Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}

Andrea Simone Stucchi de Camargo

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

São Carlos – 2003

À Marilda...

Meio mãe, meio filha... companheira

Esta conquista também é sua!

Ao Firmino...

Por sua dedicação e companheirismo.

A cada dia aprendo mais com você!

Agradecimentos

À Fapesp pelo financiamento do projeto de doutorado.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes pela orientação e amizade. Obrigada por sua preocupação com a minha formação desde que começamos a trabalhar juntos.

Aos colegas e amigos Cynthia, Alessandra, Rosana, Dione, Possatto, Sandro, Maria José, Joatan, Acácio, Gláucia, Carlos, Djalmir, PC, Rodrigo, Tânia, Daniel, Bonk, Célio, Juraci, Cecília, Roberto, Queite, Zélia, Luciara, Edison, Larissa, Aninha, Kobori, Silvinha, Hosana, Adriana, Rosinha, Anabia, Jack, Judy, Denny, Lowell.

Ao Josimar, pelo apoio técnico em inúmeras vezes e por ser amigo durante todos esses anos. Obrigada por me fazer rir nos dias cinzentos de mal humor!

Aos Profs. e amigos Dra Maria Cristina Terrile, Dr. Tomaz Catunda, Dr. Glaucius Oliva, Dr. Carlos Egues, Dr. Máximo Siu Li e Dr. Cláudio Magon pela convivência e amizade que atravessaram as salas de aula, pelos conselhos, opiniões e discussões.

Aos colaboradores Prof. Dr. José A. Eiras, Profa. Dra Ducinei Garcia, Dr. Ivair A. Santos, Dr. Dan Hewak, Dr. Diógenes R. Ardila, Dr. Marcello R. B. Andreeta, Prof. Dr. Antonio C. Hernandez, Ms. Cynthia R. Ferrari e Ms. Renato de A. Silva.

À Cláudia Tofanelli pela prontidão em nos atender, mesmo quando não era sua função.

Às secretárias do departamento, em especial a Ester, a Wladerez e Cristiane da seção de pós-graduação, e também a Beth e Samira. Aos funcionários da oficina mecânica e da criogenia, e às bibliotecárias do IFSC pela eficiência no pronto atendimento.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	xiv
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
CAPÍTULO 1: Apresentação.....	1
Referências Bibliográficas.....	6
CAPÍTULO 2: Considerações teóricas.....	8
2.1. Os íons terras-raras.....	8
2.2. A teoria de Judd-Ofelt.....	12
2.3. Transferência de energia não radiativa entre íons.....	22
<i>2.3.1. Modelo de Dexter para a interação multipolar.....</i>	<i>22</i>
<i>2.3.1. Transferência ressonante.....</i>	<i>22</i>
<i>2.3.1.2. Transferência não-ressonante.....</i>	<i>33</i>
2.4. Geração de luz na região do visível.....	35
<i>2.4.1. Conversão Ascendente de Energia ou Upconversion.....</i>	<i>36</i>
<i>2.4.1.1. Absorção de estado excitado (AEE)</i>	<i>36</i>
<i>2.4.1.2. Transferência de energia (TE)</i>	<i>38</i>

2.4.1.3. <i>Avalanche de Fótons (AF)</i>	40
2.5. Referências Bibliográficas	45
CAPÍTULO 3: Fibras monocristalinas de orto-vanadatos de ítrio e de gadolínio, (YVO₄, Y_{0,8}La_{0,2}VO₄ e Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄) dopadas com Nd³⁺ ou Tm³⁺	48
3.1. Introdução	48
3.1.1. Orto-vanadatos de ítrio e de gadolínio dopados com Nd³⁺ ou Tm³⁺	48
3.1.2. <i>Estrutura e crescimento dos cristais</i>	51
3.1.3. <i>Crescimento Pedestal por Aquecimento a Laser – LHPG</i>	53
3.2. Parte Experimental	56
3.3. Resultados e Discussões	59
3.3.1. <i>Fibras de YVO₄ dopadas com Nd³⁺</i>	59
3.3.1.1. <i>Caracterização visual e Difractometria de raios X</i>	59
3.3.1.2. <i>Espalhamento Raman</i>	61
3.3.1.3. <i>Absorção Óptica</i>	63
3.3.1.4. <i>Luminescência, Excitação e Tempos de Vida de Estado Excitado</i>	64
3.3.1.5. <i>Conversão Ascendente de Energia – Upconversion</i>	68
3.3.1.6. <i>Absorção de Estado Excitado e Experimentos Laser</i>	69
3.3.1.7. <i>Resumo e Conclusões Parciais</i>	73
3.3.2. <i>Fibras de Y_{0,8}La_{0,2}VO₄ e Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄ dopadas com Nd³⁺</i>	73
3.3.2.1. <i>Caracterização visual e Espalhamento Raman</i>	73
3.3.2.2. <i>Absorção Óptica, Luminescência e Tempo de Vida de Estado Excitado</i>	75

3.3.2.3. Conversão Ascendente de Energia (Upconversion), e Avalanche de Fótons.	77
3.3.2.4. Absorção de Estado Excitado.....	81
3.3.2.5. Resumo e Conclusões Parciais.....	82
3.3.3. Fibras de $Gd_{0,8}La_{0,2}VO_4$ dopadas com Tm^{3+}	83
3.3.3.1. Caracterização Visual e Estrutural.....	83
3.3.3.2. Absorção Óptica e Luminescência.....	84
3.3.3.3. Absorção de Estado Excitado.....	86
3.3.3.4. Resumo e Conclusões Parciais.....	87
3.4. Referências Bibliográficas.....	88
CAPÍTULO 4: Vidro calcogeneto GaLaS dopado com Nd^{3+} ou Tm^{3+}	92
4.1. Introdução.....	92
4.2. Parte Experimental.....	96
4.3. Resultados e Discussões.....	98
4.3.1. Vidro GaLaS dopado com Nd^{3+}	98
4.3.1.1. Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt.....	98
4.3.1.2. Luminescência, Excitação, e Tempos de Vida de Estado Excitado.....	100
4.3.1.3. Investigação de defeitos na matriz de GaLaS.....	104
4.3.1.4. Estudo das interações íon-matriz – Cálculo da Eficiência Quântica.....	107
4.3.1.5. Transferência de Energia entre íons Nd^{3+}	113
4.3.1.6. Resumo e Conclusões Parciais.....	115
4.3.2. Vidro GaLaS dopado com Tm^{3+}	116
4.3.2.1. Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt.....	117
4.3.2.2. Luminescência e Tempos de Vida de Estado Excitado.....	118

4.3.2.3. <i>Transferência de energia entre íons Tm^{3+}</i>	122
4.3.2.4. <i>Perfil de Ganho Óptico para a transição em 1,8 μm</i>	128
4.3.2.5. <i>Absorção de Estado Excitado e Ganho em 1,47 μm</i>	129
4.3.2.6. <i>Resumo e Conclusões Parciais</i>	133
4.4. Referências Bibliográficas	134
 CAPÍTULO 5: Cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Nd^{3+} ou Tm^{3+}	136
 5.1. Introdução	136
 5.2. Parte Experimental	140
 5.3. Resultados e Discussões	142
 5.3.1. Cerâmicas transparentes de PLZT não dopadas	142
5.3.1.1. <i>Caracterização visual e Difratometria de raios X</i>	142
5.3.1.2. <i>Transmissão e Espalhamento Raman</i>	143
5.3.1.3. <i>Resumo e Conclusões Parciais</i>	145
 5.3.2. Cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Nd^{3+}	145
5.3.2.1. <i>Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt</i>	145
5.3.2.2. <i>Luminescência, Excitação e Tempos de Vida de Estado Excitado</i>	147
5.3.2.3. <i>Absorção de Estado Excitado</i>	149
5.3.2.4. <i>Resumo e Conclusões Parciais</i>	150
 5.3.3. Cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Tm^{3+}	151
5.3.3.1. <i>Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt</i>	151
5.3.3.2. <i>Luminescência e Tempo de Vida de Estado Excitado</i>	152

5.3.3.3. <i>Resumo e Conclusões Parciais</i>	154
5.4. Referências Bibliográficas	155
CAPÍTULO 6 – Conclusões e Considerações Finais	157
Apêndice A - Técnica “<i>pump-probe</i>” (bombeio e prova) para medidas de absorções de estado excitado em sólidos	162
Apêndice B – Artigos Publicados	172

Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama parcial de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.....	11
Figura 2.2: Representação de um sistema no qual ocorre transferência de energia entre íons doadores D , e aceptadores A , com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.....	23
Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} indicando as emissões de interesse em 1060 e 1342 nm, bem como os processos de transferência de energia MC (migração) e RC (relaxação cruzada).....	30
Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} indicando as emissões de interesse em 800 nm, 1,8 μm e 1,45 μm , bem como os processos de transferência de energia ME (migração) e RC (relaxação cruzada).	32
Figura 2.5: Esquema de níveis para genéricos de transferência de energia não ressonante: (a) Processo Stokes (criação de fônons na matriz); (b) Processo Anti-Stokes (aniquilação de fônons).....	33
Figura 2.6: Diagrama esquemático para o mecanismo de AEE.....	37
Figura 2.7: Diagramas esquemáticos dos mecanismos de TE: a) TE seguida de AEE; b) sucessivas TE; c) relaxação cruzada.....	38
Figura 2.8: Diagrama de níveis generalizado para o processo de avalanche de fótons entre doador e aceptador. R_1 e R_2 são as taxas de bombeio não ressonante e ressonante respectivamente, W_3 e W_2 são as taxas de decaimento nos níveis 2 e 3, s representa o processo de relaxação cruzada [36].....	40
Figura 2.9: Curvas experimentais de <i>upconversion</i> no violeta, e transmissão do feixe de excitação em 603,6 nm através de um cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, obtidas com $P_{\text{exc}} = 110$ mW (foco de 80 mm) (a) 165 K; (b) 6 K.....	42
Figura 2.10: Curvas experimentais de <i>upconversion</i> no violeta (a), e de transmissão do feixe de excitação em 603,6 nm através de um cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ (b), obtidas com $P_{\text{exc}} = 160$ mW (foco de 50 mm).....	44
Figura 3.1: Espectros de seção de choque de absorção em torno de 808 nm, obtidos em $T = 300\text{K}$ para o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (curva preenchida) e para o $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ (círculos	

abertos). As linhas verticais pontilhadas representam a posição e a largura do laser de diodo.....	49
Figura 3.2: Cella unitária tetragonal do TRVO_4 ($\text{TR} = \text{Y}, \text{Gd}$). Os grupos VO são representados pelos tetraedros [34].....	52
Figura 3.3: Etapas de crescimento de fibras monocristalinas usando a técnica LHPG [38].....	54
Figura 3.4: Representação esquemática da montagem utilizada para crescimento das FMCs utilizando a técnica LHPG no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC/USP. Os componentes ópticos estão inseridos na câmara de crescimento e uma câmera CCD permite que o crescimento seja acompanhado por um monitor de vídeo.....	55
Figura 3.5: Cavidade laser <i>end-pump</i> utilizada nos experimentos: (a) diagrama esquemático; (b) fotografia.....	58
Figura 3.6: Fibras monocristalinas de YVO_4 e suas preformas: (a) FMC com 0,1 atm% Nd^{3+} crescida em ar; (b) FMCs com 0,1 atm% Nd^{3+} e nominalmente pura crescidas em atmosfera de oxigênio.....	60
Figura 3.7: Difratoograma de raios X, de uma fibra moída de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (0,1 atm%) e valores de d_{hkl}	60
Figura 3.8: Espectros Raman de: (a) YVO_4 : (a1) FMC crescida em ar; (a2) FMC crescida em atmosfera de O_2 ; (a3) cristal de YVO_4 crescido por Czochralski. Os asteriscos indicam bandas atribuídas às impurezas. Em (b), as bandas em 379 cm^{-1} dos espectros das fibras após tratamento térmico e do cristal, são comparadas.....	61
Figura 3.9: Espectros Raman de YVO_4 : (a1) FMC crescida em ar sem tratamento térmico e (a2) após tratamento térmico; (a3) FMC crescida em atmosfera de O_2 ; (a4) cristal de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$	62
Figura 3.10: Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} [48].....	63
Figura 3.11: Espectros de absorção do estado fundamental ($^4\text{I}_{9/2}$) obtidos em temperatura ambiente e com polarização π : (a) FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (1.0 atm%) e (b) cristal de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$	64

- Figura 3.12:** Espectros de luminescência obtidos à temperatura ambiente e com polarização π sob excitação em 808 nm: (a) FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (1.0 atm%) crescida em O_2 ; (b) cristal de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$. No detalhe apresenta-se o diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} , indicando o bombeio e as transições observadas.....65
- Figura 3.13:** Espectros de emissão com excitação seletiva em torno de 800 nm de uma FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (0,5 atm%) obtidos em $T = 5\text{K}$. O detalhe da figura apresenta a ampliação das linhas de emissão em torno de 1064 nm, e a direita está o diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} indicando somente os níveis envolvidos nas transições entre os multipletos do nível $^4\text{F}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ (os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ foram excluídos).....66
- Figura 3.14:** Espectros de excitação obtidos em 5K na região de absorção dos níveis $^4\text{F}_{5/2}$ e $^2\text{H}_{9/2}$, monitorando-se as linhas de emissão em 1066,13 nm (sítio 1) e 1064,1 nm (sítio 2). As setas indicam linhas de menor intensidade que podem corresponder a sítios originados da presença de impurezas.....68
- Figura 3.15:** Espectro de *Upconversion* do cristal de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ obtido em $T=5\text{K}$ com excitação em 599,5 nm. O diagrama de níveis de energia indica o processo de absorção de estado excitado responsável pela excitação do nível $^4\text{D}_{3/2}$ e as transições observadas a partir do nível $^2\text{P}_{3/2}$69
- Figura 3.16:** Espectro de ganho de uma FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (1.0 atm%) obtido com polarização π . As emissões estimuladas e absorções de estado excitado a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ são indicadas no diagrama de níveis de energia.....70
- Figura 3.17:** Potência de saída da emissão laser em 1064 nm para a FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) (círculos abertos) e para o cristal (quadrados abertos) em função da potência de bombeio absorvida em 808.....72
- Figura 3.18:** Fotografia representativa de uma fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ não dopada, crescida por LHPG.....74
- Figura 3.19:** Espectros micro Raman de fibras monocristalinas não dopadas: (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ e (c) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ em comparação com monocristais de: (b) YVO_4 e (d) GdVO_4 ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5\text{ nm}$).....75

- Figura 3.20:** Espectros de absorção de estado fundamental das fibras dopadas com 0,5 atm% Nd^{3+} em $T = 300\text{K}$: (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; (b) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$, em comparação com o cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (c).....76
- Figura 3.21:** Espectros de luminescência em 300K: (a) FMC de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,5 atm%); (b) FMC de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,5 atm%); (c) cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%). No detalhe da Fig. apresenta-se o diagrama de níveis parcial do Nd^{3+} indicando as transições observadas no espectro ($\lambda_{\text{exc}} = 808\text{ nm}$).....76
- Figura 3.22:** Espectros de *upconversion* das fibras dopadas com 0,5% mol Nd^{3+} : (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; (b) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; e do monocristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (c), obtidos em $T = 300\text{ K}$ e com $\lambda_{\text{exc}} = 590\text{ nm}$. As transições observadas são indicadas no diagrama de níveis de energia parcial.....77
- Figura 3.23:** Dependência da intensidade de *upconversion* com a potência de excitação em 590 nm.....78
- Figura 3.24:** Diagrama de níveis esquemático para explicar as etapas do processo de fóton-avalanche [49].....78
- Figura 3.25:** (a) Os símbolos abertos correspondem as curvas de subida da emissão em 420 nm obtidas para uma fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) em função da potência de excitação, e as linhas abertas são os ajustes dessas curvas obtidos empregando-se o sistema de equações de taxa. Em (b) apresenta-se a dependência dos valores do tempo de subida (obtidos dos ajustes) em função da potência de excitação. No detalhe, mostra-se o diagrama de níveis parcial indicando as linhas de excitação e emissão bem como o processo de relaxação cruzada (pontilhadas).....80
- Figura 3.26:** Espectro de ganho das fibras dopadas com 5.0 atm% Nd^{3+} : (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; (b) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$. As transições a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ estão indicadas no diagrama parcial de níveis de energia.....82
- Figura 3.27:** Diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} [48].....84
- Figura 3.28:** Espectro de absorção de estado fundamental de uma fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ dopada com 3,0 atm% Tm^{3+} , obtido a temperatura ambiente.....85

Figura 3.29: Espectros de luminescência de fibras de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Tm}^{3+}$: (a) 5,0 atm% e (b) 0,5 atm% obtidos a $T = 300\text{K}$ e $T = 5\text{K}$ (no detalhe), com excitação em $\sim 690\text{ nm}$. O espectro em (b) foi multiplicado por 5. O detalhe também apresenta o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições observadas.....	86
Figura 3.30: Espectros de AEE (linha sólida) e de AEF (quadrados) da fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Tm}^{3+}$ (3,0 atm%) na região do infravermelho próximo. As transições correspondentes às bandas são indicadas no diagrama.....	87
Figura 4.1: Espectro de absorção a temperatura ambiente para o vidro $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}^{3+}$ indicando a superposição espectral com bandas de absorção e emissão do íon Er^{3+} [12].....	93
Figura 4.2: Espectro de transmissão de uma amostra nominalmente pura (não dopada) de GaLaS.....	95
Figura 4.3: Espectro de absorção do vidro $\text{GaLaS}:\text{Nd}^{3+}$ (0,2 mol% Nd_2S_3) obtido em $T=300\text{ K}$. Na Figura estão indicados os estados excitados para os quais ocorrem transições a partir do nível fundamental $^4\text{I}_{9/2}$	99
Figura 4.4: Espectro de emissão do vidro $\text{GaLaS}:\text{Nd}^{3+}$ (0,2 mol% Nd_2S_3) obtido a $T = 300\text{K}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 815\text{ nm}$. O detalhe mostra o diagrama de níveis de energia parcial do Nd^{3+} , indicando as transições a partir do $^4\text{F}_{3/2}$	101
Figura 4.5: Curvas de decaimento do nível $^4\text{F}_{3/2}$ (escala semilogarítmica) e tempo de vida em função da concentração de Nd_2S_3	102
Figura 4.6: Espectros de emissão do vidro $\text{GaLaS}:\text{Nd}^{3+}$ (0,2 mol% Nd_2S_3), obtidos à $T = 5\text{K}$ e com excitações respectivas nos comprimentos de onda indicados.....	103
Figura 4.7: Espectro de excitação obtido em $T = 5\text{K}$ para a amostra de $\text{GaLaS}:\text{Nd}^{3+}$ (0,05%), obtido monitorando-se a emissão em $1,08\text{ }\mu\text{m}$	104
Figura 4.8: Espectro de emissão do vidro GaLaS não dopado obtidos em $T = 300\text{K}$ e 5K ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5\text{ nm}$).....	105
Figura 4.9: Diagrama esquemático do modelo MDS aplicado ao caso de semicondutores de banda larga para explicar a banda de emissão larga no meio do <i>gap</i> [14].....	105

Figura 4.10: Espectros de emissão de uma amostra não dopada de GaLaS submetida à exposição aos raios X por diferentes intervalos de tempo e dependência da intensidade máxima em função do tempo de exposição.	106
Figura 4.11: (a) Espectros de emissão da amostra GaLaS:Nd ³⁺ (0,05 mol%) obtidos em 300 e 5K com excitação em 514,5 nm. (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia da matriz vítrea e do íon Nd ³⁺	108
Figura 4.12: Forma de linha da lente térmica (círculos preenchidos) da amostra de GaLaS:Nd ³⁺ (0,2 mol% Nd ₂ S ₃). A curva preenchida representa o produto $A_e L_{eff}$ que é proporcional ao espectro de absorção.	110
Figura 4.13: Eficiência Quântica calculada para diferentes comprimentos de onda de excitação da amostra GaLaS:Nd ³⁺ (0,2%) em T = 300K.	111
Figura 4.14: Espectros de emissão do GaLaS:Nd ³⁺ (0,2%) obtidos em T = 300K com $\lambda_{exc} = 514,5$ e 815 nm.	112
Figura 4.15: Diagrama parcial de níveis de energia do Nd ³⁺ . A transição em 1080 nm é indicada, bem como os processos de relaxações cruzadas (RC1 e RC2) e migração de energia (ME) através do nível ⁴ F _{3/2}	114
Figura 4.16: Espectro de absorção de estado fundamental (³ H ₆) do GaLaS:Tm ³⁺ (2,0%) obtido em T = 300 K.....	117
Figura 4.17: Espectros de emissão das amostras GaLaS dopadas com 0,1 e 6,0% (peso) Tm ₂ S ₃ , ($\lambda_{exc} = 647$ nm) em T = 300 K. No detalhe da Fig. estão as curvas de intensidade das linhas de emissão em 800 e 1800 nm em função da concentração de Tm ³⁺ . A direita encontra-se o diagrama de níveis de energia do Tm ³⁺	119
Figura 4.18: Curvas de decaimento dos sinais de luminescência em 800 e 1800 nm (transições ³ H ₄ → ³ H ₆ e ³ F ₄ → ³ H ₄) obtidas em T = 300K, com excitação em 650 e 800 nm, respectivamente.	120
Figura 4.19: Espectros de emissão da amostra GaLaS:Tm ³⁺ (0,5%) com excitação seletiva na região de 640 a 700 nm, obtidos em T = 5K.....	122
Figura 4.20: Diagrama de níveis de energia do Tm ³⁺ em GaLaS. Os processos de relaxação cruzada (RC) e migração de energia (ME) são indicados em adição aqueles correspondentes aos termos nas equações de taxa.....	123

Figura 4.21: Evolução temporal das curvas de emissão do nível 3F_4 , para as amostras de GaLaS:TM $^{3+}$: (a) 2,0%; (b) 6,0% peso TM $_2$ S $_3$. Os círculos abertos são os dados experimentais e as linhas preenchidas são simulações feitas com as equações de taxa. Nos detalhes estão os decaimentos das curvas experimentais e simuladas.....	127
Figura 4.22: (a) Curvas de ganho óptico em função da densidade de excitação do GaLaS:TM $^{3+}$ (4,0%); (b) Coeficientes de ganho $G(\lambda)$ em função da densidade de íons TM $^{3+}$ para as excitações de 8 e 20 KW/cm 2	129
Figura 4.23: Espectros de AEE (linha sólida) e de AEF (círculos) do vidro GaLaS:TM $^{3+}$ (2,0% peso) na região do infravermelho próximo. As transições correspondentes às bandas são indicadas.	130
Figura 4.24: Diagrama de níveis de energia indicando o esquema de bombeio em 1064 nm do nível 3H_4 proposto por Komukai e colaboradores [38] para a emissão estimulada em 1470 nm. AEF, AEE e EE correspondem a absorção de estado fundamental, absorção de estado excitado e emissão estimulada.....	131
Figura 5.1: Estrutura cristalina do tipo perovskita para um material ferroelétrico como o PLZT: (a) $T > T_C$; (b) $T < T_C$, em que T_C é a temperatura de Curie [3].....	137
Figura 5.2: Fotografia de uma amostra transparente de PLZT (9/65/35) não dopada.....	142
Figura 5.3: Difratoograma de raios X de uma amostra de PLZT(9/65/35) não dopada e valores de d_{hkl}	143
Figura 5.4: Espectros de transmissão no visível e no infravermelho de uma amostra transparente de PLZT (9/65/35) não dopada.....	144
Figura 5.5: Espectro Raman de uma amostra não dopada de PLZT (9/65/35).....	144
Figura 5.6: Espectro de absorção de estado fundamental de uma amostra transparente de PLZT dopada com 1,0% peso Nd $_2$ O $_3$ obtido a temperatura ambiente. Os níveis finais das transições a partir do $^4I_{9/2}$ são indicados.	145
Figura 5.7: Espectro de emissão de uma amostra de PLZT (9/65/35) dopada com 1,0% peso Nd $_2$ O $_3$ obtido em $T = 300K$ com $\lambda_{exc} = 808$ nm. No detalhe, espectros obtidos em $T = 5K$ com excitação seletiva em 808 e 815 nm.	147
Figura 5.8: Espectro de excitação de uma amostra transparente de PLZT:Nd $^{3+}$ (1,0% peso Nd $_2$ O $_3$) em 300 K.	148

Figura 5.9: Curvas de decaimento no tempo (escala logarítmica) da intensidade de emissão e tempo de vida em 1080 nm em função da concentração de Nd^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 800$ nm).	149
Figura 5.10: Espectro de absorção de estado excitado do PLZT transparente dopado com 1.0 mol% Nd^{3+} . As absorções de estado excitado e a emissão estimulada em 1080 nm a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$, são indicadas.	150
Figura 5.11: Espectro de absorção de estado fundamental PLZT: Tm^{3+} (1,0% Tm_2O_3) obtido em $T = 300$ K.	151
Figura 5.12: Espectros de luminescência de amostras dopadas com 0,1 e 6,0% peso Tm_2O_3 , obtidos a $T = 300\text{K}$ com excitação em 650 nm. O detalhe apresenta as intensidades das linhas em 800 e 1800 nm em função da concentração de Tm_2O_3 nas amostras.	153
Figura 5.13: Curvas de decaimento no tempo (escala logarítmica) da intensidade de emissão e tempos de vida em 800 nm (a) ($\lambda_{\text{exc}} = 650$ nm) e em 1,8 μm (b) ($\lambda_{\text{exc}} = 800$ nm) em função da concentração de Tm^{3+} .	154

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Número atômico e configurações eletrônicas dos elementos terras raras estudados.....	9
Tabela 3.1: Valores de tempo de vida médio do estado excitado $^4F_{3/2}$ de FMCs crescidas em O_2 e do cristal.....	65
Tabela 4.1: Forças de Oscilador e frequências de transição para o vidro $GaLaS:Nd^{3+}$ (1,0 mol% Nd_2S_3)	100
Tabela 4.2: Propriedades radiativas e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o $GaLaS:Nd^{3+}$	100
Tabela 4.3: Parâmetros microscópicos de transferência de energia (TE) obtidos para interações por mecanismo de dipolo-dipolo pelos modelos de Dexter [15] e de Kushida [18].....	115
Tabela 4.4: Parâmetros de intensidade Ω_λ , propriedades radiativas do Tm^{3+} na matriz $GaLaS$	118
Tabela 4.5: Valores experimentais do tempo de vida médio dos níveis 3H_4 e 3F_4 do Tm^{3+} em $GaLaS$	121
Tabela 4.6: Parâmetros microscópicos de transferência de energia para diferentes mecanismos de interação.	125
Tabela 4.7: Valores de tempos de vida experimentais e efetivos do nível 3H_4 do Tm^{3+} e valores de W_{ET}^{total}	126
Tabela 4.8: Parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{da} , correspondentes as relaxações cruzadas RC e RCI no vidro $GaLaS:Tm^{3+}$ calculados para diferentes ordens de interação.....	130
Tabela 5.1: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [23,24] e propriedades radiativas do $PLZT:Nd^{3+}$	146
Tabela 5.2: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [23,24] e propriedades radiativas do $PLZT:Tm^{3+}$	152

Resumo

Este trabalho vem a dar uma importante contribuição à pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como meios ativos para lasers de estado sólido na região do infravermelho próximo, bombeados por lasers de diodo, e também na região do visível, bombeados pelo processo de *Upconversion*. As emissões dos íons Nd^{3+} e Tm^{3+} foram estudadas em três sistemas (cristalino, vítreo e policristalino). No primeiro sistema inclui-se fibras monocristalinas com diâmetro de 500 μm e até 3 cm de comprimento dos vanadatos YVO_4 , $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ e $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$, dopadas com Nd^{3+} , e de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ dopadas com Tm^{3+} , que foram crescidas pela versátil técnica LHPG, de baixo custo, e caracterizadas dos pontos de vista estrutural e espectroscópico como candidatas para o desenvolvimento de lasers compactos na região do IV e do VIS. Foi observada emissão laser em 1,064 μm , foi observada em uma fibra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) adaptada a uma cavidade *end-pump*, com eficiência comparável a de um cristal comercial crescido pelo método de *Czochralski*. Para os vidros calcogenetos GaLaS dopados com Nd^{3+} e Tm^{3+} , além das caracterizações espectroscópicas, realizou-se o estudo da transferência de energia entre íons, das interações íon-matriz e da geração de calor nas amostras, para investigar a influência destas mecânicas na eficiência quântica de emissão dos íons. Para o $\text{GaLaS}:\text{Tm}^{3+}$, verificou-se ganho óptico positivo em 1,8 μm (emissão de interesse em medicina e odontologia), e medidas de absorção de estado excitado indicam que a transição em 1,4 μm pode ser utilizada em amplificadores de banda larga, desde que seja bombeada apropriadamente. As amostras da cerâmica ferroelétrica PLZT(9/65/35) transparentes e dopadas com ambos os íons foram caracterizadas de maneira similar aos outros sistemas e cálculo das propriedades radiativas aliadas as medidas do espectro de ganho no $\text{PLZT}:\text{Nd}^{3+}$ indicam a potencialidade dessas matrizes como meio ativo para lasers.

Abstract

In this work we have made an important contribution to the growing research of new laser materials that can be pumped by low cost diode lasers or by the *Upconversion* process to operate in the near-infrared and visible spectral regions. Three kinds of hosts, doped with the rare earth ions (Nd^{3+} and Tm^{3+}) were studied, and they present potential characteristics as laser active media. Single crystal fibers of yttrium and gadolinium orthovanadates grown by LHPG are very attractive for the construction of compact lasers due to the versatility and low cost of the growing process. A neodymium-doped YVO_4 fiber adapted to an end-pump laser cavity presented efficient emission at $1.064\text{ }\mu\text{m}$, similar to that obtained for a Czochralski grown bulk crystal. A study of ion-ion and host-ion interactions was done for GaLaS glass to investigate the influence of these processes on fluorescence quantum efficiencies. For GaLaS:Tm^{3+} , positive gain was estimated at $1,8\text{ }\mu\text{m}$ and it was also observed that the $1,47\text{ }\mu\text{m}$ emission is efficient under appropriate pumping. Finally, transparent PLZT ferroelectric ceramic samples were characterized and the results also point out that PLZT:Nd^{3+} might become a potential laser host.

CAPÍTULO 1

Apresentação

Este trabalho é dedicado ao estudo espectroscópico de matrizes cristalinas, vítrea e cerâmica dopadas com os íons terras raras Nd^{3+} e Tm^{3+} , para investigar a potencialidade desses sistemas como meio ativo para lasers de estado sólido na região do infravermelho próximo e do visível. A motivação para a realização deste estudo vem da grande importância tecnológica que estes dispositivos têm atualmente. O laser pode ser definido como uma “superferramenta” capaz de, por exemplo, cortar uma chapa de aço com 5 cm de espessura, ou detectar um único átomo! Pode ainda desempenhar uma função tão crítica quanto desencadear um processo de fusão nuclear, ou ser utilizado para furar bicos de mamadeira. Dentre as inúmeras aplicações em áreas científicas, tecnológicas e industriais, destacam-se aquelas de interesse em telecomunicações ópticas, armazenamento de dados, medicina e odontologia, análise ambiental, espectroscopia óptica e para fins militares, para citar algumas.

O significado do acrônimo inglês LASER é *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ou seja, “amplificação de luz por emissão estimulada de radiação”. A história do laser data do início da década de 50 e basicamente envolve sete pesquisadores. Três deles, o americano Charles H. Townes e os russos Nikolai G. Basov e Alexandr M. Prokhorov dividiram o prêmio Nobel em 1964 por seus trabalhos iniciais que levaram a invenção do laser. Estes pesquisadores foram os responsáveis pelo desenvolvimento do “MASER” (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) [1,2]. Em 1954,

James P. Gordon, então aluno de pós-graduação de Townes na Universidade de Columbia, colaborou com o último, para a construção de um *maser* de amônia. Um quinto pesquisador, Arthur L. Schawlow, também trabalhou com Townes na obtenção da primeira patente americana sobre os princípios fundamentais do laser, e posteriormente dividiram o prêmio Nobel de Física de 1981 por utilizar lasers no estudo da natureza de átomos e moléculas. Em 1960, Theodore H. Maiman, trabalhando sozinho, construiu o primeiro *maser* óptico, ou seja, o “laser” [3]. Pode-se dizer que estes seis pesquisadores foram os grandes pioneiros no desenvolvimento do dispositivo, mas para fazer justiça à história, é necessário lembrar que em 1916 Albert Einstein previu que, embora fosse sabido que elétrons podiam absorver e emitir luz espontaneamente com vários comprimentos de onda, os mesmos poderiam também ser estimulados a emitir em um único comprimento de onda [1,2].

O primeiro laser de estado sólido reportado por Maiman [3], foi baseado em um cristal sintético de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) e emitia em 694,3 nm. Atualmente, entre os lasers de estado sólido mais importantes, destacam-se aqueles baseados em cristais e vidros dopados com íons terras raras trivalentes. Estes íons apresentam altas seções de choque de emissões em vários comprimentos de onda nas regiões do infravermelho (IV) e do visível, que correspondem a transições discretas entre os níveis da subcamada $4f$, semipreenchida. Dentre eles, o íon Nd^{3+} é o mais estudado, por constituir um sistema laser ideal de quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser [2], tanto que o cristal laser mais conhecido atualmente é o de cristal de YAG: Nd^{3+} (*yttrium aluminum garnet*) [4-6]. As emissões em 1,06 e 1,34 μm do Nd^{3+} encontram aplicações tanto em pesquisas científicas (Ex.: espectroscopia óptica), como em áreas industriais (Ex.: lasers de alta potência para cortes precisos em metalurgia), para aplicações em telecomunicações (Ex.: amplificadores ópticos), medicina, odontologia (Exs.: lasers para remoção de tecidos duros) [7,8]. Vários cristais dopados com Nd^{3+} são apontados como candidatos a meio ativo, mas poucos lasers desse tipo estão

disponíveis comercialmente. Vidros dopados com Nd^{3+} também são bastante estudados, e oferecem as vantagens de serem mais baratos e de fácil obtenção. O primeiro laser de vidro foi desenvolvido a partir de uma fibra de sílica dopada com Nd^{3+} , por Elias Snitzer em 1961 [9]. O Grupo de Espectroscopia de Sólidos do IFSC/USP também tem se dedicado ao estudo de vários vidros dopados com Nd^{3+} , sendo que recentemente de Sousa e colaboradores reportaram a ação laser em $1,07\text{ }\mu\text{m}$ em vidros cálcio-aluminosilicatos [10].

Nos últimos três anos, vários trabalhos têm reportado a emissão laser em $1,06\text{ }\mu\text{m}$ utilizando cerâmicas transparentes de YAG:Nd^{3+} , com eficiências comparáveis a do cristal [11]. Além disso, as cerâmicas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ e de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ também têm despertado grande interesse como meio ativo para laser no IV próximo [12,13].

Outros sistemas de grande importância tecnológica atualmente são os lasers obtidos a partir das emissões estimuladas nos íons Tm^{3+} . Este íon apresenta emissões intensas em torno de $1,45$ e $1,8\text{ }\mu\text{m}$ que também têm várias aplicações. A emissão em $1,45\text{ }\mu\text{m}$ normalmente se apresenta como uma banda larga, sugerindo a utilização como amplificadores ópticos para aumentar a janela de telecomunicações em torno de $1,55\text{ }\mu\text{m}$ [14,15], enquanto que a emissão em $1,8\text{ }\mu\text{m}$ corresponde a uma região de energia de alta absorção da água permitindo que lasers compactos de Tm^{3+} , obtidos com emissão nessa região de comprimento de onda, sejam utilizados para realizar cortes pouco incisivos em tecidos biológicos, com grande precisão, tanto em cirurgias médicas, como em odontológicas [16].

Uma grande vantagem das emissões no infravermelho próximo, citadas para os lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} , está no fato de as mesmas poderem ser bombeadas por lasers de diodo de alta potência na faixa espectral entre 980 e 650 nm que estão disponíveis, e a baixo custo. Vale ressaltar ainda que os íons Nd^{3+} e Tm^{3+} também apresentam emissões na região do visível e do ultravioleta que podem ser estimuladas por bombeio nas regiões do IV ou do visível, a partir do mecanismo de Conversão Ascendente de Energia (*Upconversion*) [8,17].

Para que a emissão laser seja eficiente, algumas condições devem ser satisfeitas em termos da combinação íon-matriz. Além da necessidade de qualidade óptica e estrutural (amostras transparentes, livres de defeitos e fases secundárias que possam causar espalhamento de luz ou perda na eficiência), é também necessário que a amostra tenha alta seção de choque de absorção e de emissão, e baixa probabilidade de decaimento não radiativo. Portanto, matrizes com baixa energia de fônon são favorecidas. Os processos de transferência de energia entre íons devem ser minimizados quando constituírem perdas para o nível emissor, mas podem ser benéficos para a inversão de população quando desocupam o nível laser inferior [8]. Assim, há uma constante busca por novos sistemas em que essas condições sejam satisfeitas, e este é também o propósito desta tese que está dividida em 6 Capítulos, como descritos a seguir:

No Capítulo 2 faz-se considerações teóricas que serão necessárias para o entendimento dos demais capítulos. As características estruturais e espectroscópicas dos íons terras raras são apresentadas em adição a Teoria de Judd-Ofelt [18,19] que é utilizada nos cálculos de propriedades radiativas dos sistemas estudados. Também são discutidos os modelos de Dexter [20] e de Kushida [21] para descrever a transferência de energia ressonante e não ressonante entre íons, considerando-se diferentes ordens de interação multipolar. Os diagramas de níveis dos íons Nd^{3+} e Tm^{3+} são apresentados e discutidos, e finalmente faz-se uma introdução dos processos responsáveis pelas Conversões Ascendentes de Energia nos sistemas, isto é, a absorção de estado excitado, a transferência de energia e o efeito de Avalanche de Fótons.

O Capítulo 3 é dedicado ao estudo de fibras monocristalinas de orto-vanadatos de ítrio e de gadolínio dopadas com Nd^{3+} e Tm^{3+} , obtidas pela técnica de crescimento de cristais LHPG. As vantagens da técnica, bem como da geometria das fibras, para construção de lasers compactos no infravermelho e no visível são apresentadas. A caracterização estrutural e espectroscópica foi realizada por Espalhamento Raman; Difração de raios X; Absorção

óptica; Luminescência com ou sem excitação seletiva; medidas de tempo de vida de estado excitado; Excitação; *Upconversion* e Absorção de estado excitado. A observação de emissão laser em uma fibra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em 1,064 μm com intensidade comparável a de um cristal comercial em uma cavidade *end-pump* também é discutida.

Os resultados obtidos da caracterização espectroscópica de vidros calcogenetos GaLaS dopados com Nd^{3+} e Tm^{3+} , e dos cálculos de propriedades radiativas, são apresentados no Capítulo 4. Para as amostras dopadas com Nd^{3+} , realizou-se um estudo detalhado da transferência de energia íon $\rightarrow$ matriz e vice versa, e do efeito que estas transferências têm sobre a eficiência quântica do íon. Para isso associou-se a técnica de Espectroscopia de Lente Térmica às medidas de espectroscopia convencionais citadas anteriormente. Em amostras dopadas com Tm^{3+} os processos de transferência de energia entre íons foram avaliados através de cálculos dos microparâmetros de transferência de energia C_{da} e C_{dd} , bem como utilizando um formalismo de equações de taxa para simular as curvas de subida do nível $^3\text{H}_4$. Resolvendo as equações de taxa também se obteve as populações de estado estacionário e assim foi possível calcular o ganho óptico em 1,8 μm . A probabilidade de emissão em 1,45 μm , sob bombeio em 808 nm, foi avaliada por medidas de Absorção de estado excitado.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados para amostras da cerâmica ferroelétrica de PLZT transparentes dopadas com os íons Nd^{3+} e Tm^{3+} . As propriedades radiativas foram calculadas e comparadas às de outros sistemas vítreos e cristalinos.

Finalmente uma síntese dos estudos realizados é feita no Capítulo 6. As conclusões gerais são apresentadas com base nas conclusões parciais para cada sistema, e uma comparação das potencialidades de aplicações de cada sistema é feita. Perspectivas de continuidade do trabalho também são apresentadas.

Os Apêndices A e B trazem, respectivamente, uma descrição detalhada da técnica “*pump-probe*” utilizada para as medidas de Absorção de estado excitado, e uma lista dos artigos publicados durante o doutorado.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Hecth, D. Teresi, “*LASER Supertool of the 1980s*”, Ticknor & Fields, New York, 1982.
- [2] K. Iga, “*Fundamentals of Laser Optics*”, Plenum Press, New York, 1994.
- [3] T. H. Maiman, Nature **187** (1960) 493.
- [4] R. Braunstein, Phys. Rev. **99** (1955) 1982.
- [5] J. Nishizawa, Y. Watanabe, Jap. Patent 373217, 1957.
- [6] N. G. Basov, B. M. Vul, Y. M. Popov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **3** (1959) 587.
- [7] R. Moncorgé, B. Chambon, J. Y. Rivoire, N. Garnier, E. Decroix, P. Laporte, H. Guillet, S. Roy, J. Mareschal, D. Pelene, J. Doury, P. Farge, Opt. Mater. **12** (1997) 109.
- [8] F. Batalioto, “*Caracterização espectroscópica de vidros fluoroindogalatos dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}* ”. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física de São Carlos - USP (2000).
- [9] E. Snitzer, Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 444.
- [10] D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. Rohling, M. L. Baesso, “*Laser emission at 1077 nm in Nd^{3+} doped calcium aluminosilicate glasses*”. Appl. Phys. B **77** (2003) 59.
- [11] A. Ikesue, Opt. Mater. **19** (2002) 183.
- [12] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **40** (2001) L1277.
- [13] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4324.

- [14] J. J. Zayhowski, J. Harrison, C. III Dill, J. Ochoa, Appl. Opt. **34** (1995) 435.
- [15] F. S. Ermeneux, C. Goutadier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli, Opt. Mater. **8** (1997) 83.
- [16] M. Bettinelli, F. S. Ermeneux, R. Moncorgé, E. Cavalli, J. Phys. Condens. Matter **10** (1998) 8207.
- [17] K. Miazato, D. F. de Sousa, A. Delben, J. R. Delben, S. L. de Oliveira, L. A. O. Nunes, J. of Non-Cryst. Solids **273** (2000) 246.
- [18] B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [19] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- [20] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21** (1953) 836.
- [21] T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 1318.

Considerações teóricas

2.1. Os íons terras-raras

A expressão “metais de terras raras” é utilizada para designar os elementos lantanídeos com números atômicos entre 57 e 71 (La a Lu) e também os elementos Sc e Y. A descoberta e o início da separação dos elementos terras raras data do final do século XVIII quando um minério raro foi descoberto [1] e dele se isolou um novo óxido ou “terra” chamado gadolinita. Anos mais tarde outro óxido foi obtido e recebeu o nome de “cerita”. Da gadolinita foi isolado o minério yttria e de tratamentos subsequentes, obteve-se os elementos ítrio, gadolínio, itérbio, lutécio, túlio e disprósio. Da cerita se obteve os elementos cério, lantânio, gadolínio, samário, európio, praseodímio e neodímio. A descoberta do promécio se deu somente em 1947. Os elementos escândio, térbio e holmio, também foram obtidos da gadolinita.

O termo “terras raras”, não vem da dificuldade de se encontrar esses óxidos ou “terras”, mas sim da difícil tarefa de separá-los dos diversos minerais que os contém. Atualmente mais de 150 minerais estão catalogados, mas poucos podem ser processados industrialmente, sendo os mais importantes a monazita (TRPO_4), a bastnazita (TRFCO_3) e a xenotima (YPO_4), em que TR corresponde a uma mistura de íons terras-raras [2]. O elemento mais abundante, o cério (Ce), é tão comum na crosta terrestre quanto o zinco e o estanho, enquanto que o mais raro, o túlio (Tm), é tão abundante quanto a prata.

Todos os elementos terras raras formam cátions trivalentes, mas alguns também podem apresentar estados de oxidação divalentes e tetravalentes, contudo, estes íons são quase sempre menos estáveis que os trivalentes. As características físicas e químicas dos íons terras raras derivam de suas configurações eletrônicas, que para o caso dos íons trivalentes, é dada por $[\text{Xe}]4f^n$, com n variando de 0 a 14 na série do lantânio ao lutécio. Os íons escândio e ítrio apresentam configurações $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ e $[\text{Kr}]4d^1 5s^2$, respectivamente.

Para o caso de íons lantanídeos com a subcamada $4f$ incompleta, a medida em que o número de elétrons aumenta na configuração, a carga nuclear efetiva aumenta e, uma vez que há uma blindagem imperfeita dos elétrons $4f$ por eles mesmos, há uma maior atração dos elétrons pelo núcleo. Este aumento significativo de atração elétron-núcleo resulta no efeito conhecido como “contração lantanídica”, que causa uma redução no volume da configuração $4f^n$. Como resultado, observa-se uma diminuição do raio iônico a medida em que o número atômico é aumentado [3]. A Tabela 2.1. apresenta as configurações eletrônicas dos elementos terras raras estudados neste trabalho.

Tabela 2.1: Número atômico e configurações eletrônicas dos elementos terras raras estudados.

Elemento*	Número atômico	Configuração eletrônica
Y	39	$[\text{Kr}]4d^1 5s^2$
La	57	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$
Nd	60	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$
Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$
Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$

*Os elementos em negrito são dopantes e os demais fazem parte das composições das matrizes.

A contração lantanídica também faz com que os elétrons da subcamada $4f$ sejam blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais $4f$. Essa blindagem impede que os elétrons $4f$ sofram grande interação com o

campo ligante ao redor do íon terra rara, e portanto a perturbação de seus níveis de energia é pequena, resultando em transições eletrônicas discretas entre os níveis $4f$. Os íons divalentes são bastante semelhantes aos íons trivalentes, suas camadas incompletas também são as $4f$, porém, essas são mais externas e assim sofrem interações mais intensas com o campo ligante.

A Figura 2.1 apresenta os diagramas parciais dos níveis de energia dos íons lantanídeos (série do lantânio) trivalentes [4]. Além dos níveis discretos da configuração $4f^n$, é sabido que bandas largas com mais alta energia também estão presentes nesses íons. As origens dessas bandas são atribuídas a dois processos [5]: excitação de um elétron $4f$ para o nível mais externo $5d$ dando origem às bandas $4f^{n-1}5d$, e transferência de um dos elétrons dos ânions vizinhos para o íon terra rara, gerando uma banda de transferência de carga. Em ambos os casos, as bandas são fortemente influenciadas pelo campo ligante ao redor do íon.

Neste projeto estamos interessados em estudar emissões devido às transições $4f-4f$ dos íons terras raras Nd^{3+} e Tm^{3+} . Estas emissões podem ser bastante intensas e por isso no início dos estudos dos espectros de íons terras raras, foram equivocadamente atribuídas a mecanismos de interação de dipolo elétrico. No entanto, já era sabido da Mecânica Quântica que, de acordo com a regra de seleção de Laporte [6], transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração) são proibidas por dipolo-elétrico.

$$\Delta l = 0, \pm 1, \quad (2.1)$$

Outras regras de seleção para transições deste tipo são, $\Delta S = 0$ e $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = L + S$). Assim as transições $4f-4f$ violariam várias regras de seleção e, portanto não deveriam ocorrer por dipolo-elétrico entre estados $4f$ puros. No entanto, as transições eram observadas, e com altas intensidades. Exemplos dessas transições são a $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} ($\Delta J = 6$), a $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} ($\Delta J = 2$), e a $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Nd^{3+} ($\Delta J = 4$).

Figura 2.1.: Diagrama parcial de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes [4].

Em 1937, com a publicação do trabalho de Van Vleck [7], iniciou-se um maior interesse em se estudar as origens das intensidades das transições eletrônicas $f-f$. No trabalho de Van Vleck, partia-se da premissa que as linhas intensas e finas observadas nos espectros de íons terras raras trivalentes podiam tanto ser atribuídas às transições dentro da configuração $4f^n$, como às transições entre essa e a configuração de mais alta energia $4f^{n-1}5d$. De acordo com a regra de seleção de paridade (2.1), no último caso as transições ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, mas no caso prévio, poderiam ocorrer apenas por

mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Então, Van Vleck calculou as intensidades esperadas com base em cada um desses mecanismos e concluiu que, já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquela observada experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições $f-d$), qualquer um dos outros mecanismos poderia ocorrer. Anos mais tarde, surgiram propostas bem sucedidas que consideravam que os estados $4f$ dos íons terras raras trivalentes não seriam puros, mas sim, que seriam melhor descritos como uma “mistura” de suas funções de onda com àquelas da configuração $4f^{n-1}5d$. Dessa maneira, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais bem definida como para os estados puros, e assim, as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo-elétrico forçado. Estas propostas resultaram no desenvolvimento da reconhecida teoria de Judd-Ofelt [8,9], descrita a seguir.

2.2. A teoria de Judd-Ofelt

Foi em 1962 que B. R. Judd [8] e G. S. Ofelt [9], tendo trabalhado independentemente, publicaram os trabalhos que constituem a base da teoria fenomenológica que leva seus nomes.

Considerando-se um íon terra rara inserido em uma matriz, o campo ligante ao redor deste íon pode ser escrito em termos de uma série de harmônicos esféricos do tipo,

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i, \quad (2.2)$$

em que $A_{t,p}$ são os parâmetros de campo ligante, r_i^t é a coordenada radial de cada elétron i e C_p^t são componentes de tensores escritos na forma de harmônicos esféricos, os denominados operadores de Racah. O potencial em (2.2) pode ainda ser separado em dois componentes, um com paridade par e outro com paridade ímpar. O componente que contém os termos ímpares

do potencial é aquele responsável pela mistura dos estados $4f$ e $5d$ do íon terra rara e o componente par atuará na quebra da degenerescência dos multipletos *Stark* correspondentes aos níveis de energia do mesmo. Então,

$$V_{cc} = V_{par} + V_{impar} , \quad (2.3)$$

$$V_{cc} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{t,p} r_i^t (C_p^t)_i + \sum_{t,p,i}^{t=impar} A_{t,p} r_i^t (C_p^t)_i . \quad (2.4)$$

Considere-se agora dois estado não perturbados da configuração $4f^n |\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ [10],

$$|\phi_a\rangle = \sum_{\psi,J,M} \eta(a; \psi JM) |f^N \psi JM\rangle , \quad (2.5)$$

$$|\phi_b\rangle = \sum_{\psi',J',M'} \eta(b; \psi' J' M') |f^N \psi' J' M'\rangle . \quad (2.6)$$

Estes estados podem sofrer uma mistura, devido ao potencial do campo, com estados do tipo,

$$|\phi_\beta\rangle = \sum_{\psi'',J'',M''} \eta(\beta; \psi'' J'' M'') |f^N \psi'' J'' M''\rangle , \quad (2.7)$$

das configurações $5d$ e $5g$. Da mistura de (2.5) e (2.6) com (2.7) surgem os novos estados,

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

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi''| V_{\text{impar}} |f^N \psi' J' M'\rangle}{E_b - E(\psi'')} . \quad (2.9)$$

Os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$, cujas paridades não são mais bem definidas, podem agora participar de uma transição via dipolo elétrico expressa pelo elemento de matriz $\langle B|P|A\rangle$,

$$\begin{aligned} \langle B|P|A\rangle = \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M'|P|\psi''\rangle \langle \psi''|V_{\text{impar}}|f^N \psi J M\rangle}{E_a - E(\psi'')} + \\ + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M'|V_{\text{impar}}|\psi''\rangle \langle \psi''|P|f^N \psi J M\rangle}{E_b - E(\psi'')} \end{aligned} \quad (2.10),$$

em que P é o operador de momento de dipolo elétrico dado por $P = -e \sum_i r_i (C_q^{(1)})_i$ e V_{impar} corresponde a segunda somatória de (2.4). As somatórias da equação (2.10) devem ser realizadas sobre todos os estados da perturbação. Como esta equação apresenta considerável dificuldade em ser resolvida, a teoria usa algumas aproximações para viabilizar sua resolução.

A primeira aproximação está em assumir que as configurações excitadas de paridades opostas (como a $4f^{n-1}5d$) e a configuração $4f^n$ são degeneradas, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença de energia entre os baricentros das configurações. Outra aproximação considera que todos os níveis M_j do estado fundamental são igualmente populados. A partir dessas premissas e procedendo com tratamentos matemáticos descritos em maior detalhe nas referências [10-12], obtém-se:

$$\left| \langle B|P|A\rangle \right|^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' \| U^{\lambda} \| f^N \psi J \rangle \right|^2 , \quad (2.11)$$

em que os Ω_λ , são os chamados parâmetros fenomenológicos de intensidade que contém os denominadores de energia; os termos ímpares do campo ligante, originado de uma dada simetria; e as integrais radiais. Os U^λ são operadores tensoriais unitários e os elementos de matriz reduzidos $\left| \left\langle f^N \psi' J' \right\| U^\lambda \left\| f^N \psi J \right\rangle \right|^2$ foram calculados e tabelados por Carnal [13] para os íons terras raras de maior interesse, e não dependem significativamente da matriz hospedeira.

As aproximações da teoria de Judd-Ofelt descrevem bem os sistemas dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} estudados nessa tese, mas esse nem sempre é o caso, isto é, se ao sistema [íon + matriz], não puderem ser aplicadas as aproximações entre as diferenças de energia, os valores de Ω_λ podem ser negativos ou mal determinados. Um exemplo típico é o caso do íon Pr^{3+} cuja diferença de energia entre as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ é muito menor (aproximadamente a metade), do que o valor de ΔE interconfiguracional em outros íons terras raras. Para este caso, não se pode assumir a degenerescência das configurações, com um valor médio de energia, pois freqüentemente se observa valores de Ω_2 negativos [14]. Então, não só os Ω_λ pares ($\lambda = 2, 4$ e 6) resultantes das aproximações, mas também os Ω_λ ímpares ($\lambda = 1, 3$ e 5), devem ser considerados para se efetuar os cálculos. Assim, diferentes propostas foram apresentadas por Kornienko e colaboradores [15] e Florez e colaboradores [16] para calcular estes parâmetros para o Pr^{3+} . Estas propostas não serão discutidas por não se aplicarem aos íons Nd^{3+} e Tm^{3+} .

A partir da força de linha por dipolo elétrico definida por Judd [8], utilizando-se a eq. (2.11) e fazendo aproximações devidas, a força de oscilador por dipolo elétrico forçado fica,

$$F^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu}{2J + 1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle f^N \psi' J' \right\| U^\lambda \left\| f^N \psi J \right\rangle \right|^2, \quad (2.12)$$

em que ν é a frequência de radiação dada em s^{-1} , h é a constante de Planck, m é a massa do elétron e n é o índice de refração da matriz hospedeira. A introdução do termo $(2J+1)^{-1}$ é feita, pois embora a força de oscilador possa ser calculada entre níveis *Stark* de cada multipletto, considera-se que em temperatura ambiente, todos os componentes *Stark* do estado inicial estão igualmente ocupadas e, portanto é comum calcular-se diretamente a força de oscilador associada à transição do estado inicial J para o estado final J' que é a soma das forças de oscilador entre cada componente *Stark*, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do nível inicial. O termo $(n^2+2)^2/9n$ é o fator de correção de Lorentz devido a refratividade do meio. Considerando que para uma dada transição eletrônica haja também contribuição do mecanismo de dipolo magnético, a força de oscilador total fica,

$$F_{total}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu}{2J + 1} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi' J' \left\| U^{\lambda} \right\| f^N \psi J \right\rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \left\langle f^N \psi' J' \left\| L + 2S \right\| f^N \psi J \right\rangle \right|^2 \right). \quad (2.13)$$

De forma análoga, a probabilidade de transição total entre dois níveis J e J' é dada por,

$$A_{total}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\sigma^3}{2J + 1} e^2 \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi' J' \left\| U^{\lambda} \right\| f^N \psi J \right\rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \left\langle f^N \psi' J' \left\| L + 2S \right\| f^N \psi J \right\rangle \right|^2 \right), \quad (2.14)$$

em que e é a carga do elétron e σ é a energia da transição dada em cm^{-1} .

Embora as transições $f-f$ sejam permitidas por dipolo magnético, as contribuições deste mecanismo são pequenas quando comparadas àquelas por dipolo elétrico forçado. Assim, a força de oscilador de dipolo magnético pode ser calculada, de forma aproximada, por

$$F_{dm} = F'n, \quad (2.15)$$

em que n é o índice de refração do meio em que o íon está inserido (matriz hospedeira) e F' é a força de dipolo magnético calculada para os íons lantanídeos em solução aquosa [17].

Através dos cálculos mostrados acima e das aproximações introduzidas por Judd e Ofelt, obtém-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico forçado,

$$\Delta J \leq 6; \Delta l = \pm 1; \Delta L \leq 2l. \quad (2.16)$$

Para terras-raras com número par de elétrons:

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

Para calcular a força de oscilador obtida por Judd-Ofelt é necessário calcular os parâmetros de intensidade Ω_λ . Estes parâmetros podem ser obtidos a partir de dados experimentais e são de grande importância, uma vez que a partir deles, é possível obter as propriedades radiativas dos sistemas dopados com íons terras raras, como será visto adiante.

Para obter os parâmetros Ω_λ experimentalmente, iguala-se a força de oscilador calculada a partir das expressões (2.13) ou (2.12), com a força de oscilador experimental dada por,

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2.17)$$

em que $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν , N é o número de íon por cm^3 de amostra, m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, c é a velocidade da luz e o fator $\int \alpha(\nu) d\nu$ é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon. Do sistema de equações resultante, (considerando-se tantas transições quanto possível), os valores de Ω_λ são obtidos utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Como citado anteriormente, a aproximação que considera o valor médio de energia como a separação entre os baricentros das configurações é aplicável a sistemas dopados com os íons Nd^{3+} e Tm^{3+} , e neste caso, o uso dos Ω_λ ímpares não é necessário para descrever as propriedades radiativas dos sistemas. Então, usualmente calcula-se Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 .

Para avaliar o erro envolvido na determinação dos valores de $\Omega_{\lambda s}$ utiliza-se o erro quadrático médio (rms_{erro}) [18], descrito pela seguinte expressão,

$$\text{rms}_{\text{erro}} = \left(\frac{\sum_{J'} (F_{\text{exp}}^{J-J'} - F_{\text{de}}^{J-J'})^2}{\sum_{J'} (F_{\text{de}}^{J-J'})^2} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

A partir das probabilidades de transição calculadas através da eq. (2.14), o tempo de vida radiativo de um dado nível eletrônico pode ser determinado por,

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(J; J')}, \quad (2.19)$$

em que o termo do denominador corresponde a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado.

Outras duas grandezas que podem ser obtidas são a eficiência quântica de emissão η , que depende da relação entre τ experimental, no qual estão envolvidos processos radiativos e não radiativos, e τ_0 , (ou τ_{rad}) calculado, que só leva em conta processos radiativos,

$$\eta_{calc} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (2.20)$$

e a razão de ramificação β_J , ou seja, a relação de intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível emissor,

$$\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} \quad (2.21)$$

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

Outros parâmetros espectroscópicos importantes na caracterização de materiais com aplicações ópticas são as seções de choque de absorção de estado fundamental σ_{AEF} e de emissão estimulada σ_{EE} . A primeira pode ser calculada facilmente a partir do espectro de absorção, medido em um espectrofotômetro convencional, de acordo com,

$$\sigma_{AEF} = \frac{\alpha}{N}, \quad (2.22)$$

em que α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} e N é a concentração de íons dopantes absorvedores na amostra, em cm^{-3} . Conhecendo-se $A(J, J')$, a seção de choque de emissão de uma dada transição eletrônica pode ser calculada de acordo com,

$$\sigma_E = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A(J, J'), \quad (2.23)$$

em que λ_p é o comprimento de onda de pico e $\Delta\lambda_{ef}$ é a razão entre a área da banda e sua intensidade de pico, c é a velocidade da luz, e n o índice de refração da amostra.

A teoria de Judd-Ofelt tem sido utilizada com bastante êxito uma vez que as forças de oscilador das transições $4f-4f$ calculadas reproduzem as experimentais. Frequentemente os cálculos são realizados utilizando-se os espectros de absorção de amostras com um nível de dopagem suficiente para minimizar erros na determinação das áreas a serem utilizadas na equação (2.17), mas como a teoria não considera a ocorrência de processos não radiativos (ex: relaxações multifônons e transferências de energia entre os íons), os tempos de vida radiativos calculado por (2.19) devem ser comparados com aqueles medidos para amostras com baixas concentrações de dopantes, nas quais os decaimentos sejam principalmente radiativos.

Quanto ao significado dos parâmetros Ω_λ , há controvérsias [19,20]. Alguns autores afirmam que esses parâmetros estão ligados com a interação entre campo ligante e os níveis eletrônicos, outros afirmam que os mesmos são característicos de cada sistema não podendo ser comparados nem considerados com o mesmo significado. No entanto, parece haver um consenso no que diz respeito a atribuir variações nos valores dos parâmetros a mudanças no

ambiente químico ao redor do íon terra rara [20]. O parâmetro Ω_2 é freqüentemente associado a covalência do meio, de forma que quanto maior o seu valor, maior o caráter de covalência das ligações químicas, e o parâmetro Ω_6 é normalmente associado a rigidez da matriz.

Embora ainda seja sistematicamente negligenciado em trabalhos da literatura, há um outro mecanismo que pode ser significativo para descrever as intensidades de transições $4f-4f$ em sólidos dopados com íons terras raras. Este mecanismo é conhecido como *Acoplamento Dinâmico* e foi originalmente proposto por Jørgensen e Judd [21] para explicar as variações incomuns de intensidade de certas transições denominadas “hipersensíveis”. Quando os parâmetros Ω_λ são determinados fenomenologicamente, ou seja, a partir das intensidades experimentais, como no caso deste trabalho, os mecanismos de dipolo elétrico forçado e de acoplamento dinâmico (AD) são absorvidos simultaneamente e não podem ser distinguidos. Portanto, quando tratando processos de transferência de energia entre íons, deve-se lembrar que os Ω_λ que aparecem nas expressões de dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo para as taxas de transferência, correspondem somente a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado.

De acordo com Malta et al. [22], no mecanismo AD o campo de radiação incidente induz dipolos oscilantes nos íons ao redor do íon terra rara, e conseqüentemente um campo elétrico oscilante adicional é produzido. Este campo elétrico tem altos gradientes locais e pode induzir transições $4f-4f$ com forças de oscilador da ordem de 10^{-6} ou até maiores. Assim uma energia adicional H_{AD} , deve ser somada a interação com o campo elétrico incidente que resulta no mecanismo de transição por dipolo elétrico forçado. Expandindo H_{AD} em termos de operadores tensoriais irredutíveis, define-se novos parâmetros de intensidade os quais devem ser utilizados nos cálculos teóricos dos Ω_λ . Estes cálculos teóricos em materiais vítreos são de grande dificuldade devido a grande variedade de sítios com diferentes simetrias ocupados pelo íon terra rara, assim, os parâmetros Ω_λ são obtidos como uma média de todos os sítios.

Como citado anteriormente, neste trabalho os parâmetros de intensidade Ω_λ foram obtidos a partir de dados experimentais, assim, detalhes do tratamento teórico do mecanismo de acoplamento dinâmico não serão discutidos. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [22], bem como naquelas citadas naquele trabalho.

2.3. Transferência de energia não radiativa entre íons

Processos de transferência de energia entre íons dopantes em sólidos são de grande importância na pesquisa e aprimoramento de materiais para laser. A ocorrência destes processos pode ser favorável ao mecanismo de bombeio quando, por exemplo, desocupa o nível laser inferior, ou pode acarretar em perdas na eficiência dos materiais quando desocupa o nível emissor. Portanto, o estudo destes processos é imprescindível na caracterização de novos materiais, e conseqüentemente em qualquer tentativa de se construir um laser. Vários modelos têm sido propostos para descrever as probabilidades de transferência de energia não radiativa, dentre eles serão discutidos os modelos equivalentes de Dexter [23] e de Kushida [24], que podem ser aplicados às transferências de energia ressonantes e não ressonantes.

2.3.1. Modelo de Dexter para a interação multipolar

2.3.1.1. Transferência ressonante

Para descrever a transferência de energia não radiativa ressonante entre íons dopantes, um modelo de interação multipolar foi proposto por Dexter [23] em 1953. Este modelo trata da sensibilização da luminescência por um íon dopante chamado de “doador” (D), seguida da transferência para um íon dopante chamado de “aceitador” (A) em uma matriz isolante, sendo que os íons D e A podem ser da mesma espécie ou não. Assume-se que as concentrações de

íons doadores e de aceitadores são baixas, de forma a não haver a formação de agregados ou pares iônicos. Dessa maneira, as interações ocorrem puramente entre íons isolados, e não entre estes com pares. Para simplificação, o modelo é apresentado considerando-se apenas dois íons (D e A), mas é importante manter em mente que, para o cálculo da probabilidade de transferência de energia, uma média sobre a concentração total de íons no sistema é realizada, como será descrito mais adiante. Considere-se que os íons isolados D e A estejam separados por uma distância R na matriz, e que cada um possua um elétron de acordo com a Figura 2.2.

Figura 2.2: Representação de um sistema no qual ocorre transferência de energia entre íons doadores D , e aceitadores A , com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.

As funções de onda dos estados inicial e final do sistema podem ser separadas em produtos de funções de onda do doador (D) e do aceitador (A), e as coordenadas dos elétrons podem ser separadas das coordenadas dos núcleos, de acordo com,

$$\begin{aligned}\phi_i &= (rd, ra; Rd, Ra) = \phi_d^*(rd; Rd)\phi_a(ra; Ra) \\ \phi_f &= (rd, ra; Rd, Ra) = \phi_d(rd; Rd)\phi_a^*(ra; Ra)\end{aligned}\tag{2.24}$$

em que $\phi_{d,a}$ e $\phi_{d,a}^*$ são as funções de onda de D e de A no estado fundamental e excitado respectivamente, as quais possuem energias $\mathcal{E}_{d,a}$ e $\mathcal{E}_{d,a}^*$. O estado inicial corresponde a situação na qual o íon doador encontra-se em seu estado excitado e o íon aceitador em seu estado fundamental, e o estado final é aquele em que após a transferência de energia o doador

vai ao seu estado fundamental e promove o aceitador ao seu estado excitado. A probabilidade de transferência por unidade de tempo é dada pela Regra de Ouro de Fermi,

$$P_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_f | H_{da} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (2.25)$$

em que E_f e E_i são as energias dos estados final e inicial respectivamente e a Delta de Dirac $\delta(E_f - E_i)$, garante a conservação de energia. A Hamiltoniana H_{da} , corresponde à interação eletrostática e é dada por,

$$H_{da} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{|\vec{R} + r\vec{a} + r\vec{d}|} - \frac{1}{|\vec{R} + r\vec{a}|} - \frac{1}{|\vec{R} - r\vec{d}|} + \frac{1}{\vec{R}} \right\}, \quad (2.26)$$

sendo $r\vec{a}$ e $r\vec{d}$ as coordenadas dos elétrons do aceitador e do doador respectivamente e ε é a constante dielétrica do meio. Expandindo estes termos em séries de potências de $1/R$, obtém-se para segunda ordem o termo de interação dipolo-dipolo,

$$H_{da} = \frac{e^2}{\varepsilon^2 R^5} \left(R^2 (r\vec{a} \cdot r\vec{d}) - 3(\vec{R} \cdot r\vec{a})(\vec{R} \cdot r\vec{d}) \right). \quad (2.27)$$

Fazendo a média sobre todos os estados finais na eq. (2.27) tem-se,

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE d\varepsilon_d d\varepsilon_a^* \left| \langle \phi_f | H_{da} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \rho_d(\varepsilon_{d^*} - \Delta E)^* \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_{d^*}(\varepsilon_d) W_a(\varepsilon_a), \quad (2.28)$$

em que $W_d^*(\varepsilon_d)$ e $W_a(\varepsilon_a)$ são funções de normalização que levam em conta a não homogeneidade do meio, responsável pelo alargamento das bandas de absorção e de emissão, e $\rho_d(\varepsilon_{d^*} - \Delta E)\rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) = \rho(E_f)$. Substituindo (2.27) em (2.28) e fazendo a média sobre todas as orientações possíveis de R e de r , obtém-se para a probabilidade de transição,

$$P = \frac{4\pi e^2}{3\hbar \varepsilon^2 R^6} \int d(E) \left\{ \int d\varepsilon_a \left[\left| \langle \varepsilon_a + \Delta E | r a | \varepsilon_a \rangle \right|^2 \rho_a(\varepsilon_a + \Delta E) W_a(\varepsilon_a) \right]^* \right. \\ \left. \int d\varepsilon_d^* \left[\left| \langle \varepsilon_d^* - \Delta E | r d | \varepsilon_d^* \rangle \right|^2 \rho_d(\varepsilon_d^* - \Delta E) W_{d^*}(\varepsilon_d^*) \right] \right\}, \quad (2.29)$$

na qual o termo dentro do primeiro colchete corresponde à absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador (transferência não radiativa), e o termo no segundo colchete à emissão de um fóton com energia ΔE pelo doador. Define-se as funções forma de linha de emissão e de absorção normalizadas,

$$f_{d^*}(\Delta E) = \tau_{d^*} \int d\varepsilon_{d^*} W_{d^*}(\varepsilon_{d^*}) P_{d^*}(\Delta E) \quad \text{e} \quad f_a(\Delta E) = (1/Q_a) \int d\varepsilon_a W_a(\varepsilon_a) P_a(\Delta E) \quad (2.30)$$

em que P_{d^*} e P_a são as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e pelo aceitador respectivamente, τ_{d^*} é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador, e Q_a é a seção eficaz de absorção do aceitador [25]. Substituindo as equações (2.30) em (2.29) obtém-se,

$$P_{da} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 R^6} \frac{Q_a}{\tau_{d^*}} \int \frac{f_{d^*}(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^4} dE. \quad (2.31)$$

Esta expressão pode ser reescrita em termos da seção de choque de emissão do doador,

$$P_{da} = \frac{3\hbar c^2 Q_a Q_d}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_{d^*}(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^2} dE, \quad (2.32)$$

em que n o índice de refração da matriz, R a distância entre o íon doador e o aceitador e Q_d e Q_a são as seções eficazes de emissão e absorção respectivamente, ou seja, as áreas sob as curvas de seções de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador.

A seção de choque de absorção correspondente a uma dada transição é facilmente obtida a partir da equação (2.22). No entanto, a seção de choque de emissão não pode ser obtida diretamente do espectro de emissão já que os equipamentos utilizados nessas medidas não são usualmente calibrados para fornecerem espectros em unidades de seção de choque. Uma maneira de calibrar os espectros de emissão em unidades de seção de choque é utilizar o método descrito por Mc Cumber [26] para descrever a emissão de um sistema de dois níveis considerando a presença de bandas de absorção e emissão largas. Neste caso a seção de choque de emissão σ_E pode ser obtida a partir da seção de choque de absorção σ_{AEF} por

$$\sigma_E = \sigma_{AEF} \frac{Z_e}{Z_f} \exp[(E_{zl} - h\nu)/kT], \quad (2.33)$$

sendo E_{zl} a energia líquida necessária para promover a transição, que é dada como a média entre os picos de emissão e absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, k é a constante de Boltzmann, Z_e/Z_f é a razão entre as funções de partição dos estados excitado e fundamental, expressa por,

$$\frac{Z_e}{Z_f} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej} / kT)}{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ff} / kT)} \quad (2.34)$$

na qual n representa a degenerescência do estado em questão, E_{ej} e E_{ff} são as separações entre os níveis *Stark* dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

Outra maneira de se calcular a seção de choque de emissão é através da expressão de Fuchtbauer-Lundenburg [27], que relaciona a mesma com o tempo de vida do nível emissor multiplicado pela razão de ramificação β para a transição em questão:

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_E^{j-i}(\nu) d\nu \quad (2.35)$$

sendo τ o tempo de vida do nível emissor, n o índice de refração da amostra, c a velocidade da luz, ν a frequência do fóton em Hz e $\sigma_E^{j-i}(\nu)$ a seção de choque de emissão em cm^2 . Na expressão (2.35) pode-se multiplicar e dividir o segundo termo por uma constante γ ,

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_E^{j-i}(\nu) d\nu, \quad (2.36)$$

e considerando-se que o produto $\gamma \sigma_E(\nu)$ seja o espectro de emissão obtido pela montagem experimental, pode-se obter de (2.36) o valor de γ . Finalmente, dividindo-se o espectro de emissão pelo valor encontrado para γ , obtém-se a seção de choque de emissão $\sigma_E(\nu)$. Assim a constante γ atua como um ajuste de intensidade do espectro, proporcionando a calibração do

aparato experimental utilizado na medida de emissão. Vale ressaltar que os métodos de Mc Cumber e a expressão de Fuchtbauer-Lundenburg são equivalentes [27].

As eqs. (2.31) e (2.32) resumem toda a teoria de transferência de energia ressonante. De acordo com elas, a probabilidade de ocorrer transferência entre um íon doador e um íon aceitador é proporcional à superposição dos espectros normalizados de emissão do doador $f_d^*(\Delta E)$ e de absorção do aceitador $f_a(\Delta E)$. Dois parâmetros microscópicos podem ainda ser definidos: a constante de transferência de energia, C_{da} e o raio crítico de interação, R_c ,

$$C_{da} = P_{da} * R^6 \quad \text{e} \quad R_c = (C_{da} * \tau_d)^{1/6}. \quad (2.37)$$

A constante C_{da} , ou C_{dd} para o caso em que a interação ocorre entre íons doadores, é o chamado *parâmetro microscópico de transferência de energia*, que caracteriza a interação por dipolo elétrico entre um íon doador e um íon aceitador em uma matriz, assim a probabilidade de transferência de energia é usualmente estimada por avaliação do valor desse parâmetro. A relação entre a distância média R entre os íons doadores, e a concentração N , pode ser estimada aproximadamente por $R = (3 / 4\pi N)^{1/3}$. Nesta equação considera-se o volume médio ocupado por um íon na matriz como aquele de uma esfera de raio igual à distância média até o íon mais próximo [21]. O raio crítico R_c (2.37) é a distância na qual a probabilidade de transferência de energia é igual à probabilidade de decaimento radiativo do doador.

Embora as equações (2.31) e (2.32) sejam aplicáveis a transições que ocorram puramente por interações do tipo dipolo-dipolo (dd), de maneira análoga, também podem ser obtidas expressões referentes aos acoplamentos dipolo-quadrupolo (dq), quadrupolo-quadrupolo (qq), etc. Estas probabilidades possuem dependência R^{-8} , R^{-10} , etc [23]. Estudos indicam que para íons terras raras trivalentes, quando pelo menos uma das transições envolvidas na transferência de energia é permitida por quadrupolo elétrico, a transferência por

dq e qq é bastante provável [28-30]. Porém, a dificuldade em calcular estas probabilidades pelo modelo de Dexter reside na necessidade de se obter as seções de choque de absorção e de emissão somente por quadrupolo elétrico. Então, como uma alternativa para calcular estas probabilidades, pode-se utilizar o modelo proposto por Kushida [24], no qual os parâmetros microscópicos C_{da} (C_{dd}) podem ser calculados para as diferentes ordens de interação a partir dos parâmetros de intensidade Ω_λ de Judd-Ofelt [8,9]. As expressões para dd , dq e qq são,

$$C_{da}^{dd} = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{2\pi e^4}{\hbar(2J_d + 1)(2J_a + 1)} \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{d\lambda} \langle J_d \| U^{(\lambda)} \| J_d \rangle^2 \right] \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{a\lambda} \langle J_a \| U^{(\lambda)} \| J_a \rangle^2 \right] S, \quad (2.38)$$

$$C_{da}^{dq} = \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_a^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_d + 1)(2J_a + 1)} \langle f \| C^2 \| f \rangle^2 \langle J_a \| U^{(2)} \| J_a \rangle^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{d\lambda} \langle J_d \| U^{(\lambda)} \| J_d \rangle^2 S, \quad (2.39)$$

$$C_{da}^{qq} = \left(\frac{14}{5}\right) \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_a^2 | 4f \rangle^2 \langle 4f | r_d^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_d + 1)(2J_a + 1)} \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^4 \langle J_d \| U_d^{(2)} \| J_d \rangle^2 \langle J_a \| U_a^{(2)} \| J_a \rangle^2 S, \quad (2.40)$$

em que J_a (J_d) é o momento angular total do nível inicial do íon aceitador (ou doador); $\Omega_{d\lambda}$ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [8,9] correspondentes ao doador; $\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos para uma transição do doador; $\langle 4f | r_a^2 | 4f \rangle^2$ é a integral radial do íon aceitador; $S = \int \frac{f_{d^*}(\Delta E) f_a(\Delta E)}{E^2} dE$ é a integral de superposição entre emissão do doador e absorção do aceitador e $\langle f \| C^{(2)} \| f \rangle = \sqrt{1.87}$ [31]. Deve-se manter em mente, porém que os parâmetros Ω_λ nas equações (2.38) a (2.40) correspondem àqueles obtidos considerando-se apenas o mecanismo de dipolo elétrico forçado, portanto, a utilização dos Ω_λ

obtidos de dados experimentais (que também contém a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico) pode levar a valores mal determinados dos microparâmetros C_{da} e C_{dd} . É importante ressaltar ainda que os modelos de Dexter e de Kushida são equivalentes.

A seguir, examina-se os processos de transferência de energia não radiativa que podem ocorrer para os íons estudados na tese, ou seja, o Nd^{3+} e o Tm^{3+} . Estes processos são as migrações de energia (ME) através de um dado nível, e as relaxações cruzadas (RC). Tome-se primeiro o caso do íon Nd^{3+} , cuja diagrama parcial de níveis de energia está na Figura 2.3.

Figura 2.3: Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} indicando as emissões de interesse em torno de 1,06 e 1,34 μm , bem como os processos de transferência de energia ME (migração) e RC (relaxação cruzada).

Como visto no Capítulo 1, as emissões de maior interesse no Nd^{3+} são aquelas em torno de 1,06 ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) e 1,34 μm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$). Em ambos os casos, os processos de migração e de relaxação cruzada envolvendo o nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$ podem ser benéficos ou prejudiciais as ações laser. As setas tracejadas indicam a migração de energia ME ($^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{F}_{3/2}$), na qual a interação entre um íon no estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ com outro íon no estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ faz com que o primeiro, ao decair para o nível fundamental de forma não radiativa, transfira sua energia para o segundo, promovendo-o ao nível $^4\text{F}_{3/2}$, e assim sucessivamente. A ME pode ser favorável para as emissões laser, uma vez que espalha a energia de excitação pela amostra, mas por outro lado, a energia ao migrar pode também ser

perdida em defeitos estruturais e isso consistirá um meio de perda. Note-se que, como a ME envolve os mesmos níveis inicial e final, trata-se de um processo de transferência ressonante, e os modelos de Dexter [23] e de Kushida [24] podem ser utilizados para calcular a probabilidade do processo de RC através da determinação do parâmetro C_{dd} .

As setas pontilhadas no diagrama da Fig. 2.3 indicam os processos de relaxação cruzada RC1 (${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$) e RC2 (${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$) em que íons no estado excitado ${}^4F_{3/2}$ ao interagirem com outros íons no estado fundamental ${}^4I_{9/2}$, decaem não radiativamente aos níveis intermediários ${}^4I_{15/2}$ ou ${}^4I_{13/2}$ e a transferência de energia promove o íon no estado fundamental para o ${}^4I_{15/2}$ em ambos os casos. Como a diferença de energia entre os níveis 4I_J é pequena (tipicamente de alguns fônons), a maior parte da energia é transferida para a rede de forma não radiativa, o que pode constituir um significativo meio de perda para o nível ${}^4F_{3/2}$. Os parâmetros utilizados para caracterizar estes processos são o C_{da} . Ao contrário da ME, as RCs são processos de transferência de energia não ressonantes como se pode verificar pelas diferenças de energia no diagrama da Fig. 2.3. No caso de RC1, há absorção de fônons da rede (processo anti-*Stokes*), e no caso de RC2 há criação de fônons na rede (processo *Stokes*). Considerações para tratar a transferência de energia não ressonante serão feitas mais adiante.

Considere-se agora o caso do íon Tm^{3+} para o qual os processos de transferência de energia também podem ser benéficos ou deletérios para as emissões laser em $1,8 \mu m$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) e em $1,45 \mu m$ (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$). O diagrama de níveis de energia é apresentado na Fig. 2.4.

Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} indicando as emissões de interesse em 800 nm, 1,8 μm e 1,45 μm , bem como os processos de transferência de energia ME (migração) e RC (relaxação cruzada).

Similarmente ao caso do Nd^{3+} , as migrações de energia ME1 ($^3F_4, ^3H_6 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4$) e ME2 ($^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3H_6, ^3H_4$), são transferências de energia ressonantes avaliadas pelo parâmetro C_{dd} , e podem ser benéficas as ações laser, se espalham a energia de excitação na matriz, ou deletérias se constituírem um meio de perda para as populações dos níveis 3H_4 e 3F_4 . Por outro lado, a RC ($^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$) é um processo de transferência de energia não ressonante, pois a diferença de energia entre os níveis 3F_4 e 3H_6 é menor que entre os níveis 3H_4 e 3F_4 , assim há criação de fônons na matriz. O processo de RC é de grande importância para a emissão em 1,8 μm , pois é a partir do mesmo que o nível 3F_4 é mais eficientemente excitado. Contrariamente, a relaxação cruzada inversa RCI ($^3F_4, ^3F_4 \rightarrow ^3H_4, ^3H_6$) não ressonante, pode constituir um meio de perda para o nível 3F_4 . O parâmetro que caracteriza ambas RC e RCI é o C_{da} , e o cálculo deste parâmetro considerando-se a condição de não ressonância será discutido a seguir.

2.3.1.2. Transferência não-ressonante

Para os casos em que os espectros de emissão do íon doador e absorção do aceitador não se superpõem em energia, como para as relaxações cruzadas do Nd^{3+} e do Tm^{3+} , é necessário o auxílio de fônons da rede para preencher a diferença de energia entre os níveis do doador e do aceitador. A Figura 2.5 apresenta dois casos genéricos: o primeiro (2.5(a)) é um processo *Stokes* no qual a energia cedida pelo íon doador se converte em energia térmica na matriz pela criação de fônons; no processo *anti-Stokes* (2.5(b)), a energia necessária para que haja excitação do íon aceitador é retirada da matriz havendo a aniquilação de fônons [30].

Figura 2.5: Esquema de níveis para genéricos de transferência de energia não ressonante:

(a) Processo Stokes (criação de fônons na matriz); (b) Processo anti-Stokes (aniquilação de fônons).

Miyakawa e Dexter [32] propuseram um formalismo para calcular os microparâmetros de transferência de energia em situações de não ressonância. Nestes casos, a probabilidade de transferência pode ser escrita da seguinte maneira,

$$P_{da}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{da}|^2 S_{da}, \quad (2.41)$$

em que NR denota a situação de não ressonância, H_{da} é o hamiltoniano de interação e S_{da} é a integral de superposição entre os espectros de emissão do íon doador e absorção do íon aceitador. A expressão (2.41) deve incluir as bandas laterais de fônons nas formas de linhas de emissão e de absorção, caso contrário a integral de superposição seria nula. No caso de acoplamento fraco com a rede, a expressão pode ser aproximada para,

$$P_{da}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{da}|^2 \sum_N e^{-(g_a + g_d)} \left[(g_a + g_d)^N / N! \right] \times \sigma_{ad}(0,0,E) \delta(N, \Delta E / \hbar \omega), \quad (2.42)$$

em que N é o número total de fônons, g_a (g_d) são proporcionais ao fator de Huang-Rhys (S_0) do nível do aceitador (ou doador) e são iguais a $2S_0(\bar{n} + 1)$ sendo $\bar{n}$ o número de ocupação de fônons e $S_0 = \frac{\Delta E}{2\hbar\omega}$ (ΔE é a separação entre emissão e absorção para os níveis de aceitador (doador)), $\hbar\omega$ é a energia máxima de fônons da matriz e $\sigma_{ad}(0,0,E)$ é a integral de linhas de zero fônons na posição de superposição máxima.

Baseados no modelo de Miyakawa e Dexter, Tarelho e colaboradores [33] propuseram um método no qual o cálculo de S_{da} é realizado utilizando-se as formas de linha de zero fônons para a emissão do doador, transladadas em energia de uma quantidade $N_f \hbar\omega$ em que N_f é o número de fônons necessários para haver alguma superposição e $\hbar\omega$ é a energia máxima de fônons da matriz. O termo de criação ou aniquilação de fônons é então inserido na integral de superposição como um fator de escala. A expressão para a taxa de transferência de energia não ressonante, no caso de um processo *Stokes*, fica igual a:

$$P_{da}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{da}|^2 \sum_{N_f} \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^+ P_{(k)}^+ P_{(k)}^- \int \sigma_d(\lambda_{N_f}) \sigma_a(\lambda) d\lambda, \quad (2.43)$$

em que k é o número de fônons aniquilados pelo aceitador e $N-k$ é o número de fônons criados pelo doador; $\int \sigma_d(\lambda_{N_f}) \sigma_a(\lambda) d\lambda$ é a integral de superposição obtida pela translação da curva de emissão do doador de N_f fônons. Para um processo *anti-Stokes*,

$$P_{da}^{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{da}|^2 \sum_{N_f} \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_{(k)}^+ P_{(k)}^- \int \sigma_d(\lambda_{N_f}) \sigma_a(\lambda) d\lambda, \quad (2.44)$$

em que os fatores de criação e aniquilação de fônons têm a forma,

$$P_{N_f-k}^+ \cong \exp[-(2\bar{n}+1)S_0] \frac{S_0^{N_f-k}}{(N-k)!} (\bar{n}+1)^{N_f-k} \quad (2.45)$$

e

$$P_k^- \cong \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^k}{(k)!} (\bar{n})^k. \quad (2.46)$$

2.4. Geração de luz na região do visível

Embora a maior parte desta tese seja dedicada ao estudo das emissões de íons terras raras na região espectral do infravermelho (IV), a geração de luz no visível também é estudada por ser de grande interesse para aplicações em medicina, biologia, armazenamento e processamento de dados, *displays*, telas fluorescentes, etc. Os processos mais comumente utilizados para se obter emissão na região do visível são: a excitação direta com fontes de bombeio no azul e no ultravioleta (UV), a utilização de semicondutores como o GaN, a geração de segundo harmônico e a conversão ascendente de energia ou “*Upconversion*” [34].

A excitação direta no UV ou no azul é desfavorável por não se dispor atualmente de um mercado acessível dessas fontes de emissão contínua com eficiência desejável. Além disso, por ser uma radiação ionizante, o ultravioleta apresenta a desvantagem adicional de induzir a degradação rápida do meio ativo [35]. A utilização de semicondutores de banda larga é mais comum na região do vermelho (até ~650 nm) e atualmente também estão

disponíveis lasers baseados em nitreto de gálio (GaN) emitindo no azul, no entanto, a emissão no verde ainda constitui um problema tecnológico e não se dispõe de semicondutores emitindo nessa região. A geração de segundo harmônico da emissão em 1,06 μm do íon Nd^{3+} é um método bem conhecido para obter emissão no verde. Os dispositivos mais comuns são sistemas lasers que combinam o meio ativo com um cristal não linear dobrador de frequência dentro da cavidade, mas também se pode utilizar configurações em que o dobramento de frequência ocorra no próprio meio ativo [34]. As desvantagens desse método são o custo elevado dos cristais não lineares e principalmente a condição rígida de alinhamento e de ótima forma e alta estabilidade do modo de excitação para que haja casamento de fases. O processo de *upconversion* é o mais vantajoso, pois através do mesmo é possível converter luz no infravermelho em luz no visível, ou luz no visível em luz no ultravioleta [11,12], utilizando eficiente lasers de diodo comercialmente disponíveis com alta potência e de baixo custo.

2.4.1. Conversão Ascendente de Energia ou Upconversion

O processo de *upconversion* tem sido crescentemente utilizado no desenvolvimento de lasers de estado sólidos compactos, eficientes e de baixo custo. Alguns dos principais lasers deste tipo são aqueles baseados em cristais de LaF_3 , LaCl_3 , LiYF_4 , BaY_2F_3 , YAlO_3 , etc, dopados com os íons Er^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} e Tm^{3+} [36]. Os principais mecanismos que geram *upconversion* são absorções de estado excitado (AEE) e transferência de energia (TE) entre íons. A seguir, apresenta-se uma breve descrição desses mecanismos.

2.4.1.1. Absorção de estado excitado (AEE)

O mecanismo de AEE foi proposto em 1959 com a idéia de se construir um contador de fótons de estado sólido no infravermelho [37]. Desde então inúmeros trabalhos utilizando

esta técnica, baseada na múltipla absorção de fótons por um mesmo íon, para gerar *upconversion*, têm sido realizados. A Figura 2.6 apresenta um diagrama esquemático de níveis de energia envolvidos na AEE. Primeiramente, se um fluxo de fótons ϕ_1 estiver em ressonância com a transição entre o estado fundamental 1 e o estado excitado 2, alguns íons serão excitados a esse último e havendo uma população suficiente, fótons incidentes em ressonância com a transição $2 \rightarrow 3$ (ϕ_2) podem ser absorvidos e emissão de mais alta energia, a partir do estado 3, é observada. Estas absorções são normalmente devidas a transições eletrônicas puras, mas também podem ser assistidas por fônons. No esquema da Fig. 2.6, R_1 e R_2 são as taxas de bombeio a partir do nível 1 e 2 respectivamente e são dadas por $R = I\sigma/\hbar\bar{\nu}$ em que I é a intensidade e $\bar{\nu}$ é o número de onda dos fótons de bombeio, e σ é a seção de choque de absorção. Como a AEE é um processo de um único íon, a mesma independe da concentração de íons absorvedores no material e sob bombeio contínuo, a fluorescência *anti-Stokes* (a partir do nível 3) é proporcional ao produto $\phi_1\phi_2$ dos fótons incidentes, desde que não haja saturação do nível 2. No caso particular em que as transições $1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 3$ têm a mesma separação em energia, somente um comprimento de onda de excitação é necessário e a fluorescência será proporcional a ϕ^2 ou ϕ^n para o caso em que n absorções ocorram [35].

Figura 2.6: Diagrama esquemático para o mecanismo de AEE.

Embora a AEE possa ser um eficiente mecanismo de bombeio de *upconversion*, a necessidade de ressonância do fóton de bombeio com mais de uma transição eletrônica sugere que na maioria dos íons terras raras, mais de uma fonte de bombeio é necessária. Esta desvantagem é compensada quando a diferença em energia é suprida por absorção ou emissão de fônons (como discutido anteriormente), ou quando as transições são alargadas por não homogeneidades como no caso de materiais não cristalinos.

2.4.1.2. Transferência de energia (TE)

Os primeiros trabalhos considerando transferência de energia entre íons assumiam o tipo de transferência em que um íon doador em um estado excitado transferiria sua energia acumulada, de forma radiativa ou não-radiativa, a um íon aceitador no nível fundamental promovendo-o a um estado excitado. Em 1966, Auzel [38] propôs que essa transferência poderia também ser seguida de uma AEE promovendo o aceitador a um estado excitado de mais alta energia, ou ainda que ambos, doador e aceitador poderiam já estar em um estado excitado antes de haver a transferência. Essas possibilidades de mecanismos de TE estão representados na Fig. 2.7 e todas podem gerar *upconversion*, isto é, a conversão de luz no infravermelho em luz visível, ou de luz visível em luz ultravioleta.

Figura 2.7: Diagramas esquemáticos dos mecanismos de TE: a) TE seguida de AEE; b) sucessivas TEs; c) relaxação cruzada;

No mecanismo (a) um íon sensibilizador em um estado excitado, doa sua energia a um íon aceitador no estado fundamental, por uma TE convencional não radiativa, promovendo-o ao estado 2. Então ocorre uma AEE a partir do estado 2 do aceitador para o estado 3. No mecanismo (b) somente o íon doador absorve os fótons do fluxo incidente ϕ e o íon aceitador é promovido ao estado 2 por uma primeira TE, e ao estado 3 por uma segunda TE. A Fig. 2.7 (c) esquematiza a relaxação cruzada (RC) entre íons idênticos. Nesse caso, a interação dos dois íons no estado 2 resulta em decaimento não radiativo do doador ao estado fundamental e a promoção do íon aceitador ao estado 3. Quando mais de um centro participa nos processos iniciais de sensibilização da excitação por íons doadores, trata-se de efeitos cooperativos. Os mecanismos destes efeitos não serão abordados aqui, mas são discutidos em detalhes em [35]. Para os três casos na Fig. 2.7, a intensidade de emissão *anti-Stokes* é proporcional ao produto $\phi_1\phi_2$ dos fluxos incidentes. Exceto para o caso (a), estes fótons incidentes devem estar em ressonância somente com uma transição e, portanto podem ser providos pela mesma fonte. A intensidade de emissão é então proporcional a ϕ^2 . Como todos os mecanismos de TE são devidos a interações entre os íons, a eficiência dos mesmos depende da concentração de dopantes na matriz. Portanto, uma maneira de distinguir os mecanismos de TE e de AEE é pela dependência da emissão no visível com a concentração, e também pela dependência temporal das curvas de subida. Embora tanto a TE como a AEE, apresentem a mesma inclinação das curvas de subida com a potência de excitação, no caso da AEE a absorção dos fótons é simultânea e, portanto, a subida é muito mais rápida do que para a TE.

Outro mecanismo eficiente e bastante utilizado no bombeio de lasers de *upconversion* é o chamado *Avalanche de fótons* [35], que é um acoplamento dos processos de transferência de energia e de absorção de estado excitado. A seguir, apresenta-se sua descrição.

2.4.1.3. Avalanche de fótons (AF)

O fenômeno de avalanche de fótons foi primeiramente observado quando tentativas estavam sendo feitas para construir contadores de fótons de infravermelho baseados no íon Pr^{3+} [36,37, 39-41]. Cristais de LaCl_3 e de LaBr_3 dopados com Pr^{3+} foram expostos à radiação de bombeio laser cuja frequência casava com uma absorção de estado excitado do íon. Observou-se quando esta radiação estava ligeiramente acima de um certo valor crítico de intensidade, a fluorescência do Pr^{3+} aumentava de algumas ordens de magnitude e a absorção da frequência de bombeio era suficiente para causar uma diminuição drástica da luz do laser passando através do cristal [36]. Este fenômeno era devido a uma eficiente transferência de energia por relaxação cruzada entre os níveis de mais baixa energia do íon, os quais induzem a absorção de estado excitado utilizada no processo de contagem de fótons. Fóton-avalanche também foi observado para os íons Tm^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} [36,42,43].

A Figura 2.8 apresenta um diagrama generalizado, em que os níveis de energia envolvidos no processo de AF são numerados de 1 a 3 para simplificação.

Figura 2.8: Diagrama de níveis generalizado para o processo de avalanche de fótons entre doador e aceitador. R_1 e R_2 são as taxas de bombeio não ressonante e ressonante respectivamente, W_3 e W_2 são as taxas de decaimento nos níveis 2 e 3, s representa o processo de relaxação cruzada [36].

A absorção da energia de bombeio não ressonante excita o nível 2' que relaxa não radiativamente para o nível metaestável 2. A absorção $2 \Rightarrow 3'$ está em ressonância com o bombeio e é responsável pela ocupação do nível emissor 3 através do decaimento não radiativo $3' \Rightarrow 3$. Então, a relaxação cruzada indicada pelas linhas tracejadas no diagrama resulta em uma ocupação muito eficiente do nível 2 e a absorção de estado excitado $2 \Rightarrow 3'$ aumenta significativamente. Uma vez que as relaxações não radiativas são muito rápidas quando comparadas com os outros processos envolvidos, pode-se agrupar os níveis 2 e 2', e os níveis 3 e 3' de forma que um sistema de equações de taxa possa ser utilizado para descrever a dinâmica dos níveis fundamental, intermediário e superior [36] de acordo com,

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_1 n_1 + W_2 n_2 + b W_3 n_3 - s n_1 n_3 \quad (2.47)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = R_1 n_1 - (W_2 + R_2) n_2 + (1 - b) W_3 n_3 + 2s n_1 n_3 \quad (2.48)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_2 n_2 - W_3 n_3 - s n_1 n_3, \quad (2.49)$$

em que n_1, n_2, n_3 são as populações dos níveis 1, 2 e 3 respectivamente, com $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ e $dn_1/dt + dn_2/dt + dn_3/dt = 0$, R_1 e R_2 são as taxas de absorção não ressonante do estado fundamental (AEF) e ressonante de estado excitado (AEE); W_2 e W_3 são as probabilidades de decaimento dos níveis 2 e 3 respectivamente. A parcela de decaimento do nível 3 para o nível fundamental 1 é indicada por “ b ”, sendo $(1-b)$ a taxa de decaimento para o nível 2, como mostrado na Fig. 2.8. A taxa correspondente a relaxação cruzada é indicada pelo parâmetro “ s ”, que acopla as populações n_1 e n_3 ($s n_1 n_3$), na equação de taxa (2.48).

Para que o regime de avalanche de fótons seja alcançado, três condições devem ser satisfeitas: A primeira é que o fóton de bombeio esteja em perfeita ressonância com a AEE e

conseqüentemente fora de ressonância com a AEF. O segundo requerimento é que o nível intermediário metaestável (nível 2) tenha um tempo de vida suficientemente longo para atuar como um reservatório para a energia de bombeio, para que haja AEE. A terceira condição é que a RC tenha uma probabilidade de ocorrência maior do que aquela do decaimento do nível superior (nível 3) para os níveis abaixo do intermediário [36,42]. Dessa forma, uma taxa de bombeio ressonante $R_{2limite}$ pode ser definida em função de s e de bW_3 , e o regime de fóton avalanche só pode ser atingido se s for maior que bW_3 [36].

Para exemplificar o efeito de AF, a Figura 2.9 apresenta os resultados obtidos para um cristal de LiYF_4 dopado com Nd^{3+} sob excitação fixa em 603,6 nm. Joubert e colaboradores [36] basearam este estudo nas evoluções das curvas de intensidade de *upconversion* no violeta em função do tempo (transição $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em 413 nm), e de transmissão do feixe de bombeio através da amostra.

Figura 2.9: Curvas experimentais de *upconversion* no violeta, e transmissão do feixe de excitação em 603,6 nm através de um cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, obtidas com $P_{\text{exc}} = 110$ mW (foco de 80 mm) (a) 165 K; (b) 6 K.

Na Figura 2.9(a) apresenta-se as curvas obtidas em 165 K com potência de excitação de 110 mW. A subida rápida da população do nível emissor $^2P_{3/2}$, que gera o *upconversion*, indica que somente o processo de AEE estava ativado nessas condições, sendo que uma parcela considerável da energia de bombeio não era absorvida pela amostra.

No entanto, quando a temperatura foi abaixada para 6K (Fig. 2.9(b)), e as mesmas condições de excitação foram mantidas, os resultados mudaram bastante, isto é, o tempo de subida do *upconversion* tornou-se consideravelmente mais lento (15 ms) e a transmissão através da amostra diminuiu em 50%, indicando a existência de mais um mecanismo de excitação do nível $^2P_{3/2}$ além da AEE. Este mecanismo é a RC ($3,1 \rightarrow 2,2$) que contribui para um aumento da população disponível no nível 2. O resfriamento da amostra assegurou que a primeira condição para ocorrência da FA fosse satisfeita, ou seja, fez com que o nível intermediário (2 na Fig. 2.8) saísse de ressonância com o feixe de bombeio (taxa R_I), ao passo em que a absorção de estado excitado $2 \rightarrow 3$ entrou em ressonância com o bombeio (taxa R_2). Dessa maneira, a AEE passou a ser muito eficiente e a intensidade da curva de *upconversion* praticamente dobrou com relação àquela obtida a 300K, à medida em que a transmissão através da amostra diminuiu pela metade (b). Nessas condições, os melhores ajustes das curvas de subida do nível $^2P_{3/2}$ para as taxas de relaxação $W_2 = 1905$ e $W_3 = 20000 \text{ s}^{-1}$ medidas, foram $b = 0,2$, $s = 15600 \text{ s}^{-1}$, e $R_2 = 2900, 4100, 5300$ e 5800 s^{-1} , de acordo com a Fig. 2.8. Assim, como s (a probabilidade de RC) é maior que $bW_3 = 4000 \text{ s}^{-1}$ (a probabilidade de decaimento para níveis abaixo do intermediário 2), a terceira condição para que FA seja observada é satisfeita e concluiu-se que o limiar para este processo era $R_{2\text{limite}} = 5846 \text{ s}^{-1}$.

A Figura 2.10 apresenta os resultados obtidos para densidades de excitação muito mais altas (160 mW focados com uma lente de foco 50 mm). Nestas condições $R_2 = 7000 \text{ s}^{-1}$ está bem acima do limiar de avalanche e a razão $R_2/R_I = 5882$ é alta. Assim, o *upconversion* no

violeta torna-se bastante intenso e a curva experimental na Fig. 2.10(a) apresenta um ponto de inflexão (em que FA é ativado), enquanto a transmissão em (b) decresce de mais 12% [36].

Figura 2.10: Curvas experimentais de *upconversion* no violeta (a), e de transmissão do feixe de excitação em 603,6 nm através de um cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ (b), obtidas com $P_{\text{exc}} = 160 \text{ mW}$ (foco de 50 mm).

Os lasers de avalanche de fótons são os lasers de *upconversion* que apresentam limiares de potência mais baixos, por isso grande interesse tem sido demonstrado por eles. Entre esses lasers, estão o $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ [44,45], o $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [43], e o cristal de $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ [46].

2.5. Referências Bibliográficas

- [1] T. Moeler, em: *The Chemistry of the Lanthanides*. Reinhold Publ. Corp., New York, 1963.
- [2] A. Abrão, em: *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Série Tecnologia Mineral 66, CETEM/ CNPq, 1994.
- [3] B. G. Wybourne, em: *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publ., New York: Wiley and Sons, Int., 1965.
- [4] G. H. Dieke, em: *Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals*, Interscience Publ., New York, 1968.
- [5] G. Blasse, A. Brill, em: *Phillips Technol. Rev.* **31** (1970) 304.
- [6] S. Gasiorowicz, em: *Física Quântica*, Edt. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- [7] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **41** (1937) 67.
- [8] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- [9] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511.
- [10] F. Batalioto, *Caracterização Espectroscópica de Vidros Fluoroindogalato dopados com Nd^{3+} , e Nd^{3+} e Yb^{3+}* . Dissertação de Mestrado, Inst. de Física de São Carlos - USP, 2000.
- [11] L. F. C. Zonetti, *Espectroscopia Óptica de Vidros Dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* . Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos – USP, 1999.
- [12] E. Pecoraro, *Estudo Espectroscópico de Vidros a base de Aluminato de Cálcio dopados com Nd^{3+} e de Vidros a base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/Yb^{3+}* . Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos – USP, 1999.
- [13] W. T. Carnall, em: Argonne National Lab. Report ANL-78-XX-95, 1978.
- [14] J. MacDougall, D. B. Hollis, M. J. B. Payne, *Phys. Chem. Glasses* **35** (1994) 258.
- [15] A. A. Kornienko, A. A. Kaminskii, E. B. Dunina, *Phys. Stat. Sol. (b)* **157** (1990) 267.

- [16] A. Florez, O. L. Malta, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter, J. Non-Cryst. Sol. **213&214** (1997) 315.
- [17] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49** (1968) 4412.
- [18] C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, D. N. Payne, J. Non-Cryst. Sol. **208** (1996) 56.
- [19] E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl, L. L. Burgner, R. Zanoni, K. H. Church, J. Non-Cryst. Sol. **178** (1994) 15.
- [20] R. E. Reisfeld, C. K. Jorgensen, em: *“Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth”*, ed. K. A. Gscheidner and L. Eyring (North Holland, Amsterdam) 1984.
- [21] C. K. Jørgensen, B. R. Judd, Mol. Phys. **8** (1964) 281.
- [22] O. L. Malta, L. D. Dias, *Intensity of 4f-4f transitions in glass materials*. Química Nova (2003) 889.
- [23] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21** (1953) 836.
- [24] T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 1318.
- [25] B. Di Bartolo, em: *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, Nato ASI series. Series b, Physics, v. 114, Ed. Plenum, 1984.
- [26] D. E. Mc Cumber, Phys. Rev. **134** (1964) A299.
- [27] W. J. Miniscalco, R. S. Quimby, Opt. Lett. **16** (1991) 258.
- [28] O. Barbosa-Garcia, E. Jonguitude-Isurieta, L. A. Diaz-Torres, C. W. Struck, Opt. Comm. **129** (1996) 273.
- [29] K. Tonooka, K. Yamada, N. Kamata, F. Maruyama, J. Lumin. **60&61** (1994) 864.
- [30] D. F. Sousa, *Estudo Espectroscópico de Vidros Fluoretos e Óxidos Dopados com Er^{3+} : Yb^{3+} e Tm^{3+} : Ho^{3+}* . Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos – USP, 2000.
- [31] K. Rajnak, J. Chem. Phys. **37** (1962) 2440.
- [32] T. Miyakawa, D. L. Dexter, Phys. Rev. B **1** (1970) 2961.

- [33] L. V. G. Tarelho, L. Gomes, I. M. Ranieri, Phys. Rev. B **56** (1997) 14344.
- [34] G. Huber, T. Kellner, H. M. Kretschmann, T. Sandrock, H. Scheife, Opt. Mater. **11** (1999) 205.
- [35] M. F. Joubert, Opt. Mater. **11** (1999) 181.
- [36] M. F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, Phys. Rev. B **48** (1993) 10031.
- [37] N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. **2** (1954) 84.
- [38] F. Auzel, C. R. Acad. Sci. Paris **262** (1966) 1016.
- [39] J. S. Chivian, W. E. Case, D. D. Eden, Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 124.
- [40] A. W. Kueny, W. E. Case, M. E. Koch, J. Opt. Soc. Am. **6** (1989) 639.
- [41] W. E. Case, M. E. Koch, A. W. Kueny, J. Lumin. **45** (1990) 351.
- [42] Ph. Goldner, F. Pellé, Opt. Mater. **5** (1996) 239.
- [43] W. Lenth, R. M. Macfarlane, J. of Lumin. **45** (1990) 346.
- [44] R. M. Macfarlane, R. Wannemacher, T. Herbert, W. Lenth em: *Conference on Lasers and Electrooptics, 1990 Technical Digest Series*, vol. 7 (Optical Soc. Am., Washington DC, 1990) p. 250.
- [45] T. Herbert, R. Wannemacher, R. M. MacFarlane, W. Lenth, Appl. Phys. Lett. **60** (1987) 2592.
- [46] M. E. Koch, A. W. Kueny, W. E. Case, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1083.

CAPÍTULO 3

Fibras monocristalinas de orto-vanadatos de ítrio e de gadolínio, (YVO₄, Y_{0,8}La_{0,2}VO₄ e Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄) dopadas com Nd³⁺ ou Tm³⁺

3.1. Introdução

3.1.1. Orto-vanadatos de ítrio e de gadolínio dopados com Nd³⁺ ou Tm³⁺

Há mais de quarenta anos, tem-se demonstrado grande interesse por cristais dopados com Nd³⁺ que possam ser utilizados como meio ativo para lasers na região do infravermelho próximo. Dentre esses cristais, destacam-se os orto-vanadatos de ítrio e de gadolínio (YVO₄ e GdVO₄), que apresentam excelentes propriedades estruturais, mecânicas, físico-químicas e espectroscópicas, tais como alta resistência mecânica e estabilidade química, e alta seção de choque de absorção e de emissão estimulada [1-5]. Em particular, o cristal de YVO₄:Nd³⁺, estudado nesta tese, oferece várias vantagens sobre o cristal de YAG:Nd³⁺, como maior incorporação de Nd³⁺ e seções de choque de emissão estimulada em 1,064 e 1,342 μm que são 2,7 e 18 vezes maiores do que a do YAG:Nd³⁺ [2]. Além disso, a seção de choque de absorção em 808 nm é aproximadamente quatro vezes maior no YVO₄:Nd³⁺ [6,7] e a largura a meia altura da banda é ~ 2 nm em contraste com 0,9 nm para o YAG:Nd³⁺, como se pode observar nos espectros da Figura 3.1. O alargamento espectral favorece o bombeio do YVO₄:Nd³⁺ em 808 nm (linha verticais paralelas na Fig. 3.1), por lasers de diodo disponíveis a baixo custo.

Figura 3.1: Espectros de seção de choque de absorção em torno de 808 nm, obtidos em $T = 300\text{K}$ para o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (curva preenchida) e para o $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ (círculos abertos). As linhas verticais pontilhadas representam a posição e a largura do laser de diodo.

O primeiro estudo de um laser de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ foi realizado em 1966 por O'Connor [1]. Desde então vários pesquisadores têm reportado a ação laser em $1,064\text{ }\mu\text{m}$ com eficiências que variam entre 40 e 65% [8-11], e também a ação laser em $1,342\text{ }\mu\text{m}$ [12-14]. Por se tratar de um cristal anisotrópico, a radiação laser é polarizada, e isto é uma vantagem em sistemas para dobramento de frequência, possibilitando também a emissão laser contínua na região do verde (532 nm), quando cristais não lineares como KTP ou LBO são utilizados [2].

A maioria dos estudos espectroscópicos e estruturais no $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ tem sido realizada em cristais crescidos pelos métodos: Czochralski [15], fluxo [16], Verneuil [17], zona flutuante, etc [18,19]. Uma desvantagem desses cristais é a baixa condutividade térmica ($5,23\text{ W/m.K}$ versus 14 W/m.K para o $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$, e $11,7\text{ W/m.K}$ para o $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$) [11,12], que pode resultar em efeito de lente térmica. Felizmente, o alto coeficiente de absorção do cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em 808 nm , permite que menores níveis de dopagem (em comparação a outros cristais), e geometrias apropriadas sejam utilizados sem comprometer a alta eficiência [11]. A habilidade de construir lasers eficientes, bombeados por diodo [20], utilizando tamanhos reduzidos de cristais, associada a crescente demanda por dispositivos ópticos compactos, tem

despertado grande interesse por fibras monocristalinas (FMCs) [21,22]. Uma das vantagens em construir lasers compactos é a possibilidade de se obter oscilação monomodo sem a necessidade de introduzir etalons na cavidade laser. A alta seção de choque de emissão do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ permite utilizar cristais pequenos ou FMCs, diminuindo o comprimento da cavidade, de forma que o espaçamento entre modos seja maior do que a largura de ganho. Dessa forma, somente um modo oscila [23] e, também, é mais fácil estabilizar uma cavidade curta para minimizar perturbações mecânicas e térmicas [24].

O cristal laser de $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ bombeado por laser de diodo ou laser de Ti:Safira foi primeiramente introduzido por Zagumennyi e colaboradores em 1992 [25]. Este, pertence ao mesmo grupo espacial que o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ e apresenta características espectroscópicas ainda mais interessantes, como seções de choque de absorção em torno de 808 nm, e de emissão estimulada em 1,064 μm , 7 e 3,6 vezes maiores que para o $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$, respectivamente [3]. A mais alta seção de choque de emissão de pico é devida a degenerescência accidental do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} , que resulta em condensação das linhas de emissão. A substituição de Y^{3+} por Gd^{3+} (de maior raio iônico), na estrutura do vanadato, aumenta a distância entre os íons, diminuindo a interação e, portanto, aumentando o coeficiente de segregação [3]. Assim, maiores concentrações de dopante podem ser incorporadas. Um desfavorecimento do $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ é a grande dificuldade encontrada no crescimento de cristais de boa qualidade.

Além da dopagem com Nd^{3+} , cristais dopados com Tm^{3+} como o cristal de YVO_4 [26], também têm sido investigados para meio ativo de laser em 1,8 μm , com aplicações em medicina e odontologia. Além disso, esses cristais também são atraentes na região de 1,45 μm [27], para ampliar a janela de telecomunicações, em comunicação óptica. Como no caso do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, o cristal de YVO_4 dopado com Tm^{3+} pode ser bombeado por laser de diodo em 808 nm e apresenta altas seções de choque de absorção e de emissão estimulada [28].

Considerando-se a grande vantagem do bombeio por laser de diodo, tentativas têm sido feitas para otimizá-lo. Isto é, uma vez que a largura espectral típica dessa classe de laser é de 2-3 nm, ou seja, igual ou maior que as bandas de absorção dos íons em cristais como o YAG, o YVO₄ e o GdVO₄, freqüentemente se faz necessário controle de temperatura do diodo para perfeita sintonização [29]. Para aumentar a tolerância na seleção do comprimento de onda de bombeio, pequenas mudanças na composição química dos orto-vanadatos têm sido estudadas. Assim, cristais de Gd_{1-x}La_xVO₄:Nd³⁺, com alta qualidade óptica, mesma estrutura (para $x \leq 58 \text{ atm\%}$), e propriedades similares ao GdVO₄:Nd³⁺ tem sido investigados [30-32]. A presença de íons La³⁺ causa uma desordem estrutural controlada no cristal que resulta em alargamento das linhas espectrais dos íons dopantes, sem comprometer as propriedades espectroscópicas dos cristais. Jiang e colaboradores [33] argumentam que as características espectroscópicas do cristal de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺ caracterizam-no como um material laser em potencial. Embora se espere um comportamento espectral similar em cristais de Y_{1-x}La_xVO₄:Nd³⁺ não há relatos na literatura sobre essa composição e tampouco foram ambas composições estudadas na forma de fibras ou dopadas com Tm³⁺. Um dos objetivos da tese é a caracterização de fibras monocristalinas de YVO₄:Nd³⁺, Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺ e Y_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺, e de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄ dopada com Tm³⁺, crescidas por LHPG, para verificar a potencialidade das mesmas como meio ativo para laser compacto em 1,064 µm (Nd³⁺), em 1,45 e em 1,8 µm (Tm³⁺).

3.1.2. Estrutura e crescimento dos cristais

Os orto-vanadatos TRVO₄ (TR= Y, Gd) cristalizam na estrutura tetragonal da zircônia, grupo espacial D_{4h}¹⁹ (I4₁/amd). A cela unitária é representada no esquema da Figura 3.2 [35].

Figura 3.2: Cella unitária tetragonal do $TRVO_4$ ($TR = Y, Gd$).

Os grupos VO são representados pelos tetraedros, [34].

Tomando como exemplo o $YVO_4:Nd^{3+}$, apesar da estrutura cristalina relativamente simples permitir a substituição de íons Y^{3+} por íons Nd^{3+} em sítios de simetria tipicamente D_{2d} , as características espectrais do Nd^{3+} indicam a presença de variações destes sítios de simetria que ainda não foram totalmente determinadas, mas que puderam ser agrupadas em três categorias [34,35]. Estas variações são originadas de pequenas perturbações no ambiente local dos íons Nd^{3+} como distorções resultantes de defeitos na rede cristalina. Os defeitos mais comumente encontrados são vacâncias de oxigênio, ou a inclusão de fases secundárias como o V_2O_5 ou o $Y_8V_2O_{17}$, bolhas, deslocamentos, contaminações por outros elementos, e às vezes, distribuição não homogênea de íons que pode levar a formação de pares e agregados.

O crescimento de cristais de $YVO_4:Nd^{3+}$ e $GdVO_4:Nd^{3+}$ tem provado ser uma tarefa de difícil execução, através de várias técnicas. O maior problema está na dissociação prévia de um dos precursores, o V_2O_5 , com ponto de fusão mais baixo que dos óxidos de terras raras,

Isto induz uma mudança na estequiometria do fundido e os cristais crescidos contêm inclusões escuras e fases estruturais secundárias deficientes em oxigênio de acordo com,

A situação é ainda mais crítica para o caso do GdVO_4 , que além de apresentar as fases secundárias, ainda cresce de forma helicoidal, tornado sua zona fundida altamente instável. Seu alto ponto de fusão ($1810\text{ }^\circ\text{C}$ versus $1780\text{ }^\circ\text{C}$ para o $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$) adiciona dificuldades.

Goutadier e colaboradores [16] divulgaram a obtenção de cristais de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ com boa qualidade óptica partindo-se de uma mistura congruente de Y_2O_3 e V_2O_5 (em excesso) e sinterizando as cerâmicas policristalinas em várias etapas a fim de limitar a vaporização de V_2O_5 e obter preformas de alta densidade em massa. Os efeitos de tratamentos térmicos antes e após o crescimento por fluxo, e por Czochralski, foram estudados [19], mas concluiu-se que o crescimento a partir de fundidos leva inevitavelmente às deficiências de oxigênio.

Apesar da técnica Czochralski ser largamente difundida e utilizada, o crescimento de cristais por esse método apresenta custo bastante elevado, especialmente no que diz respeito ao crescimento de cristais com alta temperatura de fusão como os orto-vanadatos, pois nesses casos, há a necessidade de utilizar cadinhos de platina e molibdênio. O crescimento também é lento, podendo levar dias até que se obtenha um cristal com alguns cms de comprimento e de diâmetro. Um método alternativo para crescimento de cristais, com pequenas dimensões, que tem se tornado popular é o Crescimento Pedestal por Aquecimento a Laser. A seguir, esta técnica, utilizada para o crescimento das FMCs estudadas nessa tese, será apresentada.

3.1.3. Crescimento Pedestal por Aquecimento a Laser - LHPG

A LHPG, do original *Laser Heated Pedestal Growth*, é uma técnica de crescimento de cristais de última geração, que tem sido de muita utilidade na síntese de fibras monocristalinas com várias composições químicas. Trata-se de uma variação do método de zona flutuante, que consiste da fusão de um material precursor, o nutriente, no formato de um pedestal, o qual é consumido enquanto a zona fundida formada em sua extremidade é solidificada a medida em

que é puxada da zona quente por uma semente. Ambos, nutriente e semente têm a mesma composição química e são chamados de preformas, podendo ser cristalinas, policristalinas ou simplesmente uma mistura de pós-precursores [38,39]. O elemento de aquecimento é um laser de CO₂ de alta potência ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$), eliminando a necessidade de cadinhos como em outras técnicas. Esta característica faz da LHPG muito vantajosa do ponto de vista econômico. A ausência de cadinhos também diminui a probabilidade de contaminação nos cristais. Outra grande vantagem da técnica reside na habilidade de crescer fibras em processos muito mais rápidos (até 60 vezes) do que os usuais, como por exemplo, Czochralski. A Figura 3.3 apresenta um esquema do crescimento de fibras a partir de preformas cerâmicas,

Figura 3.3: Etapas de crescimento de fibras monocristalinas usando a técnica LHPG [38].

A técnica LHPG foi implantada no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC – USP em 1990, pouco tempo depois de ter sido reportada com os componentes básicos conhecidos hoje [40]. Os equipamentos utilizados na produção das fibras estudadas nesse trabalho foram projetados nos Laboratórios de Crescimento de Cristais, e construídos na Oficina Mecânica do IFSC/USP. Maiores detalhes sobre suas geometrias e desempenhos são dados em [39].

A Figura 3.4 apresenta um esquema do arranjo experimental utilizado, bem como uma fotografia ilustrativa da zona fundida de uma das fibras de YVO₄:Nd³⁺ estudadas. Tipicamente, uma montagem de LHPG inclui o laser de CO₂ de alta potência, um sistema óptico que inclui espelhos planos, um reflexicon e um espelho esférico, um porta semente e

um porta nutriente, que são movidos por motores de passos nos sistemas de elevação e de puxamento. O reflexicon expande o feixe laser para iluminar todo o espelho esférico, o qual foca o anel de laser em um ponto com diâmetro muito menor do que o diâmetro de saída inicial do feixe. Esta última característica da montagem permite fundir materiais na geometria cilíndrica, com tipicamente 0,5 a 1,0 mm de diâmetro, com pontos de fusão de até 2000 °C, utilizando um laser de CO₂ de até 50W. Os experimentos são usualmente conduzidos em ar, mas caso haja a necessidade de controle de atmosfera durante o crescimento, gases podem ser introduzidos na câmara de crescimento hermeticamente fechada [39]. Uma câmera de CCD acoplada à câmara permite visualizar o crescimento em um monitor de vídeo.

Figura 3.4: Representação esquemática da montagem utilizada para crescimento das FMCs utilizando a técnica LHPG no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC/USP. Os componentes ópticos estão inseridos na câmara de crescimento e uma câmera CCD permite que o crescimento seja acompanhado por um monitor de vídeo.

Erdei e colaboradores [36] cresceram cristais utilizando o Crescimento Pedestal por Aquecimento a Laser – LHPG, controlando o comprimento da zona fundida e a quantidade de V₂O₅ nas cerâmicas, mas ainda observaram as inclusões escuras, concluindo que o gradiente de temperatura extremamente alto na LHPG é o maior responsável pela formação dessas fases. Contudo, alguns autores afirmam que as altas taxas de puxamento utilizadas na técnica, são favoráveis à redução de vacâncias de O²⁻ [16,37]. Assim, um compromisso estreito entre

as condições de crescimento deve ser mantido, já que taxas de crescimento excessivamente altas também podem induzir distorções de rede, estresse, e até fraturas nas fibras [37].

3.2. Parte Experimental

As fibras estudadas foram crescidas pelos doutores Diógenes Reyes Ardila e Marcello Rubens Barsa Andreeta, utilizando dois sistemas de LHPG equivalentes, nos Laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais no IFSC/USP. Para preparar as preformas, partiu-se de misturas estequiométricas dos óxidos Y_2O_3 (99,999%, Johnson Matthey), Gd_2O_3 (99,99%, Aldrich), La_2O_3 (99,99%, Aldrich), V_2O_5 (99,5% Reagen-Brazil), Nd_2O_3 (99,99% Optipur, Merck) e Tm_2O_3 (99,9%, Aldrich). Às misturas homogêneas de óxidos foi adicionado um ligante polimérico (polivinil álcool) para que pastas cerâmicas fossem obtidas. Estas pastas foram então moldadas em pedestais com diâmetros entre 1,0 e 1,5 mm e comprimentos de 3,0 a 5,0 cm, através de um processo de extrusão a frio. Após secarem em ar por 3 a 4 h, as preformas foram utilizadas como sementes e nutrientes nos crescimentos. As fibras foram puxadas na velocidade média de 0,5 mm/min, em atmosfera de oxigênio (5 atm) e em alguns casos receberam tratamento térmico a 1000 °C por 12h, após o crescimento. As caracterizações estruturais e espectroscópicas das fibras dopadas com Nd^{3+} foram feitas em comparação a um cristal laser de $YVO_4:Nd^{3+}$ (1,0 atm%), crescido por Czochralski.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro horizontal Rigaku Rotaflex RU200B na faixa de 20 a 80° com passo 0,02° e taxa de aquisição de 3,0°/s, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu em 1,5406 Å. Os espectros de micro Raman foram obtidos em $T = 300K$, excitando-se as amostras em 514,5 nm com um laser de argônio Innova 400 CR. O foco de luz foi monitorado por uma câmera CCD e controlado variando-se a posição de uma

lente objetiva. Os sinais Raman foram filtrados por um monocromador triplo SPEX 1877 de 0,6 m, e coletados por um detector CCD modelo Spectrum 1 da Jobin Yvon.

Os espectros de absorção no infravermelho próximo foram obtidos em $T = 300\text{K}$, em um espectrofotômetro Nicolet Magna IR 850, utilizando-se detector de Si e divisor de feixes de quartzo. As medidas de luminescência, na região do infravermelho foram obtidas em $T = 300\text{K}$ ou $T = 5\text{K}$ utilizando-se como fontes de excitação um laser de Ti:Safira Mira 900 da Coherent (para excitar o Nd^{3+}), ou um laser de corante com o corante DCM (para excitar o Tm^{3+}). Ambos os lasers, de Ti:Safira, e de corante, foram bombeado por um laser de Ar^+ Innova 400 CR em 488 nm. Os sinais luminescentes foram modulados por um *chopper* SR540 da Stanford Research System Inc. e filtrados por um monocromador simples Thermo Jarrel Ash 82497 (de 0,3 m), ou por um monocromador duplo SPEX 1403 (0,85 m). Os sinais foram então coletados por um detector de InGaAs HTE-2642 da EG&G (amostras com Nd^{3+}), ou por um detector de InAs J12D da EG&G Judson (amostras com Tm^{3+}), e amplificados por um sistema *lock-in* PAR 128. Os espectros a baixa temperatura foram obtidos mantendo-se as amostras sob vácuo em um criostato Janis Research Co. Inc. modelo ST100.

Os valores de tempo de vida dos estados excitados das amostras dopadas com Nd^{3+} foram medidos a partir das curvas de decaimento da luminescência, utilizando-se para excitação em 800 nm um sistema oscilador óptico paramétrico (OPO) Surelite SLII-10 da Continuum (bombeado por laser de YAG:Nd^{3+}). Os sinais foram filtrados pelo monocromador simples e coletados por uma fotomultiplicadora RCA31034 ou o detector de InGaAs. As curvas de intensidade foram registradas por um osciloscópio digital 54501 A-100 MHz da HP.

Espectros de excitação foram obtidos para amostras dopadas com Nd^{3+} fixando-se a detecção nas linhas de emissão em torno de $1,064\text{ }\mu\text{m}$ e variando-se o comprimento de onda de bombeio do laser de Ti:Safira, com auxílio de um motor de passo. Os sinais luminescentes

foram filtrados pelo monocromador duplo e detectados como descrito anteriormente. Medidas de *upconversion* no íon Nd^{3+} foram obtidas com excitação pelo laser de corante com corante Rodamina 590 (bombeado pelo laser de Ar^+) e os sinais luminescentes no visível foram filtrados pelo monocromador duplo e coletados pela fotomultiplicadora.

Os espectros de absorção de estado excitado foram medidos utilizando-se a técnica *pump-probe* como descrito em detalhes no apêndice A. As amostras foram bombeadas pelo laser de Ti:Safira em 808 nm, modulado em 14 Hz, e a radiação de prova foi entregue por uma lâmpada de tungstênio modulada em 600 Hz. Filtros espectrais foram utilizados para prevenir efeitos de segunda ordem, e o sinal foi coletado por detectores de Ge ou de Si.

Os experimentos laser realizados em uma fibra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%), com 1 mm de comprimento e 500 μm de diâmetro, polida opticamente em ambas as extremidades, foram realizados utilizando-se uma cavidade do tipo “*end-pump*”, esquematizada na Figura 3.5.

Figura 3.5: Cavidade laser *end-pump* utilizada nos experimentos: (a) diagrama esquemático; (b) fotografia.

A configuração *end-pump* utilizada consiste da fibra e de um espelho de saída com 50 mm de raio de curvatura e 5% de transmissão em 1,064 μm . A cavidade é fechada por um revestimento altamente refletivo em 1,064 μm ($R = 99,99\%$) e com $T = 85\%$ em 808 nm, evaporado sobre a superfície da fibra no lado do bombeio. Este revestimento foi feito na Oficina de Óptica do IFSC-USP. Devido à facilidade de sintonização e controle da forma do feixe, utilizou-se como fonte de bombeio o laser de Ti:Safira, mas o laser de diodo em 808 nm também poderia ter sido utilizado. A Fig. 3.5 também apresenta uma fotografia do arranjo.

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1. Fibras de YVO_4 dopadas com Nd^{3+}

3.3.1.1. Caracterização visual e Difratomia de raios X

O crescimento de FMCs de $YVO_4:Nd^{3+}$, com comprimentos e diâmetros típicos de 1 cm e 500 μm respectivamente, em atmosfera isostática de oxigênio e com taxa de crescimento de 0,5 mm/min, foi bem sucedido. Vale ressaltar que para chegar a essas condições ideais de síntese, vários testes foram feitos variando-se a composição do fundido, taxas de puxamento e pressões de oxigênio. Realizou-se, por exemplo, um estudo dos melhores precursores, e fibras foram crescidas a partir de Y_2CO_3 . No entanto, verificou-se que estas apresentavam maior incidência de inclusões secundárias do que aquelas crescidas a partir de Y_2O_3 . Pressões maiores que 5 atm de O_2 durante os crescimentos e tratamentos térmicos posteriores também foram testados, mas não resultaram em melhoras significativas na qualidade das fibras.

Devido a atmosfera controlada na câmara de crescimento, deficiências de O^{2-} foram minimizadas no fundido, favorecendo a presença de V^{5+} em detrimento a V^{3+} e ao V^{4+} . Dessa maneira, as fibras cresceram completamente transparentes e livres de inclusões escuras, como verificado por microscopia óptica. As fibras dopadas apresentam colorações variando entre ligeiramente azulada e verde, a medida em que a concentração de Nd^{3+} é aumentada. A Figura 3.6 apresenta fotografias de uma fibra dopada com 0,1 atm% Nd^{3+} crescida em ar (a), e de fibras dopada e não dopada, crescidas em atmosfera de oxigênio (b).

A presença das fases secundárias deficientes em oxigênio é bastante clara na fibra da Fig. 3.6 (a), mas as fibras crescidas em atmosfera de oxigênio, em (b), são livres de inclusões escuras. Embora o controle de diâmetro durante o crescimento das fibras de $YVO_4:Nd^{3+}$ seja

de difícil execução, os altos coeficientes de absorção do Nd^{3+} compensam essa dificuldade pois permitem que os comprimentos das fibras nas cavidades laser sejam bastante reduzidos.

Figura 3.6: Fibras monocristalinas de YVO_4 e suas preformas: (a) FMC com 0,1 atm% Nd^{3+} crescida em ar; (b) FMCs com 0,1 atm% Nd^{3+} e nominalmente pura crescidas em atmosfera de oxigênio.

A Figura 3.7 apresenta o padrão de difração de raios X representativo, e os respectivos valores das distâncias interplanares d_{hkl} , para fibras moídas, crescidas em atmosfera de O_2 .

Figura 3.7: Difratoograma de raios X, de uma fibra moída de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,1 atm%) e valores de d_{hkl} .

A partir da análise dos difratogramas, a estrutura tetragonal da zircônia foi confirmada em todas as amostras. As fibras crescem ao longo do eixo c e os parâmetros de cela unitária são $a = b = 7,120 \text{ Å}$ e $c = 6,290 \text{ Å}$ de acordo com os valores apresentados na literatura [41,42]. No difratograma da Fig. 3.7 não foi verificada a presença de fases estruturais secundárias como no caso das fibras crescidas em ar.

3.3.1.2. Espalhamento Raman

Os espectros Raman de fibras não dopadas representativas são apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9. Todos os espectros na Fig. 3.8(a) contêm as bandas típicas correspondentes aos modos normais de vibração do cristal de YVO_4 na faixa de 100 a 1000 cm^{-1} [43,44]. No entanto, o espectro de uma fibra crescida em atmosfera de ar (3.8(a1)) apresenta, em adição a essas bandas típicas, bandas adicionais em 315, 330, 399 e 429 cm^{-1} , indicadas por asteriscos, que não são atribuídas a modos de vibração da estrutura do YVO_4 , mas correspondem a modos de fases de impurezas como o $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, Y_2O_3 e/ou $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{YVO}_4$.

Figura 3.8: Espectros Raman de: (a) YVO_4 : (a1) FMC crescida em ar; (a2) FMC crescida em atmosfera de O_2 ; (a3) cristal de YVO_4 crescido por Czochralski. Os asteriscos indicam bandas atribuídas às impurezas. Em (b), as bandas em 379 cm^{-1} dos espectros das fibras após tratamento térmico e do cristal, são comparadas.

A banda em 379 cm^{-1} é conhecida por ser menos sensível a orientação das amostras cristalinas e por isso é freqüentemente utilizada como referência para investigar distorções de rede [45,46]. Como mostrado na Fig. 3.9(b), esta banda apresenta menor largura a meia altura nos espectros da FMC crescida em atmosfera de O_2 e do cristal, do que no espectro da fibra crescida em atmosfera de ar, mesmo após tratamento térmico. Este alargamento não homogêneo é causado, em sua maior parte, pela superposição de três bandas em 379; 399 e 429 cm^{-1} sendo a primeira atribuída ao cristal hospedeiro e as demais as fases de impurezas.

Contudo, mesmo depois da deconvolução, a largura a meia altura da banda em 379 cm^{-1} permanece maior, indicando que as distorções são mais prováveis em fibras crescidas em ar.

Figura 3.9: Espectros Raman de YVO_4 : (a1) FMC crescida em ar sem tratamento térmico e (a2) após tratamento térmico; (a3) FMC crescida em atmosfera de O_2 ; (a4) cristal de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$.

Na região espectral de 1000 a 1500 cm^{-1} apresentada na Figura 3.9, o espectro Raman de uma fibra crescida em ar, apresenta bandas em 1082 , 1124 , 1147 , 1225 , 1353 e 1386 cm^{-1} (a1). Note que essas bandas continuam a existir mesmo após tratamento térmico da fibra (a2). Estas bandas não correspondem a modos vibracionais das fases $\text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, Y_2O_3 e V_2O_5 , nem a vacâncias de oxigênio, sendo atribuídas na literatura a distorções da rede cristalina [16,35,47]. Elas também estão presentes nos espectros, praticamente idênticos, de uma fibra crescida em atmosfera de O_2 (a3) e do cristal (a4), porém com intensidade consideravelmente menor.

Uma tentativa de se minimizar as distorções da rede, seria através de tratamentos térmicos das amostras por períodos de tempo mais longos do que os estudados nessa tese (12 h em $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Neste caso, seria necessário haver um controle da subida da temperatura e principalmente, da etapa de resfriamento que deve ser bastante lenta para que as distorções não voltem a ocorrer. Ainda assim, é importante ressaltar que o cristal comercial também apresenta indícios dessas distorções que não devem afetar suas propriedades espectroscópicas.

3.3.1.3. Absorção Óptica

Para facilitar o entendimento das atribuições de transições eletrônicas nos espectros que se seguem, o diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} é apresentado na Figura 3.10.

Figura 3.10: Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} [48].

A Figura 3.11 apresenta os espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$, de uma FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) e do cristal comercial, obtidos em $T = 300\text{K}$ na região do infravermelho próximo até o vermelho, de acordo com a Fig. 3.10. Em sítios de simetria D_{2d} , o íon Nd^{3+} tem seus níveis de energia desdobrados em $J+1/2$ subníveis *Stark*. As transições correspondentes às bandas características do Nd^{3+} em torno de 890, 808, 750 e 660 nm estão indicadas, e como se pode observar, os espectros são praticamente idênticos no que diz respeito a posição e forma das bandas. No espectro da FMC (a), a banda em 808 nm

(níveis $^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$), apresenta uma pequena diferença em intensidades relativas e largura, quando comparada com o espectro do cristal (b). A largura a meia altura desta banda para a FMC em (a) é de 5 nm, enquanto que para o cristal em (b) é de 2 nm.

Figura 3.11: Espectros de absorção do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) obtidos em temperatura ambiente e com polarização π : (a) FMC de $YVO_4:Nd^{3+}$ (1,0 atm%) e (b) cristal de $YVO_4:Nd^{3+}$.

Uma vez que a qualidade óptica e estrutura cristalina da fibra são comparáveis as do cristal, a diferença entre as larguras a meias alturas das bandas nos espectros da Fig. 3.11 pode ser atribuída às distorções estruturais resultantes do alto gradiente de temperatura durante o crescimento da fibra ou a uma pequena diferença no alinhamento das amostras para medidas π - polarizadas. Devido a natureza anisotrópica de seu campo cristalino, o cristal uniaxial de $YVO_4:Nd^{3+}$ apresenta forte dependência de suas transições com a polarização.

3.3.1.4. Luminescência, Excitação e Tempos de Vida de Estado Excitado

Os espectros de luminescência na região do infravermelho próximo, apresentados na Figura 3.12 também foram obtidos com polarização π . Mediante bombeio em 808 nm, observa-se as transições em 890 nm, 1,064 e 1,342 μm , a partir do nível excitado $^4F_{3/2}$, como indicado no diagrama de níveis no detalhe da Figura. Novamente se observa a grande

similaridade entre as características espectrais do cristal e da FMC crescida em atmosfera de oxigênio, corroborando sua qualidade óptica e estrutural.

Figura 3.12: Espectros de luminescência obtidos à temperatura ambiente e com polarização π sob excitação em 808 nm: (a) FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) crescida em O_2 ; (b) cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$. No detalhe apresenta-se o diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} , indicando o bombeio e as transições observadas.

A Tabela 3.1 apresenta os valores do tempo de vida médio do nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$, para as fibras de YVO_4 dopadas com diferentes concentrações de Nd^{3+} (atm%), bem como para o cristal. Os valores do tempo de vida foram tomados como aqueles nos quais as intensidades das curvas de luminescência no tempo decaíam por um fator $1/e$.

Tabela 3.1: Valores de tempo de vida médio do estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ de FMCs crescidas em O_2 e do cristal.

Amostras	FMC 0,01% Nd^{3+}	FMC 0,1% Nd^{3+}	FMC 1,0% Nd^{3+}	Cristal 1,0% Nd^{3+}
$\tau_{\text{exp}} (^4\text{F}_{3/2})$	90 μs	87 μs	52 μs	90 μs

Os valores do tempo de vida das amostras com menor concentração de Nd^{3+} estão em perfeito acordo com aquele do cristal e também com os valores publicados na literatura [35]. No entanto, a amostra dopada com 1,0 atm% (a mesma concentração que o cristal), apresenta uma redução significativa de seu tempo de vida. Esta diminuição pode ser atribuída a presença de defeitos ou tensões de rede que estariam afetando a amostra mais dopada de

forma mais significativa, ou a segregação de íons Nd^{3+} (que resultaria em maior concentração iônica local) na região da fibra que foi excitada nas medidas.

Como discutido na seção 3.1.2, a estrutura cristalina do YVO_4 contém variações de sítios de simetria D_{2d} em que o íon Nd^{3+} substitui íons Y^{3+} [34,35]. Para investigar a ocupação destes sítios e tentar atribuí-los, foram realizadas medidas de luminescência com excitação seletiva. Nestas medidas, uma variação sistemática e fina do comprimento de onda de excitação é feita dentro da banda de absorção em 808 nm, a fim de excitar diferentes centros de luminescência cujas linhas espectrais correspondentes estão superpostas. Os espectros na Figura 3.13 foram obtidos com excitação em 808,2 e 808,6 nm e no detalhe da Figura estão as ampliações desses espectros na região de 1,062 a 1,069 μm .

Figura 3.13: Espectros de emissão com excitação seletiva em torno de 800 nm de uma FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,5 atm%) obtidos em T = 5K. O detalhe da figura apresenta a ampliação das linhas de emissão em torno de 1,064 μm , e a direita está o diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} indicando somente os níveis envolvidos nas transições entre os multipletos do nível $4F_{3/2}$ e $4I_{11/2}$ (os níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{15/2}$ foram excluídos para simplificação).

Apesar de Ermeneux e colaboradores [35] terem identificado a emissão de três tipos de sítios, somente as duas variações espectrais da Fig. 3.13 foram observadas mesmo para vários outros comprimentos de onda de excitação. Nota-se também que as emissões destes centros aparecem superpostas mesmo em T = 5K. A origem destes sítios ligeiramente diferentes está em pequenas perturbações no ambiente local dos íons ativos que novamente

são atribuídas a não estequiometria ou a presença de vários tipos de defeitos da rede como vacâncias de oxigênio, inclusões de fases, bolhas, tensões, fendas, deslocamentos, etc. O próprio Nd^{3+} que tem raio iônico maior que o Y^{3+} pode causar tensões na rede e influenciar outros íons de Nd^{3+} [35]. Assim, pode haver um abaixamento da simetria D_{2d} , para D_2 ou C_{2v} . Nos espectros da Fig. 3.13 nota-se a presença de seis linhas (indicadas no espectro do sítio tipo “1”), correspondendo às transições a partir do multipletto de mais baixa energia do nível $^4F_{3/2}$ para os seis multipletos do nível $^4I_{11/2}$ como indicado no diagrama de níveis da Figura.

De acordo com os resultados apresentados na literatura, a ocupação do sítio tipo “1” por íons Nd^{3+} (correspondente ao espectro com excitação em 808,2 nm na Fig. 3.13) é mais provável, e como consequência disso a luminescência do mesmo é pelo menos uma ordem de magnitude maior que do sítio tipo “2”. Estudos dos múltiplos sítios por EPR também foram realizados e novamente se constatou a predominância dos sítios tipo “1” de simetria D_{2d} [49].

Uma outra maneira de atribuir os sítios tipo “1” e “2”, é através da Espectroscopia de Excitação. Nessas medidas, o sistema de detecção é fixado no comprimento de onda de pico de uma dada emissão, e com ajuda de um motor de passo, o comprimento de onda de excitação é variado sistemática e continuamente dentro da faixa espectral correspondente a banda de absorção que dá origem à emissão. A Figura 3.14 apresenta espectros de excitação obtidos em 5K monitorando-se as linhas de emissão em 1,066 μm (linha número 2 no espectro de emissão do sítio “1” – Fig. 3.12) e 1,064 μm (ao lado da linha 1 (sítio “2”) na Fig. 3.13). Como se pode observar, novamente há uma grande semelhança entre os espectros da fibra e do cristal e o espectro do sítio “1” é mais complexo que o do sítio “2” apresentando linhas mais alargadas como reportado anteriormente [35]. Isto pode significar que outros sítios estejam colaborando para a emissão do sítio “1” via transferência de energia para o mesmo, o que também explicaria a maior intensidade de luminescência desse sítio.

Figura 3.14: Espectros de excitação obtidos em 5K na região de absorção dos níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$, monitorando-se as linhas de emissão em 1,066 μm (sítio 1) e 1,064 μm (sítio 2). As setas indicam linhas de menor intensidade que podem corresponder a sítios originados da presença de impurezas.

3.3.1.5. Conversão Ascendente de Energia - Upconversion

Como discutido no Capítulo 2, além das emissões no infravermelho, há também um grande interesse em se construir laser compactos na região do visível que operem por *upconversion*. A Figura 3.15 apresenta o espectro de emissão obtido com excitação em 593 nm de uma FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%). De acordo com o diagrama parcial de níveis de energia na Fig. 3.15 e o diagrama na Fig. 3.10, pode-se observar que mediante esta excitação, o conjunto de níveis $^4G_{7/2} + ^4G_{5/2}$ do Nd^{3+} é excitado, e após relaxar não radiativamente para o nível inferior $^4F_{3/2}$, ocorre absorção de um segundo fóton de 593 nm que excita os íons ao nível $^4D_{3/2}$ na região do azul. O nível $^4D_{3/2}$ relaxa não radiativamente para o nível $^2P_{3/2}$ e a partir deste último ocorrem transições para os níveis $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ como indicado.

A emissão na região do azul encontra muitas aplicações e os lasers de *upconversion* oferecem a vantagens de baixo limiar de potência e alta eficiência como discutido no Capítulo 2. Em especial, os lasers que operam pelo fenômeno de avalanche de fótons são os de mais baixo limiar e alguns estudos da ocorrência desse fenômeno têm sido realizados em sistemas

dopados com Nd^{3+} [50]. Um estudo desse tipo foi também realizado para uma fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ e será discutido na seção 3.3.2.3.

Figura 3.15: Espectro de *upconversion* do cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ obtido em $T=5\text{K}$ com excitação em 593 nm. O diagrama de níveis de energia indica o processo de absorção de estado excitado responsável pela excitação do nível $4\text{D}_{3/2}$ e as transições observadas a partir do nível $2\text{P}_{3/2}$.

3.3.1.6. Absorção de Estado Excitado e Experimentos Laser

A Figura 3.16 apresenta o espectro de ganho de uma FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) obtido com polarização π . O ganho é definido aqui como a diferença entre os espectros de seções de choque de emissão estimulada, e de absorção de estado excitado ($\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$). Assim, no espectro, as emissões estimuladas têm sinal positivo, enquanto as absorções de estado excitado, que caracterizam perdas, são observadas com sinal negativo como discutido em detalhes no Apêndice A, que descreve a técnica *pump-probe* para medidas de AEE.

O objetivo destas medidas era o de avaliar se, e quanto, perdas por absorções de estado excitado estariam influenciando as emissões estimuladas em 1,064 e 1,342 μm nas fibras, em comparação com o monocristal. Excitando-se a FMC dopada com 1,0 atm% Nd^{3+} em 808 nm com um laser de Ti:Safira, o nível metaestável $4\text{F}_{3/2}$ é ocupado e como seu tempo de vida é suficientemente longo, o feixe de prova da lâmpada (contrapropagante ao feixe de bombeio do laser sobre a amostra), é absorvido em diferentes comprimentos de onda excitando os íons

a estados de mais alta energia como indicado no diagrama parcial de níveis de energia da Figura. Assim na região espectral de 900 nm a 1,45 μm observa-se emissões estimuladas em 1,064 μm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), e 1,342 μm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), e também absorções de estado excitado entre 980 e 1,063 μm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2}, ^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}, ^2K_{15/2}$), em torno de 1,26 μm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^2G_{9/2}, ^2K_{13/2}$) e em torno de 1,34 μm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$).

Figura 3.16: Espectro de ganho de uma FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) obtido com polarização π . As emissões estimuladas e absorções de estado excitado a partir do nível $^4F_{3/2}$ são indicadas no diagrama de níveis de energia.

As seções de choque de pico de emissão estimulada em 1,064 e 1,342 μm medidas ($\sigma_{EE}^{1,064\mu\text{m}} = 59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{EE}^{1,342\mu\text{m}} = 12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), são menores do que aquelas calculadas ($\sigma_{EE}^{1,064\mu\text{m}} = 120 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{EE}^{1,342\mu\text{m}} = 45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), de acordo com a expressão (2.23) derivada da teoria de Judd-Ofelt [51,52]. Os valores medidos também são menores do que aqueles publicados na literatura [53,54], mas idênticos ao do cristal medido neste trabalho. A razão para isso está na baixa resolução da montagem experimental utilizada. Isto é, a área de sobreposição do feixe de bombeio com o feixe de prova sobre a amostra é bem pequena ($\sim 100 \mu\text{m}$) e para que o sinal de ganho (que se origina da sobreposição) seja medido corretamente e com uma intensidade detectável, a imagem da sobreposição deve ser projetada inteiramente na entrada do monocromador. Para isso, a fenda de entrada não pode

ser muito fechada, caso contrário somente uma parte do sinal é coletada. Como a fenda não pode ser muito fechada, a alternativa para garantir uma melhor resolução espectral seria utilizar um monocromador mais longo, mas como não se dispunha deste equipamento na montagem *pump-probe*, um monocromador simples (de 0,3 m) foi utilizado.

Assim, os valores das seções de choque não devem ser tomados como absolutos, mas isso não é um problema, pois as relações entre as intensidades σ_{EE}/σ_{AEE} se mantêm e são quase idênticas àquelas observadas por Fornasiero e colaboradores [53] para um monocristal. Em 1,056 μm , a seção de choque de pico da banda absorção de estado excitado tem valor menor que $4,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e mesmo que haja superposição de uma parte dessa transição (com σ_{AEE} menor) com a emissão estimulada em 1,064 μm , a perda por AEE é negligenciável em comparação com a σ_{EE} de $59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. A emissão em 1,342 μm , no entanto, encontra-se muito mais próxima a uma forte AEE e considerando a largura da EE de $\sim 2 \text{ nm}$, pode-se inferir que a ação laser nesse comprimento de onda é altamente comprometida pela sobreposição EE/AEE.

A Figura 3.17 apresenta as curvas de potência de saída em 1,064 μm , em função da potência absorvida para a FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) com 1 mm de comprimento, em comparação com o cristal comercial. Os resultados obtidos para a FMC são excelentes, seu limiar de potência laser é de aproximadamente 10 mW e a eficiência, com relação a potência absorvida, é de 42%, em contraste com 48% para o cristal, com limiar de potência ainda mais baixo. Estes resultados estão em bom acordo com aqueles apresentados na literatura, levando-se em conta as diferenças experimentais, as concentrações de Nd^{3+} e a qualidade óptica dos cristais. Wang e colaboradores [6] mediram uma eficiência de 40,2% e um limiar de potência de 81 mW para um cristal utilizando um espelho de saída com 5,0% de transmissão em 1,064 μm e 20 mm de raio de curvatura. Zhang e colaboradores [2] mediram uma eficiência de 55% e um limiar de 15 mW utilizando um espelho de saída com 10 cm de raio de curvatura e 51%

de transmissão. Os valores da eficiência obtidos para cristais de YAG:Nd^{3+} comerciais estão em torno de 53%, enquanto que para o cristal de $\text{GdVO}_4\text{:Nd}^{3+}$, uma eficiência de 57% já foi obtida [3].

Figura 3.17: Potência de saída da emissão laser em $1,064 \mu\text{m}$ para a FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) (círculos abertos) e para o cristal (quadrados abertos) em função da potência de bombeio absorvida em 808.

A eficiência laser é altamente dependente da habilidade de focar o feixe de bombeio sobre a amostra. Nos experimentos na cavidade, as condições de bombeio (potência e forma do feixe) foram primeiramente otimizadas para a FMC e então o cristal foi adaptado e medido nas mesmas condições. Lembrando que a FMC apresenta diâmetro de $500 \mu\text{m}$ e apenas 1 mm de comprimento, esforços consideráveis foram feitos para alcançar a melhor condição de bombeio, mas eficiências maiores podem ser obtidas se houverem melhorias nesse sentido, bem como aprimoramentos no crescimento das fibras cristalinas.

Até onde sabemos, estes resultados são os primeiros para uma FMC de $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}$ crescida por LHPG e tais resultados são considerados excelentes levando-se em conta a simplicidade, baixo custo e reduzido tempo de crescimento dos cristais, que são características importantes da técnica LHPG. Vale ressaltar que a fibra adaptada à cavidade foi originalmente crescida com $1,5 \text{ cm}$ de comprimento em aproximadamente 30 minutos, sem a necessidade de utilizar um cadinho enquanto que um monocrystal com dimensões

similares levaria horas para ser crescido e a um custo muito mais elevado como é o caso do que ocorre quando o método Czochralski é utilizado.

3.3.1.7. Resumo e Conclusões Parciais

Fibras monocristalinas de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ crescidas pela técnica LHPG sob atmosfera de oxigênio e com altas taxas de puxamento apresentam ótima qualidade óptica e propriedades estruturais e espectroscópicas quase idênticas as de um cristal laser comercial crescido pelo método de Czochralski. A partir dos espectros de ganho ($\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$), das FMCs e do cristal, conclui-se que a emissão estimulada em $1,064 \mu\text{m}$ ($\sigma_{EE} = 59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) não é comprometida pela absorção de estado excitado em torno de $1,056 \mu\text{m}$, no entanto, boa parte da linha de emissão em $1,342 \text{ nm}$ ($\sigma_{EE} = 12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), é perdida por estar superposta as absorções de estado excitado. A emissão laser do Nd^{3+} em $1,064 \mu\text{m}$ foi observada com eficiência de 42%, com relação a potência absorvida, em contraste com 48% para o cristal. O limiar de potência da fibra é de 10 mW e a potência máxima de saída de 200 mW.

Na região do espectro visível (azul), as FMCs também apresentam linhas de emissão intensas podendo também tornar-se candidatas a meio ativo para lasers compactos de *upconversion*, além da aplicação como meio ativo para lasers no IV bombeados por diodo.

3.3.2. Fibras de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ e $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ dopadas com Nd^{3+}

3.3.2.1. Caracterização visual e Espalhamento Raman

As FMCs de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ e $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ nominalmente puras ou dopadas com Nd^{3+} , foram crescidas inteiramente transparentes e livres de inclusões escuras com comprimentos de 1-2 cm e diâmetros de 400-600 μm . Similarmente ao efeito causado pela atmosfera de O_2 no crescimento de fibras de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, a inclusão de íons La^{3+} cujo raio iônico é maior que

Gd^{3+} e Y^{3+} , causa uma distorção nos sítios originais do vanádio favorecendo a presença de íons V^{5+} em detrimento a V^{4+} e V^{3+} que são responsáveis pela formação das fases secundárias. A presença de La^{3+} também aumenta a estabilidade das zonas fundidas permitindo que os crescimentos sejam feitos sem a necessidade da atmosfera de O_2 e com excelente controle de diâmetro. A Figura 3.18 apresenta uma fotografia, de uma fibra não dopada de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$.

Figura 3.18: Fotografia representativa de uma fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ não dopada, crescida por LHPG.

A estrutura tetragonal da zircônia foi confirmada através da análise por difração de raios X [42]. Os parâmetros de rede do $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ são $a = b = 7,239 \text{ \AA}$ e $c = 6,343 \text{ \AA}$ [32], ligeiramente maiores do que os do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$. A Figura 3.19 apresenta os espectros Raman não polarizados de fibras nominalmente puras de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ (a), e de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ (c), em comparação com os espectros de cristais de YVO_4 (b), e GdVO_4 (d). Nota-se que os espectros das FMCs e respectivos monocristais são praticamente idênticos. A inclusão de 20% mol de La^{3+} não altera a estrutura tetragonal dos orto-vanadatos, mas como se pode observar na Fig. 3.19, há um alargamento das linhas Raman devido à introdução de um efeito de desordem estrutural. Esse efeito é mais significativo para o caso do $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ devido a maior diferença dos raios iônicos do Y^{3+} e do La^{3+} . Como no $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, as bandas com frequência até 200 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração externos de íons VO_4^{3-} e Ln^{3+} e aquelas na faixa entre 200 a 1000 cm^{-1} correspondem a modos internos do VO_4^{3-} [43].

O alargamento espectral observado para as fibras com La^{3+} é uma evidência clara do efeito de desordem estrutural causado pela introdução de íons com maior raio iônico na estrutura dos vanadatos. Da mesma maneira, a presença de defeitos estruturais, discutidos para o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, causa pequenas desordens que resultam em diferenças espectroscópicas.

Figura 3.19: Espectros micro Raman de fibras monocristalinas não dopadas: (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ e (c) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ em comparação com monocristais de: (b) YVO_4 e (d) GdVO_4 ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$)

3.3.2.2. Absorção Óptica, Luminescência e Tempo de Vida de Estado Excitado

Na Figura 3.20, são apresentados os espectros de absorção óptica de fibras dopadas com 0,5 atm% Nd^{3+} em comparação com o espectro do cristal comercial de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Embora não tenha sido feita a seleção de polarização nas caracterizações das fibras com La^{3+} , todas as medidas foram realizadas nas mesmas condições experimentais. Os espectros das fibras e do cristal são muito parecidos como já foi publicado para o cristal de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [29,31]. As bandas de absorção em torno de 808 nm em (a) e (b) apresentam largura a meia altura de 3,7 e 2,8 nm, respectivamente, enquanto que a do cristal em (c) é de aproximadamente 2,0 nm. Isto também está de acordo com as observações feitas por Ostroumov e colaboradores [29], embora outros autores [31] tenham demonstrado que a

introdução de 20% La^{3+} nas FMCs de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ não seria suficiente para resultar em alargamento das linhas espectrais, ocorrendo somente para concentrações acima de 50% La^{3+} .

Figura 3.20: Espectros de absorção de estado fundamental das fibras dopadas com 0,5 atm% Nd^{3+} em $T = 300\text{K}$: (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; (b) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$, em comparação com o cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (c).

Os espectros de luminescência são apresentados na Figura 3.21 e as transições que correspondem às linhas observadas são indicadas no diagrama parcial de níveis de energia no detalhe. Novamente, pode-se notar que a emissão em $1,064\text{ }\mu\text{m}$ apresenta alargamento não homogêneo (5,4 nm) para os casos de (a) e (b) com pelo menos três picos não resolvidos. A largura a meia altura dessa linha para o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ e para o $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ é cerca de 3,2 nm.

Figura 3.21: Espectros de luminescência em 300K: (a) FMC de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,5 atm%); (b) FMC de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,5 atm%); (c) cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%). No detalhe da Fig. apresenta-se o diagrama de níveis parcial do Nd^{3+} indicando as transições observadas no espectro ($\lambda_{\text{exc}} = 808\text{ nm}$).

Considerando-se a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ em 890 nm, observam-se poucas linhas nos espectros da Fig. 3.21 já que o desdobramento do nível fundamental é pequeno ($\sim 25 \text{ cm}^{-1}$) e as linhas são alargadas. O tempo de vida radiativo médio do nível $^4F_{3/2}$ é de aproximadamente 90 μs para todas as amostras dopadas com 0,5 atm% Nd^{3+} . Para uma amostra dopada com 5,0%, no entanto, o tempo decaí para 26 μs devido à supressão por concentração, isto é, ativação de processos de transferência de energia, como discutido para FMCs de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

3.3.2.3. Conversão Ascendente de Energia (Upconversion), e Avalanche de Fótons

A Figura 3.22 apresenta os espectros de *upconversion* no azul obtidos para as duas composições de FMCs ((a) e (b)) e para o cristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em (c). As transições correspondentes às linhas espectrais do nível $^2P_{3/2}$ para os níveis $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ observadas no espectro, são indicadas no diagrama de níveis de energia ao lado dos espectros.

Figura 3.22: Espectros de *upconversion* das fibras dopadas com 0,5 atm% Nd^{3+} : (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; (b) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; e do monocristal de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (c), obtidos em $T = 300 \text{ K}$ e com $\lambda_{\text{exc}} = 590 \text{ nm}$.

As transições observadas são indicadas no diagrama de níveis de energia parcial à direita.

Como no caso da FMC de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, o processo de *upconversion* ocorre através da absorção seqüencial de dois fótons no amarelo ($\sim 590 \text{ nm}$). A absorção de um primeiro fóton excita íons no estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os estados $^4G_{5/2}$, $^4G_{7/2}$ e após relaxação não

radiativa para o nível intermediário metaestável $^4F_{3/2}$, a absorção de um segundo fóton excita elétrons ao nível $^4D_{3/2}$ em energia mais alta. Como o tempo de vida desse nível é muito curto, ocorre relaxação para o nível $^2P_{3/2}$ logo abaixo em energia, a partir do qual as emissões em 365, 390, 420 e 460 nm podem ocorrer. A curva logarítmica de intensidade da emissão em 420 nm ($^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) em função da potência de excitação em 590 nm está na Figura 3.23.

Figura 3.23: Dependência da intensidade de *upconversion* com a potência de excitação em 590 nm.

Com o intuito de verificar se o sistema poderia operar no regime de bombeio de fóton-avalanche (Cap. 2), um estudo do comportamento da curva de subida do nível $^2P_{3/2}$ no tempo, foi realizado em função da potência de excitação [55-57]. Para explicar as etapas do processo de avalanche, refere-se ao diagrama de níveis na Figura 3.24 que é equivalente àquele do Nd^{3+} na Fig. 3.22. No diagrama da Fig. 3.24, agrupa-se o conjunto de níveis ($^4I_{9/2}$ a $^4I_{15/2}$) em um nível “1”, o conjunto ($^4F_{3/2}$ a $^4G_{7/2}$) em um nível “2” e os níveis $^4D_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$ em um nível “3”.

Figura 3.24: Diagrama esquemático de níveis de energia para as etapas do processo de fóton-avalanche [50].

Dessa maneira, a dinâmica dos três níveis participantes no processo de avalanche pode ser descrita pelas seguintes equações de taxa [50],

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_1 n_1 + W_2 n_2 + b W_3 n_3 - s n_1 n_3 \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = R_1 n_1 - (W_2 + R_2) n_2 + (1 - b) W_3 n_3 + 2 s n_1 n_3 \quad (3.2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_2 n_2 - W_3 n_3 - s n_1 n_3, \quad (3.3),$$

em que n_1 , n_2 e n_3 na Fig. 3.24 correspondem, as populações dos níveis $^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$ mostrados na Fig. 3.22. A absorção de estado fundamental (AEF) não ressonante e a absorção de estado excitado (AEE) ressonante são caracterizadas pelas taxas de bombeio R_1 e R_2 ; W_2 e W_3 são as taxas de relaxação dos níveis $^4F_{3/2}$ e $^2P_{3/2}$ e a razão de ramificação no decaimento do nível $^2P_{3/2}$ para níveis abaixo do intermediário é descrita pelo parâmetro b , com $(1-b)W_3$ sendo o decaimento para o nível intermediário $^4F_{3/2}$. O parâmetro s , e o termo $s n_1 n_3$ correspondem ao processo de relaxação cruzada (RC) que acopla os íons de Nd^{3+} e é indicado na Fig. 3.24.

Como discutido no Capítulo 2, para que o regime de fóton avalanche seja alcançado, três condições devem ser satisfeitas: A primeira é que o fóton de bombeio esteja em perfeita ressonância com a AEE e fora de ressonância com a AEF. O segundo requerimento é que o nível metaestável “2” ($^4F_{3/2}$ na Fig. 3.22) tenha um tempo de vida suficientemente longo para atuar como um reservatório para a energia de bombeio, para que haja AEE. A terceira condição é que a RC tenha uma probabilidade de ocorrência maior do que aquela do decaimento do nível superior “3” ($^2P_{3/2}$) para os níveis abaixo do intermediário ($^4F_{3/2}$) [50,56]. Dessa forma, uma taxa de bombeio ressonante $R_{2limite}$ pode ser definida em função de s e de bW_3 , e o regime de fóton avalanche só pode ser atingido se s for maior que bW_3 [50].

A Figura 3.25(a) apresenta as curvas de subida obtidas para diferentes densidades de excitação da fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) em 590 nm, bem como seus ajustes obtidos através das equações de taxa (3.1) a (3.3).

Figura 3.25: (a) Os símbolos correspondem as curvas de subida da emissão em 420 nm obtidas para uma fibra de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%) em função da potência de excitação, e as linhas preenchidas são os ajustes dessas curvas obtidos empregando-se o sistema de equações de taxa. Em (b) apresenta-se a dependência dos valores do tempo de subida (obtidos dos ajustes) em função da potência de excitação. No detalhe, mostra-se o diagrama de níveis parcial indicando as linhas de excitação e emissão bem como o processo de relaxação cruzada (linhas tracejadas).

A partir dos ajustes, foi possível calcular os valores do tempo de subida apresentados na Fig. 3.25(b) em função da potência de excitação e para uma taxa de bombeio $R_2 = 10000 \times R_I \text{ s}^{-1}$. A solução das equações de taxa fornece os parâmetros $b = 0,35$ e $s = 4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Ao contrário das observações feitas por Joubert e colaboradores [50] para o cristal $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ o aumento na potência de excitação ressonante com a AEE não causa o aumento típico da avalanche no intervalo de tempo da subida. De fato, o decréscimo progressivo dos valores do tempo sugere que o limiar de potência de avalanche não pode ser alcançado na fibra estudada, por aumento da potência de bombeio, e isto é confirmado pela análise dos valores dos parâmetros b e s . Note que para a mesma taxa de bombeio R_2 , o valor de s é mais de quatro vezes menor que o do $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ ($s = 1,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) [50] e isto indica uma menor eficiência

de RC no $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (1,0 atm%). Uma vez que a RC é descrita pelo termo sn/n_3 nas equações de taxa, o baixo valor de s poderia ser compensado por um aumento da população no nível superior $^2\text{P}_{3/2}$, mas este não é o caso, pois este nível apresenta tempo de vida muito curto ($\sim 10^{-6}$ s). Tal tempo de vida justifica o valor de $b = 0,35$, quase duas vezes maior do que o do $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ ($b = 0,2$). Portanto, o valor de s é menor que o de bW_3 e conseqüentemente o limiar de avalanche não pode ser alcançado. Também vale mencionar que o tempo de vida radiativo do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ é mais curto no $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (90 μs) do que no $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ (525 μs), comprometendo a segunda condição para a ocorrência de avalanche.

3.3.2.4. Absorção de Estado Excitado

Os espectros de ganho das fibras de $\text{RE}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ apresentados na Fig. 3.26 são similares aos do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ na Fig. 3.16, com valores de σ_{EE} de pico menores devido ao alargamento espectral. Além disso, devido à baixa resolução do equipamento, discutida anteriormente, os valores das seções de choque de emissão estimulada e absorção de estado excitado também são menores do que os calculados utilizando-se a equação (2.21). Os valores calculados são $\sigma_{EE}^{1,064\mu\text{m}} = 30 \times 10^{-20}$ e $\sigma_{EE}^{1,342\mu\text{m}} = 17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o $\text{Y}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$, e $\sigma_{EE}^{1,064\mu\text{m}} = 26 \times 10^{-20}$ e $\sigma_{EE}^{1,342\mu\text{m}} = 12.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em acordo com os valores publicados para o cristal de $\text{Gd}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [29]. Os valores na literatura para um cristal de $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ são $\sigma_{EE}^{1,064\mu\text{m}} = 76 \times 10^{-20}$ e $\sigma_{EE}^{1,342\mu\text{m}} = 18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [2].

De modo semelhante ao caso da fibra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, conclui-se que a máxima $\sigma_{AEE} = 1,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em 1,056 μm é desprezível quando comparada a σ_{EE} de pelo menos $18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em 1,064 μm , nos espectros da Fig. 3.26, diferentemente da emissão em 1,342 μm , que é fortemente influenciada por perdas devido à absorção de estado excitado para o $^4\text{G}_{7/2}$. Assim, a construção de amplificadores ópticos de banda larga na região de 1,340 μm não é viável em

sistemas dopados com Nd^{3+} e é esta a razão pela qual pesquisadores se dedicam ao estudo de sistemas dopados com Pr^{3+} . No entanto, há vários relatos da emissão laser (estreita) em 1,342 μm [12], que pode também ser explorada também para a construção de lasers.

Figura 3.26: Espectro de ganho das fibras dopadas com 5,0 atm% Nd^{3+} : (a) $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$; (b) $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$. As transições a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ estão indicadas no diagrama parcial de níveis de energia.

Experimentos laser em 1,064 μm ainda não foram realizados nas FMCs de $\text{RE}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ estudadas nessa tese, mas Zhang e colaboradores [58] realizaram um estudo comparativo de cristais de orto-vanadatos de ítrio e gadolínio. Para uma mesma potência de bombeio de 2,9 W, potências de saída de 1,27 W para o $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, 1,14 W para o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, e 1,18 W para o $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$ foram obtidas. Os limiares de potência e eficiências são respectivamente, 64 mW e 44,6% para o $\text{GdVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, 81 mW e 40,2% para o $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$, e 80 mW e 42,8% para o $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

3.3.2.5. Resumo e Conclusões Parciais

As fibras de $\text{RE}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ dopadas com até 5,0 atm% Nd^{3+} , crescidas por LHPG, apresentam excelente qualidade óptica e estrutural. A introdução de La^{3+} na estrutura dos vanadatos conferiu maior estabilidade ao crescimento, realizado sem a necessidade de

atmosfera de O₂, e ótimo controle do diâmetro das fibras. As propriedades espectroscópicas são similares àquelas das fibras e do monocristal de YVO₄:Nd³⁺ exceto pelo alargamento espectral causado pela desordem estrutural introduzida pelo La³⁺. Devido ao alargamento espectral, as seções de choque de pico de emissão estimulada em 1,064 e em 1,342 nm ($\sigma_{EE} = 30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{EE} = 17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o Y_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺) e ($\sigma_{EE} = 26 \times 10^{-20}$ e $\sigma_{EE} = 12.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺) são menores do que para os orto-vanadatos sem La³⁺ (YVO₄ e GdVO₄), mas o alargamento é vantajoso para o bombeio por lasers de diodo.

No que diz respeito ao processo de *upconversion* no azul, conclui-se que o limiar de fóton-avalanche não pode ser alcançado em uma fibra de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺ (5,0 atm%), devido ao curto tempo de vida do nível ⁴F_{3/2}, de onde parte a absorção de estado excitado e a baixa eficiência do processo de relaxação cruzada que o excita. Ainda assim, a emissão no azul é bastante intensa, e como no caso do YVO₄:Nd³⁺, as fibras de RE_{0,8}La_{0,2}VO₄:Nd³⁺ se caracterizam como candidatas que tem potencial para serem utilizados como meio ativo para lasers no IV e no visível.

3.3.3. Fibras de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄ dopadas com Tm³⁺

3.3.3.1. Caracterização Visual e Estrutural

As fibras de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄ dopadas com Tm³⁺ foram obtidas com diâmetros típicos de 400 µm e até 3,0 cm de comprimento, apresentando ótima transparência e alta qualidade óptica. Como no caso das fibras dopadas com Nd³⁺ a inclusão de íons La³⁺ aumentou a estabilidade da zona fundida permitindo que o crescimento fosse feito sem a necessidade de atmosfera de oxigênio. A estrutura da zircônia foi confirmada por difração de raios X [42]. Para facilitar o entendimento dos espectros que serão discutidos a seguir, a Figura 3.27 apresenta o diagrama de níveis de energia do íon Tm³⁺.

Figura 3.27: Diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} [48].

3.3.3.2. Absorção Óptica e Luminescência

A Figura 3.28 apresenta o espectro de absorção de estado fundamental $^3\text{H}_6$ de uma fibra dopada com 3,0 atm% Tm^{3+} . As transições características do íon em torno de 690 e 800 nm são observadas e embora não tenha sido feita seleção de polarização na medida, a forma das linhas se assemelha mais ao espectro obtido com polarização π [27]. A largura a meia altura medida para a banda em torno de 800 nm (11 nm) é quase o dobro daquela observada no espectro de um cristal de $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e a banda se estende de 774 a 825 nm.

Figura 3.28: Espectro de absorção de estado fundamental de uma fibra de $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4$ dopada com 3,0 atm% Tm^{3+} , obtido a temperatura ambiente.

Os espectros de luminescência de fibras dopadas com 5,0 e com 0,5 atm% Tm^{3+} obtidos a temperatura ambiente e em 5K são apresentados na Figura 3.29. As transições eletrônicas correspondentes às bandas estão indicadas. Como se pode observar, as emissões que partem do estado excitado $^3\text{H}_4$ ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ em 800 nm e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em 1,45 μm , como indicado no detalhe), são bem menos intensas do que a emissão em torno de 1,8 μm ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), mesmo para o caso da amostra dopada com apenas 0,5 atm% Tm^{3+} . Isto se dá devido ao decaimento multifônons do nível $^3\text{H}_4$ para o $^3\text{F}_4$, que é bastante provável devido a alta energia de fônons da matriz (890 cm^{-1}). No caso da amostra dopada com 5,0 atm%, há também uma probabilidade de interação iônica que resulta na relaxação cruzada ($^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$), que torna a excitação do nível $^3\text{F}_4$, e conseqüentemente a emissão $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ainda mais eficiente, em detrimento das emissões $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Mesmo em $T = 5 \text{ K}$, (no detalhe da Fig.) as emissões radiativas a partir do $^3\text{H}_4$ não são favorecidas na fibra com 0,5 atm%.

Figura 3.29: Espectros de luminescência de fibras de $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Tm}^{3+}$: (a) 5,0 atm% e (b) 0,5 atm% obtidos a $T = 300\text{K}$ e $T = 5\text{K}$ (no detalhe), com excitação em $\sim 690\text{ nm}$. O espectro em (b) foi multiplicado por 5. O detalhe também apresenta o diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições observadas.

Assim, a priori pode-se inferir que as fibras de $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{VO}_4:\text{Tm}^{3+}$ sejam candidatas mais apropriadas à aplicações como meio ativo para lasers em torno de $1,8\text{ }\mu\text{m}$, do que para aplicações como amplificadores ópticos de banda larga em torno de $1,45\text{ }\mu\text{m}$.

3.3.3.3. Absorção de Estado Excitado

A Figura 3.30 apresenta os espectros de absorção de estado excitado (AEE) e de estado fundamental (AEF) da fibra dopada com 3,0 atm%, na região de 900 a 1550 nm. Devido ao curto tempo de vida do nível $^3\text{H}_5$ não se espera emissão estimulada ou absorção de estado excitado a partir deste nível, então a banda em torno de $1,2\text{ }\mu\text{m}$ corresponde apenas à absorção do estado fundamental $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ($\sigma_{\text{AEF}} = 1,3 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$), descontada do espectro de ganho, mas utilizada para calibrá-lo em unidades de seção de choque absoluta. Observa-se também absorções de estado excitado intensas em torno de $1,07\text{ }\mu\text{m}$ ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$, $\sigma_{\text{AEE}} = 2,1 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$), $1,14\text{ }\mu\text{m}$ ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, $\sigma_{\text{AEE}} = 0,3 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$) e $1,47\text{ }\mu\text{m}$ ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $\sigma_{\text{AEE}} = 1,3 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$). Como na configuração *pump-probe* apenas a emissão estimulada (e não a emissão espontânea) é medida, não se observa a emissão estimulada ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) em $1,45\text{ }\mu\text{m}$

devido ao curto tempo de vida do nível emissor comparado àquele do nível 3F_4 , e também a alta energia de fônon da matriz. Por outro lado, a AEE $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ é facilmente observada.

Figura 3.30: Espectros de AEE (linha sólida) e de AEF (quadrados) da fibra de $Gd_{0,8}La_{0,2}VO_4:Tm^{3+}$ (3,0 atm%) na região do infravermelho próximo. As transições correspondentes às bandas são indicadas no diagrama.

3.3.3.4. Resumo e Conclusões Parciais

As fibras de $Gd_{0,8}La_{0,2}VO_4$ dopadas com Tm^{3+} também foram obtidas com excelente qualidade óptica por LHPG, e também apresentam alargamento não homogêneo das linhas espectrais do Tm^{3+} em comparação com outros cristais que não contém La^{3+} . Devido à alta energia de fônons da matriz, as emissões correspondentes às transições em torno de 800 nm e 1,45 μm são pouco intensas mesmo para baixas concentrações de Tm^{3+} . Os espectros de ganho indicam que a emissão em 1,45 μm é altamente influenciada por absorções de estado excitado, indicando que as fibras não são boas escolhas para aplicações de banda larga, sob bombeio em 808 nm. No entanto, a emissão em 1,8 μm é bastante intensa quando comparada a outros sistemas dopados com Tm^{3+} estudados na tese, sugerindo a continuidade do estudo das fibras para aplicação em lasers compactos com aplicações em medicina e odontologia.

3.4. Referências Bibliográficas

- [1] J. R. O'Connor, Appl. Phys. Lett. **9** (1966) 407.
- [2] H. J. Zhang, L. Zhu, X. L. Meng, Z. H. Yang, C. Q. Wang, W. T. Yu, Y. T. Chow, M. K. Lu, Cryst. Res. Technol. **34** (1999) 1011.
- [3] T. Jensen, V. G. Ostroumov, J.-P. Meyn, G. Huber, A. I. Zagumennyi, I. A. Shcherbakov, Appl. Phys. B **58** (1994) 373.
- [4] H. J. Zhang, J. Liu, J. Wang, C. Wang, L. Zhu, Z. Shao, X. Meng, X. Hu, M. Jiang, Y. T. Chow, J. Opt. Soc. Am. B **19** (2002) 18.
- [5] K. Shimamura, S. Uda, V. V. Kochurikhin, T. Taniuchi, T. Fukuda, Jap. J. Appl. Phys. **35** (1996) 1832.
- [6] C. Q. Wang, Y. T. Chow, L. Reekie, W. A. Gambling, H. J. Zhang, L. Zhu, X. L. Meng, Appl. Phys. B **70** (2000) 769.
- [7] J. H. Van Vleck, J. Phys. Chem. **4** (1937) 67.
- [8] D. C. Brown, R. Nelson, L. Billings, Appl. Opt. **36** (1997) 8611.
- [9] J. Li, J. L. He, W. Hou, X. Wu, Z. Y. Xu, Acta Opt. Sinica **20** (2000) 484.
- [10] P. Xiaoyuan, X. Lei, A. Anand, IEEE J. Quant. Electron. **38** (2002) 1291.
- [11] H. Zhang, M. Chao, M. Gao, L. Zhang, J. Yao, Opt. & Laser Technol. **35** (2003) 445.
- [12] A. Sennaroglu, Opt. Commun. **164** (1999) 191.
- [13] R. S. Conroy, A. J. Kemp, G. F. Friel, B. D. Sinclair, Opt. Lett. **22** (1997) 1781.
- [14] A. Agnesi, G. C. Realli, P. G. Gobbi, IEEE J. Quantum Electron. **34** (1998) 1297.
- [15] H. J. Zhang, X. Meng, L. Zhu, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu, Opt. Mater. **14** (2000) 25.
- [16] C. Goutadier, F. S. Ermenoux, M. T. Cohen-Adad, R. Moncorgé, M. Betinelli, E. Cavalli, Mater. Res. Bull. **33** (1998) 1457.
- [17] S. Erdei, J. Cryst. Growth **134** (1993) 1, e referências incluídas.

- [18] S. Erdei, B. M. Jin, F. W. Ainger, B. Keszei, J. Vandlik, A. Süveges, *J. Cryst. Growth* **172** (1997) 466.
- [19] T. Shonai, M. Higuchi, K. Kodaira, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 225.
- [20] S. Zhao, Q. Wang, X. Zhang, L. Sun, S. Zhang, *Opt. Lett. Technol.* **28** (1996) 477.
- [21] J. J. Zayhowski, *Opt. Mater.* **11** (1999) 255.
- [22] N. Pavel, T. Taira, T., M. Furuhashi, *Opt. & Laser Technol.* **30** (1998) 275.
- [23] T. Taira, A. Muckai, Y. Nozawa, T. Kobayashi, *Opt. Mater.* **16** (1991) 1955.
- [24] G. J. Friel, A. J. Kemp, T. K. Lake, B. D. Sinclair, *Appl. Optics* **39** (2000) 43333.
- [25] A. I. Zagumennyi, V. G. Ostroumov, I. A. Scherbakov, T. Jensen, J.-P. Meyn, G. Huber, *Sov. J. Quantum Electron.* **22** (1992) 1071.
- [26] J. J. Zayhowski, J. Harrison, C. III Dill, J. Ochoa, *Appl. Opt.* **34** (1995) 435.
- [27] F. S. Ermeneux, C. Goutadier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli, *Opt. Mater.* **8** (1997) 83.
- [28] M. Bettinelli, F. S. Ermeneux, R. Moncorgé, E. Cavalli, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998) 8207.
- [29] V. G. Ostroumov, G. Huber, A. I. Zagumennyi, Y. D. Zavartsev, P. A. Studenikin, I. A. Shcherbakov, *Opt. Comm.* **124** (1996) 63.
- [30] C. Q. Wang, H. J. Zhang, Y. T. Chow, J. H. Liu, L. Zhu, J. Y. Wang, X. L. Meng, W. A. Gambling, *Opt. & Laser Techn.* **33** (2001) 439.
- [31] H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, C. Wang, P. Wang, H. Zhang, Y. T. Chow, J. Dawes, *J. Cryst. Growth* **193** (1998) 370.
- [32] H. Zhang, C. Wang, L. Zhu, X. Liu, G. Zhang, W. Yu, X. Meng, Y. T. Chow, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 556.
- [33] H. D. Jiang, J. Y. Wang, H. J. Zhang, X. B. Hu, H. Liu, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 3647.

- [34] O. Guillot-Noël, B. Viana, B. Bellamy, D. Gourier, G. B. Zogo-Mboulou, S. Jandl, S., Opt. Mater. **13** (2000) 427.
- [35] F. S. Ermenoux, C. Goutadier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli, Opt. Mater. **13** (1999) 193.
- [36] S. Erdei, F. W. Ainger, J. Cryst. Growth **128** (1993) 1025.
- [37] C.-H. Huang, J.-C. Chen, J. Cryst. Growth **229** (2001) 184.
- [38] D. R. Ardila, *Preparação e propriedades de fibras monocristalinas de $SrMO_3$, Sr_2MO_4 ($M=Ru, Ti, V$) e das suas soluções sólidas*, Monografia para Exame de Qualificação ao Doutorado - Instituto de Física de São Carlos – USP, 2000.
- [39] D. R. Ardila, J. P. Andreeta, C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li, Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 4606.
- [40] M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. A. Magel, R. L. Byer, Rev. Sci. Instrum. **55** (1984) 1791.
- [41] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, J. Solid State Chem. **109** (1994) 197.
- [42] JCPDS – International Center for Diffraction Data – ficha # 17-341.
- [43] S. E. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast, Phys. Rev. **168** (1968) 964.
- [44] H. R. Xia, L. Hu, J. Zou, L. Li, H. Yu, X. Meng, L. Zhu, W. Yu, Cryst. Res. Technol. **33** (1998) 807.
- [45] B. M. Jin, S. Erdei, A. S. Bhalla, F. W. Ainger, Mater. Res. Bull. **30** (1995) 1293.
- [46] S. Erdei, B. Jin, F. W. Ainger, A. S. Bhalla, B. Keszei, J. Vandlik, A. Suveges, J. Appl. Phys. **79** (1996) 2834.
- [47] L. Sangaletti, B. Allieri, L. E. Depero, M. Bettinelli, K. Lebbou, R. Moncorgé, J. Cryst. Growth **198/199** (1999) 454.
- [48] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49** (1968) 4424.

- [49] O. Guillot-Noel, D. Simons, D. Gourier, J. Phys. and Chem. of Solids **60** (1999) 555.
- [50] M. F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, Phys. Rev. B **48** (1993) 10031.
- [51] B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [52] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- [53] L. Fornasiero, S. Kück, T. Jensen, G. Huber, B. H. T. Chai, Appl. Phys. B **67** (1998) 549.
- [54] A. W. Tucker, M. Birnbaum, C. L. Fincher, J. W. Erler, J. Appl. Phys. **48** (1977) 4907.
- [55] M. F. Joubert, Opt. Mater. **11** (1999) 181.
- [56] Ph. Goldner, F. Pellé, Opt. Mater. **5** (1996) 239.
- [57] W. Lenth, R. M. MacFarlane, J. of Lumin. **45** (1990) 346.
- [58] H. Zhang, J. Wang, C. Wang, L. Zhu, X. Hu, X. Meng, M. Jiang, Y. T. Chow, Opt. Mater. **23** (2003) 449.

Vidro calcogeneto GaLaS dopado com Nd^{3+} ou Tm^{3+}

4.1. Introdução

Vidros calcogenetos com diferentes composições e dopados com íons terras raras têm sido extensamente estudados por apresentarem baixa energia de fônon, alto índice de refração e um alto caráter de covalência de suas ligações químicas [1-3]. Essas propriedades resultam em baixa taxa de decaimento não radiativo, extensa transparência na região do infravermelho e alta seção de choque de absorção e emissão dos íons terras raras, caracterizando os vidros como potenciais candidatos para meio ativo para laser de estado sólido e outros dispositivos ópticos. Além disso, os vidros calcogenetos são fotossensíveis, permitindo a aplicação dos mesmos como guias de onda e grades de difração [4,5]. A maior parte das investigações espectroscópicas tem sido feitas em vidros calcogenetos de banda larga como é o caso do GaLaS com energia de *gap* de 2,5 eV (e início da borda de absorção no visível em aproximadamente 500 nm). Esse vidro é quimicamente estável (não higroscópico), não é tóxico (não contém As, Se, Te), permite alta solubilidade de íons terras raras, devido à presença de lantânio na matriz, e apresenta alta temperatura de transição vítrea (561°C) se comparado com 153°C para o As_2S_3 e 47°C para o $\text{As}_3\text{Se}_{95}$, sendo portanto mais resistente a efeitos ambientais e danos térmicos, que podem ser causados pela excitação com fontes de

alta potência. Sua energia máxima de fônons é de 425 cm^{-1} , e pode ser fundido em pedaços grandes e também puxado na forma de fibras [6].

As propriedades ópticas de diversos íons terras raras tem sido estudadas no vidro GaLaS [7-9]. Particularmente, a dopagem com Nd^{3+} desperta interesse para a construção de micro lasers em $1,08\text{ }\mu\text{m}$ e ação laser já foi reportada para o GaLaS na forma *bulk* e de fibra [2,10]. Em ambos os casos, a eficiência da emissão laser foi influenciada por processos de perdas como a formação de lente térmica. Uma vez que as transições ópticas $4f-4f$ dos íons terras raras em vidros calcogenetos são normalmente excitadas na região do visível ou do infravermelho próximo, pode haver uma superposição das transições do íon dopante com as transições ópticas intrínsecas da matriz vítrea [11,12]. As transições ópticas da matriz podem ser resumidas em termos de seu espectro de absorção como, por exemplo, demonstrado na Figura 4.1 para o vidro As_2S_3 dopado com Er^{3+} .

Figura 4.1: Espectro de absorção a temperatura ambiente para o vidro $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Er}^{3+}$ indicando a superposição espectral com bandas de absorção e emissão do íon Er^{3+} [12].

Na região próxima a borda de absorção do vidro há um acréscimo exponencial do coeficiente de absorção com o aumento da energia do fóton. Essa região é frequentemente chamada de *borda de Urbach*. Para energias mais altas que a *borda de Urbach* assume-se que as transições são do tipo banda a banda entre estados não localizados das bandas de condução

e de valência. Para energias menores que a *borda de Urbach* nota-se uma outra região aproximadamente exponencial, mas com diferente inclinação, conhecida como *WAT* do inglês *Weak Absorption Tail* (ou calda de absorção fraca). As perdas nessa região espectral são atribuídas a absorções por defeitos cuja formação é inerente ao processo de síntese dos vidros [13,14]. Esses defeitos podem influenciar as propriedades espectroscópicas do sistema a ponto de comprometer a eficiência da ação laser.

Em sistemas laser, uma fração da energia absorvida resulta em emissões radiativas e outra é convertida em calor para a rede através de transições não radiativas. Esta contribuição de calor pode influenciar a eficiência quântica dos lasers de forma significativa e, portanto medidas térmicas podem ser complementares à espectroscopia óptica convencional, na caracterização dos materiais. Assim, com o objetivo de investigar interações entre o íon Nd^{3+} na forma de dopante e os defeitos da matriz GaLaS, e a possível influência dos mesmos na eficiência da ação laser, medidas espectroscópicas e térmicas foram associadas neste trabalho. As medidas de Lente Térmica foram realizadas nos Laboratórios de Espectroscopia de Sólidos do Prof. Dr. Tomaz Catunda no IFSC/USP.

Além dos estudos de interação íon-matriz, também se realizou uma investigação dos processos de transferência de energia entre íons para avaliar a influência dos mesmos na eficiência quântica de uma dada transição eletrônica. Para isso utilizou-se o modelo de Dexter da interação multipolar [15] com o objetivo de calcular os parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{da} e C_{dd} correspondentes ao processo de relaxação cruzada ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{15/2}$, e à migração de energia ${}^4\text{F}_{3/2}, {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{F}_{3/2}$ respectivamente.

A Figura 4.2 apresenta o espectro de transmissão da matriz vítrea GaLaS. Como se pode observar a janela de transmissão óptica desse vidro se estende até 10 μm . As linhas em torno de 4,3 e 3,5 μm correspondem a vibrações de CO_2 atmosférico, mas não foi observada a absorção da água em torno de 2,8 ou 5,5 μm . A extensa janela de transmissão constitui uma

grande vantagem dessa matriz para o estudo das emissões do íon Tm^{3+} em 1,8 μm e 1,45 μm , com grande interesse tecnológico em áreas de saúde e telecomunicações. Assim, amostras de vidro GaLaS dopadas com Tm^{3+} também foram investigadas nesse trabalho.

Figura 4.2: Espectro de transmissão de uma amostra nominalmente pura (não dopada) de GaLaS.

A emissão em 1,8 μm (transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), é de grande interesse em medicina e odontologia por corresponder a uma região de alta absorção da água. Assim lasers de Tm^{3+} podem ser utilizados para realizar cortes pouco incisivos e bastante precisos. Esta emissão é altamente dependente da eficiência de processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} , uma vez que o nível $^3\text{F}_4$ é excitado principalmente pela relaxação cruzada $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$ envolvendo dois íons. Além disso, este processo é favorecido pela migração de energia $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{H}_4$, que espalha a energia de excitação pela matriz [16], então, o estudo destes mecanismos de transferência de energia, bem como a identificação da ótima concentração de íons dopantes, para que haja máxima intensidade da emissão em 1,80 μm é imprescindível em qualquer tentativa de montagem de um laser de Tm^{3+} . Schweizer e colaboradores [17] publicaram dados espectroscópicos do GaLaS: Tm^{3+} e estudaram a transferência de energia entre íons Tm^{3+} e Tb^{3+} em amostras co-dopadas. No entanto, nenhuma análise quantitativa da transferência de energia Tm:Tm foi demonstrada, até onde sabemos. Neste capítulo, além da

caracterização espectroscópica das amostras, apresenta-se um estudo sistemático da transferência de energia. Os parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{da} e C_{dd} foram calculados pelo modelo de Kushida [18], e utilizando estes valores foi possível calcular os parâmetros macroscópicos W_{TE} em função da concentração de íons Tm^{3+} . Estes parâmetros foram então utilizados em um sistema de equações de taxa, para calcular o tempo de vida efetivo do nível 3H_4 , para simular a evolução temporal do nível 3F_4 e também para obter as populações de estado estacionário a fim de calcular os ganhos ópticos das amostras.

O estudo da emissão em 1,45 μm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$) se justifica pela crescente necessidade de construção de amplificadores ópticos de banda larga em telecomunicações [17].

Na região do visível, vidros dopados com Tm^{3+} também são de interesse para aplicações em gravadores ópticos e sensores de gases atmosféricos como metano, dióxido de nitrogênio, e dióxido e monóxido de carbono [6,19]. A emissão no visível é normalmente obtida por processos de *upconversion* em 360, 450 e 470 nm (transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), que podem ser gerados através de bombeio por laser de diodo em torno de 660 nm [20]. A eficiência de *upconversion* é maior em materiais que apresentam níveis cujos tempos de decaimento para estados de mais baixa energia são suficientemente altos para que estes níveis atuem como reservatórios da luz de bombeio. O primeiro laser de *upconversion* em Tm^{3+} foi apresentado por Allain e colaboradores em uma fibra de vidro ZBLAN: Tm^{3+} [21]. A ação laser foi obtida em 480 nm através da absorção de três fótons e bombeio no 3H_5 .

4.2. Parte Experimental

As amostras de vidro GaLaS dopadas com Nd^{3+} e com Tm^{3+} foram preparadas nos Laboratórios do Dr. Dan Hewak do *Optoelectronics Research Center* na Universidade de Southampton na Inglaterra. As amostras dopadas com 0,05; 0,2; 1,0 e 2,0 mol% Nd_2S_3 , com

composição 70 mol% Ga_2S_3 :30 mol% La_2S_3 foram obtidas por fusão dos sulfetos em um cadinho de carbono em ampola selada de sílica, sendo que, previamente à fusão, os sulfetos foram tratados termicamente a 1150 °C por 24h. Os tarugos vítreos foram cortados em discos de 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, e foram polidos até se obter qualidade óptica. As amostras dopadas com 0,1; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0% peso de Tm_2S_3 foram obtidas de maneira bastante similar, mas com composição 65 mol% Ga_2S_3 , 33 mol% La_2S_3 e 2,0 mol% La_2O_3 . As concentrações reais de Tm^{3+} nas amostras foram determinadas por EDX no Instituto de Química da USP utilizando-se microscópio eletrônico e o software Link Analytical QX2000.

As medidas de absorção óptica foram obtidas em temperatura ambiente, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 900. Os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet Magna IR850 equipado com detector DTGS e divisor de feixes de KBr. Medidas de emissão foram realizadas utilizando-se como fontes de excitação um laser de diodo ou um laser de Ti:Safira Mira 900 da Coherent (em torno de 808 nm), um laser de Kr^+ modelo 165 da Spectra Physics Inc. (em 647 nm), ou um laser de Ar^+ Innova 400 CR da Coherent (em 514,5 nm). Os sinais luminescentes foram modulados por um *chopper* modelo SR540 da Stanford Research Systems Inc., filtrados por um monocromador Thermo Jarrel Ash 82497 de 0,30 m, coletados por um detector InGaAs HTE-2642 da EG&G, ou um detector de InAs J12D da EG&G Judson, e amplificados por um sistema *lock-in* PAR 128.

Espectros de excitação foram obtidos utilizando-se uma lâmpada de filamento, cujas frequências usadas foram selecionadas através do monocromador de 0,3 m. A luminescência foi modulada pelo *chopper*, coletada por uma fotomultiplicadora RCA31034 através de um filtro com transmissão acima de 900 nm e amplificada pelo *lock-in*. Medidas de tempo de vida de estados excitado foram realizadas a partir das curvas de decaimento de luminescência em função do tempo, medidas utilizando-se como fontes de excitação um sistema oscilador óptico paramétrico (*OPO*) Surelite SLII-10 da Continuum, ou o laser de corante (DCM) modulado.

Os sinais luminescentes foram coletados utilizando-se a fotomultiplicadora RCA 31034 ou o detector de InGaAs, e um osciloscópio digital Hewlett Packard 54501 A-100MHz.

As medidas de Lente Térmica nas amostras com Nd^{3+} foram realizadas utilizando-se como fonte de excitação um laser de Ti:Safira, um laser de corante (Rodamina 590) ou um laser de Ar^+ . Espectros de absorção de estado excitado foram medidos utilizando-se a técnica *pump-probe* como descrito em detalhes no apêndice A. As amostras foram bombeadas pelo laser de Ti:Safira em 808 nm modulado em 14 Hz, e a radiação de prova foi provida por uma lâmpada de tungstênio modulada em 600 Hz. Quando necessário, filtros espectrais foram utilizados para prevenir efeitos de segunda ordem, e o sinal foi coletado por um detector de Ge ou de Si. No caso das amostras com Tm^{3+} a calibração dos espectros em unidades absolutas de seção de choque foi feita igualando-se os espectros de absorção do estado fundamental e de absorção de estado excitado na região do IV próximo ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$).

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Vidro GaLaS dopado com Nd^{3+}

Para melhor compreender as características espectrais apresentadas a partir deste ponto, utilizaremos o diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} na Figura 3.10.

4.3.1.1. Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt

O espectro de absorção do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ do Nd^{3+} para uma amostra de GaLaS dopada com 0,2 mol% é apresentado na Figura 4.3. Como se observa, a borda de absorção no visível está em torno de 550 nm e seis bandas típicas do Nd^{3+} são observadas na faixa espectral medida. O caráter altamente covalente das ligações químicas no GaLaS é

evidenciado pela alta intensidade da banda de absorção em torno de 600 nm (níveis $^2G_{7/2}$ e $^4G_{5/2}$). A transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ é uma transição hipersensível quadrupolar cuja intensidade é aumentada em matrizes altamente polarizáveis, isto é, que apresentem ligações covalentes e alto índice de refração, e com vizinhanças não homogêneas para o íon Nd^{3+} . Em outros sistemas vítreos, de caráter mais iônico, como os fluoretos, a banda em 600 nm apresenta intensidade comparável àquela em torno de 815 nm (níveis $^2H_{9/2}$ e $^4F_{5/2}$) [22].

A transição em torno de 815 nm é particularmente interessante para o bombeio com lasers de diodo como discutido anteriormente. À temperatura ambiente, a largura a meia altura dessa banda é de aproximadamente 15 nm e a seção de choque de absorção é de $5,94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, um valor comparável àqueles obtidos para matrizes cristalinas [17].

Figura 4.3: Espectro de absorção do vidro GaLaS:Nd³⁺ (0,2 mol% Nd₂S₃) obtido em T=300 K. Na Figura estão indicados os estados excitados para os quais ocorrem transições a partir do nível fundamental $^4I_{9/2}$.

A partir do espectro de absorção, calculou-se as forças de oscilador experimentais para cada transição utilizando a eq. 2.17 e, igualando esses resultados a forças de oscilador teóricas (eq. 2.12) os parâmetros de intensidade Ω_λ foram obtidos através da teoria de Judd-Ofelt [23,24], descrita no Capítulo 2. A Tabela 4.1 apresenta os valores das forças de oscilador.

Tabela 4.1: Forças de Oscilador e frequências de transição para o vidro GaLaS:Nd³⁺ (1,0 mol% Nd₂S₃)

<i>Transição</i>	<i>Frequência *10¹⁴(s⁻¹)</i>	<i>Forças de oscilador experimentais*(10⁻⁶s⁻¹)</i>	<i>Forças de oscilador calculadas*(10⁻⁶ s⁻¹)</i>
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{3/2}	3,37	6,45	6,6
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	3,68	16,5	16,3
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	3,96	14,2	14,2
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{9/2}	4,34	11,2	12,0
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	5,03	68,4	68,4

Os valores obtidos de $\Omega_2 = 9,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4 = 7,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 4,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, foram utilizados para calcular as propriedades radiativas do sistema, isto é, as probabilidades de transição $A_{JJ'}$, o tempo de vida radiativo τ_{rad} , e as razões de ramificação $\beta_{JJ'}$, utilizando as equações 2.13, 2.19 e 2.21. As razões de ramificação também foram calculadas pelas áreas do espectro de emissão de uma amostra dopada com 0,5 mol% Nd₂S₃ como será discutido. A eficiência quântica η do nível ⁴F_{3/2} foi calculada através da equação (2.20), utilizando-se os valores do tempo de vida radiativo obtido através da teoria (64 μ s), e medido para a amostra com menor concentração de Nd³⁺ (75 μ s). Uma eficiência de 100% foi obtida e está de acordo com os resultados na literatura [22]. Os resultados estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Propriedades radiativas e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o GaLaS:Nd³⁺.

<i>Transição J → J'</i>	<i>λ (μm)</i>	<i>A_{JJ'} (s⁻¹)</i>	<i>β_{JJ'}^{JO} (%)</i>	<i>β_{JJ'}^{exp} (%)</i>	<i>n = 2.4</i>
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1,85	58,3	0,5	—	<i>τ_{rad} = 64 μs</i>
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1,36	1179	7,5	8,5	
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1,08	6994	44	61,7	
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	0,90	7477	48	29,8	<i>η = 100%</i>
$\Omega_2 = (9,2 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_4 = (7,3 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_6 = (4,9 \pm 0,1) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ rms _{error} = 2,0%					

4.3.1.2. Luminescência, Excitação, e Tempos de Vida de Estado Excitado

A Figura 4.4 apresenta o espectro de luminescência do GaLaS:Nd³⁺ (0,2 mol%) obtido com excitação em 815 nm (níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$). Estes níveis foram escolhidos para excitação, pois esta é uma região em que lasers de diodo de alta potência e baixo custo estão disponíveis. Assim como no espectro de absorção, as bandas do espectro na Fig. 4.4 que correspondem a transições do $^4F_{3/2}$ para os níveis abaixo do mesmo (indicadas no detalhe), apresentam-se alargadas devido à alta covalência da matriz. Essas bandas são também mais largas que para vidros fluoretos. Na Tabela 4.2 nota-se que as razões de ramificação calculadas pela teoria de Judd-Ofelt e a partir do espectro de emissão, são diferentes. Esta diferença pode ser atribuída a uma diminuição na probabilidade da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, ocasionada pelo eficiente processo de reabsorção do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) após emissão. A teoria de Judd-Ofelt [23,24] não leva em conta processos como esses, daí a razão de se obter um valor mais alto para $\beta(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2})$. A probabilidade da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é muito pequena, portanto esta emissão não pôde ser detectada na escala utilizada para medir o espectro de luminescência.

Figura 4.4: Espectro de emissão do vidro GaLaS:Nd³⁺ (0,2 mol% Nd₂S₃) obtido a T = 300K com $\lambda_{\text{exc}} = 815$ nm. O detalhe mostra o diagrama de níveis de energia parcial do Nd³⁺, indicando as transições a partir do $^4F_{3/2}$.

Quanto a posição em energia dos picos das bandas de emissão, nota-se que os mesmos se encontram deslocados para a região de maior comprimento de onda no GaLaS do que em

vidros silicatos e fluoretos, por exemplo. O deslocamento é devido ao efeito Nephelauxético que resulta da alta covalência das ligações nesses vidros [9]. Quanto mais covalentes as ligações, menor é a interação elétron-elétron e maior é o comprimento de onda da transição.

Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de decaimento da luminescência do nível $^4F_{3/2}$. Como se pode observar, à medida em que a concentração de Nd^{3+} , aumenta de 0,05 a 2,0 mol% Nd_2S_3 os decaimentos ficam cada vez mais rápidos e os valores do tempo de vida ficam mais curtos. A explicação para isso é que, com a maior proximidade dos íons, maior é a interação entre eles e os processos de relaxação cruzada ($^4F_{3/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4I_{15/2}$), e migração de energia ($^4F_{3/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4F_{3/2}$), são ativados. A relaxação cruzada constitui um meio de perda para o nível $^4F_{3/2}$, pois desocupa o mesmo por meio de decaimento não radiativo, e na migração, a energia de excitação é espalhada pela amostra até que se perca em algum defeito.

Figura 4.5: Curvas de decaimento do nível $^4F_{3/2}$ (escala semilogarítmica) e tempo de vida em função da concentração de Nd_2S_3

Uma das características espectroscópicas típicas de íons terras raras em vidros é o alargamento não homogêneo resultante da distribuição de campos cristalinos correspondentes a uma variedade de sítios de íons terras raras na estrutura amorfa [25,26]. O alargamento não homogêneo pode influenciar substancialmente os processos laser que ocorrem no meio, assim, para entender estes processos é importante investigar a interação entre a luz monocromática e uma variedade de centros ativos espectralmente não homogêneos. Ferramentas eficientes na

investigação dos diferentes sítios incluem a espectroscopia de emissão com excitação seletiva e a espectroscopia resolvida no tempo.

A Figura 4.6 apresenta espectros de luminescência do GaLaS:Nd³⁺ (0,2 mol% Nd₂S₃), correspondentes a emissão $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, obtidos variando-se o comprimento de onda do laser de Ti:Safira em torno de 815 nm em T = 5K.

Figura 4.6: Espectros de emissão do vidro GaLaS:Nd³⁺ (0,2 mol% Nd₂S₃), obtidos à T = 5K e com excitações respectivas nos comprimentos de onda indicados.

Como se pode observar, o espectro obtido com excitação em menor comprimento de onda (808 nm), e conseqüentemente mais alta energia, apresenta-se como uma banda larga que é na verdade uma somatória da contribuição espectral de íons Nd³⁺ em diferentes sítios. Estes diversos sítios são excitados através da migração de energia entre os íons, e a probabilidade desse processo ocorrer será discutida mais adiante, através do cálculo do microparâmetro de transferência de energia C_{dd} , como discutido no Capítulo 2. À medida em que o comprimento de onda de excitação é aumentado ao longo das componentes *Stark* de menor energia dos níveis $^4F_{5/2}$ e $^2H_{9/2}$, a forma da banda de emissão muda e há um estreitamento e um deslocamento da mesma, para regiões de maior comprimento de onda. Neste caso, pode-se inferir que diferentes sítios estão sendo excitados individualmente.

O espectro de excitação da amostra de GaLaS:Nd^{3+} (0,05 mol% Nd_2S_3) é apresentado na Figura 4.7. Observa-se que para comprimentos de onda de até aproximadamente 570 nm, esse espectro reproduz muito bem o espectro de absorção. No entanto, para maiores energias correspondentes à absorção da matriz vítrea, ou seja, adentrando a região do *WAT* em aproximadamente 550 nm, também há um aumento da intensidade de luminescência do íon em torno de 1,08 μm . Isto é uma forte evidência de que há transferência de energia da matriz vítrea para o íon, pois nesta região, o coeficiente de absorção do íon é praticamente zero e, portanto, só a matriz absorve. A intensidade do sinal luminescente decai a medida em que a excitação é feita em comprimentos de onda menores que 500 nm, pois o feixe de excitação tende a ser cada vez mais absorvido na superfície, sem penetrar muito no volume da amostra.

Figura 4.7: Espectro de excitação obtido em $T = 5\text{K}$ para a amostra de GaLaS:Nd^{3+} (0,05%), obtido monitorando-se a emissão em 1,08 μm .

4.3.1.3. Investigação de defeitos na matriz de *GaLaS*

A Figura 4.8 apresenta os espectros de emissão obtidos com excitação em 514,5 nm de uma amostra de vidro *GaLaS* não dopado, obtido nas temperaturas de 5K e 300K.

Os espectros apresentam uma característica bastante interessante, que é a presença de uma banda larga centrada em torno de 1,10 μm , ou seja, aproximadamente metade da energia

de excitação. Em 300 K nota-se um decréscimo na intensidade desta banda de aproximadamente 40 vezes já que processos não radiativos são mais favorecidos.

Figura 4.8: Espectro de emissão do vidro GaLaS não dopado obtidos em $T = 300\text{K}$ e 5K ($\lambda_{\text{exc}} = 514,5\text{ nm}$).

Este tipo de banda, no meio do *gap* de energia do vidro, também foi observado para outras composições de vidros calcogenetos não dopados [12,13]. Verificou-se que estes resultados podem ser interpretados em termos do modelo “MDS” proposto pelos autores Mott, Davids e Street [14], esquematizado no diagrama da Figura 4.9.

Figura 4.9: Diagrama esquemático do modelo MDS aplicado ao caso de semicondutores de banda larga para explicar a banda de emissão larga no meio do *gap* [14].

No modelo MDS assume-se que quando um elétron é excitado por um fóton $h\nu$, na região do WAT, da banda de valência para a banda de condução deixando em seu lugar um

buraco, um estado de defeito negativamente carregado e muito próximo da banda de valência captura o buraco de forma não radiativa. Este processo muda o estado de carga do centro neutro então formado, e este relaxa para o meio do *gap* de energia através de interações elétron-fônon. A recombinação do elétron excitado com o buraco no centro neutro é mais provável e pode ocorrer de duas maneiras: (1) radiativamente, gerando um fóton com energia $h\nu'$ correspondente ao meio do *gap*, ou (2) não radiativamente, gerando calor para a matriz sem luminescência. Após a recombinação elétron-buraco, o nível de defeito relaxa novamente para sua posição original em mais baixa energia.

Para verificar a possibilidade de criação e aniquilação de defeitos na matriz vítrea e a influência dos mesmos na emissão do íon, mediu-se os espectros de luminescência da amostra não dopada submetida a diferentes intervalos de tempo de exposição aos raios X. Na Figura 4.10 nota-se, como era de se esperar, que a intensidade da banda de emissão no meio do *gap* aumenta com o aumento do tempo de exposição aos raios X e estes resultados confirmam a existência dos defeitos, porém observa-se na Fig. 4.10 que ocorre saturação dos defeitos em torno de 40 min de exposição.

Figura 4.10: Espectros de emissão de uma amostra não dopada de GaLaS submetida à exposição aos raios X por diferentes intervalos de tempo e dependência da intensidade máxima em função do tempo de exposição.

Os defeitos são facilmente removidos por tratamentos térmicos que favorecem a recombinação elétron-buraco [14]. Em amostras dopadas, verificou-se que a medida em que os defeitos aumentam, há um aumento, na mesma proporção, da transferência para os íons, não tendo sido observado favorecimento da emissão da matriz.

4.3.1.4. Estudo das interações íon-matriz – Cálculo da Eficiência Quântica

Como citado anteriormente, decaimentos não radiativos podem comprometer de forma muito significativa a ação laser de um material. Isto se dá, pois parte da energia de excitação, que deveria ser convertida em transições radiativas, é perdida para a matriz na forma de fônons, gerando calor, e dessa maneira diminuindo a eficiência quântica do sistema. Este efeito é mais crítico em matrizes com alta energia de fônons, para as quais a probabilidade de decaimento multifônons é maior. O quadro então é de uma interação íon-matriz, e para conhecer os efeitos desta interação na eficiência quântica do GaLaS:Nd³⁺ medidas de Lente Térmica (LT) [27] foram associadas às medidas espectroscópicas convencionais.

Os espectros de luminescência de uma amostra de GaLaS:Nd³⁺ (0,05 mol% Nd₂S₃), obtidos em 300 e 5K, com excitação em 514,5 nm são apresentados na Figura 4.11, junto a um diagrama de níveis de energia esquemático para a matriz vítrea e para o íon Nd³⁺.

Os espectros em (a) apresentam as transições do nível ⁴F_{3/2} para os níveis ⁴I_J (J = 9/2; 11/2 e 13/2). A transição ⁴F_{3/2} → ⁴I_{15/2} não é observada nas escalas de intensidade em que foram medidos os espectros, devido a baixa probabilidade de transição da mesma. Uma vez que a excitação é feita em 514,5 nm, é interessante notar também, no espectro obtido em 5K, a presença da banda larga de luminescência do vidro observada na Figura 4.8. Vale ressaltar que a área dessa banda larga corresponde a aproximadamente 50% da área integrada total do espectro. Estas características podem ser explicadas a partir do diagrama de níveis em (b). Excitando-se a amostra em 514,5 nm (região do *WAT* do vidro) parte da energia incidente é

convertida em luminescência do vidro (decaimento radiativo para o nível no meio do *gap*), e parte da energia também pode ser transferida, não radiativamente, para o íon Nd^{3+} dando origem à luminescência do nível $^4\text{F}_{3/2}$. Nesse caso a transferência deve ocorrer diretamente para níveis do Nd^{3+} superpostos a banda de valência da matriz vítrea. Não se descarta também a possibilidade de transferência via processo de relaxação cruzada (RC), mas como se trata de uma amostra de baixa concentração, a RC é bem menos provável. Por ambas maneiras há geração de calor na amostra e esse processo é ainda mais eficiente em temperatura ambiente quando a banda de emissão radiativa da matriz nem é observada, como se pode notar.

Figura 4.11: (a) Espectros de emissão da amostra GaLaS:Nd^{3+} (0,05 mol%) obtidos em 300 e 5K com excitação em 514,5 nm. (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia da matriz vítrea e do íon Nd^{3+} .

Existem diversos arranjos experimentais para se realizar medidas de LT. O arranjo utilizado nesse trabalho consiste basicamente de um feixe de excitação que ao incidir sobre a amostra causa um aquecimento local e a conseqüente mudança no índice de refração da mesma naquele ponto [27]. Um feixe de laser de prova (nesse caso HeNe em 632,8 nm) é incidido através desse mesmo ponto da amostra e a variação do índice de refração causa um desvio no seu caminho óptico ds/dT . O desvio é medido por um fotodiodo a uma certa distância e traduz uma convergência ou divergência do feixe de bombeio. Daí o nome da técnica, já que a amostra se comporta como uma lente em função dos efeitos térmicos. Como

se pode observar na equação 4.1 [28,29], a amplitude do sinal de LT, proporcional ao parâmetro θ , depende da potência de excitação P_e , do coeficiente de absorção óptico A_e , da espessura efetiva L_{eff} e da condutividade térmica K da amostra, do comprimento de onda do feixe de prova λ_p , e do ds/dT .

$$\frac{\theta}{P_e} = (A_e L_{ef}) \varphi \left[\frac{1}{k \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p \right] \quad (4.1)$$

φ por sua vez é a fração de energia absorvida convertida em calor e dada por,

$$\varphi = 1 - \eta \left(\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right), \quad (4.2)$$

em que η é a eficiência quântica, λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda de emissão médio. Normalizando θ por P_e na equação 4.1 e já que o termo entre colchetes é constante, o sinal da lente térmica deve ser proporcional ao coeficiente de absorção (desde que φ seja constante). Como o modelo MDS e a transferência de energia matriz $\rightarrow$ íon sugerem geração de calor na amostra para excitações na região do *WAT*, as medidas de LT foram realizadas variando-se os comprimentos de onda de excitação na faixa de 950 a 450 nm para investigar o comportamento de φ , e conseqüentemente de η . Desta maneira os “espectros térmicos” da amostra foram obtidos e são apresentados na Fig. 4.12.

Como se pode observar na Figura 4.12 (b), o comportamento da curva de LT (círculos preenchidos), segue muito bem o comportamento da curva dos valores do coeficiente de absorção óptica na região de 950 a 700 nm. Contudo, abaixo de 600 nm (onde se inicia o *WAT*), começa haver uma discrepância entre as curvas como mostrado na Figura 4.12 (a).

Essa discrepância é ainda maior em torno de 510 nm e o aumento dos valores de θ/P indica que o valor de φ está aumentando, ou seja, a eficiência quântica η está diminuindo, de acordo com a equação 4.2.

Figura 4.12: Forma de linha da lente térmica (círculos preenchidos) da amostra de GaLaS:Nd³⁺ (0,2 mol% Nd₂S₃). A curva preenchida representa o produto $A_e L_{ef}$ que é proporcional ao espectro de absorção.

Para analisar estes dados é oportuno definir o parâmetro normalizado $\Theta = \theta/P A_e L_{ef}$, o qual, de acordo com a expressão 4.1, pode ser escrito como $\Theta = C[1 - \eta(\lambda_{exc} < \lambda_{em}^{-1})]$, em que $C = (\lambda_p K)^{-1} (ds/sT)$. Já que ds/dT é o valor da mudança do caminho óptico com a temperatura no comprimento de onda do laser de prova, o qual permanece constante em 632,8 nm, C é um fator constante. Recentemente foi observada uma dependência linear de Θ com λ_{exc} em vidros fluoretos dopados com Nd³⁺ [30], que permitiu a determinação de η e ds/dT . A Figura 4.13 apresenta o espectro de $\Theta(\lambda_{exc})$ obtido com os dados da Figura 4.12.

Figura 4.13: Eficiência Quântica calculada para diferentes comprimentos de onda de excitação da amostra GaLaS:Nd³⁺(0,2%) em T = 300K.

Como $\theta/P(\lambda_{exc})$ basicamente segue o espectro de absorção no espectro da Fig. 4.12 (b), $\theta(\lambda_{exc})$ é mais preciso no centro das linhas em que θ e os coeficientes de absorção são maiores. Assim, na Figura 4.13 os valores de pico de $\theta(\lambda_{exc})$ entre 900 e 596 nm, foram graficados, e apresentam um decréscimo linear [31], portanto nesta região espectral a eficiência quântica é constante. Este resultado pode ser interpretado lembrando-se que todos os níveis com energia entre os níveis $^4G_{7/2}$ (em 596 nm) e $^4F_{3/2}$ (em 900 nm) decaem não radiativamente, em cascata, ao nível metaestável $^4F_{3/2}$. Portanto o espectro de luminescência da Figura 4.11 é sempre o mesmo, independentemente do comprimento de onda de excitação (entre 900 e 596 nm) [22]. Também se assumiu que a absorção da matriz nesse intervalo espectral é negligenciável quando comparada àquela do Nd³⁺. Assim, utilizando a expressão 4.1, o ajuste linear da Figura 4.13, e $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 1,01 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (calculado a partir dos espectros de luminescência por $\langle \lambda_{em} \rangle = \sum_i \beta_i \lambda_i$), os valores de $C = (202 \pm 13) \text{ W}^{-1}$ e de $\eta = (0,94 \pm 0,06)$ foram obtidos. Este valor de $\eta \sim 1$ era de se esperar para a excitação direta dos níveis $4f$ considerando-se a baixa energia de fônons da matriz (450 cm^{-1}), e também está em acordo com o resultado obtido pelos cálculos de Judd-Ofelt [23,24] apresentado na Tab. 4.1.

Outros resultados interessantes são obtidos lembrando-se que C é um fator constante, de forma que o valor obtido para o ajuste linear na Figura 4.13 faz o papel de uma “amostra referência” tornado possível a determinação de η para $\lambda < 596$ nm. O aumento abrupto de θ/P para essa região espectral, resulta em um decréscimo de η para um valor mínimo de 0,2 em 572 nm (círculos abertos na Figura 4.13). Nestes cálculos utilizou-se novamente $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = 1,01 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ e se desprezou a absorção da matriz. No entanto, para o caso de excitação com laser de Ar^+ , na borda de *Urbach*, a excitação direta do Nd^{3+} passa a ser desprezível. Estimou-se que a absorção dos íons é duas ordens de grandeza menor do que a absorção da matriz. Neste caso o espectro de luminescência apresenta em adição às linhas a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$, mais três linhas na região do visível, como pode ser observado na Figura 4.13. Para todas as linhas de emissão do laser de Ar^+ (501, 514,5 e 528 nm) o mesmo espectro, com $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \sim 1,55 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ e $\eta = (0,37 \pm 0,06)$, foi obtido.

Figura 4.14: Espectros de emissão do GaLaS:Nd^{3+} (0,2%) obtidos em $T = 300\text{K}$ com $\lambda_{exc} = 514,5$ e 815 nm.

Para interpretar os resultados da lente térmica, considere-se que a eficiência quântica total pode ser dividida em duas contribuições $\eta = \eta_M + \eta_{Nd}$, sendo η_M a eficiência quântica da matriz, correspondente a probabilidade de decaimento radiativo através da mesma, e η_{Nd} a eficiência do íon. Para excitações nas bandas de absorção do Nd^{3+} entre 596 e 900 nm, $\eta_{Nd} =$

1 e $\eta_M = 0$, como observado para a maioria dos vidros dopados com Nd^{3+} . No entanto, para comprimentos de onda entre 570 e 596 nm (região correspondente a uma banda de absorção do íon superposta a matriz), o decréscimo na eficiência do íon ($\eta_{Nd} = 0,2$), pode ser atribuído à transferência de energia reversa do Nd^{3+} para a matriz [32,33]. No caso da excitação direta da borda de Urbach da matriz vítrea ($\lambda_{exc} < 596$ nm), a absorção do íon é desprezível, portanto o valor de $\eta_{Nd} \sim 0,37$ corresponde à probabilidade de transferência de energia da matriz para o íon. Estes resultados estão de acordo com o espectro de excitação na Figura 4.7, o qual é quase idêntico ao espectro de absorção na região de 900 a 596 nm. No entanto, diferentemente do espectro de absorção, em 570 nm há um mínimo na intensidade (e em η) que corrobora a hipótese da transferência reversa íon $\rightarrow$ matriz. Este processo pode constituir perdas para lasers e amplificadores operando próximos da borda de absorção da matriz.

Considerando as aplicações do GaLaS:Nd^{3+} na região do infravermelho, para as quais o bombeio é feito por lasers de diodo em 815 nm, a interação íon-matriz na região do WAT e da borda de Urbach não são críticas. No entanto, alguns vidros apresentam menor energia de gap e portanto esses efeitos podem comprometer as emissões inclusive no infravermelho. Daí vêm também a importância e a razão de ter realizado este estudo, que resultou em um método interessante e eficiente para se analisar as consequências da geração de calor na rede.

4.3.1.5. Transferência de Energia entre íons Nd^{3+}

A Figura 4.15 apresenta o diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} e a transição laser em 1,08 μm . Como visto anteriormente, mediante bombeio em ~ 815 nm, os níveis $^2\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{F}_{5/2}$ são excitados e devido a seus valores curtos para o tempo de vida e a pequena diferença de energia entre esses níveis e o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$, um elétron relaxa rapidamente para o $^4\text{F}_{3/2}$. A partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$, processos de transferência de energia não radiativos como as relaxações cruzadas RC1 ($^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{15/2}$) e RC2 ($^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$

$^4I_{13/2}, ^4I_{15/2}$), e a migração de energia (ME) $^4F_{3/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4F_{3/2}$, podem ocorrer. As RCs podem ser prejudiciais à emissão em 1,08 μm , uma vez que constituem um canal de desocupação do nível $^4F_{3/2}$. Observa-se que a ME é freqüentemente favorável para a emissão, uma vez que espalha a energia de excitação através da amostra.

Para avaliar as probabilidades de TE, os valores dos microparâmetros C_{da} (para as RCs) e C_{dd} (para a ME), obtidos pelas expressões de dipolo-dipolo do modelo de Dexter [15], e de Kushida [18], discutidos no Capítulo 2, foram calculados e são apresentados na Tabela 4.3. O cálculo de C_{da} foi realizado utilizando-se o espectro de emissão do doador, que foi medido na região de 1,6 a 2,0 μm . Porém, como esta emissão é pouco intensa, a incerteza nos cálculos deste parâmetro é maior do que aquela no cálculo de C_{dd} . Ainda assim, os valores podem ser comparados. Deve-se notar também que nos cálculos utilizando o modelo de Kushida, os parâmetros de intensidade Ω_λ utilizados, são aqueles obtidos a partir de dados experimentais e que, portanto, contém a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico em adição a dipolo elétrico forçado. Assim, se a contribuição do AD for relevante no sistema GaLaS:Nd³⁺, haverá incerteza na determinação dos parâmetros C_{dd} e C_{da} .

Figura 4.15: Diagrama parcial de níveis de energia do Nd³⁺. A transição em 1,08 μm é indicada, bem como os processos de relaxações cruzadas (RC1 e RC2) e migração de energia (ME) através do nível $^4F_{3/2}$.

Observa-se que os valores dos microparâmetros calculados por ambos os métodos estão em boa concordância, indicando a equivalência dos dois modelos e indicando também que o mecanismo de AD pode não ser muito significativo no GaLaS:Nd³⁺. O valor do parâmetro C_{dd} maior do que os C_{das} indica que, para uma mesma concentração de Nd³⁺, a migração de energia através do nível $^4F_{3/2}$ é mais eficiente do que as relaxações cruzadas, o que justifica a alta eficiência quântica do nível $^4F_{3/2}$. Uma alta probabilidade de migração de energia também corrobora a excitação de diferentes sítios indicados pelos espectros na Figura 4.6. O valor de C_{dd} é maior para o vidro GaLaS:Nd³⁺ do que para os vidros fluoretos devido ao fato de suas seções de choque de absorção e de emissão serem mais altas do que nos fluoretos. Os valores de C_{da} para RC2 são maiores do que aqueles para RC1 indicando a maior probabilidade de ocorrência do primeiro processo. A razão para o baixo valor de C_{da} correspondente a RC1 está na superposição espectral muito pequena discutida no Capítulo 2.

Tabela 4.3: Parâmetros microscópicos de transferência de energia (TE) obtidos para interações por mecanismo de dipolo-dipolo pelos modelos de Dexter [15] e de Kushida [18].

Modelo de TE	C_{da} (RC1) (cm ⁶ s ⁻¹)	C_{da} (RC2) (cm ⁶ s ⁻¹)	C_{dd} (cm ⁶ s ⁻¹)
Dexter	$7,04 \times 10^{-42}$	$2,47 \times 10^{-41}$	142×10^{-40}
Kushida	$5,06 \times 10^{-42}$	$1,26 \times 10^{-41}$	121×10^{-40}

4.3.1.6. Resumo e Conclusões Parciais

As características espectroscópicas das amostras de GaLaS:Nd³⁺ e os parâmetros de intensidade $\Omega_2 = 9,2 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 7,3 \times 10^{-20}$ cm² e $\Omega_6 = 4,9 \times 10^{-20}$ cm² são praticamente idênticos aos reportados na literatura. Estes parâmetros foram utilizados para calcular as probabilidades de transição radiativa a partir do nível $^4F_{3/2}$ e dos valores do tempo de vida calculado (64 μs) e medido (75 μs). A eficiência quântica obtida foi de 100% foi obtida. Os parâmetros de transferência de energia $C_{da} = 7,04 \times 10^{-42}$ cm⁶s⁻¹ (para a RC1 $^4F_{3/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow$

${}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$), $C_{da} = 2,47 \times 10^{-41} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ (para a RC2 ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$) e $C_{dd} = 142 \times 10^{-40} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ (para a ME ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4F_{3/2}$), foram obtidos através da teoria de Dexter [15] e também estão em bom acordo com aqueles calculados pelo modelo de Kushida [18]. Os menores valores dos microparâmetros C_{da} , quando comparados com aqueles de C_{dd} , não caracterizam os processos de RC como meios de perda significativos para a emissão em 1,08 μm , de acordo com $\eta = 1$. Em contraste, a alta probabilidade de migração (alto valor de C_{dd}), favorece a emissão já que espalha a energia de excitação pela amostra, e também justifica a existência de vários “sítios” para íons Nd^{3+} .

As interações entre o íon Nd^{3+} e a matriz GaLaS foram estudadas e verificou-se que em temperatura ambiente, a excitação do íon na região em que há superposição espectral de seus níveis com a banda de absorção da matriz, resulta no valor reduzido de $\eta = 0,2$ devido à transferência de energia íon $\rightarrow$ matriz. Quando a excitação é feita fora da ressonância com o íon, na banda da matriz, uma eficiência de transferência matriz $\rightarrow$ íon de 0,37 é observada. Parte da energia de excitação absorvida pela matriz, em ambos os casos, é convertida em calor via decaimento não radiativo, e parte pode resultar em uma banda larga de emissão no meio do *gap* de energia, atribuída a uma recombinação elétron-buraco.

4.3.2. Vidro GaLaS dopado com Tm^{3+}

Novamente, sugere-se que o diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} apresentado na Figura 3.27 seja considerado para melhor compreensão das transições eletrônicas indicadas nos espectros que serão discutidos nessa seção.

4.3.2.1. Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt

O espectro de absorção de estado fundamental da amostra de GaLaS:Tm³⁺ (2,0 mol%) é apresentado na Fig. 4.16. Este espectro é idêntico ao divulgado na literatura para o GaLaS:Tm³⁺ [17]. A borda de absorção da matriz no UV inicia-se em torno de 600 nm.

Figura 4.16: Espectro de absorção de estado fundamental (³H₆) do GaLaS:Tm³⁺ (2,0%) obtido em T = 300 K.

No GaLaS as forças de osciladores que envolvem os íons terras raras como o Tm³⁺ são altas devido a alta covalência das ligações, que faz com que haja maior interação orbital entre os íons, resultando em um material com alto índice de refração, como discutido anteriormente. A partir dos espectros de absorção as forças de oscilador experimentais foram obtidas, e utilizando-se a teoria de Judd-Ofelt [23,24] os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 foram calculados. Nesses cálculos, os níveis ³F₂ e ³F₃, muito próximos em energia, foram tratados como apenas um, e para a transição ³H₆ → ³H₅ a contribuição da interação por dipolo magnético foi levada em conta. Os parâmetros Ω_λ foram empregados para o cálculo das probabilidades de transição $A_{JJ'}$, razões de ramificação $\beta_{JJ'}$ e tempo de vida radiativo τ_{rad} dos níveis ³H₄ e ³F₄ cujos valores também estão em excelente acordo com a literatura [17] e são apresentados na Tabela 4.4.

Devido às altas seções de choque de emissão, os valores de Ω_λ também são mais altos do que em outras matrizes vítreas, sendo que a alta covalência e baixa energia de fônons do GaLaS geram probabilidades de transições 10 vezes maiores que aquelas de vidros fluoretos [8]. Em função da baixa energia de fônons e ao grande intervalo de energia entre os níveis 3H_4 e 3H_5 (4360 cm^{-1}), a eficiência quântica $\eta = \tau_{exp}/\tau_0$ do nível 3H_4 (τ_{exp} sendo o tempo medido para a amostra menos dopada) é de 98% como apresentado na Tabela.

Tabela 4.4: Parâmetros de intensidade Ω_λ e propriedades radiativas do Tm^{3+} na matriz GaLaS.

<i>Transição ($J \rightarrow J'$)</i>	<i>Posição do pico (μm)</i>	<i>$A_{JJ'}$ (s^{-1})</i>	<i>$\beta_{JJ'}$ (J.O.)</i>	<i>$\beta_{JJ'}$ (exp.)</i>	<i>τ_0 (μs)</i>
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	0,81	5614	0,902	0,692	$\eta = 98\%$
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1,45	518	0,083	0,308	
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	2,3	92,4	0,015	-	
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1,8	1041	1	1	960
$\Omega_2 = 5,8 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ $\Omega_4 = 1,6 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ $\Omega_6 = 1,3 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ $rms_{erro} = 5,0\%$					

4.3.2.2. Luminescência e Tempos de Vida de Estado Excitado

A Figura 4.17 apresenta os espectros de emissão das amostras dopadas com 0,1 e 6,0% em peso de Tm_2S_3 , e as curvas de intensidades dessas bandas em função da concentração de Tm^{3+} são apresentadas no detalhe. As transições estão indicadas no diagrama parcial de níveis de energia. Dos espectros nota-se que há uma inversão em intensidade das linhas em 800 nm e 1,8 μm à medida que a concentração é aumentada de 0,1 para 6,0%. Isto é atribuído a um aumento na probabilidade de relaxação cruzada (RC) com a concentração, que causa um aumento na população do nível 3F_4 , enquanto diminui aquela do 3H_4 como indicado no diagrama de níveis. A evolução do efeito de RC torna-se bastante clara examinando-se as curvas no detalhe. A intensidade da banda em 800 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) decresce drasticamente

para concentrações de Tm^{3+} maiores que 1,0% ($1,8 \times 10^{20}$ íons/cm³), e esse comportamento é acompanhado por um aumento progressivo na intensidade da linha em 1,8 μm . Das curvas de intensidade fica evidente que a amostra de maior eficiência no conjunto estudado, é aquela com 4,0% ($5,3 \times 10^{20}$ íons/cm³). Para a amostra com 6,0% ($7,2 \times 10^{20}$ íons/cm³), há um decréscimo na intensidade da luminescência devido a ativação de processos que induzem sua supressão, como a migração de energia (ME1) ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{H}_6$ seguida de transferência para um defeito ou impureza, e/ou a relaxação cruzada invertida (RCI) ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6$.

Estes resultados contrastam com aqueles discutidos no Capítulo 3 para a fibra de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4:\text{Tm}^{3+}$. Naquele caso, mesmo para a amostra com mais baixa concentração de Tm^{3+} (0,5 atm%), em que a relaxação cruzada não deve estar ativada, a intensidade da emissão em 1,8 μm é maior que a intensidade em 800 nm, diferente do que se observa para o $\text{GaLaS}:\text{Tm}^{3+}$. A explicação para esta diferença está na mais alta energia de fônons da matriz de $\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ (890 cm^{-1}), que favorece o decaimento multifônons para o nível ${}^3\text{F}_4$ de forma mais pronunciada do que no GaLaS ($E_{\text{fônons}} = 425 \text{ cm}^{-1}$).

Figura 4.17: Espectros de emissão das amostras GaLaS dopadas com 0,1 e 6,0% (peso) Tm_2S_3 , ($\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$) em $T = 300 \text{ K}$. No detalhe da Fig. estão as curvas de intensidade das linhas de emissão em 800 e 1,8 μm em função da concentração de Tm^{3+} . A direita encontra-se o diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} .

A emissão em 1,45 μm nos espectros da Figura 4.17 (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) segue o mesmo comportamento daquela em 800 nm com o aumento da concentração de íons. Embora mesmo para uma baixa concentração de dopantes essa emissão apresente intensidade reduzida quando comparada a de 800 nm, essa é de grande interesse tecnológico para estender a janela de transmissão em telecomunicações em 1,55 μm . Assim matrizes dopadas com Tm^{3+} e co-dopadas com Er^{3+} como o GaLaS, são estudadas para a construção de amplificadores ópticos. Um meio de perda que pode ser muito crítico para a transição em 1,45 μm são as absorções de estado excitado a partir do nível metaestável $^3\text{H}_4$. Uma análise do ganho em 1,45 μm foi realizada através de medidas de absorção de estado excitado e será discutida mais adiante. As probabilidades de ocorrência dos processos de relaxação cruzada (RC e RCI) e de migração de energia entre os níveis $^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4$ (ME1 e ME2), também foram calculadas através dos modelos de transferência de energia de Dexter [15] e de Kushida [18] e serão discutidas.

O aumento da RC com aumento da concentração de Tm^{3+} também é evidenciado pelo comportamento das curvas de decaimento do nível $^3\text{H}_4$ na Fig. 4.18(a). Exceto para a amostra dopada com 0,1%, em que a probabilidade de interação iônica é menor, as curvas da emissão em torno de 800 nm (nível $^3\text{H}_4$) não são exponenciais simples devido à ocorrência de RC. Este comportamento é acentuado à medida que a concentração de íons aumenta.

Figura 4.18: Curvas de decaimento dos sinais de luminescência em 800 e 1,8 μm (transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$) obtidas em $T = 300\text{K}$, com excitação em 650 e 800 nm, respectivamente.

Para a emissão em 1,8 μm (nível 3F_4), as curvas na Fig. 4.18(b) são exponenciais, mas os valores do tempo de vida também decaem com o aumento de concentração devido a migração de energia através do nível 3F_4 seguida de transferência para defeitos da matriz. Como a ME também varia com uma exponencial simples no tempo, as curvas em (b) não apresentam a deformação observada para o caso das curvas em (a) (nível 3H_4) em que há RC.

Os valores do tempo de vida médio, tomados das curvas em (a) e (b) na Figura 4.18, como aqueles em que luminescência decai de um fator $1/e$, estão dispostos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores experimentais do tempo de vida médio dos níveis 3H_4 e 3F_4 do Tm^{3+} em GaLaS

Tm_2S_3 (% <i>peso</i>)	$^3H_4 \tau_{exp} (\mu\text{s})$	$^3F_4 \tau_{exp} (\mu\text{s})$
0,1	150	1040
1,0	124	950
2,0	60	910
4,0	21	460
6,0	9	300

Os espectros na Figura 4.19 foram obtidos para a amostra de GaLaS: Tm^{3+} (0,5% peso Tm_2S_3), com excitação seletiva entre 640 e 705 nm da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. Nota-se que, similarmente ao caso das amostras dopadas com Nd^{3+} , os espectros mudam ligeiramente de forma e apresentam um deslocamento para a região de mais baixa energia à medida que a excitação é feita com comprimentos de onda maiores. Este comportamento é explicado pela presença de sítios ligeiramente diferentes nos quais os íons Tm^{3+} encontram-se inseridos. Como discutido anteriormente para o caso do Nd^{3+} , os sítios apresentam pequenas diferenças nas forças de campo ligante, e conseqüentemente diferentes influências sobre os níveis de energia do Tm^{3+} . A excitação destes diferentes sítios é devida ao processo de migração de energia que espalha a energia de excitação, e suas probabilidades serão analisadas através de

cálculos dos parâmetros microscópicos C_{dd} correspondentes a ME1 e ME2 no diagrama da Fig. 4.17.

Figura 4.19: Espectros de emissão da amostra GaLaS:Tm³⁺ (0,5%) com excitação seletiva na região de 640 a 700 nm, obtidos em T = 5K.

4.3.2.3. Transferência de energia entre íons Tm³⁺

Como discutido anteriormente, as emissões laser em 1,8 e 1,45 μm são altamente dependentes da eficiência dos processos de transferência de energia entre íons Tm³⁺. Assim, para avaliar as probabilidades destes processos e a maneira como eles se correlacionam no GaLaS:Tm³⁺, um estudo sistemático foi realizado utilizando-se um sistema de equações de taxa para descrever a dinâmica dos níveis excitados $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$, e fundamental $^3\text{H}_6$, envolvidos nas transferências de energia, e nas emissões laser. O objetivo deste estudo era o de reproduzir as curvas de subida de população do nível $^3\text{F}_4$, bem como calcular o tempo de vida do nível $^3\text{H}_4$, pois a partir destes procedimentos, é possível analisar a validade dos valores calculados para os microparâmetros C_{dd} e C_{da} . Antes de prosseguir, é importante ressaltar que para o caso de sistemas dopados com Tm³⁺, é sabido que outros mecanismos de interação iônica além de dipolo-dipolo (dd) são importantes, portanto, estes não podem ser desprezados nos cálculos da transferência de energia. Esses mecanismos são do tipo dipolo-quadrupolo (dq) e quadrupolo-quadrupolo (qq) e serão avaliados individualmente [34].

Para simplificar o sistema de equações de taxa, tome-se o diagrama de níveis do Tm^{3+} na Fig. 4.20. Neste diagrama, atribui-se aos níveis $^3\text{H}_6$ (0), $^3\text{F}_4$ (1), e $^3\text{H}_4$ (2), as populações n_0 , n_1 e n_2 , respectivamente. Define-se também o parâmetro macroscópico de transferência de energia W_{TE} (dado em $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), que resume em si as probabilidades de relaxação cruzada RC e de migração de energia ME1 normalizadas pela concentração de íons dopantes nas amostras.

Figura 4.20: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} em GaLaS. Os processos de relaxação cruzada (RC) e migração de energia (ME) são indicados em adição aqueles correspondentes aos termos nas equações de taxa.

Utilizando o parâmetro W_{TE} para acoplar os níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{H}_6$ (2 e 0), no processo de relaxação cruzada (termo $W_{TE}n_2n_0$), as seguintes equações de taxa podem ser utilizadas para descrever a dinâmica dos níveis $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4$, respectivamente.

$$\frac{dn_0}{dt} = -Rn_0 - W_{TE}n_2n_0 + n_2W_{20} + n_1W_{10}, \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = 2W_{TE}n_2n_0 + n_2W_{21} - n_1W_{10}, \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = Rn_0 - W_{TE}n_2n_0 - n_2W_{20} - n_2W_{21}, \quad (4.5)$$

em que n_0 , n_1 e n_2 são as populações dos níveis $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_4$ como já mencionado; W_{ij} é a taxa de transição radiativa do nível i para j , e $R = \sigma I / h\nu$ é a taxa de bombeio (com σ sendo a

seção de choque de absorção para a energia de bombeio $h\nu$ e I a intensidade do bombeio), como indicado na Fig. 4.20. As taxas de transição radiativa e de bombeio podem ser obtidas experimentalmente, mas para resolver o sistema de equações de taxa, também é necessário conhecer o parâmetro W_{TE} . As expressões para calcular este parâmetro dependem do regime de migração de energia, e da ordem multipolar de interação (dd , dq e qq) [16]. No caso do GaLaS:Tm³⁺, bem como para vidros fluoroindogalatos dopados com Tm³⁺, o regime de migração que melhor se aplica é o “modelo de salto” [35]. A expressão para o parâmetro W_{TE} nesse modelo é descrita pela somatória $W_{TE}^{total} = W_{TE}^{dd} + W_{TE}^{dq} + W_{TE}^{qq}$ em que,

$$W_{TE}^{dd} = 13(C_{da}^{dd})^{1/2} (C_{dd}^{dd})^{1/2} n_d, \quad (4.6)$$

$$W_{TE}^{dq} = 21(C_{da}^{dq})^{3/8} (C_{dd}^{dq})^{5/8} n_d^{5/3}, \quad (4.7)$$

$$W_{TE}^{qq} = 42(C_{da}^{qq})^{3/10} (C_{dd}^{qq})^{7/10} n_d^{7/3}, \quad (4.8)$$

sendo n_d a concentração de íons doadores, ou neste caso, a concentração total de Tm³⁺, e C_{dd} e C_{da} são os microparâmetros de transferência de energia para as diferentes ordens de interação. Assim, para calcular os parâmetros W_{TE} , foi necessário obter primeiramente os parâmetros microscópicos. Para isso, utilizou-se as expressões propostas pelo modelo de Kushida [18], descrito no Capítulo 2, aplicando-se os valores dos parâmetros de intensidade Ω_λ , de Judd-Ofelt [23,24], listados na Tabela 4.4. Os valores dos microparâmetros estão na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros microscópicos de transferência de energia para diferentes mecanismos de interação.

Mecanismo de Interação	Micro-parâmetros de transferência Tm^{3+} - Tm^{3+}	
	C_{da} (relaxação cruzada)	C_{dd} (migração de energia)
dipolo-dipolo (cm^6s^{-1})	$1,3 \times 10^{-40}$	59×10^{-40}
dipolo-quadrupolo (cm^8s^{-1})	$1,9 \times 10^{-54}$	78×10^{-54}
quadrupolo-quadrupolo ($\text{cm}^{10}\text{s}^{-1}$)	$4,7 \times 10^{-68}$	189×10^{-68}

Similarmente ao caso de vidros fluoroindogalatos dopados com Tm^{3+} [16], observa-se que os valores de C_{dd} são maiores que C_{da} indicando alta probabilidade de migração de energia através do nível $^3\text{H}_4$, como já havia sido evidenciado pelos espectros de luminescência obtidos com excitação seletiva, apresentados na Figura 4.19. Além disso, os valores de C_{dd} no vidro GaLaS são muito mais altos que no fluoreto como era de se esperar devido ao fato que as seções de choque de absorção e emissão são mais altas. Os valores de C_{da} , contudo, são ligeiramente menores no GaLaS e isso é compreensível se lembrarmos que a RC é um processo não ressonante (dependente de fônons), e a diferença de energia entre a emissão $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e a absorção $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ é maior no GaLaS do que no vidro fluoreto, assim um maior número de fônons devem ser considerados para que a superposição espectral seja apreciável. Novamente, deve-se considerar também que os parâmetros Ω_λ utilizados nos cálculos de C_{dd} e C_{da} foram obtidos a partir de dados experimentais, portanto contém a contribuição do mecanismo de AD e isto pode introduzir algum erro nos cálculos.

Os valores dos microparâmetros C_{dd} e C_{da} listados na Tab. 4.6 foram então utilizados nas expressões 4.6 a 4.8 para calcular os macroparâmetros W_{TE} que estão listados na Tabela 4.7. Estes valores de W_{TE} calculados foram introduzidos nas equações de taxa 4.3 a 4.5 e dessa maneira, foi possível determinar a influência da transferência de energia no tempo de vida médio $1/e$ do nível $^3\text{H}_4$. Assumindo-se $n_0 = n_t$ para baixas densidades de excitação [34], a equação de taxa (4.5) para o nível $^3\text{H}_4$ (n_2) pode ser escrita como,

$$\frac{dn_2}{dt} = Rn_t - n_2 \left(\frac{1}{\tau_0^{n_2}} + W_{ET} n_t \right) = Rn_t - \frac{n_2}{\tau_{ef}^{n_2}}, \quad (4.9)$$

em que $(1/\tau_0^{n_2}) = W_{21} + W_{20}$ é o decaimento radiativo do $^3\text{H}_4$ na ausência de transferência e

$\tau_{ef}^{n_2}$ é o tempo de vida efetivo que depende das probabilidades radiativas e não radiativas,

$$\frac{1}{\tau_{ef}^{n_2}} = \frac{1 + W_{ET} n_t \tau_0^{n_2}}{\tau_0^{n_2}}. \quad (4.10)$$

Os valores do tempo de vida efetivo do nível $^3\text{H}_4$, calculados a partir de (4.10), estão dispostos na Tabela 4.7 juntamente com os valores do tempo de vida experimental da Tabela 4.5. Como se pode verificar, os resultados estão em excelente acordo, e esta concordância valida os resultados obtidos para os microparâmetros C_{dd} e C_{da} e conseqüentemente, os parâmetros macroscópicos W_{TE} . Indiretamente, pode-se inferir também que o uso dos Ω_λ fenomenológicos não compromete os cálculos das probabilidades de transferência de energia.

Tabela 4.7: Valores de tempos de vida experimentais e efetivos do nível $^3\text{H}_4$ do Tm^{3+} e valores de W_{ET}^{total} .

Tm_2S_3 (%peso)	Concentração de Tm^{3+} (10^{20} cm^{-3})	W_{TE}^{total} ($\times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	$^3\text{H}_4 \tau_{ef}$ (μs)	$^3\text{H}_4 \tau_{exp}$ (μs)
0,1	0,8	0,02	156	150
1,0	1,8	0,09	127	124
2,0	3,4	0,31	60	60
4,0	5,3	0,8	20	21
6,0	7,2	1,52	9	9

Os valores de W_{TE} e de $\tau_{eff}^{3H_4}$ calculados em função da concentração de Tm^{3+} , foram também utilizados nas equações de taxa, para simular as curvas de população (subida) do nível 3F_4 no tempo. Estas curvas são proporcionais as curvas de intensidade de luminescência no tempo [36]. A Figura 4.21 apresenta as curvas de subida (círculos abertos) e as simulações (linhas sólidas) obtidas para as amostras dopadas com 2,0 e 6,0%. O detalhe da Figura apresenta as curvas, incluindo as regiões de decaimento. Observa-se uma ótima concordância entre as curvas experimentais e simuladas, sendo que a medida em que a concentração de Tm^{3+} aumenta, e conseqüentemente W_{TE} , os tempos de subida e decaimentos se tornam cada vez mais curtos, como era de se esperar para uma maior densidade de íons excitados.

Figura 4.21: Evolução temporal das curvas de emissão do nível 3F_4 , para as amostras de GaLaS:Tm $^{3+}$: (a) 2,0%; (b) 6,0% peso Tm $_2$ S $_3$. Os círculos abertos são os dados experimentais e as linhas preenchidas são simulações feitas com as equações de taxa. Nos detalhes estão os decaimentos das curvas experimentais e simuladas.

A habilidade de simular as curvas de subida e decaimentos do nível 3F_4 de forma tão satisfatória também é uma forte evidência da validade dos parâmetros W_{TE} utilizados para resolver as equações de taxa e conseqüentemente, dos microparâmetros C_{dd} e C_{da} , a partir dos quais foram calculados. Considerando-se que os microparâmetros foram obtidos utilizando-se os Ω_λ de Judd-Ofelt [23,24], isto também dá credibilidade aos valores dos últimos.

4.3.2.4. Perfil de Ganho Óptico para a transição em 1,8 μm

Resolvendo-se as equações de taxa considerando um bombeio contínuo e empregando-se os valores de W_{TE} e $\tau_{ef}^{3H_4}$, também foi possível obter as populações de estado estacionário dos níveis 3F_4 e 3H_6 em função da concentração de Tm^{3+} . Estas populações puderam então ser utilizadas para calcular o perfil de ganho óptico da transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em 1,8 μm através de,

$$G(\lambda) = \sigma_E n_2 - \sigma_A n_0, \quad (4.11)$$

em que σ_E e σ_A são as seções de choque de emissão estimulada e de absorção e, n_2 e n_0 são as populações dos níveis 3F_4 e 3H_6 respectivamente. A expressão (4.11) para o perfil de ganho não leva em conta as perdas por espalhamento no meio ativo nem na cavidade. Mesmo assim, os valores de $G(\lambda)$ podem ser utilizados como indicativos da possibilidade de ação laser.

Ganho positivo foi calculado para todas as amostras de GaLaS:Tm^{3+} no conjunto estudado, caracterizando este material como um candidato em potencial a meio ativo para laser em 1,8 μm . Para densidades de excitação mais altas que 12 KW.cm^{-2} a amostra com maior ganho é aquela dopada com 6.0% Tm_2S_3 , mas para densidades mais baixas, a melhor concentração é a de 4,0% ($5,3 \times 10^{20}$ íons. cm^{-3}), e o comportamento das curvas é o mesmo que aquele apresentado no detalhe da Fig. 4.17 para a transição em 1,8 μm . A semelhança entre o comportamento do perfil de ganho óptico e a evolução da intensidade da emissão em 1,8 μm , em função da concentração, dá evidência de que as populações de estado estacionário calculadas estão corretas. Como para estes cálculos utilizou-se os parâmetros W_{TE} e $\tau_{ef}^{3H_4}$ nas equações de taxa, isto também vem a corroborar os valores destes parâmetros.

A Figura 4.22(a) apresenta os perfis de ganho para a amostra dopada com 4,0% (a), e os coeficientes de ganho ($G(\lambda)$) de todas as amostras em função da concentração de Tm^{3+} para

as excitações de 8 e 20 KW.cm⁻² (b). Os valores de $G(\lambda)$ para a amostra dopada com 4,0% são 2,1 cm⁻¹ (para $I = 20 \text{ KW.cm}^{-2}$) e 0,78 cm⁻¹ (para $I = 8 \text{ KW.cm}^{-2}$).

Figura 4.22: (a) Curvas de ganho óptico em função da densidade de excitação do GaLaS:Tm³⁺(4,0%); (b) Coeficientes de ganho $G(\lambda)$ em função da densidade de íons Tm³⁺ para as excitações de 8 e 20 KW/cm².

4.3.2.5. Absorção de Estado Excitado e Ganho em 1,47 μm

A Fig. 4.23 apresenta o espectro de absorção de estado excitado de uma amostra de GaLaS dopada com 2,0% em peso de Tm₂S₃ ($3,4 \times 10^{20}$ íons.cm⁻³), e também o espectro de absorção do estado fundamental. Como observado para a fibra de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄:Tm³⁺ no Capítulo 3, o curto tempo de vida do nível ³H₅ não permite que emissão estimulada ou AEE sejam observadas a partir deste nível, portanto a banda em torno de 1,2 μm corresponde somente a transição ³H₆ → ³H₅, e foi utilizada para calibrar o espectro em unidades de seção de choque absolutas. A emissão estimulada ³H₄ → ³F₄ em torno de 1,45 μm não é observada como no caso da fibra de Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄ dopada com Tm³⁺ em função do tempo de vida mais longo do nível ³F₄ no vidro, isto é, com o tempo mais longo, a inversão de população do nível fundamental ³H₆ para o ³H₄ é dificultada. Como se pode observar no espectro da Figura 4.23, também há uma intensa absorção de estado excitado nessa região.

Figura 4.23: Espectros de AEE (linha sólida) e de AEF (círculos) do vidro GaLaS:Tm³⁺ (2,0%peso) na região do infravermelho próximo. As transições correspondentes às bandas são indicadas.

A seção de choque de pico da AEE ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ é $7,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e utilizando este resultado e a forma de linha da transição, a probabilidade de relaxação cruzada inversa RCI indicada no diagrama de níveis da Fig. 4.17, pôde ser estimada para avaliar sua influência na ação laser em 1,45 μm . Os valores dos microparâmetros de transferência de energia C_{da} correspondentes a RCI, e calculados para diferentes ordens de interação, são apresentados na Tabela 4.8, juntamente com os parâmetros correspondentes a RC, retirados da Tabela 4.6.

Tabela 4.8: Parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{da} , correspondentes as relaxações cruzadas RC e RCI no vidro GaLaS:Tm³⁺ calculados para diferentes ordens de interação

<i>Relaxações Cruzadas</i>	$C_{da}^{dd} (\text{cm}^6 \text{s}^{-1})$	$C_{da}^{dq} (\text{cm}^8 \text{s}^{-1})$	$C_{da}^{qq} (\text{cm}^{10} \text{s}^{-1})$
RC	$1,3 \times 10^{-40}$	$1,9 \times 10^{-54}$	$4,7 \times 10^{-68}$
RCI	$0,05 \times 10^{-40}$	$0,02 \times 10^{-54}$	$0,19 \times 10^{-68}$

A relaxação cruzada inversa RCI (${}^3F_4, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4, {}^3H_6$) é um processo não ressonante e para que haja superposição espectral entre emissão do doador e absorção do aceitador, é necessário que haja a aniquilação de pelo menos 3 fônons de 425 cm^{-1} . Como os C_{da} correspondentes a RCI são duas ordens de grandeza menores que os da RC, pode-se inferir

que a supressão da emissão em 1,8 μm com o aumento da concentração de Tm^{3+} , observada na curva do detalhe da Figura 4.17, se deve mais as transferências para defeitos do que a RCI. A forte migração de energia ME2 a partir do nível $^3\text{F}_4$ ($C_{dd}^{dd} = 158 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$; $C_{dd}^{dq} = 237 \times 10^{-54} \text{ cm}^8 \text{ s}^{-1}$; $C_{dd}^{qq} = 659 \times 10^{-68} \text{ cm}^{10} \text{ s}^{-1}$), favorece a RCI a medida em que espalha energia pela amostra. Estes resultados estão em acordo com aqueles observados para vidros fluoretos [37].

Do espectro na Figura 4.23 se pode concluir que a emissão laser em torno de 1,45 μm não ocorrerá mediante bombeio em 800 nm, por estar sobreposta a uma intensa e larga absorção de estado excitado. Uma alternativa para se observar a emissão laser então é utilizar outros esquemas de bombeio que não favoreçam absorções de estado excitado a partir do $^3\text{H}_4$. O amplificador de Tm^{3+} , em torno de 1,45 μm , bombeado por conversão ascendente de energia foi tratado teoricamente por Komukai e colaboradores [38]. Este tipo de bombeio é baseado em três bandas de absorção para a radiação em 1,06 μm . Estas absorções são a AEF $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, e as AEE $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ como indicado na Fig. 4.24.

Figura 4.24: Diagrama de níveis de energia indicando o esquema de bombeio em 1,06 μm do nível $^3\text{H}_4$ proposto por Komukai e colaboradores [38] para a emissão estimulada em 1,45 μm . AEF, AEE e EE correspondem às absorção de estado fundamental e de estado excitado, e à emissão estimulada.

A absorção do estado fundamental excita íons Tm^{3+} ao estado $^3\text{H}_5$ e esses decaem ao nível metaestável $^3\text{F}_4$. Então há AEE para o nível $^3\text{F}_{2,3}$ e relaxação para o nível $^3\text{H}_4$. Como a AEE $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ é mais intensa que a AEF, a inversão de população é alcançada. A AEE $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ não constitui um meio de perda muito significativo para a população do nível $^3\text{H}_4$.

Medidas de absorção de estado excitado em 1,8 μm , não foram realizadas por falta de tempo na conclusão desta tese, mas estes experimentos serão realizados tão logo quanto possível para que os valores sejam comparados com o ganho calculado teoricamente.

4.3.2.6. Resumo e Conclusões Parciais

As amostras de GaLaS: Tm^{3+} apresentam as características típicas do Tm^{3+} nas regiões do infravermelho próximo e visível já divulgadas na literatura. Os valores dos parâmetros de $\Omega_2 = 5,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 1,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, e das probabilidades radiativas a partir dos níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ também são bastante parecidos com os publicados. A partir dos valores do tempo de vida calculados e medidos para os níveis $^3\text{H}_4$ (160 e 156 μs), e $^3\text{F}_4$ (960 e 1040 μs), calculou-se $\eta = 0,98$ e $\eta = 1$, respectivamente.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ fenomenológicos foram utilizados para calcular os microparâmetros de transferência de energia C_{dd} e C_{da} , considerando-se diferentes ordens de interação para os processos RC, RCI, ME1 e ME2. Destes cálculos concluiu-se que como a probabilidade de RCI é muito menor que a de RC, as perdas por RCI são desprezíveis para o nível $^3\text{F}_4$, e a supressão da luminescência em 1,8 μm para altas concentrações é devida a eficiente migração de energia seguida de transferência para defeitos. Isto é comprovado pelos valores altos de C_{dd} e pelos espectros obtidos com excitação seletiva de “sítios”.

Os parâmetros microscópicos foram utilizados para obter os valores do parâmetro macroscópico W_{TE} , em função da concentração de Tm^{3+} . Utilizando esses valores em um sistema de equações de taxa foi possível calcular os valores do tempo de vida efetivo do nível

$^3\text{H}_4$ em excelente acordo com os valores experimentais, e também simular as curvas de subida e decaimento do nível $^3\text{F}_4$ no tempo. A concordância entre os resultados experimentais e calculados indica a validade dos valores dos parâmetros C_{dd} e C_{da} , e indiretamente, dos parâmetros Ω_λ . Resolvendo o sistema de equações de taxa para calcular as populações de estados estacionários dos níveis $^3\text{F}_4$ e $^3\text{H}_6$, estimativas do ganho óptico em 1,8 μm puderam ser realizadas sendo que todas as amostras apresentam ganho positivo. Embora nas equações de transferência de energia os parâmetros Ω_λ a serem introduzidos devam ser aqueles calculados somente considerando-se o mecanismo de dipolo elétrico forçado, parece que o mecanismo de acoplamento dinâmico não é tão significativo no GaLaS:Tm^{3+} como o mecanismo de dipolo elétrico forçado, uma vez que a consideração do primeiro nos cálculos, não comprometeu os resultados esperados.

Dos espectros de ganho ($\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$) conclui-se que a emissão estimulada em 1,45 μm sob excitação em 808 nm é altamente comprometida por uma intensa absorção de estado excitado nessa região. Além disso, o tempo de vida longo do nível $^3\text{F}_4$ (~1 ms) dificulta a inversão de população para o nível superior $^3\text{H}_4$. No entanto, não se descarta a utilidade do GaLaS:Tm^{3+} para a construção de lasers em 1,45 μm , já que esquemas de bombeio alternativos podem ser utilizados para contornar estas dificuldades.

Em suma, resultados indicam que o GaLaS:Tm^{3+} é um material bastante interessante para a construção de lasers em 1,8 e 1,45 μm .

4.4. Referências Bibliográficas

- [1] G. Fuxi, J. Non-Cryst. Solids **140** (1992) 184.
- [2] T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, G. Huber, Elect. Let. **32** (1996) 666.
- [3] P. N. Kumpta, S. H. Risbud, J. Mater. Science **29** (1994) 1135.

- [4] H. Nishihara, M. Haruna, T. Suhara, Opt. Integrated Circuits, em: R.E. Fisher, W.E. Smith (Eds.) McGraw-Hill, New York, 1989.
- [5] S. Ramachandran, S. G. Bishop, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 13.
- [6] T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, D. N. Payne, Infrared Phys. and Technol. **40** (1999) 329.
- [7] T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, D. N. Payne, J. of Lumin. **72-74** (1997) 419.
- [8] C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, D. N. Payne, J. Non Cryst. Solids **208** (1996) 56.
- [9] B. Viana, M. Palazzi, O. LeFol, J. Non Cryst. Solids **215** (1997) 96.
- [10] D. W. Hewak, R. C. Moore, T. Schweizer, J. Wang, B. N. Samson, W. S. Brocklesby, D. N. Payne, E. J. Tarbox, Elect. Lett. **32** (1996) 384.
- [11] T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak, D. N. Payne, Elect. Lett. **33** (1997) 414.
- [12] S. G. Bishop, D. A. Turnbull, B. G. Aitken, J. Non-Cryst. Solids **266-269** (2000) 876.
- [13] D. A. Turnbull, B. G. Aitken, S. G. Bishop, J. Non-Cryst. Solids **244** (1999) 260.
- [14] N. F. Mott, E. A. Davids, R. A. Street, Philos. Mag. **32** (1975) 961.
- [15] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21** (1953) 836.
- [16] D. F. de Sousa, R. Lebullenger, A. C. Hernandes, L. A. O. Nunes, Phys. Rev. B **65** (2002) Art. No. 094204.
- [17] T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, D. N. Payne, J. Opt. Soc. Am. B **16** (1999) 308.
- [18] T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 1318.
- [19] K. Miazato, D. F. de Sousa, A. Delben, J. R. Delben, S. L. de Oliveira, L. A. O. Nunes, J. of Non-Cryst. Solids **273** (2000) 246.

- [20] G. Ozen, A. Kermaoui, J. P. Denis, X. Wu, F. Pellé, B. Blanzat, J. of Lumin. **63** (1995) 85.
- [21] J. Allain, M. Moniere, H. Poignant, Electron. Lett. **26** (1990) 166.
- [22] T. Schweizer, em: Dan Hewak, (Ed.) *Nato On Properties, Processing and Applications of Glasses and Rare-Earth Doped Glasses for Optical Fibers, Part D – Chalcogenide Glass*, an INSPEC publication, 1998.
- [23] B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [24] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., **37** (1962) 511.
- [25] R. Balda, J. Fernández, M. Sanz, A. de Pablos, J. M. Fdez-Navarro, J. Mugnier, Phys. Rev. B **61** (2000) 3384.
- [26] L. A. Riseberg, Phys. Rev. A **7** (1973) 671.
- [27] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, D. W. Hewak, J. Non-Cryst. Solids **284** (2001) 274.
- [28] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B **60** (1999) 15173.
- [29] M. L. Baesso, A. C. Bento, J. Shen, R. D. Snook, J. Appl. Phys. **75** (1994) 3733.
- [30] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, M. L. Baesso, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 3220.
- [31] S. M. Lima, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, T. Catunda, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 589.
- [32] A. Taguchi, M. Taniguchi, K. Takahei, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 965.
- [33] R. S. Quimby, B. G. Aitken, J. Appl. Phys. **82** (1997) 3992.
- [34] D. F. de Sousa, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, Phys. Rev. B **66** (2002) 024207.
- [35] A. I. Burshtein, Soviet Phys. JETP **35** (1972) 882.

- [36] A. S. S. de Camargo, S. L. de Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, D. W. Hewak, J. Phys. Cond. Matter **14** (2002) 9495.
- [37] D. F. de Sousa, Comunicação pessoal.
- [38] T. Komukai, T. Yamamoto, T. Sugawa, T. Miyajima, Elect. Lett. **29** (1993) 110.

Cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Nd^{3+} ou Tm^{3+}

5.1. Introdução

Com a descoberta da ferroeletricidade em materiais cristalinos em 1921 e o início de estudos dessa propriedade em cerâmicas policristalinas em meados de 1940, tem havido um crescente interesse por materiais com aplicações tecnológicas baseadas nesse fenômeno [1]. Atualmente a indústria de cerâmicas ferroelétricas movimenta bilhões de dólares à medida que materiais como capacitores de alta constante dielétrica, transdutores piezelétricos, materiais eletroópticos e outros, são produzidos e desenvolvidos. Não menos expressivos são os trabalhos publicados (mais de 690), e patentes registradas (mais de 350), nos últimos dez anos [2]. No que diz respeito a aplicações eletroópticas, por exemplo, tem-se que desde o desenvolvimento das cerâmicas transparentes como o titanato zirconato de chumbo e lantânio, o PLZT, no final da década de 60, esses materiais têm despertado tanto interesse quanto os monocristais. A habilidade de se obter cerâmicas transparentes também abre novas frentes de pesquisa visando a construção de dispositivos ópticos como amplificadores e lasers. Entre as características vantajosas no uso de cerâmicas, estão o mais baixo custo e facilidade de obtenção, quando comparados às técnicas de crescimento de cristais convencionais como Czochralski, e a possibilidade de se obter corpos cerâmicos, prensados a quente ou sinterizados, em uma grande variedade de tamanhos e formas com alto grau de uniformidade

óptica em escala macroscópica [1]. Além disso, cerâmicas normalmente apresentam maiores resistências mecânicas e térmicas, e também maior diversidade de composições.

A matriz policristalina de PLZT com composição geral $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$, apresenta estrutura perovskita ABO_3 , cuja cela unitária com simetria cúbica, apresentada na Figura 5.1, é formada por octaedros de oxigênio nas faces, com o cátion menor ocupando o centro dos octaedros (sítio B), e os cátions maiores ocupando os vértices do cubo (sítio A) [3]. Abaixo de uma certa temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_c), a estrutura se distorce e a simetria do cristal fica indistinta da cúbica (pseudocúbica). Como consequência, ocorre polarização espontânea e o material passa a ser ferroelétrico (Fig. 5.1).

Figura 5.1: Estrutura cristalina do tipo perovskita para um material ferroelétrico como o PLZT: (a) $T > T_c$; (b) $T < T_c$, em que T_c é a temperatura de Curie [3].

A inserção de La^{3+} na composição original do PZT resulta em crescimento de grãos uniforme e aumento das taxas de densificação, levando a microestruturas mais homogêneas e praticamente livres de poros, além de causar alterações favoráveis em características elétricas [1,4]. Neste caso, íons La^{3+} substituem Pb^{2+} em sítios “A”, devido a similaridade de seus raios iônicos, e a compensação de cargas é feita por criação de vacâncias na rede e também por perdas de PbO , a medida em que íons Ti^{3+} ocupam o sítio “B” [5,6]. A composição de PLZT estudada nesse trabalho, correspondente a razão 65/35 (Zr/Ti) com 9,0 mol% La, apresenta temperatura crítica T_c em torno de 100 °C, alta transparência e altos coeficientes eletro-

ópticos. Estas características tornam possível a utilização da matriz para construir excelentes moduladores eletroópticos e filtros ópticos. Por apresentar coeficientes eletro-ópticos até 20 vezes maiores que o LiNbO_3 , mais baixa energia de fônons (750 cm^{-1}) e mais alto índice de refração (2,5) [7], o PLZT é tido como um forte candidato a substituir cristais eletro-ópticos de LiNbO_3 com aplicações em telecomunicações. Uma das aplicações de filtros ópticos é, por exemplo, em visores de proteção ocular para pilotos de aeronaves militares [1].

Embora ainda haja poucos relatos, as propriedades espectroscópicas de alguns íons terras raras e de metais de transição, têm sido estudadas em matrizes transparentes de PLZT, com diferentes composições, nas regiões do visível e infravermelho próximo [7-12]. O espectro de luminescência de uma matriz não dopada de PLZT foi originalmente estudado por Sprogis e colaboradores [13]. Estes pesquisadores verificaram que a matriz apresenta uma banda de emissão larga em torno de 20000 cm^{-1} (500 nm) [10,12], que foi atribuída a defeitos ou centros de impureza. Dessa maneira, concluíram que as aplicações das emissões dos íons terras raras nessa matriz estariam limitadas à região do infravermelho próximo, em que não haveria sobreposição com a emissão da matriz. Neste caso, uma possibilidade de aplicação que ainda não foi explorada é a de utilizar matrizes transparentes de PLZT dopadas com íons terras raras para a construção de lasers de estado sólido. Dentre as emissões de maior interesse nessa região, destacam-se aquelas do Nd^{3+} em $1,08 \text{ }\mu\text{m}$ (transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) e em $1,36 \text{ }\mu\text{m}$ (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$); aquelas do Er^{3+} em $1,55 \text{ }\mu\text{m}$ (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e $2,8 \text{ }\mu\text{m}$ (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$); e as emissões do Tm^{3+} em $1,8 \text{ }\mu\text{m}$ (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) e $1,45 \text{ }\mu\text{m}$ (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$). Essas emissões são de grande importância e muito utilizadas em várias áreas científicas e industriais, em telecomunicações, em medicina e odontologia [14,15], oferecendo a vantagem de poderem ser bombeadas por lasers de diodo de baixo custo e alta potência em torno de 800 e 980 nm.

Um exemplo da viabilidade de utilização de cerâmicas transparentes como meio ativo para lasers no infravermelho, é dado pelo crescente interesse por cerâmicas de YAG:Nd^{3+} que

apresentam eficiência laser comparável, ou até melhor, que monocristais com ótima qualidade óptica crescidos por Czochralski [16-19]. Ikesue e colaboradores [17] afirmam que embora, para esse propósito, o processo cerâmico tenha que ser cuidadosamente conduzido, para obter amostras com qualidade óptica satisfatória, a grande vantagem da utilização de cerâmicas é a possibilidade de incorporar concentrações até 10 vezes maiores de Nd^{3+} , cujo coeficiente de segregação é mais baixo no cristal do que na cerâmica. As cerâmicas de Y_2O_3 e Lu_2O_3 dopadas com Nd^{3+} também tem sido apontadas como candidatas em potencial a ação laser em $1,08 \mu\text{m}$ [20,21]. A cerâmica de PLZT:Nd^{3+} também pode vir a ser uma opção interessante, considerando suas vantagens, como alto índice de refração e mais baixa energia de fônon. Além disso, suas propriedades térmicas são favoráveis a aplicações de alta potência.

Considerando-se a dopagem com Er^{3+} , além do interesse pela emissão em $1,55 \mu\text{m}$, a extensa janela de transmissão do PLZT no infravermelho constitui um importante diferencial no que diz respeito à emissão em $2,8 \mu\text{m}$, que corresponde a uma região de alta absorção da água e, portanto, de grande interesse em medicina e odontologia para cortes de alta precisão e cauterização de tecidos, bem como a remoção de tecidos duros como esmaltes dentários e ossos [22]. Visando essa aplicação, pesquisadores tem se concentrado em vidros com baixas energias de fônon ($< 500 \text{ cm}^{-1}$), nos quais a probabilidade de transição não radiativa, a partir do $^4\text{I}_{11/2}$, é desfavorecida. Contudo, a observação de tal emissão em vidros aluminatos ($E_{\text{fônon}} = 800 \text{ cm}^{-1}$) dopados com Er^{3+} e co-dopados com Yb^{3+} , motivou o interesse pelo PLZT ($E_{\text{fônon}} = 750 \text{ cm}^{-1}$). A co-dopagem com Yb^{3+} é um procedimento comum para aumentar a eficiência de bombeio por diodo uma vez que esse íon apresenta alta seção de choque de absorção em 980 nm atuando como um eficiente sensibilizador. A excitação do Er^{3+} para subsequente emissão em $2,8 \mu\text{m}$ é alcançada pela transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

A extensa transparência do PLZT no infravermelho (até $7 \mu\text{m}$) também é favorável a emissão do Tm^{3+} em $1,8 \mu\text{m}$. Este comprimento de onda também corresponde a uma intensa

absorção da água e portanto encontra muitas aplicações como lasers utilizados em medicina e odontologia. A emissão em 1,45 μm (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) do Tm^{3+} também é de grande interesse para a construção de amplificadores ópticos para telecomunicações [23].

O Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas no Depto. de Física da Universidade Federal de São Carlos (GCFerr/UFSCar), sob responsabilidade do Prof. Dr. José Antonio Eiras, é um dos poucos grupos de pesquisa no mundo que detêm o domínio da técnica para se obter cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} com excelente qualidade óptica. Este fato veio ao encontro do propósito dessa tese, que é caracterizar novos materiais laser. Assim, se estabeleceu uma colaboração com o objetivo de estudar a potencialidade das amostras de PLZT dopadas através da caracterização por técnicas de espectroscopia óptica e cálculos das propriedades radiativas dos íons, utilizando-se a teoria de Judd-Ofelt [24,25].

5.2. Parte Experimental

As amostras de PLZT não dopadas ou dopadas com íons terras raras foram obtidas nos laboratórios do GCFerr na UFSCar a partir da mistura estequiométrica, em moinho de bolas, dos óxidos PbO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e TR_2O_3 ($\text{TR} = \text{Nd}^{3+}$ e Tm^{3+}), com alto grau de pureza. As misturas foram submetidas à calcinação em 950 °C por 3h e após a calcinação, os pós-cerâmicos de $\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,9}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9975}\text{O}_3$, (dopados ou não) foram remoídos por 10h em moinho de bolas, conformados em pastilhas por adição de um agente ligante, compactados e então prensados e aquecidos para eliminar o ligante. As sinterizações a quente foram feitas em fornos convencionais, a 1250°C por até 4 h sob pressão uniaxial de 5 Mpa, em atmosfera parcial de O_2 . As concentrações de dopagem variam na faixa de 0,05 a 4,0 %peso TR_2O_3 . A verificação da estrutura foi feita por análises de difração de raios X em amostras moídas, utilizando-se a radiação $k\alpha$ do Cu (1,5406 nm) na região 2 θ de 10 a 80° em um difratômetro

horizontal Rigaku Rotaflex modelo RU200B. As micrografias de pós-cerâmicos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 5800LV, para verificar a existência de poros superficiais e a formação de contornos de grão.

O espectro de transmissão de uma amostra não dopada foi medido utilizando-se um espectrofotômetro Nicolet Magna IR 850, equipado com detector de DTGS e divisor de feixes de KBr, na região de 1000 a 4000 cm^{-1} , e um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 900 na região do visível. Os espectros Raman foram obtidos com excitação por um laser de Ar^+ Innova 400 CR em 514,5 nm utilizando-se um monocromador triplo SPEX 1877 de 0,6 m e um detector CCD modelo Spectrum 1 da Jobin Yvon. As medidas de absorção óptica de amostras dopadas também foram feitas nos espectrofotômetros Nicolet (equipado com um detector InGaAs e divisor de feixes de quartzo), e Perkin Elmer, em $T = 300$ ou 5 K.

As medidas de luminescência também foram obtidas em temperatura ambiente ou 5K utilizando-se como fontes de excitação um laser de diodo em 808 nm, um laser de Ti^{3+} :Safira Mira 900 da Coherent, um laser de corante (DCM) em 640 nm bombeado por um laser de Ar^+ Innova 400 CR. Os sinais luminescentes dos íons Nd^{3+} e Tm^{3+} foram modulados por um *chopper* SR540 da Stanford Research System Inc., filtrados por um monocromador simples Thermo Jarrel Ash modelo 82497 (0,3 m), coletados pelos detectores de InGaAs HTE-2642 da EG&G, ou de InAs J12D da EG&G Judson e amplificados por um *lock-in* PAR modelo 128. As medidas em baixa temperatura foram realizadas mantendo as amostras, resfriadas com He líquido, sob vácuo em um criostato ST100 da Janis Research Co. Inc.

O tempo de vida dos estados excitados foi medido utilizando-se um oscilador óptico paramétrico Surelite modelo SLII-10 da Continuum (bombeado por um laser de YAG: Nd^{3+}), um monocromador simples e os detectores de InGaAS ou de InAs, ou uma fotomultiplicadora RCA 31034 e um osciloscópio digital Hewlett Packard 54501 A-100 MHz.

Os espectros de excitação foram medidos em um espectrofotômetro Cary adaptado para esse fim, a fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de filamento e o sinal luminescente foi selecionado por um filtro e coletado pelo detector de InGaAs.

As medidas de absorção de estado excitado do Nd^{3+} foram realizadas utilizando-se a técnica *pump-probe* como descrito no apêndice A. As amostras foram excitadas pelo laser de Ti:Safira em 800 nm modulado em 14 Hz, e a radiação de prova era a de uma lâmpada de tungstênio modulada em 600 Hz. Quando necessário, filtros espectrais foram utilizados para prevenir efeitos de segunda ordem, e o sinal foi coletado por detectores de Ge ou de Si.

5.3. Resultados e Discussões

5.3.1. Cerâmicas transparentes de PLZT não dopadas

5.3.1.1. Caracterização visual e Difratometria de raios X

O método de síntese empregado foi bastante eficiente na obtenção das cerâmicas com alta transparência. As amostras não dopadas apresentam coloração amarelo-alaranjada com densidades próximas de 100% dos valores calculados. A Figura 5.2 apresenta a fotografia representativa de uma amostra de PLZT(9/65/35) não dopada, após seu polimento óptico.

Figura 5.2: Fotografia de uma amostra transparente de PLZT (9/65/35) não dopada.

Os difratogramas de raios X de todas as amostras cerâmicas (inclusive as dopadas), indicam a formação predominante da estrutura pseudocúbica da perovskita, de acordo com a literatura [26]. Há também traços de fases secundárias as quais podem ser atribuídas aos óxidos precursores, provavelmente segregados nos contornos de grão. A Figura 5.3 apresenta um difratograma representativo, bem como os valores de d_{hkl} correspondentes aos picos.

Figura 5.3: Difratograma de raios X de uma amostra de PLZT(9/65/35) não dopada e valores de d_{hkl} .

5.3.1.2. Transmissão e Espalhamento Raman

Na Figura 5.4 apresenta-se os espectros de transmissão nas regiões do infravermelho e do visível de uma amostra não dopada com 1,2 mm de espessura. Como se pode observar, a janela de transmissão da matriz se estende de aproximadamente 0,5 μm a 7 μm , e isto é uma característica muito favorável às emissões dos íons terras raras na região de 1 a 3 μm . Outra característica vantajosa do espectro na região do infravermelho é a ausência da banda de absorção da água, isto é de grupos OH^- , em torno de 2,8 μm (3571 cm^{-1}), que poderia comprometer a emissão do Er^{3+} nessa região. A prensagem a quente das cerâmicas minimiza a inclusão de grupos hidroxila na estrutura do PLZT. As bandas pouco intensas em torno de e 3,5 e 4,3 μm correspondem a vibrações de CO_2 atmosférico.

Figura 5.4: Espectros de transmissão de uma amostra transparente de PLZT (9/65/35) não dopada.

O espectro Raman representativo, de uma amostra não dopada, é apresentado na Figura 5.5. Este espectro é praticamente idêntico àqueles reportados na literatura [27-29], e de acordo com eles, a energia máxima de fônons é de aproximadamente 750 cm^{-1} , a qual é comparável àquelas de vidros teluretos e outros vidros de metais pesados [30]. A máxima energia de fônons do PLZT é 150 cm^{-1} mais baixa do que aquela do LiNbO_3 (900 cm^{-1}) o que deve resultar em maiores probabilidades de transições radiativas em amostras dopadas.

Figura 5.5: Espectro Raman de uma amostra não dopada de PLZT (9/65/35).

5.3.1.3. Resumo e Conclusões Parciais

Amostras de PLZT(9/65/35) não dopadas, foram obtidas com excelente transparência através do método cerâmico descrito e apresentam coloração ligeiramente alaranjada. A janela de transmissão dessas amostras se estende de 0,5 a aproximadamente 7 μm e a prensagem a quente permite obter amostras sem a presença de água na estrutura, constituindo uma grande vantagem dessa matriz. Os difratogramas de raios X indicam a formação predominante da estrutura pseudocúbica da perovskita e espectros Raman apresentam bandas típicas atribuídas a modos de vibração da estrutura. A máxima energia de fônons é de 750 cm^{-1} .

5.3.2. Cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Nd^{3+}

5.3.2.1. Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt

As amostras dopadas com Nd^{3+} são as que apresentam melhor qualidade óptica sendo ligeiramente esverdeadas. A Figura 5.6 apresenta o espectro de absorção óptica do estado fundamental, para uma amostra transparente de PLZT: Nd^{3+} (1,0%) obtido em $T = 300\text{K}$.

Figura 5.6: Espectro de absorção de estado fundamental de uma amostra transparente de PLZT dopada com 1,0% peso Nd_2O_3 obtido a temperatura ambiente. Os níveis finais das transições a partir do ${}^4\text{I}_{9/2}$ são indicados.

O espectro de absorção apresenta as bandas características do íon na região de 600 a 925 nm indicando que a incorporação de dopante na amostra foi bem sucedida, sem contudo alterar os parâmetros de rede como verificado pela difratometria de raios X.

A partir dos espectros de absorção, calculou-se as forças de oscilador experimentais utilizando a expressão 2.17, e aplicando-se a teoria de Judd-Ofelt [24,25], calculou-se os parâmetros de intensidade Ω_λ . Estes parâmetros foram então utilizados para calcular as probabilidades de transições $A_{JJ'}$, a partir do nível $^4F_{3/2}$, suas razões de ramificação β , o tempo de vida radiativo τ_0 , e a eficiência quântica η , de acordo com as expressões 2.14 e 2.19 a 2.21, do Capítulo 2, e são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [24,25] e propriedades radiativas do PLZT:Nd³⁺.

<i>Transição ($J \rightarrow J'$)</i>	<i>λ (μm)</i>	<i>$A_{JJ'}$ (s^{-1})</i>	<i>$\beta_{JJ'}^{J.O.}$ (%)</i>
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1,8	28.79	0,6
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1,36	509.4	7,4
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1,08	3116	44
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0,9	3465	48
$\tau_0 = 148 \mu\text{s}$ $\tau_{exp.} = 142 \mu\text{s}$ $\eta = 0,96$ $\Omega_2 = 1,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_4 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_6 = 1,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms_{error} = 5,2\%$			

O alto índice de refração da matriz de PLZT ($n = 2,5$), resulta em altas probabilidades de transições radiativas e conseqüentemente em uma alta eficiência quântica ($\eta = \tau_{exp}/\tau_0$). Utilizando $\tau_0 = 148 \mu\text{s}$ e o tempo de vida medido τ_{exp} de uma amostra com baixa concentração de dopante (0,1 mol%) como 142 μs , uma eficiência de 96% foi obtida. Os valores de $A_{JJ'}$ são pelo menos duas vezes maiores que aqueles calculados para vidros fluoretos [31] e aproximadamente a metade dos calculados para vidros calcogenetos [32].

5.3.2.2. Luminescência, Excitação e Tempos de Vida de Estado Excitado

O espectro de luminescência da amostra dopada com 1,01% peso Nd_2O_3 obtido com excitação em 808 nm, em temperatura ambiente, é apresentado na Figura 5.7. Nota-se que o espectro apresenta as transições características do Nd^{3+} [11] em torno de 0,9; 1,08 e 1,36 μm . A transição em 1,08 μm apresenta largura a meia altura de 36 nm. Os espectros obtidos com excitação em 808 e 815 nm e em $T = 5\text{K}$ são apresentados no detalhe da Figura. Nestes, observa-se que a linha correspondente à transição em 1,08 μm sofre desdobramento em duas componentes. Estes espectros são ligeiramente diferentes um do outro indicando a presença de pelo menos dois sítios de ocupação para o íon Nd^{3+} , que substitui íons La^{3+} . Uma vez que o próprio La^{3+} substitui o Pb^{2+} , estes “sítios” podem ser originados de distorções na rede que afetam o campo cristalino ao redor do íon, similarmente ao caso do $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Uma razão para a existência destas distorções é a criação de vacâncias para compensação de cargas.

Figura 5.7: Espectro de emissão de uma amostra de PLZT (9/65/35) dopada com 1,0% peso Nd_2O_3 obtido em $T = 300\text{K}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 808\text{ nm}$. No detalhe, espectros obtidos em $T = 5\text{K}$ com excitação seletiva em 808 e 815 nm.

O espectro de excitação da amostra dopada com 1,0% obtido detectando-se a emissão em 1,08 μm e variando-se o comprimento de onda de excitação, é apresentado na Fig. 5.8.

Figura 5.8: Espectro de excitação de uma amostra de PLZT:Nd³⁺ (1,0% peso Nd₂O₃) obtido em 300 K

Como se pode comprovar, o mesmo é semelhante ao espectro de absorção na região de 600 a 950 nm. No entanto, em torno de 550 nm a borda de absorção da matriz torna-se visível encobrindo os níveis do Nd³⁺ como o grupo ⁴G_{7/2}, ⁴G_{9/2} e ²K_{13/2}. O fato de a borda de absorção da matriz estar presente neste espectro, para o qual a emissão do íon era monitorada é um indicativo da transferência de energia matriz → íon, como foi observado para o caso do GaLaS:Nd³⁺. Aliás, os espectros desses dois sistemas são muito parecidos, pois suas bandas de absorção e emissão apresentam a mesma forma de linha e posição espectral.

Os tempos de vida médios, do nível ⁴F_{3/2} são apresentados na Figura 5.9 em função da concentração de Nd³⁺, juntamente com as curvas de decaimento em escala logarítmica. Observa-se que a curva correspondente a amostra com 0,1% peso Nd₂O₃ é exponencial, mas a partir da concentração de 1,0% processos de transferência de energia como a relaxação cruzada (⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴I_{15/2}), e a migração de energia (⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2} → ⁴F_{3/2}, ⁴I_{9/2}), contribuem para uma deformação das curvas, que não podem mais ser ajustadas por exponenciais simples, como no caso do vidro GaLaS:Nd³⁺. O tempo de vida radiativo (tomado como aquele para a amostra menos dopada) é de 142 μs, e esse tempo diminui progressivamente à medida que a concentração de dopante aumenta, até 95 μs para a amostra dopada com 4,0%.

Figura 5.9: Curvas de decaimento no tempo (escala logarítmica) da intensidade de emissão e tempo de vida em 1,08 μm em função da concentração em peso de Nd_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 800 \text{ nm}$).

5.3.2.3. Absorção de Estado Excitado

Para investigar as possíveis perdas por absorções de estado excitado, a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$, e para medir as seções de choque de emissões estimuladas em 1,08 e 1,36 μm , para uma amostra transparente de PLZT:Nd^{3+} , medidas do espectro de ganho ($\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$) foram realizadas. Esta amostra será futuramente testada como meio ativo em uma cavidade laser apropriada, daí a necessidade de se conhecer suas σ_{EE} . O espectro é apresentado na Figura 5.10 juntamente com um diagrama parcial de níveis de energia indicando as transições observadas. De maneira semelhante ao caso das fibras dopadas com Nd^{3+} , observa-se que próximo à emissão estimulada em 1,36 μm , há uma intensa AEE que compromete a eficiência dessa emissão. No entanto, as perdas por AEE em torno de 1,03 μm não influenciam a emissão larga em 1,08 μm . Os valores de seção de choque de pico medidos para as emissões estimuladas do PLZT:Nd^{3+} em 1,08 e 1,36 μm são: $\sigma_{EE}^{1,08\mu\text{m}} = 2,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{EE}^{1,36\mu\text{m}} = 0,25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ respectivamente. Os valores calculados utilizando-se a expressão (2.23) são $\sigma_{EE}^{1,08\mu\text{m}} = 2,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{EE}^{1,36\mu\text{m}} = 0,35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Estes resultados estão em bom acordo considerando-se erros experimentais. A maior diferença nos valores da emissão em 1,36 μm é atribuída a menor intensidade da mesma e, como consequência, maior incerteza no cálculo da

área utilizada na expressão (2.23). Os valores das seções de choque de pico para o PLZT:Nd³⁺ são bem menores que aqueles para as fibras de orto-vanadatos, devido ao alargamento não homogêneo das linhas espectrais, no caso da matriz policristalina. As seções de choque de AEE em 1,03 e 1,31 μm no espectro da Fig. 5.10 são $0,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $0,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Figura 5.10: Espectro de absorção de estado excitado do PLZT transparente dopado com 1,0 %peso Nd₂O₃. As absorções de estado excitado e a emissão estimulada em 1,08 μm a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$, são indicadas.

5.3.2.4. Resumo e Conclusões Parciais

Amostras transparentes de PLZT:Nd³⁺ apresentam as características espectroscópicas típicas do íon Nd³⁺ indicando que houve a incorporação do íon em todas as amostras, sem contudo alterar a estrutura pseudocúbica. Os parâmetros de intensidade $\Omega_2 = 1,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 1,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ foram utilizados para calcular as probabilidades de transição radiativas, que são mais altas que aquelas de vidros fluoretos e ligeiramente menores que as de calcogenetos. O tempo de vida radiativo calculado para o nível $^4\text{F}_{3/2}$ é 148 μs e a eficiência quântica é de 96%. Do espectro de ganho ($\sigma_{EE} - \sigma_{AEE}$), os valores de seção de choque de emissão estimulada $\sigma_{EE}^{1,08\mu\text{m}} = 2,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{EE}^{1,36\mu\text{m}} = 0,25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, foram obtidos, e estão em bom acordo com os valores calculados. Verificou-se que as absorções de estado excitado em 950 e 1,03 μm não comprometem a emissão em 1,08 μm , mas parte da

emissão centrada em 1,36 μm é comprometida por AEE em torno de 1,34 μm . Os resultados indicam que o PLZT:Nd³⁺ pode vir a ser uma opção interessante como meio ativo para lasers.

Como perspectiva de continuidade do estudo das amostras de PLZT:Nd³⁺, pretende-se estender a caracterização espectroscópica de amostras com qualidade óptica e transparências maiores, para que estas possam ser testadas em cavidades laser apropriadas.

5.3.4. Cerâmicas transparentes de PLZT dopadas com Tm³⁺

5.3.4.1. Absorção Óptica e Cálculos de Judd-Ofelt

As amostras dopadas com Tm³⁺ também foram obtidas com qualidades estruturais e ópticas satisfatórias, mas são menos transparentes que as amostras dopadas com Nd³⁺. O espectro de absorção do estado fundamental do PLZT:Tm³⁺ (1,0%) é apresentado na Figura 5.11. Este espectro apresenta as transições características do Tm³⁺ [23] na região do infravermelho próximo, mas medidas no visível não puderam ser feitas devido a efeitos de espalhamento óptico na amostra. Embora somente quatro bandas tenham sido utilizadas para realizar os cálculos de Judd-Ofelt [24,25] (³F_{2,3} não mostrada no espectro da Fig. 5.11), os parâmetros de intensidade Ω_λ foram calculados e são apresentados na Tabela 5.2.

Figura 5.11: Espectro de absorção de estado fundamental PLZT:Tm³⁺ (1,0% Tm₂O₃) obtido em T = 300 K.

Os valores de Ω_λ foram utilizados com sucesso para calcular as probabilidades de transição $A_{JJ'}$ a partir do nível 3H_4 , e reproduzir o tempo de vida desse nível, resultando em uma eficiência quântica de quase 100%. No entanto, para o caso da transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, não há concordância dos valores de tempo de vida calculado (3,5 ms) e medido (806 μ s). Por essa razão, os Ω_λ podem não ser confiáveis e melhorias devem ser feitas na obtenção de amostras mais transparentes de PLZT:Tm³⁺ para que espectros de absorção com mais bandas possam ser obtidos. Os valores de $A_{JJ'}$ na Tabela 5.2 são aproximadamente 1,5 vezes menores que aqueles de vidros calcogenetos e maiores que de vidros fluoretos [23].

Tabela 5.2: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [24,25] e propriedades radiativas do PLZT:Tm³⁺.

<i>Transição ($J \rightarrow J'$)</i>	<i>λ (μm)</i>	<i>$A_{JJ'}$ (s^{-1})</i>	<i>$\beta_{JJ'}^{J.O.}$ (%)</i>
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	0,81	5103	0,90
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1,45	536,5	0,09
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	3,35	57,5	0,01
$\tau_0 = 176 \mu s$ $\tau_{exp.} = 173 \mu s$ $\eta = 0,98$ $\Omega_2 = 5,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_4 = 2,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $\Omega_6 = 0,38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rmS_{error} = 5\%$			

5.3.4.2. Luminescência e Tempo de Vida de Estado Excitado

Os espectros de luminescência das amostras dopadas com 0,1 e 6,0% (peso) Tm₂O₃ são apresentados na Figura 5.12, e no detalhe da Figura apresenta-se as curvas de intensidade das bandas em 800 nm e 1,8 μ m em função da concentração de Tm³⁺. De forma semelhante ao vidro GaLaS:Tm³⁺, observa-se que para a amostra dopada com 6,0% o processo de relaxação cruzada ($^3H_4, ^3H_6 \rightarrow ^3F_4, ^3F_4$), responsável pela excitação do nível 3F_4 , é bastante eficiente. A intensidade da emissão em 800 nm (transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) diminui progressivamente a medida em que a emissão em 1,8 μ m (transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) aumenta. Para baixas concentrações de Tm³⁺ a probabilidade de relaxação cruzada é menor e, portanto, a

intensidade da banda em 1,8 μm , diminui, enquanto a emissão em 800 nm é favorecida. Ainda assim, observa-se que mesmo para a amostra menos concentrada (com 0,1%) a emissão em 1,8 μm ocorre com intensidade similar a de 800 nm e isso é devido ao decaimento multifônons do nível $^3\text{H}_4$ para o nível $^3\text{F}_4$ ($E_{\text{fônnon}} = 750 \text{ cm}^{-1}$), contrariamente ao que se observou para o caso de uma amostra pouca dopada de GaLaS:Tm^{3+} com mais baixa energia de fônnon (425 cm^{-1}).

Figura 5.12: Espectros de luminescência de amostras dopadas com 0,1 e 6,0% peso Tm_2O_3 , obtidos a $T = 300\text{K}$ com excitação em 650 nm. O detalhe apresenta as intensidades das linhas em 800 e 1,8 μm em função da concentração de Tm_2O_3 nas amostras.

Na Figura 5.13 apresenta-se as curvas de decaimento dos níveis $^3\text{H}_4$ (a) e $^3\text{F}_4$ (b) obtidas monitorando-se as emissões em 800 nm e 1,8 μm , nas amostras dopadas com Tm^{3+} . Com exceção da amostra menos concentrada, as curvas de decaimento em 800 nm não são exponenciais, devido a transferência de energia (relaxação cruzada) entre os íons. Porém, as curvas em 1,8 μm são todas exponenciais e os tempos de vida decaem com o aumento da concentração devido a migração no nível $^3\text{F}_4$ e/ou a relaxação cruzada invertida $^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6$ como discutido no Capítulo 4 para os vidros GaLaS:Tm^{3+} .

Figura 5.13: Curvas de decaimento no tempo (escala logarítmica) da intensidade de emissão e tempos de vida em 800 nm (a) ($\lambda_{exc} = 650$ nm) e em 1,8 μm (b) ($\lambda_{exc} = 800$ nm) em função da concentração de Tm³⁺.

5.3.4.3. Resumo e Conclusões Parciais

As amostras de PLZT dopadas com Tm³⁺ também foram obtidas de maneira bem sucedida, mas não apresentam o mesmo nível de transparência daquelas dopadas com Nd³⁺. Por essa razão poucas bandas de absorção puderam ser medidas resultando em incerteza nos valores calculados de $\Omega_2 = 5,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 0,38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Ainda assim, esses valores foram utilizados para calcular as probabilidades de transição e reproduzem muito bem o tempo de vida experimental do nível ³H₄ ($\tau_0 = 176 \text{ μs}$; $\tau_{exp.} = 173 \text{ μs}$) resultando em uma eficiência de 98%. Para assegurar os valores dos parâmetros de intensidade, tentativas estão sendo feitas para obter amostras de PLZT:Tm³⁺ para as quais espectros de absorção com mais bandas possam ser obtidos. Tem-se como perspectiva dar seqüência a caracterização de novas amostras de PLZT:Tm³⁺ com maiores transparências.

Embora os resultados não tenham sido mostrados na tese, amostras de PLZT dopadas e co-dopadas com Er³⁺ e Yb³⁺ também foram estudadas e observou-se as emissões intensas do Er³⁺ em 1,55 e 2,8 μm. Estudos detalhados dessas emissões, e possivelmente as ações laser na matriz de PLZT serão realizados em trabalhos futuros.

5.4. Referências Bibliográficas

- [1] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 797.
- [2] *ISI Web of Science/Derwent Innovations Index* (2003).
- [3] K. Uchino em: *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker Inc. (2000).
- [4] I. A. Santos, C. Endo, A. L. Zanin, M. H. Lente, J. A. Eiras, D. Garcia, Mater. Res. **4** (2001) 291.
- [5] H. B. Park, C. Y. Park, Y. S. Hong, K. Kim, S. J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 94.
- [6] V. Trepakov, V. Dimza, L. Jastrabik, A. Savinov, Z. Bryknar, Phys. Stat. Sol. (b) **183** (1994) 299.
- [7] J. Ballato, R. Esmacher, R. Schwartz, M. Dejneka, J. Lumin. **86** (2000) 101.
- [8] S. Murakami, M. Herren, D. Rau, T. Sakurai, M. Morita, J. Lumin. **83** (1999) 215.
- [9] C. T. Lin, H. Y. Lee, H. C. Bitting Jr., R. A. Lipeles, M. B. Tueling, M. S. Leung, Chem. Phys. Lett. **174** (1990) 269.
- [10] S. Murakami, M. Herren, D. Rau, M. Morita, Inorg. Chim. Acta **300** (2000) 1014.
- [11] S. Murakami, M. Herren, M. Morita, S. Ohkubo, T. Suzuki, J. Lumin. **66** (1996) 294.
- [12] S. Murakami, M. Morita, M. Herren, T. Sakurai, D. Rau, J. Lumin. **87** (2000) 694.
- [13] A. A. Sprogis, A. E. Krumin, S. R. Shternberg, L. Y. Skuya, Izv. Akd Nauk SSSR Ser. Fiz. **41** (1977) 631.
- [14] F. Batalioto, “*Caracterização espectroscópica de vidros fluoroindogalatos dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}* ”. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física de São Carlos - USP (2000).
- [15] D. F. de Sousa, “*Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com Er^{3+} : Yb^{3+} e $Tm^{3+}:Ho^{3+}$* ”. Tese de Doutorado - Instituto de Física de São Carlos - USP (2000).
- [16] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 1033.

- [17] A. Ikesue, Opt. Mater. **19** (2002) 183.
- [18] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, B. Diaconescu, T. Taira, Y. Sato, S. Kurimura, A. Ikesue, J. Opt. Soc. Am. B **19** (2002) 360.
- [19] V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, B. Diaconescu, T. Taira, Y. Sato, A. Ikesue, Phys. Rev. B **64** (2001) 092102.
- [20] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **40** (2001) L1277.
- [21] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4324.
- [22] D. F. de Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 908.
- [23] K. Kadono, T. Yazawa, M. Shojiya, Y. Kawamoto, J. Non-Cryst. Sol. **274** (2000) 75.
- [24] B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [25] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- [26] D. -Y. Kim, J. -J. Choi, H. -E. Kim, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 22.
- [27] M. El Marssi, R. Farhi, D. Viehland, J. Appl. Phys. **81** (1997) 355.
- [28] J. L. Dellis, J. Dallenés, J. -L. Carpentier, A. Morell, R. Farhi, J. Phys. Condens. Matt. **6** (1994) 5161.
- [29] A. Lurio, G. Burns, J. Appl. Phys. **45** (1974) 1986.
- [30] P. Becker, N. Olsson, J. Simpson, ed: *Erbium doped fiber amplifiers: Fundamentals and technology*, Academic Press, New York, 1999.
- [31] D. F. de Sousa, F. Batalioto, M. J. V. Bell, S. L. de Oliveira, L. A. O. Nunes, J. Appl. Phys. **90** (2001) 3308.
- [32] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, D. W. Hewak, J. Non-Cryst. Solids **284** (2001) 274.

Conclusões e Considerações Finais

A partir das caracterizações estruturais e espectroscópicas das fibras de REVO₄ e RELaVO₄ (RE = Y³⁺, Gd³⁺), dos vidros GaLaS, e das cerâmicas de PLZT dopados com Nd³⁺ e Tm³⁺, conclui-se que, em maior ou menor extensão, todos estes materiais são candidatos em potencial a aplicações como meio ativo para lasers de estado sólido, operando na região do infravermelho próximo. Portanto, a escolha do meio ativo dependerá das características requeridas para cada aplicação. Devido às intensas absorções dos íons Nd³⁺ e Tm³⁺ em torno de 800 nm, estes lasers oferecem a vantagem de poderem ser bombeados por laser de diodo que atualmente estão disponíveis a baixo custo e com alta potência. Além disso, os sistemas estudados também indicam a potencialidade de aplicação como meios ativos para lasers que operem pelo processo de *upconversion* no azul.

Os sistemas cristalinos, vítreos e policristalinos apresentam propriedades físico-químicas bastante interessantes como baixa toxicidade e alta estabilidade química. As matrizes com melhores resistências mecânicas são as cerâmicas de PLZT, seguidas dos cristais de RE(La)VO₄, sendo que o vidro GaLaS é pouco resistente, especialmente com relação ao calor, pois tem baixa condutividade térmica, e portanto não é recomendado para aplicações de alta potência. Quanto aos métodos de obtenção, destacam-se as vantagens da fusão de óxidos para os vidros, e o método cerâmico que envolve etapas de calcinação e sinterização. Estes métodos permitem obter amostras grandes, em diversas geometrias (*bulks*, fibras, cilindros, pastilhas, etc), de maneira simples, rápida e a baixo custo. A dificuldade usualmente encontrada em crescer cristais de alta qualidade óptica, com altos

pontos de fusão, como é o caso dos REVO_4 ($T_{\text{fusão}} > 1850\text{ }^\circ\text{C}$), foi contornada neste trabalho utilizando-se uma técnica de crescimento de última geração, conhecida como *LHPG*.

Como na LHPG o crescimento das fibras monocristalinas é feito a partir de pedestais de precursores, utilizando-se como fonte de aquecimento um laser de CO_2 , elimina-se a necessidade de cadinhos, e esta é uma grande vantagem para o crescimento de compostos com alto ponto de fusão, que requerem cadinhos de platina e molibdênio (de altíssimo custo), em técnicas como Czochralski. Além disso, a LHPG permite que as fibras sejam crescidas em processos até 60 vezes mais rápidos do que os usuais, portanto fibras de orto-vanadatos com excelentes qualidades ópticas e estruturais puderam ser obtidas em escala de minutos. A geometria das fibras é muito interessante para a construção de lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} compactos e eficientes, com aplicações em telecomunicações, medicina e odontologia. Visando esta aplicação, uma fibra de YVO_4 dopada com 1,0 atm% Nd^{3+} com comprimento de 1,0 mm e 500 μm de diâmetro foi testada em uma cavidade laser do tipo *end-pump* e apresentou eficiência laser em 1,064 μm (42%) muito próxima a de um monocristal comercial (48%), com limiar de 10 mW e potência máxima de saída de 200 mW. Estes resultados são muito gratificantes e motivam a construção de microlasers de estado sólido, considerando-se as grandes vantagens da técnica LHPG que permite crescer fibras com características espectroscópicas praticamente idênticas a de um monocristal comercial crescido por Czochralski a mais baixo custo. Embora a construção de lasers compactos de estado sólido não seja muito difundida no Brasil, estes resultados atestam a viabilidade de produção destes dispositivos nacionais com preço competitivo.

Os cristais de REVO_4 dopados com Nd^{3+} são de reconhecida importância por suas altas seções de choque de absorção em 808 nm e de emissões estimuladas em 1,06 e 1,34 μm . Para aumentar a eficiência de bombeio por lasers de diodo, a inserção de La^{3+} na estrutura destes cristais, tem sido estudada para causar uma pequena desordem estrutural que resulta em alargamento não homogêneo das linhas espectrais, e assim minimizar a necessidade de controle de temperatura do

diodo para perfeita sintonização. Fibras contendo La^{3+} também foram crescidas por LHPG sem que houvesse comprometimento das excelentes qualidades espectroscópicas dos cristais. A máxima energia de fônons da matriz é de 890 cm^{-1} e o índice de refração 1,6. Vale chamar a atenção para o fato de que antes que a fibra de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ fosse adaptada à cavidade laser, a caracterização espectroscópica da mesma por diversas técnicas foi imprescindível. Dentre estas técnicas, destaca-se a de “*pump-probe*” para medir a influência de absorções de estado excitado em regiões em que se espere observar emissão estimulada. A montagem experimental da técnica é um tanto quanto delicada e poucos grupos no mundo dispõem e dominam esta ferramenta. A maior contribuição dessas medidas é determinar a seção de choque de emissão estimulada, que é um parâmetro de vital importância em pesquisas de lasers. Assim, pode-se dizer que neste trabalho se estabeleceu um método consistente de caracterização de materiais laser, previamente aos testes na cavidade ópticas.

Embora as amostras de GaLaS e PLZT dopadas com ambos os íons, e as REVO_4 dopadas com Tm^{3+} , ainda não tenham sido testadas em cavidades apropriadas, as mesmas também foram caracterizadas em detalhes, e portanto abrem várias perspectivas de continuidade do trabalho de doutorado. No caso dos vidros GaLaS, o alto índice de refração (2,5), a baixa energia de fônons (425 cm^{-1}), e alta covalência de ligações químicas são os responsáveis por taxas de transição radiativas que chegam a ser até 10 vezes maiores do que para vidros fluoretos dopados com Nd^{3+} e Tm^{3+} . Este também é o caso para as cerâmicas transparentes PLZT, que também apresenta índice de refração 2,5, mas como sua energia de fônon é um pouco mais alta (750 cm^{-1}), as taxas de transição radiativa são aproximadamente duas vezes maiores que as dos fluoretos. Além disso, os vidros e as cerâmicas oferecem a vantagem de alargamento espectral não homogêneo intrínseco.

Embora as emissões do Tm^{3+} em 1,45 e 1,8 μm possam ser observadas em todas as matrizes, graças às extensas janelas de transmissão no infravermelho (até $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ para o GaLaS e $\sim 7,0\text{ }\mu\text{m}$ para o PLZT e para os REVO_4), uma característica favorável da cerâmica PLZT, decorrente da

sinterização por prensagem a quente, é a ausência de grupos OH^- da água na região de $2,8\text{ }\mu\text{m}$, sugerindo que matrizes dopadas com Er^{3+} possam ser utilizadas como meios ativos para lasers nessa região. De fato, esta emissão foi observada durante o trabalho de doutorado, com intensidade considerável e um estudo detalhado do PLZT:Er^{3+} , bem como de amostras co-dopadas com Yb^{3+} será iniciado em breve com o objetivo de tentar construir um laser nesse comprimento de onda bem como em $1,55\text{ }\mu\text{m}$, que é a região de maior transmissão em fibras ópticas de sílica. Além disso, como o PLZT, também apresentam efeito piezelétrico, a associação desta propriedade com as altas seções de choque de íons terras raras pode ser estudada para a construção de dispositivos eletro-ópticos interessantes como lasers em que o chaveamento seja feito no próprio meio ativo.

Investigações de ganho óptico e transferências de energia entre íons, nas regiões de emissão laser demonstraram características semelhantes para os três sistemas dopados com Nd^{3+} e Tm^{3+} . A emissão em torno de $1,06\text{ }\mu\text{m}$ do Nd^{3+} não é comprometida por absorções de estado excitado em menores comprimentos de onda, e para bombeio em 808 nm a eficiência quântica é praticamente 100% em todos os casos. Os tempos de vida radiativos do nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$ são $90\text{ }\mu\text{s}$ para os $\text{REVO}_4\text{:Nd}^{3+}$, $75\text{ }\mu\text{s}$ para o GaLaS:Nd^{3+} e $142\text{ }\mu\text{s}$ para o PLZT:Nd^{3+} . Para o caso do GaLaS:Nd^{3+} verificou-se que a migração que espalha a energia de excitação pela amostra através desse nível, é muito maior do que a relaxação cruzada que constituiria um meio de perda. Porém, a emissão em torno de $1,34\text{ }\mu\text{m}$ é altamente comprometida por uma absorção de estado excitado, indicando que aplicações de banda larga nessa região, não são possíveis para os sistemas estudados. No entanto, há vários trabalhos que reportam a construção de lasers com emissão estreita nessa região.

Para a dopagem com íons Tm^{3+} , conclui-se que a emissão em $1,8\text{ }\mu\text{m}$ a partir do nível $^3\text{F}_4$ com tempos de vida radiativos de $1,0\text{ ms}$ no GaLaS:Tm^{3+} e $3,5\text{ ms}$ no PLZT:Tm^{3+} pode ser observada com alta intensidade, e embora medidas de ganho-AEE ainda não tenham sido feitas nessa região cálculos de coeficientes de perfil de ganho óptico positivos para o GaLaS:Tm^{3+}

indicam que a emissão laser pode ser observada. Esta emissão é favorecida pela alta probabilidade de decaimento multifônons dos $\text{REVO}_4:\text{Tm}^{3+}$, do nível $^3\text{H}_4$ para o nível emissor $^3\text{F}_4$. Considerando-se a emissão em torno de $1,45\text{ }\mu\text{m}$ a partir do nível $^3\text{H}_4$ ($\tau_{rad} = 150\text{ }\mu\text{s}$ para o $\text{GaLaS}:\text{Tm}^{3+}$ e $\tau_{rad} = 173\text{ }\mu\text{s}$ para o $\text{PLZT}:\text{Tm}^{3+}$), verificou-se que há uma forte absorção de estado excitado nessa região, não sendo possível a utilização em amplificadores ópticos mediante bombeio e torno de 815 nm . Uma alternativa é utilizar outros mecanismos de bombeio nos quais não haja superposição da emissão com AEE. No caso dos $\text{REVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ a emissão em $1,45\text{ }\mu\text{m}$ ainda é comprometida pelo intenso decaimento multifônons que constitui um meio de perda para o nível emissor $^3\text{H}_4$.

APÊNDICE A

Técnica “*pump-probe*” (bombeio e prova) para medidas de absorções de estado excitado em sólidos

Em se tratando de meios ativos para lasers dopados com íons terras raras, absorções de estado excitado (AEE), partindo de níveis com tempo de vida suficientemente longos, podem ser benéficas quando desocupam o nível laser inferior, ou deletérias quando desocupam o nível laser superior. Como visto anteriormente, processos de transferência de energia entre íons dopantes são diretamente proporcionais a superposição espectral entre emissão do íon doador e absorção do íon aceitador e em alguns casos essa absorção é uma AEE. Portanto, estudos dessas AEE em um dado sistema laser, são de grande importância para que se possa escolher o comprimento de onda de bombeio adequado e para que se possa calcular os perfis de ganho óptico do sistema. A teoria de Judd-Ofelt [1,2] pode ser utilizada para se obter um valor aproximado da seção de choque de absorção integrada, mas não fornece informações sobre o perfil espectral. Porém, em qualquer tentativa de modelamento de um sistema laser, faz-se necessário o conhecimento das seções de choque de AEE e para isso é necessário conhecer o perfil espectral dessas transições em unidades absolutas.

Uma das maneiras de se obter os espectros de absorção de estado excitado é através dos espectros de emissão e o método da reciprocidade [3]. Sendo i e j dois níveis excitados de um determinado íon, a seção de choque de emissão para uma transição indireta $i \rightarrow j$ pode ser obtida através da expressão de Fuchtbauer-Lundenburg [3],

$$\beta_{i-j} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_e^{i-j}(\nu) d\nu \quad (\text{A.1})$$

em que o produto $\gamma \sigma_e^{i-j}(\nu)$ é o espectro de emissão obtido experimentalmente; $\sigma_e^{i-j}(\nu)$ é a seção de choque de emissão em função da frequência do fóton incidente e γ é uma constante de calibração; β_{i-j} é a razão de ramificação para a transição $i \rightarrow j$, τ é o tempo de vida do nível i , n é o índice de refração da amostra e c é a velocidade da luz. Obtendo-se o fator γ , pode-se calcular a seção de choque de emissão através da divisão do espectro por este fator. A seção de choque de absorção $j \rightarrow i$, pode agora ser obtida através do método da reciprocidade [3],

$$\sigma_a^{j-i} = \sigma_e^{i-j} \frac{Z_j}{Z_i} \exp[-(E_{zi} - h\nu)/kT] \quad (\text{A.2})$$

em que σ_a^{j-i} é a seção de choque de absorção; E_{zi} é a diferença de energia entre os multipletos Stark de menor energia dos estados inferior e superior da transição e dada como a média entre os picos de emissão e absorção; $h\nu$ é a energia do fóton; k é a constante de Boltzman; Z_j/Z_i é a razão entre as funções de partição dos estados superior e inferior da transição [3]. Uma desvantagem deste método é que ele só se aplica a transições radiativas e para utilizá-lo, é necessário conhecer a razão de ramificação β , e o tempo de vida radiativo τ_0 do nível emissor. Esses inconvenientes motivaram o desenvolvimento da técnica de “*pump-probe*” [4-7] para medir diretamente, as AEE de um sistema em uma dada faixa espectral.

A Figura A.1 apresenta o esquema do arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção de estado excitado (AEE) [3]. O feixe de bombeio é entregue por um laser contínuo cujo comprimento de onda de emissão é escolhido para a região espectral das transições que se deseja medir (Ex. lasers de Ar^+ e de Ti:Safira). Este feixe é modulado em torno de 14 Hz.

O feixe de prova, contrapropagante ao de bombeio, provém de uma lâmpada de filamento de tungstênio (200W) alimentada por uma fonte de corrente constante, e é modulado em 700 Hz.

Figura A.1: Arranjo experimental utilizado para medidas de absorção de estado excitado utilizando a técnica *pump-probe* com excitação modulada [3].

A amostra é colocada entre dois “*pinholes*” de aproximadamente 500 μm de diâmetro utilizados para garantir que haja uma boa superposição entre os feixes de bombeio e de prova e também para definir o volume de bombeio. O sinal transmitido através da amostra é filtrado em um monocromador Thermo-Jarrel Ash (0,25 m de comprimento) e coletado por detectores de Ge ou Si. Os “*beam stops*” têm a função de impedir a incidência do laser sobre o filamento de tungstênio da lâmpada, uma vez que isso introduziria uma modulação indesejada no feixe de prova, e também de bloquear a entrada do laser no monocromador. Se ainda assim houver espalhamento dessa luz, filtros de cor podem ser utilizados na entrada do monocromador. A configuração de dupla modulação necessita do uso de dois amplificadores *lock-in*. O primeiro tem como referência a modulação da luz de prova (700 Hz) e portanto mede apenas o sinal nesta frequência. O feixe de bombeio introduz uma pequena modulação no sinal que seria medido apenas na presença do feixe de prova (da lâmpada) e para que essa modulação passe para o segundo *lock-in*, a constante de tempo do primeiro amplificador deve ser baixa (de 1 a

30 ms) enquanto que a constante de tempo do segundo *lock-in* pode ser longa (~ 3 s), para reduzir efeitos de ruído presentes no sinal duplamente modulado. Deve-se ressaltar ainda que o alinhamento dos componentes presentes na montagem da Figura A.1 é muito crítico para o sucesso desse experimento. Uma boa superposição entre os feixes de bombeio e de prova é imprescindível e o detector utilizado deve apresentar uma curva de resposta linear de intensidade versus tensão, uma vez que o sinal medido no segundo lock-in constitui uma pequena variação podendo constituir um aumento ou uma redução no nível do sinal. Além disso, a fonte de alimentação da lâmpada deve ser de corrente contínua para não produzir uma modulação adicional de 60 Hz no filamento de tungstênio.

Descrição matemática do experimento

Para que absorções de um dado estado excitado ocorram é necessário que haja uma população suficientemente grande nesse nível e isto resume a idéia central do experimento, que é a de promover a excitação de um nível metaestável (com tempo de vida suficientemente longo) utilizando o feixe de bombeio do laser e então completar os intervalos de energias para que ocorram absorções a partir deste nível, utilizando o feixe de prova da lâmpada. A Figura A.2 apresenta um diagrama esquemático que deve ajudar na compreensão do exposto até aqui.

Figura A.2: Diagrama esquemático para resumir o experimento de AEE utilizando a técnica *pump-probe*.

Considere-se a primeira situação em que somente a lâmpada esteja ligada e portanto a modulação introduzida no sinal pelo laser é nula. Estando a maior parte da população no estado fundamental do íon ativo, o sinal medido no detector da Fig. A.1 (I_u) irá corresponder apenas a absorções do feixe da lâmpada e é descrito pela Lei de Lambert-Beer como,

$$I_u = I_0 \exp[-\sigma_{AEF}NL], \quad (\text{A.3})$$

em que I_0 é a intensidade incidente, N é a densidade de íons dopantes, L é o comprimento da amostra e σ_{AEF} é a seção de choque de absorção do estado fundamental. O sub-índice u denota a condição da amostra não bombeada, e p a condição bombeada, como será visto mais a diante. Note que a população disponibilizada no(s) estado(s) excitado(s) dessa maneira é pequena e portanto não é suficiente para que ocorram absorções de estado excitado.

Na situação em que o laser está ligado junto com a lâmpada, a excitação de um nível metaestável é muito mais eficiente e portanto a população nesse nível é suficientemente grande para que ocorram absorções de estado excitado induzidas pela lâmpada. Além disso, poderá também ocorrer emissão estimulada e portanto o sinal I_p da amostra bombeada fica,

$$I_p = I_0 \exp\{-\sigma_{AEF}(N - N_e)L + \sum_i (N_i / N_e)[\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)]N_eL\}, \quad (\text{A.4})$$

em que N_e é a densidade total de íons excitados, N_i é a densidade de íons excitados ao nível i , σ_{EE} é a seção de choque de emissão estimulada e σ_{AEE} é a seção de choque de absorção de estado excitado. Tomando o logaritmo natural da divisão de I_p por I_u , tem-se,

$$\ln(I_p / I_u) = N_e L \{\sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e)[\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)]\}. \quad (\text{A.5})$$

Relembrando, a intensidade do sinal induzido somente pelo feixe de prova (I_u) é medida no primeiro *lock-in*, enquanto que a modulação produzida pelo feixe de bombeio (14 Hz) é dada pela diferença $\Delta I = I_p - I_u$ e é medida diretamente no segundo *lock-in*. É como se o diagrama correspondente ao sinal I_u na Fig. A.2 fosse subtraído do diagrama correspondente ao sinal I_p , restando apenas as absorções de estado fundamental e de estados excitados bem como a emissão estimulada induzidas pelo laser. Observe que $I_p / I_u = 1 + \Delta I / I_u$ e como $\Delta I \ll I_u$, pode-se aproximar $\ln(I_p / I_u)$ a $\ln(1 + \Delta I / I_u) \approx \Delta I / I_u$, e assim,

$$\Delta I / I = N_e L \{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \}, \quad (\text{A.6})$$

em que $I = I_u$ (a intensidade transmitida pela amostra não bombeada). A saída do segundo *lock-in* pode ser definida como $\Delta I' = A \Delta I$, (A é o fator de amplificação do equipamento). Então,

$$\Delta I' / I = N_e L A \{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \}. \quad (\text{A.7})$$

Note que os espectros obtidos dessa maneira não estão calibrados em unidades de seção de choque e portanto deve-se fazer uma calibração manual dos mesmos. Para tanto pode ser tomada uma região do espectro em que não haja absorção de estado excitado ou emissão estimulada pois neste caso σ_{AEE} e σ_{EE} são iguais a zero, e a equação (5) pode ser escrita como,

$$\Delta I' / I = N_e L A \sigma_{AEF}. \quad (\text{A.8})$$

O fator $N_e LA$ pode ser determinado a partir do conhecimento de σ_{AEF} , que por sua vez pode ser obtido a partir de medidas de absorção feitas em um espectrofotômetro comercial,

$$\sigma_{AEF} = \frac{1}{0,4343 \times L \times N} \log_{10}[I_0 / I] \quad (A.9)$$

Com os espectros calibrados pela seção de choque de absorção de estado fundamental pode-se obter as seções de choque de emissão estimulada e absorção de estado excitado fazendo a subtração do espectro de σ_{AEF} . A quantidade resultante dessa subtração é dada por:

$$\sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)]. \quad (A.10)$$

As razões N_i / N_e são iguais às porcentagens de íons excitados em cada nível i . Este fator depende do tempo de vida de cada nível, sendo que os níveis com tempo de vida mais longo possuem maior população de estado estacionário. Por simplicidade, pode-se considerar que apenas os níveis metaestáveis estão ocupados e distribuir a porcentagem de população excitada entre estes níveis de acordo com os seus tempos de vida. O programa de aquisição de dados registra quatro colunas nesta ordem: 1º) eixo x (nm); 2º) $\Delta I/I$; 3º) ΔI e 4º) I .

A partir do conhecimento do valor de σ_{EE} pode-se obter o perfil de ganho óptico $G(\lambda)$ de uma dada transição eletrônica utilizando a expressão,

$$G(\lambda) = N_i \sigma_{EE}^{i-j}(\lambda) - N_j \sigma_A^{j-i}(\lambda) \quad (A.11)$$

em que N_{ij} são as populações dos níveis i e j ; $\sigma_{EE}^{i-j}(\lambda)$ e $\sigma_A^{j-i}(\lambda)$ são respectivamente as seções de choque de emissão estimulada e absorção entre os níveis i e j , podendo ser essa absorção a partir do estado fundamental ou de um estado excitado. A população absoluta dos níveis envolvidos na transição pode ser obtida através da população total excitada N_e e das frações de população excitada em cada nível N_i/N_e . O valor de N_e é obtido pela definição do volume de bombeio e do conhecimento da potência do laser incidente, sendo o volume de bombeio determinado pela abertura dos *pinholes* e a potência medida com uma termopilha calibrada. Vale ressaltar que esse ganho óptico não leva em conta as perdas ópticas na cavidade ou nas superfícies do meio ativo e portanto, um ganho positivo deve ser encarado apenas como uma previsão da potencialidade laser de um dado sistema.

A seguir apresenta-se um roteiro detalhado e prático para realizar as medidas de absorção de estado excitado passo a passo.

Roteiro para as medidas de ganho-AEE

1º) O primeiro passo é o alinhamento do sistema antes de ligar o laser, ou seja da lâmpada, das lentes de focalização na amostra e de coleta do sinal, do monocromador e do detector. Verifique se a luz da lâmpada esta passando pelos dois *pinholes* (antes e depois da amostra).

2º) Depois do alinhamento inicial, o *chopper* de alta frequência que modula a lâmpada deve ser ligado estando conectado a referência do 1º *lock-in*. A saída desse amplificador por sua vez deve ser conectada a placa de aquisição (canal 1). O alinhamento deve ser maximizado olhando-se o sinal no *lock-in* 1 e um espectro de absorção da amostra pode então ser medido utilizando uma frequência do *chopper* de aproximadamente 100 Hz. Deve-se medir um espectro com a amostra (S1) e outro sem a amostra (S0). Em seguida deve-se fazer a operação

$$\sigma_{AEF} = \frac{1}{0,4343 \times L \times N} \log_{10}[S0/S1], \text{ em que } L \text{ é a espessura da amostra e } N \text{ é a concentração}$$

de dopantes. O sinal do canal 1 é gravado na 4ª coluna do arquivo de saída no programa.

3º) Agora o laser pode ser ligado (feixe de bombeio) e este feixe deve ser contrapropagante ao de prova (da lâmpada) de forma que haja uma ótima superposição espectral dos dois feixes sobre a amostra. Para tanto, deve ser utilizado um espelho pequeno para direcionar a luz do laser sem atrapalhar muito a coleta do sinal. O feixe do laser deve estar passando pelo centro das lentes de focalização e pelos dois *pinholes*, e os *beam-stops* devem estar posicionados de forma que o laser não atinja o filamento da lâmpada ou a entrada do monocromador.

4º) O *chopper* de baixa frequência modulando o sinal do laser pode agora ser ligado e deve estar conectado a referência do segundo *lock-in*. Este amplificador recebe o sinal da saída do primeiro *lock-in* que neste momento já deve estar dividida. A saída do segundo *lock-in* deve ser ligada na placa de aquisição (canal 0).

5º) Ajuste a constante de tempo do primeiro *lock-in* para 1ms e do segundo *lock-in* para 3 segundos. Agora o alinhamento pode ser otimizado olhando-se o sinal no segundo *lock-in*. Quanto maior a superposição entre os dois feixes maior será o sinal. A fase do segundo *lock-in* deve ser ajustada nos pontos onde haja apenas absorção do estado fundamental e/ou emissão estimulada (sinal positivo) ou apenas absorção do estado excitado (sinal negativo).

Referências Bibliográficas

- [1] B. R. Judd, Phys. Rev. **127** (1962) 750.
- [2] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- [3] W. J. Miniscalco, R. S. Quimby, Opt. Lett. **16** (1991) 258.
- [4] J. Koetke, G. Huber, Appl. Phys. B **61** (1995) 151.
- [5] M. Pollnau, E. Heumann, G. Huber, Appl. Phys. A **54** (1992) 404.
- [6] J. L. Le Boulanger, S. Doualan, J. Girard, R. Margerie, R. Moncorgé, Phys. Rev. B **60** (1999) 11380.
- [7] T. Danger, J. Koetke, R. Breede, E. Heumann, G. Huber, B. H. T. Chai, J. Appl. Phys. **76** (1994) 1413.

Artigos Publicados

Durante o período de doutorado foram produzidos 11 artigos, sendo que 10 deles se encontram publicados ou estão submetidos a periódicos internacionais. Dentre esses artigos, 2 são frutos do trabalho de mestrado e outros 2 foram realizados em colaboração aos projetos de pesquisa de alunos do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC/USP. Os sete trabalhos restantes dizem respeito ao tema da tese e são discutidos ao longo dos Capítulos 3 a 5.

1. **A. S. S. de Camargo**, J. A. Simoneti, M. R. Davolos, M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, *Investigação de Er^{3+} nos dois sítios cristalográficos de Gd_2SiO_5 através da fotoluminescência resolvida no tempo*. Quim. Nova **23** (2000) 742.
2. **A. S. S. de Camargo**, M. R. Davolos, L. A. O. Nunes, *Spectroscopic characteristics of Er^{3+} in the two crystallographic sites of Gd_2SiO_5* . J. Phys. Condens. Matt. **14** (2002) 3353.
3. S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, **A. S. S. de Camargo**, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, D. W. Hewak, *Spectroscopy, Thermo Optical and Mechanical Properties of Nd^{3+} doped Chalcogenide Glasses*. J. Non-Cryst. Sol. **284** (2001) 274.
4. D. R. Ardila, **A. S. S. de Camargo**, J. P. Andreeta, L. A. O. Nunes, *Growth of yttrium orthovanadate by LHPG in isostatic oxygen atmosphere*. J. Cryst. Growth **233** (2001) 253.

5. S. M. Lima, **A. S. S. de Camargo**, L. A. O. Nunes, T. Catunda, D. W. Hewak, *Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and non-radiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses*. Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 589.

6. **A. S. S. de Camargo**, S. L. de Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, D. W. Hewak, *Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Tm^{3+} ions in GaLaS chalcogenide glass*. J. Phys. Condens. Matt. **14** (2002) 9495.

7. **A. S. S. de Camargo**, L. A. O. Nunes, M. R. B. Andreeta, A. C. Hernandez, *Near-infrared and upconversion properties of neodymium-doped $RE_{0.8}La_{0.2}VO_4$ ($RE = Y, Gd$) single-crystal fibers grown by the laser-heated pedestal growth technique*. J. Physics Condens. Matt. **14** (2002) 13889.

8. **A. S. S. de Camargo**, L. A. O. Nunes, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, *Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+}) doped transparent PLZT ceramics*. Aceito para publicação no J. Appl. Phys. (Novembro de 2003).

9. **A. S. S. de Camargo**, L. A. O. Nunes, D. R. Ardilla, J. P. Andreeta, *Excited state absorption and 1064 nm laser emission of $YVO_4:Nd^{3+}$ single crystal fiber grown by the LHPG technique*. Aceito para publicação na Opt. Lett. (Outubro de 2003).

10. R. A. Silva, **A. S. S. de Camargo**, C. Cusatis, L. A. O. Nunes, J. P. Andreeta, *Growth and characterization of columbite $CaNb_2O_6$ high quality single crystal fiber*. Aceito para publicação no J. Cryst. Growth (Outubro de 2003).

11. C. R. Ferrari, **A. S. S. de Camargo**, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, *LHPG growth and directional solidification of $CaTa_2O_6$ single crystal fibers and their physics characterization*. Submetido ao J. Cryst. Growth (Novembro de 2003).