ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE VIDROS FLUORETOS ALTAMENTE DOPADOS COM Er³⁺

,

TANIA PATRICIA SIMÕES

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

USP/IFSC/SBI



•

São Carlos – São Paulo 2001

> IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Simões, Tania Patricia

"Espectroscopia Óptica de Vidros Fluoretos Altamente Dopados com Er³⁺"/ Tania Patrícia Simões – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001 – páginas: 120 Área: Física Aplicada Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

1. Érbio, 2. Transferência de energia, 3. Microparâmetros

I. Título



Caixa Postal 369 13560-970 São Carlos, SP Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777 www.if.sc.usp.br wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **TÂNIA PATRÍCIA SIMÕES**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19-10-2001.

COMISSÃO JULGADORA:

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

F

Prof. Dr. Máximo Siu Li - IFSC / USP

0

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos - UNESP / Araraquara

"Coroa dos velhos são os filhos dos filhos, e a glória dos filhos são seus pais." (Provérbios 17:6)

> À Luzia da Silva Guimarães, minha avó, e aos meus pais Sandoval Simões e Maria de Lourdes Simões.

Agradecimentos

Algumas coisas que fazemos em nosso dia-a-dia, por mais banais que sejam para nós, deixam nos outros uma marca daquilo que fomos e talvez, do que somos. Vamos vivendo... sem saber que simples gestos podem nunca ser esquecidos. Tenho coisas para lembrar deste tempo no Grupo de Espectroscopia; não poderia esquecer, nem vou poder e isto é bom... destas coisas são feitas a vida. Portanto, se você gosta de agradecimentos rápidos, sugiro que pule para a página 1, pois tenho aqui uma lista muito grande de pessoas, às quais sou sinceramente grata.

Agradeço ao M. Poulain e ao R. Lebullenger, pelas amostras utilizadas neste trabalho. Agradeço à Capes pela bolsa de mestrado. Agradeço ao professor Luiz Antônio por sua orientação e pelas muitas horas de discussão e análise dos resultados. Pelas muitas explicações; por me acompanhar nas prévias (muitas também) e pelos bons conselhos. Agradeço ao Fernando Batalioto por ter me iniciado no tratamento de dados experimentais para estudar transferência de energia, e por ter me ensinado a utilizar o Origin. Agradeço à Dione por toda a ajuda que me deu, pelas opiniões e sugestões. Também agradeço ao Samuel por ter me ajudado tantas vezes, e por têlo feito mesmo estudando para suas provas. Obrigada, Sam; em especial pelos lanchinhos naturais! Agradeço ao Josimar por ser tão prestativo, competente e por ser engraçado; creio que esta é a melhor combinação para um ambiente de trabalho. Agradeço ao André (Fera) e ao Bisnaga por sempre darem uma "mão": backups, extensões... e pelas piadas. Agradeço à Andréa pela ajuda e explicações e é claro, pelas boas conversas. Agradeço ao Acácio e ao Sandro pela amizade e pela pronta ajuda nos momentos em que precisei. Agradeço aos mesmos por terem me apresentado suas adoráveis esposas, Meire e Edna; pessoas muito queridas. Agradeço à Gláucia pela companhia neste tempo e porque sempre foi prestativa e interessada em ajudar em qualquer momento de necessidade. Agradeço à Ariane e ao Paulo pelo empréstimo dos livros, e à Cíntia e à Luciara pelas apostilas de EDX. Agradeço à Alessandra pelas ajudas, pela companhia, pelas conversas, por agüentar minhas chatices, enfim... Obrigada mesmo, amiga. Sou grata também a duas pessoas que conheço há muito pouco tempo, mas que já moram em meu coração: Renata e Thays. Obrigada por toda a ajuda, e pela amizade. Agradeço ao Daniel Rocco pela companhia, amizade, carinho, e pelo seu jeito do sítio (sabe tudo!). Deus te abençoe, anjinho aa.

Agradeço ao Gallo por todas as vezes que me atendeu e esclareceu minhas dúvidas. Agradeço ao André Martinez pelas explicações e pela pronta ajuda. Agradeço ao Luiz Tarelho por ser prestativo com uma quase estranha; agradeço as referências sobre upconversion e Monte-Carlo em transferência de energia. Agradeço ao professor Egues pelas muitas explicações quando não havia mais a quem perguntar, pela ajuda no modelo de Yokota&Tanimoto, e pelos conselhos sempre bons. Agradeço ao pessoal da Gráfica e ao pessoal da Central de Apoio ao Material Didático. Agradeço às secretárias Nilzeli, Ester, Cláudia, Samira e em especial à Wladerez por ter sido agradável e prestativa desde minha inscrição no mestrado até o dia de hoje. Agradeço ao pessoal da Biblioteca por sua simpatia e eficiência.

Agradeço às turmas de Quântica B, e Estado Sólido de 1999, pelo trabalho juntos e pelo companheirismo. Aos meus amigos Milton Sonoda e Pérson Pereira Neves pela companhia e pela preocupação nos momentos difíceis. Ao Alexandre Castro Junqueira e ao Mickel Abreu de Ponte, pela amizade em todas as "deprês" e em todos os "besteiróis"; amigos necessários em mais esta jornada. À Sandra Falone pela amizade e cumplicidade. Agradeço à Marisi Gomes, amiga e companheira, por toda a ajuda que me deu (inclusive por me liberar de parte do aluguel, no período sem bolsa). À Maria Alice por me receber em sua casa, pelas orações e pela amizade na época mais difícil. À Regina, à Solidade e à Paula pelas orações.

Ao Pastor Manoel, sua esposa Cris, e à 100% Vida por terem me acolhido e ministrado a minha vida com diligência.

Ao Daniel Farfan por ter cuidado de mim nos momentos de doença, pela comunhão, pelas muitas orações juntos e pelas explicações sobre algoritmo genético.

À Rosani, à Terezinha, à Lea, e à Tita, por suas orações, jejuns e súplicas a Deus por minha vida. EU SEI que este trabalho só foi concluído porque vocês estiveram me sustentando em todo o tempo. Louvado seja Deus por suas vidas. Agradeço a minha família pelas orações e pela torcida.

Agradeço aos meus pais e à Rosani (de novo) por enviarem meu sustento no período sem bolsa. Deus lhes dê em cêntuplo.

Para finalizar, vou agradecer aquele que é o autor e também o realizador de todos os meus sonhos (e portanto, também deste trabalho): Jesus Cristo de Nazaré. Porque tudo veio dEle e tudo é para Ele. Senhor Jesus, eu quero Te agradecer por todas as coisas; pelas pessoas aqui mencionadas e por tudo o mais que você me deu neste tempo, pois sei que oportunidades aparecem porque você as coloca em nossos caminhos. Obrigada por ter me ajudado nos estudos, por ter me ensinado também nas madrugadas, por ter me capacitado TODAS as vezes que encontrei meus limites; verdadeiramente o Teu poder se aperfeiçoa nas minhas fraquezas^{*}. Obrigada por sua fidelidade incondicional e pelas únicas palavras de consolo verdadeiro que me ajudaram a prosseguir. Obrigada também pelas exortações, porque me têm feito crescer um pouco mais e me arrepender de minhas mancadas. Obrigada por sua graça e por saber que ela é suficiente^{*}.

^{*} II Co. 12:9,10

SUMÁRIO

LI	STA DE FIGURAS	i		
LI	STA DE TABELASi	v		
RE	SUMO	v		
ABSTRACTvi				
INTRODUÇÃO1				
1	- CONSIDERAÇÕES GERAIS	4		
	1.1 - VIDROS	4		
	1.1.1 - Histórico	4		
	1.1.2 - Vidros Dopados	6		
	1.2 - ÍONS TERRAS-RARAS	8		
	1.3 - O ÍON ÉRBIO1	2		
	1.4 - SISTEMAS ALTAMENTE DOPADOS	4		
	REFERÊNCIAS1	6		
2	- TEORIA	8		
	2.1 - TEORIA DE JUDD-OFELT	9		
	2.2 - MODELO DE DEXTER	8		
	2.3 - SISTEMA DE EQUAÇÕES DE TAXA4	0		
	2.4 - ALGORITMO GENÉTICO4	3		
	2.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MODELOS4	8		
	REFERÊNCIAS	1		
3	- EXPERIMENTOS	2		
	3.1 - AMOSTRAS UTILIZADAS	2		
	3.2 - VERIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	3		
	3.3 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO (infravermelho distante)5	5		

.

3.4 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO (infravermelho próximo e					
visível)					
3.5 - MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA60					
3.6 - MEDIDAS DO TEMPO DE VIDA E EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS					
PROCESSOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA62					
3.7 - MEDIDAS DA CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA RESOLVIDA					
NO TEMPO					
3.8 - O OPO65					
3.8.1 - Conversão Paramétrica Óptica					
REFERÊNCIAS					
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO71					
4.1 - COMPOSIÇÃO EXPERIMENTAL DAS AMOSTRAS - EDX72					
4.2 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO74					
4.3 - ABSORBÂNCIA					
4.4 - LUMINESCÊNCIA79					
4.5 - TEMPOS DE VIDA82					
4.6 - ANÁLISE DE JUDD-OFELT85					
4.7 - TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA91					
4.7.1 - Microparâmetros de transferência de energia no					
infravermelho					
4.7.2 - Conversão ascendente de energia					
4.7.2.1 - Excitação Contínua					
4.7.2.2 - Excitação Pulsada					
REFERÊNCIAS116					
5 - CONCLUSÃO					

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama de níveis de energia dos terras-raras trivalentes em cloreto de lantânio.....10 Figura 1.2 - Níveis de energia do érbio em vidro fluorozircoaluminato..12 Figura 2.1 – Transferência de energia do nível ${}^{4}F_{5/2}$ do Yb $^{3+}$ para o nível ⁴I_{11/2} do Er³⁺, sob bombeio em 980nm......29 Figura 2.2 - Transferência de energia do nível ${}^{3}F_{4}$ do Tm³⁺ para o nível ${}^{5}I_{7}$ do Ho³⁺, sob bombeio em 800nm......30 Figura 2.3 - Posição dos elétrons e dos núcleos do doador e aceitador de Figura 2.4 - Superposição dos espectros de emissão do doador e absorção Figura 2.5 - Níveis de energia do Er³⁺ com exemplo de processos considerados nas equações de taxa.....41 Figura 3.1 - Esquema do equipamento utilizado para a análise das 3.2 - Esquema do espectrômetro utilizado nas medidas de Figura Figura 3.3 - Esquema óptico do interior do espectrômetro utilizado nas Figura 3.4 - Esquema da montagem utilizada para as medidas de Figura 3.5 - Esquema da montagem utilízada nas medidas de tempo de vida e de conversão ascendente de energia.....63 Figura 3.6 - Esquema da montagem utilizada nas medidas de conversão ascendente de energia resolvida no tempo......64 Figura 3.7 - Esquema óptico do OPO.....65 Figura 3.8 - Processo paramétrico óptico......67 Figura 3.10 - Largura de linha típica do Surelite OPO......68 Figura 4.1 - Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda, Figura 4.2 - Espectro de absorção de 400nm a 1700nm, das amostras de 6.4 e 18.9 mol% Er.....77 Figura 4.3 - Coeficiente de absorção em função da concentração das bandas em torno de 1500nm e 980nm.....77 Figura 4.4 - Níveis de energia do Er³⁺, com principais absorções que

i

.

Figura 4.5 - Espectro de luminescência dos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$, com Figura 4.6 - Área das bandas de emissão em 1500nm e 980nm, em função da Figura 4.7 - Espectros de luminescência no visível, com excitação em Figura 4.8 - Luminescência no visível, sob excitação em 488nm e normalizada pela emissão em 550nm......82 Figura 4.9 - Decaimento da luminescência no tempo e tempo de vida em função da concentração, do nível ⁴I_{11/2}......83 Figura 4.10 - Decaimento da luminescência no tempo e tempo de vida em função da concentração, do nível ${}^4F_{9/2}$84 Figura 4.11 - Decaimento da luminescência no tempo e tempo de vida em Figura 4.12 - Microparâmetros de transferência de energia por migração Figura 4.13 - Superposição espectral entre emissão de energia do doador e absorção do aceitador, relacionada aos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$93 Figura 4.14 - Probabilidade de transferência de energia em função da concentração, relativa à migração nos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$96 Figura 4.15 - Processos de conversão ascendente de energia: absorção do Figura 4.16 - Diagrama de níveis com excitação em 980nm, respectiva absorção do estado excitado, e processos de transferência de energia que Figura 4.17 - Luminescência da conversão ascendente de 500 a 700nm, sob excitação contínua em 980nm.....101 Figura 4.18 - Intensidade da emissão da conversão ascendente em função da potência do laser, sob excitação em 980nm.....102 Figura 4.19 - Fótons envolvidos nos processos de absorção do estado excitado e transferência de energia.....103 Figura 4.20 - Luminescência da conversão ascendente de 500 a 700nm, sob Figura 4.21 - Conversão ascendente resolvida no tempo, sob excitação em Figura 4.22 - Variação da intensidade da conversão ascendente em função do tempo (amostras de 0.8, 8.5 e 18.9 mol%Er).....107 Figura 4.23 - Diagrama de níveis do érbio com detalhe de excitação em 980nm e principais processos de transferência de energia, sob excitação

ii

Figura 4.24 - Ajuste das curvas experimentais da conversão ascendente do nível ${}^4S_{3/2}$, a partir dos resultados da tabela 4.13.....112

Figura 4.25 - Ajuste das curvas experimentais da conversão ascendente do nível ${}^{4}F_{9/2}$, a partir dos resultados da tabela 4.13......112

Figura 4.26 - Ajuste das curvas experimentais da conversão ascendente, da amostra de 18.9 mol%Er.....113

Figura 4.27 - Simulação do estado estacionário com ESA e sem ESA para o nível n_4 (amostra de 0.8 mol%Er).....114

. .

. .

iii

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Configuração eletrônica dos terras-raras......9 Tabela 4.1 - Resultado de EDX para as amostras fluoroindato e Tabela 4.2 - Tempos de vida medidos para as emissões em 980, 660 e 550 Tabela 4.3 - Área da banda de absorção (de cada transição observada na figura 4.2), freqüência média e força de oscilador experimental para o Tabela 4.4 - Área da banda de absorção (de cada transição observada na Tabela 4.5 - Parâmetros de Judd-Ofelt. para as duas composições Tabela 4.6 - Forças de oscilador calculadas para o fluorozircoaluminato e Tabela 4.7 - Probabilidade de transição total a partir de um nível e Tabela 4.8 - Eficiência quântica para as emissões em 980, 660 e Tabela 4.9 - Valores do tempo de vida à baixa concentração, probabilidades de emissão radiativa, taxas de relaxação multifônons, concentração de dopante e eficiência quântica para os níveis ${}^4S_{3/2}$ e Tabela 4.10 - Valores da área da seção de choque de absorção em torno de Tabela 4.11 - Microparâmetros obtidos através do modelo de Dexter utilizando os espectros de absorção e luminescência em torno de 980 e Tabela 4.13 - Valores de decaimento radiativo, em s⁻¹, usados nas Tabela 4.14 - Constantes de transferência de energia e respectivas probabilidades, obtidos do ajuste das curvas da figura 4.22.....111 Tabela 4.15 - Constantes de transferência de energia e respectivas probabilidades, obtidos do ajuste das curvas da figura 4.22 com

iv

Resumo

Devido à necessidade da construção de dispositivos integrados (por exemplo micro laser e inversor óptico), estudos espectroscópicos em amostras altamente dopadas são necessários. Entretanto, o procedimento de se utilizar amostras com alta concentração traz consigo o problema da supressão da luminescência, devido a processos de transferência de energia mais intensos. Portanto, neste trabalho, estudamos os processos de transferência de energia que diminuem a luminescência na região do infravermelho utilizando amostras vítreas à base de fluoreto (fluoroindato e fluorozircoaluminato), dopados com Er³⁺ em concentrações que variam de 0.1 a 20 mol%Er. Obtivemos parâmetros de transferência de energia através de um modelo para os níveis do Er³⁺ (sistema de equações diferenciais), microparâmetros de transferência de energia e probabilidades de decaimendo radiativo, entre outros. Identificamos dois mecanismos de depopulação da região do infravermelho, a migração de energia e a conversão ascendente, e dois mecanismos de população dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$, a absorção do estado excitado e a conversão ascendente por transferência de energia. A análise dos resultados indicou que a conversão ascendente por transferência de energia é o principal mecanismo de população dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$.

v

Abstract

Given the need of integrated devices, as microchip laser and optical inverter, for instance, spectroscopic studies on samples with large ion doping concentrations are necessary. However, the use of highly doped samples brings with it the problem of luminescence quenching due to intense energy transfer processes. Therefore, in the present work we studied the energy transfer processes that diminish the infrared luminescence in two fluoride glass compositions (fluoroindate and fluorozircoaluminate) doped with Er^{3+} in the range of 0.1 to 20% molar. For that, we obtained energy transfer parameters using a rate equations formalism for Er^{3+} energy levels. We also obtained the microscopic parameters of energy transfer, and radiative decay rates, among others. Two mechanisms of depopulation of level ${}^{4}I_{11/2}$ were identified, energy migration and upconversion. Similarly the mechanisms responsible for the population of levels ${}^{4}S_{3/2}$ and ${}^{4}F_{9/2}$, were identified as excited state absorption and energy transfer upconversion. The results analysis indicates that the energy transfer upconversion is the major mechanism for the population of levels ${}^{4}S_{3/2}$ and ${}^{4}F_{9/2}$.

vi

Introdução

Este trabalho foi desenvolvido em vidros dopados com Er^{3+} , com energia de fônons em torno de 500 cm⁻¹, e índices de refração de 1.480 (vidro fluoroindato) e 1.482 (vidro fluorozircoaluminato). As vantagens em estudar propriedades deste ion se resumem no fato de existirem diversas aplicações para matrizes dopadas com o mesmo, a saber, construção de laseres de fibras em 1.5 µm, laseres para aplicação em medicina e odontologia (devido à emissão em torno de 2.8 µm), entre outros^[1-6]. Outra característica peculiar das amostras utilizadas neste trabalho é que estas são altamente dopadas e uma razão para sua caracterização é que também existem aplicações para sistemas com alta concentração como micro laseres^[6] e inversores ópticos. À medida que a concentração de Er aumenta, é possível que ocorra uma queda brusca da luminescência (indício de que processos de transferência de energia poderiam ser favorecidos); esta é outra questão que será considerada ao longo do trabalho.

Devido às aplicações existentes para as emissões na região do infravermelho, concentramos nossa atenção em estudar os processos de transferência de energia que podem diminuir tais emissões, a saber, processos de migração e conversão ascendente de energia. Desta forma, foram realizados estudos sobre transferência de energia relacionada

a transições no infravermelho, isto é, considerando а superposição espectral entre bandas de emissão e absorção em torno de 980 e 1500 nm, através da teoria de Dexter. O tempo de vida experimental, relacionado aos níveis ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$, e ⁴I_{11/2}, também foi investigado em função da concentração, através do decaimento da luminescência em função do tempo. As probabilidades de transição radiativa foram obtidas da teoria de Judd-Ofelt e dos espectros de absorção, bem como os tempos de vida radiativos. Os processos de conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível (emissões vermelha e verde) foram estudados e foi observado seu comportamento em função da concentração. Para isso, utilizamos as medidas de emissão da conversão ascendente com excitação contínua em 980nm, e as medidas da intensidade da emissão em função do tempo com excitação pulsada em 980nm, para diferentes concentrações. Também analisamos a intensidade da emissão da conversão ascendente em função da potência de bombeio. Os principais mecanismos de população dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$ foram assim explorados, bem como os principais mecanismos de depopulação do nível ${}^{4}\text{I}_{11/2}.$ O principal processo de população do ⁴F_{9/2}, foi encontrado através da análise da emissão da conversão ascendente sob excitação contínua, e do gráfico da intensidade em função da potência. Por fim, alguns parâmetros de transferência de energia, relacionados à conversão ascendente, são explorados em um sistema de equações diferenciais (equações de taxa), para a conversão ascendente

do infravermelho para o visível. Para resolver o sistema (não linear) de equações diferencias, propusemos um método alternativo para obtenção dos parâmetros. Na literatura, a resolução geralmente considera apenas o estado estacionário, e a maneira usual de se obter tais parâmetros é utilizar um ajuste manual "sugerindo" ao sistema diversas soluções até encontrar aquela que melhor o satisfaz; este é um método trabalhoso quando se está interessado em ajustar, simultaneamente, mais de uma emissão. Nosso ajuste utilizou dados experimentais de duas emissões simultaneamente, a saber, emissões em 550 e 660nm, e um algoritmo genético que, fixado um número de gerações, retorna o melhor resultado que satisfaz o sistema. Os parâmetros obtidos através das equações de taxa foram utilizados para simular o estado estacionário e determinar se o processo de absorção do estado excitado é importante ou não na população do nível ${}^{4}S_{3/2}$. Com este procedimento, nosso objetivo foi dizer qual o principal mecanismo de população dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$ (uma vez que é um dos processos que depopulam a esse região do infravermelho), utilizando para isso excitação pulsada em 980nm.

Capítulo 1 - Considerações Gerais

Neste capítulo estão expostas idéias introdutórias acerca do sistema que utilizamos. Uma visão geral do emprego dos vidros desde sua origem até os dias atuais e informações sobre vidros fluoretos, íons terras-raras, e sistemas com alta concentração são abordadas com citação de referências.

1.1 Vidros

1.1.1 Histórico

Há evidências arqueológicas de que os vidros já existem desde cerca de 7000 a.C. Nos primeiros tempos, os vidros eram utilizados apenas como objetos decorativos (vasos, vitrais, etc.). Os seguintes vidros manufaturados foram utilizados como recipientes, cujo uso é o mais comum ainda hoje. O segundo tipo de manufatura mais utilizada atualmente está relacionado à janelas, em construções e em automóveis, e à lâmpadas, mas aplicações tecnológicas de grande importância para os vidros atualmente concernem a área de dispositivos ópticos como meio ativo para laseres, amplificadores ópticos e fibras de vidro. Dos tempos remotos até meados do século XX, os avanços na fabricação de vidros têm se valido apenas do senso comum para direcionar a experimentação^[7]. Michael Faraday foi um dos primeiros a estudar algumas características de vidros^[7,8]. Já atualmente, a

caracterização de vidros é amplamente difundida. Isto é devido ao fato de que propriedades espectroscópicas, que são importantes quando estamos interessados em idealizar meios ativos para laseres e fibras para a telecomunicação por exemplo, são afetadas pela composição do vidro^[9,10], ou seja, propriedades essas como seção de choque de emissão e absorção, intensidade de emissão, tempo de vida e probabilidades de transição.

Atualmente, a composição de diversas matrizes tem sido explorada no sentido de encontrar a melhor para determinada aplicação. Por exemplo, no caso de amplificadores ópticos^[3] na região de 1.3µm, existe a possibilidade desta transição através do íon Nd^{3+} (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$), mas problemas relacionados à absorção do estado excitado diminuem o ganho para esta transição; outra possibilidade seria utilizar a emissão $^1G_4 {\rightarrow} ^3H_5$ do $\text{Pr}^{3+}\text{,}$ mas esta também é bastante reduzida por relaxações multifônon^[3]. O que tem sido observado para casos como estes é que a composição do vidro poderia amenizar tais perdas (por exemplo, a energia de fônons, quantidade crítica para os decaimentos via fônon, depende da composição da amostra). Neste contexto, surgem os vidros fluoretos, que pertencem à família dos halogenetos e têm as vantagens de transmitir numa larga faixa de freqüências (do IV ao UV) e possuir baixa energia de fônons. Existem diversas aplicações

para tais vidros que se encontram resumidas nas referências [3-6,11-13].

1.1.2 Vidros Dopados

Os vidros, de maneira geral, são estruturados em uma rede randômica de poliedros, sendo que os vidros mais usuais contêm componentes adicionais, como óxido de sódio (Na₂O) ou de cálcio (CaO), que quebram tal rede e criam sítios nos quais íons maiores, usualmente chamados dopantes, podem ser incorporados à estrutura^[14]. A importância óptica dos dopantes está no fato de que inserindo dopantes em uma matriz, podemos obter emissões em comprimentos de onda específicos do dopante, que não existiriam na ausência deste.

A procura por dopantes que apresentem emissões de interesse tecnológico nos remete ao estudo dos elementos terras-raras, que são eficientes emissores de luz, e portanto atrativos para a idealização de laseres.

As linhas de transições dos terras-raras trivalentes em vidros são alargadas, diferentemente dos cristais que apresentam linhas finas. Isto é devido ao fato de que em cristais os sítios disponíveis para os dopantes são aproximadamente idênticos, enquanto que em vidros não^[14].

Os vidros utilizados neste trabalho foram o fluorindato^[15,16] (composição: $25InF_3-15GaF_3-15ZnF_2-10SrF_2-15BaF_2-20ErF_3$ %mol) e o fluorozircoaluminato^[15,17] (composição:

(100 - x) * [15YF₃+20AlF₃+25BaF₂+20ZnF₂+20ZrF₂+20ZrF₄]+XErF₃, com X=0.1, 1, 8, 11, 19 %mol). Os vidros fluoroindatos apresentam uma janela de transparência de 0.25 a 8µm em média e capacidade de incorporar terras-raras em concentrações de cerca de 20 mol%. Sua baixa energia de fônons possibilita que emissões não observadas em outras matrizes (devido à relaxação não radiativa), sejam possíveis⁽¹⁶⁾. Trabalhos sobre fluorozircoaluminato podem ser encontrados nas referências [15,17].

A escolha do íon Er^{3+} está ligada às suas emissões na região de 1.5, 2.8 e 0.55 µm, que têm aplicações na maioria dos casos em laseres com emprego específico (odontologia, medicina, pesquisa básica, etc). Além disso, o íon Er^{3+} apresenta processos de conversão ascendente por transferência de energia que também serão considerados neste trabalho.

O primeiro laser na região de 2.7µm, de vidro fluoreto (bulk) dopado com Er³⁺, foi demonstrado por Pollack e Robinson^[18]. Esta emissão é importante pois está na região em que a água tem forte absorção, auxiliando assim em cirurgias a laser, tanto em medicina, quanto odontologia. A emissão em torno de 1500 nm, tem sido explorada em telecomunicação^[3], e a emissão em 550 nm é estudada pois existe o interesse em laseres no visível^[4,5] (verde), e porque, muitas vezes, esta emissão é indesejável pois diminui a emissão em 1500 nm,

1.2 Íons terras-raras

Entre os elementos terras-raras^[14,19], estão os correspondentes à série dos metais lantanídios. Eles aparecem em sólidos iônicos como íons de estado de oxidação 2+, 3+ ou 4+. Nos íons triplamente carregados, o subnível 4f é parcialmente ocupado, e os níveis de energia entre os quais as transições podem ocorrer, pertencem a esta configuração. As próximas configurações mais altas são 4f⁽ⁿ⁻¹⁾5d, 4f⁽ⁿ⁻¹⁾6s e 4f⁽ⁿ⁻¹⁾6p, que para os íons triplamente carregados estão bem acima dos níveis de energia 4fⁿ, (já no caso dos íons divalentes, as configurações de energia mais altas se superpõem a alguns dos níveis da configuração mais baixa 4fⁿ). Os elétrons 4f são blindados pelos elétrons dos subníveis 5s e 5p^[14]. Como conseqüência disso, os elétrons 4f dos terras-raras, não são fortemente afetados pela vizinhança externa (não sentem tão fortemente o campo cristalino). Isto faz com que as transições entre estados 4fⁿ sejam caracterizadas por linhas finas^[14].

Como existem transições nos terras-raras que ocorrem entre estados de mesma paridade, esperar-se-ia que elas ocorressem por um processo de dipolo magnético. Entretanto, se observa que tais transições ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico. Tal processo é possível devido ao fato de existir uma mistura de estados de paridade par e ímpar, que permite uma pequena componente de dipolo elétrico para a

transição, e como os processos por dipolo elétrico são mais fortes que os processos por dipolo magnético, eles podem ser os componentes dominantes na transição^[14].

Para as transições por dipolo elétrico, nos terras raras, existem regras de seleção especiais obtidas através da teoria de Judd-Ofelt^[14]. São elas,

(a) $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$

(b) Para um terra-rara com um número par de elétrons:

1. $J=0 \leftrightarrow J'=0$: proibida 2. $J=0 \leftrightarrow J'$ impar: valores fracos 3. $J=0 \leftrightarrow J'=2$, 4, 6: podem ser fortes.

As regras de seleção para transições por dipolo magnético são: $\Delta S=0$; $\Delta L=0$; $\Delta J=0,\pm 1$ (exceto de $J=0 \rightarrow J'=0$).

A tabela 1.1 mostra a configuração eletrônica dos terras-raras.

Tabela I.I COI	iligulação electonica u	US LELLAS-LALAS .
Elemento	n°	Configuração
Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Y	39	[Kr] $4d^{1}5s^{2}$
La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Ce	58	[Xe]4f ² 6s ²
Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd	66	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy	66	$[Xe] 4f^{10}6s^2$
Но	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$
Er	68	$[Xe] 4f^{12}6s^2$
Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb	70	$[Xe] 4f^{14}6s^2$
Lu	71	$[Xe]4f^{14}5d^{1}6s^{2}$

Tabela 1.1 - Configuração eletrônica dos terras-raras^[20].

Na tabela 1.1, são apresentados os terras-raras, seu número atômico e a distribuição eletrônica. Os símbolos que aparecem entre colchetes significam $[Ar]=1s^22s^22p^63s^23p^6$, $[Kr]=1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$ e $[Xe]=1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^2$ $4d^{10}5p^6$ e referem-se às distribuições eletrônicas associadas aos elementos de número atômico 18 (Argônio), 36 (Criptônio) e 54 (Xenônio), respectivamente. A figura 1.1 mostra os níveis de energia dos terras-raras trivalentes em LaCl₃⁽¹⁴⁾.



Figura 1.1 - Diagrama de níveis de energia dos terras-raras trivalentes em cloreto de lantânio^[14].

Na figura 1.1, os semicírculos pretos indicam os níveis emissores, e a largura dos níveis é reflexo de seu desdobramento, devido ao campo cristalino. O íon ${\tt Pm^{3+}}$ é altamente radioativo. A referência de Carnall et al. apresenta espectros de absorção e luminescência de Pm³⁺ em LaCl₃^[21], e na referência [22], Carnall et al. observaram que além de 25000 cm⁻¹, nenhuma banda de absorção foi observada. Na mesma referência, há informação sobre os íons Sm³⁺, Eu³⁺, ${
m Tb}^{3+}$ e Dy $^{3+}$. O íon Gd $^{3+}$ não apresenta espectros de absorção e luminescência no visível ou infravermelho, mas apenas no ultravioleta próximo, possuindo uma forte emissão em torno de 300nm, do nível ${}^{^{6}}P_{7/2}$ para o ${}^{^{8}}S_{7/2}$. Já o Yb $^{^{3+}}$ apresenta, como mostra a figura 1.1, apenas um nível excitado no intervalo do infravermelho ao ultravioleta, entretanto a transição $^2F_{7/2}{\rightarrow}^2F_{5/2}$ é bastante explorada devido à sua alta seção de choque de absorção, que possibilita uma população alta no nível $^2F_{5/2}.$ Por este motivo, é comum codopar uma amostra com ${\tt Er}^{3+}$ e ${\tt Yb}^{3+},$ pois uma vez que o nível ${}^2F_{5/2}$ está populado, pode transferir energia para o nível ${}^{4}I_{11/2}$ do Er^{3+} e daí ocorrer emissões em 2.8 e 1.5 μ m. Além disso, luz verde pode ser obtida num sistema com Yb³⁺, se dois íons excitados decaírem simultaneamente emitindo um único fóton de luz verde (processo de luminescência cooperativa). Os íons Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, e Ce também são encontrados nas referências [14, 22-23] e nas teses [24-29]. Ainda na figura 1.1, podemos observar que o Er³⁺ possui vários níveis emissores, inclusive

na região visível. A seguir citamos algumas aplicações para estas emissões.

1.3 O Íon Er³⁺

O elemento Er não é encontrado livre na natureza, mas aparece junto com outros terras-raras no mineral gadolinita. Tal elemento foi descoberto por Carl Mosander em 1842 e só foi obtido, em sua forma pura, em 1943^[20].

O íon Er³⁺ possui emissões de interesse tecnológico em 1500, 2800, 660 e 550 nm. Abaixo há um diagrama de níveis para o elemento, com as transições citadas.



Figura 1.2 - Níveis de energia do érbio em vidro fluorozircoaluminato, obtidos do espectro de absorção (capítulo 4) e identificados de acordo com a referência [14].

- Emissão em torno de 2800nm
 Esta emissão é explorada em laseres^(3,18) com aplicação em medicina e odontologia.
- 2. Emissão em torno de 1500nm Esta emissão é explorada em laseres e em amplificadores de fibras^[3].
- 3. Emissão em torno de 660nm e 550nm Emissões utilizadas em laseres para armazenamento de dados e displays bombeados na região do infravermelho^[4,5].

Na figura 1.2, a probabilidade de transição radiativa entre os níveis ${}^{4}I_{9/2}$ e ${}^{4}I_{11/2}$ é muito pequena. Além disso, estes níveis estão muito próximos, portanto quase toda a população que chega ao nível ${}^{4}I_{9/2}$, relaxa para o ${}^{4}I_{11/2}$ emitindo fônons para a rede. Esta característica pode ser explorada para obter a emissão em 2800nm, mesmo utilizando excitação em 800nm. O nível ${}^{4}I_{13/2}$ possui tempo de vida longo. Além disso, sua seção de choque de absorção é grande, o que facilita a população deste nível para obtenção da emissão em 1500nm. Os níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ são ditos acoplados termicamente, pois à temperatura ambiente o nível ${}^{2}H_{11/2}$ é repopulado a partir do ${}^{4}S_{3/2}$. Esta característica pode ser explorada em sensores de temperatura ${}^{[30]}$.

1.4 Sistemas altamente dopados

Em sistemas com alta concentração de dopante, a probabilidade de transferência de energia se torna maior do que para sistemas com concentrações baixas^[31].

A observação experimental do fenômeno de transferência de energia, nos habilita a tratá-lo enquanto fenômeno microscópico (considerando a transferência ion-ion) e enquanto fenômeno macroscópico (considerando um grande número de ions aleatoriamente distribuídos no sólido). O tratamento microscópico pode ser feito através dos modelos de Dexter^[31] e de Yokota&Tanimoto^[32], e o tratamento macroscópico pode ser feito através de um sistema de níveis (equações de taxa)^[14].

Quando dois ions estão muito próximos, processos de multipolo são ativados, resultando em processos não radiativos que diminuem o tempo de vida. Além disso, é possível que haja a formação de aglomerados (*clusters*), o que pode causar decaimentos da fluorescência muito rápidos. Este tipo de fenômeno acaba criando uma situação delicada no que se refere aos sistemas ópticos, pois se por um lado desejamos laseres mais potentes, e uma maneira de obtê-los seria sistemas mais concentrados¹⁶¹, devemos procurar, através de pesquisas, uma maneira de contornar a supressão da luminescência devido a processos de transferência de energia.

Sistemas com altas concentrações de Er³⁺, podem ser encontrados tanto em sistemas vítreos, quanto em cristais,

nas referências [6,10,33]. Exemplos importantes de aplicação são o micro laser e o inversor óptico. O micro laser^[6] é um laser com dimensões reduzidas, que tem como vantagem de uso o fato de que, por ter uma cavidade pequena, possibilita a operação em um único modo longitudinal (mono-modo). O inversor óptico^[34-35] tem a finalidade de inverter a amplitude de uma onda luminosa para aplicações em sistemas lógicos, e assim possibilitar que estes processem informações com maior velocidade.

Referências

- 1. QUIMBY, R.S.; MINISCALCO, W.J. Appl. Opt., V.28, n.1, p.14-6, 1989.
- 2. FURZIKOV, N.P. IEEE J. Quant. Elect., v.23, n.10 p.1751-5, 1987.
- 3. POULAIN, M. Journ. Non-Crys. Sol., v.184, p.103-8, 1995.
- 4. JOHNSON, L.F.; GUGGENHEIN, H.J. Appl. Phys. Lett. v.19, n.2, p.44-7, 1971.
- 5. DANGER, T. et al. J. Appl. Phys., v.76, n.3, p.1413-22, 1994.
- 6. MACFARLANE, D.R. et al. J. Non-Cryst. Sol., v.213&214, p.158-63, 1997.
- 7. DOREMUS, R.H. *Glass science*. New York, John Wiley & Sons, 1994.
- 8. FARADAY, M. Faraday's diary. London, G. Bell and Sons, 1933. p.401-12.
- 9. JACOBS, R.R.; WEBER, M.J. IEEE J. Quant. Eletron. v.12, n.2, p.102-11, 1976.
- HAIXING, Z.; FUXI, G. Luminescence of Er³⁺ and Ho³⁺ ions in fluoride glasses. In: *Materials Science Forum*, v.6, p.617-20, 1985.
- 11. COMYNS, A.E. Fluoride glasses. Wiley&Sons, 1989.
- 12. BRIERLEY, M.C.; MILLAR, C.A. *Electron. Lett.* v.24, n.7, p.438-39, 1998.
- 13. Hu, H. et al. J. Non-Cryst. Sol., v.184, p.218-21, 1995.
- 14. HENDERSON, B.; IMBUSCH, G.F. Optical spectroscopy and inorganic solids. Oxford, Clarendon Press, 1989.
- 15. GLÉMOT, M.P.; POULAIN, M. Highly doped erbium fluoride glasses. In: 4th BRASILIAN SYMPOSIUM ON GLASSES AND RELATED MATERIALS, Ouro Preto, 1999. Programa e resumos. p.54.
- 16. ARAÚJO, C.B. et al. J. Non-Cryst. Sol., v.247, p.209-14, 1999.
- 17. ZOU, X. et al. J. Non-Cryst. Sol., v.181, p.100-9, 1995.
- 18. POLLACK, S.A.; ROBINSON, M. Electron. Lett., v.24, p.320-22, 1988.
- 19. SINHA, S.P. Systematics and properties of the lanthanides. Doldrecht, D. Reidel Publishing Company, 1983.
- 20. Encyclopedia of Physical Science and technology. Ed.: Robert A. Meyers. Academic Press, Inc. v.12, p.18-39, 1987.
- 21. CARNALL, W.T. et al. Journ. Chem. Phys. v.64, n.9, p.3582-91, 1976.
- 22. CARNALL, W.T. et al. Journ. Chem. Phys. v.49, n.10, p.4412-23, 1968.

23. CARNALL, W.T. et al. Journ. Chem. Phys. v.42, n.11, p.3797-806, 1965.

- 24. PECORARO, E. Estudo Espectroscópico de vidros à base de aluminato de cálcio dopados com Nd³⁺ e de vidros à base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/Yb^{3+} . São Carlos, 1999. 153p. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 25. BATALIOTO, F. Caracterizacao espectroscopica de vidros fluoroindogalato dopados com $Nd^{3+}e$ com Nd^{3+} e Yb³⁺. São Carlos, 2000. 127p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 26. RIBEIRO, C.T.M. Espectroscopia óptica dos íons terras-raras Er^{+3} e Gd^{+3} em vidros fluoroindatos. São Carlos, 1996. 75p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 27. SOUSA, D.F. Estudo *Espectroscópico de vidros fluoretos* e óxidos dopados com Er³⁺:Yb³⁺ e Tm³⁺:Ho³⁺. São Carlos, 2000. 142p. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 28. ZONETTI, L.F.C. Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er⁺³ e Yb⁺³. São Carlos, 1999. 110p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 29. CAMARGO, A.S.S. Espectroscopia óptica de Er⁺³ em oxiorto-silicato de gadolínio. Araraquara, 1999. 107p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
- SANTOS, P.V. Appl. Phys. Lett. v.73, p.578, 1998.
 DEXTER, D.L. J. Chem. Phys., v.21, n.5, p.836-50, 1953.
- 32. YOKOTA, M.; TANIMOTO, O. J. Phys. Soc. Jap., v.22, n.3, p.779-84, 1967.
- 33. RAPAPORT, A. et al. Journ. of Lumin., v.85, p.155-61, 1999.
- 34. MAEDA, Y.; SAKAKIBARA, T.; MIGITAKA, M. Jpn. J. Appl. Phys., v.36, n.3A, pt.2, p.L283-5, 1997.
- 35. MAEDA, Y. J. Appl. Phys., v.83, n.3, p.1187-94, 1998.

Capitulo 2 - Teoria

Neste capítulo será exposta a teoria envolvida neste trabalho. Nosso interesse é estudar as probabilidades de transição radiativa, decaimento multifônon e transferência de energia. Para isso é interessante que saibamos quais os tipos de relaxação a partir de um nível excitado, e entre estes podemos citar as relaxações radiativas e as não radiativas. Dentre as relaxações não radiativas, há os processos de transferência de energia e os decaimentos com emissão de fônons (decaimentos multifônon). Os decaimentos espontâneos e estimulados, que incluem emissão de fótons, são denominados processos radiativos.

Os processos radiativos, em que um íon em um nível excitado faz uma transição para um nível de energia inferior emitindo um fóton, são abordados, para o caso dos íons terras-raras, através da, assim conhecida, teoria de Judd-Ofelt^[1,2] (J.O.). A teoria de J.O. trata das transições por dipolo elétrico e magnético entre os níveis da configuração 4fⁿ, nos íons terras-raras, sob a perturbação de um campo cristalino. Ela nos fornece a probabilidade de transição radiativa e o tempo de vida.

A transferência de energia, por sua vez, é o fenômeno em que um ion em um estado excitado, chamado doador de energia, transiciona para um nível mais baixo de energia, transferindo sua energia de excitação para outro ion, chamado aceitador de

energia, que é então promovido a um nível de energia superior ao que estava inicialmente. O acoplamento eletromagnético fraco entre os elétrons dos doadores de energia e os dos aceitadores é o que dá origem a esse fenômeno. Ainda dentro desse caso, é possível distinguir entre transferência de radiativa, transferência não energia ressonante е transferência ressonante: na primeira situação um fóton é criado pelo doador de energia e em seguida é absorvido pelo aceitador de energia, já em transferência não ressonante, fônons são criados ou aniquilados como parte do processo de transferência, e por fim na transferência ressonante não há participação de fônons no processo^[3].

Diversos modelos matemáticos abordam o fenômeno de transferência de energia, e entre eles podemos citar o modelo de Dexter e os sistemas de equações diferenciais envolvendo a variação da população dos níveis de energia envolvidos, em função do tempo, comumente chamados de "equações de taxa".

As abordagens citadas para os processos de relaxação de excitação serão introduzidas neste capítulo.

2.1 Teoria de Judd-Ofelt

Nesta seção veremos a proposta de Judd e Ofelt (J.O.) para a explicação de emissões nos lantanídeos, que ocorrem por dipolo elétrico entre estados da configuração 4fⁿ, isto

IFSCIUSP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

é, transições que teoricamente seriam proibidas pela proposição de Laporte.

Segundo as regras de seleção de Laporte, transições entre estados de mesma paridade, que ocorram por dipolo elétrico, estariam restritas à seguinte regra de seleção:

$$\Delta l = 0, \pm 1,$$

ou seja, se a diferença entre o número quântico do momento angular orbital do estados inicial e final de uma transição por dipolo elétrico, for maior que 1, ela não acontecerá. Outra restrição diz que os spins não devem se inverter na transição, ou seja,

 $\Delta S = 0$

Por fim, a última regra de seleção está relacionada ao momento angular total, e pode ser obtida das duas anteriores através da relação J=L+S

$\Delta J = 0, \pm 1$

Apesar de proibidas, emissões por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade são observadas para os íons terrasraras (as transições apresentam $\Delta J > 1$); um exemplo é a transição ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ do Er³⁺ ($\Delta J = 6$).

Para explicar estas observações, Judd^[1] e Ofelt^[2] propuseram que tais emissões seriam observadas devido ao fato

de as transições (que supostamente aconteciam entre estados de mesma paridade), ocorrerem entre estados de paridade indefinida. A proposta foi que tais estados não possuiriam a mesma paridade, apesar de pertencerem à mesma configuração (4fⁿ) e isto ocorreria devido à influência de estados da configuração 5d resultando numa mistura de estados e tornando a paridade indefinida. À seguir, será exposto como a mistura de estados mencionada pode ser obtida, e os estados resultantes após a mistura. Em seguida tais estados serão utilizados para calcular o elemento de matriz de dipolo elétrico, que será usado no cálculo da probabilidade de transição, através da expressão da força de linha que será introduzida. Os cálculos não são aqui demostrados, mas podem ser encontrados na referência [4].

Os espectros de ions terras-raras observados são devidos, principalmente, às transições por dipolo-elétrico forçado (algumas transições por dipolo magnético também foram constatadas, mas com menor intensidade), portanto, como mencionado, tais transições seriam proibidas pelas regras de seleção convencionais. Para obtermos elementos de matriz não nulos, nos cálculos das probabilidades de transição, é necessário misturar estados de configurações de paridade oposta a f^n , às funções de onda associadas a pelo menos um dos dois níveis considerados na transição⁽²⁾. A mistura de configurações de paridade oposta pode ser proveniente de interação vibracional⁽²⁾, e também da interação dos elétrons

do íon com o campo elétrico da rede^[2] (campo cristalino), que contém termos de paridade ímpar. As considerações feitas nos cálculos utilizados na teoria de J.O., estão restritas à transições puramente eletrônicas, ou seja, o único mecanismo considerado para a mistura dos estados de paridade oposta é a parte de paridade ímpar do potencial cristalino.

O potencial cristalino, responsável pela mistura dos estados, pode ser escrito como

$$V = \sum_{kq} A_k^q \sum_i r_i^k V_k^q(\theta_i, \varphi_i)$$
(2.1)

onde r_i é a coordenada radial do i-ésimo elétron. $V_k^q(\theta_i, \varphi_i)$ é a componente q-ésima do harmônico esférico de ordem k, θ_i e φ_i são as coordenadas angulares do i-ésimo elétron, e A_k^q são parâmetros que dependem do grupo de simetria cristalina considerado^[2].

O potencial V pode ser separado em uma parte de paridade par (V_{par}) e em uma de paridade ímpar (V_{impar}) , para integrar o Hamiltoniano total do sistema, tal que o restante deste englobe apenas as interações eletrostática e spin-órbita do íon livre (resumidas no termo H₀ da equação 2.2).

Portanto o Hamiltoniano total para o sistema é

$$H = H_0 + V_{par} + V_{impar} \tag{2.2}$$

onde H_0 tem paridade par.
O hamiltoniano (2.2) é usado na interação com a configuração $4f^n$ como segue

$$H|\phi_a\rangle = (H_0 + V_{par})\phi_a\rangle = E_a|\phi_a\rangle$$

onde E_a é a energia do nível a, e o estado $|\phi_a\rangle$ pode ser expresso em uma combinação dos estados não perturbados, e estes como combinações lineares dos estados de Russel Saunders:

$$|\phi_a\rangle = \sum \eta(a; \psi JM) f'' \psi JM\rangle$$
.

A parte V_{impar} de (2.2), por sua vez, é utilizada para a mistura dos estados que podem ser expressos sob a forma

$$\left|\phi_{a}^{'}\right\rangle = \left|f^{x}\psi \mathcal{M}\right\rangle + \sum_{k} \frac{\left|\psi^{''}\right\rangle \left\langle\psi^{''}\right| V_{impar}\left|f^{x}\psi \mathcal{M}\right\rangle}{E_{a} - E(\psi^{''})}$$
(2.3)

$$\left|\phi_{b}^{'}\right\rangle = \left|f^{x}\psi^{'}J^{'}M^{'}\right\rangle + \sum_{k} \frac{\left|\psi^{''}\right\rangle\left\langle\psi^{''}\left|V_{impar}\right|f^{x}\psi^{'}J^{'}M^{'}\right\rangle}{E_{b} - E(\psi^{''})}$$
(2.4)

onde $\left|\phi_{a}^{'}\right\rangle$ e $\left|\phi_{b}^{'}\right\rangle$ são os estados de paridade misturada e E_{a} e E_{b} as energias respectivas.

Obtidos os estados misturados, podemos definir a força de linha que será posteriormente usada para calcular a probabilidade de transição.

A força de linha entre dois níveis a e b é definida como

$$S(a, b) = \sum_{ab} |\langle \phi_a | \vec{D} | \phi_b \rangle|^2 \qquad (2.5)$$

onde \vec{D} pode ser o operador momento de dipolo elétrico (\vec{P}) ou magnético (\vec{M}).

Os operadores acima citados são expressos como

$$\vec{M} = -\frac{e}{2mc} \sum_{i} (\vec{L}_{i} + 2\vec{S}_{i})$$

$$\vec{P} = -e \sum_{i} \vec{r}_{i}$$
(2.6)

onde e e m são a carga e massa do elétron, respectivamente e c é a velocidade da luz. \vec{L} é o momento angular orbital e \vec{S} é o momento angular intrínseco.

Para obter a expressão (2.5), o elemento de matriz da interação para uma transição por dipolo elétrico (que agora já não é nulo, pois envolve novos estados, com paridade indefinida) deve ser calculado utilizando $\vec{D} = \vec{P}$, e as equações (2.3) e (2.4):

$$\left\langle \phi_{a}^{'} \left| \vec{P} \right| \phi_{b}^{'} \right\rangle = \sum_{k} \frac{\left\langle f^{*} \psi^{'} J^{'} M^{'} \left| \vec{P} \right| \psi^{''} \right\rangle \left\langle \psi^{''} \left| V_{impar} \right| f^{*} \psi^{'} J^{'} M^{'} \right\rangle}{E_{a} - E(\psi^{''})} + \sum_{k} \frac{\left\langle \psi^{''} \left| \vec{P} \right| f^{*} \psi J M \right\rangle \left\langle \psi^{''} \left| V_{impar} \right| f^{*} \psi^{'} J^{'} M^{'} \right\rangle}{E_{b} - E(\psi^{''})}$$

$$(2.7)$$

Uma vez calculada, a equação (2.7) deve ser aplicada à expressão (2.5) para o cálculo desta. Em seguida a força de linha (2.5) é utilizada para calcular a força de oscilador dada por

$$F = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} vS(a,b)$$
 (2.8),

e também para calcular a probabilidade de transição radiativa entre dois estados

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} E^3 S(a,b)$$
 (2.9)

onde h é a constante de Planck, ν é a freqüência para a transição, e E é a energia para a banda de absorção, dada em cm⁻¹.

Encontrando uma expressão para a força de linha, a equação para a força de oscilador para dipolo elétrico pode ser escrita a partir da mesma e de (2.8) como

$$F_{de} = \frac{8\pi^2 m(n^2+1)^2}{27nh(2J+1)} v \sum_{\lambda=1,2,\dots,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^{x} \psi' J' \left| U^{\lambda} \right| f^{x} \psi J \right\rangle \right|^2$$
(2.10)

onde *n* é o índice de refração e *J* é o número quântico do nível fundamental. Os parâmetros Ω_{λ} são os parâmetros de J.O., e U^{λ} é um operador que conecta estados de f^{n} . Se a distância entre os estados da configuração $4f^{n}$ e os da configuração 5d for grande, na soma em λ os termos ímpares devem ser desprezados.

A expressão para a probabilidade de transição é escrita a partir de (2.9)

$$A_{de} = \frac{64\pi^{4}(n^{2}+1)^{2}}{27nh(2J+1)}E^{3}e^{2}\sum_{\lambda=par}\Omega_{\lambda}\left|\left\langle f^{x}\psi'J'\left|U^{\lambda}\right|f^{x}\psi J\right\rangle\right|^{2} \qquad (2.11)$$

onde J é o número quântico do nível emissor e E é a energia para a banda de emissão considerada.

Com a contribuição de dipolo magnético e (2.10), a força de oscilador total é

$$F_{tot} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh(2J+1)} \overline{\nu} \left[\sum_{\lambda = par} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^x \psi' J' \left| U^{\lambda} \right| f^x \psi J \right\rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \left\langle f^x \psi' J' \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| f^x \psi J \right\rangle \right|^2 \right]$$

$$(2.12)$$

onde \overline{v} é uma freqüência média.

Para a probabilidade de transição radiativa, a expressão total é obtida a partir de (2.11) e a contribuição de dipolo magnético:

$$A_{tot} = \frac{64\pi^{4}(n^{2} + 2)^{2}n^{2}}{27h(2J + 1)} E^{3}e^{2} \left[\sum_{\lambda = pax} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^{x}\psi'J' \right| U^{\lambda} \right| f^{x}\psi J \right\rangle \right|^{2} + n\left(\frac{1}{2mc}\right)^{2} \left| \left\langle f^{x}\psi'J' \right| \vec{L} + 2\vec{S} \right| f^{x}\psi J \right\rangle \right|^{2} \right]$$
(2.13)

Os parâmetros Ω_{λ} podem ser encontrados se igualarmos a força de oscilador calculada (2.12) à expressão para a força de oscilador experimental, mostrada abaixo:

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(v) dv \qquad (2.14)$$

onde N é a concentração em íons por cm³ e $\alpha(v)$ é o coeficiente de absorção em função da freqüência em Hz, que pode ser obtido através do espectro de absorção. Os elementos

de matriz envolvendo os parâmetros U^4 quase não variam com o meio em que se encontra o ion, por isso já foram calculados para todos os terras-raras e podem ser obtidos através de tabelas que são encontradas na referência [5]. Igualando (2.12) e (2.14), obtemos um sistema de equações com três incógnitas (relativas a cada um dos Ω_{λ}) e número de equações igual ao número de bandas de absorção consideradas. A solução pode então ser obtida através do método dos mínimos quadrados e então substituída em (2.13) para o cálculo da probabilidade. A contribuição por dipolo magnético que aparece nas expressões de força de oscilador e probabilidade de transição totais, pode ser estimada utilizando a expressão⁽⁶⁾

$$F_{dm} = P' n \tag{2.15}$$

onde P' é a força de dipolo magnético e pode ser encontrado tabelado^[6], e n é o índice de refração.

De posse dessas informações, é possível estimar a probabilidade de transição radiativa para determinado nível e também o tempo de vida radiativo do mesmo a partir de (2.13), já que

$$\tau = \frac{1}{A_{tot}} \tag{2.16}$$

Uma outra grandeza que nos interessa estimar neste trabalho é a, assim chamada, eficiência quântica. Em nosso trabalho, ela pode ser definida como

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \tag{2.17}$$

onde au_{exp} é o tempo de vida medido e au_{cal} é o tempo de vida calculado por J.O.

2.2 Modelo de Dexter

Os processos de transferência de energia podem diminuir a emissão em um determinado nível, mas também podem torná-la mais intensa. Exemplos disso são os sistemas codopados com Yb³ e Er³⁺ e os sistemas codopados com Tm³⁺ e Ho³⁺. Na figura 2.1 pode ser visto o processo de transferência de energia do Yb³⁺ para o Er³⁺. Primeiramente, o nível ${}^{2}F_{5/2}$ do Yb³⁺ é populado através do bombeio em 980nm, e em seguida há a relaxação não radiativa de um íon neste nível até o ${}^{2}F_{7/2}$ (seta tracejada), transferindo sua energia para um íon de Er³⁺ no nível ${}^{4}I_{13/2}$. O íon de Er³⁺ é então promovido para o nível ${}^{4}I_{11/2}$. As setas contínuas no sistema Er³⁺ (figura 2.1) indicam as emissões em 1500 e 980nm que podem ocorrer, uma vez que o ${}^{4}I_{11/2}$ está populado.



Figura 2.1 - Transferência de energia do nível $^4F_{5/2}$ do Yb $^{3+}$ para o nível $^4I_{11/2}$ do Er $^{3+}$, sob bombeio em 980nm.

Sendo assim, o nível ${}^{4}I_{11/2}$ do Er^{3+} é populado pelo bombeio direto em 980nm e também pela transferência de energia (ET) a partir do nível ${}^{2}F_{5/2}$ do Yb³⁺, que também é populado com o bombeio em 980nm. A vantagem em se utilizar o Yb³⁺ como codopante é que a seção de choque relativa à absorção ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ no Yb³⁺ é muito maior que a seção de choque associada à absorção ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ no Er^{3+} , ou seja, com o bombeio em 980nm, a absorção pelo Yb³⁺ é muito mais eficaz que a absorção pelo Er^{3+} , e a transferência de energia existente entre os dois pode ser utilizada para otimizar a população no nível ${}^{4}I_{11/2}$ do Er^{3+} .

Outro sistema em que a transferência de energia pode ser utilizada é um sistema codopado com Tm³⁺ e Ho³⁺. A figura 2.2 apresenta uma ilustração do sistema.



Figura 2.2 - Transferência de energia do nível 3F_4 do Tm ${}^{3+}$ para o nível 5I_7 do Ho ${}^{3+}$, sob bombeio em 800nm.

A figura 2.2 mostra que sob bombeio em 800nm, ressonante ao nível ${}^{3}H_{4}$ do Tm ${}^{3+}$, é possível popular o nível ${}^{3}F_{4}$ através da transferência de energia indicada por C1. Uma vez que o nível ${}^{3}F_{4}$ foi populado, é possível popular o nível ${}^{5}I_{7}$ do Ho ${}^{3+}$ através da transferência de energia C2. A vantagem em usar esta codopagem é propiciar a população do nível ${}^{5}I_{7}$ do Ho ${}^{3+}$, utilizando, para bombeio, laseres de diodo em 800nm. A partir do nível ${}^{5}I_{7}$ pode então ocorrer a emissão na região de 2000nm, indicada na figura.

Por motivos como estes, o estudo de transferência de energia se torna vital, se estamos interessados em otimizar alguma emissão. Nesta seção, a teoria de Dexter^[7] para o cálculo das probabilidades de transferência de energia será desenvolvida. Primeiramente definiremos os estados do doador e do aceitador (também chamados sensibilizador e ativador, respectivamente) que participam da transferência, depois, ouro de Fermi^[8], é calculada através da regra de а probabilidade de ocorrer a transferência de energia, utilizando o Hamiltoniano do sistema doador-aceitador (figura

2.3 a seguir) expandido em uma série de Taylor. A seqüência dos cálculos também pode ser acompanhada na referência [3].

No processo de transferência de energia, como introduzido anteriormente, o doador está inicialmente num estado excitado, que denotaremos por ϕ_D^* e o aceitador de energia está em seu estado fundamental, denotado por ϕ_A . O tempo de duração do processo é da ordem de uma transição radiativa, e ambos, doador e aceitador, sofrem mudanças apenas em seu estado de excitação e não em seu estado de ionização (não há troca de cargas).

Uma esquematização da posição entre os elétrons e núcleos dos doadores e aceitadores de energia é mostrada a seguir:



Figura 2.3 - Posição dos elétrons e dos núcleos do doador e aceitador de energia.

Os vetores \vec{r}_D e \vec{r}_A (na figura 2.3) dão a posição do elétron, envolvido na transição, em relação ao respectivo núcleo do doador e aceitador de energia. O vetor \vec{L} dá a posição relativa entre os núcleos do doador e aceitador de energia.

Os estados inicial e final para a transferência de energia são:

 $\phi_i(r_D, r_A; R_D, R_A) = \phi_D^*(r_D; R_D) \phi_A(r_A; R_A)$ $\phi_f(r_D, r_A; R_D, R_A) = \phi_D(r_D; R_D) \phi_A^*(r_A; R_A)$

onde ϕ_D^* é o estado excitado do doador, ϕ_D é estado fundamental do doador, com ε_D^* e ε_D iguais às energias respectivas, e ϕ_A^* é o estado excitado do aceitador, ϕ_A é o estado fundamental do aceitador, com ε_A^* e ε_A iguais às energias respectivas.

A probabilidade de transferência de energia por unidade de tempo (a partir de agora chamada taxa de probabilidade) entre os estados inicial e final, é dada pela regra de ouro de Fermi^[8] envolvendo o elemento de matriz da interação eletromagnética H_{DA} :

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \phi_f \left| H_{DA} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i)$$
(2.18)

onde $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Ainda na equação (2.18): a integral do elemento de matriz é sobre todas as coordenadas eletrônicas; a densidade de estados finais é $\rho(E_f) =$ $\rho_D(\varepsilon_D)\rho_A(\varepsilon_A^*)$; as energias dos estados inicial e final são $E_i =$ $\varepsilon_A + \varepsilon_D^*$ e $E_f = \varepsilon_A^* + \varepsilon_D$, respectivamente; a energia de transição do doador é $\Delta E = \varepsilon_D^* - \varepsilon_D$; a função delta implica que $\Delta E = \varepsilon_A^* - \varepsilon_A$.

Tomando a média sobre todos os estados iniciais e somando sobre todos os estados finais que contribuem para o processo, a taxa de probabilidade pode ser escrita como

$$P = \int P_{f} W_{D}^{*} (\varepsilon_{D}^{*}) W_{A} (\varepsilon_{A}) d\varepsilon_{D}^{*} d\varepsilon_{A} d\varepsilon_{D} d\varepsilon_{A}^{*}. \qquad (2.19)$$

onde, na média sobre os estados iniciais, empregamos distribuições de probabilidade $W_D^*(\varepsilon_D^*)$ e $W_A(\varepsilon_A)$, que são normalizadas a um.

Levando (2.18) em (2.19):

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int \left| \left\langle \phi_f \left| H_{DA} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) W_D^* (\varepsilon_D^*) W_A(\varepsilon_A) d\varepsilon_D^* d\varepsilon_A d\varepsilon_D d\varepsilon_A^* \qquad (2.20)$$

Como $\rho(E_f) = \rho_D(\varepsilon_D) \rho_A(\varepsilon_A^*)$, (2.20) fica

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int \left| \left\langle \phi_f \left| H_{DA} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \rho_D(\varepsilon_D) \rho_A(\varepsilon_A^*) \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i) W_D^*(\varepsilon_D^*) W_A(\varepsilon_A) d\varepsilon_D^* d\varepsilon_A d\varepsilon_D d\varepsilon_A^* \quad (2.21)$$

e como $E_f = \varepsilon_A \star + \varepsilon_D$ e $E_i = \varepsilon_A + \varepsilon_D \star$, (2.21) se torna

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\varepsilon_{A}^{*} \int d\varepsilon_{D} \int d\varepsilon_{A} \rho_{A} (\varepsilon_{A}^{*}) W_{A} (\varepsilon_{A})$$

$$\int d\varepsilon_{D}^{*} \rho_{D} (\varepsilon_{D}) W_{D}^{*} (\varepsilon_{D}^{*}) (\phi_{f} | H_{DA} | \phi_{i})^{2} \delta ((\varepsilon_{D}^{*} - \varepsilon_{D}) - (\varepsilon_{A}^{*} - \varepsilon_{A}))$$
(2.22)

Como a energia de transição para o doador é $\Delta E = \varepsilon_D^* - \varepsilon_D$, a função delta em (2.18) requer (conservação de energia) que $\Delta E = \varepsilon_A^* - \varepsilon_A$, pois

$$\begin{split} E_i = & E_f \implies \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_D^* = \mathcal{E}_A^* + \mathcal{E}_D \iff \mathcal{E}_D^* - \mathcal{E}_D = \mathcal{E}_A^* - \mathcal{E}_A = \Delta E, \quad \text{ou seja,} \\ \mathcal{E}_A^* = & \mathcal{E}_A^* + \Delta E = \mathcal{E}_D^* - \Delta E. \end{split}$$

Sendo assim, (2.22) pode ser reescrita como

- -- --

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\varepsilon_{A} \int d\varepsilon_{D} \int d\varepsilon_{A} \rho_{A} (\varepsilon_{A} + \Delta E) W_{A} (\varepsilon_{A})$$

$$\int d\varepsilon_{D} \rho_{D} (\varepsilon_{D} - \Delta E) W_{D} (\varepsilon_{D}) \langle \phi_{f}; \varepsilon_{A}; \varepsilon_{D} | H_{DA} | \phi_{i}; \varepsilon_{A}; \varepsilon_{D}) \rangle^{2} \delta ((\varepsilon_{D} - \varepsilon_{D}) - (\varepsilon_{A} - \varepsilon_{A}))$$

$$(2.23)$$

Substituindo em (2.23) $\varepsilon_A^* = \varepsilon_A + \Delta E$, em que apenas $\varepsilon_A^* \in \Delta E$ são variáveis, e rearranjando

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int d(\Delta E) \int d\varepsilon_D \int d\varepsilon_A \rho_A (\varepsilon_A + \Delta E) W_A(\varepsilon_A)$$

$$\int d\varepsilon_D^* \rho_D (\varepsilon_D^* - \Delta E) W_D^* (\varepsilon_D^*) \langle \phi_f; \varepsilon_A + \Delta E; \varepsilon_D^* - \Delta E | H_{DA} | \phi_i; \varepsilon_A; \varepsilon_D^* \rangle |^2 \delta ((\varepsilon_D^* - \varepsilon_D) - \Delta E)$$
(2.24)

Integrando a função delta na variável ϵ_{D} em (2.24),

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \int d(\Delta E) \int d\varepsilon_A \rho_A (\varepsilon_A + \Delta E) W_A (\varepsilon_A)$$

$$\int d\varepsilon_D \cdot \rho_D (\varepsilon_D \cdot - \Delta E) W_D \cdot (\varepsilon_D \cdot) \langle \phi_f; \varepsilon_A + \Delta E; \varepsilon_D \cdot - \Delta E | H_{DA} | \phi_i; \varepsilon_A; \varepsilon_D \cdot \rangle \rangle^2 \qquad (2.25)$$

 H_{DA} é a interação entre doador e aceitador (esquematizado na figura 3):

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{\left| \vec{L} + \vec{r}_A - \vec{r}_D \right|} - \frac{1}{\left| \vec{L} + \vec{r}_A \right|} - \frac{1}{\left| \vec{L} + \vec{r}_D \right|} + \frac{1}{\vec{L}} \right)$$
(2.26)

onde ε e e são a constante dielétrica do meio e a carga do elétron.

É interessante escrever cada termo de interação em (2.26) em função de sua norma^[9], e depois efetuar uma expansão em série de Taylor^[10] na variável \vec{L} :

Os termos em função de sua norma são escritos sob a forma:

$$\frac{1}{\left|\vec{L}+\vec{r}_{i}\right|} = \frac{1}{\sqrt{\left(\vec{L}+\vec{r}_{i}\right)\left(\vec{L}+\vec{r}_{i}\right)}} = \frac{1}{\sqrt{L^{2}+2\vec{L}\vec{r}_{i}+r_{i}^{2}}} = \frac{1}{L\sqrt{1+\frac{2\vec{L}\vec{r}_{i}+r_{i}^{2}}{L^{2}}}} \qquad (2.27)$$

e a expansão que será usada é a seguinte

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3x^2}{8} + termos \, de \, ordem \, maior \qquad (2.28) \, .$$

A expansão (2.28) será utilizada até a segunda ordem (três primeiros termos).

Aplicando (2.27) e (2.28) aos três primeiros termos de H_{DA} , resulta

$$\frac{1}{\vec{L}+\vec{r}_{A}-\vec{r}_{D}} = \frac{1}{L} \left\{ 1 - \frac{2\vec{L}(\vec{r}_{A}-\vec{r}_{D})}{2L^{2}} - \frac{(\vec{r}_{A}-\vec{r}_{D})^{2}}{2L^{2}} \right\} + \frac{3}{8} \left[4 \frac{\left[\vec{L}(\vec{r}_{A}-\vec{r}_{D})\right]^{2}}{L^{4}} \right] + \dots = \frac{1}{L} \left[1 - \frac{2\vec{L}\vec{r}_{A}}{2L^{2}} + \frac{2\vec{L}\vec{r}_{D}}{2L^{2}} - \frac{r_{A}^{2}}{2L^{2}} + \frac{2\vec{r}_{A}\vec{r}_{D}}{2L^{2}} - \frac{r_{D}^{2}}{2L^{2}} + \frac{3}{8} \frac{4}{L^{4}} \left[(\vec{L}\vec{r}_{A})^{2} - 2(\vec{L}\vec{r}_{A})(\vec{L}\vec{r}_{D}) + (\vec{L}\vec{r}_{D})^{2} \right] \right]^{\prime}$$

$$\frac{1}{\left|\vec{L}+\vec{r}_{A}\right|} = \frac{1}{L} \left\{ 1 - \frac{2\vec{L}\vec{r}_{A}}{2L^{2}} - \frac{r_{A}^{2}}{2L^{2}} + \frac{3}{8} \left[4 \frac{(\vec{L}\vec{r}_{A})^{2}}{L^{4}} + 4 \frac{\vec{L}\vec{r}_{A}r_{A}^{2}}{L^{4}} + \frac{r_{A}^{4}}{L^{4}} \right] \right\}, \qquad (2.29)$$

Substituindo (2.29) em (2.26), obtemos após arranjos

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon L^5} \left[(\vec{r}_A \vec{r}_D) L^2 - 3 (\vec{L} \vec{r}_A) (\vec{L} \vec{r}_D) \right]$$
(2.30)

•

A equação (2.30) contém apenas a interação dipolodipolo, sendo que os demais termos foram desprezados.

Levando (2.30) em (2.25) e rearranjando:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^4}{\varepsilon^2 L^6} \int d(\Delta E) \int d\varepsilon_A \rho_A (\varepsilon_A + \Delta E) W_A (\varepsilon_A) \int d\varepsilon_D \rho_D (\varepsilon_D - \Delta E) W_D (\varepsilon_D)$$

$$\left\{ \left\langle \left(\langle \vec{r}_A \rangle \langle \vec{r}_D \rangle \right)^2 \right\rangle_{\substack{m \neq d, \vec{L}}} - 6 \left\langle \langle \vec{r}_A \rangle \langle \vec{r}_D \rangle \langle (\vec{r}_A \rangle \hat{L}) \langle (\vec{r}_D \rangle \hat{L}) \rangle_{\substack{m \neq d, \vec{L}}} + 9 \left\langle \left[\left(\langle \vec{r}_A \rangle \hat{L} \right) \langle (\vec{r}_D \rangle \hat{L}) \right]^2 \right\rangle_{\substack{m \neq d, \vec{L}}} \right\}$$

$$(2.31)$$

Fazendo a média sobre todas as orientações de $ec{L}$, (2.31) é reescrita

$$P = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \varepsilon^2 L^6} \int d(\Delta E) \int d\varepsilon_A \rho_A (\varepsilon_A + \Delta E) W_A (\varepsilon_A) \int d\varepsilon_D \rho_D (\varepsilon_D - \Delta E) W_D (\varepsilon_D)$$

$$|\langle \varepsilon_A + \Delta E | \vec{r}_A | \varepsilon_A \rangle|^2 |\langle \varepsilon^*_D - \Delta E | \vec{r}_D | \varepsilon^*_D \rangle|^2$$
(2.32)

A taxa de transição por dipolo, para a emissão (relacionada ao doador de energia) é

$$P_{D}^{*}\left(\varepsilon_{D}^{*}\right) = \frac{4e^{2}\left(\Delta E\right)^{3}}{3\hbar^{4}c^{3}} \left|\left\langle\varepsilon_{D}^{*} - \Delta E\right|\vec{r}_{D}\right|\varepsilon_{D}^{*}\right\rangle\right|^{2} \rho_{D}\left(\varepsilon_{D}^{*} - \Delta E\right)$$
(2.33)

e para a absorção (relacionada ao aceitador de energia) é

$$P_{A}(\varepsilon_{A}) = \frac{4\pi^{2}e^{2}(\Delta E)}{3\hbar c} |\langle \varepsilon_{A} + \Delta E | \vec{r}_{A} | \varepsilon_{A} \rangle|^{2} \rho_{A}(\varepsilon_{A} + \Delta E), \qquad (2.34)$$

onde ΔE é a energia do fóton emitido ou absorvido. De forma que (2.32) pode ser reescrita como

$$P = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi\varepsilon^2 L^6} \int \frac{d(\Delta E)}{(\Delta E)^4} \int d\varepsilon_A P_A(\varepsilon_A) W_A(\varepsilon_A) \int d\varepsilon_D P_D(\varepsilon_D) W_D(\varepsilon_D). \qquad (2.35)$$

Definindo as funções^[3] forma de linha, que representam os espectros normalizados para a emissão e absorção:

$$f_{D}^{*}(\Delta E) \equiv n_{em} \int d\varepsilon_{D}^{*} W_{D}^{*}(\varepsilon_{D}^{*}) P_{D}^{*}(\varepsilon_{D}^{*}),$$

$$f_{A}(\Delta E) \equiv n_{ab} \int d\varepsilon_{A} W_{A}(\varepsilon_{A}) P_{A}(\varepsilon_{A}),$$
(2.36)

a equação (2.35) pode ser reescrita como

$$P = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi\varepsilon^2 L^6} \int \frac{d(\Delta E)}{(\Delta E)^4} \frac{f_A(\Delta E)}{n_{ab}} \frac{f_D^*(\Delta E)}{n_{em}}$$
(2.37)

onde n_{em} e n_{ab} são constantes de normalização, e estão relacionadas ao tempo de vida radiativo médio, τ_D^* , e à absorção total, σ_A , sob a seguinte forma: $n_{em}=\tau_D^*$ e $n_{ab}=1/\sigma_A$. A constante ε é a constante dielétrica do meio e pode ser expressa em termos do índice de refração como $\varepsilon=n^2$.

Considerando isto, a equação (2.37) pode ser expressa como segue:

$$P = \frac{3\hbar^4 c^4 \sigma_A}{4\pi \varepsilon^2 L^6 \tau_D^*} \int d(\Delta E) \frac{f_A(\Delta E) f_D^*(\Delta E)}{(\Delta E)^4}$$
(2.38)

onde o valor de σ_A pode ser obtido através da área do gráfico da seção de choque de absorção e a integral do produto das formas de linha significa a superposição espectral da emissão e da absorção. A figura 2.4 mostra um exemplo desta superposição.



Figura 2.4 - Superposição dos espectros de emissão do doador e absorção do aceitador, normalizados (a área da superposição está destacada em cinza).

Na figura 2.4, a área cinza, comum aos dois espectros, indica a superposição.

A equação (2.38) é válida apenas para interações por dipolo elétrico, pois em H_{DA} os termos de mais alta ordem não estão presentes. Além disso, a equação (2.38) é válida se não existe interações entre doador e qualquer outra impureza na amostra, e/ou se não ocorre qualquer outro processo que altere o tempo de decaimento.

É comum expressar a probabilidade de transferência de energia em termos do microparâmetro de transferência de energia do doador para o aceitador. Esta é uma grandeza

diretamente proporcional à transferência de energia e é definida como segue:

$$C_{DA} = \frac{3\hbar^4 c^4 \sigma_A}{4\pi \varepsilon^2 \tau_D^*} \int d(\Delta E) \frac{f_A(\Delta E) f_D^*(\Delta E)}{(\Delta E)^4} , \qquad (2.39)$$

ou seja, $P=C_{DA}/L^6$.

No caso de um sistema em que a superposição entre os espectros de emissão e absorção do doador e aceitador, respectivamente, seja pequena, mas que haja, ainda assim, uma emissão pronunciada via transferência de energia, devemos considerar a participação de fônons da rede no processo de transferência. Isto poderá ser feito através da equação^[11]

$$R_{c}^{6} = \frac{6c\tau_{D}g_{low}^{D}}{(2\pi)^{4}n^{2}g_{up}^{D}}\sum_{N=0}^{\infty}\int\sigma_{D}(\lambda_{N}^{+})\sigma_{A}(\lambda)d\lambda\left(\sum_{k=0}^{N}P_{(N-k)}^{+}P_{k}^{-}P_{k}^{+}\right)$$
(2.40)

com

е

$$P_{(N-k)}^{+} \cong exp\left[-(2\overline{n}+1)S_{0}\right] \frac{S_{0}^{(N-k)}}{(N-k)!} (\overline{n}+1)^{(N-k)},$$
$$P_{k}^{-} \cong exp\left[-2\overline{n}S_{0}\right] \frac{S_{0}^{k}}{k!} \overline{n}^{k}$$
$$\overline{n} = \frac{1}{\left(e^{\hbar\omega_{0}/KT} - 1\right)}$$

doador, k é o número de fônons absorvidos pelo aceitador, $\sigma_D(\lambda_N^+)$ é o espectro da seção de choque de emissão deslocado de N fônons, $\sigma_A(\lambda)$ é o espectro da seção de choque de absorção, S_0 é a diferença em energia entre o pico de emissão e o pico de absorção, e \overline{n} é o modo de ocupação médio de fônon, à temperatura T.

Os microparâmetros de transferência de energia foram calculados para as transições $({}^{4}I_{11/2}, {}^{4}I_{15/2}) \rightarrow ({}^{4}I_{15/2}, {}^{4}I_{11/2})$ e $({}^{4}I_{13/2}, {}^{4}I_{15/2}) \rightarrow ({}^{4}I_{15/2}, {}^{4}I_{13/2})$ do Er³⁺, em nossos vidros e podem ser encontrados no capítulo 4.

2.3 Sistema de equações de taxa

As equações de taxa dão uma visão de como varia no tempo a população nos níveis do sistema em estudo. Através dela podemos obter os parâmetros de transferência de energia para determinada transição. Um sistema deste tipo deve considerar probabilidades de emissão de luz, de fônons e probabilidades de transferência de energia, que no nosso caso são as incógnitas. A modelagem do sistema pode contar com um número grande de níveis, o que fará com que o número de equações seja grande também; as soluções devem satisfazer todas as equações do sistema. Portanto um sistema simplificado de níveis pode facilitar a resolução, entretanto o mesmo deve ser escolhido com cautela para não induzir erros no estudo.

Para exemplificar como a modelagem pode ser feita, usaremos nosso sistema (que será tratado no capítulo 4) como segue:



Figura 2.5 - Níveis de energia do Er^{3+} com exemplo de processos considerados nas equações de taxa.

O sistema conta com cinco níveis $(n_0 a n_4)$. Na figura 2.5 temos a transferência de energia indicada pela constante C1, que popula o nível n_4 . Além deste mecanismo de transferência, existe o mecanismo de absorção de dois fótons do bombeio que está esquematizado com R e R'. A população do nível n_4 permitirá a emissão de luz verde em 550nm, a partir do nível ${}^4S_{3/2}$. O nível n_3 é populado pela transferência de energia C3, que tira população do nível n_4 , e permite

emissões a partir do nível ${}^{4}F_{9/2}$, inclusive a emissão em 660nm (vermelho). Os mecanismos de depopulação (setas coloridas) que aparecem na figura 2.5, são as probabilidades de decaimento com emissão de luz, que podem ser obtidas através da teoria de Judd-Ofelt. O conjunto de setas azuis indica as probabilidades de decaimento radiativo a partir do nível n₄ e os conjuntos de setas vermelhas, e verdes são as probabilidades para os níveis n₃ e n₂, respectivamente. A seta rosa é a probabilidade de emissão do nível n₁. O sistema de equações diferenciais que descreve a dinâmica da população nos níveis é

$$\frac{dn_0}{dt} = -Rn_0 + W_{10}n_1 + W_{20}n_2 + W_{30}n_3 + W_{40}n_4 + C_1n_2^2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = W_{21}n_2 + W_{31}n_3 + W_{41}n_4 - W_{10}n_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = Rn_0 - R' n_2 + W_{32}n_3 + W_{42}n_4 - (W_{21} + W_{20})n_2 - 2C_1n_2^2 - C_3n_2n_4 (2.41)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = W_{43}n_4 - (W_{32} + W_{31} + W_{30})n_3 + 2C_3n_2n_4$$

$$\frac{dn_2}{dt} = R' n_2 - (W_{43} + W_{42} + W_{41} + W_{40})n_4 + C_1n_2^2 - C_3n_2n_4$$

onde R é um fator, proporcional à fonte de excitação, que popula o nível n2, e R' denota uma absorção do estado excitado populando o nível n4. As probabilidades de decaimento radiativo na equação (2.41) são dadas pelos W_{ij} , onde i é o nível de onde a transição parte, e j é o nível final (por exemplo W_{42} é a probabilidade de transição radiativa do nível n₄ para o nível n₂). Portanto, o nível n₂

recebe população do nível n_0 proporcionalmente ao fator R, e recebe população de n_3 e n_4 proporcionalmente às taxas de decaimento radiativo respectivas (W_{32} e W_{42}). Suas perdas são proporcionais a W_{21} e W_{20} , a R' e às constantes C_1 e C_3 .

Desta forma, a aplicação das equações de taxa a um sistema físico, necessita primeiro de uma modelagem do sistema, como exemplificado acima, considerando todas as taxas de decaimento radiativo, processos de transferência de energia relevantes, e absorções do estado excitado que porventura ocorram. Em segundo lugar, tal modelo (teórico) deve se adequar aos dados experimentais, que são as curvas de variação no tempo da população dos níveis. Em nosso trabalho estamos interessados em obter as constantes $C_1\ e\ C_3\ que$ permitam que nosso sistema de equações reproduza nossos dados experimentais. Os dados que serão utilizados são as curvas de variação no tempo para as emissões em 550 e 660nm, os resultados de Judd-Ofelt e os valores de R e R' (estes atuando apenas 10ns). Isto será abordado no capítulo dos resultados.

2.4 Algoritmo Genético

A resolução para o sistema (2.41), da página 42, envolve apenas integração numérica. Para obter as soluções, portanto podemos usar o método de Runge Kutta⁽¹⁰⁾ em um programa lógico. Entretanto, possuímos duas incógnitas (C1 e C3), que devem ser encontradas de forma a ajustar os resultados experimentais, antes de partirmos para a integração numérica. A procura das incógnitas é usualmente feita por "tentativa e erro"^[12], entretanto em nosso trabalho, propusemos um programa para encontrar C1 e C3. O programa utilizado, propondo uma analogia com sistemas evolutivos naturais, tem como base um algoritmo genético^[13-14] que pode ser resumido em alguns passos como segue:

1. É gerado um indivíduo aleatoriamente (na verdade seu cromossomo, cujos genes são os parâmetros -taxas de transferência de energia- que procuramos para ajustar nossos dados experimentais):



onde A, B, C e D são os genes que compõem o cromossomo. Da mesma forma, são gerados vários indivíduos formando uma população:



onde m é o número de indivíduos.

No programa podemos fixar o tamanho da população (número máximo de indivíduos existentes em cada geração).

2. Uma vez que um indivíduo é gerado, é calculado um fitness para ele, ou seja, uma função para avaliar a qualidade do mesmo:

- O indivíduo (constantes cujo valor procuramos) é substituído no sistema de equações diferenciais (equações de taxa para o sistema de níveis em estudo), e as equações são integradas numericamente usando o Runge-Kutta (quarta ordem), considerando que R e R' ficam ligados apenas 10ns.
- Depois de integrado o sistema, o resultado (conjunto de pontos ordenados) é utilizado na seguinte conta:

$$Erro = \sum_{i} x_{i}^{2}$$
 (2.42)

onde x_i é a diferença entre a ordenada experimental e a ordenada teórica respectiva (ambas têm a mesma abscissa).

• Por fim, o fitness é encontrado

$$Fitness = \frac{1}{(0.001 \cdot Erro + 0.01)}$$
 (2.43)

A função fitness é definida tal que se a função erro é nula, o fitness é 100. Quanto maior o fitness de um indivíduo, mais os dados experimentais se aproximam dos dados teóricos e,

portanto, proporciona um bom ajuste, retornando parâmetros de transferência de energia confiáveis. Este processo é repetido à cada geração de um novo indivíduo.

3. A segunda geração e as gerações seguintes evoluem a partir dos indivíduos da geração anterior, de acordo com as probabilidades de cópia, mutação e *crossover*:

I)Cópia: Considerando o fitness (os indivíduos com maior fitness são preferenciados), há a escolha probabilística de um indivíduo (ou mais indivíduos, dependendo da probabilidade de cópia) que é copiado para a próxima geração.

II)Mutação: Considerando o fitness, o programa escolhe um indivíduo e neste escolhe aleatoriamente um gene, atribuindo um valor aleatório a este gene:



III)Crossover: Considerando o fitness, o programa escolhe
dois indivíduos e um gene aleatoriamente, nestes, para

fazer uma quebra no cromossomo. Feita a quebra, há um cruzamento gerando dois novos indivíduos:

Indivíduos iniciais:



Indivíduos gerados após cruzamento:



As probabilidades de cópia, mutação e *crossover* obedecem à relação

$$P_{cop} + P_{mut} + P_{cros} = 1 \tag{2.44}$$

de forma que no programa apenas o valor de duas deve ser estipulado.

À cada mudança de geração são consideradas as probabilidades de cópia, mutação e *crossover*.

O programa foi feito em linguagem C e, além de fornecer o par Cl e C3 que melhor ajusta os dados experimentais, também retorna os dados experimentais normalizados e os dados teóricos integrados com o par Cl, C3 obtido. Maiores detalhes sobre o programa podem ser encontrados no Apêndice C.

2.5 Considerações sobre os modelos

Obviamente existem limites para a aplicação dos modelos acima. Adiante há um resumo para nos guiar na aplicação dos mesmos.

A teoria de JO considera apenas transições eletrônicas. Com isso, todos os fenômenos de transferência de energia que já citamos são desconsiderados. Como vimos, a probabilidade de transferência de energia depende da concentração de íons do sistema. Isto implica que um sistema com concentração alta, apresentará uma incidência maior de mecanismos de transferência do que um com baixa concentração de íons. Sabemos também, que o fenômeno de transferência de energia é um mecanismo de perda de excitação do sistema que altera o tempo de vida total de um determinado nível. Com isso, podemos concluir que o tempo de vida que obteremos a partir da teoria de Judd-Ofelt não será o mesmo que o medido para o sistema, se a concentração do mesmo for alta. Por outro lado, se utilizarmos amostras com baixa concentração, tal que os processos de transferência sejam irrelevantes, poderemos confiar que o tempo de vida obtido através da teoria é aquele devido às transições radiativas observadas. Uma equação que expressa bem isso é a seguinte:

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = A_{tot} + W_{mp} + W_{et}$$
 (2.45)

A equação (2.45) informa que a taxa de emissão radiativa total (A_{tot}) é diminuída quanto maior for a taxa de relaxação por fônons (W_{mp}) e quanto maior for a taxa de transferência de energia (W_{et}), e também que o tempo de vida medido é afetado por esta diminuição. Isto significa que se W_{et} é desprezível, o tempo de vida apenas será afetado pela taxa de relaxação por fônons, já que esta é intrínseca à matriz. Portanto se medirmos o tempo de vida para uma amostra de concentração muitíssimo baixa, poderemos desconsiderar o termo W_{et} e assim obter a taxa de relaxação por fônons para a matriz utilizada (uma vez que conhecemos o valor de A_{tot} pela teoria de Judd-Ofelt).

O modelo de Dexter, como desenvolvido na seção 2.2, pode ser aplicado indistintamente a qualquer sistema ressonante^[3] considerando transições por dipolo elétrico. Além disso, o modelo de Dexter pode ser aplicado em casos de interação direta doador-aceitador, na ausência de migração de energia (processos de passo único), e também nos casos em que existe migração de energia, isto é, transferência de energia para um aceitador após múltiplos passos de difusão entre doadores.

O sistema de equações de taxa pode ser utilizado indistintamente para qualquer sistema de níveis. Um inconveniente é que ele não envolve termos que consideram a migração de energia. Entretanto, para contornar isto é possível somar termos, que denotem a perda por migração, em

cada equação do sistema; da mesma maneira são consideradas as perdas por relaxação multifônon. Outra questão é decidir como obter os melhores parâmetros de transferência de energia tais que nosso sistema teórico reproduza o sistema físico. Como mencionamos, a escolha do modelo deve convergir para isto, e portanto devemos considerar todos os processos relevantes envolvendo o sistema e também resultados corretos para os valores de entrada (tanto resultados de Judd-Ofelt e probabilidades de relaxação multifônon, quanto as emissões que serão ajustadas).

i

1

Referências

- 1. JUDD, B.R. Phys. Rev., v.127, p.750-61, 1962.
- 2. OFELT, G.S. J. Chem. Phys., v.37, p.511-20, 1962.
- 3. BERNARD, J.E.; BERRY, D.E.; WILLIAMS, F. Introduction to energy transfer and relevant solid-state concepts. In: DI BARTOLO, B. Energy transfer processes in condensed matter. New York, Plenum Press, 1984, p.49-54.
- 4. LONDOÑO, A.F. Estudo das propriedades ópticas dos vidros dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} . São Carlos, 1996. 169p. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 5. CARNALL, W.T. Argone National Lab. Report ANL-78-XX-95, 1978.

1

- 6. CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK, K. J. Chem. Phys., v.49, p.4412, 1968.
- 7. DEXTER, D.L. J. Chem. Phys., v.21, n.5, p.836-50, 1953.
- 8. SAKURAI, J.J. Modern Quantum Mechanics. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1985.
- 9. FARKAS, I.; FARKAS, M. Introduction to linear algebra. Adam Hilger, Bristol, 1975. Cap.5, p.142.
- 10. BRONSON, R. Moderna introdução às equações diferenciais. São Paulo, McGraw-Hill, 1977. Cap.18, 33.
- 11. TARELHO, L.V.G.; GOMES, L.; RANIERI, I.M. Phys. Rev. B, v.56, n.22, p.14344-51, 1997.
- 12. SOUSA, D.F. et al. Resonant energy transfer and rate equations in Er:Yb codoped leadfluoroindogallate glasses. In: 4th BRASILIAN SYMPOSIUM ON GLASSES AND RELATED MATERIALS, Ouro Preto, 1999. Programa e resumos. p.50.
- 13. BARCELLOS, J.C.H. Algoritmos genéticos adaptativos: Um estudo comparativo. São Paulo, 2000. 131p.. Dissertação (Mestrado)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 14. GOLDBERG, D.E. Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989.

Capítulo 3 - Experimentos

Neste capítulo encontram-se esquematizações dos experimentos realizados para a obtenção dos resultados analisados nesse trabalho. Tais experimentos se resumem em análise química das composições utilizando EDX (*energy dispersive X ray*), medidas de absorção no infravermelho distante e próximo, e no visível, medidas de luminescência no infravermelho e visível e medidas de tempo de vida e conversão ascendente de energia.

3.1 Amostras Utilizadas

As amostras utilizadas foram preparadas por M. Poulain no Laboratoire des Matériaux Photoniques da Université de Rennes.

fluoreto de érbio foi incorporado em um vidro 0 fluoroindato estabilizado por fluoreto de gálio, 25InF₃- $15GaF_3 - 20ZnF_2 - 20SrF_2 - 20BaF_2$, е em um vidro fluorozircoaluminato, $15YF_3-20AlF_3-25BaF_2-20ZrF_4-20ZnF_2$. No vidro fluoroindato, foi feita a substituição de BaF2, SrF2 e ZnF₂ por ErF₃, enquanto que no vidro fluorozircoaluminato, o fluoreto de érbio foi simplesmente adicionado aos outros componentes vítreos^[1]. Vidros com baixa energia de fônons, como os fluoretos aqui utilizados, e contendo alta concentração de dopante, são de difícil obtenção^[2],

entretanto as amostras utilizadas não apresentam cristais (em uma escala de μ m).

À seguir há um resumo das composições nominais das amostras.

Composição nominal:

25InF₃-15GaF₃-15ZnF₂-10SrF₂-15BaF₂-20ErF₃ (%mol). (100 - x) * [15YF₃+20AlF₃+25BaF₂+20ZnF₂+20ZrF₂+20ZrF₄]+XErF₃, X=0.1, 100 1, 8, 11, 19 (%mol).

3.2 Verificação da composição das amostras

Para a verificação da composição das amostras, foi utilizada a espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDX)⁽³⁻⁵⁾. Na análise das amostras foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Stereoscan 440 (Leica/Cambridge) e um detetor (de raios X) de silício dopado com lítio. O MEV lança um feixe de elétrons (20 KV de potencial elétrico e corrente elétrica em torno de nA) sobre a amostra, que em resposta emite espectro característico de raios X. O sinal é detectado, e vai para um software que reconhece que elemento emite raios X característicos com a energia detectada. Isto é feito através da análise dos gráficos de saída (intensidade em função da energia), cujos valores de pico são obtidos a partir de um padrão pré

estabelecido, para a maior parte dos elementos da tabela periódica. Desta maneira, são identificados os elementos presentes na amostra. Para saber quanto há de determinado elemento na amostra, o espectro da intensidade por energia (o valor máximo de intensidade correspondendo àquele valor de energia característico do raio X emitido pelo elemento) é comparado com um espectro padrão para aquele elemento.

0 MEV é composto por cátodo ânodo, lentes е condensadoras, bobinas de deflexão, corretor de astigmatismo, e detetores. A figura 3.1 apresenta um esquema do sistema.





Os elétrons são gerados em um cátodo (filamento de tungstênio aquecido a cerca de 2500°C) e acelerados por uma ddp (20 a 40 KV) em direção ao ânodo (figura 3.1). Em seguida tal feixe tem seu diâmetro reduzido de 60µm até cerca de 5nm, através de lentes condensadoras, e depois chega às lentes finais cujo foco é ajustado sobre a amostra. Há também, um corretor de astigmatismo para que as lentes pareçam simétricas ao feixe, caso não sejam. As bobinas de deflexão têm a função de defletir o feixe através da amostra, fazendo assim uma varredura da área de interesse.

Na saída do MEV estão os detetores (de raios X e de elétrons secundários) e uma fotomultiplicadora (PMT).

Os resultados obtidos através deste sistema, serão chamados composições experimentais, e podem ser encontrados na seção 4.1.

3.3 Medidas de Absorção (infravermelho distante)

As medidas de transmitância foram feitas na região do infravermelho (IR), em um espectrômetro Magna-IR System 850 $(Nicolet)^{[6]}$. O intervalo em que as medidas foram feitas vai de 800 a 4000 cm⁻¹ (12500 a 2500nm).

A figura 3.2 mostra uma visão interna do espectrômetro.



Figura 3.2 - Esquema do espectrômetro utilizado nas medidas de transmitância.

Na figura 3.2 pode ser visto, pela linha pontilhada, que o feixe de radiação IR é produzido por duas fontes; uma fonte Ever-Glo (1) do infravermelho médio até 0 infravermelho distante e uma lâmpada de tungstênio-halogênio (2), do infravermelho próximo ao visível. O espelho de seleção da fonte (3), controlado por computador, direciona o feixe de luz da fonte escolhida para o espelho (4) e este o direciona para a fenda (5). A fenda é uma abertura de diâmetro variável que pode ser ajustada para controlar o ângulo do feixe de radiação IR que chega ao interferômetro, e assim alcançar resolução espectral máxima e prevenir a

saturação do detetor. Da fonte, o feixe é refletido pelo espelho (6) até o interferômetro (7). No interferômetro, o feixe atinge o divisor de feixe (8), se dividindo em duas partes, das quais uma é refletida até um espelho fixo e a outra parte do feixe é transmitida através do divisor (8), atingindo o espelho móvel do interferômetro. Quando os se recombinam, feixes interferências construtivas е destrutivas ocorrem de acordo com a posição relativa dos espelhos móvel e fixo do interferômetro. Quando os dois espelhos estão à mesma distância do divisor (8), os dois feixes estão em fase, e a intensidade do sinal é máxima. O feixe, saindo do interferômetro, é então refletido pelo espelho (9) e atinge a amostra (10). Da amostra, o feixe pode passar por um filtro (opcional) de energia (11), antes de atingir o espelho (12) que direciona o feixe ao detetor (13). No detetor, o sinal aparece na forma de ιım interferograma (intensidade em função da posição do espelho), que é enviado ao computador. No computador, o interferograma é convertido em espectro através de uma transformada de Fourier. Por fim, a luz do laser (14) dá a referência para as freqüências medidas.

3.4 Medidas de Absorção (infravermelho próximo e visível)

As medidas de absorção foram feitas de 400 a 1700 nm. Para tal foi utilizado um espectrômetro (figura 3.3) modelo

Lambda 900 (Perkin Elmer), acoplado a um computador que armazenava os dados^[7].



Figura 3.3 - Esquema óptico do interior do espectrômetro utilizado nas medidas de absorção.

Acima, (HL) e (DL) (lâmpadas de halogênio e deutério, respectivamente) denotam as duas fontes de radiação. Para a operação no infravermelho próximo (NIR) e visível (Vis), o espelho (M1) reflete a radiação da lâmpada de halogênio ao espelho (M2), e, simultaneamente, este bloqueia a radiação da lâmpada de deutério (para a operação no ultravioleta, o espelho (M1) é levantado para permitir que a radiação da lâmpada de deutério atinja o espelho (M2)). Após atingir (M2), a radiação é refletida para o espelho (M3), em seguida passa por um filtro apropriado (localizado no jogo de
filtros ópticos (FW)) e atinge o espelho (M4). Tal filtro tem a finalidade de pré-filtrar a radiação antes que esta chegue ao primeiro monocromador (evitando, assim, que múltiplos do comprimento de onda, cheguem ao monocromador). De (M4), a radiação é refletida até a fenda de entrada do monocromador I; o conjunto de todas as fendas do monocromador é denotado, no esquema acima, por (SA). A radiação é então colimada e atinge o espelho (M5) que a reflete até a grade (G1). Dependendo do intervalo de comprimento de onda considerado, o feixe de radiação em (G1) atinge ou a grade (UV/Vis), para ultravioleta e visível, ou grade (NIR), para infravermelho próximo. A posição а rotacional da grade seleciona um segmento do espectro, refletindo este segmento ao espelho (M5) e assim até a fenda de saída. A fenda de saída do monocromador I serve como fenda de entrada para o monocromador II. A radiação é refletida via espelho (M6) até a grade apropriada em (G2) e depois volta a (M6) atingindo a fenda de saída até o espelho (M7). De (M7) a radiação é refletida via o espelho (M8) até o chopper (C). À medida que o chopper gira, um segmento de espelho, uma fenda, e dois segmentos escuros se alternam sobre o feixe de radiação. Quando a fenda surge, a radiação passa por ela até o espelho (M9) e então é refletida via o espelho (M10) para criar o feixe de referência (R). Quando surge um segmento de espelho, o feixe de radiação é refletido via espelho (M10') para formar o feixe da amostra

(S). Quando um segmento escuro surge na direção do feixe, nenhuma radiação alcança o detetor. A radiação, passando alternadamente através da amostra e dos feixes de referência, é refletida pelos espelhos (M11'), (M12'), (M13') e (M11), (M12), (M13), respectivamente até o detetor apropriado. O espelho (M14) rotaciona para selecionar o detetor apropriado, que pode ser uma fotomultiplicadora (PM) para o intervalo (UV/Vis), ou um detetor de sulfeto de chumbo PbS (que detecta de 800 a 3000 nm) para o intervalo (NIR). A intensidade medida é comparada com a intensidade do feixe padrão (referência).

3.5 Medidas de Luminescência

As medidas de luminescência em função do comprimento de onda foram feitas para o infravermelho de 800 a 1700 nm, observando-se as emissões dos níveis ${}^{4}I_{9/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$. Para tal, a amostra foi excitada em 808 nm utilizando um laser de diodo, um chopper modelo SR540 (Stanford Research Systems), um monocromador de 25 cm (Thermo Jarrel Ash) com três grades de difração, um detetor InGaAs, e um Lock-In modelo 128A (Princeton Applied Research). O mesmo aparato foi utilizado também para detectar a luminescência na região do visível, no intervalo de 500 a 700nm e sob bombeio em 488nm; as únicas diferenças neste caso são o detetor, uma fotomultiplicadora RCA 31034, e o laser de argônio. A

luminescência no visível também foi medida sob bombeio contínuo em 800 e 980nm, e neste caso a montagem utilizada foi а mesma, utilizando um laser de diodo е а 31034. fotomultiplicadora RCA Para as medidas no infravermelho foi selecionada a grade de difração com 600 linhas e para o visível a grade selecionada tinha 1200 linhas. A figura 3.4 mostra o esquema do equipamento.



Figura 3.4 - Esquema da montagem utilizada para as medidas de luminescência.

Na figura 3.4 o feixe de luz sai do laser (L) e atravessa a lente (L1) que está focando a amostra (A). A amostra, após absorver a radiação, luminesce e a luz é então focada através da lente (L2), atravessando o chopper (C) e chegando à fenda do monocromador (M). O chopper envia um sinal de referência (r) ao lock-in (LI). Com o auxílio de um motor de passo (SM), o monocromador seleciona a região espectral de interesse da luz, que após passar pelo detetor é enviada como sinal elétrico (s) ao lock-in e daí a um computador (PC).

61

de 5ns e é bombeado pelo laser de Nd:YAG com o comprimento de onda de 355nm. Na seção 3.8 há um resumo sobre o sistema OPO.

Os tempos de vida medidos são referentes aos níveis ${}^{4}I_{11/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$, e os sinais de conversão ascendente de energia foram obtidos para os níveis ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$. A figura

3.6 Medidas do tempo de vida e evolução temporal dos processos de conversão ascendente de energia

Para as medidas de decaimento da luminescência em função do tempo e evolução temporal da conversão ascendente de energia, foi utilizado um arranjo incluindo um laser (Q-Switched) de Nd: YAG Surelite II (Continuum) para bombeio, um OPO (oscilador paramétrico óptico), um detetor (trigger) de Si (tempo de resposta de 1 ns) para disparar o osciloscópio, para que este comece a fazer a aquisição do sinal, um monocromador de 25 cm (Thermo Jarrell Ash) para seleção do comprimento de onda, uma fotomultiplicadora RCA 31034 para a detecção do sinal, o pré-amplificador de um Box Car modelo 160 (Princeton Applied Research) para amplificação do sinal e um osciloscópio para a aquisição e visualização deste. Com uso do OPO é possível obter um intervalo maior de 0 comprimentos de onda de emissão (410 a 2200nm continuamente) e assim fazer um bombeio sintonizável ressonante ao sistema em estudo. O OPO é uma fonte pulsada, com duração do pulso de 5ns e é bombeado pelo laser de Nd:YAG com o comprimento de onda de 355nm. Na seção 3.8 há um resumo sobre o sistema OPO.

Os tempos de vida medidos são referentes aos níveis ${}^{4}I_{11/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$, e os sinais de conversão ascendente de energia foram obtidos para os níveis ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$. A figura

3.5 mostra a montagem geral para as medidas de tempo de vida e evolução temporal da conversão ascendente.



Figura 3.5 - Esquema da montagem utilizada nas medidas de tempo de vida e de conversão ascendente de energia.

Na figura 3.5, o sistema laser-OPO gera um pulso de luz que atinge dois espelhos sucessivamente, (E1) e (E2), que apenas têm a função de desviar o feixe. O feixe sai de (E2) e é focado pela lente (L1) para atingir a amostra (A). A amostra absorve a radiação e luminesce. Tal luminescência é focada pela lente (L2) e entra no monocromador (M). O monocromador está acoplado ao detetor (D) que envia o sinal ao pré-amplificador do *box car* (B). O sinal amplificado (s) chega ao osciloscópio (O) e o *trigger* (T) envia um sinal de aviso (r) do laser ao osciloscópio (O), para identificar quando o sinal amplificado deve começar a ser medido por este.

3.7 Medidas da conversão ascendente de energia resolvida no tempo

Nas medidas de evolução espectral dos processos de conversão ascendente no tempo, foi obtido o espectro da conversão ascendente de energia, através do bombeio em 980nm. O arranjo experimental utilizado é mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6 - Esquema da montagem utilizada nas medidas de conversão ascendente de energia resolvida no tempo.

O sistema laser-OPO gera um pulso de luz que atinge a amostra (A). O sinal que sai da amostra é enviado a um monocromador triplo (M) modelo 1877 (*SPEX*), passa por um sistema que o amplifica e daí é recolhido por um detetor multicanal OMA (*Optical Multichannel Analyser*). O *trigger* (T) envia um sinal de aviso (r) do laser ao sistema de aquisição (OMA), para identificar quando o sinal amplificado deve começar a ser medido por este. O sistema de aquisição OMA é composto por um detetor *Diode Array* EG&G PARC modelo 1460, que consiste em um conjunto de fotodiodos de silício ligados a um *trigger* externo e um sistema de amplificação da luz.

3.8 O OPO

O Surelite OPO^[8] (Continuum) é um oscilador paramétrico óptico que produz radiação coerente de largura de banda entre 410 e 2200 nm. É desenvolvido para ser bombeado por luz de 355nm de um laser de Nd:YAG. O oscilador possui um cristal BBO (β -borato de bário) intra-cavidade, que tem a função de fazer a conversão paramétrica.

O cristal BBO converte o feixe bombeado para produzir os feixes de saída I (*sinal*) e II (*idler*); estes feixes compreendem os intervalos de comprimento de onda de 410 a 710 nm e 710 a 2200nm, respectivamente. A figura 3.7 mostra um esquema do OPO.



Figura 3.7 - Esquema óptico do OPO.

Na figura 3.7 pode ser visto que a saída do laser de bombeio (Nd:YAG) entra no Surelite OPO, onde o espelho (1) reflete o feixe de 355 nm. A lâmina de meia onda (3) polariza verticalmente a radiação de 355nm. Os espelhos (1), (2) e (4) conduzem o feixe de bombeio (355nm) à cavidade do oscilador, onde o espelho (5) o introduz no eixo óptico do oscilador. O feixe de bombeio é refletido entre o espelho de saída (7) e o espelho(5). Como o pulso do feixe de bombeio começa a passar através do cristal BBO, alguns fótons convertem-se espontaneamente em outros fótons que irão compor os feixes I e II.

O espelho de saída (7) reflete todo o feixe de bombeio de volta ao cristal, produzindo mais fótons tipo I e II em sua passagem de retorno antes de deixar a cavidade. O espelho de saída transmite todos os fótons tipo I, mas reflete alguns tipo II de volta à cavidade. Isto permite que alguns destes oscilem entre o espelho (12) e o espelho de saída (7), originando a formação de mais fótons durante o resto do pulso de bombeio. Muitos dos fótons tipo II também deixam o oscilador através do espelho de saída (7), a partir de onde os espelhos (9) e (10) separam-no do feixe I.

3.8.1 Conversão paramétrica óptica

Processos paramétricos ópticos são interações de três fótons, nas quais um fóton (o fóton de bombeio) divide-se em um par de fótons de menor energia (figura 3.8). Estes fótons não têm em geral a mesma energia. O fóton de energia mais

alta formará o chamado feixe I (*sinal* na figura 3.7), enquanto o de energia mais baixa formará o feixe II (*idler* na figura 3.7).

Feixe I Feixe II

Figura 3.8 - Processo paramétrico óptico.

Um processo paramétrico óptico deve conservar energia e momento. O método mais comum de satisfazer a conservação energia e momento de leva em conta a simultânea birrefringência de um cristal não linear, tal como o BBO. Tais materiais têm índices de refração que variam com mudanças na direção de propagação com respeito ao ângulo do cristal. Índices de refração diferentes implicam em fótons com velocidades diferentes, por isso o momento linear não será em geral conservado, porque as velocidades dos dois fótons resultantes são diferentes da velocidade de bombeio. Mas quando o fóton II e/ou I têm uma polarização ortogonal ao fóton de bombeio, pode existir um ângulo onde o índice de refração do cristal dá velocidades para os feixes II e I, iquais à do bombeio, conservando o momento linear. A conservação da energia, por sua vez, é satisfeita quando a soma das freqüências dos feixes II e I se iguala à freqüência de bombeio. Uma vez que o cristal satisfaz a todas as regras de conservação, a conversão paramétrica é permitida.

Na tabela 3.1, está um resumo de algumas características do OPO.

Tabela	3.1	 Resumo	da	performance	do	Surelite	OPO.

· - -

Pico de energia	35mJ		
Taxa de repetição	10 ou 20 Hz		
Intervalo de sintonização	410-2200 nm		
Largura (temporal) do pulso- feixe 1	2-4 ns		
Largura (temporal) do pulso- feixe 2	3-5 ns		
Cristal	Tipo I BBO		

A seguir estão gráficos para os feixes I (figura 3.9) e II (figura 3.10), mostrando como variam a energia de saída e a largura de linha com o comprimento de onda.



Figura 3.9 - Energia de saída típica do Surelite OPO.



Figura 3.10 - Largura de linha típica do Surelite OPO.

A figura 3.9 mostra que a intensidade máxima para o feixe I está em torno de 500 nm e para o feixe II, em torno de 750 nm, ou seja, quando ocorre a conversão são gerados mais fótons em torno de 500 e 750 nm, que em qualquer outro comprimento de onda. A figura 3.10 mostra que a precisão na resolução da freqüência do feixe I é maior para comprimentos de onda abaixo de 600 nm; para o feixe II, essa precisão é maior para comprimentos de onda acima de 1700 nm.

Referências

- GLÉMOT, M.P.; POULAIN, M. Highly doped erbium fluoride glasses. In: 4th BRASILIAN SYMPOSIUM ON GLASSES AND RELATED MATERIALS, Ouro Preto, 1999. Programa e resumos. p.54.
- 2. MACFARLANE, D.R. et al. J. Non-Cryst. Sol., v.213&214, p.158-3, 1997.
- 3. LAWES, G. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. London, John Wiley & Sons, 1987.
- 4. MAREGA JUNIOR, E.; SILVA, M.A.P. Imagem elementar no microscópio eletrônico de varredura. São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.
- 5. GOLDSTEIN, J.I. et al. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. New York, Plenum Press, 1992.

ł

- 6. SYSTEM 850 USER'S GUIDE. Madison, Nicolet, 1995.
- 7. LAMBDA 900 MANUAL. Norwalk, Perkin Elmer, 1996.
- 8. SL OPO USER MANUAL. Continuum, 1995.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e a análise dos mesmos.

Devido à importância das aplicações para as emissões na região do infravermelho, estudos no sentido de aumentar tais emissões são comuns na literatura. Tais estudos nos remetem, à possibilidade de obter uma maior intensidade através de concentrações maiores de dopantes. Entretanto, o procedimento de se utilizar amostras com alta concentração traz consigo o problema da supressão da luminescência devido a processos de transferência de energia mais intensos. Desta forma, neste trabalho, estamos interessados em estudar alguns dos processos de transferência de energia que diminuem а luminescência na região do infravermelho. À medida que perseguimos objetivo, estaremos também este obtendo resultados de caracterização espectroscópica, а saber, probabilidade de transição radiativa a partir de um nível, probabilidade de decaimento com emissão de fônons, tempos de vida de um nível excitado, etc. Obteremos informação sobre a transferência de energia por migração nos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$ е sobre conversão ascendente а de energia do infravermelho para o visível, uma realidade comum, emsistemas dopados com érbio, e que também diminui a emissão no infravermelho. A seqüência da apresentação dos resultados será tal que em princípio são apresentados os resultados de

verificação da composição química utilizando EDX (energy dispersive X-Ray) e os índices de refração. Os resultados obtidos através dos espectros de absorção e transmitância são discutidos em seguida, e, após os mesmos, apresentamos os resultados de luminescência no infravermelho e visível. Na seqüência mostramos os resultados dos tempos de vida medidos e então analisamos os resultados de J.O. e comparamos os tempos calculados com os medidos através dos valores de eficiência quântica. Por fim, os processos de transferência energia que diminuem a luminescência na de região do infravermelho são analisados através dos microparâmetros de transferência de energia, calculados pela teoria de Dexter e através da luminescência da conversão ascendente sob dois tipos de excitação: contínua e pulsada.

4.1 Composição experimental das amostras - EDX

À medida que aumentamos a concentração de dopante em uma amostra, a assimilação do mesmo pela matriz pode diminuir, ou seja, a partir de certo valor de concentração, a matriz pode começar a não albergar o dopante com a mesma facilidade que antes. Além disso, em sistemas com altas concentrações de dopante, problemas como a formação de aglomerados são comuns. Por essas razões, uma verificação da composição experimental das amostras é necessária. À seguir, portanto, estão expostas as concentrações nominais e o resultado da análise da

composição (composição experimental) para as amostras que utilizamos neste trabalho.

As composições nominais são as seguintes: Fluoroindato: 25InF₃+15GaF₃+15ZnF₂+10SrF₂+15BaF₂+20ErF₃ (%mol). Fluorozircoaluminato: $\frac{(100 - x)}{100}$ * [15YF₃+20AlF₃+25BaF₂+20ZnF₂+20ZrF₂ +20ZrF₄]+XErF₃, X=0.1, 1, 8, 11, 19 (%mol).

ł

A verificação da composição das amostras foi realizada em três pontos (para identificação de possíveis aglomerados), e o resultado utilizado foi a média dos três valores (que diferiam no máximo em 5%). A área observada em cada ponto foi de cerca de (45µmx45µm). O erro envolvido nas medidas é de 5%.

Após a verificação das composições experimentais, realizamos a conversão da concentração de %mol para íons/cm³ (Apêndice A), e na tabela 4.1 estão os resultados.

Concentração nominal (mol%Er)	Resultados EDX (composição %mol)	Concentração experimental (10 ²¹ Er/cm ³)
1	17.28YF3-23.56AlF3-22.84BaF2-15.61ZnF2-19.92ZrF4-0.799ErF3	0.15
8	15.95YF3-22.79AlF3-21.51BaF2-14.84ZnF2-18.48ZrF4-6.43ErF3	1.22
11	15.56YF3-22.41AlF3-20.53BaF2-14.67ZnF2-18.33ZrF4-8.5ErF3	1.61
19	14.42YF3-22.69AlF3-18.90BaF2-14.06ZnF2-16.72ZrF4-13.21ErF3	2.54
20	26.21InF ₃ -11.08GaF ₃ -15.07ZnF ₂ -13.5SrF ₂ -15.22BaF ₂ -18.92ErF ₃	3.66

Tabela 4.1 - Resultado de EDX para as amostras fluoroindato e fluorozircoaluminato.

Os resultados de concentração obtidos via EDX e mostrados na tabela 4.1, foram utilizados em todos os cálculos em que a concentração se fez necessária.

A concentração de Er para a amostra de 0.1 mol% Er não foi determinada pois a baixa concentração não foi detectada pelo sistema. Entretanto, a concentração experimental para a amostra de 0.1% não é necessária, já que esta apenas nos interessa para obter o tempo de vida no limite de concentração tendendo a zero (detalhes podem ser encontrados na seção 4.6).

Por fim os resultados indicam que, pelo menos nos pontos em que a medida foi feita, não foi observada nenhuma formação de aglomerados.

4.2 Índices de refração

Alguns cálculos necessários em nossas análises, como as probabilidades de transição radiativa e os microparâmetros de transferência de energia, necessitam do valor do índice de refração para a amostra em estudo. Para tal, este valor foi medido para as duas composições (fluoroindato e fluorozircoaluminato).

Os índices de refração foram medidos em um refratômetro Pulfrich PR2, e os comprimentos de onda utilizados foram a linha d do He (587.6nm) e a linha e do Hg (546.1nm).

Para o vidro fluoroindato, o índice de refração é 1.480 e para o vidro fluorozircoaluminato é 1.482. Observamos, portanto, que o índice de refração praticamente não varia para nossas duas composições; tal resultado se aproxima

daquele para outras composições de vidros fluoretos^[1-2], indicando que diferentes composições de fluoretos podem apresentar índices de refração próximos.

4.3 Absorbância

Os espectros de transmitância e absorção serão apresentados nesta seção. Nosso interesse é saber como se dá a absorção nas duas matrizes vítreas utilizadas e se há a presença de água nas mesmas. Para isso a transmitância foi obtida na região do infravermelho distante, usando um espectrômetro Magna-IR System 850 (ver seção 3.3). Também nos interessa obter informação sobre as absorções do íon Er^{3+} e para isso foi estudado o espectro de absorção na região do infravermelho próximo ao visível, utilizando um espectrômetro modelo Lambda 900 (ver seção 3.4). A transmitância foi comparada para as duas composições utilizadas (fluoroindato e fluorozircoaluminato), e as bandas de absorção foram comparadas em função da concentração de Er^{3+} .

A figura 4.1 apresenta gráficos da transmitância em função do comprimento de onda, para as duas composições.



Figura 4.1 - Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda, dos vidros fluoroindato e fluorozircoaluminato. As espessuras das amostras são 2.45mm e 2.33mm, respectivamente.

Podemos observar 0 quanto a diferença entre tais composições afeta a transmitância, pois a amostra de fluoroindato transmite mais no infravermelho de que a fluorozircoaluminato. Também foi observada uma pequena absorção em torno de 2.8 µm, atribuída a vibrações de ligação O-H (tipo estiramento)^[3], e uma absorção em torno de 4.2 μ m, atribuída à vibrações de CO2 atmosférico.

Na figura 4.2 estão os espectros de absorção obtidos do infravermelho próximo ao visível, para as duas composições utilizadas.



Figura 4.2 - Espectro de absorção de 400nm a 1700nm, das amostras de 6.4 e 18.9 mol% Er.

Gráficos, similares aos da figura 4.2, foram obtidos para as demais amostras utilizadas, e a dependência do coeficiente de absorção com a concentração foi mostrada em um gráfico, para as bandas em torno de 1500 e 980nm, como pode ser visto na figura 4.3.



As amostras contêm 0.1, 0.8, 6.4, 8.5, 13.2 e 18.9 mol% Er.

A figura 4.3 mostra um comportamento linear do coeficiente de absorção com a concentração (o ponto vermelho

é referente ao fluoroindato). Isto implica que os valores de concentração experimental obtidos (via EDX) são confiáveis.

A partir do gráfico de absorção é possível, também, construir um diagrama de níveis para o sistema que se pretende estudar, como o diagrama mostrado na figura 4.4, que foi obtido através do espectro de absorção, para a amostra de 6.4mol% de Er³⁺, e da referência [4] para a identificação dos níveis.

È



Figura 4.4 - Níveis de energia do Er^{3+} , com principais absorções que aparecem na figura 4.2.

Os espectros que aparecem na figura 4.2 também foram utilizados para o cálculo das probabilidades de transição radiativa, tempos de vida e eficiência quântica, que aparecem

- 2**78** - 100 - 100 - 100 € 300 - 2000 - 100 € 100 €

na análise de Judd-Ofelt da seção 4.6, bem como para a obtenção das seções de choque da seção 4.7.1.

4.4 Luminescência

Nesta seção são mostrados os espectros de emissão nas regiões do infravermelho próximo (com excitação em 808nm) e visível (com excitação em 488nm). Para o infravermelho foi utilizado um laser de diodo e para o visível foi utilizado um laser de argônio (seção 3.5).

Na figura 4.5 mostramos a luminescência no infravermelho.





Se a intensidade da luminescência for comparada para todas as amostras, observaremos que a intensidade cresce com o aumento da concentração até um valor crítico e depois começa a decrescer. Isto pode ser constatado através de um

gráfico da área da banda em função da concentração, como os gráficos da figura 4.6.





A figura 4.6 mostra que a intensidade da emissão а partir do nível ⁴I_{13/2} atinge um máximo e após o valor de aproximadamente 1.22 10²¹ íons/cm³ começa a decair com o aumento da concentração. Isto ocorre devido ao fato de que quando a concentração vai aumentando, mais íons são excitados ao ⁴I_{13/2} e portanto uma maior emissão começa a ocorrer a partir deste nível. À medida que a concentração aumenta ainda mais, os processos de transferência de energia que diminuem a luminescência do nível em questão, começam a superar os assim a intensidade começa a emissão, e processos de diminuir. O mesmo é observado para a figura 4.6b, só que para o nível ${}^{4}I_{11/2}$, sendo que para este, a intensidade da emissão alcança seu máximo em um valor de concentração menor que para nível ⁴I_{13/2}. Para explicar este comportamento, devemos 0 lembrar que a excitação no infravermelho foi feita em 808nm, e assim a excitação atingia primeiramente o nível ⁴I_{11/2} e

depois o nível ${}^{4}I_{13/2}$, que está logo abaixo dele. Ora, uma vez que o nível ${}^{4}I_{11/2}$ começa a emitir, parte da população que está saindo deste nível vai para o nível ${}^{4}I_{13/2}$ e então, espera-se que este apresente diminuição da luminescência em uma concentração maior que para o caso do nível ${}^{4}I_{11/2}$. A linha ligando os pontos, que aparece na figura 4.6, apenas sugere uma variação, mas não possui qualquer significado físico. Doravante, todos os resultados ajustados por funções com algum significado serão antes identificados.

Na figura 4.7, temos os espectros de luminescência para a região visível, mostrando as emissões em torno de 660, 550, e 525nm referentes às transições para o fundamental (${}^{4}I_{15/2}$) à partir dos níveis ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{2}H_{11/2}$, respectivamente.



Figura 4.7 - Espectros de luminescência no visível, com excitação em 488nm e detalhe das transições.

Normalizando à unidade os picos de emissão em 550nm dos gráficos da figura 4.7, obtemos uma evolução relativa da

emissão em 660nm com relação àquela em 550nm, como mostra a figura 4.8 a seguir.



Figura 4.8 - Luminescência no visível, sob excitação em 488nm e normalizada pela emissão em 550nm.

Vemos que à medida que aumentamos a concentração, a intensidade da emissão do ${}^4F_{9/2}$ (660nm) aumenta também. Como a excitação está sendo feita em 488nm, o nível ⁴F_{9/2} está sendo populado através de relaxações multifônon do ⁴S_{3/2} para 0 ⁴F9/2, mas como vemos um aumento da emissão COM а concentração, concluímos que existe um mecanismo extra (dependente da concentração) populando o nível ${}^{4}F_{9/2}$, ou seja, processos de transferência de energia que tiram população do nível que emite em 550nm.

4.5 Tempos de vida

Nesta seção apresentamos o decaimento da luminescência no tempo e os valores dos tempos de vida em função da

concentração. Para a obtenção dos mesmos, com excitação ressonante à cada nível em questão, foi usado um laser Nd:YAG um OPO (seção 3.6). Os resultados aparecem em forma de е gráfico nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, sendo que os pontos figuras (b), são referentes pretos, nas ao fluorozircoaluminato e o ponto vermelho referente é ao fluoroindato.

N I O U U U U I I I



Figura 4.9 - Decaimento da luminescência no tempo (a) e tempo de vida em função da concentração(b), do nível ${}^{4}I_{11/2}$ (excitação ressonante).

A figura 4.9a nos mostra o decaimento da luminescência do nível ${}^{4}I_{11/2}$. Através dela, obtivemos os tempos de vida para cada amostra, que expressamos em forma de gráfico em função da concentração na figura 4.9b.

A figura 4.10 mostra o decaimento da luminescência no tempo e tempo de vida em função da concentração, do nível ${}^4\mathrm{F}_{9/2}.$



Figura 4.10 – Decaimento da luminescência no tempo (a) e tempo de vida em função da concentração(b), do nível ${}^4\mathrm{F}_{9/2}$ (excitação ressonante).

AWWURI

A figura 4.11 (a seguir), mostra o decaimento da luminescência no tempo e o tempo de vida em função da concentração do nível ${}^4S_{3/2}$.



Figura 4.11 - Decaimento da luminescência no tempo (a) e tempo de vida em função da concentração(b), do nível ${}^4S_{3/2}$ (excitação ressonante).

Comparando as figuras 4.9, 4.10 e 4.11, observamos que algo comum à todas é que o decaimento da luminescência é mais rápido à medida que a concentração aumenta; isto é esperado pois, à medida que aumentamos a concentração, processos de transferência de energia ocorrem com maior intensidade.

Observamos também que os decaimentos da intensidade da luminescência são exponenciais para a concentração mais baixa que utilizamos (0.1 mol%Er), e que a variação do tempo de vida com a concentração é relativamente mais suave para o nível ${}^{4}I_{11/2}$ que para os níveis ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$, cujo decaimento da luminescência se torna extremamente rápido com o aumento da concentração. Com a análise dos tempos de vida, portanto, nos convencemos de que os níveis ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ são os que têm diminuição mais intensa da emissão de luz, devido ao aumento da concentração (entre os três níveis citados).

A tabela 4.2 apresenta os valores dos tempos de vida.

ł

Tabela 4.2 - Tempos de vida medidos para as emissões em 980, 660 e 550 nm.

Amostra	τ_{exp} (ms)	τ_{exp} (µs)	τ_{exp} (µs)
(mol% Er)	980 nm	660 nm	550 nm
0.1	8.1	547.0	463.3
0.8	4.0	_	_
6.4	1.8	76.1	17.2
8.5	1.1	75.6	11.6
13.2	0.3	55.8	6.6
18.9	0.2	64.1	3.7

Os tempos de vida medidos para os níveis ${}^{4}I_{11/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$, serão comparados com os tempos calculados na seção 4.6 através dos valores de eficiência quântica.

4.6 Análise de Judd-Ofelt

Nesta seção são primeiramente expostos os resultados obtidos pela teoria de Judd-Ofelt (J.O.), tempos de vida,

probabilidades de emissão radiativa e os valores de eficiência quântica. Na seqüência há uma análise de como estes valores variam com a concentração. A partir da probabilidade de transição radiativa e do tempo de vida para baixa concentração, obtivemos também as taxas de relaxação por fônons para os níveis ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4I_{11/2}$.

Para a obtenção dos parâmetros de J.O., igualamos a força de oscilador experimental (equação 2.14), e a força de oscilador teórica (equação 2.12) e utilizamos o método dos mínimos quadrados para resolver o sistema de equações. Os valores de entrada para este cálculo estão nas tabelas 4.3 e 4.4, para o fluorozircoaluminato e fluoroindato, respectivamente, e foram obtidos a partir dos gráficos da figura 4.2.

1

ı I

÷

Tabela 4.3 - Área da banda de absorção (de cada transição observada na figura 4.2), freqüência média e força de oscilador experimental para o fluorozircoaluminato.

Transição ⁴I _{15/2} →	$\int \alpha(v) dv$ (*10 ¹³ Hz/cm)	\overline{v} (*10 ¹⁴ Hz)	F_{exp} (*10 ⁻⁶)
⁴ I _{13/2}	6.79	1.98	2.09
⁴ I _{11/2}	2.02	3.08	0.62
⁴ I _{9/2}	0.87	3.75	0.27
${}^{4}F_{9/2}$	6.79	4.60	2.09
⁴ S _{3/2}	1.82	5.54	0.56
² H _{11/2}	15.18	5.77	4.68
⁴ F _{7/2}	5.74	6.17	1.77
${}^{4}F_{5/2}$, ${}^{4}F_{3/2}$	2.72	6.72	0.84
² H _{9/2}	2.12	7.39	0.65
² G _{11/2}	25.58	7.94	7.89

Tabela 4.	4 –	Área c	da	banda	de	absorção	(de	cada	transi	ção
observada	na	figur	а	4.2),	fr	eqüência	médi	a e	força	de
oscilador	expe	eriment	al	para o	fl	uoroindat	ο.			

Transição ⁴ I _{15/2} →	$\int \alpha(v) dv$ (*10 ¹³ Hz/cm)	\overline{v} (*10 ¹⁴ Hz)	F_{exp} (*10 ⁻⁶)
${}^{4}I_{13/2}$	20.37	1.98	2.09
${}^{4}I_{11/2}$	5.99	3.06	0.62
⁴ I _{9/2}	3.07	3.75	0.32
⁴ F _{9/2}	20.48	4.59	2.11
⁴ S _{3/2}	4.94	5.53	0.51
$^{2}H_{11/2}$	40.54	5.75	4.17
⁴ F _{7/2}	17.01	6.15	1.75
${}^{4}F_{5/2}$, ${}^{4}F_{3/2}$	8.21	6.69	0.84
² H _{9/2}	5.59	7.37	0.58

Os parâmetros de J.O. foram obtidos a partir da tabela 4.3 para o fluorozircoaluminato e a partir da tabela 4.4 para o fluoroindato. Tais parâmetros estão na tabela 4.5: I

1

i I

Tabela 4.5 - Parâmetros de J.O. para as duas composições utilizadas (fluorozircoaluminato e fluoroindato).

Parâmetros (cm ²)	Fluorozircoaluminato	Fluoroindato
Ω_2	2.54 10 ⁻²⁰	2.23 10 ⁻²⁰
Ω_4	1.69 10 ⁻²⁰	1.76 10 ⁻²⁰
Ω_6	1.21 10 ⁻²⁰	1.17 10 ⁻²⁰

Como os parâmetros de J.O. têm boa concordância com a Literatura^[5-6], utilizamos os mesmos e a equação 2.12 para obter as forças de oscilador calculadas (tabela 4.6).

Tabela4.6-Forçasdeosciladorcalculadasparaofluorozircoaluminatoeofluoroindato

Transição	F_{cal} (*10 ⁻⁶)			
${}^{4}I_{15/2} \rightarrow$	Fluorozircoaluminato	Fluoroindato		
⁴ I _{13/2}	-	-		
⁴ I _{11/2}	0.51	0.48		
⁴ I _{9/2}	0.31	0.32		
⁴ F _{9/2}	2.05	2.07		
⁴ S _{3/2}	0.45	0.43		
$^{2}H_{11/2}$	4.54	4.17		
⁴ F _{7/2}	1.86	1.82		
${}^{4}F_{5/2}$, ${}^{4}F_{3/2}$	0.85	0.82		
² H _{9/2}	0.67	0.65		
² G _{11/2}	7,97			

A transição do fundamental para o nível ${}^{4}I_{13/2}$ foi excluída por conter contribuição por dipolo magnético, e a transição para o nível ${}^{2}G_{11/2}$ foi excluída para o fluoroindato porque não foi possível obter esta absorção para a amostra de 18.9% (devido a saturação do detetor).

O erro no cálculo das forças de oscilador é de 2.69% e 3.76%, para o fluorozircoaluminato e fluoroindato, respectivamente, e foi obtido através da expressão^[7]

$$r_{mserro} = \sqrt{\frac{\sum \left(F_{exp} - F_{cal}\right)^2}{\sum F_{cal}^2}}$$
(4.1)

i

Com os parâmetros de J.O. e os valores dos elementos de matriz, obtivemos também as probabilidades de transição radiativa e os tempos de vida, como mostra a tabela 4.7:

Tabela 4.7 - Probabilidade de transição total a partir de um nível e tempo de vida calculado do mesmo.

Transição	Fluoroziro	coaluminato	Fluoroindato		
⁴ I _{15/2} ←	$A_t(s^{-1})$	$\tau_{cal}(ms)$	$A_t(s^{-1})$	τ_{cal} (ms)	
⁴ I _{13/2}	111	9.00	108	9.23	
${}^{4}I_{11/2}$	127	7.88	121	8.24	
⁴ I _{9/2}	155	6.46	157	6.36	
${}^{4}F_{9/2}$	1245	0.80	1253	0.80	
⁴ S _{3/2}	1375	0.73	1325	0.76	

As probabilidades de transição radiativa desconsideram, como mencionado na teoria, qualquer efeito de transferência de energia e relaxação por fônons^[8]. Com isso, o tempo de vida medido para determinado nível de energia (ou ainda, a emissão radiativa que de fato ocorre) será menor que aquele

previsto pela teoria de J.O., caso processos não radiativos estejam ocorrendo para depopular o nível em questão. Como já mencionado também, a concentração de dopante constitui uma questão crítica quando estamos considerando transferência de energia. Portanto, esperamos que, para as nossas amostras mais concentradas, o tempo de vida medido seja bem inferior ao respectivo calculado por J.O. Entretanto isto foi observado mesmo para a amostra de 0.1%, pois para as emissões em 660 e 550nm o tempo de vida medido é significativamente inferior ao calculado (tabelas 4.2 e 4.7).

A seguir está a tabela 4.8 com os valores de eficiência quântica (que podem nos dar noção do quanto o tempo de vida medido diverge do respectivo calculado) para as emissões em 980, 660 e 550 nm.

Tabela 4.8 - Eficiência quântica (seção 2.1) para as emissões em 980, 660 e 550 nm.

Amostra	η (%)						
(mol% Er)	980 nm	660 nm	550 nm				
0.1	100	68.1	63.6				
0.8	51.0	-	-				
6.4	22.2	9.5	2.4				
8.5	13.8	9.4	1.6				
13.2	4.4	7.0	0.9				
18.9	2.4	8.0	0.5				

Comparando as tabelas 4.2 e 4.7, observamos que o tempo de vida medido (para a emissão em torno de 980nm) é maior que o tempo calculado, para a amostra de 0.1 mol%Er e, portanto, a eficiência quântica é superior a 100%. Isto é devido ao fato de que existem erros em torno de no máximo 10% na medida

experimental, além de erros nos cálculos da probabilidade de emissão. Assim sendo, a eficiência quântica para a emissão em 980nm pode ser considerada igual a 100%.

Para a emissão em 550nm, a eficiência quântica diminui muito rapidamente com o aumento da concentração, informação que nos indica que realmente o nível ${}^{4}S_{3/2}$ é bastante afetado por processos de transferência de energia (depopulando-o).

Outro fator que diminui a probabilidade de emissão radiativa a partir de um nível é a relaxação com emissão de fônons para a rede, que pode ocorrer a partir do mesmo. Portanto, além de uma análise dos processos de transferência de energia é de interesse estimar a taxa de relaxação por fônons para o nível em estudo. Utilizamos para fazer tal estimativa a equação 2.45, onde figura o parâmetro τ_{exp} , que pode ser renomeado como τ_0 para o caso limite sem transferência de energia (ou seja, tempo de vida no limite de concentração tendendo a zero, no qual, os processos de transferência de energia são desprezíveis) que consideramos sendo o tempo medido para a amostra de 0.1 mol%Er:

$$N \to 0 \Longrightarrow \frac{1}{\tau_0} = A_{tot} - W_{mp} \tag{4.2}$$

O cálculo de W_{MP} para o nível ${}^{4}I_{11/2}$ indicou um valor próximo de zero, e na tabela 4.9 estão os resultados para os níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$, bem como os mesmos para algumas referências da Literatura.

Tabela 4.9 - Valores do tempo de vida à baixa concentração, probabilidades de emissão radiativa, taxas de relaxação multifônons, concentração de dopante e eficiência quântica para os níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$.

Vidro	Estado	τ ₀ (μs)	A _{tot} (s ⁻¹)	W _{mp} (s ⁻¹)	N (ion/cm ³)	η (%)
77DT [9]	${}^{4}S_{3/2}$	532	1372	508	5 09 10 ¹⁹	73
ZBL	⁴ F _{9/2}	238	1053	3149	5.07 10	25
DORT [10]	$^{4}S_{3/2}$	321	2361	754	3 30 10 ²⁰	76
PGZL	⁴ F _{9/2}	358	1264	1529	3.3910	45
R- 01 ^[5]	${}^{4}S_{3/2}$	700	960	410		67
ZnC12	⁴ F _{9/2}	1200	860	340	-	72
	⁴ S _{3/2}	463	1375	785	1 73 10 ¹⁹	64
Y BAZ	⁴ F _{9/2}	547	1245	583	1.75 10	68

ZBL: $58ZrF_4 - 39BaF_2 - 2.7LaF_3 - 0.3ErF_3$ PGZL: $46PbF_2 - 30GaF_3 - 22ZnF_2 - 2LaF_3 - 2wt % ErF_3$ ZnCl₂: $50ZnCl_2 - 20BaCl_2 - 30KCl - 0.3ErCl_3$ YBAZ - $15YF_3 - 20AlF_3 - 25BaF_2 - 20ZnF_2 - 20ZrF_4 - 6.4ErF_3$

4.7 Transferência de energia

Os processos de transferência de energia que diminuem a luminescência no infravermelho serão apresentados nesta seção. Entre estes, podemos citar os processos de migração de energia e os processos de conversão ascendente. O primeiro luminescência no infravermelho mecanismo de perda de (migração de energia) foi estudado para os níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}\text{I}_{13/2}$ através da teoria de Dexter. O outro mecanismo de perda, a conversão ascendente, foi analisado a fim de saber qual o principal mecanismo de população dos níveis ${}^{4}F_{9/2}$ e ⁴S_{3/2}. A importância de tais informações pode ser avaliada se observado que os processos de população dos níveis ${}^{4}F_{9/2}$ e ⁴S_{3/2} são também aqueles que atuam na depopulação da região do infravermelho.

4.7.1 Microparâmetros de transferência de energia no infravermelho

Estamos interessados em obter os microparâmetros de transferência de energia relativos à migração nos níveis ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{11/2}$. A figura 4.12 ilustra o processo para estes níveis.



Figura 4.12 - Microparâmetros de transferência de energia por migração nos níveis ${}^{4}I_{13/2}$ (${}^{1}C_{DD}$) e ${}^{4}I_{11/2}$ (${}^{2}C_{DD}$).

Na figura 4.12, um íon que está no nível ${}^{4}I_{13/2}$, transfere sua energia de excitação para um íon no fundamental ${}^{4}I_{15/2}$, que então é promovido para o nível ${}^{4}I_{13/2}$; o mesmo pode ser observado para o nível ${}^{4}I_{11/2}$. Com isso, a excitação continua no mesmo nível que antes, mas em outra região do sistema. Dizemos, neste caso, que houve uma migração de energia de um lugar para outro na matriz. À esta migração está associada uma probabilidade que pode ser obtida para transições por dipolo elétrico através da teoria de Dexter (seção 2.2), que fornece os microparâmetros de transferência

de energia (constante proporcional à probabilidade de transferência) como segue:

$$C_{DD} = \frac{3\hbar^4 c^4 \sigma_A}{4\pi n^4 \tau_D^*} \int d(\Delta E) \frac{f_A(\Delta E) f_D^*(\Delta E)}{(\Delta E)^4}$$
(4.3),

10

etile etile

onde C_{DD} se relaciona à probabilidade através de $P = \frac{C_{DD}}{L^6}$, de forma que se obtivermos os valores de C_{DD} , teremos informação sobre a probabilidade de ocorrer a migração.

Na equação (4.3) σ_A é a área da seção de choque de absorção e a integral expressa a superposição entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador, ou seja, expressa a região espectral em que ocorre a ressonância para a transferência de energia. Os parâmetros f_A e f_D representam os espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador, envolvidos na superposição (figura 4.13).



Figura 4.13 - Superposição espectral entre emissão de energia do doador e absorção do aceitador, relacionada aos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ (a) e ${}^{4}I_{13/2}$ (b).

Probabilidades altas de migração são interessantes para sistemas laseres e, neste caso, uma matriz vítrea altamente

dopada é aconselhável (desde que não dê origem a outros mecanismos de transferência de energia que inibam a emissão de interesse). Isto ocorre porque após vários passos de migração, a excitação pode atingir a região na amostra onde ocorre a ação laser. Por outro lado, se a energia, após um número qualquer de migrações, é transferida para uma impureza (defeito ou algum íon estranho à composção) na matriz, a luminescência será inibida. Tal inibição será tanto maior, quanto mais impurezas a matriz apresentar. Portanto, qualquer sistema que usufrua de um valor alto de migração deve contar também com alto grau de pureza, para que a emissão seja otimizada.

Os valores de σ_A foram obtidos através da área dos espectros de absorção normalizados pela espessura da matriz e o número de íons de dopante na mesma. A tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.10 - Valores da área da seção de choque de absorção em torno de 980 e 1500nm (o asterisco é justificado ao longo do texto).

Concentração (mol%Er)	$\sigma_{\rm A}$ -980nm (*10 ⁻³⁴ cm ² erg)	$\sigma_{\rm A}$ -1500nm (*10 ⁻³⁴ cm ² erg)
18.9	1.09	3.79
13.2	1.17	3.89
8.5	1.15	3.80
6.4	1.14	3.82
0.8	1.32*	3.89
0.1	8.56*	3.6

Podemos observar na tabela 4.10 que, excetuando os valores marcados com asterisco, a seção de choque de absorção
para a banda em 980nm, varia em torno do valor 1.16 10^{-34} cm²erg para as amostras de fluorozircoaluminato, não mudando em média com a concentração. As amostras com 0.1 e 0.8 mol%Er, por conterem baixa concentração, apresentaram um sinal muito baixo nas medidas de absorção, especialmente para a banda em 980nm, que é menos intensa que a banda em 1500nm. Sendo assim, a banda em 980nm foi excluída da média citada acima, pois foi comprometida com forte ruído. Para o caso das tais ruídos não comprometeram tão 1500nm, bandas em significativamente a forma da absorção e portanto inserimos forma que para os estes valores na média, de fluorozircoaluminatos, a seção de choque respectiva varia em torno de 3.8 10^{-34} cm² erg.

Na tabela 4.11, são apresentados os resultados obtidos para os microparâmetros de transferência de energia (C_{DD})

Tabela 4.11 - Microparâmetros obtidos através do modelo de Dexter utilizando os espectros de absorção e luminescência em torno de 980 e 1500nm.

Concentração (mol%Er)	$\begin{array}{c} C_{DD} (10^{-40} \text{cm}^{6}/\text{s}) \\ 980 \text{nm} \end{array}$	C _{DD} (10 ⁻⁴⁰ cm ⁶ /s) 1500nm
18.9	2.26	47.6
13.2	2.77	55.1
8.5	2.81	56.7
6.4	2.77	56.2
0.8	3.49*	65.4
0.1	0.28*	58.1

Os microparâmetros de transferência de energia têm valores médios iguais a 2.78 10^{-40} cm⁶/s e 58.3 10^{-40} cm⁶/s, respectivamente para as bandas em 980 (excetuando os valores

marcados com asterisco) e 1500nm no caso do fluorzircoaluminato, e iguais a 2.26 10^{-40} cm⁶/s e 47.6 10^{-40} cm⁶/s, respectivamente, para o caso do fluoroindato. Para outras matrizes, estes resultados podem ser bastante diferentes, como mostra a tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Resultados da Literatura para os microparâmetros de transferência de energia nos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$.

Matriz	C _{DD} (cm ⁶ /s)-980nm	C _{DD} (cm ⁶ /s)-1550nm
Vidro Fosfato ^[11]		44E-40
YAG ^[11]	- /	33E-40
YVO4 ^[11]	_	241E-40
BaEr ₂ F ₈ ^[12]	0.35E-40	8.79E-40
$SrF_2-2ErF_3^{[13]}$	0.79E-40	12.9E-40
Fluorozircoaluminato	2.78E-40	58.3E-40
Fluoroindato	2.26E-40	47.6E-40

A probabilidade de transferência de energia é muito maior para o nível ${}^{4}I_{13/2}$ que para o nível ${}^{4}I_{11/2}$, devido à sua seção de choque de absorção ser muito maior. Isto é observado nos dados da figura 4.14, que foram ajustados por um polinômio de segundo grau.



Figura 4.14 - Probabilidade de transferência de energia em função da concentração, relativa à migração nos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ (a) e ${}^{4}I_{13/2}$ (b).

Observando os resultados desta seção, concluímos através das probabilidades que a migração de energia através do nível ${}^{4}I_{13/2}$ é muito alta para as amostras mais dopadas. Este resultado pode ser prejudicial, uma vez que foi constatada a presença de grupos OH (figura 4.1), que podem representar perda de luminescência em nosso sistema.

4.7.2 Conversão ascendente de energia

O fenômeno de conversão ascendente de energia é muito comum em sistemas dopados com Er³⁺. Introduziremos rapidamente a definição do mesmo e passaremos à sua investigação em nosso sistema.

A conversão ascendente de energia é o fenômeno em que ao excitarmos um sistema com energia de determinado comprimento de onda, o mesmo absorve a radiação incidente, mas responde com uma emissão em um comprimento de onda menor que o da excitação. Ou seja, a energia emitida pelo sistema, ao relaxar radiativamente, é maior que aquela utilizada para excitá-lo. Este fenômeno pode ocorrer de duas formas (simultaneamente, ou não): por absorção do estado excitado (ESA - excited state absorption) ou transferência de energia (ETU - energy transfer upconversion). Uma esquematização dos processos pode ser visto na figura 4.15.





Na figura 4.15a ocorre o processo de conversão ascendente por absorção do estado excitado: um íon é excitado ao nível 2 e subseqüentemente ao nível 3, pela absorção de dois fótons da radiação incidente; a emissão ocorre na seqüência com liberação de um fóton de energia igual à duas vezes a energia do fóton incidente.

ilustra o processo de conversão 4.15b, А figura dois íons ascendente por transferência de energia: são excitados até o nível 2 e, após uma transferência de energia, um deles relaxa até o nível 1, enquanto que o outro é promovido ao nível 3; a partir do nível 3 ocorre emissão de energia maior à que foi usada para excitar os dois íons ao nível 2. A ressonância de energia entre os níveis envolvidos é um fator importante para ambos processos de conversão ascendente, entretanto a participação de fônons pode ocorrer.

Uma vez que a conversão ascendente de energia é útil em sistemas em que se deseja obter emissão em um valor de energia superior à energia das fontes de bombeio disponíveis,

ela pode ser explorada facilmente em sistemas dopados com Er^{3+} , como o nosso, usando laser de diodo como fonte de bombeio. Entretanto, em sistemas com Er^{3+} , as emissões na região do infravermelho são diminuídas devido às emissões no visível, provenientes de conversão ascendente por ESA e ETU. Portanto, nesta seção, analisaremos as conversões ascendentes de energia do infravermelho para o visível, sob excitação contínua e pulsada em 980nm, com a intenção de averiguar quais processos de conversão ascendente afetam os níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$. A figura 4.16 mostra um diagrama de níveis do Er^{3+} com os principais processos que ocorrem sob a excitação que utilizamos.



Figura 4.16 - Diagrama de níveis com excitação em 980nm (a), respectiva absorção do estado excitado (b), e processos de transferência de energia (1, 2, 3 e 4) que podem ocorrer.

Sob excitação em 980nm (a), é possível ocorrer a absorção de mais de um fóton da fonte de bombeio e popular a região de emissão visível (b), como é indicado na figura 4.16. O Processo de ETU 1, mostrado na figura 4.16, popula (indiretamente) o nível ${}^{4}S_{3/2}$, enquanto que o processo 2 depopula o mesmo. Os processos 3, e 4 populam o nível ${}^{4}F_{9/2}$, e observamos também que estes processos ocorrem diminuindo a emissão verde, o que indica que os níveis ${}^{2}H_{11/2}$ e ${}^{4}S_{3/2}$ devem estar populados antes que o ${}^{4}F_{9/2}$ comece a emitir (há também relaxações por fônons até o ${}^{4}F_{9/2}$ que também dependem de o nível ${}^{4}S_{3/2}$ estar populado).

A seguir separamos nossa análise em duas partes, considerando excitações contínua e pulsada.

4.7.2.1 Excitação contínua

Sob excitação contínua, podemos obter informação sobre qual é o principal mecanismo de população do nível ${}^{4}F_{9/2}$, e como este é afetado pelo aumento da concentração. Foi usado um laser de diodo, e a seção 3.5 apresenta detalhes da montagem.

A figura 4.17 mostra a intensidade da conversão ascendente em função do comprimento de onda para excitação contínua em 980nm.



Figura 4.17 - Luminescência da conversão ascendente de 500 a 700nm, sob excitação contínua em 980nm.

Podemos ver, a partir da figura 4.17, que a emissão em torno de 550nm é expressivamente mais intensa que a emissão 660nm. Isto é devido ao fato de que a excitação em é ressonante à região que popula o nível ${}^{4}S_{3/2}$ (figura 4.16), ou seja, bombeando em 980nm atingimos diretamente a região de emissão verde, seja através de absorção do estado excitado ou transferência de energia (processos (a,b) e 1 na figura 4.16). Sob excitação em 980nm, observamos também que, assim como para o caso de emissão no infravermelho (seção 4.4), a intensidade aumenta em função da concentração até atingir um valor máximo em torno de 6.4 mol%Er (caso de nossas amostras) e depois começa a decair com o aumento da concentração. Isto ocorre pois à medida que a concentração de dopante aumenta, mais íons são excitados e a emissão de luz começa a aumentar. A partir de um certo valor de concentração, os processos de transferência de energia começam a dominar sobre os processos

1/11

de emissão, ou seja, processos de transferência de energia que tiram população dos níveis ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$ se tornam tão expressivos que a luminescência é diminuída. A luminescência da conversão ascendente também foi obtida para excitação em 800nm, e o mesmo comportamento foi observado.

Para analisar os principais mecanismos de geração da conversão ascendente, é usual fazer uma curva da intensidade da emissão em função da potência de bombeio (figura 4.18), e estudar o número de fótons envolvidos no processo.



Figura 4.18 - Intensidade da emissão da conversão ascendente em função da potência do laser, sob excitação em 980nm.

Vemos na figura 4.18 que a dependência da intensidade da emissão em 550nm com a potência do laser é quadrática, e para a emissão em 660nm é de aproximadamente 1.5. Sabemos que os processos de conversão ascendente por transferência de energia e por absorção do estado excitado, ambos podem ter dependência quadrática com a potência do laser, já uma dependência de 1.5 deve estar ligada a algum tipo de

relaxação cruzada. Estas dependências estão ligadas ao número de fótons envolvidos no processo^[15] e a figura 4.19 ilustra tal dependência.



Figura 4.19 - Fótons envolvidos nos processos de absorção do estado excitado e transferência de energia.

figura 4.19a, setas azuis indicam dois Na as fótons populando o nível 3 através de absorção do uma estado excitado, e as setas vermelhas são os fótons necessários para popular o nível 3 por transferência de energia (relaxação cruzada (1)). A seta preta indica um fóton emitido. Neste caso, vemos que a razão entre o número de fótons que entra e o que sai é 2, tanto para a absorção do estado excitado, quanto para a transferência de energia, este exemplo é análogo ao processo de geração de luz verde em nosso sistema. Na figura 4.19b, as setas verdes são os fótons necessários para que ocorra a relaxação cruzada (2), vemos neste caso que a razão entre o número de fótons é 1.5, como no nosso sistema (caso de geração de luz vermelha). Portanto, vemos que o principal processo de população do nível ⁴S_{3/2} pode ser tanto a absorção do estado excitado, quanto a transferência de ${}^{4}F_{9/2}$, podemos energia. Ouanto ao nível concluir que 0

principal processo é a transferência de energia via relaxação cruzada, como esquematizado na figura 4.19b. Tal conclusão pode ser confirmada analisando melhor a figura 4.17, o que é feito normalizando as emissões em 550nm à unidade, como mostra a figura 4.20.



Figura 4.20 - Luminescência da conversão ascendente de 500 a 700nm, sob excitação em 980nm e normalizada pela emissão em 550nm.

Normalizando as emissões em 550nm à unidade, observamos um acréscimo relativo da emissão em 660nm para com a emissão em 550nm, em função da concentração. Analisando, portanto as figuras 4.18 e 4.20, podemos afirmar que o principal processo de população do nível ${}^{4}F_{9/2}$ é a transferência de energia. Mesmo sob excitação em 488nm, tal mecanismo de população do nível ${}^{4}F_{9/2}$ pode ser observado (figura 4.8), entretanto com menor intensidade, pois neste caso, a população do ${}^{4}I_{11/2}$ é obtida via relaxações multifônon, o que neste sistema são pouco eficientes.

Como vimos, através da análise do número de fótons envolvidos, o principal processo de população do ${}^{4}F_{9/2}$ é a transferência de energia via relaxação cruzada. Quanto ao nível ${}^{4}S_{3/2}$, não podemos dizer (apenas com esta análise) qual o principal processo, entretanto, uma vez que os processos de absorção do estado excitado ocorrem quase instantaneamente num sistema e os processos de transferência só ocorrem na escala de tempo de vida dos níveis envolvidos, na próxima seção é proposto um estudo com excitação pulsada para discriminar qual dos processos é o mais relevante na população do ${}^{4}S_{3/2}$.

4.7.2.2 Excitação pulsada

A análise do sistema sob excitação pulsada em 980nm é feita nesta seção. Para tal foi utilizado um laser Nd:YAG e um OPO com duração do pulso de 10ns (ver seção 3.7). O objetivo nesta seção é descobrir qual o principal mecanismo de população do nível ${}^{4}S_{3/2}$ (ESA ou ETU), lembrando que o ESA atua apenas enquanto o laser está ligado (10ns) e a transferência de energia atua em uma escala de tempo igual à dos tempos de vida dos níveis envolvidos (ordem de μ s).

Analisamos, a seguir, a resolução no tempo para a conversão ascendente (figura 4.21), que foi obtida de acordo com a seção 3.7 , utilizando um detetor Diode Array.

Posteriormente analisaremos o diagrama de níveis do Er^{3+} para esquematizar todos os possíveis processos.



Figura 4.21 - Conversão ascendente resolvida no tempo, sob excitação em 980nm.

Na figura 4.21 vemos que a intensidade de emissão do ${}^{4}S_{3/2}$ começa razoavelmente insignificante e em torno de 10µs apresenta um aumento abrupto. Juntamente com este aumento, começa a aparecer população no nível ${}^{4}F_{9/2}$. Isto nos sugere que a população do ${}^{4}S_{3/2}$, pequena no período em que o laser ainda atua (10ns), é praticamente toda devida a processos de transferência de energia e não ao ESA, pois a emissão continua aumentando mesmo sem a ação do laser. Como os máximos das emissões em 550 e 660nm acontecem em 10 e 50µs, respectivamente, podemos afirmar que a transferência de energia é o principal mecanismo de geração de ambas emissões.

A razão de a população do ${}^{4}F_{9/2}$ começar a crescer justamente enquanto a população do ${}^{4}S_{3/2}$ começa a decrescer, é atribuída ao fato de que a população do ⁴F_{9/2} é devida em grande parte a um processo de transferência de energia que depopula algum dos níveis que alimentam a emissão em 550nm (por exemplo o processo 4 da figura 4.16: ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$). O mesmo pode ser observado no caso de excitação contínua (figura 4.20) em que vemos que a emissão do ${}^{4}F_{9/2}$ começa a aumentar em relação à do ⁴S_{3/2}, com o aumento da concentração (ou seja, quando os de transferência de energia processos se tornam mais intensos), indicando que a emissão em 660nm aumenta enquanto depopula a região que gera a emissão em 550nm. Para uma análise mais detalhada foram geradas as curvas da intensidade da conversão ascendente em função do tempo (figura 4.22).



Figura 4.22 - Variação da intensidade da conversão ascendente em função do tempo (amostras de 0.8, 8.5 e 18.9 mol%Er).

A figura 4.22 mostra que o aumento da intensidade é tanto mais rápido quanto maior for a concentração. Vemos que a emissão do nível ${}^4S_{3/2}$ atinge seu máximo numa escala de tempo em que a emissão do ${}^4F_{9/2}$ ainda está crescendo. Por

outro lado, quando a emissão do ${}^{4}S_{3/2}$ já está decaindo, a emissão do nível ${}^{4}F_{9/2}$ atinge seu máximo. Mais uma vez isto nos indica que a emissão em 660nm é favorecida por processos que depopulam a região de emissão em 550nm. Uma análise dos principais processos de transferência de energia envolvidos pode ser feita com o auxílio do diagrama da figura 4.23.



Figura 4.23 - Diagrama de níveis do érbio com detalhe de excitação em 980nm e principais processos de transferência de energia, sob excitação pulsada.

A figura 4.23 mostra que sob excitação em 980nm, a absorção de dois fótons é ressonante para popular o nível ${}^{4}F_{7/2}$. Além do processo de ESA, também aparecem dois processos de população do nível ${}^{4}S_{3/2}$ através de transferência de

energia, um denotado por C1 e outro denotado por C7 que necessita da prévia população do nível ${}^{4}F_{9/2}$. Os demais processos, na figura 4.22, tiram população da região de emissão em 550nm. Utilizando os gráficos da figura 4.22 e o diagrama da figura 4.23, buscamos responder à questão da seção anterior, ou seja, qual o principal mecanismo que gera emissão em 550nm (ESA ou ETU). Para isso modelamos o sistema de níveis para bombeio em 980nm considerando apenas o ESA, C1 e C3, e agrupando os níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{9/2}$ em um único nível (n₂) e os níveis ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ em um nível apenas (n₄); isto porque toda a população que chega ao nível ${}^{4}I_{9/2}$ relaxa rapidamente para o ${}^{4}I_{11/2}$ e o mesmo acontece com os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4F_{7/2}$ com relação ao $^4S_{3/2}.$ O parâmetro C4, envolve população no nível ${}^{4}I_{13/2}$, entretanto este nível só estará significativamente populado após um tempo igual ao tempo de vida do nível ${}^{4}I_{11/2}$, o que implica que as emissões em 550 e 660nm já terão ocorrido. Portanto o parâmetro C4 não tem nosso Por uma dificuldade sistema. relevância emcomputacional, não incluímos também os outros processos de transferência de energia que aparecem na figura 4.23 (C2, C5, C6 e C7), de forma que os parâmetros C1 e C3 assumirão valores líquidos em nosso sistema. Iremos obter os parâmetros de transferência de energia, tal como mencionado na seção 2.3 do capítulo 2, e utilizá-los posteriormente para a simulação do estado estacionário com a presença de ESA e sem a presença do mesmo. Isto poderá nos dizer qual a real significância do

ESA em nosso sistema. À seguir está o sistema de equações diferenciais.

$$\frac{dn_{0}}{dt} = -Rn_{0} + W_{10}n_{1} + W_{20}n_{2} + W_{30}n_{3} + W_{40}n_{4} + C_{1}n_{2}^{2}$$

$$\frac{dn_{1}}{dt} = W_{21}n_{2} + W_{31}n_{3} + W_{41}n_{4} - W_{10}n_{1}$$

$$\frac{dn_{2}}{dt} = Rn_{0} - R'n_{2} + W_{32}n_{3} + W_{42}n_{4} - (W_{21} + W_{20})n_{2} - 2C_{1}n_{2}^{2} - C_{3}n_{2}n_{4} \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_{3}}{dt} = W_{43}n_{4} - (W_{32} + W_{31} + W_{30})n_{3} + 2C_{3}n_{2}n_{4}$$

$$\frac{dn_{4}}{dt} = R'n_{2} - (W_{43} + W_{42} + W_{41} + W_{40})n_{4} + C_{1}n_{2}^{2} - C_{3}n_{2}n_{4}$$

As taxas de bombeio R e R' significam a ação das absorções do estado fundamental e excitado, respectivamente, e duram apenas 10ns. Seu cálculo é feito pela relação $R=(\sigma P/hvA)=(\sigma E/hv\Delta T A)$, onde σ é a seção de choque de absorção para a transição considerada, P é a potência, E é a energia utilizada, v é a freqüência da excitação, ΔT é o tempo de duração do laser e A é a área focada na amostra. Os valores para estes parâmetros são $\sigma_{02} = 2.3 \ 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_{24} = 3.5 \ 10^{-21} \text{ cm}^{2(10)}$, $hv=2 \ 10^{-12} \text{ erg}$, $\Delta T=10ns$, E=15mJ, $A=0.031 \text{ cm}^2$. Os Parâmetros W_{13} são as taxas de decaimento radiativo obtidos da teoria de Judd-Ofelt para o sistema de 5 níveis reduzido (n_i , i=0, $1, \ldots, 4$) que pode ser identificado na figura 4.23. Seus valores são dados na tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Valores de decaimento radiativo, em s⁻¹, usados nas equações de taxa.

W10	W ₂₀	W21	W30	W ₃₁	W32	W40	W41	W42	W43
111	218	51.8	1133	56	585	6469	925.9	80	789.1

Os valores para as taxas de bombeio são R=556452 s⁻¹ e R'=846774 s⁻¹, e os parâmetros C₁ e C₃ são as incógnitas. Os resultados de W_{MP} também foram utilizados e estão somados aos respectivos valores de W₄₃ e W₃₂ na tabela 4.13.

A integração do sistema (equação 4.4), foi feita usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem, e o melhor conjunto de parâmetros C1 e C3 foi obtido através de um algoritmo genético, tal que as curvas teóricas reproduzissem as curvas da figura 4.22. Um detalhe de nosso sistema é que a duração do laser é de apenas 10ns, e portanto o programa permite que R e R' estejam ligados apenas durante este tempo. O programa foi feito em linguagem C e maiores detalhes de como funciona o algoritmo genético podem ser encontrados na seção 2.4 e no apêndice C. Os resultados obtidos estão na tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Constantes de transferência de energia e respectivas probabilidades, obtidos do ajuste das curvas da figura 4.22.

mol%Er	C_1 (10 ⁶ s ⁻¹)	$P_1(10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	C_3 (10 ⁴ s ⁻¹)	$P_3(10^{-16} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
0.8	2.1	1.41	4.2	2.82
8.5	29	1.80	76	4.72
18.9	11	0.30	1300	35.5

O ajuste das curvas a partir dos parâmetros obtidos é visto nas figuras 4.24 e 4.25:



Figura 4.24 - Ajuste das curvas experimentais da conversão ascendente do nível ${}^4S_{3/2}$, a partir dos resultados da tabela 4.13.

Na figura 4.24 vemos o ajuste teórico (linha cheia) aos dados experimentais (pequenos círculos). Vemos que para a amostra mais concentrada (18.9 mol%Er), o ajuste não é bom, especialmente nos primeiros 10μ s.



Figura 4.25 - Ajuste das curvas experimentais da conversão ascendente do nível ${}^4F_{9/2}$, a partir dos resultados da tabela 4.13.

Observando a figura 4.25, vemos, assim como na figura 4.24, que o ajuste teórico para a amostra de 18.9 mol%Er não demais concentrações, satisfatório como para as foi entretanto, para o nível ${}^4F_{9/2}$ a discrepância entre dados experimentais e teóricos é ainda maior que para o nível ${}^{4}S_{3/2}$. migrações na do região estudado as havíamos Como infravermelho, constatando que existe uma perda grande nos níveis ${}^{4}I_{11/2}$ e ${}^{4}I_{13/2}$, esperávamos que a migração à alta concentração fosse grande também para a região visível, portanto calculamos os microparâmetros de transferência de energia pela teoria de Dexter, para os níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$, para confirmar tal hipótese. Os valores obtidos são C_{DD}=11.8 10^{-40} cm⁶/s para o nível ${}^{4}F_{9/2}$ e C_{DD}=1.20 10^{-40} cm⁶/s para o nível ⁴S_{3/2}. Portanto, para a amostra de 18.9 mol%Er, aumentamos a perda nos níveis n_3 e n_4 , somando valores referentes à migração nos termos W_{32} e W_{43} da tabela 4.13. Os novos valores são $W_{32}=2900 \text{ s}^{-1}$ e $W_{43}=1900 \text{ s}^{-1}$, e os ajustes com estes valores aparecem na figura 4.26.



Figura 4.26 - Ajuste das curvas experimentais para a conversão ascendente, da amostra de 18.9 mol%Er.

Os novos valores para os parâmetros C_1 e C_3 estão na tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Constantes de transferência de energia e respectivas probabilidades, obtidos do ajuste das curvas da figura 4.22 com migração.

mol%Er	C_1 (10 ⁶ s ⁻¹)	$P_1(10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	C_3 (10 ⁴ s ⁻¹)	$P_3(10^{-16} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
0.8	2.1	1.41	4.2	2.82
8.5	29	1.80	76	4.72
18.9	59	1.61	330	9.02

Uma vez que já sabemos que os processos de transferência de energia são dominantes para gerar a emissão a partir do nível ${}^{4}S_{3/2}$ sob bombeio pulsado, queremos saber se o ESA tem uma participação significante na geração de emissão em 550nm sob excitação contínua. Para isso, os valores de C1 e C3, para a amostra de 0.8 mol%Er, foram usados para simular o estado estacionário (caso de excitação contínua) com ESA e sem ESA. Utilizamos os valores R=58.67 s⁻¹ e R'=89.29 s⁻¹ que refletem as condições experimentais, onde a potência é P=100mW e o diâmetro da área focada é d=50µm. Os resultados podem ser vistos na figura 4.27.



Figura 4.27 - Simulação do estado estacionário com ESA e sem ESA para o nível n_4 (amostra de 0.8 mol%Er).

Vemos a partir da figura 4.27 que a ausência do ESA não altera a intensidade da luminescência, e então concluímos que o principal processo de geração da emissão em 550nm, via conversão ascendente de energia, é a transferência de energia. Na figura 4.18, havíamos observado uma dependência quadrática entre a intensidade da emissão e a potência, e não pudemos na ocasião afirmar se o processo envolvido se tratava de ESA ou ETU, entretanto, com a conclusão da figura 4.27, podemos afirmar que tal dependência indica um processo de transferência de energia como o principal responsável pela geração de luz verde.

Referências

- ZONETTI, L.F.C. Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er⁺³ e Yb⁺³. São Carlos, 1999. 110p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 2. RIBEIRO, C.T.M. Espectroscopia óptica dos íons terrasraras Er⁺³ e Gd⁺³ em vidros fluoroindatos. São Carlos, 1996. 75p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 3. EWING, G.W. Métodos instrumentais de análise química. Brasil, Ed. Edgard Blücher LTDA., p.105, 1996.
- 4. HENDERSON, B.; IMBUSCH, G.F. Optical spectroscopy and inorganic solids. Oxford, Clarendon Press, 1989.
- 5. SHOJIYA, M. et al. J. Appl. Phys., v.82, n.12, p.6259-66, 1997.
- 6. TSUDA, M. et al. J. Appl. Phys., v.85, n.1, p.29-37, 1999.
- 7.YE, C.C. et al. Journ. Non-Cryst. Sol. v.208, n.1-2, p.56-63, 1996.
- 8. JUDD, B.R. Phys. Rev., v.127, p.750-61, 1962.
- 9. TAKAHASHI, M. et al. J. Appl. Phys., v.81, n.7, p.2940-5, 1997.
- 10. REISFELD, R. et al. J. Sol. State. Chem., v.48, p.323-32, 1983.
- 11. LE BOULANGER, P. Phys. Rev. B, v.60, n.16, p.11380-90, 1999.
- 12. TKACHUK, S.I. et al. Opt. Spectrosc., v.60, n.6, p.745-51, 1986.
- 13. TKACHUK, S.I. et al. Opt. Spectrosc., v.59, n.6, p.743-7, 1985.
- 14. LÜTHI, S.R. et al. Phys. Rev. B, v.60, n.1, p.162-78, 1999.
- 15. AUZEL, F.; CHEN, Y. Joun. of Lumin., v.65, n.1, p. 45-56, 1995.

Capítulo 5 - Conclusão

Neste capítulo apresentamos as conclusões deste trabalho. O objetivo deste trabalho foi estudar os mecanismos de perda de luminescência no infravermelho, relacionados à migração e à conversão ascendente de energia para o visível. Para isto calculamos os microparâmetros de migração para os níveis ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{11/2}$ através do modelo de Dexter, e estudamos emissões por conversão ascendente em função da concentração, sob excitação contínua e pulsada. Nossa maior dificuldade foi o estudo pulsado, que envolveu a resolução de um sistema de equações diferenciais considerando a duração do pulso do laser (10ns). Com estes estudos foi possível dizer qual o principal mecanismo de população dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$, sob bombeio em 980nm.

5.1 EDX, Absorção e Luminescência

A partir dos resultados de EDX, obtivemos as concentrações de dopante necessárias para os cálculos. As medidas de absorção mostram que o vidro fluoroindato transmite mais na região do infravermelho distante que o fluorozircoaluminato, e que o espectro de absorção do dopante não apresentou linhas estranhas àquelas características do Er^{3+} de acordo com a literatura. Além disso a variação do coeficiente de absorção com a concentração apresentou

comportamento linear (esperado), o que nos confirma a confiabilidade dos resultados de EDX. Os resultados de luminescência mostraram que, com o aumento da concentração, processos de diminuição acentuada da intensidade estão presentes. Tal diminuição é atribuída aos processos de transferência de energia que aumentam com a concentração. Os resultados de tempo de vida dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$ e ${}^{4}I_{11/2}$ também refletem a presença dos processos de transferência de energia dos níveis de transferência de no aumento da concentração, em especial o tempo do nível ${}^{4}S_{3/2}$.

5.2 Judd-Ofelt

Os parâmetros de J.O. apresentaram bom acordo com a Literatura^[1-2] e reproduzem satisfatoriamente as forças de oscilador experimentais. Os erros nas forças de oscilador calculadas são 2.69% para o fluorozircoaluminato e 3.76% para o fluoroindado. Observamos também que os valores de eficiência quântica são muito pequenos para as amostras mais concentradas, especialmente para o nível ${}^{4}S_{3/2}$.

5.3 Microparâmetros de transferência de energia

Para nossas amostras, os microparâmetros de migração têm os valores para o nível ${}^{4}I_{11/2}$: $C_{DD}=2.78 \ 10^{-40} \ cm^{6}/s$ para o fluorozircoaluminato e $C_{DD}=2.26 \ 10^{-40} \ cm^{6}/s$ para o

fluoroindato. Para o nível ${}^{4}I_{13/2}$ estes valores são: $C_{DD}=58.3$ 10^{-40} cm⁶/s para o fluorozircoaluminato e $C_{DD}=47.6$ 10^{-40} cm⁶/s para o fluoroindato. Os microparâmetros também foram calculados para os níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$ para avaliar qual dos dois níveis apresentava maior perda por migração. Este procedimento foi realizado apenas para nos dirigir no ajuste da curva de conversão ascendente no tempo (amostra 18.9 mol%Er) com o auxílio das equações de taxa. Os valores obtidos foram $C_{DD}=1.20$ 10^{-40} cm⁶/s para o ${}^{4}S_{3/2}$ e $C_{DD}=11.8$ 10^{-40} cm⁶/s para o ${}^{4}F_{9/2}$.

Sabemos que mecanismos de migração atuam como perdas de excitação em sistemas que apresentam impurezas, entretanto não podemos concluir qual a importância destas perdas na região do infravermelho para nossas amostras, apenas podemos afirmar que elas existem, pois, apesar de não termos detectado impurezas nas medidas de EDX, constatamos, através dos gráficos de transmitância, a presença de grupos OH em nossas amostras (que atuam como impureza em nosso sistema).

5.4 Conversão ascendente de energia

Assim como identificamos a migração de energia e a conversão ascendente do infravermelho para o visível como os dois processos de depopulação do nível ${}^{4}I_{11/2}$, também identificamos dois processos de população dos níveis ${}^{4}S_{3/2}$ e ${}^{4}F_{9/2}$: a absorção do estado excitado e a conversão ascendente

por transferência de energia. Na intenção de discriminar qual dentre estes é o principal mecanismo de população desses níveis, analisamos os resultados de emissão da conversão ascendente em função da concentração, sob bombeio contínuo, e também a dependência de tal intensidade com a potência de bombeio. Esta análise nos permitiu concluir que o principal mecanismo de população do ${}^4F_{9/2}$ é a conversão ascendente por transferência de energia. Para descobrir qual o principal mecanismo de população do ⁴S_{3/2}, analisamos a evolução no tempo dos espectros de conversão ascendente e a variação de sua emissão no tempo (para três concentrações). Para esta parte dos estudos, fizemos um modelo para o sistema de níveis do Er³⁺ simplificado, e resolvemo-lo usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem e um algoritmo genético, obtendo assim parâmetros de transferência de energia que foram utilizados posteriormente para simular o estado estacionário, que, por sua vez, nos mostrou que a contribuição da absorção do estado excitado para a população do nível ${}^4S_{3/2}$ é pequena. Por fim, concluímos que o principal mecanismo de população do ${}^{4}S_{3/2}$ é a conversão ascendente por transferência de energia.

As análises realizadas neste trabalho, possibilitarão ao Grupo de Espectroscopia de Sólidos, dar continuidade à esta linha de pesquisa, projetando a construção de um inversor óptico.

Apêndice A

Cálculo das concentrações em íons por volume.

0.1%

Cálculo da massa molar do vidro:

Composição	Massa Molar	8mol	Total (g)
YF ₂	145.9	14.99	21.870
A1F2	83.97674	19.98	16.779
BaF ₂	175.3368	24.98	43.799
ZrF4	167.2136	19.98	33.409
<u> </u>	103.3768	19.98	20.655
<u> </u>	224.26	0.1	0.224
	Soma⇒		136.736

Cálculo da densidade do vidro:

Composição	Densidade (g/cm ³)	\$mol	Total (g/cm ³)
YFa	4.01	14.99	0.601
AlF ₂	3.07	19.98	0.613
BaF ₂	4.83	24.98	1.207
ZrF	4.43	19.98	0.885
	4.84	19.98	0.967
ErF ₃	7.81	0.1	0.0078
	Soma⇒		4.281

Cálculo da contribuição de Er³⁺ em gramas, no vidro:

224.26 g de $ErF_3 \rightarrow 167.26$ g de Er^{3+} 0.224 g de $ErF_3 \rightarrow x$ g de Er^{3+} x = 0.167 g Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+}

167.26 g de $Er^{3+} \rightarrow 6.02 \ 10^{23}$ ions de Er^{3+} 0.167 g de $Er^{3+} \rightarrow x$ ions de Er^{3+} x = 6.011 10^{20} ions Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+} por cm^3

136.736 g de vidro \rightarrow 6.011 10²⁰ íons de Er³⁺ 4.281 g/cm³ de vidro $\rightarrow x$ x = 1.88 10¹⁹ íons/cm³ de Er³⁺

0.8%

Cálculo da massa molar do vidro:

Composição	Massa Molar	&mol	Total (g)
YF ₂	145.9	17.277	25.21
AlF ₂	83.97674	23.563	19.79
BaF ₂	175.3368	22.841	40.05
	167,2136	19.915	33.3
	103.3768	15.605	16.13
ErF ₃	224.26	0.799	1.79
	Soma⇒		136.27

Cálculo da densidade do vidro:

Composição	Densidade (g/cm ³)	%mol	Total (g/cm ³)
YF ₃	4.01	17.277	0.69
AlF ₃	3.07	23.563	0.72
BaF ₂	4.83	22.841	1.10
ZrF4	4.43	19.915	0.88
ZnF ₂	4.84	15.605	0.76
ErF ₃	7.81	0.799	0.063
	Soma⇒		4.22

Cálculo da contribuição de Er³⁺ em gramas, no vidro:

224.26 g de $ErF_3 \rightarrow 167.26$ g de Er^{3+} 1.79 g de $ErF_3 \rightarrow x$ g de Er^{3+} x = 1.34 g Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+}

167.26 g de $Er^{3+} \rightarrow 6.02 \ 10^{23}$ ions de Er^{3+} 1.34 g de $Er^{3+} \rightarrow x$ ions de Er^{3+} x = 4.81 10^{21} ions Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+} por cm^3

136.27 g de vidro \rightarrow 4.81 10²⁰ ions de Er³⁺ 4.22 g/cm³ de vidro \rightarrow x x = 1.49 10²⁰ ions/cm³ de Er³⁺

6.4%

Cálculo da massa molar do vidro:

Composição	Massa Molar	fmol	Total (g)
YF ₃	145.9	15.947	23.267
AlF ₃	83.97674	22.795	19.142
BaF ₂	175.3368	21.509	37.713
ZrF ₄	167.2136	18.480	30.901
ZnF ₂	103.3768	14.841	15.342
ErF ₃	224.26	6.426	14.411
	Soma⇒		140.777

Cálculo da densidade do vidro:

Composição	Densidade (g/cm ³)	%mol	Total (g/cm ³)
YFa	4.01	15.947	0.639
A]F ₂	3.07	22.795	0.700
BaF ₂	4.83	21.509	1.039
	4.43	18.480	0.819
	4.84	14.841	0.718
ErF	7.81	6.426	0.502
	Soma⇒		4.42

Cálculo da contribuição de Er³⁺ em gramas, no vidro:

224.26 g de $ErF_3 \rightarrow 167.26$ g de Er^{3+} 14.411 g de $ErF_3 \rightarrow x$ g de Er^{3+} x = 10.75 g Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er³⁺ em um mol de vidro

167.26 g de $Er^{3+} \rightarrow 6.02 \ 10^{23}$ ions de Er^{3+} 10.75 g de $Er^{3+} \rightarrow x$ ions de Er^{3+} x = 3.87 10^{22} ions Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+} por cm^3

140.777 g de vidro \rightarrow 3.87 10²² íons de Er³⁺ 4.42 g/cm³ de vidro $\rightarrow x$ x = 1.22 10²¹ íons/cm³ de Er³⁺

8.5%

Cálculo da massa molar do vidro:

Composição	Massa Molar	fmol	Total (g)
YF ₃	145.9	15.558	22.699
AlF ₃	83.97674	22.404	18.814
BaF ₂	175.3368	20.532	36.000
ZrF4	167.2136	18.334	30.657
ZnF ₂	103.3768	14.673	15.168
ErF ₃	224.26	8.500	19.062
	Soma⇒		142.401

Cálculo da densidade do vidro:

Composição	Densidade (g/cm ³)	%mol	Total (g/cm ³)
YF ₃	4.01	15.558	0.624
AlF ₃	3.07	22.404	0.688
BaF ₂	4.83	20.532	0.992
ZrF4	4.43	18.334	0.812
ZnF ₂	4.84	14.673	0.710
ErF ₃	7.81	8.500	0.664
	Soma⇒		4.49

Cálculo da contribuição de Er³⁺ em gramas, no vidro:

224.26 g de $\operatorname{ErF}_3 \to 167.26$ g de Er^{3^+} 19.062 g de $\operatorname{ErF}_3 \to x$ g de Er^{3^+} x = 14.217 g Er^{3^+} Cálculo do número de íons de Er^{3^+} em um mol de vidro 167.26 g de $\operatorname{Er}^{3^+} \to 6.02 \ 10^{23}$ íons de Er^{3^+} 14.217 g de $\operatorname{Er}^{3^+} \to x$ íons de Er^{3^+} x = 5.117 10^{22} íons Er^{3^+} Cálculo do número de íons de Er^{3^+} por cm³ 142.401 g de vidro \to 5.117 10^{22} íons de Er^{3^+} 4.49 g/cm³ de vidro $\to x$ x = 1.61 10^{21} íons/cm³ de Er^{3^+}

13.2%

Cálculo da massa molar do vidro:

Composição	Massa Molar	&mol	Total (g)	
YFa	145.9	14.418	21.036	
AlF ₃	83.97674	22.693	19.057	
BaF ₂	175.3368	18.901	33.140	
ZrF	167.2136	16.717	27.953	
	103.3768	14.064	14.539	
ErF ₂	224.26	13.205	Total (g) 21.036 19.057 33.140 27.953 14.539 29.614 145.339	
	Soma⇒		145.339	

Cálculo da densidade do vidro:

Composição	Densidade (g/cm ³)	fmol	Total (g/cm ³)
YF ₃	4.01	14.418	0.578
AlF ₃	3.07	22.693	0.697
BaF ₂	4.83	18.901	0.913
ZrF4	4.43	16.717	0.741
ZnF ₂	4.84	14.064	0.681
ErF ₃	7.81	13.205	1.031
	Soma⇒		4.64

Cálculo da contribuição de Er³⁺ em gramas, no vidro:

224.26 g de $ErF_3 \rightarrow 167.26$ g de Er^{3+} 29.614 g de $ErF_3 \rightarrow x$ g de Er^{3+} x = 22.09 g Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+} em um mol de vidro

167.26 g de $Er^{3+} \rightarrow 6.02 \ 10^{23}$ ions de Er^{3+} 22.09 g de $Er^{3+} \rightarrow x$ ions de Er^{3+} $x = 7.95 \ 10^{22}$ ions Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+} por cm^3

```
145.339 g de vidro \rightarrow 7.95 10<sup>22</sup> íons de Er<sup>3+</sup>
4.64 g/cm<sup>3</sup> de vidro \rightarrow x
x = 2.54 10<sup>21</sup> íons/cm<sup>3</sup> de Er<sup>3+</sup>
```

18.9%

Cálculo da massa molar do vidro:

Composição	Massa Molar	fmol	Total (g)
InF ₃	145.9	26.21	45.03
GaF ₃	83.97674	11.08	14.04
ZnF ₂	175.3368	15.07	15.58
SrF ₂	167.2136	13.50	16.96
BaF ₂	103.3768	15.22	26.69
ErF ₃	224.26	18.92	42.43
	Soma⇒		160.73

Cálculo da densidade do vidro:

Composição	Densidade (g/cm ³)	&mol	Total (g/cm ³)
InF ₃	4.01	26.21	1.15
GaF ₃	3.07	11.08	0.50
ZnF ₂	4.83	15.07	0.73
SrF ₂	4.43	13.50	0.57
BaF ₂	4.84	15.22	0.74
ErF ₃	7.81	18.92	1.48
	Soma⇒		5.16

Cálculo da contribuição de Er³⁺ em gramas, no vidro:

224.26 g de $ErF_3 \rightarrow 167.26$ g de Er^{3+} 42.43 g de $ErF_3 \rightarrow x$ g de Er^{3+} x = 31.65 g Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er³⁺ em um mol de vidro

167.26 g de $Er^{3+} \rightarrow 6.02 \ 10^{23}$ ions de Er^{3+} 31.65 g de $Er^{3+} \rightarrow x$ ions de Er^{3+} x = 1.14 10^{23} ions Er^{3+}

Cálculo do número de íons de Er^{3+} por cm^3

160.73 g de vidro \rightarrow 1.14 10²³ íons de Er³⁺ 5.16 g/cm³ de vidro $\rightarrow x$ x = 3.66 10²¹ íons/cm³ de Er³⁺

$^{4}I_{13/2} \rightarrow$	⁴ I _{15/2}	6515	0.0195	0.1172	1.4325	82.27	28.84		13/2	111.11	9.00	
<u>↑</u> .	$^{4}I_{13/2}$	3773	0.0195	0.1172	1.4325	15.94	6.44	0.176	/2	.83	88	
${}^{4}I_{11/}$	${}^{4}I_{15/2}$	10288	0.0276	0.0002	0.3942	104.45	•	0.824	11	126	7.8	
	$^{4}I_{11/2}$	2212	0.0021	0.069	0.152	0.696	0.92	0.010				
 $^{4}I_{9/2} \rightarrow$	$^{4}I_{13/2}$	5985	0.0003	0.0087	0.71	39.42	ī	0.255	9/2	154.76	6.46	
	$^{4}I_{15/2}$	12500	0	0.1587	0.0072	113.72	1	0.735				
	$^{4}I_{9/2}$	2849	0.122	0.0061	0.0203	1.68	1.99	0.0029				
↑	$^{4}I_{11/2}$	5061	0.0715	0.0101	1.2671	47.21	4.53	0.04	9/2	1244.77	0.803	
${}^{4}F_{9/2}$	⁴ I _{13/2}	8834	0.0109	0.1533	0.0828	56.09	•	0.05				
	⁴ I _{15/2}	15349	0	0.5511	0.4621	1133.28	ı	0.91				
	${}^{4}\mathrm{F}_{9/2}$	3238	0	0.0001	0.0223	0.495		3.6E-4				
	⁴ I _{9/2}	6087	0	0.0765	0.2569	52.18	1	0.04	l			
⁴ S _{3/2} →	⁴ I _{11/2}	8299	0	0.0046	0.0773	30.44	•	0.02	3/2	374.46	0.728	
	$^{4}I_{13/2}$	12072	0	0	0.3419	382.59		0.28				
	$^{4}I_{15/2}$	18587	0	0	0 2225	908 76		0.66				
		E (cm ⁻¹)	U2	n,	U,	Ade (5 ⁻¹)	Adm (s ⁻¹)	B	ſ	$A_{tot}(s^{-1})$	τ (ms)	

Cálculo das probabilidades de transição radiativa para 6.4 mol%Er (fluorozircoaluminato)

Apêndice B

•

\rightarrow $^{4}F_{9/2} \rightarrow$ $^{4}I_{9/2} \rightarrow$ $^{1}I_{11/2} \rightarrow$ $^{1}I_{13/2} \rightarrow$	$_{12}$ $^{4}I_{9/2}$ $^{4}F_{9/2}$ $^{4}I_{15/2}$ $^{4}I_{13/2}$ $^{4}I_{11/2}$ $^{4}I_{13/2}$ $^{4}I_{11/2}$ $^{4}I_{15/2}$ $^{4}I_{13/2}$ $^{4}I_{13/2}$	<u>9 6087 3238 15349 8834 5061 2849 12500 5985 2212 10288 3773 6515</u>	0 0 0 0 0.0109 0.0715 0.122 0 0.0003 0.0021 0.0276 0.0195 0.0195	<u>46 0.0765 0.0001 0.5511 0.1533 0.0101 0.0061 0.1587 0.0087 0.069 0.0002 0.1172 0.1172</u>	73 0.2569 0.0223 0.4621 0.0828 1.2671 0.0203 0.0072 0.71 0.152 0.3942 1.4325 1.4325	8 51.38 0.477 1143.77 56.44 45.05 1.48 117.67 38.01 0.689 99.39 15.48 79.65	<u> 4.51 1.99 0.92 - 6.42 28.72</u>	22 0.039 3.6E-4 0.913 0.045 0.04 0.003 0.748 0.242 0.010 0.819 0.181 1	9/2 9/2 13/2	79 1253.25 157.29 121.29 108.37	s 0.798 6.36 8.24 9.23
	1/2 4 ⁴	61 284	715 0.1	101 0.00	671 0.02	.05 1.4	51 1.9	04 0.0		1253.25	
1		50	0.0	0.0	1.2(45.	4	ŏ	12		798
${}^{4}F_{9/}$	$^{4}I_{13/2}$	8834	0.0109	0.1533	0.0828	56.44	•	0.045	/6		0.7
	${}^{4}I_{15/2}$	15349	0	0.5511	0.4621	1143.77	•	0.913			
	${}^{4}\mathrm{F}_{9/2}$	3238	0	0.0001	0.0223	0.477	•	3.6E-4			
	$^{4}I_{9/2}$	6087	0	0.0765	0.2569	51.38	•	0.039			
${}^{4}S_{3/2} \rightarrow$	$^{4}I_{11/2}$	8299	0	0.0046	0.0773	29.48	1	0.022	3/2	1324.79	0 755
	${}^{4}I_{13/2}$	12072	0	0	0.3419	368.39		0.274			
	${}^{4}I_{15/2}$	18587	0	0	0 2225	875.06		0.661			
		E (cm ⁻¹)	U,	n,	U,	Ade (s ⁻¹)	A _{dm} (s ⁻¹)	β	5	A_{tot} (s ⁻¹)	τ (ms)

Cálculo das probabilidades de transição radiativa para 18.9 mol%Er (fluoroindato)

Apêndice C

O programa para obtenção dos parâmetros de transferência de energia a partir de um sistema de equações diferenciais (equações de taxa) se encontra no CD-ROM anexo, assim como uma explicação das principais funções utilizadas no programa e o procedimento necessário quando se quiser trabalhar com um sistema diferente de níveis, ou mesmo inserir outros níveis para ajuste. Os arquivos são tese.c, ag.c e apendc.doc.