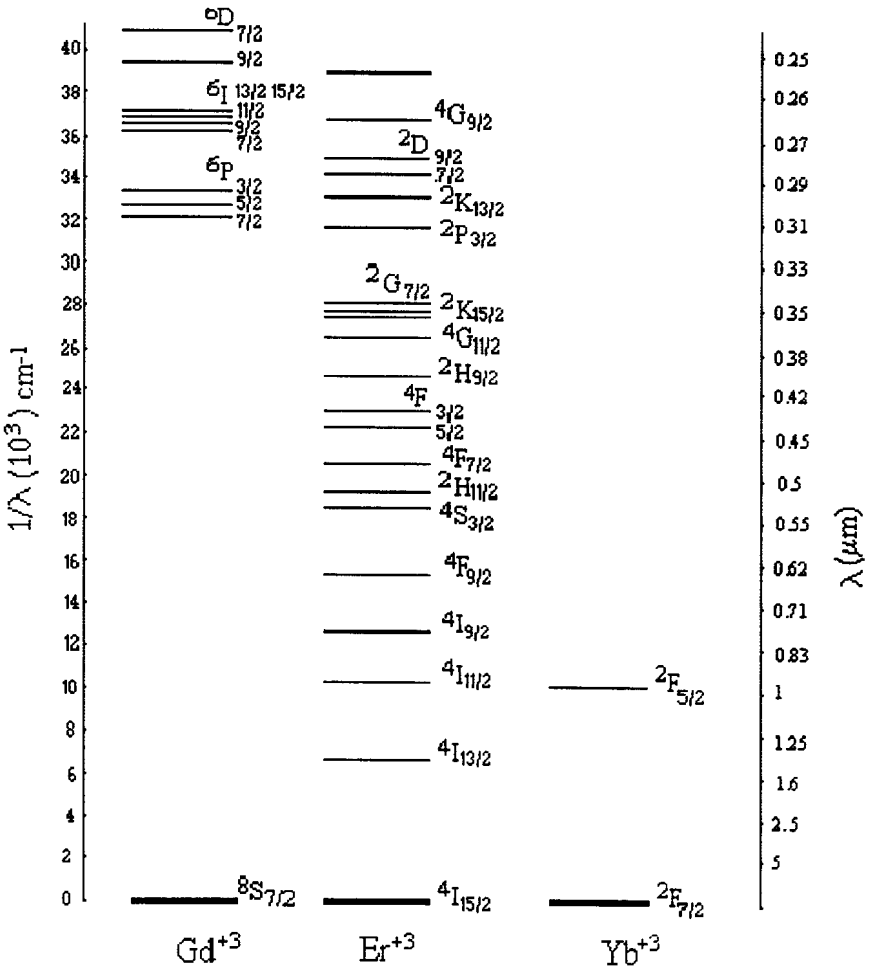


Fig.2.3- Diagrama dos níveis de energia* dos íons Gd^{+3}, Er^{-3}e Yb^{+3} em LaF_3[6].

Na natureza não são encontrados terras raras na valência +2, sendo estes obtidos através dos íons trivalentes por processos de bombardeamento por raios *X*, raios gama ou

* A designação dos níveis de energia é feita pela notação $^{2S+1}L_J$

processos químicos. Os terras raras divalentes têm bandas de absorção largas, pois sua camada ópticamente ativa é a camada $4f^n5d$, a qual é externa ao íon. Na figura 2.4 apresentamos os espectros de absorção de íons terras raras divalentes em CaF_2[7].

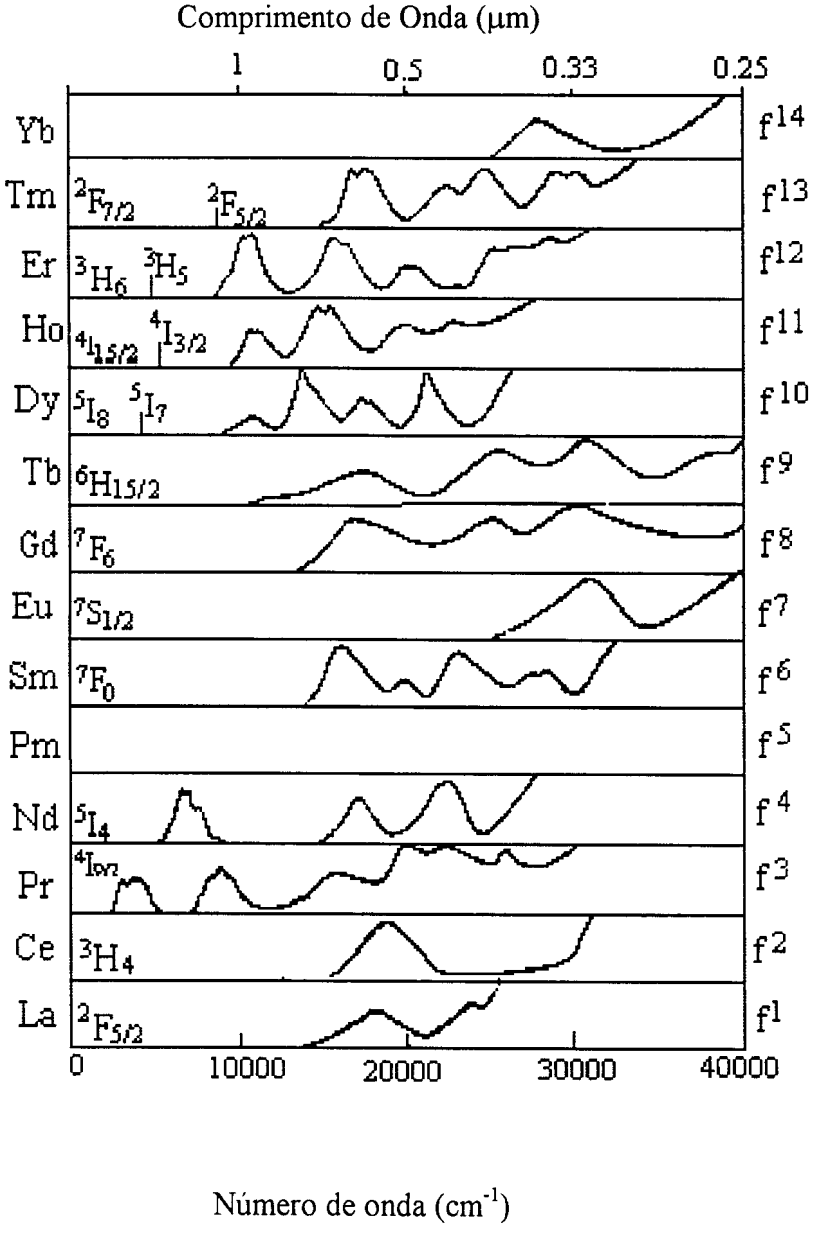


Fig.2.4- Espectros de Absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2[7]

Com o objetivo de familiarizar o leitor com os íons T.R estudados neste trabalho, iremos discorrer sobre algumas características dos íons Gd^{+3}, Er^{+3} e Yb^{+3}.

2.2.1 - O Íon Gd^{+3}

O íon Gd^{+3} apresenta metade da camada eletrônica *4f* preenchida. Esta particularidade faz com que a interação do mesmo com a matriz onde está inserido seja menor que nos demais terras raras trivalentes. Por apresentar 7 elétrons na camada *4f* o nível fundamental do Gd^{+3} tem momento angular orbital **L**[8] igual a zero. Nesse caso, o momento angular total **J** é devido apenas ao momento angular de spin e os estados excitados apresentam uma separação devido ao campo ligante com (J+1/2) componentes. Cada componente resulta em duas outras degeneradas, as quais podem ser desdobradas por efeito Zeeman. Estas degenerescências são conhecidas como degenerescências de Krammer.

O Gadolínio trivalente apresenta a peculiaridade de todos os seus níveis eletrônicos estarem localizados na região do ultra violeta, com o seu primeiro nível excitado $^6P_{7/2}$, localizado aproximadamente em $32000cm^{-1}$.

2.2.2 - O Íon Er^{+3}

Entre os terras raras, o Er^{+3} tem sido amplamente estudado devido à sua aplicação como meio ativo para *laser*[9] no infravermelho, e também na obtenção de amplificadores ópticos em 1.5μm via a transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, que está localizada na janela

de menor perda nos vidros de sílica (fig.2.5). Este íon apresenta sua camada *4f* com 11 elétrons e 41 níveis de energia. No nível fundamental seu momento angular orbital **L** é igual a 6, e seu momento angular de spin é 3/2 ($^4I_{15/2}$).

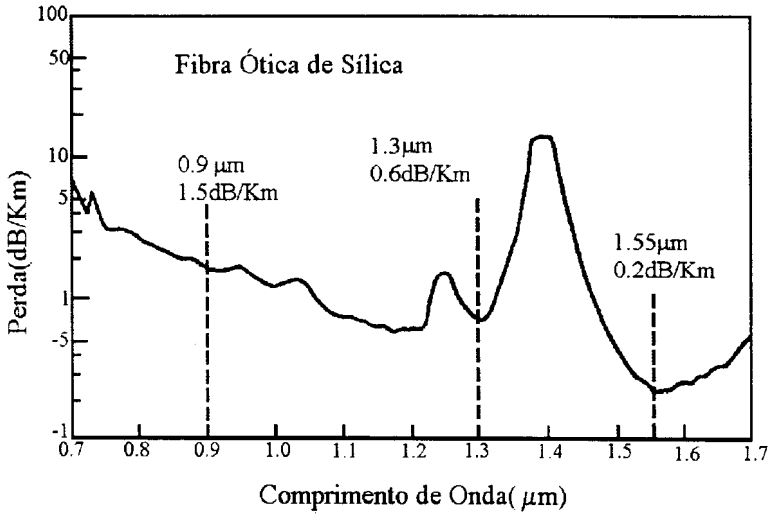


Fig.2.5- Perdas da fibra de sílica em 0.9, 1.3 e 1.5µm

2.2.3 - O Íon Yb^{+3}

O Yb^{+3} apresenta sua camada *4f* com 13 elétrons, possuindo apenas um nível de energia ($^2F_{5/2}$) localizado em 10260 cm^{-1}. O Yb^{+3} é utilizado para co-dopagem de materiais com Er^{+3}, Pr^{+3} e Ho^{+3} pois ele, através de um processo de transferência de energia intensifica o processo de conversão ascendente de energia nestes íons[10].

Os terras raras geralmente são incorporados nas matrizes vítreas com valência +3, porém também podem entrar na valência +2, desde que os vidros sejam preparados em atmosfera oxidante[11].

Capítulo 3- Introdução Teórica

Os vidros não apresentam uma estrutura definida, o que traz dificuldades para se estabelecer um modelo simples que reproduza suas características. Entretanto, se os vidros contém em suas composições íons terras raras, podemos fazer algumas analogias entre o comportamento destes em vidros e em cristais, devido a estes íons apresentarem uma interação fraca com o campo ligante.

No presente capítulo faremos uma descrição de modelos que descrevem os tipos de transições que podem ocorrer em íons terras raras via processos radiativos e não radiativos.

3.1. Transições Radiativas

Devido à blindagem eletrônica que os terras raras trivalentes apresentam, o campo ligante ao qual esses íons estão submetidos é considerado fraco quando comparado à interação de Coulomb entre os elétrons. Isto faz com que os níveis eletrônicos dos terras raras apresentem energias próximas daquelas do íon livre.

O hamiltoniano que descreve a interação entre os íons terras raras leva em consideração a aproximação do campo central e a interação spin-orbita:

$$H = H_0 + H_{cc} + H_{so} \tag{1}$$

A estrutura dos níveis de energia dos terras raras em cristais é bastante discutida por Wybourne [12] e Diecke[6], sendo os estados do íon livre combinações lineares dos estados de Russel Saunders[13] escritos como:

$$\left| f^n \gamma SLJJ_z \right\rangle = \sum \eta(\gamma SLJJ_z) \left| f^n \gamma SLJJ_z \right\rangle \tag{2}$$

no acoplamento intermediário, onde γ é um número quântico necessário para especificar o estado para cada valor de energia.

Quando colocamos o íon terra rara em um composto, o campo ligante levanta a degenerescência *(2J+1)* dos estados do íon livre causando uma pequena mistura das funções de onda dos estados *J*. Devido aos efeitos de blindagem pelas camadas mais externas *5s* e *5p*, a interação dos elétrons da camada *4f* com o campo ligante é muito fraca, então este pode ser tratado como um campo perturbativo dos estados dos íons livres, sendo escrito como uma série de harmônicos esféricos da forma:

$$V_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \tag{3}$$

onde o fator B_q^k são parâmetros que descrevem a intensidade das componentes do campo cristalino e C_q^k são componentes de tensores escritos na forma dos harmônicos esféricos.

3.1.1- Probabilidade de Transição

Temos um estado inicial aJJ_z transicionando para um estado final $bJ'J_z'$, caso esta transição ocorra via dipolo elétrico, a intensidade da mesma pode ser escrita como:

$$S_{ED}(aJ,bJ') = \sum_{JJ_z} \left| \langle aJJ_z \left| \mathbf{P} \right| bJ' J_z' \rangle \right|^2 \tag{4}$$

onde S_{ED} é denominado força da linha e **P** é o operador dipolo elétrico.

A probabilidade de que ocorra a transição entre os dois estados é escrita como:

$$A(aJ,bJ') = \frac{64\pi^4}{(2J+1)3h\lambda^3} S_{ED}(aJ,bJ') \tag{5}$$

Para o caso de transição por dipolo magnético, onde o operador que efetua a transição é $\mu = -\frac{e}{2mc}\sum_i \mathbf{L}_i + 2\mathbf{S}_i$, a força da linha será:

$$S_{DM}(aJ,bj') = \frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2} \left| \langle aJ \left| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \right| bJ' \rangle \right|^2 \tag{6}$$

e a probabilidade de transição:

$$A(aJ,bJ') = \frac{64\pi^4}{(2J+1)3h\lambda^3} S_{DM}(aJ,bJ') \tag{7}$$

3.1.2- Regras de Seleção

A partir da probabilidade de transição podemos escrever as regras de seleção de Laporte para as transições via dipolo elétrico e dipolo magnético.

3.1.2.1- Transições Via Dipolo Elétrico

O operador dipolo elétrico é ímpar, então transições entre estados com a mesma configuração não são permitidas por este mecanismo, e as regras de seleção de Laporte para tais transições são dadas por:

$$\Delta \mathbf{S} = 0; \quad \Delta \mathbf{L} = 0,\pm 1; \quad \Delta \mathbf{J} = 0,\pm 1$$

sendo proibidas as transições de $J = 0 \rightarrow J' = 0$.

Apesar das transições via dipolo elétrico serem proibidas entre estados com mesma paridade, nos íons terras raras estas são observadas experimentalmente e discutidas desde os primeiros trabalhos de espectroscopia[14]. Como exemplo podemos citar o caso da transição do Er^{+3}, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, mostrada na fig.2.2, a qual tem $\Delta J = 6$ e apresenta uma forte intensidade. Devido a estes fatores tornou-se necessária a formulação de uma nova teoria que explicasse estas transições.

3.1.2.1.1- Teoria de Judd-Ofelt

Judd[15] e Ofelt[16] trabalhando separadamente propuseram um modelo no qual o campo cristalino descrito pela eq (3) é dividido em uma parte impar e outra par. Os termos ímpares do potencial combinam estados de paridades opostas, dentro da camada $4f$, tornando as transições por dipolo elétrico permitidas nos íons terras raras.

Vamos supor que temos dois estados da forma da eq.(2) $|\phi_a\rangle = \sum \eta(a;\gamma SLJJ_z|f^n\gamma SLJJ_z\rangle$ e $|\phi_b\rangle = \sum \eta(b;\gamma' S' L' J' J_z'|f^n\gamma' S' L' J' J_z'\rangle$ de uma

configuração nl^N, os quais sofrem uma pequena mistura pelo campo ligante com estados do tipo $|\phi_\beta\rangle = \eta(\beta;\lambda_1 S_1 L_1 J_1 J_{z1}|f^{n-1}\gamma_1 S_1 L_1 J_1 J_{z1}\rangle$ de configuração $nl^{N-1}n'l'$ e produzem dois estados (A e B) de paridades misturadas, de modo que:

$$\langle A| = \langle\phi_a| - \sum_\kappa (E_a - E_\beta)^{-1}\langle\phi_a|V_{cc}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta| \tag{8}$$

$$|B\rangle = |\phi_b\rangle - \sum_\kappa (E_b - E_\beta)^{-1}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|V_{cc}|\phi_b\rangle \tag{9}$$

sendo E_a, E_b e E_β as auto energia dos estados $|\phi_a\rangle, |\phi_b\rangle$ e $|\phi_\beta\rangle$ respectivamente.

O operador de dipolo elétrico é dado por $\mathbf{P} = -e\sum_i r_i (C^1_\rho)_i$, com ρ sendo a polarização da luz e C^1_ρ os harmônicos esféricos. O potencial do campo ligante pode ser escrito na forma $V^q_k = (i)^k A^q_k C^k_q + (i)^k B^q_k C^k_{-q}$ e considerando as funções de onda na forma das eq.(8) e eq.(9), temos que o elemento de matriz para o operador dipolo elétrico será da forma:

$$\langle A|\mathbf{P}|B\rangle = -\sum_\beta \frac{\langle\phi_a|\mathbf{P}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|V_{cc}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta} - \sum_\beta \frac{\langle\phi_a|V_{cc}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|\mathbf{P}|\phi_b\rangle}{E_a - E_\beta} \tag{10}$$

onde a somatória deve ser efetuada sobre todos os estados de perturbação. Isto acarreta dificuldades matemáticas na resolução desta equação, sendo necesário usar aproximações para desenvolver este somatório. Pela teoria de Judd[15] e Ofelt[16] a diferença de energia no denominador da eq. (10) é escrita como uma energia média, isto é $(E_a-E_\beta)=(E_b-E_\beta) = E_{med}$, e emprega-se a regra de completeza sobre os estados de perturbação $|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|$ para

ligar os termos $C_q^{(k)}$ e C_ρ^1 através de um operador que atue entre os estados de l^N, através deste procedimento obtemos para o operador dipolo elétrico a seguinte expressão:

$$\langle A|\mathbf{P}|B\rangle = \sum_{\lambda,q} Y(\lambda,q,\rho)\langle l^N \gamma SLJJ_z|U^\lambda_{\rho+p}|l^N \gamma' SL' J' J_z'\rangle \tag{11}$$

onde

$$Y(\lambda,q,\rho) = -\frac{2}{E_{med}}\sum_k (-1)^{q+\rho}(2\lambda+1)\begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ \rho & -(q+\rho) & q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{pmatrix} n \langle l|C^i|l'\rangle\langle l'|C_q^k|l\rangle B_q^k e\langle nl|r|n'l'\rangle \tag{12}$$

sendo $\langle nl|r|n'l'\rangle = \int R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) dr$ e U^λ_{p+q} o tensor que liga os estados.

As regras de seleção obtidas através da teoria de Judd-Ofelt para os íons terras raras são obtidas segundo as condições de triangulação $|J-J'| \le \lambda \le |J+J'|$[17] sendo expressas por:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta L \le 2l, \quad \Delta J \le 6 \tag{13}$$

A força de oscilador f_{ED} é definido por Judd[15] como:

$$f_{ED} = \sum_{\lambda=par} T_\lambda \nu \left|\langle l^N aJ|U^\lambda|l^N bJ'\rangle\right|^2 \tag{14}$$

onde $T_\lambda = \dfrac{8\pi^2 m}{3h}\dfrac{(2\lambda+1)}{(2J+1)}\chi_{ED}\sum_k (2k+1)B_k \Xi(k,\lambda)^2$ (15)

com

$$\Xi(k,\lambda) = \frac{2}{E_{med}}\sum_{n'l'}(2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'}\begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ l & l' & l \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\langle nl|r|n'l'\rangle\langle nl|r^k|n'l'\rangle \tag{16}$$

em termos dos símbolos *3-j e 6-j* e $\chi_{ED} = (n^2+2)^2/9n$ é o fator de correção devido ao campo.

Sendo $\nu = c\sigma$, a equação (14) pode ser escrita em termos do número de onda σ como:

$$f_{Ed} = \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h(2J+1)} \chi_{ED} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle aJ|U^{(\lambda)}|bJ'\rangle \tag{17}$$

onde os $\Omega_\lambda = (2\lambda+1)\sum_k (2k+1)B_k \Xi(k,\lambda)^2$ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Desse modo o *força da linha* para as transições de dipolo elétrico (eq.4) se reduz a uma expressão simples, que contém três parâmetros de intensidade:

$$S_{ED}(aj,bj') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\langle aJ|U^\lambda|f^n[bJ'\rangle\right|^2 \tag{18}$$

Os auto estados são da forma da eq.(1) e os elementos de matriz U^λ foram calculados por W.T Carnall[18], sendo que estes valores não apresentam uma variação significativa com a matriz onde está o íon terra rara.

A seção de choque de absorção é escrita em termos de força de oscilador como:

$$\int \sigma(\nu)d\nu = \frac{\pi e^2}{mcn} f(aJ,bJ') \Rightarrow f(aJ,bJ') = \frac{mcn}{\pi e^2}\int \sigma(\nu)d\nu \tag{19}$$

Igualando as expressões (17) e (19), podemos determinar os parâmetros de intensidade Ω_λ.

Através das aproximações introduzidas por Judd-Ofelt tornou-se possível a obtenção das regras de seleção para transições via dipolo elétrico de íons terras raras:

a- $\Delta J \leq 6$

b- Para terras raras com número par de elétrons:

b1- $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibida

b2- $J = 0 \rightarrow J'$ = ímpar transição fraca.

b3- $J = 0 \rightarrow J' = 2,4,6$ a transição pode ser forte

b4- $J = 1 \rightarrow J' = 2$ permitida apenas com polarização circular (cristais).

3.1.2.2- Transições Via Dipolo Magnético

Para as transições dipolares magnéticas, o operador momento de dipolo magnético é par; então as transições entre estados com mesma configuração *4f* são permitidas, e as regras de seleção de Laporte são:

$$\Delta \mathbf{S} = 0; \quad \Delta \mathbf{L} = 0; \quad \Delta \mathbf{J} = 0, \pm 1$$

não sendo permitidas as transições de $J = 0 \rightarrow J' = 0$.

As regras de seleção em J ($\Delta J = 0, \pm 1$) vão restringir as considerações para os elementos de matriz por dipolo magnético a três casos[19]. Os estados inicial e final são expressos pelos números quânticos $aJ=\gamma SLJJ_z$ *e* $bJ'=\gamma' S'L'J'J_z'$, e os elementos de matriz **M** são dados pelas expressões abaixo, sendo $\mathbf{M}(\mathrm{aJ}, \mathrm{bJ}') = \frac{e}{2mc}\langle aJ|\mathbf{L} + 2\mathbf{S}|bJ'\rangle$.

1- Se J'=J

$$\langle \gamma \mathrm{SLJ}|\mathbf{L} + 2\mathbf{S}|\gamma \mathrm{SLJ}\rangle = g\hbar[J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \tag{20}$$

onde $g = 1 + \dfrac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$

2- Se J'= J-1

$$\langle \gamma SLJ | L + 2S | \gamma SLJ - 1 \rangle = \hbar \left[\frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)}{4J} \right]^{1/2} \quad (21)$$

3- Se J'= J+1

$$\langle \gamma SLJ | L + 2S | \gamma SLJ + 1 \rangle = \hbar \left[\frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(J+L-S)(S+L-S)}{4(J+1)} \right]^{1/2}$$

(22)

A força de oscilador para transições via dipolo magnético é dada por:

$$f_{DM}(aJ, bJ') = \frac{8\pi^2 m\nu}{3h(2J+1)e^2} n S_{DM}(aJ, bJ') \quad (23)$$

onde S_{DM} é a força da linha do dipolo magnético definido pela equação (6):

O elemento de matriz **M** não apresenta uma grande variação em função da natureza da matriz onde o íon está inserido[20], logo podemos considerá-lo como constante, o que muda é o índice de refração *n* em cada amostra. Então os valores de força de oscilador via dipolo magnético podem ser encontrados tomando o valor f'_{MD} *(aJ,bJ')* calculado por Carnall[20] multiplicado pelo índice de refração *n(λ)*..

3.2 - Transições não Radiativas

3.2.1- Relaxação Via Fônons

Através da interação do íon com o campo ligante podem ocorrer transições entre um estado inicial e um estado final de energia mais baixa (alta) via a perda (ganho) de energia para o sistema, sendo necessária a criação (destruição) de um número suficiente de fônons de modo a garantir a conservação da energia. Isto é, para dois níveis separados por uma quantidade de energia ΔE, o número de fônons emitidos em um decaimento entre os níveis é determinado pela relação:

$$p_i \hbar\omega_i = \Delta E \tag{24}$$

onde p_i é o número de fônons necessários para conservar a energia e $\hbar\omega_i$ é a energia do nível de maior energia.

Segundo L.A Riseberg e M.J.Weber[21], um nível tem que estar separado do próximo nível inferior por pelo menos $1000cm^{-1}$ para que o mesmo seja suficientemente estável e possa exibir luminescência, caso contrário haverá uma alta probabilidade da transição ser efetuada através de fônons.

Diversos íons terras raras apresentam níveis com separação da ordem de $500cm^{-1}$, havendo então uma competição entre processos radiativos e não radiativos (multifônons) para o decaimento desses níveis.

A taxa de decaimento multifônon dependente da temperatura e é dada por:

$$W(T) = W_0 \left[\frac{\exp(\hbar\omega_i / kT)}{\exp(\hbar\omega_i / kT) - 1} \right]^{p_i} \tag{25}$$

onde W_0 é a taxa de decaimento multifônon para T=0, e p_i é a ordem do processo (número de fônons envolvidos na transição).

A dependência da emissão multifônon com a temperatura é forte para vários estados excitados[22], então fônons com baixa energia podem se tornar dominantes para altas temperaturas, dependendo principalmente da ordem do processo, como podemos ver na fig.3.1 onde temos o grafico da eq. (25) para processos envolvendo 4, 5 e 6 fônons.

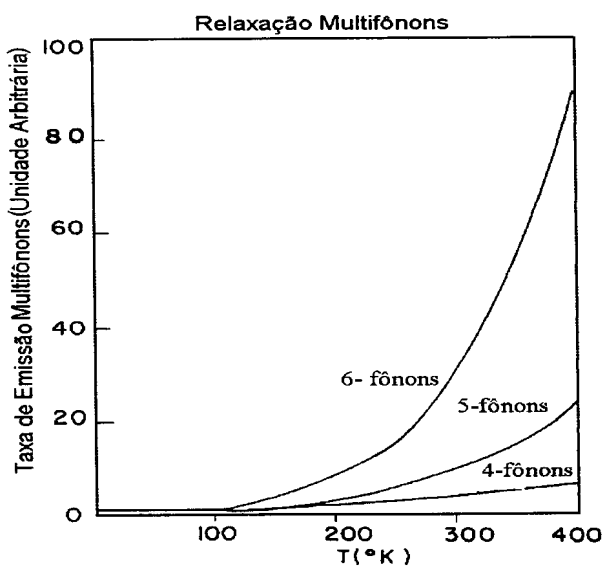


Fig.3.1- Emissão multifônons dependente da temperatura.

Na equação (25) é assumido que o decaimento envolve um processo apenas entre dois níveis discretos de energia, porém os decaimentos ocorrem para grupos de níveis Stark de dois multipletos *J*. Considerando que temos decaimento de um nível *a* para um multipleto *b*, a taxa de decaimento total do nível *a* é $\sum_b W_{ab}$. Já que os níveis de energia estão em equilíbrio térmico, a taxa de decaimento pode ser escrita como:

$$W = \frac{\sum_a \sum_b W_{ab}(T) exp(-\Delta E / kT)}{\sum_a g_a exp(-\Delta E / kT)} \qquad (26)$$

onde g_a é a degenerescência do nível.

A relaxação multifônon também pode ser expressa por um modelo fenomenológico conhecido como "lei de *gap* de energia"[23]. Essa lei nos diz que a transição se torna menos provável à proporção que a separação em energia entre os estados excitados aumenta. Ela é expressa por:

$$W_{MF} = C \exp(-\alpha \Delta E) \qquad (27)$$

onde ΔE é a separação de energia entre os dois níveis excitados e α e C são constantes que dependem do composto.

Vemos pela expressão acima, que a lei do *gap* de energia não apresenta dependência com a temperatura, o que traz restrições à sua aplicação.

3.2.2- Processos de Transferência de Energia

Os íons em sólidos (vidros e cristais) só podem ser tratados como isolados quando encontram-se em baixas concentrações. Com o aumento da concentração iônica a proximidade entre os íons permite que haja interações entre os mesmos.

Os processo de transferência de energia envolvem um íon sensibilizador ou doador d o qual transfere sua energia de forma ressonante ou não ressonante (ajuda de fônons) para um íon aceitador a. Além disso podem ser envolvidos um ou mais fônons no processo.

No caso de íons terras raras em sólidos, os níveis de energia têm uma pequena variação de íon para íon e neste caso é necessária a participação de fônons no processo. Na figura 3.2 apresentamos o esquema de transferência de energia assistida por fônons. Neste caso, o íon doador de energia $E_1 > E_2$ perde parte de sua energia em forma de vibração de modo que $E_1 - \hbar\omega = E_2$ e transfere a energia restante para o íon aceitador.

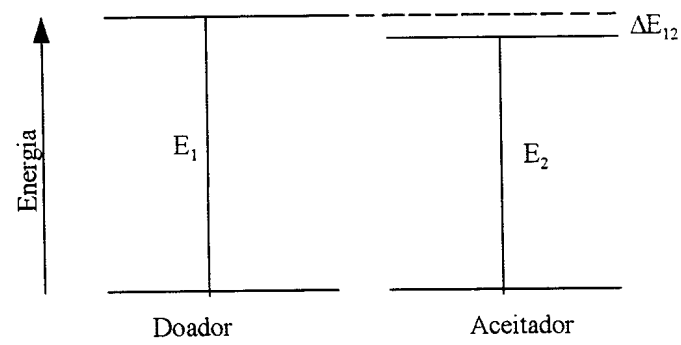


Fig.3.2- Transferência de Energia assistida por fônons.

O acoplamento entre os íons envolvidos no processo de transferência é expresso pelo elemento de matriz

$$J = \langle sa^* | H_{sa} | s^* a \rangle \tag{28}$$

onde H_{sa} é a hamiltoniana de acoplamento entre os íons.

O acoplamento entre o íon e o fônon é dado por

$$\begin{aligned} \langle j, n \pm 1 | H_f | j, n \rangle &= f \langle n \pm 1 | \varepsilon | n \rangle \\ \langle j', n \pm 1 | H_f | j', n \rangle &= g \langle n \pm 1 | \varepsilon | n \rangle \end{aligned} \tag{29}$$

com H_f é o hamiltoniano de interação entre o íon e o fônon, n é o número de ocupação dos fônons, e a força do acoplamento é expressa por f para o nível fundamental e g para o nível excitado considerado.

A taxa de transferência de energia é expressa pela relação[23]:

$$W_t = \frac{2\pi}{\hbar} \left| t_{f \to i} \right|^2 \delta \left\{ \sum_n \left(\Delta n \hbar \omega \pm \Delta E_{sa} \right) \right\} \tag{30}$$

onde os elementos de matriz $t_{f \to i}$ são dados por:

$$t_{f \to i} = \langle f | H | i \rangle + \sum_{m_1} \frac{\langle f | H | m_1 \rangle \langle m_1 | H | i \rangle}{E_i - E_{m_1}} + \sum_{m_1 m_2} \frac{\langle f | H | m_1 \rangle \langle m_1 | H | m_2 \rangle \langle m_2 | H | i \rangle}{\left(E_i - E_{m_1} \right) \left(E_i - E_{m_2} \right)} \tag{31}$$

com m_i sendo o estado do fônon.

O Hamiltoniano H pode ser H_{sa} ou H_f. O processo de transição para um fônon é dado pelo segundo termo na eq. (31) e para dois fônons será o terceiro termo da expressão ou a expansão do segundo termo em segunda ordem. Um tratamento teórico para transferência de energia é dado por G.Blasse[24] e Auzel[10].

Para íons terras raras, os tipos de transferência de energia mais comuns que ocorrem são:

a)- sensibilização de Luminescência: A excitação da banda de absorção de um íon (sensibilizado ou doador) resulta na emissão por uma segunda classe de íons (aceitador ou ativador). O mecanismo para este processo é esquematizado na fig.3.3.

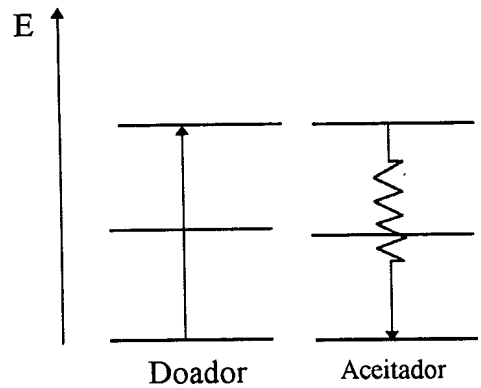


Fig 3.3- Processo de Sensibilização de Luminescência.

b)- *Quenching* de luminescência por relaxação para outro nível: A intensidade relativa da luminescência decresce devido a decaimento não radiativo entre níveis.

c)- Auto *quenching*: A intensidade relativa da luminescência decresce conforme aumenta a concentração de íons aceitadores. O *quenching* de luminescência devido o aumento da concentração foi explicada por Botden[25] e a teoria referente ao processo foi proposta por Dexter e Schulman[26].

d)-(4) Relaxação Cruzada: Ocorre quando a diferença de energia entre dois estados de dois íons próximos são iguais ou muito próximas. Este tipo de relaxação está esquematizada na fig.3.4.

Neste processo, o íon doador em um estado excitado transfere parte de sua energia para o íon aceitador, decaindo para um estado intermediário. O íon aceitador é então excitado para o nível intermediário.

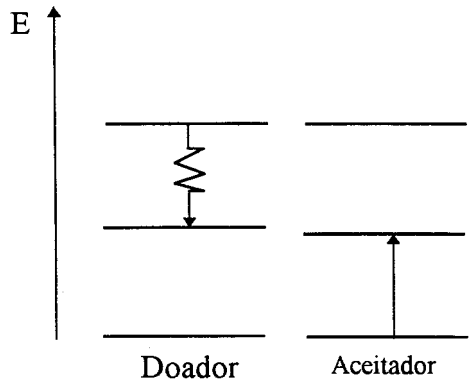


Fig.3.4- Processo de transferência de energia por relaxação cruzada.

e)- Excitação Cooperativa: Neste processo, dois íons com energias iguais transferem simultaneamente suas energias de estado excitado para um terceiro íon (aceitador) o qual efetua uma transição para um estado em que a energia é o dobro da energia de cada fóton (fig.3.5).

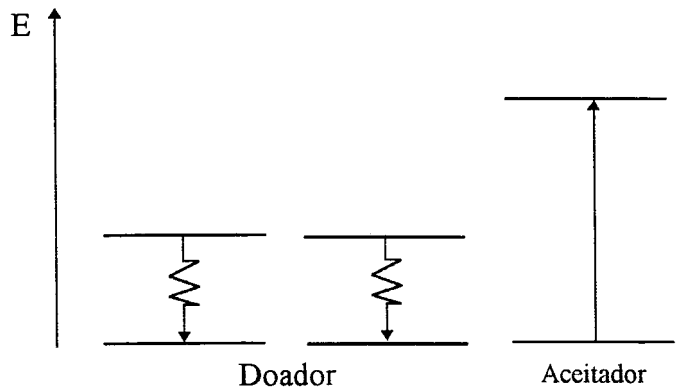


Fig.3.5- Processo de transferência de energia por excitação cooperativa.

Capítulo 4 - Técnicas Experimentais

4.1 Preparação de Amostras

Os vidros utilizados neste trabalho foram preparados no Grupo de Materiais do Instituto de Física de São Carlos. Os vidros contendo Er^{+3} e Yb^{+3} foram preparados à partir de componentes fluoretos e óxidos, enquanto que aqueles contendo Gd^{+3} foram preparados a partir de componentes fluoretos. Ambos foram fundidos em cadinho de Platina à 850^0C e vertidos em moldes pré aquecidos. Os vidros contendo Gd^{+3} foram preparados em uma câmara seca com atmosfera de Nitrogênio.

A lapidação dos vidros foi feita com lixas 240, 400 e 600 e para o polimento utilizamos pó de alumina com granulação de 15μm.

4.2 - Medidas de Absorção:

As medidas de absorção óptica foram realizadas `a temperatura ambiente nos espectrofotômetros CARY DS15 e CARY 17 na faixa de 40000 à $5000cm^{-1}$.

4.3 - Medidas de Luminescência:

Para as medidas de luminescência usamos duas montagens básicas: uma montagem para medidas de amostras contendo o íon Gd^{+3} e outra para amostras contendo os íons Er^{+3} e Yb^{+3}.

4.3.1 - Luminescência do Gd^{+3}

Usamos uma lâmpada de Xenônio de alta pressão com 100W de potência filtrada através de um monocromador Bausch-Lamb de 0.25m para a excitação da banda ^6D do íon Gd^{+3} (250nm). A luz proveniente da amostra foi filtrada em um monocromador Thermo Jarrel Ash Monospec 27, controlado por um motor de passo ligado ao computador. Para a detecção da luminescência usamos uma fotomulplicadora ITIFW-130 conectada a um *Lock-in* amplificador PAR 128. O diagrama de luminescência para o Gd^{+3} está esquematizado na figura 4.1.

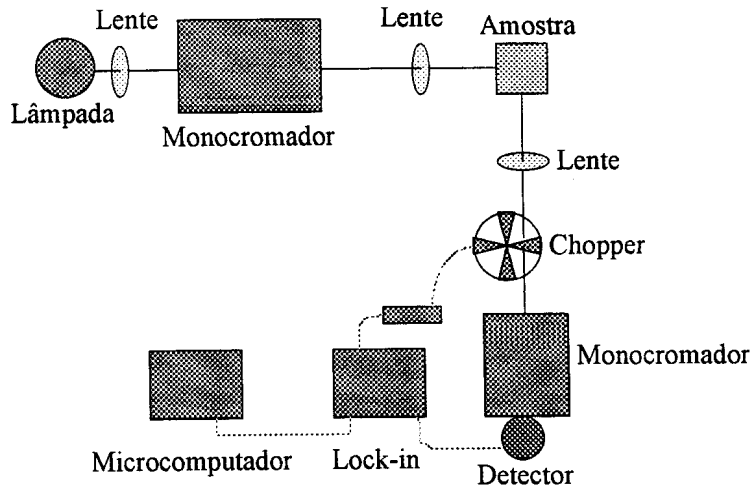


Fig .4.1 - Montagem Experimental para medidas de Luminescência do íon Gd^{+3}.

4.3.2 - Luminescência de amostras contendo íons de Er^{+3} e Yb^{+3}

Na Fig.4.2 temos a montagem para aquisição dos espectros de luminescência na faixa de 400 a 1700nm para vidros fluoroindatos contendo os íons Er^{+3} e Yb^{+3}.

Para a excitação das amostras utilizamos um laser de Argônio (linha 488nm) e um laser de Titânio Safira sintonizado em 800nm. O sinal luminescente foi filtrado em um monocromador Thermo Jarrel Ash contendo três grades de difração (ultra violeta, vísivel e infra vermelho próximo) que separam a luz nas faixas de 200 a 400nm, de 380 a 900nm e de 750 a 1800nm respectivamente. A luminescência foi coletada por um detector de Germânio na faixa de 0.8 a 1.7μm e na faixa de 0.5 a 0.7μm por uma fotomultiplicadora IFW130. O sinal foi enviado ao *lock-in* e depois ao microcomputador já descritos.

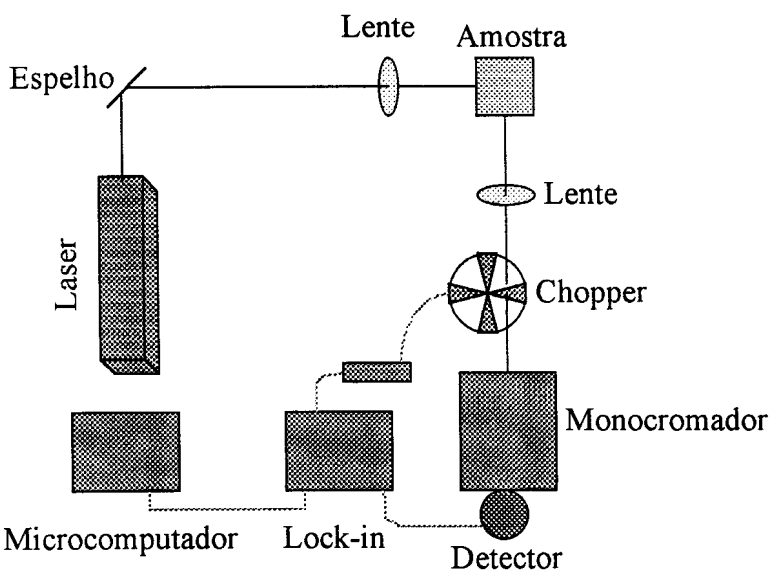


Fig.4.2 - Montagem experimental para Luminescência de amostras contendo Er^{+3} e Yb^{+3}.

4.4 - Tempo de Relaxação dos Estados Excitados:

4.4.1 - Tempo de Decaimento do íon Gd^{+3}

A determinação dos tempos de vida do íon Gd^{+3}, foram feitos à temperatura ambiente e `a temperatura de N_2 líquido, usando a montagem experimental esquematizada na Fig.4.3.

Nesta montagem a modulação da luz proveniente da lâmpada de Xenônio é feita pelo *chopper* SR540. O sinal é filtrado em um monocromador, detectado na fotomultiplicadora ITIFW130 e então enviado para um osciloscópio digital HP 54501A-100MHz onde o mesmo é aquisicionado e transferido para um microcomputador. O tempo de resposta do sistema é da ordem de 30μs, inferior aos tempos medidos.

4.4.2 - Tempo de Decaimento para Amostras Contendo Er^{+3} e Yb^{+3}:

Na fig.4.4 temos o esquema de montagem para medidas de decaimento dos íons Er^{+3} e Yb^{+3}. Como fonte de excitação usamos um laser de Argônio cuja intensidade foi modulada por um *chopper*. O sinal foi coletado em um detector (Germânio ou fotomultiplicadora) e enviado ao ociloscópio. Este sistema apresenta um tempo de resposta da ordem de 20μs.

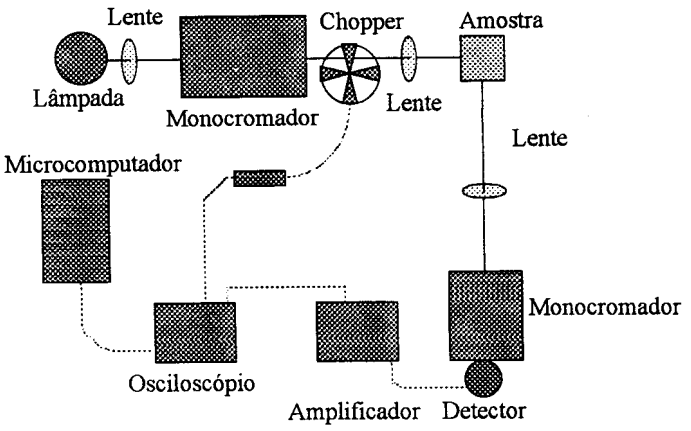


Fig.4.3 - Montagem experimental para aquisição de tempo de vida do Gd^{+3}.

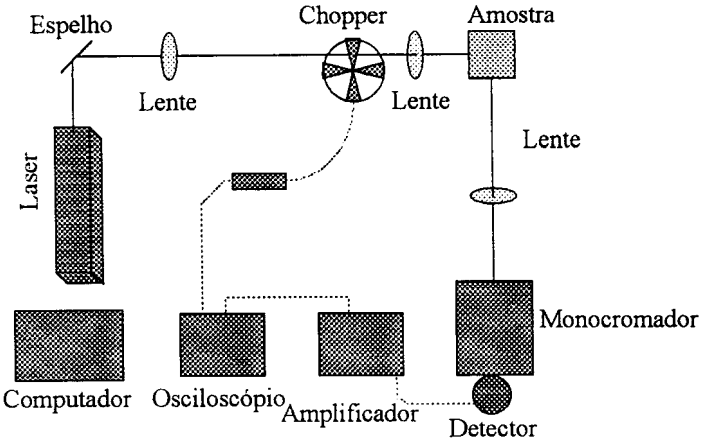


Fig.4.4- Montagem Experimental para obtenção de tempo de vida do Er^{+3} e Yb^{+3}.

4.5- Conversão Ascendente de Energia

Para as medidas com conversão ascendente de energia utilizamos um laser de Titânio Safira MIRA (790 nm). A montagem para as medidas com conversão ascendente de energia foi similar a montagem para luminescência dos íons Er^{+3} e Yb^{+3}. Para as medidas com conversão ascendente de energia em 980nm utilizamos como fonte de excitação um laser de diodo modelo S-98-1000C (Coherent).

Capítulo 5- Espectroscopia Óptica de Vidros à Base de Índio com Er^{+3}-Yb^{+3}

5.1- Introdução

A incorporação simultânea de íons de Yb^{+3} e outros terras raras tais como o Tm^{+3}, Ho^{+3} e Er^{+3} em vidros aumenta a eficiência do processo de conversão ascendente de energia em diversas matrizes[29,30]. Neste capítulo é verificado o comportamento dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} quando incorporados em vidros fluoroindatos, observando a influência do Yb^{+3} nas transições do íon Er^{+3}.

Para a realização deste trabalho, foi feita a caracterização de diversos vidros através de medidas de absorção, luminescência e tempo de decaimento radiativo, sendo esses dois últimos às temperaturas ambiente e de N_2 líquido. Também foram feitas medidas de conversão ascendente de energia com bombeio em 0.79μm e 0.98μm.

As composições químicas dos vidros utilizados neste trabalho estão relacionadas na tabela 5.1. Por simplificação a denominação dos vidros ao longo do trabalho, será feita através de números, os quais também estão relacionados na tabela 5.1.

5.2 - Absorção

As posições das bandas de absorção para os íons Er^{+3} em vidros fluoroindatos foram determinadas através dos espectros, mostrados nas figuras 5.1 e 5.2.

Através desses espectros as posições das bandas de absorção foram assinaladas de acordo com o espectro de absorção do LaF_3[6] (fig.1.4), e são relacionadas na tabela 5.2, com seus valores em energia (cm^{-1}) e comprimento de onda(μm).

Tabela 5.1- Composição química (%mol) dos vidros fluoroindatos contendo Er^{+3} e Yb^{+3}.

Compostos Vidros	InF_3	BaF_2	ZnF_2	SrF_2	GaF_3	NaF	ErF_3	YbF_3
1	35.9	16	20	20	6	—	0.1	2
2	35	16	20	20	6	—	1	2
3	34	16	20	20	6	—	2	2
4	32	16	20	20	6	—	4	2
5	28	16	20	20	6	—	8	2
6	36.8	16	20	20	6	—	1	0.2
7	35.8	16	20	20	6	—	2	0.2
8	34.8	16	20	20	6	—	3	0.2
9	33.8	16	20	20	6	—	4	0.2
10	35	16	20	20	6	—	2	1
11	32	16	20	20	6	—	2	4
12	28	16	20	20	6	—	2	8
13	34	16	20	20	6	2	2	—
14	30	16	20	20	6	—	8	—
15	40	20	19	15	2	2	—	2

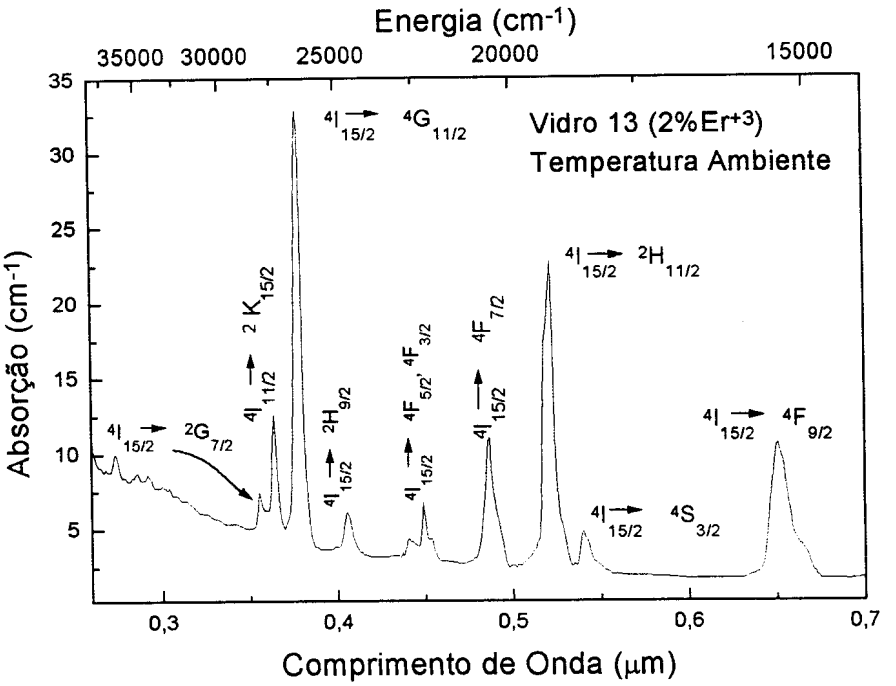


Fig.5.1- Espectro de Absorção para o vidro 13, na faixa de 0.26 até 0.7μm.

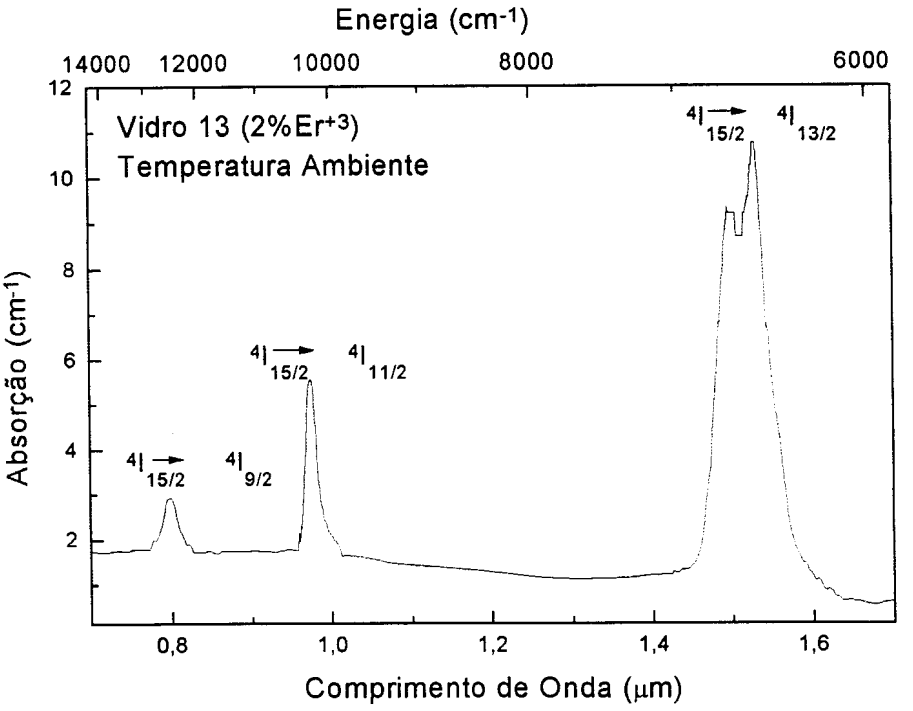


Fig. 5.2- Espectro de absorção para o vidro 13 na faixa de 0.7 até 1.7μm.

Tabela 5.2- Bandas de absorção do íon Er^{+3} em vidros fluoroindatos (vidro 13)

Transição	Energia (cm^{-1})	Comp. de Onda (μm)
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	6609	1.531
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	10246	0.976
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	12531	0.798
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	15361	0.651
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	18518	0.540
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	19157	0.522
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	20534	0.487
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	22272	0.449
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	22624	0.442
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	24691	0.405
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	26455	0.378
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$	27473	0.364
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	28169	0.355

Na figura 5.3 temos o espectro de absorção para o vidro 15 (2% mol de YbF_3) na faixa de 0.26-1.7μm, através do qual a banda de absorção $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{+3} em vidro fluoroindato é identificada. Esta banda está localizada em 0.975μm, aproximadamente na mesma posição que em se encontra a banda $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Er^{+3} .

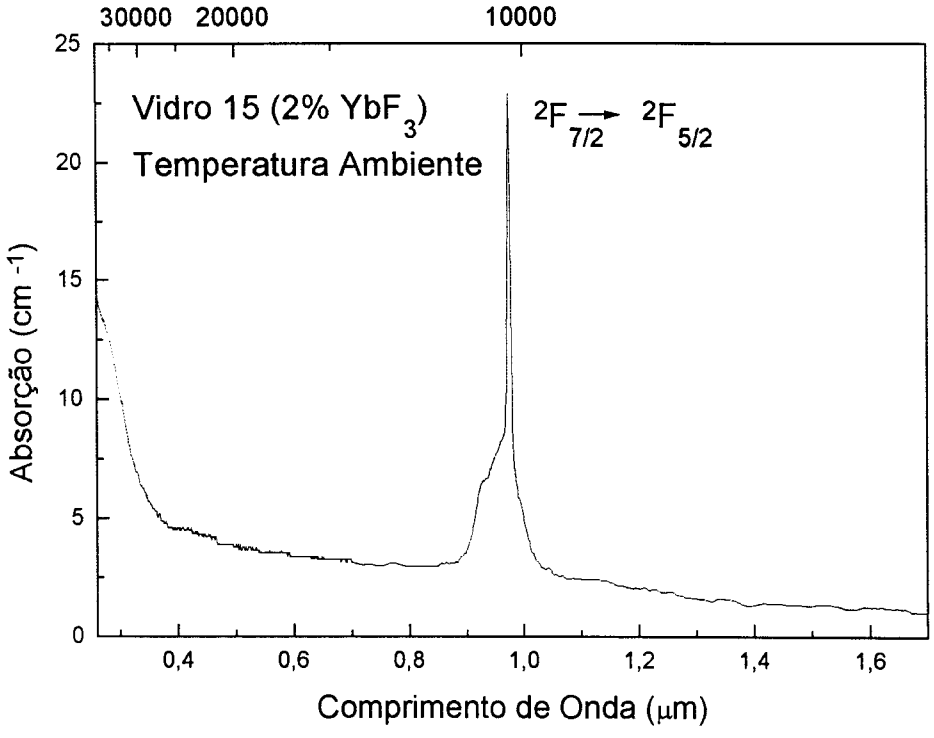


Fig.5.3- Espectro de absorção para o vidro 15

Nas figuras 5.4 e 5.5 temos os espectros de absorção para o vidro 7 (2 mol% ErF_3 e 0.2 mol% de YbF_3). Os espectros de absorção para o vidro 3 (2 mol% de ErF_3 e 2 mol% YbF_3) são mostrados nas figuras 5.6 e 5.7.

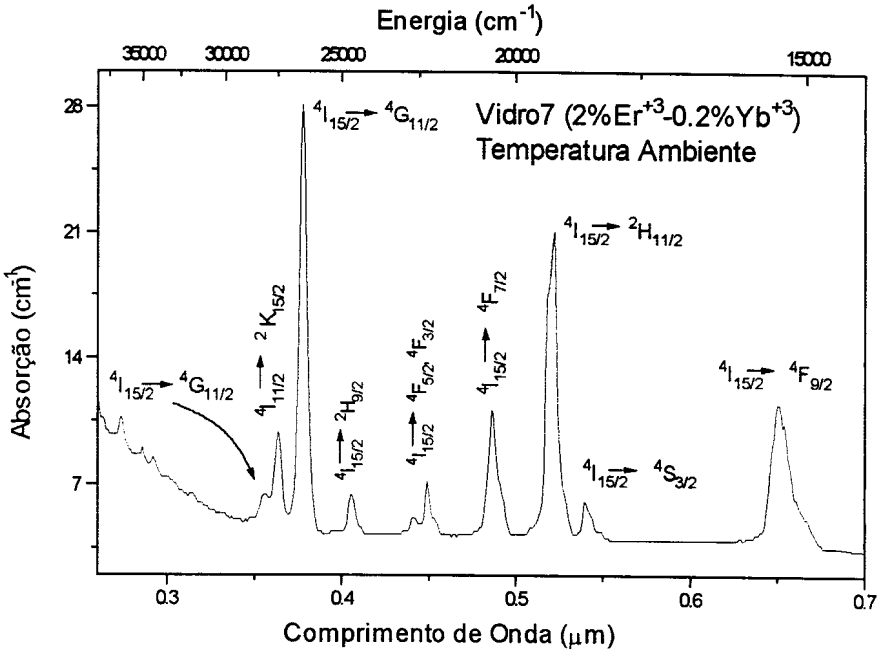


Fig.5.4- Espectro de absorção do vidro vidro 7 na faixa de 0.26-0.7μm.

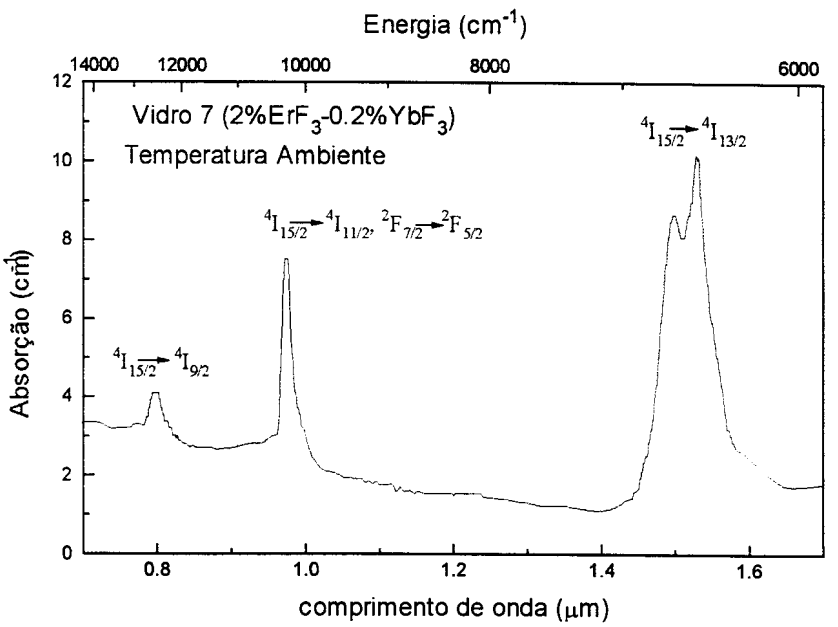


Fig. 5.5- Espectro de absorção para o vidro 7 na faixa espectral de 0.7-1.7μm, sendo a transção $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ referente ao Yb^{+3}.

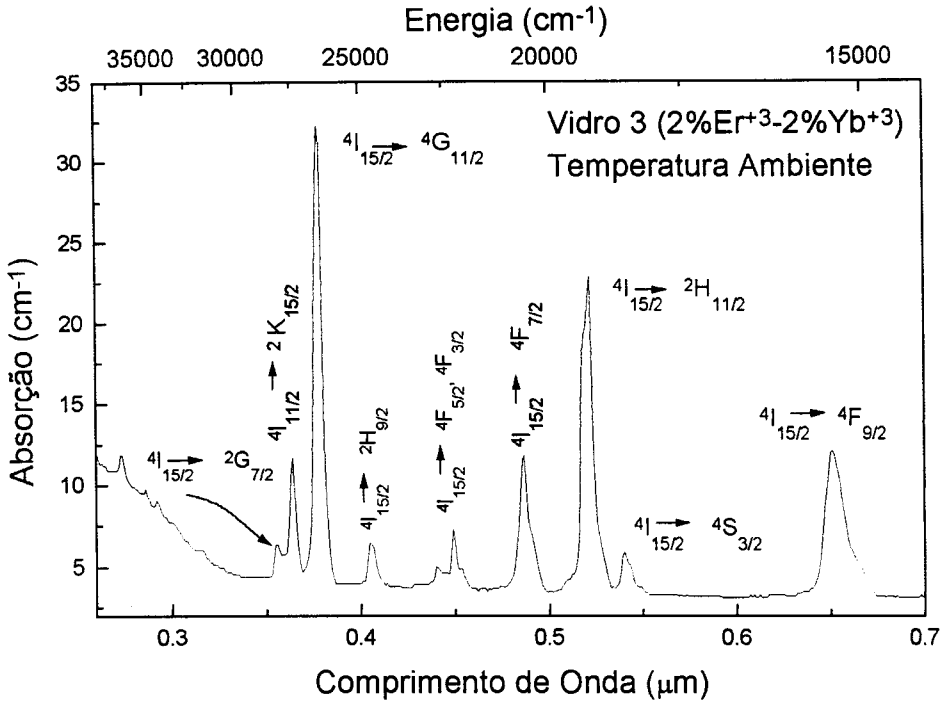


Fig.5.6- Espectro de absorção para o vidro 3 na faixa espectral de 0.26-0.7μm.

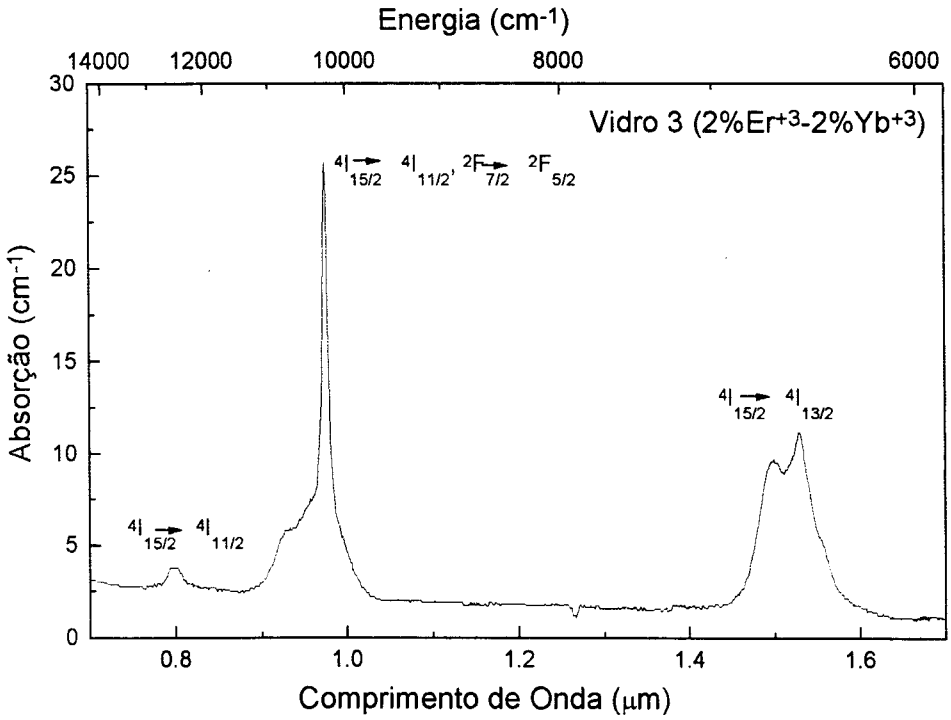


Fig.5.7- Espectro de absorção do vidro 3, na faixa espectral de 0.7-1.7μm.

Verificou-se uma similaridade na estrutura das bandas de absorção em todos os vidros que contém o íon Er^{+3} e Yb^{+3}, exceto para a banda de absorção localizada em aproximadamente 0.98μm. Nesta verificou-se um aumento significativo na intensidade para concentrações maiores que 0.2%mol de YbF_3. Este comportamento foi atribuido a superposição das bandas de absorção $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{+3} e da banda $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{+3}‡.

Na fig.5.8 mostramos a variação das intensidades das bandas de absorção para as transições em 0.65μm, 0.98μm e 1.53μm para os vidros 2, 3, 4, 5. Estes vidros possuem concentrações fixas de 2% mol de YbF_3 e concentrações de 1, 2, 4 e 8 % mol de ErF_3.

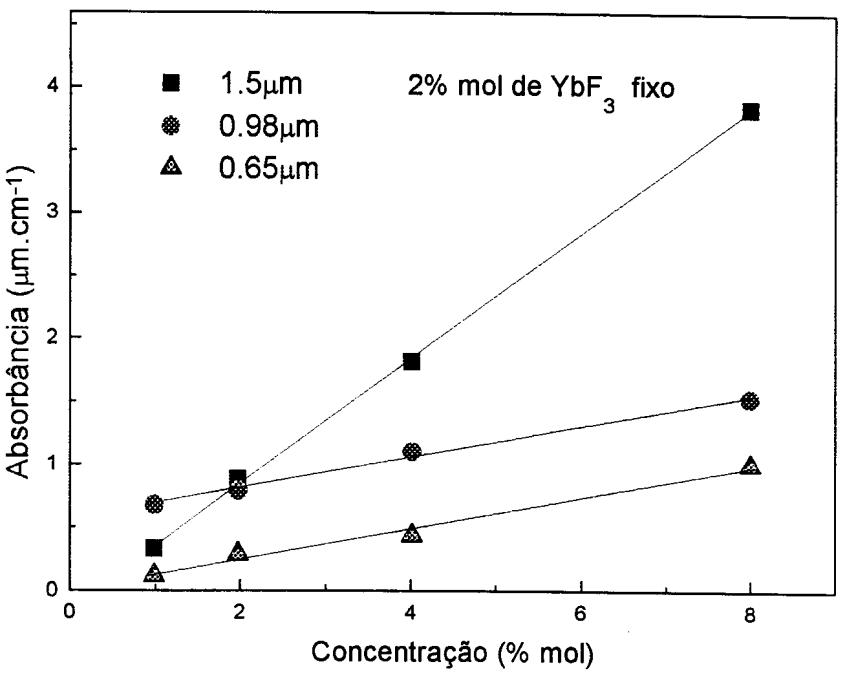


Fig.5.8- Variação da absorção em função da concentração para os vidros 2, 3, 4 e 5 em 1.53μm, 0.98μm, 0.65μm.

‡ A superposição das bandas de absorção $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e das bandas de emissão $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ será referida pelo comprimento de onda 0.98μm.

5.3 - Luminescência

Na figura 5.9 é mostrado o espectro de luminescência na faixa espectral de 0.5 a 0.7μm para o vidro 7 (2%mol de ErF_3-0.2%mol de YbF_3) com excitação 0.488μm (nível $^4F_{7/2}$) nas temperaturas ambiente (a) e N_2 líquido (b).

Na temperatura de N_2 líquido verificou-se que a intensidade da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é aproximadamente dez vezes maior que a mesma transição na temperatura ambiente[31].

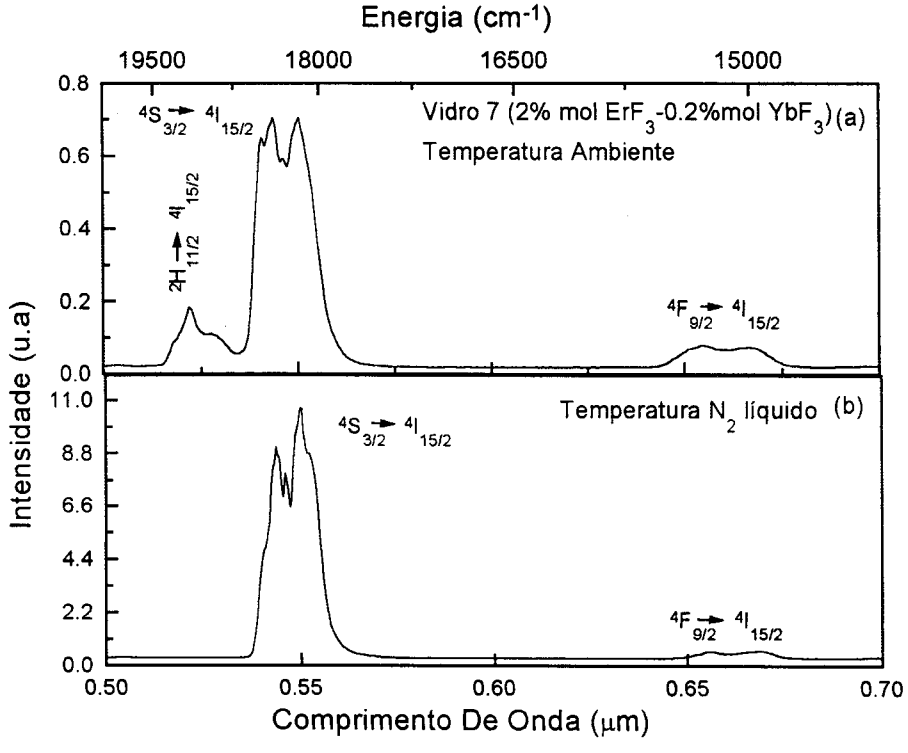


Fig.5.9- Espectro de Luminescência para o vidro 7, na faixa espectral de 0.5-0.9μm `a temperatura ambiente (a) e de N_2 líquido (b).

`A temperatura de N_2 líquido não observamos a transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ que aparece à temperatura ambiente. O comportamento desta transição pode ser devido a processos de termalização entre os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ cuja diferença de energia é aproximadamente $600cm^{-1}$. A população do nível $^2H_{11/2}$ decai não radiativamente para o nível $^4S_{3/2}$. N`a temperatura ambiente fônons podem efetuar transições do nível $^4S_{3/2}$ para o $^2H_{11/2}$, tornando possível a observação da transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. `A temperatura de N_2 líquido a populaçào do nível $^2H_{11/2}$ diminui consideravelmente não sendo possível a detecção da transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Notamos que as intensidades das transições nos espectros da fig.5.10 diminuem quando variamos `a temperatura de ambiente para N_2 líquido, bem como da transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em 0.655μm (fig.5.9). Isto ocorre devido ao decréscimo do decaimento não radiativo do nível $^4S_{3/2}$, através do qual esses níveis são ocupados. Podemos verificar isto pelo aumento na intensidade da luminescência desta transição para o fundamental (fig.5.9).

Na figura 5.10 é mostrado o espectros de emissão para a amostra dopada com 2 mol% de ErF_3 e 0.2 mol% de YbF_3 (vidro 7), na faixa de 0.8 a 1.65μm, nas temperaturas ambiente (a) e N_2 liquído (b), respectivamente.

No espectro mostrado na fig 5.10 n`a temperatura ambiente verificamos três bandas de emissão as quais foram identificadas como as transições para o nível fundamental $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1.53μm), $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (0.979μm) e a transição indireta $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (0.852μm).

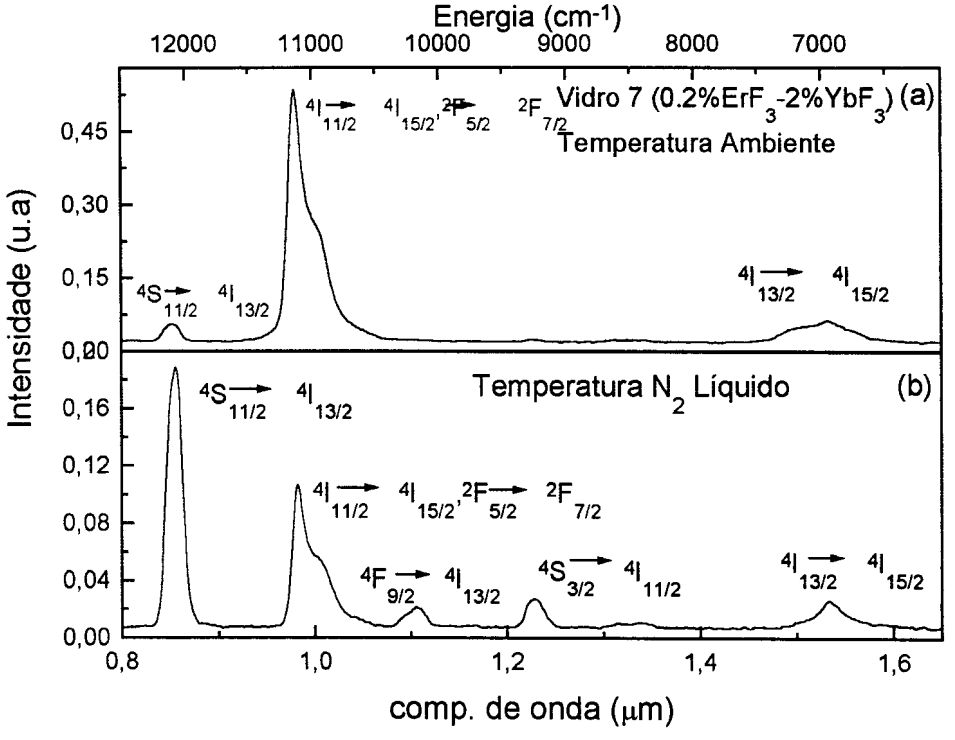


Fig.5.10- Espectro de emissão para o vidro 7 as temperaturas ambiente e de N_2 líquido na faixa de 0.8-1.65μm.

A intensidade de emissão `a temperatura de N_2 líquido diminui para as transições diretas, $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ e aumenta para a transição indireta $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$. Também foram observadas outras duas transições indiretas, $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ e $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$ localizadas em 1.1 e 1.22μm.

Na tentativa de verificarmos a procedência das bandas mostradas no espectro da fig.5.10 que não são assinaladas pelo espectro de absorção (fig.5.5), realizamos uma medida excitando a amostra no infravermelho. Este espectro está mostrado na fig.5.11,

IFSC-U... BIBLIOTECA E ...AÇÃO

através do mesmo concluimos que as transições localizadas em 1.1 e 1.22 são mesmo indiretas.

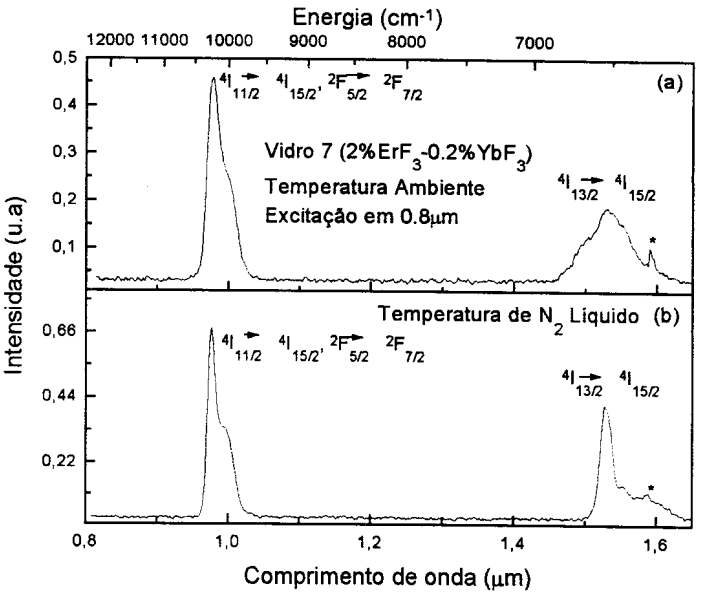
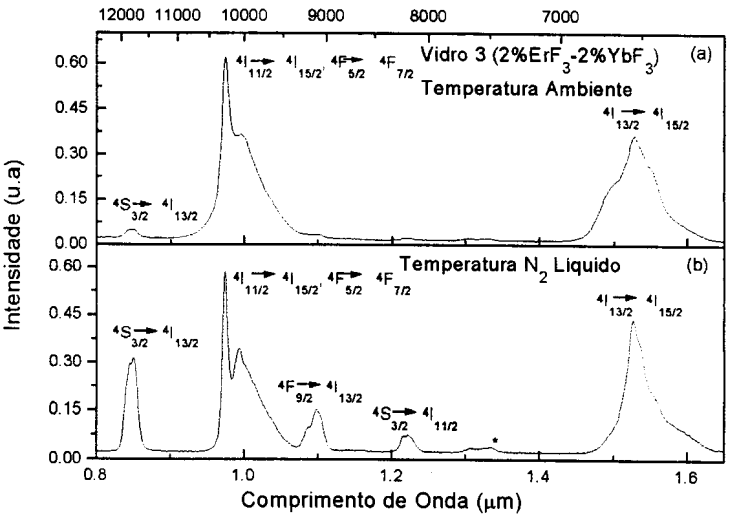


Fig.5.11- Espectros de luminescência para o vidro 7 com bombeio em 0.8μm[§] (a)-Temperatura ambiente (b)-Temperatura de N_2 Líquido.

Os espectros de luminescência para o vidro 3 `a temperatura ambiente e `a temperatura de N_2 líquido são mostrados na fig.5.12.



[§] O pico de emissão em 1.6μm correponde ao segundo harmônico da grade de difração.

Fig.5.12- Espectro de Luminescência para o vidro 3 as temperaturas ambiente e N_2 líquido na faixa de 0.8-1.65μm..

A banda de emissão localizada em 0.98μm, devido a superposição das transições $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ e $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$, é praticamente insensível à mudança de temperatura para altas concentrações de YbF_3, ocorrendo apenas uma separação em duas bandas distintas `a temperatura de N_2 líquido.

As posições das bandas de emissão para o íon Er^{+3} com YbF_3 praticamente não apresentam variação para os diversos vidros.

Na figura 5.13 mostramos a variação da intensidade de emissão integrada pela concentração para as transições $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ e$^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, $^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ dos vidros 2,3,4 e 5 os quais contém 2%mol de YbF_3 e distintas concentrações de ErF_3, onde a curva ligando os pontos é apenas um esboço para auxiliar o leitor.

O *quenching* de luminescência para estes vidros ocorre para concentrações próximas de 8%mol de ErF_3.

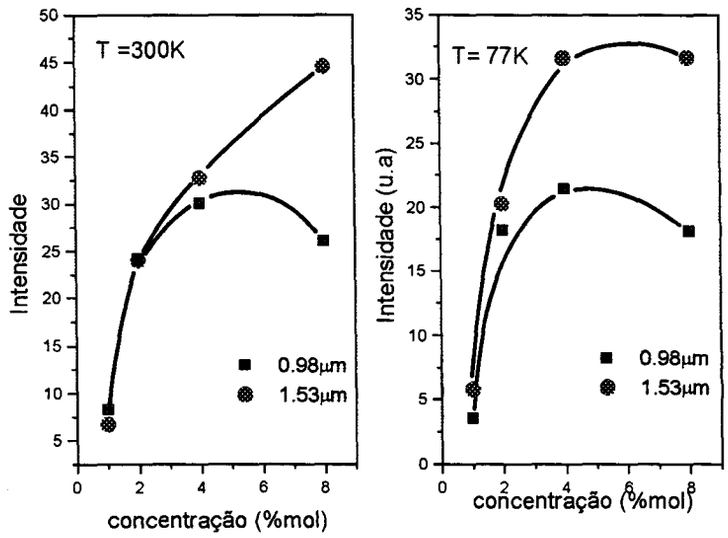


Fig.5.13- Variação da intensidade de luminescência integrada `a temperatura ambiente e de N_2 líquido pela concentração para os vidros 2, 3, 4 e 5 com excitação em 0.48μm.

5.4- Tempo de Vida

Os tempos de vida para as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ na região do visível foram medidos para os vidros 7, 8 e 9 com excitação em 0.48μm, estes praticamente não apresentaram variação com a concentração de Er^{+3}, sendo da ordem de centenas de μs. Na tabela 5.3, são relacionados os tempos de vida para o vidro 7, nas temperaturas ambiente e de N_2 líquido.

Tabela 5.3 - Tempo de vida na região visível do espectro

Transição	Tempo (ms)-300K	Tempo (ms)-77K
$^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.23	—
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.21	0.24
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.44	0.78

Na figura 5.14, mostramos uma curva para medida de tempo de vida a 300K referente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{+3} no vidro 7, e o ajuste por decaimento exponencial através do qual este tempo é determinado.

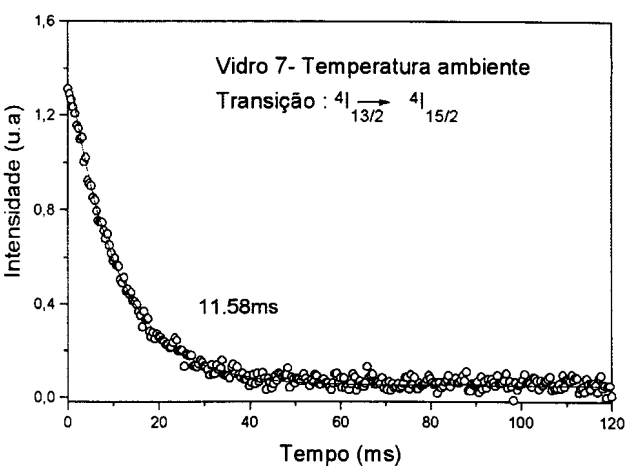


Fig.5.14- Tempo de vida para o vidro 7 `a temperatura ambiente.

Na tabela 5.4 relacionamos os tempos de decaimento para as transições na região do infravermelho próximo para os vidros contendo Er^{+3} e Yb^{+3} utilizados neste trabalho.

Para o vidro 7, o tempo de decaimento em 0.96 e 1.5μm (transições $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) são muito próximos dos tempos obtidos no vidro 13. Para os vidros com concentração acima de 1% YbF_3 o tempo de decaimento da transição em 0.98μm diminui devido a um processo a de transferência ressonante de energia entre o Er^{+3} e o Yb^{+3}. Para a transição em 1.5μm ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) o tempo de decaimento diminui devido a algum processo de transferência de energia não ressonante.

Tabela 5.4- Tempo de vida para as transições em 1.5 e 0.98μm para o Er^{+3} e Yb^{+3}

vidro	Tempo (ms) (1.5μm -300K)	tempo (ms) (1.5μm - 77K)	Tempo(ms) (0.96μm-300K)	Tempo(ms) (0.96μm -77K)
2(1%Er-2%Yb)*	8.74	9.91	2.34	2.75
3(2%Er-2%Yb)	8.22	9.82	2.95	3.59
4(4%Er-2%Yb)	6.75	7.69	2.98	3.13
5(8%Er-2%Yb)	5.38	5.79	1.46	3.06
7(2%Er-0.2%Yb)	11.58	11.62	6.45	8.47
8(3%Er-0.2%Yb)	10.43	11.4	5.38	8.35
9(4%Er-0.2%Yb)	9.86	11.07	4.69	7.16
10(2%Er-1%Yb)	10.41	-----	5.59	-----
11(2%Er-4%Yb)	5.50	-----	2.29	-----
12(2%Er-8%Yb)	5.27	7.61	1.47	1.88
13(2%Er)	11.04	11.69	7.09	8.26
14(8%Er)	9.25	9.50	4.78	5.38
15(2%Yb)	-----	-----	1.97	2.04

Observamos que para o vidro 5, o tempo de decaimento para a transição em 1.5μm é muito menor que o tempo de decaimento para vidro 13 (com Er^{+3}). Para comprovarmos se este tempo é devido a transferência de energia por migração entre os

* A quantidade de Er^{+3} e Yb^{+3} são expressas em %mol em ErF_3 e YbF_3.

íons de Er^{+3} que se encontram com alta concentração na amostra, medimos o tempo de vida do vidro 14 (8% mol de ErF_3), porém este vidro tem seus tempos de decaimento da ordem de duas vezes maior que os do vidro 5, sendo porém menor que para o vidro 13, indicando que o vidro 5 tem seu tempo de vida reduzido devido, não somente pela migração de energia entre os íons, mas principalmente pela influência do YbF_3.

5.4- Conversão Ascendente de Energia (*Conversão ascendente de energia*)

Nesta seção serão apresentados os resultados do estudo do processo de conversão ascendente de energia conversão ascendente de energia em vidros dopados com Er^{+3} e Yb^{+3}. Nosso interesse é determinar a influência da concentração de Yb^{+3} na eficiência do processo de conversão ascendente de energia. Para tanto serão usados os vidros 13, 3 e 12, escolhidos por apresentarem a mesma concentração de Er^{+3} e concentrações de 0, 2 e 8 % mol de YbF_3 respectivamente.

Os espectros de conversão ascendente de energia para o vidro 13, sob bombeio da linha 0.79μm (laser de Titânio Safira) são apresentados na figura 5.15, através dos quais podemos identificar três transições, as duas primeiras localizadas em 0.52μm, 0.54μm (verde) e a terceira em 0.65μm (vermelho) referente as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente.

Comparando os espectros verificamos que a intensidade da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é da ordem de dez vezes maior `a temperatura de $N_2$ líquido (77K) do que `a temperatura

ambiente (300K), similarmente ao que ocorre na luminescência em que o bombeio foi em 488nm. Notamos também que a transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ não é detectada nos espectros obtidos `a temperatura de 77K, isto deve-se ao fato do nível $^2H_{11/2}$ ser populado termicamente a partir do nível $^4S_{3/2}$, como foi discutido na seção 5.3.

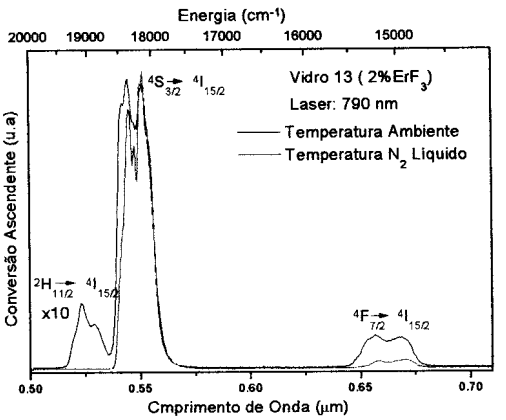


Fig.5.15- Espectro com conversão ascendente de energia para o vidro 13 na faixa de 0.5-0.7μm com excitação em 0.79μm.

Para o vidro 13 o mecanismo de conversão ascendente de energia com excitação em 0.79μm é esquematizado na fig. 5.16.

O processo de luminescência no verde pode ser explicado através de um processo de absorção de estado excitado (ESA). Este processo ocorre à partir dos níveis $^4I_{11/2}$ e/ou do $^4I_{13/2}$, onde o nível $^4I_{11/2}$ absorve um outro fóton (0.79μm) e efetua uma transição para o nível $^4F_{5/2}$ e então decai não radiativamente para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ e destes há a emissão radiativa para o estado fundamental.

A população do nível $^4F_{9/2}$ é devida principalmente a um processo de relaxação cruzada, neste caso, teremos um íon excitado no nível $^4S_{3/2}$, o qual transfere parcialmente

sua energia para o nível de um íon próximo($^4I_{9/2}$) e os dois íons efetuam uma transição para um nível intermediário ($^4F_{9/2}$) que emite em 0.65μm.

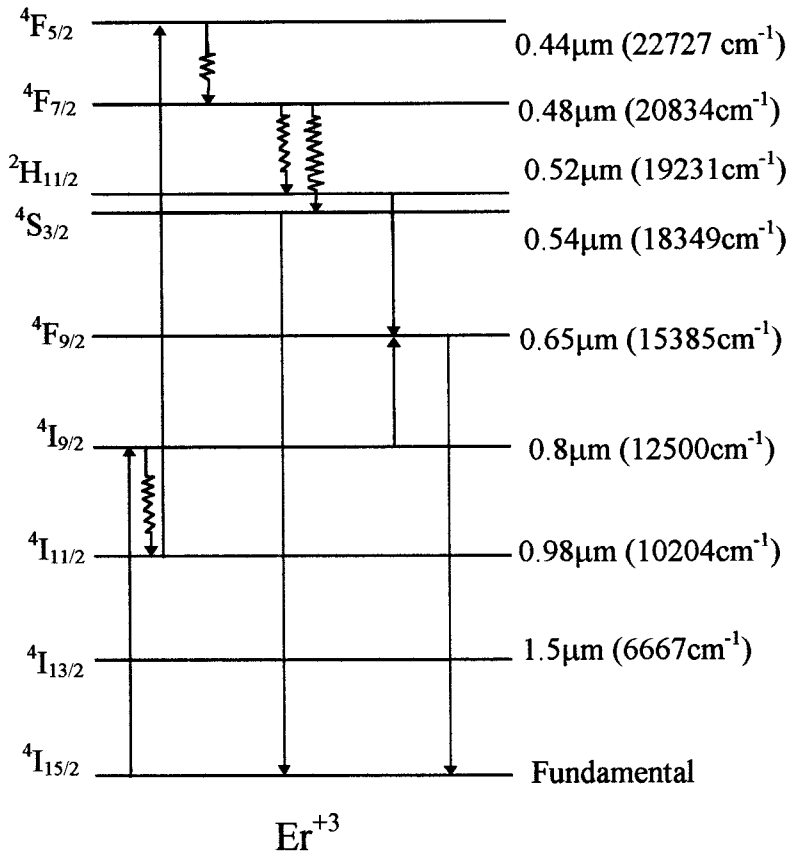


Fig. 5.16- Processos de conversão ascendente de energia para o Er^{+3} sob bombeio em 0.79μm

Através da verificação do comportamento do processo de conversão ascendente de energia em função da potência de bombeio (figura 5.17), obtemos uma curva do tipo $P \propto I^n$ através da qual podemos propor o tipo de mecanismo mais provável para geração de uma determinada emissão. Para o processo de conversão ascendente de energia do íon Er^{+3} com excitação em 0.79μm encontramos que n= 2.1 para as transições no verde e 1.6

para a transição no vermelho. O que está em boa concordância de um processo de absorção de dois fótons (n= 2) para a geração da luz verde, e com um processo de relaxação cruzada para a geração do vermelho (n = 1.5).

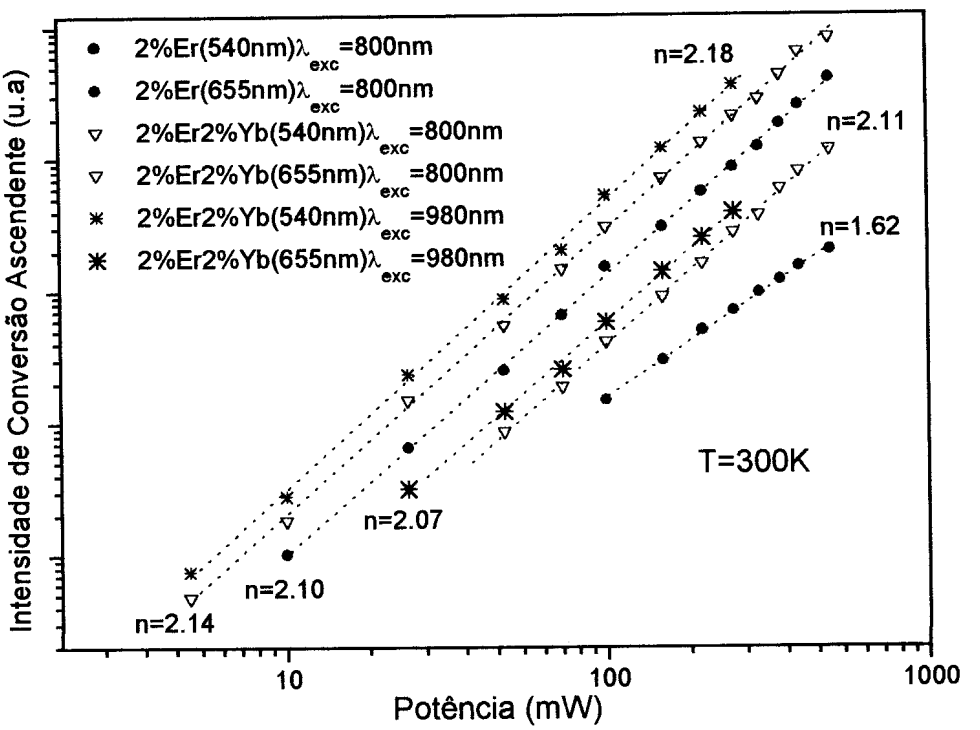


Fig.5.17- Eficiência de Conversão ascendente de energia pela potência de bombeio. As linhas tracejadas representam o ajuste da curva $P=I^n$.

A incorporação de íons de Yb^{+3} em vidros com Er^{+3} aumenta a intensidade de conversão ascendente de energia no vermelho, como podemos verificar nos espectros mostrados nas figuras 5.18 e 5.19 para os vidros 3 e 12 respectivamente.

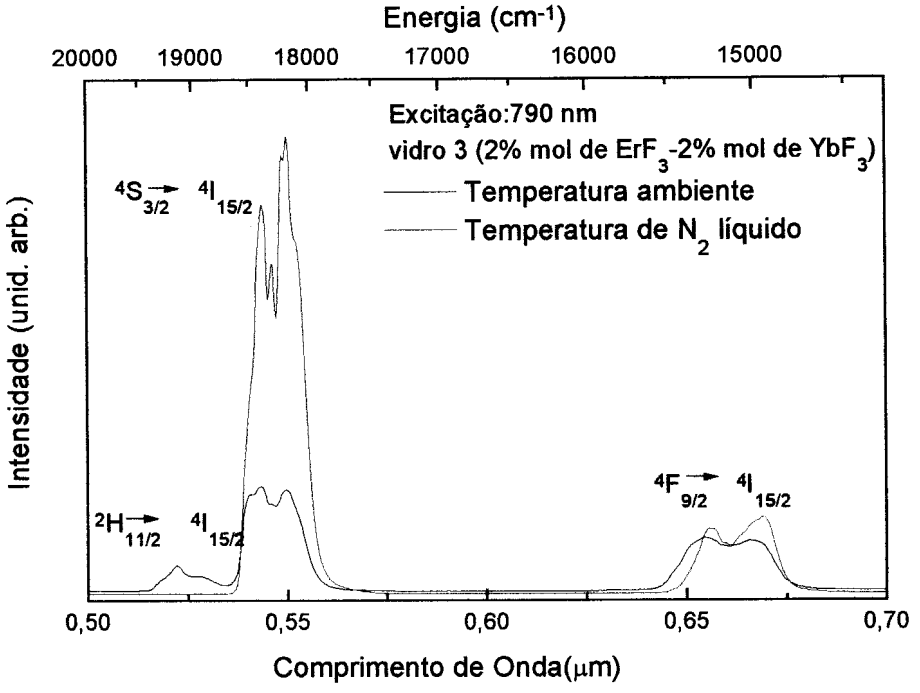


Fig.5.18 - Espectro de conversão ascendente de energia para o vidro 3 na faixa de 0.5-0.7μm com excitação em 0.79μm.

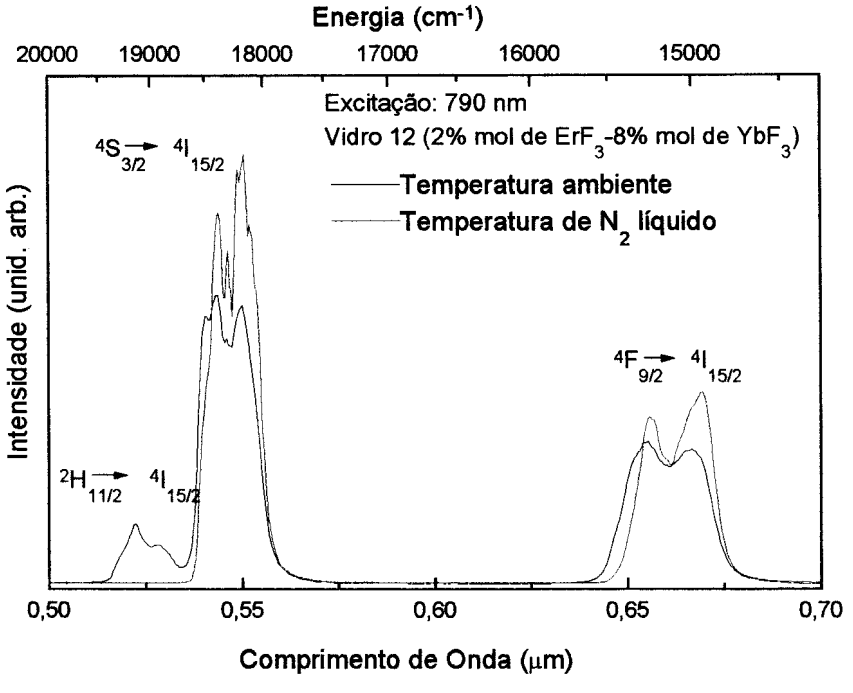


Fig.5.19 - Espectro de conversão ascendente de energia para o vidro 12 na faixa de 0.5-0.7μm com excitação em 0.79μm.

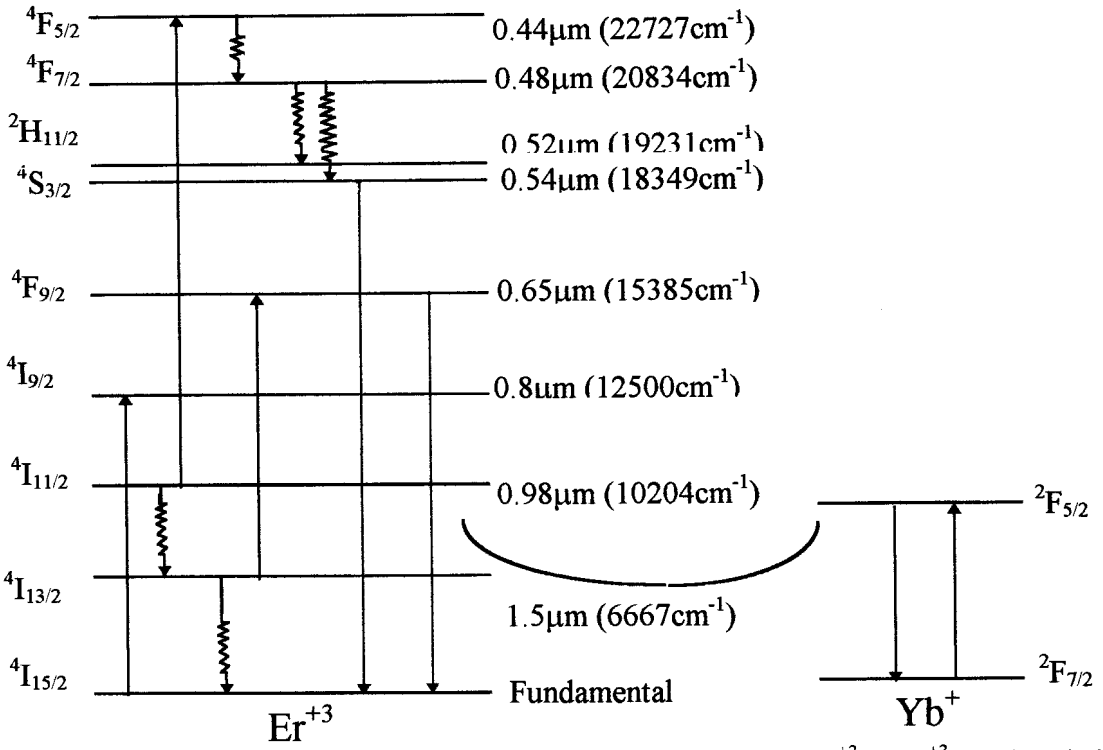


Fig.5.20- Processos de conversão ascendente de energia para o Er^{+3} e Yb^{+3} sob bombeio em 0.79μm.

A população do nível $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ é obtida de maneira análoga àquela do vidro 13. Também a população do nível $^4F_{9/2}$ (emissão no vermelho) é devido a absorção de estado excitado a partir do nível $^4I_{13/2}$ que absorve um segundo fóton (0.79μm) e efetua uma transição para o nível $^4F_{9/2}$. Para vidros apenas com Er^{+3} a probabilidade de ocorrer este processo é baixa, porém para vidros com Er^{+3} e Yb^{+3} ocorre uma transferência de

energia ressonante entre os níveis de energia $^4I_{11/2}$ do Er^{+3} e $^2F_{5/2}$ do Yb^{+3} aumentando a probabilidade de ocorrência do processo. Nestes processos o número de fótons envolvidos no conversão ascendente de energia no verde e vermelho é 2, o que concorda com o valor obtido pela lei da potência conforme está na figura 5.17**.

Também observamos na figura 5.19 que a razão entre a intensidade de emissão à temperatura de 300K e de 77K no verde depende da concentração de Yb^{+3}, passando de 3 no vidro 3 para 1.1 no vidro 12. É importante lembrar que no vidro 13, que contém apenas Er^{+3}, essa razão é da ordem de 10.

Uma possível explicação para a diminuição da influência da temperatura na presença do Yb^{+3} deve-se à contribuição do processo de transferência de energia ressonante entre os níveis $^2F_{5/2}$ do Yb^{+3} e $^4I_{11/2}$ do Er^{+3}. Com o aumento da população existe a probabilidade de ocorrer uma transição para o $^4F_{7/2}$ e portanto, de haver conversão ascendente de energia no verde. Este processo é independente da temperatura, conforme mostram os espectros de emissão da fig. 5.12, onde a banda de emissão em 0.98μm possui a mesma intensidade em 77K e 300K.

O processo pelo qual o ocorre conversão ascendente de energia nos vidros com 2% mol de ErF_3 e YbF_3 está esquematizado na figura 5.20.

Os espectros de conversão ascendente de energia com excitação em 0.98μm para os vidros 3 e 12 são mostrados nas figuras 5.21 e 5.22, respectivamente.

** Nesta curva os valores das intensidades da transição em 0.65μm para os vidros 3 e 12 estão divididos por 3.

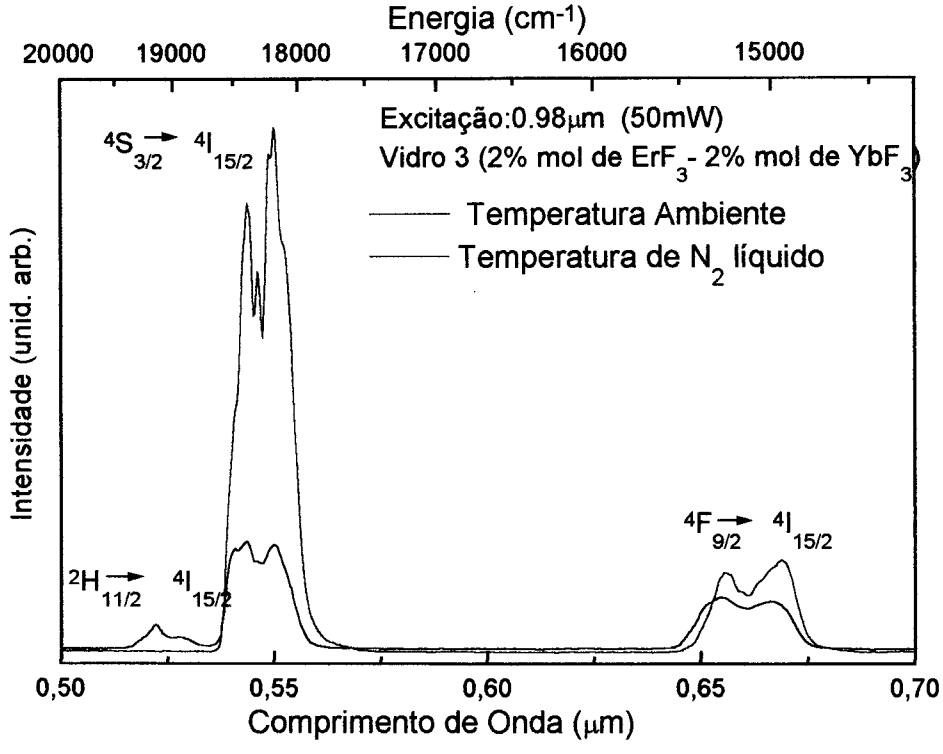


Fig.5.21- Espectro de conversão ascendente de energia com excitação em 0.98μm para o vidro 3.

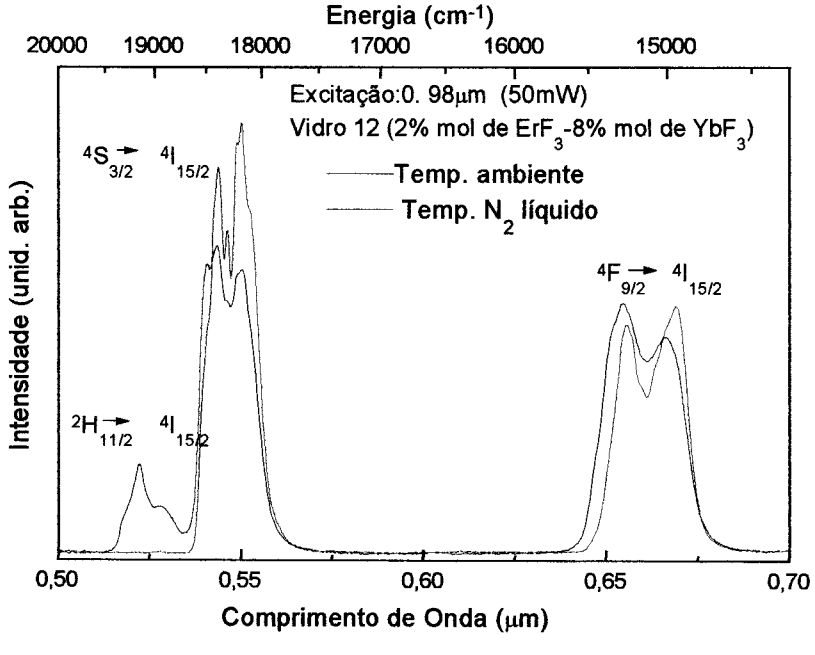


Fig.5.22- Espectro de conversão ascendente de energia com excitação em 0.98μm para o vidro 12.

Para o bombeio em 0.98μm o processo pelo qual ocorre conversão ascendente de energia está esquematizado na figura 5.23.

Neste processo a geração de luz verde é obtida através da absorção de dois fótons: um a partir do nível $^4I_{15/2}$ e outro a partir do nível $^4I_{11/2}$ conforme esquematizado na fig.5.23. A geração da luz vermelha é obtida a partir de um processo de transferência de energia, isto é, o íon Yb^{+3} transfere energia para o íon Er^{+3} e o processo de ascendência ocorre a partir do nível $^4I_{13/2}$. Para ambos os processos obtivemos experimentalmente uma dependência quadrática para a eficiência, o que está de acordo com os mecanismos acima propostos e com o número de fótons necessários para ocorrer a transição obtidos pela lei da potência (fig. 5.17).

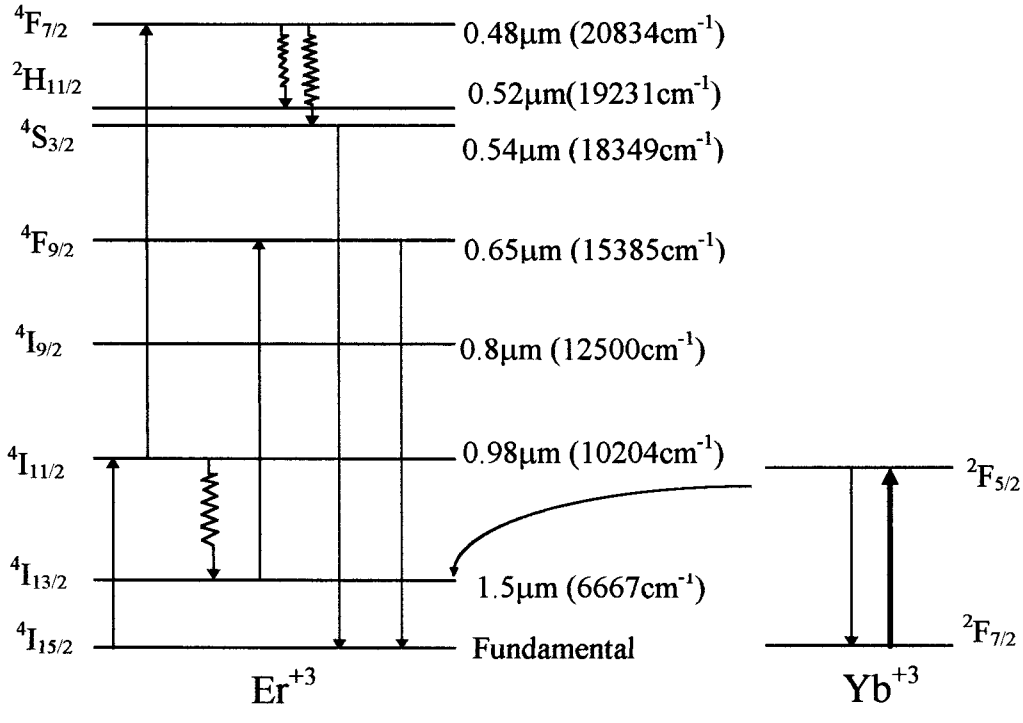


Fig.5.23- Processos de conversão ascendente de energia para os íons Er^{+3} e Yb^{+3} sob bombeio em 0.98μm

Capitulo 6 -Espectroscopia Óptica de Vidros Fluoroindatos com Gd^{+3}

6.1- Introdução

Realizamos medidas espectroscópicas em vidros fluoroindatos utilizando quatro amostras com diferentes concentrações de GdF_3. A composição básica dos vidros utilizados foi $40InF_3$-(28-x)ZnF_2-$25BaF_2$- 4NaF- xGdF_3- 0.5AlF_3- 0.5YF_3 onde x é a quantidade de GdF_3 que entra na amostra em substituição ao ZnF_2, sendo x = 2, 4, 10, 20% mol. Nestas amostras fizemos medidas de absorção, luminescência, e tempo de vida, estes tempos foram comparados com os tempos de vida calculados utilizando-se a teoria de Judd-Ofelt[15,16].

Para altas concentrações do íon Gd^{+3}, os vidros fluoroindatos apresentam tendência à cristalização durante o processo de preparação. Para minimizar este problema várias composições foram testadas até se encontrar aquela mais estável para a preparação destes vidros [27].

6.2- Espectros de Absorção

O espectro de absorção do vidro fluoroindato com concentração de 10%mol de GdF_3 é mostrado na fig.6.1.

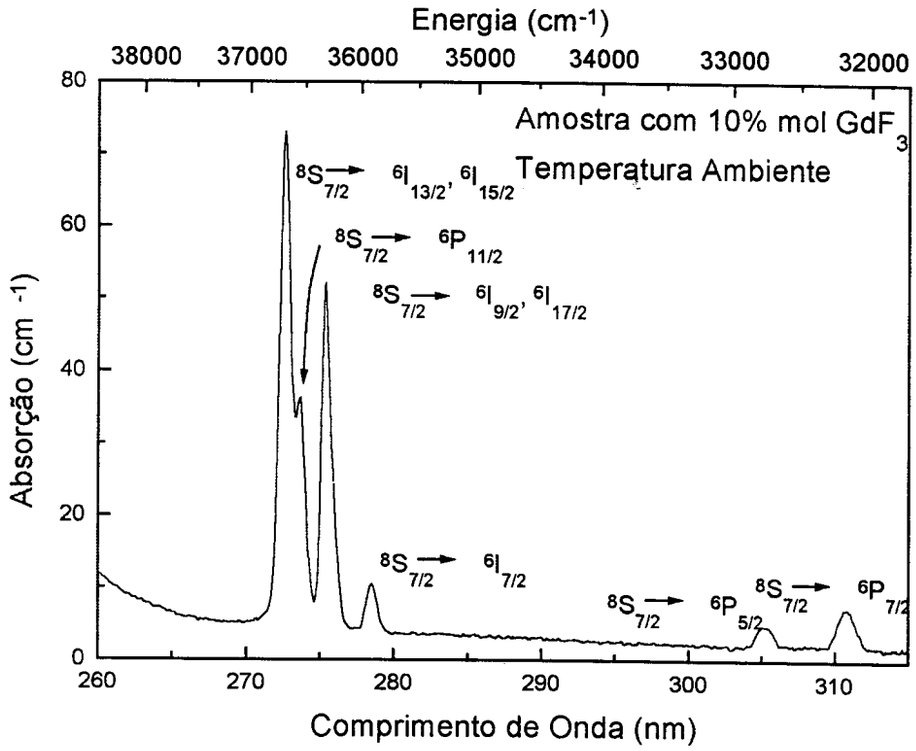


Fig.6.1 - Espectro de Absorção para vidro flluoroindato com 10% mol de GdF_3

As bandas de absorção, correspondentes a diferentes transições eletrônicas, foram identificadas de acordo com o espectro de absorção do Gd^{+3} em LaF_3[6] (fig.2.3). Na tabela 6.1 relacionamos as posições das bandas do Gd^{+3} nos vidros fluoroindatos obtidas através dos espectros de absorção à temperatura ambiente, nos quais indentificamos as transições à partir do nível fundamental, $^8S_{7/2}$, para os níveis $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$, $^6I_{7/2}$, $^6I_{9/2}$, $^6I_{17/2}$, $^6I_{11/2}$, $^6I_{13/2}$- $^6I_{15/2}$. A partir das medidas de absorção para os vidros contendo 2, 4, 10 e

20% mol de Gd^{+3}, observamos que as posições das bandas de energia são independentes das concentrações dos íons nas amostras. Porém uma dependência com a concentração é verificada nas intensidades integradas das transições, (proporcionais a quantidade de Gd^{+3}) conforme representado na fig.6.2.

Tabela 6.1 - Bandas de Absorção do Gd^{+3} em Vidros Fluoroindatos

transição	Energia (cm^{-1})	Comp. de onda (nm)
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$	32164	310.9
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$	32743	305.4
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$	35893	278.6
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2}$	36310	275.4
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{17/2}, {}^6I_{11/2}$	36536	273.7
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{13/2}, {}^6I_{15/2}$	36683	272.6

As transições referentes aos multipletos ^6D (J = 9/2, 1/2, 7/2, 3/2, 5/2), localizados em torno de 250nm, não são observadas nos espectros de absorção devido a presença de uma forte banda de absorção associada à matriz vítrea. A transição $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ também não foi observada..

6.3- Espectros de Luminescência

Na figura 6.3 mostramos os espectros de emissão de vidros fluoroindatos com 10% mol GdF_3 à temperaturas ambiente e de N_2 líquido.

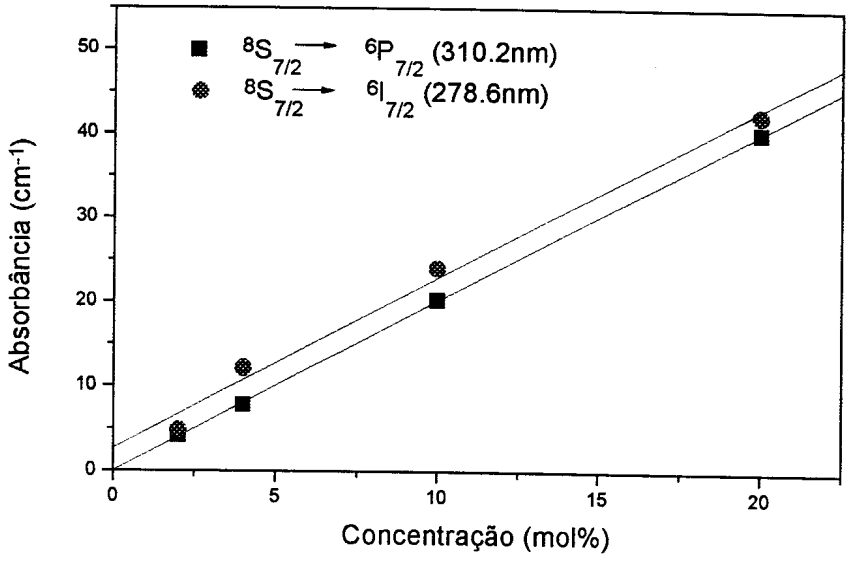


Fig.6.2- Absorbância em função da concentração para as transições $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ e $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$ do íon Gd^{+3} em vidro fluoroindato.

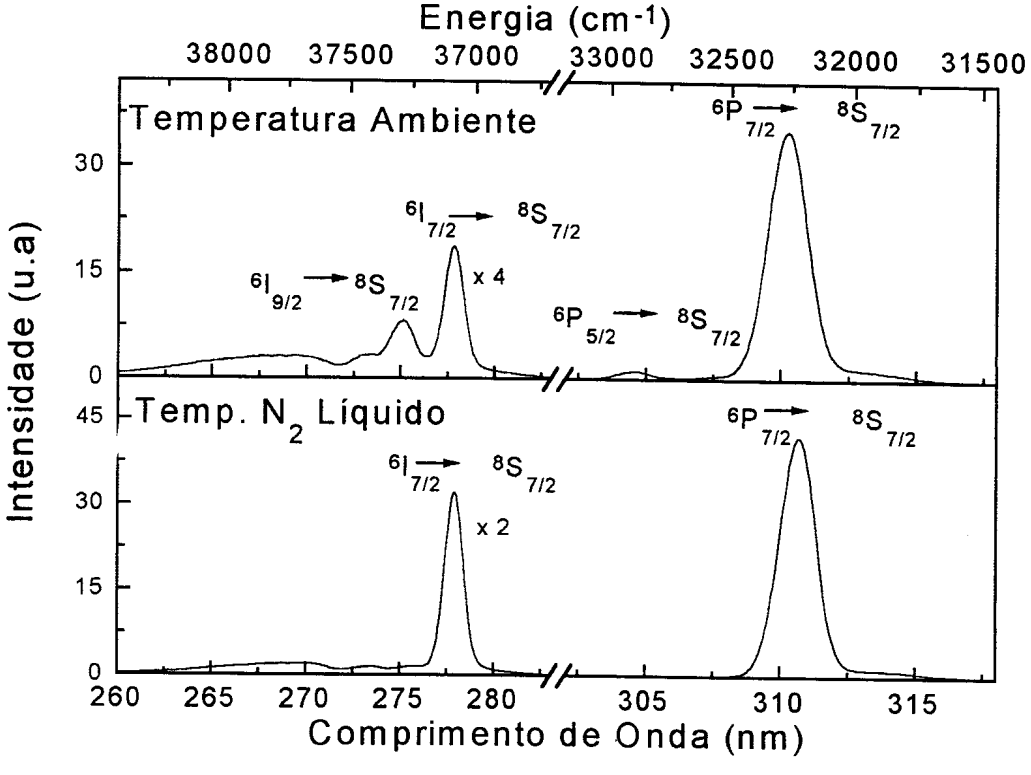


Fig.6.3 - Espectros de emissão para vidro fluoroindato com 10% mol GdF_3 .

À temperatura ambiente, observamos uma banda centrada em 310.2nm identificada como a transição $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, uma banda centrada em 304.5nm a qual atribuimos a transição $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, uma banda em 277.3 identificada como a transição $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ e uma banda centrada em 274.5 a qual atribuimos a transição $^6I_{9/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. As demais transições do multipleto ^6I não foram observadas, pois como estes níveis apresentam energias muito próximas entre sí ocorre o decaimento não radiativo para o nível $^6I_{7/2}$.

A intensidade do sinal de luminescência da transição $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ à temperatura de N_2 líquido é aproximadamente quatro vezes maior que a intensidade à temperatura ambiente. A transição $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ apresenta apenas um pequeno aumento quando variamos à temperatura de ambiente para N_2 líquido (fig.6.3).

À temperatura de N_2 líquido as transições $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ e $^6I_{9/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ desaparecem completamente.

Na fig.6.4 temos a representação das intensidades integradas das transições $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ e $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ em função da concentração. A intensidade da luminescência aumenta com a concentração até aproximadamente 10% mol GdF_3. Para valores acima deste, verifica-se uma diminuição na intensidade devido ao *quenching* de luminescência pelo aumento da concentração.

A posição dos níveis de energia da luminescência do Gd^{+3} em vidros fluoroindatos estão listados na tabela 6.2. Conforme pode-se verificar experimentalmente, estas não apresentam variação significativa com a concentração ou com à temperatura.

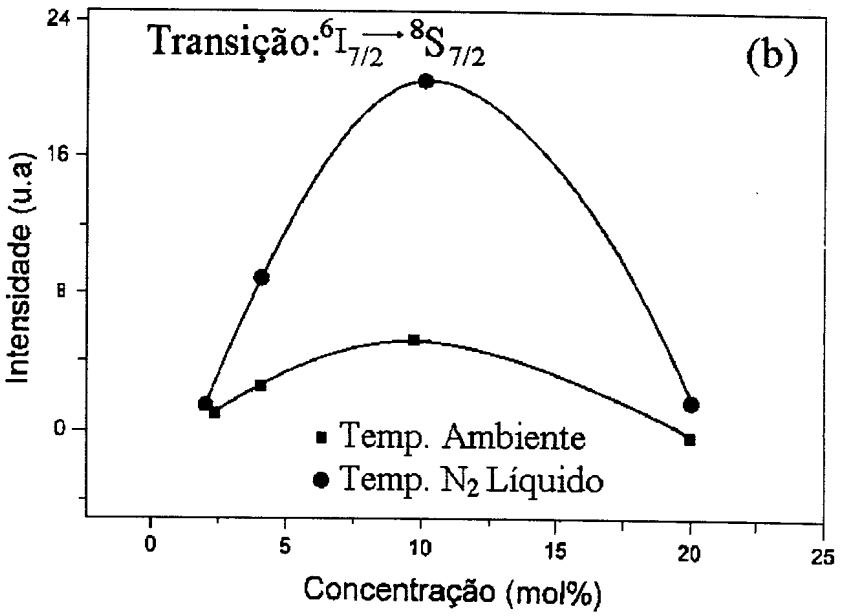


Fig.6.4 - Emissão em função da concentração do íon Gd^{+3} em vidro fluoroindato da transição $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$.

Tabela 6.2- Níveis de energia de emissão do íon Gd^{+3}

Transição	Energia/comp. de onda a temp. Ambiente		Energia/comp. de onda a temp. N_2 líquido	
$^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	32237cm^{-1}	310.2nm	32237cm^{-1}	310.2nm
$^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	32840cm^{-1}	304.5nm	——	——
$^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	36068cm^{-1}	277.3nm	36042cm^{-1}	277.5nm
$^6I_{9/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	36433cm^{-1}	274.5nm	——	——

6.4- Calculo de Judd-Ofelt

A força de oscilador obtida através do espectro de absorção é dada pela relação

$$f(aJ,bJ') = \frac{mc}{\pi e^2 N}\int \alpha(\nu)d\nu \qquad (19)$$

Onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν, N é o número de centros absorvedores (íons ativos) por unidade de volume, m e e são a carga e massa do elétron respectivamente, e c a velocidade da luz.

Pelas relações (17) e (23), temos que a força de oscilador para transições do tipo dipolo elétrico e magnético pode ser representado por:

$$f(aj,bj') = \frac{8\pi^2 m\nu}{3h(2J+1)e^2n^2}\left[\frac{n(n^2+2)}{9}S_{DE}(aJ,bJ') + n^3 S_{DM}(aJ,bJ')\right] \qquad (31)$$

Onde $n=n(\lambda)=A+B/\lambda^2$, é o índice de refração da transição considerada, sendo as constantes A = 3.39707x10^{-4} e B =1.56277x10^{-3}μm^2, S_{DM} é a força da linha de dipolo magnético definida pela equação (6), e S_{DE} é a força da linha de dipolo elétrico dado pela eq. (4), onde os Ω_λ (λ=2,4,6) são os parâmetros de Judd-Ofelt calculados no apêndice 1.

Na tabela 6.3 são listados os valores das forças de oscilador experimentais e calculadas para o vidro com 10% mol GdF_3, onde os valores entre parênteses são as

forças de oscilador por dipolo manético. O valor de N para este vidro é de 17.477×10^{20} íon/cm^3 e os valores dos parâmetros Ω_λ ,para λ=2,4,6, são:

$$\Omega_2 = 1.19 \times 10^{-20} cm^{-1} \; ; \; \Omega_4 = 8.58 \times 10^{-19} cm^{-1} \; ; \; \Omega_6 = 2.14 \times 10^{-20} cm^{-1}$$

Tabela-6.3 -Força de Oscilador para vidros fluoroindatos dopados com 10% mol de GdF_3

Transição	Força de Oscildor.10^6 (exp.)	Força de Oscilador.10^{-6} (calc.)	Probabilidade de Transição (s^{-1})
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$	0.074	0.074 (0.061)	113.49
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$	0.04	0.039 (0.035)	114.78
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$	0.072	0.060	115.26
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2}$	0.124	0.154	301.3
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{17/2}$	0.38	0.305	598.53
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{11/2}$	0.329	0.259	514
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{13/2}, {}^6I_{15/2}$	0.691	0.741	1482.76

Devido aos valores dos elementos de matriz para λ=4 serem muito pequenos, estes não contribuem para a intensidade das transições do Gd^{+3}, dando origem a altos valores para Ω_4. P.J.Alonso et al[28] determinaram o valor de Ω_4 para o Gd^{+3} em vidros fluorozirconatos através da curva dos valores de Ω_λ em função do número de elétrons na camada $4f$ dos íons terra rara. Porém no caso de vidros fluoroindatos não foi encontrado na literatura dados que tornassem possível a aplicação deste método.

Do capítulo 2 temos que a probabilidade de emissão é dada por:

$$A(aj,bj') = \frac{64\pi^4 c^3}{3h(2J+1)\nu^3}\left[\frac{n(n^2+2)}{9}S_{DE}(aJ,bJ') + n^3 S_{DM}(aJ,bJ')\right] \qquad (32)$$

com os valores obtidos para o íon Gd^{+3} em vidros fluoroindatos listados na tabela 5.3.

O tempo de decaimento radiativo será dado por:

$$\tau(aJ) = \frac{1}{\sum_{bJ'} A(aj,bj')} \qquad (33)$$

As transições radiativas $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ e $^6I_{9/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ são explicadas em termos de processos de termalização. O nível $^6P_{5/2}$ apresenta uma alta taxa de decaimento não radiativo para o nível $^6P_{7/2}$, que se encontra aproximadamente a $500cm^{-1}$. À temperatura ambiente ocorre um rebombeio do nível $^6P_{7/2}$ para o nível $^6P_{5/2}$ e então, observa-se a transição entre os níveis $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ (304.5 nm). À temperatura de Nitrogênio líquido o sistema relaxa completamente para o nível $^6P_{7/2}$ e observa-se apenas a transição do estado $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Processo análogo ocorre para a transição $^6I_{9/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, sendo a diferença de energia entre os níveis $^6I_{5/2}$ e $^6 I_{7/2}$. de aproximadamente $400cm^{-1}$.

Neste processo de termalização podemos calcular a relação entre as intensidades das transições $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ e $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \hbar\omega_1}{A_2 g_2 \hbar\omega_2}\exp\left(\frac{-E_{12}}{kT}\right) \qquad (34)$$

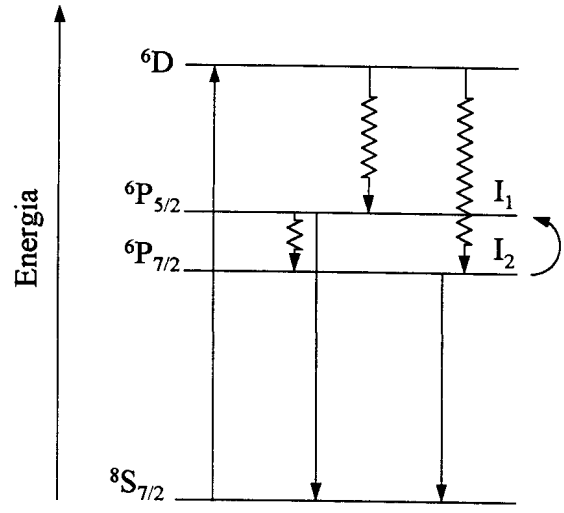


Fig.6.5- Processo de termalização para a transição $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$.

Onde A_1 e A_2 são as probabilidades de decaimento radiativo para as duas transições. Os termos g_1 e g_2 são as degenerescências $(2J+1)$, e $\hbar\,\omega_1$ e $\hbar\,\omega_2$ as energias dos fônons das bandas. Estimamos a razão das transições à temperatura ambiente como sendo 0.0548, para à temperatura de N_2 líquido $I_1/I_2 = 0.000039$. Destas relações podemos verificar que a intensidade da transição $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ é muito menor à temperatura de N_2 líquido do que à temperatura ambiente.

Um processo que supomos análogo, ocorre para a transição $^6I_{9/2}$ com relação a transição $^6I_{7/2}$ que apresenta um *gap* de energia da ordem de $400cm^{-1}$. A razão entre as intensidades da banda $^6I_{9/2}$ e $^6I_{7/2}$ para à temperatura ambiente é de 0.112 e à temperatura de N_2 líquido é da ordem de 0.000577.

6.5- Tempo de Vida

Os tempos de decaimento do íon Gd^{+3} foram medidos para as transições entre os níveis $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$ e $^6I_{7/2}$ e o estado fundamental com excitação em 250nm. Na figura 6.6, mostramos a curva de decaimento para a amostra com 10% mol de GdF_3 e o ajuste através do qual estes decaimentos são determinados. O tempo de vida para as transições $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ e $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ estão listadas na tabela 6.4.

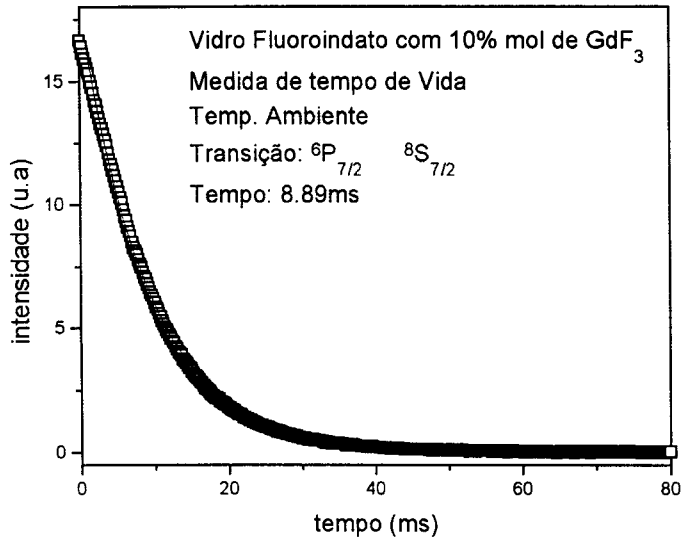


Fig.6.6- Tempo de vida para o vidro com10% mol de GdF_3.

Tabela. 6.4- Tempos de Vida Radiativo experimental e Calculado

Transição	Tempo de Vida Temp. Ambiente (ms)	Tempo de Vida Temp. N2 Liq. (ms)	Tempo de Vida Calculado (ms)
$^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	8.83	8.91	8.81
$^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	8.62	-	8.71
$^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$	1.9	3.36	7.79

O nível $^6P_{7/2}$ apresenta o mesmo tempo em ambas as temperaturas enquanto o nível $^6I_{7/2}$ apresenta um tempo maior à temperatura de N_2 líquido.

Todos os tempos para o Gd^{+3} foram ajustados com apenas uma exponencial, o que indica que a transferência de energia não é um processo relevante.

O tempo de decaimento radiativo obtido experimentalmente é da mesma ordem para os quatro vidros analisados, e pode ser escrito como

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + W_{MF} + W_{TE} \qquad (35)$$

onde W_{MF} é a taxa de emissão multifônons que é esperada ser zero para a transição $^6P_{7/2}$ devido ao alto gap de energia ($\approx$ 32000cm^{-1}) entre esses níveis, e W_{TE} é a taxa de transferência de energia que é aproximadamente zero para esta transição.

O tempo de decaimento da transição $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ é igual ao da transição $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, o que reafirma a possibilidade do nível $^6P_{5/2}$ estar sendo populado através do nível $^6P_{7/2}$.

O tempo de decaimento do nível $^6I_{7/6}$ para o fundamental é devido apenas a contribuição por dipolo elétrico e apresenta um tempo de decaimento radiativo experimental maior que o tempo de decaimento calculado para este nível, como podemos observar na tab.6.4. Os resultado são semelhate aqueles obtidos para o Gd^{+3} em vidros fluorozirconatos [28].

O tempo de vida efetivo de uma transição é dado por[21]:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{\sum_i A_i g_i e^{-E_i/KT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/KT}} \tag{36}$$

onde E_i é a energia em cm^{-1}, g_i é a degenerescência do nível e A_i é a probabilidade de transição total para o decaimento radiativo.

Usando a equação (36) temos que o tempo efetivo para o nível $^6I_{7/2}$ para o Gd^{+3} em vidros fluoroindatos é de 3.59ms, que é da ordem do tempo de decaimento à temperatura de N_2 líquido. Porém quase o dobro do tempo à temperatura ambiente. A diferença pode ser atribuída a não consideração do decaimento não radiativo e também ao erro relativo no valor de Ω_4.

Capítulo7 - Conclusão

As principais conclusões obtidas através do estudo espectroscópico dos íons Gadolínio, Érbio e Itérbio em vidros fluoroindatos encontram-se sumarizadas neste capítulo.

a) Espectroscopia Ótica dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} em vidros fluoroindatos

a1) Espectroscopia de Absorção:

Observamos que a banda de absorção em 0.98μm dos vidros dopados com os íons Er^{+3} e Yb^{+3} é bastante intensa para concentrações acima de 0.2% mol de YbF_3.

a2) Espectroscopia de Luminescência

Para amostras com concentrações de YbF_3 acima de 1% mol, verificamos que a transição em 0.98μm é insensível à mudança de temperatura (de 300K para 70K).

A temperatura de 77K, verificamos o aparecimento de duas transições em 1.1μm e 1.28μm as quais não foram observadas a 300K. Estas transições foram identificadas como as transições indiretas $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

a3) Tempo de Vida

Para as transições no infravermelho observamos que há uma diminuição nos tempos de vida com o aumento da concentração de YbF_3. O decaimento da transição em

0.98μm é explicada em termos de processo de transferência de energia ressonante que ocorre entre o níveis $^4I_{11/2}$ do Er^{+3} e $^2F_{5/2}$ do Yb^{+3}.

a4) Conversão Ascendente de Energia

Nos espectros obtidos através de processo de *upconversion* foi observado um aumento na intensidade da transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ quando incorporamos o íon Yb^{+3} no vidro, sendo que a intensidade aumenta conforme aumentamos a quantidade de YbF_3. Isto é um indicativo que a presença do íon Yb^{+3} no vidro favorece o processo de *upconversion* para esta transição. Também observamos que os vidros que contém Yb^{+3} quase não sofrem influência da temperatura, ao contrário do que acontece para o vidro com Er^{+3}. Supomos que este comportamento é devido ao processo de energia ressonante que ocorre entre o Er^{+3}e Yb^{+3} que aumenta a população do nível $^4I_{11/2}$.

b) Espectroscopia Ótica do Íon Gd^{+3} em Vidro Fluoroindato

b1) Espectroscopia de Absorção

Através das medidas de absorção do íon Gd^{+3} em vidro fluoroindato não foi possível detectar a banda $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$.

b2) Espectros de Luminescência

Verificou-se que a transição $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ é praticamente insensível à mudança de temperatura devido ao nível $^6P_{7/2}$ esta localizado aproximadamente em $32000cm^{-1}$.

Porém, a transição $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ é extremamente sensível a temperatura sendo da ordem de quatro vezes maior quando passamos de 300K para 77K.

b3) Cálculo de Judd-Ofelt

Os valores de *oscillator strength* obtidos através da teoria de Judd-Ofelt encontram-se em boa concordância com aqueles obtidos experimentalmente.

O valor do parâmetro Ω_4 foi encontrado como sendo uma ordem de grandeza maior que os valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_6, isto foi relacionado com os baixos valores dos seus elementos de matriz para o Gd^{+3}.

b4) Tempo de Vida

O tempo de decaimento da transição $^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ apresenta uma alta dependência com a temperatura, e para ambas as temperaturas os valores são inferiores aos encontrados através de calculos de Judd-Ofelt. Sendo esta diferença atribuída a processos de decaimentos por fônons e devido à diferença no valor de Ω_4.

Apêndice 1- Obtenção dos Parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro com 10%GdF_3 são obtidos através dos valores da foça de oscilador .

A força de oscilador obtida experimentalmente é dada pela relação:

$$f(aJ,bJ') = \frac{mc}{\pi e^2 Nz}\int \alpha(\nu)d\nu$$

onde m(g) e e(stat-C) são a massa e carga do elétron respectivamente; c é a velocidade da luz no vácuo N é o número de íons ativos no composto (N = 17.477x 10^{20} íon/cm^3) , z a espessura da amostra (0.021cm) e o fator $\int \alpha(\nu)d\nu$ é obtido pelo calculo da área sob as bandas de absorção do íon. A tabela A.1 apresenta os valores da frequência ν da transição, área sob a banda de absorção e o índice de refração n para as transições do Gd^{+3}.

Tabela A1- Valores de frequência, área, índice de refração e força de oscilador para as transições do Gd^{+3} em vidro fluoroindato

Transição	ν (10^{14} Hz)	Área (10^{11} Hz.cm^{-1})	$n(\nu)$	f_{exp} (10^{-6})
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$	9.585	6.852	1.4866	0.074
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$	9.743	3.72	1.4867	0.04
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$	10.697	6.687	1.4872	0.072
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2}$	10.795	11.505	1.4872	0.124
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{17/2}$	10.819	35.277	1.4873	0.379
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{11/2}$	10.886	30.559	1.4873	0.329
$^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{13/2}$, $^6I_{15/2}$	10.928	64.197	1.4873	0.691

A forca de oscilador obtido pela teoria de Judd-Ofelt é dada por:

$$f(aJ,bJ') = \frac{8\pi^2 m\nu}{3h(2J+1)e^2 n(\lambda)^2}\left\{\chi_{EJ}e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\langle aJ|U^\lambda|bJ'\rangle\right|^2 + \chi_{MJ}S_{mJ}\right\}$$

Os elemento de matriz U^λ são calculados por na referência e os valores da força de oscilador via dipolo magnético são calculados na ref ().

Para o Gd^{+3} haverá contribuição por dipolo magnético apenas para as transições $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$ e $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{5/2}$. Portanto para o cálculo dos parâmetros $\Omega(\lambda)$ é necessário subtrair os valores da força de oscilador magnético daqueles da força de oscilador experimental. O valor obtido será igualado com os valores da força de oscilador dependente dos parâmetros $\Omega(\lambda)$, que será escrito na forma:

$0.0127\text{x}10^{-6} = 5.7432\text{x}10^{14}[13.27\text{x}10^{-4}\Omega_2 + 7.6\text{x}10^{-6}\Omega_4 + 1.4\text{x}10^{-6}\Omega_6]$ $(^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2})$

$0.0054\text{x}10^{-6} = 5.8382\text{x}10^{14}[56\text{x}10^{-4}\Omega_2 + 0.4\text{x}10^{-6}\Omega_4 + 2.5\text{x}10^{-8}\Omega_6]$ $(^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{5/2})$

$0.0719\text{x}10^{-6} = 6.4122\text{x}10^{14}[2.4\text{x}10^{-8}\Omega_2 + 3.27\text{x}10^{-6}\Omega_4 + 4.2\text{x}10^{-3}\Omega_6]$ $(^8S_{7/2}\rightarrow{}^6I_{7/2})$

$0.1238\text{x}10^{-6} = 6.4714\text{x}10^{14}[1.2\text{x}10^{-6}\Omega_2 + 1.14\text{x}10^{-5}\Omega_4 + 1.06\text{x}10^{-2}\Omega_6]$ $(^8S_{7/2}\rightarrow{}^6I_{9/2})$

$0.3797\text{x}10^{-6} = 6.4855\text{x}10^{14}[0\text{x}\Omega_2 + 0\text{x}\Omega_4 + 2.19\text{x}10^{-2}\Omega_6]$ $(^8S_{7/2}\rightarrow{}^6I_{11/2})$

$0.3289\text{x}10^{-6} = 6.5259\text{x}10^{14}[0\text{x}\Omega_2 + 9.9\text{x}10^{-6}\Omega_4 + 5.22\text{x}10^{-2}\Omega_6]$ $(^8S_{7/2}\rightarrow{}^6I_{9/2}, {}^6I_{15/2})$

Diagonalizando a matriz acima, obtemos os valores de Ω_λ.

Para sistemas onde não há contribuição por dipolo magnético para a transição, igualamos diretmente os valores de força de oscilador experimental com os valores de força de oscilador obidos pela teoria de Judd-Ofelt.

Referências Bibliográficas:

1-V.M.Goldschmidt, *Skrifter Norse Vid. Akad.* (Oslo) 8 (1926) 127.

2-M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas e P. Brun, *Matter. Res. Bull.* 10 (1975) 243.

3- C.B.Layne, M.J.Weber, *Physical Review B 16(1977) 3259.*

4- M.Poulain, *Journal of Non Cryst. Solids 184 (1995) 103.*

5- W.Seeber, E.A.Downing, L.Hesselink, M.M.Fejer, D.Ehrt *Journal of Non Cryst. Solids 189 (1995) 218.*

6- G.H.Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth, John Wiley & Sons, inc, 1968.*

7- D.S.McClure, Z.Kiss, *Journal of Chem. Physical 39 (1963) 3251.*

8- B.G.Wybourne, *Physical Review 148 (1966) 317.*

9- R.J. Means et al.,*Electronics Letters, 27 (1991) 1270.*

10- F.E.Auzel, *Proceeding of the IEEE 61 (1973) 758.*

11- K.Hirao, S.todoroki, K.Tanaka, N.Soga, T.Izumitani, A.Kurita, D.Kushida, *Journal of Non Cryst. Solids 152 (1993) 267.*

.G.Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth, John Wiley & Sons, .nc,1965.*

13- E.U.Condon, G.H.Shortley, *The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1963.*

14- J.H.Van Vleck, *J. Phys. Chem. 41 (1937) 67.*

15- B.R.Judd, *Physical Review 127 (1962) 750.*

16- G.S.Ofelt, *The Journal of Chemical Physics 37 (1962) 511.*

17- J.A.Detrio, *Physical Review 186 (1969) 339.*

18- W.T.Carnall, *Argonne National Lab. Report ANL-78-XX-95 (1978).*

19- M.J.Weber, *Physical Review 157 (1957) 262.*

20- W.T.Carnall, P.R.Fields, K.Rajnak, *Journal of Chemical Physics 49 (1968) 4412.*

21- L.A.Riseberg, M.J.Weber, *Progress in Optics 14 (1976) 89*

22- M.J.Weber, *Phys. Review B 8 (1973) 54.*

23- K.Tanimura, M.D.Shinn, W.A.Sibley, M.G.Drexhage, R.N.Brown, *Phys. Review B 30 (1984) 2429.*

24- G.Blasse, *Spectroscopy of Solid State Laser-Type Materials, Plenum Press (1987).*

25- T.P.J.Botden, *Philips Res. Reports 7 (1952) 197.*

26- D.L.Dexter, J.H.Schulman, *Journal of Chem. Phys 22 (1954) 11063.*

27- *Spectroscopy of InF_3 Based glasses Containing a Large Amount of GdF_3, Y.Messaddeq, S.Inoue, C.T.M.Ribeiro, L.A.O.Nunes (Aceito no Journal of Non Cryst. Solids).*

28- P.J.Alonso, V.M.Orera, R.Cases, R.Alcalá, *Journal of Luminescence 39 (1988) 275.*

29- R.A.Hewes, J.F.Sanver, *Physical Rewiel*, 182 (1969) 427.

30- M.A.Chamarro, R.Cases, *Journal of Luminescence 46 (1990) 59.*

31- T.Catunda, L.A.O Nunes, A.Florez, Y.Messaddeq, M.A.Aegerter, *Physical Rewiel B 53 (1996) 6065* .

32- M.D.Shinn, W.A.Sibley, M.G.Drexhag, R.N.Brown, *Physical Rewiel B, 27 (1983) 6635.*