Análise espectroscópica do sistema vítreo ZBLAN:Er^{3+} em baixa temperatura

Marcos Aurélio Viatroski

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

USP/IFSC/SBI

8-2-001552

São Carlos – 2003

Viatroski, Marcos Aurélio

"Análise espectroscópica do sistema vítreo ZBLAN:Er^{3+} em baixa temperatura" / Marcos Aurélio Viatroski – São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2003 – páginas: 103.
Área: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz.

1. Espectroscopia; 2. ZBLAN:Er^{3+}.

1. Título

Universidade de São Paulo
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos-SP - Fone (16) 273-9589 - Fax (16) 273-9717

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCOS AURÉLIO VIATROSKI, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/11/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz (Presidente) – UEPG

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro – UNESP

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez – IFSC/USP

... a Deus, a mim, aos meus pais e minha mana...

Considero o início do trabalho que hoje estou completado, o ano de 2000. Neste ano em que me encontrava na série final da graduação nasceu uma admiração pelo trabalho que o Prof. Gerson desenvolvia. Quando manifestei este meu interesse, ele logo iniciou a elaboração de um plano de trabalho para mim. Este plano tornou-se projeto de mestrado. Durante a execução deste projeto foram inúmeras as dificuldades e se não fosse pelo apoio e incentivo que recebi dele, com toda a certeza teria desistido.

Durante o período que me referi acima não posso deixar de agradecer aos meus pais, que mesmo machucados pelas saudades da distância, nunca deixaram de me apoiar e compreender.

Aqui em São Carlos foram muitas as pessoas que me auxiliaram. Gostaria em agradecer em especial:

Ao senhor Carlos e esposa, vocês foram os primeiros a me acolher nesta cidade, meu muito obrigado.

A Tatiana, pessoa que conheci durante este período difícil da minha vida, mas que mesmo assim tornou-se minha namorada e companheira. Você foi a minha família em São Carlos, agüentou meus "ataques" de nervosismo, alegrias, cuidou de mim quando ficava doente, dava conselhos, puxões de orelha... Por tudo isso, não tenho palavras para te agradecer.

A Toti, Eduardo, Luciano, Emerson, Lisandro, Humberto e Roma meu muito obrigado pelas cervejadas e pela amizade.

Ao Prof. Antônio Carlos, agradeço ao empenho que sempre teve na resolução de problemas burocráticos que surgiram durante o período de meu mestrado.

Ao Prof. Renê, pelas suas ricas discussões e também pela amizade.

A Profa. Maria Cristina pelas discussões e por permitir a utilização do Laboratório de Magneto-Ótica para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Yúnnes por permitir a utilização de seu laboratório no Instituto de Química da Unesp de Araraquara para o processamento das amostras.

A Claudia e a minha colega de laboratório Idelma.

Aos técnicos: Odir, Carlos, João, Cássio, Celso e Luciano.

Aos funcionários do Instituto de Física de São Carlos, em especial a Wladerez, pelo apoio técnico.

A CAPES, FINEP, FAPESP e CNPq, pelo financiamento direto e indireto ao meu trabalho.

A você Prof. Gerson, o grande responsável por esta vitória em minha vida e, por este motivo finalizo escrevendo: "É muito fácil falar obrigado, o difícil será agradecer a sua orientação, paciência e amizade".

Sumário

Lista de figuras iii

Lista de tabelas vi

Principais equipamentos e acessórios utilizados vii

Resumo viii

Abstract ix

1.Introdução 1

1.1.Motivação e objetivos 1

1.2.O que é vidro? 3

1.3.O íon Er^{3+} 6

1.4.A matriz vítrea 9

2.Técnicas Experimentais 13

2.1.Preparação da amostra 13

2.2.Técnicas de medidas ópticas 14

2.2.1.Introdução 14

2.2.2.Absorção óptica 15

2.2.2.1.Absorção óptica utilizando o espectrofotômetro CARY 17 16

2.2.2.2.Absorção ótica em função da temperatura 17

2.2.3.Luminescência 18

2.2.4.Conversão Ascendente de Energia ("Upconversion") 21

3.Resultados e Discussões – Absorção **24**

3.1.Absorção em temperatura ambiente 24

3.2.Absorção em função da temperatura 25

4.Resultados e Discussões – Luminescência **29**

4.1.Resultados experimentais obtidos em literatura 29

4.2.Análise crítica dos resultados da bibliografia 31

4.3.Resultados de luminescência a 2 K (Transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) 32

4.4.Resultados de luminescência em função da temperatura

(Transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) 36

4.5. Resultados de luminescência a 2 K (Transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) 39

5.Resultados e discussões – Conversão ascendente de energia ("Upconversion") **42**

6.Conclusões **46**

7.Bibliografia **50**

8.Artigos originários desta Dissertação de Mestrado. **51**

8.1.Anexo I - Artigo aceito na revista Jounal Alloys and Compounds 51

8.2.Anexo II - Artigos submetidos 52

Anexo II .1 – Revista Jounal of Physics and Chemistry of Solids 53

AnexoII .2 – Revista Optical Materials 54

AnexoII .3 – Revista Journal Non-Crystalline Solid 55

AnexoII.4 - Revista Journal Non-Crystalline Solid 56

Lista de Figuras

Figura 1.1. Espectro de transmissão para alguns materiais. [figura extraída do livro "Laser Materials"]. 2

Figura 1.2. Solidificação de materiais cristalinos e vidros mostrando as variações de volume específico. T_g é a temperatura de transição vítrea do vidro para uma certa taxa de resfriamento. T_F é a temperatura de fusão do material cristalino. [figura extraída do livro "Princípios de ciência e engenharia de materiais" / Smith. W. / página 640]. 4

Figura 1.3 Esquema de níveis de energia que ilustra o feito dos vários termos do hamiltoniano. (a) H_{CP}, (b) $H_{CP}+H_{ee}$, (c) $H_{CP}+H_{ee}+H_{SO}$, (d) $H_{CP}+H_{ee}+H_{SO}+H_{CC}$. Também estão indicados valores de ordem de grandeza das separações entre níveis. 8

Figura 1.4. Figura extraída do artigo da referência bibliográfica [11]. Ela representa a unidade estrutural básica dos vidros fluorozirconatos. 12

Figura 2.1. Esquema mostrando a absorção por transmissão em uma amostra de espessura d. 16

Figura 2.2. Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de absorção em função da temperatura. Faz parte do aparato: monocromador (M), Fotomultiplicadora (Fm), lentes convergentes (L1 e L2), fonte de luz (W), criostato (C), chopper (Ch), além de um esquema simplificado do sistema eletrônico. 18

Figura 2.3. Esquema simplificado de um sistema composto por três níveis de energia, demonstrando o processo de luminescência. 19

Figura 2.4. Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de luminescência. Na figura temos: Laser de Ar (P), monocromador (M), Fotomultiplicadora (Fm), espelhos planos (E_1 e E_2), filtros (F_1 e F_2), lentes convergentes (L_1 e L_2) , filtro de prismas (FP), fenda, Chopper (Ch), além de um esquema simplificado do sistema eletrônico. 20

Figura 2.5. Esquema simplificado do processo de "upconversion" através da absorção de dois fótons do feixe de excitação. 22

Figura 2.6. Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de luminescência. Na figura temos: monocromador (M), Fotomultiplicadora (Fm), espelhos planos (E_1 e E_2), filtro (F_1), lentes convergentes (L_1 e L_2),Laser de argônio (P_1), laser de Ti-safira (P_2), fenda, Chopper (C), além de um esquema simplificado do sistema eletrônico. 23

Figura 3.1. A esquerda é visto o espectro de absorção para o sistema ZBLAN:Er^{3+} em temperatura ambiente. No espectro é apresenta a identificação dos multipletos excitado para o íon Er^{3+} que se encontram entre 6750 cm^{-1} e 29750 cm^{-1}. A direita é mostrado o diagrama dos níveis de energia com as respectivas linhas de absorção. 24

Figura 3.2. A linha 488 nm (marcada na figura) emitida pelo laser de argônio coincide com a região de energia do multipleto $^4F_{7/2}$ para o íon de Er^{3+} presente na matriz vítrea ZBLAN. 25

Figura 3.3. Esquema dos níveis de energia para os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+}. Em temperatura igual a 2 K tem-se somente o nível de menor energia para o multipleto fundamental está populado. Logo são esperadas apenas duas linhas no espectro de absorção. 26

Figura 3.4. Espectro de absorção para a amostra ZBLAN:Er^{3+} obtido em temperatura de 2 K. A transição ocorre entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$. 27

Figura 3.5. Absorção em temperatura igual a 2 K e ambiente entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o íon Er^{3+} em uma matriz de vidro ZBLAN. 28

Figura 4.1. Espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em temperatura igual a 13 K [extraída da figura 1 do artigo de Y. D. Huang et. al./ Optical Materials 17 (2001) 501 – 511]. 30

Figura 4.2. Esquema dos níveis de energia para os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+}. Em temperatura igual a 2 K, somente o nível de menor energia para o multipleto $^4S_{3/2}$ está populado. Logo são esperados apenas oito picos no espectro de luminescência. 33

Figura 4.3. Espectro de luminescência a 2 K para o sistema ZBLAN:Er^{3+}. Na figura aparecem os oito picos encontrados com o auxílio da decomposição gaussiana. 34

Figura 4.4. Espectro de luminescência para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} obtido para diferentes temperaturas. A menor temperatura é 2 K. Os outros dois espectros são para temperaturas intermediárias entre 2 e 15 K. 37

Figura 4.5. Luminescência entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. Para temperaturas altas é observado um alargamento do espectro para regiões de maior energia. A linha (1) encontra-se em 18416 cm^{-1} e a (2) em 18515 cm^{-1}. 38

Figura 4.6. Espectro de luminescência a 2 K para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Esta figura mostra as duas linhas que limitam o espectro. A linha 1 está centrada em 15254 cm^{-1} e a linha 8 está centrada em 14835 cm^{-1}. 40

Figura 4.7. Superposição dos espectros de luminescência da figura 4.3 e figura 4.6. É observado que a abertura do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ permanece inalterada para transições ópticas diferentes. 41

Figura 5.1. A linha cheia representa o espectro de luminescência para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er^{3+} em temperatura igual a 2K. A linha tracejada representa o espectro de "upconversion" para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er^{3+} em temperatura igual a 2K. 43

Figura 5.2. Espectro de upconversion obtido na temperatura igual a 2 K. Neste espectro notamos que não aparece o pico de menor energia observado no espectro de luminescência (pico 8 da figura 5.1). 44

Figura 5.3. Esquema representativo do possível caminho de excitação para o processo de conversão ascendente de energia. 45

Lista de Tabelas

Tabela I. Valores de energia em cm^{-1}, para os níveis de energia do íon Er^{3+} livre e em várias matrizes cristalinas. S.Hüfner,Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds,Academic Press, New York, 1978. 7

Tabela II. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f) obtidas para a amostra vítrea ZBLAN:Er^{3+}, com a realização da técnica da calorimetria diferencial (DSC). Na tabela também é apresentada a diferença entre T_x e T_g. 14

Tabela III. Posições para os níveis Stark dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ [obtidos da tabela 1 da referência Y. D. Huang et. al./ Optical Materials 17 (2001) 501 – 511]. 30

Tabela IV. Níveis de energia para o multipleto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em uma matriz de ZBLAN na temperatura de 2 K. 35

Tabela V. Posição dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} na matriz de ZBLAN. 48

Principais equipamentos e acessórios utilizados

Monocromador: Jobin Yvon – SPEX 1 m (rede: 1200linhas/mm)

Laser: Lexel Laser INC. 516 Ar serial 12607

Modulador: SR 540 Chopper – Stanford Research Systems Inc

Amplificador lock-in: SR 530 - Stanford Research Systems Inc

Criostato: Intermagnetics immersion cryostat

Osciloscópio: Tektronix 2221A

Filtros de cor: Oriel Comporation

Espelhos planos e lentes de BK7

Fotomultiplicadora: Hamamatsu – Tipo R 636 – 10

Resumo

Vidros dopados com íons de elementos terras-raras são amplamente estudados com o objetivo de obtenção de meios ativos para lasers, amplificadores e sensores ópticos. Dentro desta classe de materiais, o vidro ZBLAN dopado com íons de Er^{+3}, tem recebido grande atenção nos últimos anos. No entanto, nenhum estudo em espectroscopia óptica foi realizado para este sistema vítreo (ZBLAN:Er^{3+}) em temperaturas inferiores a 10 K. Nesta dissertação foi promovida com sucesso, através de medidas de absorção, e luminescência entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$, uma completa identificação experimental das posições dos níveis de energia dos multipletos excitado ($^4S_{3/2}$) e fundamental ($^4I_{15/2}$), do íon Er^{3+}, na matriz ZBLAN na temperatura de 2 K. Os resultados obtidos e aqui apresentados são inéditos e indicam a ocupação de sítios muito semelhantes pelos íons Er^{3+} dentro da matriz vítrea. Também a partir da comparação entre o espectro de luminescência e conversão ascendente de energia foi possível observar um forte acoplamento entre os íons Er^{3+} e a matriz ZBLAN.

Abstract

Glasses doped with earth-rare elements ions are widely study with the objective of obtains of the active environment for lasers, optics amplifier and optics feeler. Inside this material class, the ZBLAN glass doped with Er^{3+} ions has received great attention on last years. Meantime, either study in optic spectroscopy ware realized for this system (ZBLAN:Er^{3+}) in temperature below 10 K. In this paper was realized with success, through measures of absorption and luminescence between $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ multiplets, a complete experimental identification of the stark positions for $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ multiplets, for Er^{3+} ions, in ZBLAN glass matrix at 2 K. The resultants obtained here are originals and showed the occupation of environment very similar by Er^{3+} ions. To finish we show from the comparison between the luminescence and ascendant conversion of energy spectrum was possible observe the existence of an interaction strong between the ZBLAN glass matrix with Er^{3+} ions.

1.Introdução

1.1. Motivação e objetivos

Nas últimas décadas do milênio que se encerrou a tecnologia de fibras ópticas baseadas em sílica se tornou uma tecnologia madura com maior impacto em telecomunicações, sistema de transmissão de lasers de alta potência, sensores para medicina, indústrias e forças armadas, bem como para uma vasta gama de sistemas ópticos e eletro-ópticos. Enquanto as fibras baseadas em sílica exibem excelente propriedade de transmissão óptica para comprimentos de onda menor que 2 μm, outros materiais são necessários para a transmissão de maiores comprimentos de onda nas regiões de infravermelho médio e distante. Estes materiais podem ser vidros, cristalinos simples, ou policristalinos sendo que na figura 1.1 (próxima página) é apresentado o espectro de transmissão para algumas destas diferentes classes de materiais.

Outra vantagem que os pesquisadores desta área vislumbram, é a facilidade de fabricação dos materiais vítreos. Os vidros apresentam um menor custo de processamento tornando-se uma ótima alternativa para hospedeiros de íons ativos.

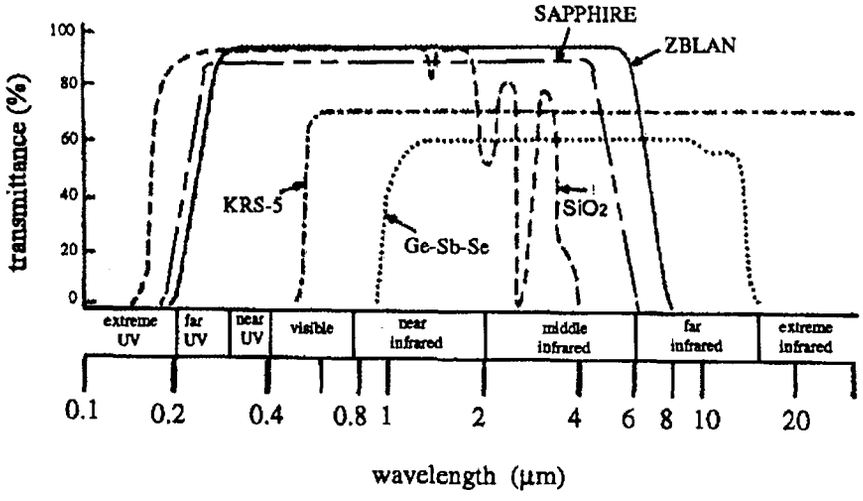


Figura 1.1. Espectro de transmissão para alguns materiais. [figura extraída do livro "Infrared Optical Fibers" – referência 9].

O primeiro laser cujo meio ativo era uma fibra óptica dopada com Nd^{3+} (emissão em 1,06 μm) foi desenvolvido em 1961 por Elias Snitzer[1]. Hoje em dia lasers com a utilização de íons terras-raras trivalentes Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} e Pr^{3+} mostram-se eficientes em diversas matrizes vítreas[2].

A motivação para a realização deste trabalho surge dentro deste breve panorama apresentado. Ou seja, apesar de nos depararmos com os avanços tecnológicos da utilização das fibras ópticas, a espectroscopia do estado sólido ainda possui algumas indefinições nas propriedades ópticas dos íons terras-raras presentes em matrizes vítreas. A identificação dos níveis de energia stark do estado fundamental do íon Er^{3+} em matrizes vítreas é uma destas questões.

O objetivo deste trabalho é realizar a nominação dos grupos de transições obtidas nos espectros de absorção e luminescência e a completa

identificação e separação das posições dos níveis de energia Stark relativos dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ do sistema ZBLAN:Er^{3+}. Pretende-se, também, comparar os resultados de luminescência com os de conversão ascendente de energia na transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

1.2. O que é vidro?

O vidro, graças as suas propriedades, tornou-se um dos materiais mais conhecidos e utilizados do nosso cotidiano. Combinação de transparência e dureza à temperatura ambiente, juntamente com suficiente resistência mecânica e excelente resistência à corrosão na maioria dos ambientes, bem como seu fácil processamento, são alguns exemplos a serem ressaltados[4].

De certa forma é difícil apresentar uma definição única para vidro em vista da multiplicidade de definições encontradas em várias bibliografias. Frente a esta situação este trabalho apresenta duas definições para vidro. A primeira está associada ao método convencional de preparação. Ou seja:

"Vidro é obtido a partir do resfriamento rápido de um material no estado líquido, sem a ocorrência de cristalização, até a formação de um sólido rígido, mediante o aumento de viscosidade".

A segunda está associada à estrutura atômica:

"Um vidro é um sólido não cristalino sem ordem de longo alcance ou periodicidade no arranjo atômico, e que apresenta o fenômeno da transição vítrea".

A transição vítrea, a qual diferencia os vidros dos materiais cristalinos é compreendida com o auxílio da figura 1.2. Ao resfriarmos um material que se encontra no estado líquido, o volume específico diminui uniformemente dentro da região definida pelo ponto A até a temperatura de fusão do material cristalino (T_F). Se a taxa de resfriamento usada nesse processo for suficientemente lenta, a cristalização ocorrera na temperatura T_F. O volume específico diminuirá abruptamente até o ponto B e a partir deste o sólido cristalino formado se contrairá uniformemente com a queda de temperatura, ao longo da linha BC.

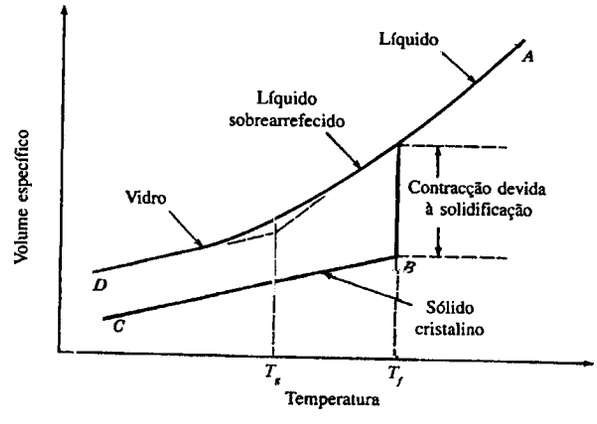


Figura 1.2. Solidificação de materiais cristalinos e vidros mostrando as variações de volume específico. T_g é a temperatura de transição vítrea do vidro para uma certa taxa de resfriamento. T_F é a temperatura de fusão do material cristalino. [figura extraída do livro "Princípios de ciência e engenharia de materiais" / Smith. W. / página 640].

Agora considerando que a taxa de resfriamento representada na figura 1.2. pela linha limitada entre o ponto A e a temperatura T_F seja suficientemente rápida para que a cristalização não ocorrera na posição T_F, é visto que o líquido ao ser arrefecido vai tornando-se cada vez mais viscoso, passando de um estado pastoso para um estado sólido rígido, num intervalo estreito de temperaturas no qual o declive da curva de volume específico em função da temperatura diminui sensivelmente. O ponto de intersecção dos dois declives desta curva define um ponto de transformação que se designa temperatura de transição vítrea T_g. Logo esta temperatura de transição vítrea não apresenta um valor constante para uma dada substância, variando com a taxa de resfriamento [4].

A estabilidade de um vidro relaciona-se com a facilidade de seu processamento. Quanto mais fácil for o seu processamento mais estável é o vidro. Sabe-se que quanto maior a diferença entre T_x (temperatura na qual ocorre a cristalização do vidro) e T_g mais facilmente o vidro é processado e, portanto mais estável também. Logo para a verificação da estabilidade de um vidro faz-se necessário determinar as suas temperaturas de T_g e T_x. Técnicas como a análise diferencial de temperatura (DTA) e a calorimetria diferencial (DSC) são ensaios térmicos que fornecem como resultados essas temperaturas. Nesse trabalho foi utilizada a técnica da calorimetria diferencial. O motivo desta escolha, é que esta técnica fornece as propriedades térmicas do vidro de maneira mais direta.

Durante a realização de um DSC, mudanças físicas e químicas envolvendo processos endotérmicos e exotérmicos, geram diferença de fluxo de calor recebido pela amostra que estamos analisando em comparação com a da referência quando as mesmas sofrem variações idênticas de temperatura. Logo o DSC é uma técnica de análise térmica que mede a diferença de fluxo de calor necessário à amostra e a um material de referência termicamente inerte, para que ambos sejam mantidos em condições isotérmicas, independentemente das mudanças físicas ou químicas sofridas pela a amostra, enquanto são submetidos a uma variação controlada de temperatura[5].

1.3. O íon Er^{3+}

O érbio, o qual é um elemento terra rara, pertence à série dos lantanídeos da tabela periódica. Este grupo é caracterizado pelo preenchimento progressivo da subcamada 4f. Em sólidos o estado de ionização mais estável do érbio é o triplamente ionizado. Nesta condição, o íon érbio fica com a subcamada 4f, onde ocorrem as transições ópticas, fortemente blindada pelas subcamadas 5s e 5p, cujas extensões radiais são maiores.

O hamiltoniano que descreve o íon Er^{3+} livre é escrito por:

$$H = H_{CP} + H_{ee} + H_{SO}$$

onde H_{CP} considera a energia cinética e potencial, H_{ee} representa a interação eletrostática entre os elétrons da subcamada 4f e H_{SO} a interação spin-órbita. A interação eletrostática H_{ee} somada a interação magnética H_{SO}, são responsáveis pela estrutura dos níveis de energia ocupados pelos elétrons da subcamada 4f do íon livre. Ver a primeira coluna da tabela I.

Tabela I. Valores de energia em cm^{-1}, para os níveis de energia do íon Er^{3+} livre e em várias matrizes cristalinas. S.Hüfner,Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds,Academic Press, New York, 1978.

Term	Free ion	LaF_3	ErES[b]	$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	$LaCl_3$	$LaBr_3$	Y_2O_3
$^4I_{15/2}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$^4I_{13/2}$	6485	6480			6481	6475	6458
$^4I_{11/2}$	10,123	10,123	10,113	10,109	10,111		10,073
$^4I_{9/2}$	12,345	12,350	12,366	12,349	12,351	12,338	12,287
$^4F_{9/2}$	15,182	15,235	15,207	15,182	15,175	15,149	15,071
$^4S_{3/2}$	18,299	18,353	18,327	18,284	18,290	18,260	18,072
$^2H_{11/2}$	19,010		19,087	19,055			18,931
$^4F_{7/2}$	20,494	20,492	20,457	20,426			20,267
$^4F_{5/2}$	22,181	20,161	22,121	22,078	22,067	22,021	21,894
$^4F_{3/2}$	22,453	22,494	22,461	22,436	22,409	24,369	22,207
$^2H_{9/2}$	24,475	24,526	24,515	24,464	24,433		24,304
$^4G_{11/2}$	26,376	26,368	26,348	26,297	26,271	26,180	26,074
$^2G_{9/2}$	27,319	27,412	27,360	27,285		27,159	
$^2K_{15/2}$	27,584		27,660	27,649			
$^2G_{7/2}$	27,825	28,081	27,970	27,940			
$^2P_{3/2}$	31,414	31,501	31,480		31,384	31,284	31,186
$^2P_{1/2}$				32,630			
$^2K_{13/2}$			32,960				
$^4G_{5/2}$			33,250				
$^4G_{7/2}$	33,849	33,995	33,930				33,697
$^2D_{5/2}$			34,810				
$^4G_{9/2}$			36,370				

[b] $Er(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

No momento também interessa que os níveis de energia oriundos dessas duas interações são caracterizados pelo número quântico J. Para cada valor de J temos (2J+1) estados com diferentes valores de M_J. O conjunto de estados com diferentes valores de M_J, mas com o mesmo valor de J e que,

portanto possuem a mesma energia será denominado de multipleto. Todas estas informações podem ser resumidas na notação $^{2S+1}L_J$, que identifica cada um dos níveis de energia do íon livre. Na figura 1.3 temos uma representação esquemática de níveis de energia para mostrar a influência de cada uma das partes do hamiltoniano da equação acima. Também pode ser vista a ordem de grandeza da separação entre níveis, à medida que as diversas parcelas são levadas em conta. Na figura está incluída a ação do campo cristalino, H_{CC}, a qual será comentada a seguir.

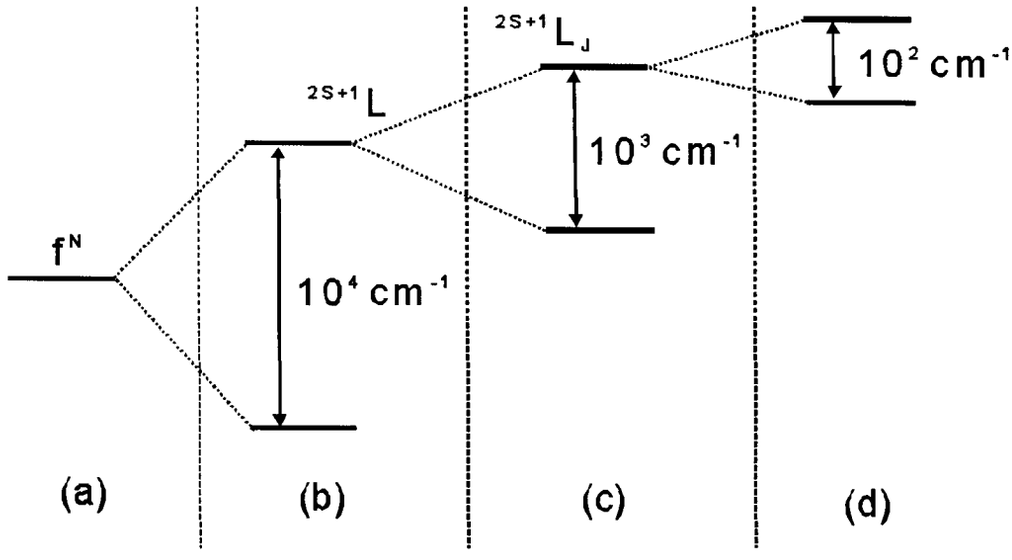


Figura 1.3. Esquema de níveis de energia que ilustra o feito dos vários termos do hamiltoniano. (a) H_{CP}, (b) $H_{CP}+H_{ee}$, (c) $H_{CP}+H_{ee}+H_{SO}$, (d) $H_{CP}+H_{ee}+H_{SO}+H_{CC}$. Também estão indicados valores de ordem de grandeza das separações entre níveis.

Na tabela I apresentada anteriormente, são vistos também os valores para a posição do centro de gravidade dos níveis de energia para o íon Er^{3+} em vários materiais. Estes valores são gerados pela próxima contribuição que deve

ser incluída ao hamiltoniano da equação acima. Essa nova interação (de campo cristalino) é a interação eletrostática que surge entre os íons e suas vizinhanças quando os mesmos são colocados em alguma matriz. A ação deste campo cristalino origina um desdobramento dos níveis de energia do íon livre em outros níveis, denominados de níveis Stark e para o íon Er^{3+}, possuindo J semi-inteiro, a degenerescência é levantada em até (2J+1)/2 pares de Kramer.

A regra de seleção de paridade da mecânica quântica proíbe, pelo mecanismo de transição de dipolo elétrico, as transições entre estados oriundos apenas da configuração 4f. Isto porque estes estados apresentariam a mesma paridade e a interação dipolar elétrica teria paridade ímpar. Contudo, essas emissões são observadas no íon Er^{3+}. Esta quebra da regra da paridade deve-se ao fato de a atuação do campo cristalino que age sobre o íon proporcionar uma mistura de configurações com paridades opostas na formação dos diversos estados do íon Er^{3+}.

1.4. A matriz vítrea

As propriedades da matriz hospedeira são responsáveis por vários dos efeitos nas transições ópticas dos íons usados como dopantes. Como exemplos destes efeitos podem ser citados: variações nos tempos de vida radiativos e não radiativos, uma maior ou menor separação das componentes Stark dos níveis fundamental e excitados do íon dopante, entre outros.

De um modo geral os vidros fluoretos podem ser divididos em duas categorias: os que contêm fluoreto de berílio, chamados vidros fluoroberilatos, e aqueles sem fluoreto de berílio, conhecidos como vidros fluoretos de metais pesados.

Os vidros fluoroberilatos são conhecidos desde 1926[3]. Mesmo sendo altamente tóxicos e higroscópicos, estes vidros foram estudados como meio ativo para laser por apresentarem boa resistência a danos produzidos por alta potência de bombeio[6]. Já o primeiro vidro de fluoretos de metais pesados, que apresentava a composição ZrF_4-BaF_2 (ZB), foi obtidos por Poullain e colaboradores em 1975[7]. Este vidro deu início à classe dos vidros fluoretos de metais pesados e também a uma subclasse destes, os fluorozirconatos. Estes novos vidros rapidamente receberam atenção especial dos pesquisadores devido a apresentar uma menor toxidade e uma janela de transição óptica mais larga (desde 0,2μm até 7,5μm) do que os fluoroberilatos.

Agora, comparando os vidros fluoretos, em especial os fluorozirconatos, com os vidros óxidos, é visto que os primeiros apresentam duas grandes vantagens em relação aos segundos. Primeira, matrizes vítreas feitas de vidros fluoretos apresentam uma distribuição mais uniforme dos íons de terras-raras dentro de sua estrutura[8]. Segunda, os vidros fluoretos aceitam grandes quantidades de dopantes.

Com o desenvolvimento das pesquisas, outros metais foram inseridos na composição dos vidros fluorozirconatos com a finalidade de obter um vidro mais estável e também com baixa energia de fônons ($\cong$500 cm^{-1}). Esta busca por energias de fônons menores tem por objetivo produzir baixas perdas por processos não radiativos nas transições eletrônicas do íon terra-rara.

Dentre os vidros baseados em fluoreto de zircônio, o vidro ZBLAN (ZrF_4-B_aF_2-LaF_3-AlF_3-NaF_3) é reconhecidamente o mais estável frente a devitrificação[9]. Em adição, análises térmicas mostram que a cristalização exotérmica é fraca para este vidro. Estas condições favoráveis são experimentalmente confirmadas pela melhor habilidade do ZBLAN para produção de fibras, quando comparado com outros vidros fluoretos[10].

A boa estabilidade do vidro ZBLAN relatada no parágrafo anterior pode também ser justificada por suas propriedades térmicas. Quanto maior a diferença entre a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea, mais estável é o vidro, logo com a bibliografia informando que o vidro ZBLAN possui uma temperatura de transição vítrea de 262°C, a fusão ocorre na temperatura de 455°C, e a temperatura de cristalização é 352°C, verifica-se que o vidro ZBLAN apresenta diferença entre a temperatura de cristalização e de transição vítrea igual a 90°C e isto vem justificar sua estabilidade frente a devitrificação.

Uma outra informação é que a unidade estrutural básica dos vidros fluorozirconatos consiste de poliedros de $[ZrF_7]^{3-}$ unidos uns aos outros como mostra a figura 1.4. Estas cadeias básicas são unidas umas as outras por ligações iônicas transversais com Ba^{2+} e Na^{+} [11].

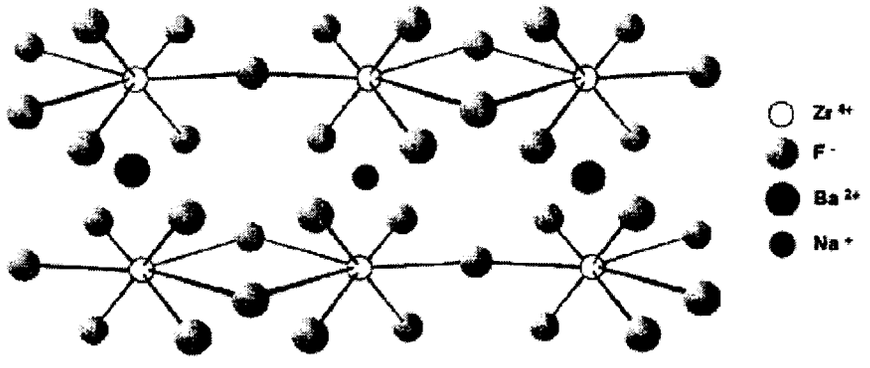


Figura 1.4. Figura extraída do artigo da referência bibliográfica [11]. Ela representa a unidade estrutural básica dos vidros fluorozirconatos.

Para finalizar é afirmado que os vidros fluoretos são de grande interesse para a espectroscopia. Sua pequena energia de fônons induz baixas perdas por processos não radiativos para as emissões ópticas dos íons de terras raras. Então, um número de transições, as quais não sendo detectadas para vidros óxidos baseados em sílica e dopados com estes íons, são observados em vidros fluoretos. Também se sabe que o vidro ZBLAN é transparente para uma região do infravermelho entre os comprimentos de onda de 5 a 8 μm. Estes limites da região de transparência devem-se aos processos de absorção de multifônos relacionados com a freqüência de vibração fundamental da ligação Zr – F ser em torno de 580 cm^{-1}[10].

2. Técnicas experimentais

2.1. Preparação da amostra

A composição do vidro empregado foi 50% ZrF_4 + 20% BaF_2 + 4% LaF_3 + 5% AlF_3 + 20% NaF + 1%ErF_3. Para a produção deste vidro, foram fundidas cinco gramas de fluoretos nas suas respectivas composições molares. A fusão dos fluoretos brutos foi feita num cadinho de platina em temperatura de 900 °C com uma duração de 20 minutos em atmosfera de ar. O produto fundido foi vertido em um molde de latão que se encontrava numa temperatura de 220 °C. O vidro obtido foi recozido por durante 1 hora e resfriado lentamente (aproximadamente 10 horas) com o objetivo de redução de tensões residuais.

Após o processamento acima, cortou-se amostras com 4 mm de espessura. Estas amostras foram então polidas e utilizadas para a realização das medidas ópticas. Uma outra amostra foi também cortada e triturada para a realização da caracterização térmica do vidro produzido.

Para a realização do DSC utilizou-se amostra com massa igual a 10 mg do vidro ZBLAN:Er^{3+} triturado. Esta amostra foi colocada em um cadinho descartável de alumínio, o qual foi levado ao aparelho DSC 2910 da TA

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Instruments. Este aparelho utilizando uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/mim, fez a temperatura dos cadinhos variar de 150°C a 550 °C. Um sistema eletrônico foi utilizado para o armazenamento dos dados. Os resultados obtidos desta análise térmica estão apresentados na tabela II.

Tabela II. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f) obtidas para a amostra vítrea ZBLAN:Er^{3+}, com a realização da técnica da calorimetria diferencial (DSC). Na tabela também é apresentada a diferença entre Tx e Tg.

Amostra	T_g	T_x	T_f	$T_x - T_g$
ZBLAN:1%Er^{3+}	264 °C	335 °C	443 °C	71

2. 2. Técnicas de medidas ópticas

2. 2. 1. Introdução

O conhecimento dos vários tipos de espectros, entre eles o de absorção e emissão de um material, é de fundamental importância. Pois, eles auxiliam a utilização de outras técnicas, tais como medidas de tempos de vida, excitação seletiva de sítios e emissão ascendente de energia, que também são igualmente importantes. E deste modo, consegue-se obter uma melhor caracterização das amostras para as aplicações tecnológicas pretendidas.

Existe hoje uma vasta oferta de equipamentos comerciais para medidas ópticas cobrindo todo o espectro eletromagnético desde o UV até o

IV. Mas a escolha de um equipamento de medida depende da resolução que se pretende, e da possibilidade de adaptação deste equipamento para o tipo de amostra em estudo.

Nos tópicos seguintes estão descritas as técnicas experimentais que foram utilizadas para a realização deste trabalho. Inicialmente serão abordadas as técnicas para a obtenção dos espectros de absorção e logo em seguida as técnicas para a obtenção dos espectros de luminescência e emissão ascendente de energia.

2. 2. 2. Absorção óptica

Quando um feixe de luz passa pelo interior de uma amostra, uma parte de seu fluxo luminoso é parcialmente absorvida pela mesma. Logo a atenuação da intensidade do fluxo transmitido pode ser calculada através da lei de Bouguer-Lambert.

$$I = I_O \exp[-A] \quad (2.1)$$

na qual, I e I_O são respectivamente, como pode ser observado na figura 2.1, a intensidade de luz que emerge da amostra e a intensidade de luz que incide na superfície da mesma e A é a absorbância dada por:

$$A = kd \quad (2.2)$$

onde k = coeficiente de absorção do material e d = espessura da amostra.

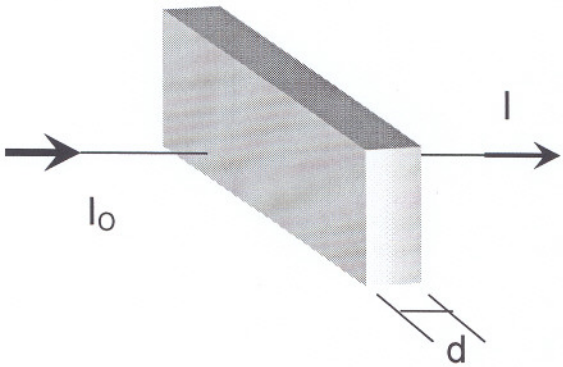


Figura 2.1. Esquema mostrando a absorção por transmissão em uma amostra de espessura d.

2. 2. 2. 1. Absorção óptica utilizando o espectrofotômetro Cary 17

As medidas de absorção óptica foram obtidas primeiramente com o auxílio do espectrofotômetro Cary 17, na temperatura ambiente. Este aparelho utiliza uma lâmpada halógena de tungstênio para a região de luz infravermelha e visível (entre 3000 e 350 nm). Já para a região de comprimentos de onda inferior a 350 nm o equipamento utiliza uma lâmpada com vapor de deutério. Um dos detectores do espectrofotômetro é uma fotomultiplicadora de Ga-As, a qual varre a região do visível (800 – 350 nm) até o ultravioleta próximo (200 nm). A região compreendida entre 3000 a 800 nm é detectada por um fotodetector de PbS. As trocas das lâmpadas e dos detectores são feitas automaticamente por um sistema eletrônico controlado por computador. O

intervalo de trocas tanto das lâmpadas quanto dos detectores, pode variar de ± 30 nm, devido às curvas de sensibilidade dos mesmos.

O espectrofotômetro utilizado apresenta uma resolução espacial, ou seja, o menor passo possível entre cada ponto coletado, igual a 0,05 ângstrons e este aparelho também fornece a escala y como log (I_O/I).

2. 2. 2. 2. Absorção óptica em função da temperatura

Os espectros de absorção óptica em função da temperatura, foram obtidos com a montagem experimental representada no esquema da figura 2.2. Do feixe de medida faz parte uma fonte de luz, W, a qual possuí uma lâmpada de W. A lente L_1 projeta a imagem do filamento da lâmpada sobre a superfície da amostra A. A lente L_2 recolhe a luz que passa através da amostra e transmite-a para o monocromador M. A amostra fica posicionada no interior de um criostato C, da Intermagnetics cuja temperatura pode ser variada entre 2 K (banho de He) e a temperatura ambiente. Depois de analisado, o sinal luminoso é convertido em sinal elétrico que é medido e armazenado no sistema eletrônico.

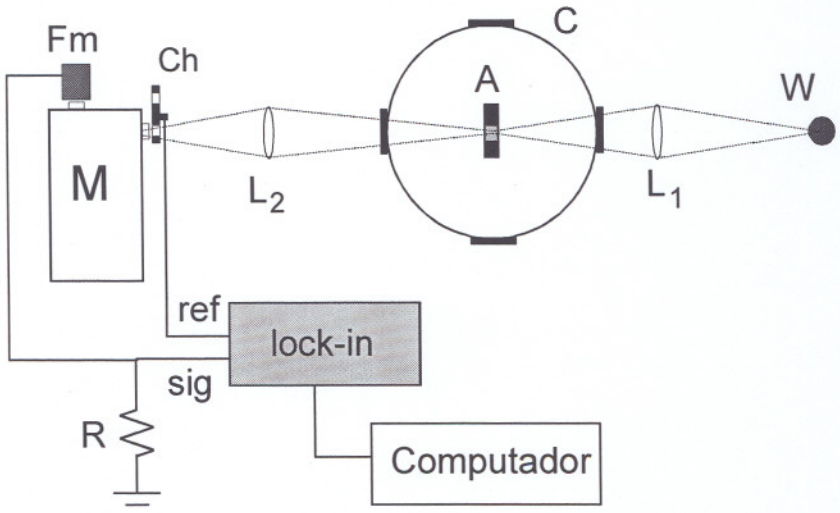


Figura 2.2. Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de absorção em função da temperatura. Faz parte do aparato: monocromador (M), Fotomultiplicadora (Fm), lentes convergentes (L1 e L2), fonte de luz (W), criostato (C), chopper (Ch), além de um esquema simplificado do sistema eletrônico.

Com o resultado final do sistema de medida apresentado, é obtido um sinal elétrico que é função do comprimento de onda e proporcional à intensidade de luz que incidiu no detector. Um espectro é obtido quando se realiza uma varredura em comprimento de onda com o monocromador, na região de interesse.

2. 2. 3. Luminescência

O processo de luminescência (fotoluminescência, neste caso) consiste na absorção de um fóton de determinada energia seguido pela emissão de outro fóton com energia menor do que a do fóton absorvido. Para visualizar o processo, na figura 2.3. é feita uma representação de um sistema composto

por três níveis de energia. No processo (1) o sistema absorve um fóton de energia $h\nu_1$ do feixe de excitação sendo promovido do estado fundamental, de energia E_0, para um estado excitado de energia E_2. Deste estado, o sistema decai, por processo não radiativo (2), para o estado de energia E_1. A seguir, no processo (3), o sistema decai do estado de energia E_1 para seu estado de menor energia, ou estado fundamental E_0, emitindo um fóton de energia $h\nu_2$ (onde $h\nu_2<h\nu_1$), completando o ciclo.

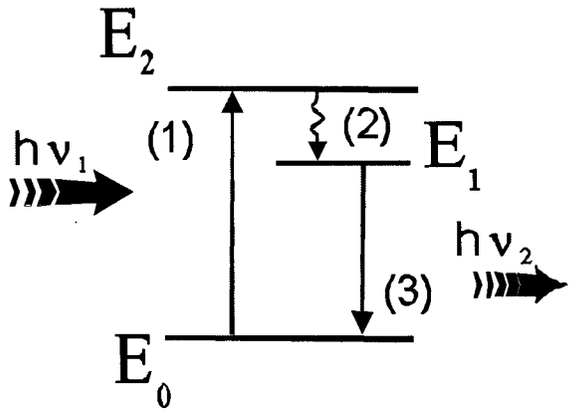


Figura 2.3. Esquema simplificado de um sistema composto por três níveis de energia, demonstrando o processo de luminescência.

O sistema utilizado no laboratório de Magneto-Ótica para as medidas de luminescência é apresentado esquematicamente na figura 2.4. Nele, o feixe do laser passa pelo filtro de prismas e incide no espelho plano E_1 utilizado para desviar o feixe na direção da fenda. Após a fenda o feixe passa por um filtro F_1 (filtro passa-baixo que transmite energias com comprimentos de onda menores do que 500 nm), atinge o espelho E_2, desviando-se em direção a lente convergente L_1. Esta lente faz a focalização do feixe na amostra A.

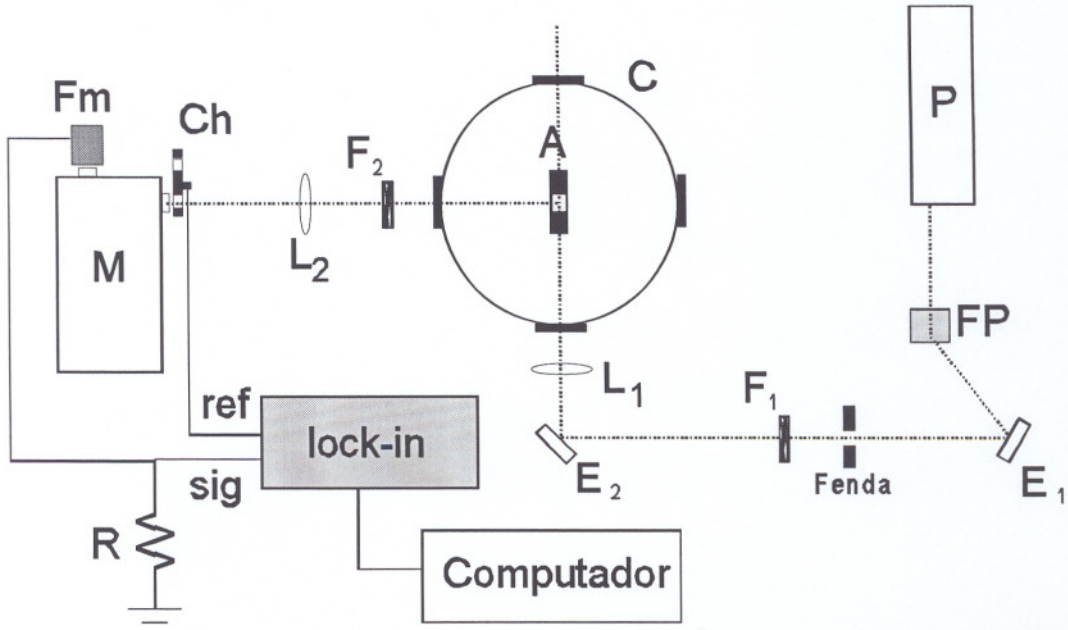


Figura 2.4. Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de luminescência. Na figura temos: Laser de Ar (P), monocromador (M), Fotomultiplicadora (Fm), espelhos planos (E_1 e E_2), filtros (F_1 e F_2), lentes convergentes (L_1 e L_2), filtro de prismas (FP), fenda, Chopper (Ch), além de um esquema simplificado do sistema eletrônico.

O ramo de análise é composto pela lente L_2 responsável pela coleta da luz de luminescência que será analisada no monocromador M. Este feixe luminoso antes de ser analisado passa também pelo chopper Ch e, por um filtro F_2 (passa-alto) que é selecionado de forma a barrar a luz de excitação que possa ter sido espalhada na direção do sistema de detecção. Finalmente a fotomultiplicadora Fm converte a luz num sinal elétrico o qual será medido e armazenado em um sistema eletrônico.

É importante que se realize uma varredura prévia da região de emissão a fim de identificar o ponto de máximo sinal a ser medido. Este ponto

servirá para o ajuste do sistema eletrônico do equipamento de medida. Feito isso o sistema se encontra em condições de medida.

2. 2. 4. Conversão ascendente de energia ("Upconversion")

O processo de conversão ascendente de energia ("upconversion") consiste na absorção de fótons de energia seguido pela emissão de um fóton com energia maior que a energia dos fótons absorvidos. Será tratado aqui somente o processo de conversão ascendente de energia através da absorção de dois fótons de mesma energia do feixe de excitação, pois este será o processo considerado na explanação dos resultados experimentais. Demais processos de "upconversion" podem ser encontrados em literatura específica. Para representar o processo aqui considerado, temos na figura 2.5, a representação idealizada de um sistema composto por três níveis de energia. No processo (1) o sistema absorve um fóton de energia $h\nu_1$ do feixe de excitação sendo promovido do estado fundamental de energia E_0, para um estado excitado de energia E_1. Deste estado, o sistema absorve mais um fóton do feixe de bombeio, processo (2), sendo agora promovido para o estado excitado de energia E_2. A seguir, no processo (3), o sistema decai do estado de energia E_2 para seu estado de menor energia, ou estado fundamental E_0, emitindo um

fóton de energia $h\nu_2$, onde $h\nu_2 > h\nu_1$, completando o ciclo do processo de "upconversion".

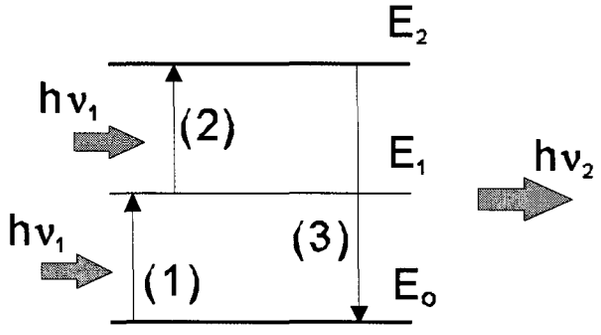


Figura 2.5. Esquema simplificado do processo de "upconversion" através da absorção de dois fótons do feixe de excitação.

O sistema utilizado no laboratório de Magneto-Ótica para as medidas de "upconversion é apresentado esquematicamente na figura 2.6. O Laser de argônio P_1, é utilizado para a excitação do laser de Ti-safira, P_2. O feixe de luz que sai deste segundo laser, incide no espelho plano E_1 utilizado para desviar o feixe na direção da fenda. Após a fenda o feixe atinge o espelho E_2 desviando-se para uma lente convergente L_1, esta lente tem por função focalizar o feixe sobre a superfície da amostra A.

A lente L_2 encontrada no ramo de análise, é responsável pela coleta da luz de luminescência que será analisada no monocromador. O feixe luminoso antes de ser analisado passa pelo filtro F_1 e pelo chopper Ch. Finalmente, a fotomultiplicadora Fm converte a luz em um sinal elétrico que será medido e armazenado no sistema eletrônico.

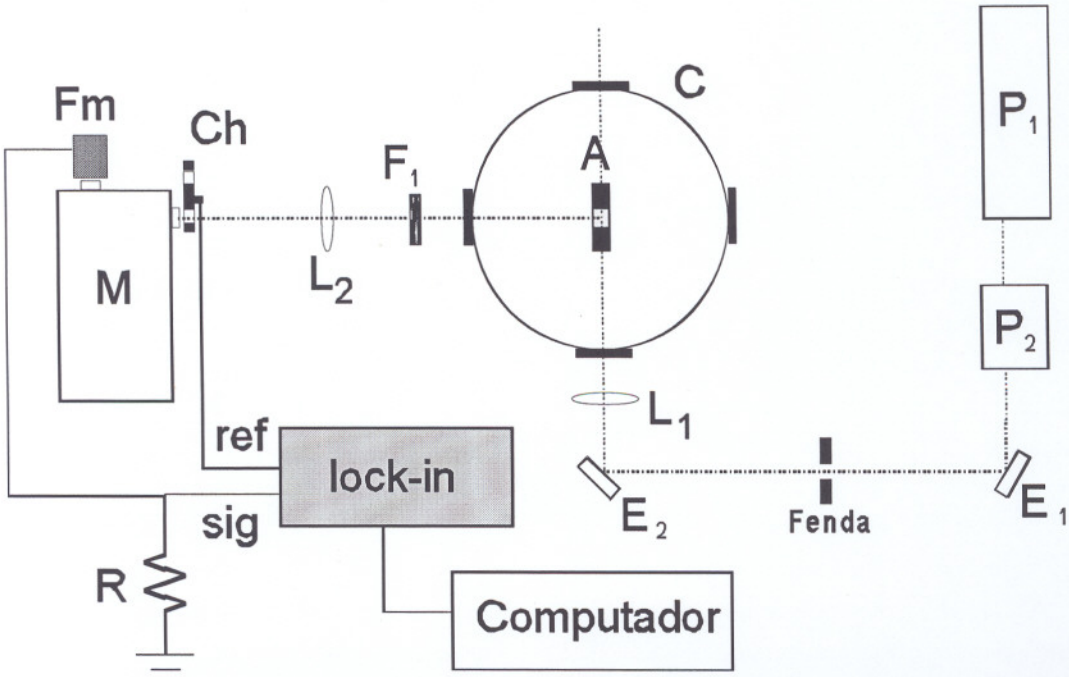


Figura 2.6. Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de luminescência. Na figura temos: monocromador (M), Fotomultiplicadora (Fm), espelhos planos (E_1 e E_2), filtro (F_1), lentes convergentes (L_1 e L_2), Laser de argônio (P_1), laser de Ti-safira (P_2), fenda, Chopper (C), além de um esquema simplificado do sistema eletrônico.

3. Resultados e discussões – Absorção

3.1. Absorção em temperatura ambiente

O espectro de absorção em temperatura ambiente para a amostra ZBLAN:Er^{3+} obtido com o espectrofotômetro CARY 17, pode ser visto na figura 3.1. Neste espectro são visualizadas as regiões onde o íon Er^{3+} é capaz de absorver. É apresentada também a identificação dos diversos multipletos excitados.

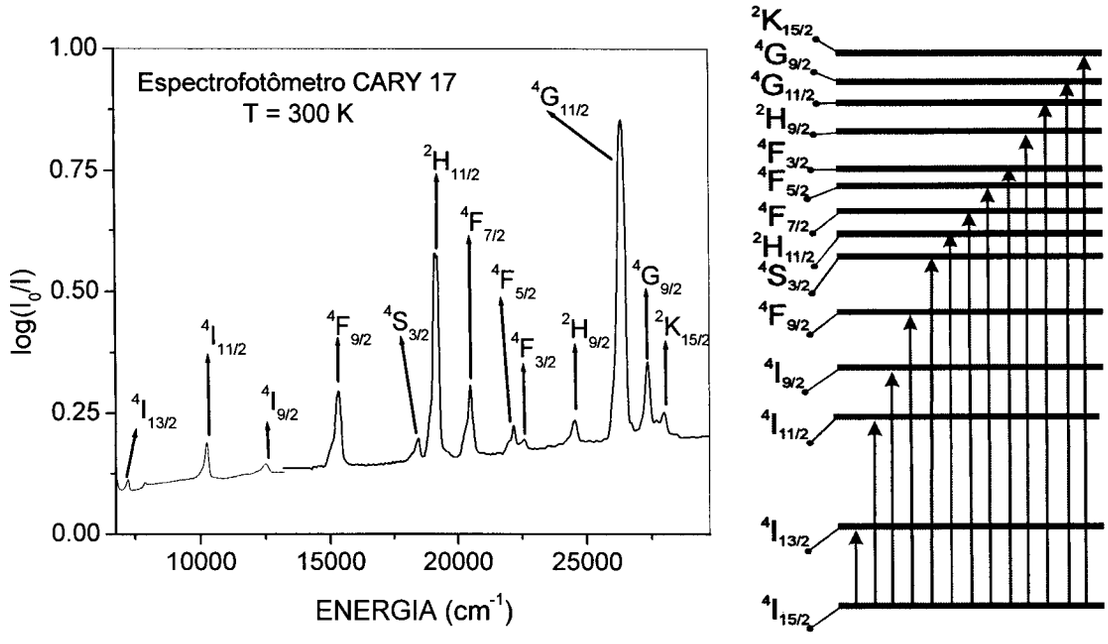


Figura 3.1. A esquerda é visto o espectro de absorção para o sistema ZBLAN:Er^{3+} em temperatura ambiente. No espectro é apresenta a identificação dos multipletos excitado para o íon Er^{3+} que se encontram entre 6750 cm^{-1} e 29750 cm^{-1}. A direita é mostrado o diagrama dos níveis de energia com as respectivas linhas de absorção.

É interessante observar aqui, que a energia da linha 488 nm (20491 cm^{-1}), do laser de Argônio usada na excitação da amostra para a obtenção dos espectros de luminescência, os quais serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte, coincide com a região da banda de energia correspondente ao multipleto $^4F_{7/2}$. Esta afirmação é melhor visualizada com o auxilio da figura 3.2.

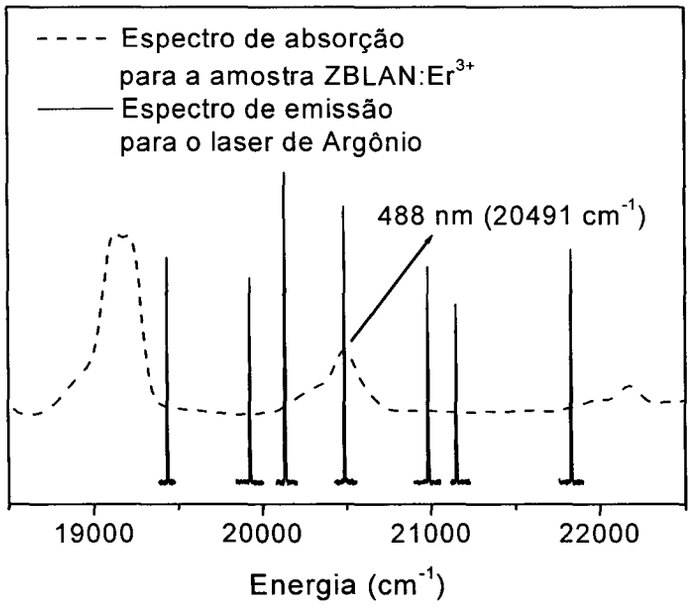


Figura 3.2. A linha 488 nm (marcada na figura) emitida pelo laser de argônio coincide com a região de energia do multipleto $^4F_{7/2}$ para o íon de Er^{3+} presente na matriz vítrea ZBLAN.

3.2. Absorção em função da temperatura

Considerando que os íons Er^{3+} encontram-se em vizinhanças semelhantes pode-se assumir um único sítio médio dentro da matriz vítrea ZBLAN. Para confirmar a suposição anterior deve-se mostrar que um exato posicionamento das linhas do espectro de absorção referente à transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ é possível quando este sistema encontra-se resfriado a 2 K.

No capítulo 1 foi mostrado que para o íon Er^{3+}, o abaixamento de simetria devido à interação de campo cristalino pode levantar a degenerescência dos multipletos dentro de no máximo *(2J+1)/2* dubletos de Kramer. Considerando que o campo cristalino da amostra provoque a máxima quebra dos níveis, teremos então oito e dois níveis Stark para os multipletos fundamental $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$, respectivamente.

Também é correto afirmar que as populações relativas dos níveis de energia Stark para estes multipletos, quando os mesmos se encontram em equilíbrio térmico, podem ser calculadas pelo fator de Boltzmann. Com a diminuição da temperatura é reduzida a energia térmica na rede do material, fazendo com que os níveis Stark com energias mais elevadas que o nível de menor energia do multipleto $^4I_{15/2}$ sejam depopulados. Portanto, em temperatura igual a 2 K, como mostra a figura 3.3, pode ser afirmado que transições de absorção são oriundas apenas do estado de menor energia do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$.

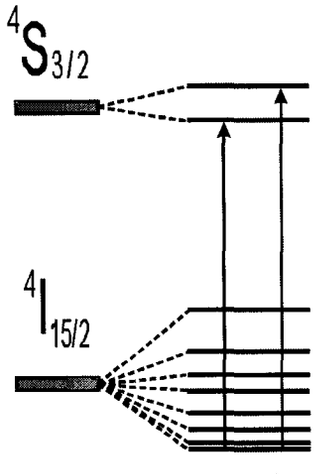


Figura 3.3. Esquema dos níveis de energia para os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+}. Em temperatura igual a 2 K tem-se que somente o nível de menor energia para o multipleto fundamental está populado. Logo são esperadas apenas duas linhas no espectro de absorção.

Desta maneira, é possível dar uma explicação para o espectro de absorção em 2 K apresentado na figura 3.4. Tomando como base as afirmações anteriores, pode-se afirmar que o pico de menor energia visível na figura 3.4. (18438cm^{-1}) corresponde a transição entre o nível Stark de menor energia do multipleto $^4I_{15/2}$ para o nível Stark de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ e o pico de maior energia (18531 cm^{-1}) é resultante da transição entre o nível Stark de menor energia do multipleto $^4I_{15/2}$ para o nível Stark de maior energia do multipleto $^4S_{3/2}$. Portanto, é correto corresponder as energias destes picos com a energia dos níveis Stark do multipleto $^4S_{3/2}$. Logo, também é correto afirmar que a abertura deste multipleto é 93 cm^{-1}. É interessante notar que a presença de apenas dois picos no espectro de absorção é um indício experimental a favor da afirmação feita no início deste tópico de que o íon Er^{3+} "vê" apenas um sítio médio dentro da matriz vítrea ZBLAN.

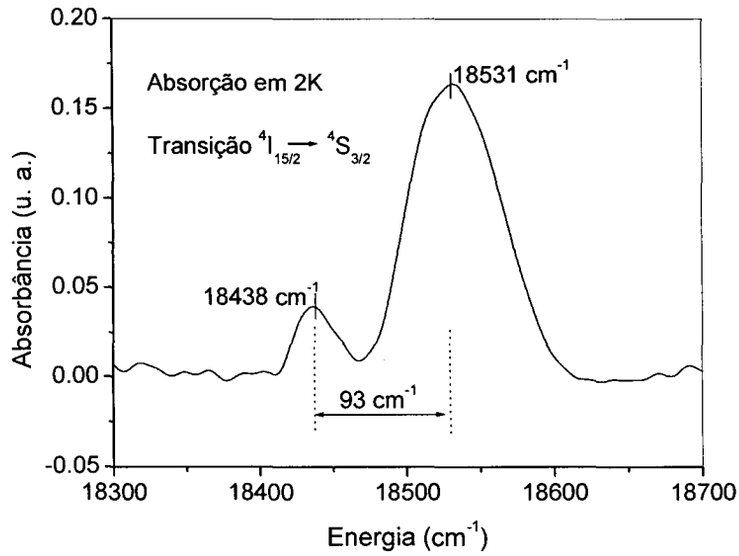


Figura 3.4. Espectro de absorção para a amostra ZBLAN:Er^{3+} obtido em temperatura de 2 K. A transição ocorre entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$.

A figura 3.5. apresenta o espectro de absorção em temperatura igual a 2 K sobreposto ao espectro de absorção em temperatura ambiente.

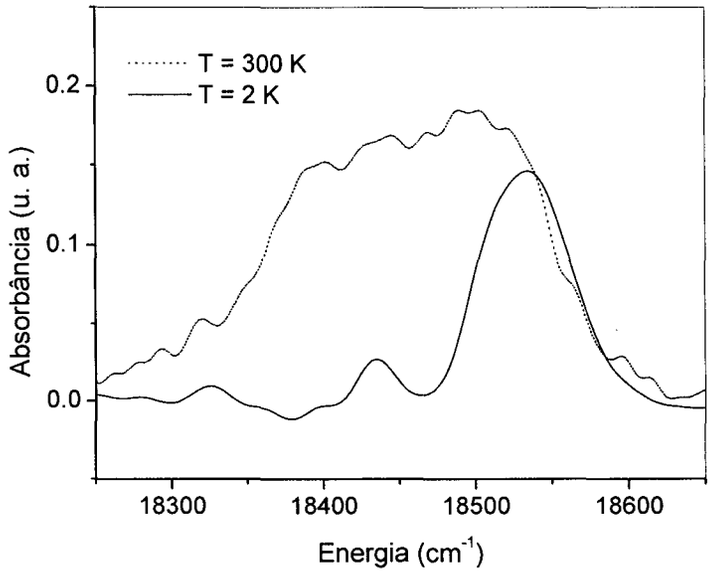


Figura 3.5. Absorção em temperatura igual a 2 K e ambiente entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o íon Er^{3+} em uma matriz de vidro ZBLAN.

O alargamento do espectro de absorção para a região de menor energia ocorrido com o aumento da temperatura visto na figura 3.5., é explicado pelo simples fato de que aumentando a temperatura aumenta-se a energia térmica na rede do material e com isto os níveis de maior energia para o multipleto $^4I_{15/2}$ vão sendo termicamente populados. Para cada novo nível de energia populado deste multipleto tem-se dois novos picos devido à absorção entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$.

4. Resultados e discussões – Luminescência

4. 1. Resultados experimentais obtidos em literatura.

Em 2001, Y. D. Huang et. al., em um trabalho intitulado Stark level analysis for Er^{3+} - doped ZBLAN glass[8], apresentaram resultados experimentais sobre a luminescência entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em uma matriz de vidro ZBLAN em temperatura igual a 13 K (figura 4.1.). Os autores relatam que o íon Er^{3+} da amostra foi excitado para o multipleto $^4F_{7/2}$ com o auxílio da linha 488 nm (20491 cm^{-1}) de um laser de argônio. Neste gráfico, os autores realizam a identificação das oito linhas que seriam esperadas na transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Y. D. Huang et. al. afirmam que o pico sem identificação desta mesma figura é resultante da transição que ocorre entre o nível mais elevado do multipleto $^4S_{3/2}$ para algum dos níveis do multipleto $^4I_{15/2}$.

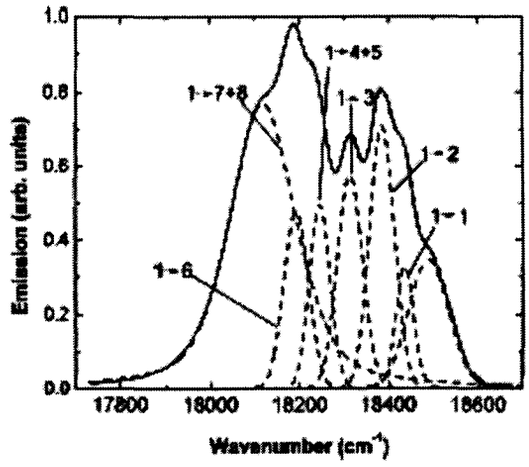


Figura 4.1. Espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em temperatura igual a 13 K [extraída da figura 1 do artigo de Y. D. Huang et. al./ Optical Materials 17 (2001) 501 – 511].

No mesmo trabalho, na tabela III, Huang et. al. apresentam a indexação de oito e duas linhas, respectivamente, para os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Tabela III. Posições para os níveis Stark dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ [obtidos da tabela 1 da referência Y. D. Huang et. al./ Optical Materials 17 (2001) 501 – 511]

Manifold	Experimental Level position[a]
	0
	47
	111
$^4I_{15/2}$	154
	194
	226
	308 (√)
	308 (√)
$^4S_{3/2}$	18,429
	18,525

4.2. Análise crítica dos resultados da bibliografia

O artigo publicado por Huang et. al. foi o único encontrado em toda a revisão bibliográfica realizada no decorrer deste trabalho que apresenta resultados de luminescência do íon Er^{3+} na matriz de ZBLAN, na transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, em temperaturas inferiores a 15K. Entretanto, no item anterior nos referimos às informações que foram apresentadas no referido artigo e que são de interesse. A amostra bem como a linha de excitação utilizada (linha 488nm – laser de argônio) para a excitação do íon Er^{3+} na matriz, é coincidente com as utilizadas para a realização deste trabalho de mestrado. Esta coincidência conduz a realização de uma análise mais criteriosa dos resultados apresentados pelos autores do referido artigo.

Inicialmente nota-se que existe uma discrepância entre o espectro e a tabela de dados apresentada. O espectro da figura 4.1 foi ajustado através de seis gaussianas enquanto que, na tabela são apresentadas oito posições, sendo ainda que, duas entre estas oito recebem o mesmo valor. Realizando uma análise mais profunda sobre a abertura do multipleto $^4I_{15/2}$ é facilmente constatado que a tabela apresenta uma abertura igual a 308 cm^{-1} para este multipleto, enquanto que o resultado experimental apresentado leva a uma abertura de 338 cm^{-1} para o mesmo multipleto.

O método para estimar o valor acima mencionado (338 cm^{-1}) faz uso de uma proporcionalidade. Pode-se criar uma relação de proporcionalidade

entre a distância de dois pontos quaisquer no eixo das abscissas com o valor do intervalo de energia determinado por estes mesmos dois pontos. Obtida a proporcionalidade pode-se relacioná-la com a distância em milímetros existente entre as posições centrais dos picos 1→7+8 e 1→1 marcados na figura 4.1.

Considerando o método descrito e aplicando a condição em que a posição de um dos picos sobrepostos na gaussiana 1→7+8 esteja deslocada para energias menores a discrepância é acentuada. Isto é, a diferença que antes era da ordem de 30 cm^{-1} fica ainda maior para a abertura do multipleto fundamental.

Realizando análise idêntica, mas agora para os picos 1→1 e o sem identificação (de maior energia) da figura 4.1., é visto que também há uma discrepância entre a abertura do multipleto $^4S_{3/2}$ do espectro (~50-60cm^{-1}) para o valor tabelado. A diferença neste caso é da ordem de 40 - 50 cm^{-1}.

4.3. Resultados de luminescência a 2 K (Transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)

Na literatura são encontrados vários trabalhos referentes ao sistema ZBLAN:Er^{3+}, mas nenhum apresentando resultados de emissão em temperatura igual a 2K. Neste trabalho, é apresentado o espectro de luminescência entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ em temperatura de 2 K para este sistema vítreo.

Também é proposto um novo posicionamento para os níveis de energia Stark do multipleto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} .

Como já foi visto anteriormente a interação eletrostática entre o íon Er^{3+} e sua vizinhança gera uma ação denominada interação de campo cristalino. Esta interação de campo cristalino provoca para o íon Er^{3+} um abaixamento na simetria dos multipletos dentro de *(2J+1)/2* dubletos de Kramer. Aqui a suposição de que a máxima quebra da simetria para os multipletos seja atingida continua valendo. Portanto é possível ocorrer o desdobramento máximo de oito níveis stark para o multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ e de dois níveis Stark para o multipleto $^4S_{3/2}$. Já foi visto também que as populações dos níveis Stark variam com a temperatura. Logo, como é mostrado na figura 4.2., em temperatura igual a 2 K, as transições de luminescência entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ originam-se somente do estado de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$.

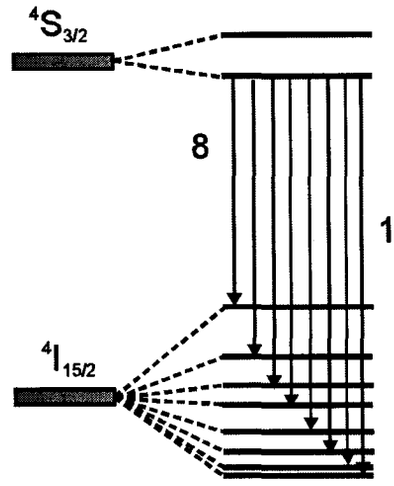


Figura 4.2. Esquema dos níveis de energia para os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+}. Em temperatura igual a 2 K, somente o nível de menor energia para o multipleto $^4S_{3/2}$ está populado. Logo são esperados apenas oito picos no espectro de luminescência.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Da figura 4.2, conclui-se que estando o íon Er^{3+} ocupando apenas um único sítio médio dentro da matriz vítrea, é esperado ver no máximo oito picos no espectro de luminescência. Isto é verificado experimentalmente na figura 4.3. Esta figura apresenta o espectro de luminescência entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ na temperatura de 2 K. Nela é possível fazer a distinção de oito picos, os quais com o auxílio da decomposição gaussiana estão centrados em: 18416 cm^{-1}, 18387 cm^{-1}, 18349 cm^{-1}, 18302 cm^{-1}, 18236 cm^{-1},18186 cm^{-1}, 18117 cm^{-1} e 17996 cm^{-1}.

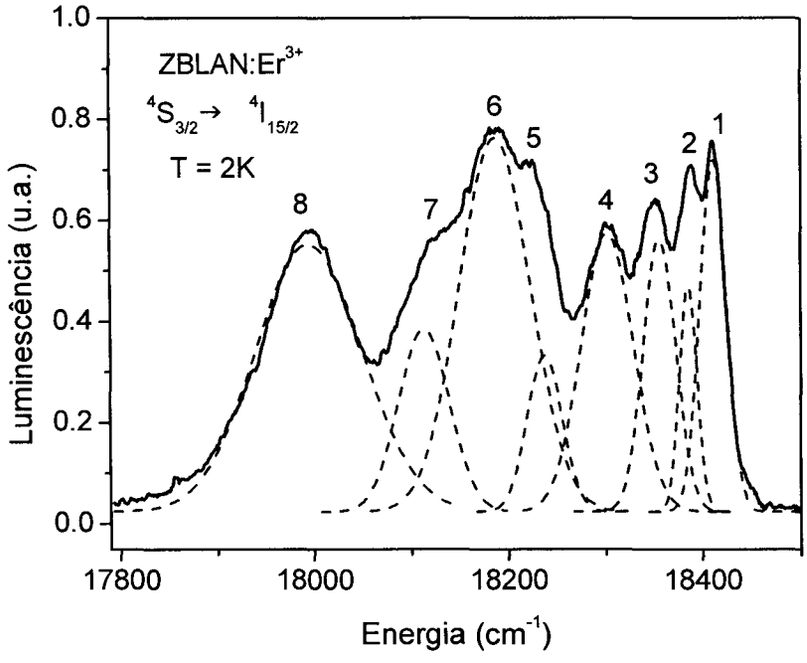


Figura 4.3. Espectro de luminescência a 2 K para o sistema ZBLAN:Er^{3+}. Na figura aparecem os oito picos encontrados com o auxílio da decomposição gaussiana.

O pico de menor energia (pico 8 da figura 4.3) corresponde a transição entre o nível de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para o nível de maior energia do multipleto $^4I_{15/2}$ e o pico de maior energia (pico 1) é resultante da transição entre o nível de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para o nível de

menor energia do multipleto $^4I_{15/2}$ e conseqüentemente, os seis restantes, são devido as transições que partem do nível de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para os demais níveis do multipleto $^4I_{15/2}$.

Tomando os resultados do valor da energia dos oito picos da figura 4.3. e a consideração de que em 2K somente o estado fundamental do multipleto $^4S_{3/2}$ está populado, é possível fazer a indexação de todos os níveis do multipleto fundamental para o íon Er^{3+} no sistema ZBLAN. A tabela IV apresenta a posição dos níveis Stark para o multipleto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz vítrea de ZBLAN.

Tabela IV. Níveis de energia para o multipleto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em uma matriz de ZBLAN na temperatura de 2 K.

Componentes Stark para o multipleto $^4I_{15/2}$	**Posição em energia (cm^{-1})**
1	0
2	28
3	67
4	113
5	180
6	229
7	298
8	419

Da tabela verifica-se que a abertura do multipleto $^4I_{15/2}$ é igual a 419 cm^{-1}. Da interpretação do espectro de luminescência a 2 K foi encontrado um novo posicionamento e, conseqüentemente, uma nova abertura para o multipleto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz de vidro ZBLAN. Também, é possível do resultado propor a ocupação de apenas um único sítio médio, pelo íon Er^{3+}

nesta matriz. Esta proposição é justificada pela presença dos oito picos no espectro de luminescência que estão relacionados com as oito transições do nível Stark de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para todos os níveis Stark do multipleto $^4I_{15/2}$.

4.4. Resultados de luminescência em função da temperatura (Transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)

Relembrando que os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ apresentam respectivamente dois e oito níveis Stark é correto afirmar que em 2K somente o nível de mais baixa energia do multipleto $^4S_{3/2}$ está populado, gerando oito linhas na transição entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ (rever figura 4.2.).

Entretanto, o espectro de luminescência do Er^{3+} no vidro ZBLAN varia quando a temperatura é aumentada (ver figura 4.4.). Para a comparação os resultados foram normalizados para o mesmo máximo de intensidade em 18190 cm^{-1}. Não se pode dizer exatamente a temperatura durante as medidas (2) e (3). Mas é correto afirmar que iniciando em 2K a temperatura aumentou espontaneamente durante um período de tempo antes de se obter o próximo espectro. Estima-se que T(3) é aproximadamente igual a 13 K devido à forma do espectro coincidir com o espectro obtido por Huang et. al. [8].

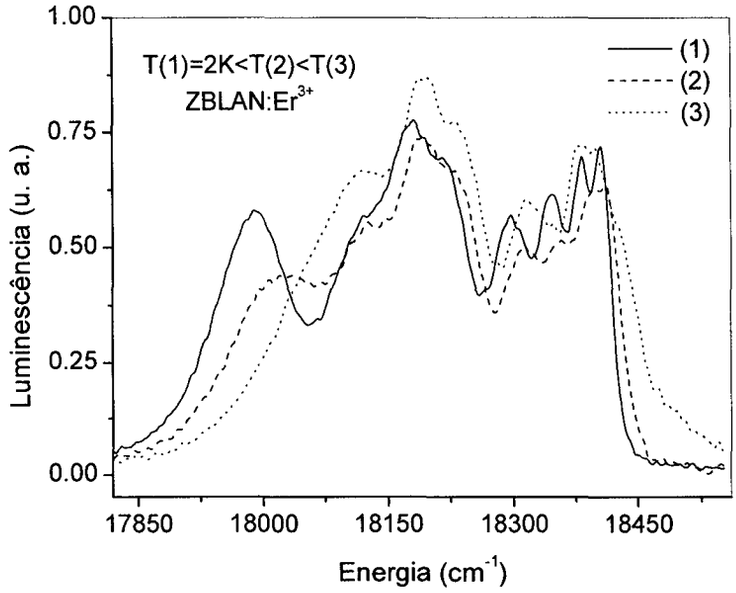


Figura 4.4. Espectro de luminescência para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} obtido para diferentes temperaturas. A menor temperatura é 2 K. Os outros dois espectros são para temperaturas intermediárias entre 2 e 15 K.

No espectro 4.4. é visto o desaparecimento do pico centrado em 17996 cm^{-1}. A este resultado está sendo proposto um forte acoplamento existente entre o Er^{3+} e a matriz vítrea. Quando a temperatura é 2 K a matriz vítrea tem pequena mobilidade e a energia térmica no vidro é baixa. Então a emissão por fóton rege o processo de retorno para o multipleto fundamental da transição de menor energia entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. Aumentando a energia térmica na matriz vítrea a ocorrência desta transição agora é mais provável ser por emissão de fônons e isto explica a redução do pico centrado em 17996 cm^{-1}.

Quando o espectro de luminescência a 2 K é comparado com o espectro de luminescência a temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) é visto que além do desaparecimento do pico comentado acima, ocorre, também, um alargamento do espectro para a região de maiores energias. Ver figura 4.5.

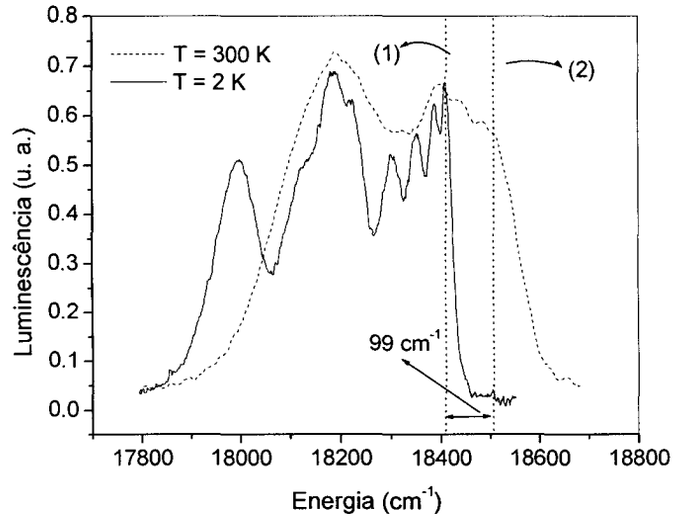


Figura 4.5. Luminescência entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. Para temperaturas altas é observado um alargamento do espectro para regiões de maior energia. A linha (1) encontra-se em 18416 cm^{-1} e a (2) em 18515 cm^{-1}.

Este alargamento deve-se ao fato de que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da energia térmica da rede da matriz vítrea e então o nível de maior energia do multipleto $^4S_{3/2}$ fica termicamente populado tornando possível a emissão entre este nível Stark para os oito níveis Stark do multipleto $^4I_{15/2}$. A linha (1) da figura 4.5. corresponde a luminescência entre o nível Stark fundamental do multipleto $^4S_{3/2}$, para o nível Stark fundamental do multipleto $^4I_{15/2}$, e a linha (2) desta mesma figura é relacionada a luminescência do nível Stark mais elevado do multipleto $^4S_{3/2}$ para o nível Stark fundamental

do multipleto $^4I_{15/2}$. Portanto, a diferença de energia entre estas duas linhas coincide aproximadamente com a abertura do multipleto $^4S_{3/2}$.

No tópico sobre a absorção foram encontradas as posições 18438 cm^{-1} e 18531 cm^{-1} para os níveis Stark do multipleto $^4S_{3/2}$ enquanto que aqui, as posições para este multipleto ficam em 18416 cm^{-1} e 18515 cm^{-1}. Está diferença é justificável uma vez que durante a emissão podem ocorrer pequenas perdas de energia na forma de calor para a rede do material.

4.5. Resultados de luminescência a 2 K (Transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)

No tópico 4.3., de posse do espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em temperatura igual a 2 K, foi obtido as posições dos níveis de energia Stark e também a abertura do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ para o íon Er^{3+} presente em uma matriz de vidro ZBLAN. Como as posições dos níveis Stark e a abertura do multipleto fundamental independem da transição que está sendo analisada, é mostrado aqui neste tópico que a abertura do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ obtido com o espectro de luminescência da transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em temperatura igual a 2 K, continua resultando nos 419 cm^{-1} obtidos no tópico 4.3.

A figura 4.6. mostra o espectro de luminescência para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em temperatura igual a 2 K. É importante notar que neste espectro o pico de maior energia origina-se da transição entre o nível Stark de menor energia do multipleto $^4F_{9/2}$ para o nível Stark de menor energia do multipleto $^4I_{15/2}$ e o pico de menor energia origina-se da transição entre o nível Stark de menor energia do multipleto $^4F_{9/2}$ para o nível Stark de maior energia do multipleto $^4I_{15/2}$.

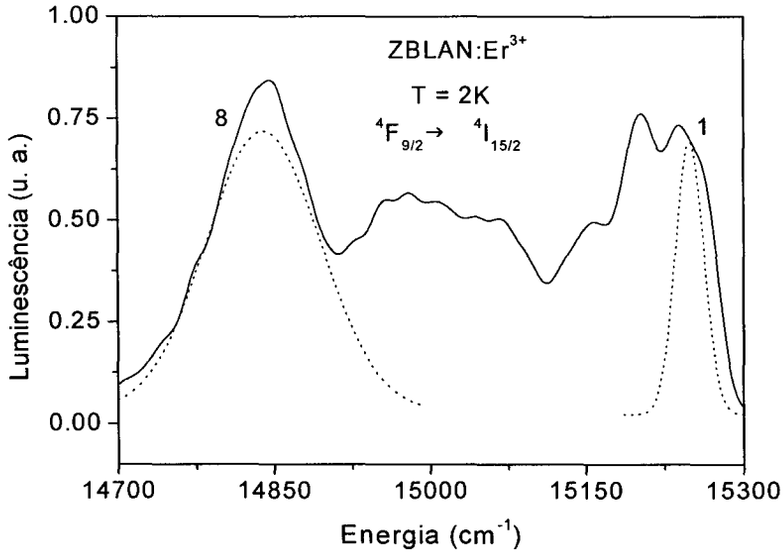


Figura 4.6. Espectro de luminescência a 2 K para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Esta figura mostra as duas linhas que limitam o espectro. A linha 1 está centrada em 15254 cm^{-1} e a linha 8 está centrada em 14835 cm^{-1}.

Observando os valores dos centros das linhas indicadas na figura 4.6., obtemos que a abertura do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ continua realmente sendo o esperado 419 cm^{-1}. Isto também é comprovado com o auxílio da figura 4.7. Nela está apresentada a superposição dos espectros de luminescência da figura 4.3 e figura 4.6. Vemos que apesar de existirem

diferenças entre a intensidade de cada linha de um espectro, com a sua correspondente no outro espectro, suas posições relativas são idênticas.

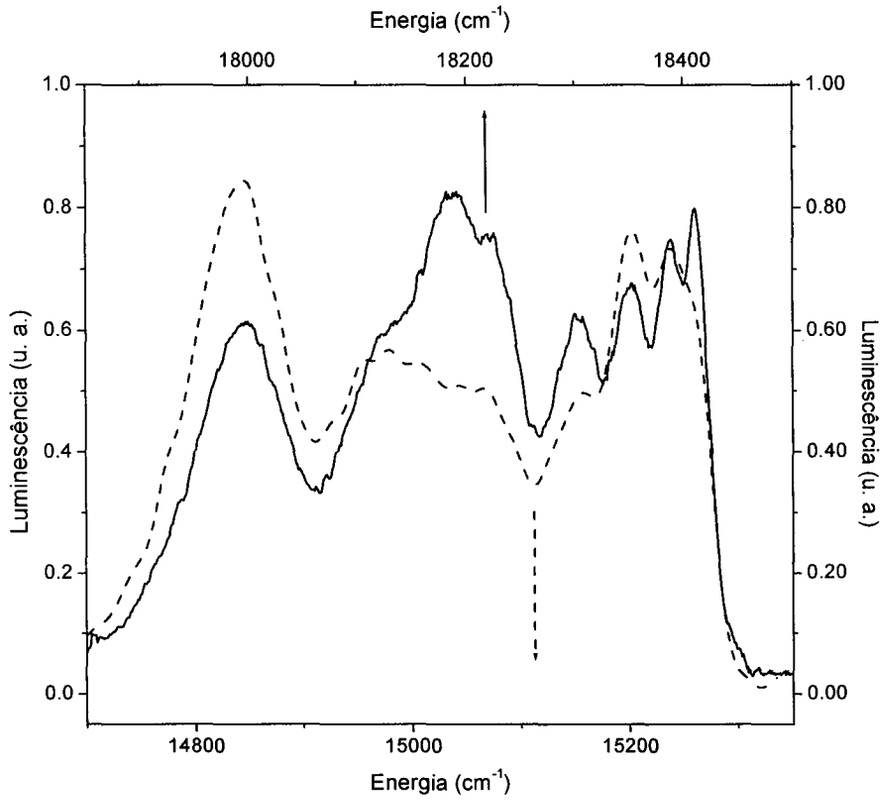


Figura 4.7. Superposição dos espectros de luminescência da figura 4.3 e figura 4.6. É observado que a abertura do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ permanece inalterada para transições ópticas diferentes.

5. Resultados e discussões – Conversão ascendente de energia ("Upconversion")

Desde os anos 1960 tem-se observado que alguns materiais quando são excitados por fótons de luz com um certo comprimento de onda, são capazes de emitirem fótons de luz com comprimento de onda menor do que os da luz do feixe de excitação, realizando assim o processo da conversão ascendente de energia ("upconversion"). Vários materiais dopados com íons de terras-raras apresentam facilmente este fenômeno de fluorescência pelo processo de upconversion. Particularmente para o íon de terra-rara Er^{3+}, tanto os materiais cristalinos a base de fluoreto como os vidros fluoretos, são exemplos de meios que promovem para este referido íon o processo de "upconversion". Dentro da classe dos vidros fluoretos, o vidro ZBLAN, com a sua baixa energia de fônons e também pelo seu fácil processamento, destaca-se como meio ativo para a produção de lasers de "upconversion".

Como já foi mencionada em capítulos anteriores, a interação de campo cristalino quebra a degenerescência para o íon Er^{3+} em até em (2J+1)/2 componentes Stark. Desta maneira os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ apresentam no máximo duas e oito componentes respectivamente. Logo para temperatura igual a 2K, como é visto no espectro de luminescência da figura 5.1., temos os oito picos resultantes das oito transições entre o nível fundamental do multipleto $^4S_{3/2}$ e os níveis do multipleto $^4I_{15/2}$.

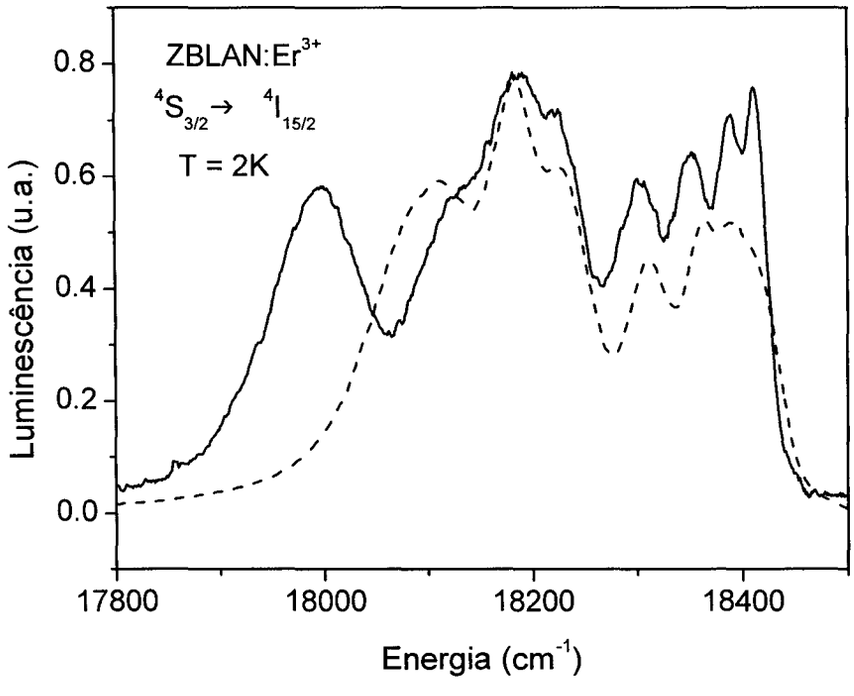


Figura 5.1. A linha cheia representa o espectro de luminescência para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er^{3+} em temperatura igual a 2K. A linha tracejada representa o espectro de "upconversion" para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er^{3+} em temperatura igual a 2K.

A figura 5.2 apresenta o espectro de upconversion obtido em igual temperatura. Para uma melhor interpretação do processo, é proposto um possível caminho de excitação para a conversão ascendente de energia, este

caminho está representado na figura 5.3 (página seguinte). Em A o íon Er^{3+} absorve um fóton do feixe de bombeio (12345 cm^{-1}) e é excitado do multipleto fundamental para o multipleto $^4I_{9/2}$. Em seguida, relaxa através de processo não radiativo, processo B, para o multipleto $^4I_{13/2}$, onde absorve mais um fóton do feixe de bombeio (12345 cm^{-1}) sofrendo excitação para o multipleto $^2H_{11/2}$, processo C. Estando agora no multipleto $^2H_{11/2}$, o íon sofre nova relaxação por processo não radiativo, processo D, indo para o multipleto $^4S_{3/2}$, de onde finalmente retorna para o multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ emitindo um fóton de luz (processo E).

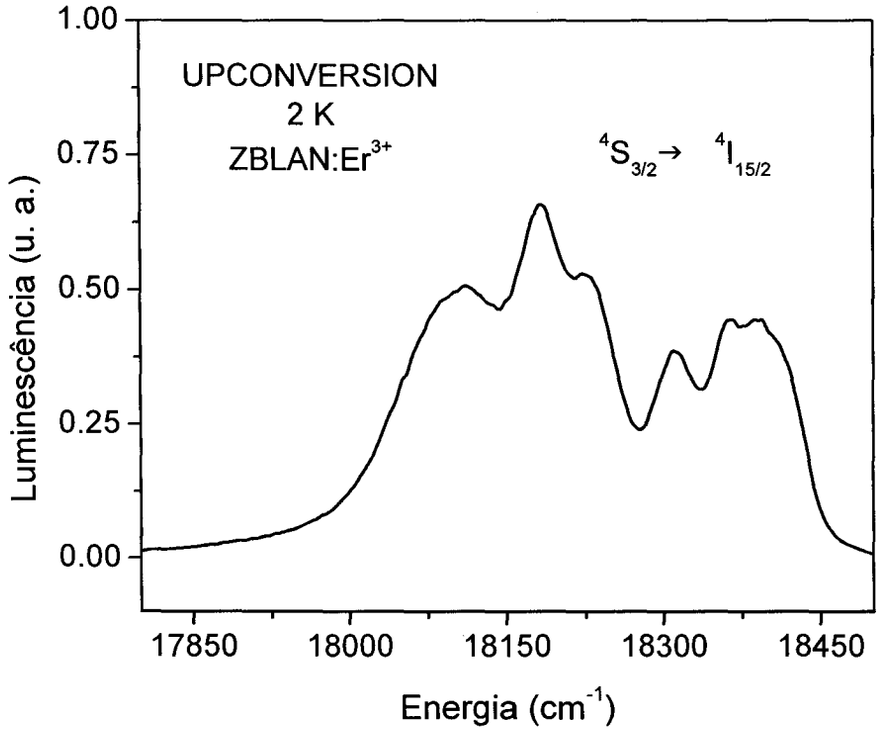


Figura 5.2. Espectro de upconversion obtido na temperatura igual a 2 K. Neste espectro notamos que não aparece o pico de menor energia observado no espectro de luminescência (pico 8 da figura 5.1).

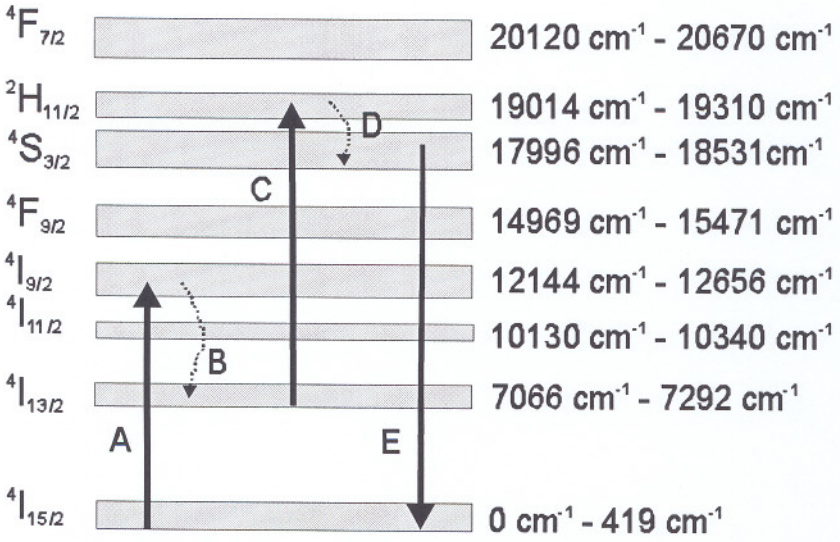


Figura 5.3. Esquema representativo do possível caminho de excitação para o processo de conversão ascendente de energia.

É interessante notar que a transição que gera tanto o espectro de upconversion apresentado na figura 5.2, como o de luminescência, apresentado na figura 5.1, é a $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Logo são esperadas as visualizações dos oito picos referentes às transições que ocorrem na luminescência, também no upconversion. Entretanto isto não ocorreu, ou seja, o pico correspondente à transição de menor energia (ver figura 5.1.) não aparece no espectro de upconversion. Este pico ausente refere-se à transição entre o nível fundamental do multipleto $^4S_{3/2}$ para o nível de maior energia do multipleto $^4I_{15/2}$.

Este resultado obtido conduz à interpretação que de alguma maneira a matriz vítrea está participando do processo de excitação para a luminescência da conversão ascendente de energia. É possível afirmar, com base nos resultados experimentais, que existe um forte acoplamento entre a matriz vítrea ZBLAN e o íon Er^{3+}.

6. Conclusões

O maior desafio deste trabalho foi dar uma definição para as posições dos níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz vítrea ZBLAN. Juntamente com a obtenção do objetivo proposto, também se verificou que o íon Er^{3+} ocupa apenas um único sítio médio dentro da matriz vítrea ZBLAN.

Esta conclusão de que o íon Er^{3+} ocupa apenas um único sítio médio dentro da matriz vítrea ZBLAN é justificada com o auxílio do espectro de absorção apresentado na figura 3.4. Nele é visto apenas as duas linhas esperadas na absorção em baixa temperatura para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. Esse fato da ocupação de um único sítio médio também foi confirmado com o espectro de luminescência apresentado na figura 4.3. Neste caso, tem-se a emissão do menor nível de energia do estado $^4S_{3/2}$ para todos os níveis de energia do multipleto $^4I_{15/2}$, sendo esperadas oito linhas de emissão, que são as discriminadas no espectro apresentado.

Realizou-se também o acompanhamento da luminescência do íon Er^{3+} na matriz vítrea ZBLAN em função da temperatura, cujos espectros foram

apresentados na figura 4.4. Neste procedimento foi constatado o desaparecimento da linha de menor energia.

Dos mesmos espectros pôde-se determinar ainda a abertura do multipleto $^4S_{3/2}$, resultado apresentado na figura 4.5 e que confirma a conclusão obtida através do espectro de absorção.

Do espectro de emissão por conversão ascendente de energia (Figura 5.2), foi possível verificar, em primeira instância, que o acoplamento entre o íon e a rede é de fundamental importância para o processo de conversão ascendente de energia.

Assim sendo, em resumo, são ressaltadas como principais conclusões deste trabalho os seguintes resultados:

- As posições dos níveis Stark do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ apresentadas na tabela IV.

Tabela IV. Posição dos níveis de energia do multipleto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz de ZBLAN.

Componente Stark para o multipleto $^4I_{15/2}$	Energia (cm^{-1})
1	0
2	28
3	67
4	113
5	180
6	229
7	298
8	419

Nota: Obtidos a partir da análise do espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ na temperatura de 2 K (figura 4.3)

- A confirmação da abertura de 419 cm^{-1} para a abertura do multipleto fundamental $^4I_{15/2}$. Essa confirmação é feita a partir da comparação dos espectros de luminescência obtidos nas transições $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (figura 4.7).

- As posições dos níveis Stark do multipleto $^4S_{3/2}$ (Tabela V);

Tabela V. Posição dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} na matriz de ZBLAN.

Componente Stark para o multipleto $^4S_{3/2}$	Energia (cm^{-1})
1	18438
2	18531

Nota: A partir do espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ na temperatura de 2 K (Figura 3.4).

- A confirmação da abertura de 93 cm^{-1} para o multipleto $^4S_{3/2}$. Confirmação efetuada através da análise dos espectros de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função da temperatura (Figura 4.5).

- A existência de um forte acoplamento entre o íon Er^{3+} e a rede da matriz vítrea ZBLAN.

Este resultado está embasado no comportamento da linha de menor energia de emissão da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em função do aumento da temperatura da amostra a partir de 2K (figura 4.4).

- A ocupação pelos íons Er^{3+} de vizinhanças bastante semelhantes dentro da matriz vítrea de ZBLAN.

Essa conclusão foi possível a partir da definição das posições dos oito níveis Stark do multipleto $^4I_{15/2}$ (tabela IV) e dos dois níveis do multipleto excitado $^4S_{3/2}$ (Tabela V).

- Indicação do possível caminho de excitação (a partir da excitação em 12345 cm^{-1}) no processo de conversão ascendente de energia para a emissão na transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (18.411 – 18.110 cm^{-1}) (figura 5.3);
- A confirmação da participação efetiva da rede da matriz vítrea de ZBLAN no processo de conversão ascendente de energia.

Obteve-se essa conclusão a partir da comparação dos espectros de luminescência e de conversão ascendente de energia apresentada nas figuras 5.1 e 5.2.

7. Bibliografia

[1] – E. Snitzer, Phys. Ver. Lett., 7, 444 (1961);

[2] – F. Gan em Laser Materials, World Scientific Publishing, 1995 (Singapore);

[3] – Rawson em Inorganic Glass – Forming Systems, editado por: J. P. Roberts e P. Popper, Acad. Press., 1967 (New York);

[4] – W. Smith. Princípios de Ciências e Engenharia dos Materiais, McGRAW. HILL, 1998 (Portugal);

[5] – C. G. Mothé, A. D. Azevedo. Análise Térmica dos Materiais, iEditora, 2002 (São Paulo);

[6] – M. J. Weber, C. F. Cline, W. L. Smith, D. Milian, D. Herman e R. W. Hellworth, Appl. Phys. Lett., 32, 403 (1978);

[7] – M. Poulain, J. Lucas e P. Brun, Mater. Res. Bull., 10, 243 (1975);

[8] – Y. D. Huang, M. Mortier, F. Auzel, Optical Materials., 17, 501 (2001);

[9] – J. S. Sanghera em Infrared Optical Fibers, editado por J. S. Sanghera e I. Aggarwal, CRC Press. 1998 (New York);

[10] – Jean, L. Adam. Journal of Fluoride Chemistry., 107, 265, (2001);

[11] – M. C. Gonçalves, R. M. Almeida. Materials Research Bulletin., (1996);

8. Anexos

Anexo I – Artigo aceito

Track Paper

Your paper's details and status are shown in the following table:

paper status

Article Title	Spectral of the zblan:Er3+ system at low temperature
Reference	JALCOM10530
Journal Title	Journal of Alloys and Compounds
Corresponding author	Dr. G.K. Cruz
First author	Dr. M.A. Viatroski
Received at Editorial Office	11 Aug 2003
Article Revised	7 Oct 2003
Article Accepted for Publication	7 Oct 2003
Received at Elsevier	17 Oct 2003
Copyright form sent	20 Oct 2003
Offprint form sent	20 Oct 2003
Free offprints supplied with this article	25
Proofs sent to author	22 Nov 2003
Proofs returned	25 Nov 2003
Copyright form returned	13 Nov 2003
Status comment	At this moment it is not yet possible to give you information about the publication date. This depends on the number of papers lined up for publication in the journal. Citation information will be shown when available.

© copyright Elsevier

ARTICLE IN PRESS

ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds xxx (2003) xxx–xxx

Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS

www.elsevier.com/locate/jallcom

Short communication

Spectral of the ZBLAN:Er^{3+} system at low temperature

M.A. Viatroski[b], G.K. Cruz[a,*]

[a] Departamento de Física, UEPG, Bloco L, Av. Carlos Cavalvanti, 4748, 84030-000 Ponta Grossa, PR, Brazil
[b] IFSC-USP—Caixa Postal 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

Received 11 August 2003; received in revised form 7 October 2003; accepted 7 October 2003

Abstract

When the Er^{3+} ions are in a matrix, the crystalline interaction splits the $^4S_{3/2}$ multiplet in to two Stark components. Absorption results obtained at high temperatures were published but no results obtained at very low temperature. In this work, we present for the first time an absorption spectrum obtained at 2 K. From this spectrum we are able to determined the positions 18 438 and 18 531 cm^{-1}, for the two components of the $^4S_{3/2}$ multiplet. The same results show that the splitting of this multiplet is 93 cm^{-1}. The result allowed us to conclude that the Er^{3+} ions occupy only one environment in the glass matrix.
© 2003 Published by Elsevier B.V.

PACS: 78; 78.20.Wc; 78.20-e

Keywords: E. Light absorption and reflection

For crystalline materials at high temperature, we have broadened bands in the absorption spectra for rare-earth ions. But when the temperature goes down the bands change and very thin lines can appears. Normally, this effect cannot be observed in glass materials. Therefore, in this work we proved experimentally that this effect is possible to the ZBLAN glass matrix (see below). This fact is observed for an absorption spectrum obtained at a temperature of 2 K.

A sample of the composition 50% ZrF_4 + 20% BaF_2 + 4% LaF_3 + 5% AlF_3 + 20% NaF + 1% ErF_3 (in mol.%) was prepared. A glass with a slight pink color was produced and a sample with 4 mm thickness was obtained for absorption measurements. The sample was excited by a W lamp (Fig. 1). The transmission spectrum was obtained when we sweep the wavelength region of interest with an ISA THR1000 monochromator. The analyzed light reaches the detector and it is measured by an electronic system, used for data acquisition. The information obtained in this way is not absolute and we obtain only the position of the line. The sample was kept at a temperature of 2 K in an intermagnetics immersion cryostat.

The crystalline interaction breaks the degeneracy of the Er^{3+} Kramer's ion and each multiplet of this ion splits into $(2J + 1)/2$ Stark components [1,2]. The $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ multiplets splits in two and eight components, respectively. It is well-known that the component population is a function of temperature and, at a temperature of 2 K it is realistic to assume that only the ground state of the $^4I_{15/2}$ is populated.

In Fig. 2, we show the absorption spectrum acquired at 2 K. In this figure, we fitted the spectrum using the decomposition of two Gaussians lines. We can say that the values at the center of the line are equal to the values of Stark energy component for the $^4S_{3/2}$ multiplet. In other words, the lowest energy line in the spectrum is an absorption originating from the ground state of the $^4I_{15/2}$ multiplet to the lowest state of the $^4S_{3/2}$ multiplet and the highest energy line in the same spectrum originates from the transition between the ground state of the $^4I_{15/2}$ multiplet to the highest energy state of the $^4S_{3/2}$ multiplet (see Fig. 3).

In Table 1, we have summarized the values for the Stark energy components of the $^4S_{3/2}$ multiplet obtained experimentally. From these values we find that the splitting the $^4S_{3/2}$ multiplet of the Er^{3+} ion in a ZBLAN glass matrix is equal to 93 cm^{-1}. This value agree well with the values in the Table 1 obtained by Huang et al. [3].

* Corresponding author.
E-mail address: gersonkc@uepg.br (G.K. Cruz).

0925-8388/$ – see front matter © 2003 Published by Elsevier B.V.
doi:10.1016/j.jallcom.2003.10.015

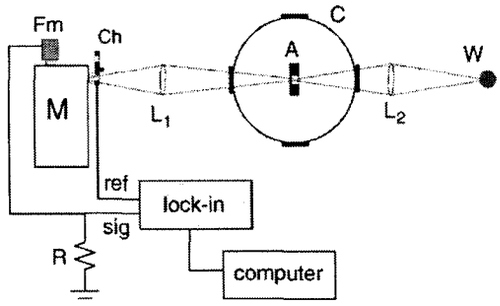


Fig. 1. Experimental setup used for the absorption measurement. W—W lamp; L_1 and L_2—lens; C—immersion cryostat; A—sample position; Ch—chopper; Fm—photomultiplier; M—monochromator; ref—reference; and sig—signal.

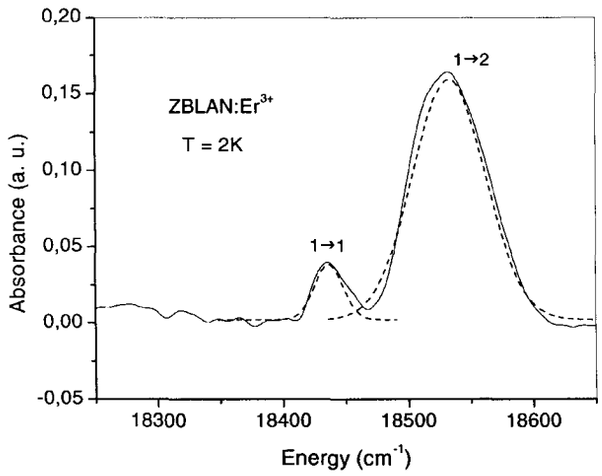


Fig. 2. Absorption spectrum on 2 K for the ZBLAN:Er^{3+} system. This figure shows the two peaks expected for transitions between the ground state multiplet and the excitated $^4S_{3/2}$ multiplet.

The absorption spectrum obtained at room temperature is shown together with the absorption spectrum obtained at 2 K in Fig. 4. We see that at high temperature, one broadened structure occurs for the energy region considered here.

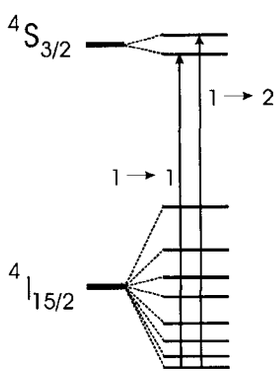


Fig. 3. Simple diagram showing the Stark components of the $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ multiplets. In the figure the observed absorption transitions are indicated.

Table 1
Energy stark components for the $^4S_{3/2}$ multiplet of the Er^{3+} ion in a ZBLAN glass matrix

Stark component index	Energy (cm^{-1})
1	18438
2	18531

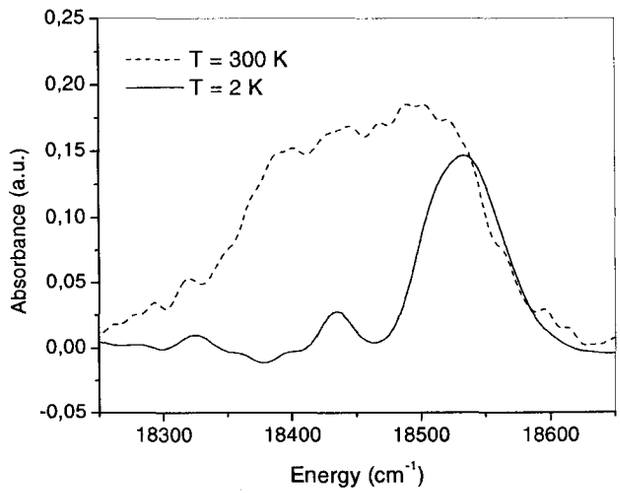


Fig. 4. Absorption spectrums at 2 K and room temperature between the $^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2}$ multiplet for the Er^{3+} ion in a ZBLAN glass matrix.

This fact is easily explained. When increasing the temperature, the excited energy states of the $^4I_{15/2}$ multiplet become thermally populated. Now transitions can occur from these newly populated states to the $^4S_{3/2}$ multiplet.

In conclusions, we emphasize that the two Stark components of the $^4S_{3/2}$ multiplet are equal to 18 438 and 18 531 cm^{-1}. We also showed that the splitting for this multiplet is 93 cm^{-1}. We also explained that the much large contributions in the lower energy region observed when increasing the temperature originate from thermal populations of the higher Stark components of the $^4I_{15/2}$ multiplet.

Acknowledgements

The authors acknowledge USP, Fundação Araucária, CAPES and TWAS for financial support. The authors thank M.C. Terrile, R.A. Carvalho and Y. Messaddeq for laboratory support.

References

[1] H. Lonoue, K. Soga, A. Makishima, J. Non-Cryst. Solids 298 (2002) 270–286.
[2] G.K. Cruz, R.A. Carvalho, H.C. Basso, J. Appl. Phys. 89 (4) (2001) 2194–2201.
[3] Y.D. Huang, M. Mortier, F. Auzel, Optic. Mater. 17 (2001) 501–511.

Anexo II – Artigos submetidos

Anexo II.1

UPCONVERSION VERSUS LUMINESCENCE EMISSION FOR THE Er^{3+} ÍON IN ZBLAN GLASS AT VERY LOW TEMPERATURE

M. A. Viatroski (2), A. Novatski (1), F. M. Köpp (3), R. J. Ribeiro (1), and G. K. Cruz (1)

(1) Departamento de Física, UEPG, Bloco L, Av. Carlos Cavalvanti, 4748, 84030-000, Ponta Grossa, PR, Brasil; (2) IFSC-USP – Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil; (3) COPEL – R. Joaquim Nabuco 184, 84025-900, Ponta Grossa, PR, Brasil

Abstract

At the present days the use of optics amplifiers receives technologic interest. The upconversion phenomenon is connected with this interest. This process permits the amplification or conversion of low energy light to another more energetic one. Therefore, this phenomenon possibility one manner to obtains green or blue lights region lasers. The ZBLAN:Er^{3+} system is one type of these materials that shows the upconversion process. In this work we prove by the first time that upconversion process showed by ZBLAN:Er^{3+} system is linked with the interaction between the Er^{3+} ion and the ZBLAN glass matrix. This conclusion is obtained by comparison of luminescence and upconversion spectrums on 2 K temperature that we present in this work.

PACS – 78; 78.20.Wc; 78.20.-e

Recently it has observed that some materials when pumped by a light of some length of wave are able to emit a light with a length smaller than that light of the pumping. This process is the upconversion process. A lot of materials doped with ions of rare-earth show this fluorescence phenomenon by the process of upconversion [ ]. Particularly for the Er^{3+} ion of rare-earth the fluorides crystals or glasses fluorides are examples of matrix that promote this upconversion process. Inside of fluorides glasses class, the ZBLAN glass, with his low energy of phonons and either with his easy processing, detach as an active way for the lasers production. At this work we show a possible way of excitement on upconversion process to the emission on transition $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ on ZBLAN:Er^{3+} system. Also the effective participation of the glass matrix on the process of upconversion.

Glass with molar composition of 50% ZrF_4 + 20% BaF_2 + 4% LaF_3 + 5% AlF_3 + 20% NaF + 1%ErF_3 was prepared. Glass slightly pink was obtained and samples with 4 mm thick were obtained to make the measurements of upconversion in low temperature. The sample was pumped with 810 nm (12345 cm^{-1}) from titanium-safire laser model 810 from Lexel instruments. The emission of upconvertion was analyzed by the monochromator linked to an electronic system. The sample was kept in a temperature lower than 2.2K inside a immersion He cryostat from Intermagnetics.

To ion Er^{3+}, the multiplets open, due to interaction of the crystalline field, in (2J+1)/2 Stark components. This way the $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ multiplets open in two and eight components, respectively. So to the temperature as 2K, as it is seen on luminescence spectrum of figure 1, we can count eight lines that happen by transitions between the ground level of $^4S_{3/2}$ multiplet to the eight levels of $^4I_{15/2}$ multiplet. The experimental setup used to obtain to luminescence spectrum showed is the same descript above by the upconversion spectrum. The difference is excitation pump. The luminescence we

excited the sample with the 488 nm line of the argon laser model 790 of the Lexel instruments.

Figure 2 shows the spectrum of upconversion obtained on 2 K. Hence, to a better interpretation of the upconversion process we presents a possible way of excitation for the upconversion. The way is represented on figure 3. In A the Er^{3+} ion absorbs a photon from pumping and it is excited to the $^4I_{9/2}$ multiplet, right away it relaxes through the non radiative process, process B, to the $^4I_{13/2}$ multiplet where it absorbs one more photon from the beam of pump suffering excitement to the $^2H_{11/2}$ multiplet, process C. Being now on $^2H_{11/2}$ multiplet, the ion suffers new relaxation by non radiative process, process D, going to the $^4S_{3/2}$ multiplet. Finally it returns to the ground $^4I_{15/2}$ multiplet, emitting a photon of light in the green region of the electromagnetic spectrum (process E).

It is interesting to notice that the luminescence spectrum (figure 1) and the upconversion spectrum (figure 2) both happen between the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions. As result, we should see the eight lines of transition that happen on luminescence. However, this correspondence of lines didn't happen for to upcponversin process. The difference is the lowest energy line that doesn't appear on upconversion spectrum. This absent line refers to the transition between the lowest energy level from the $^4S_{3/2}$ multiplet to the highest energy level of the $^4I_{15/2}$ ground multiplet.

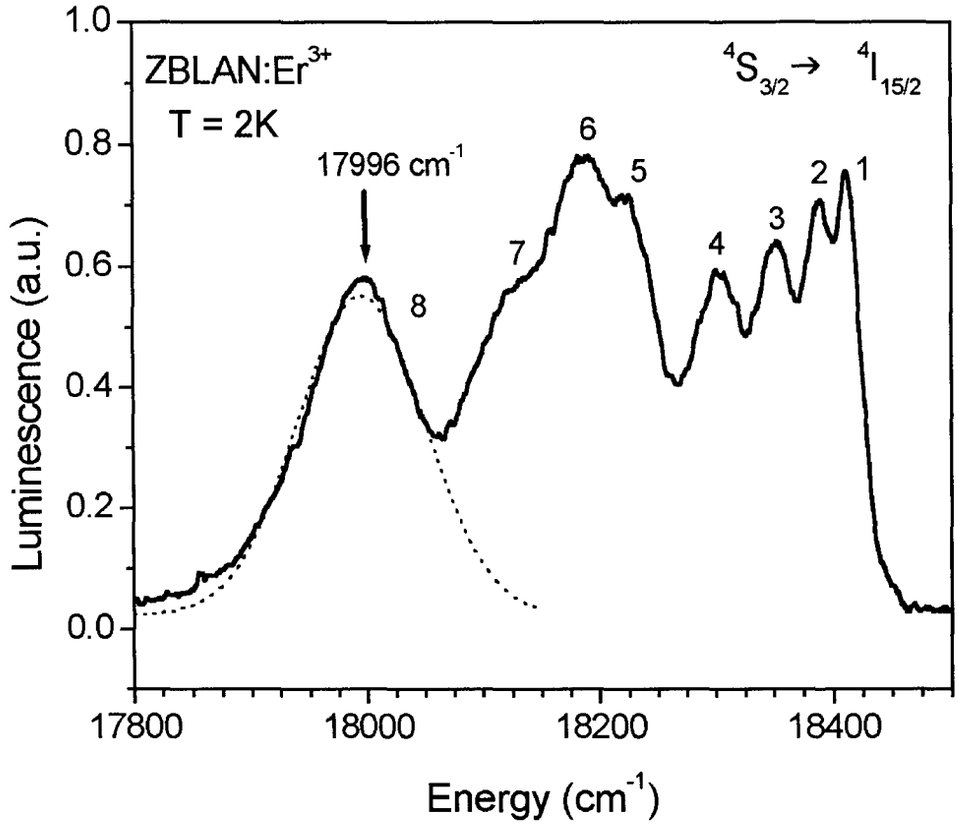
From the results obtained, we are swayed to conclusion that the glass matrix is strongly coupled on the upconversion process.

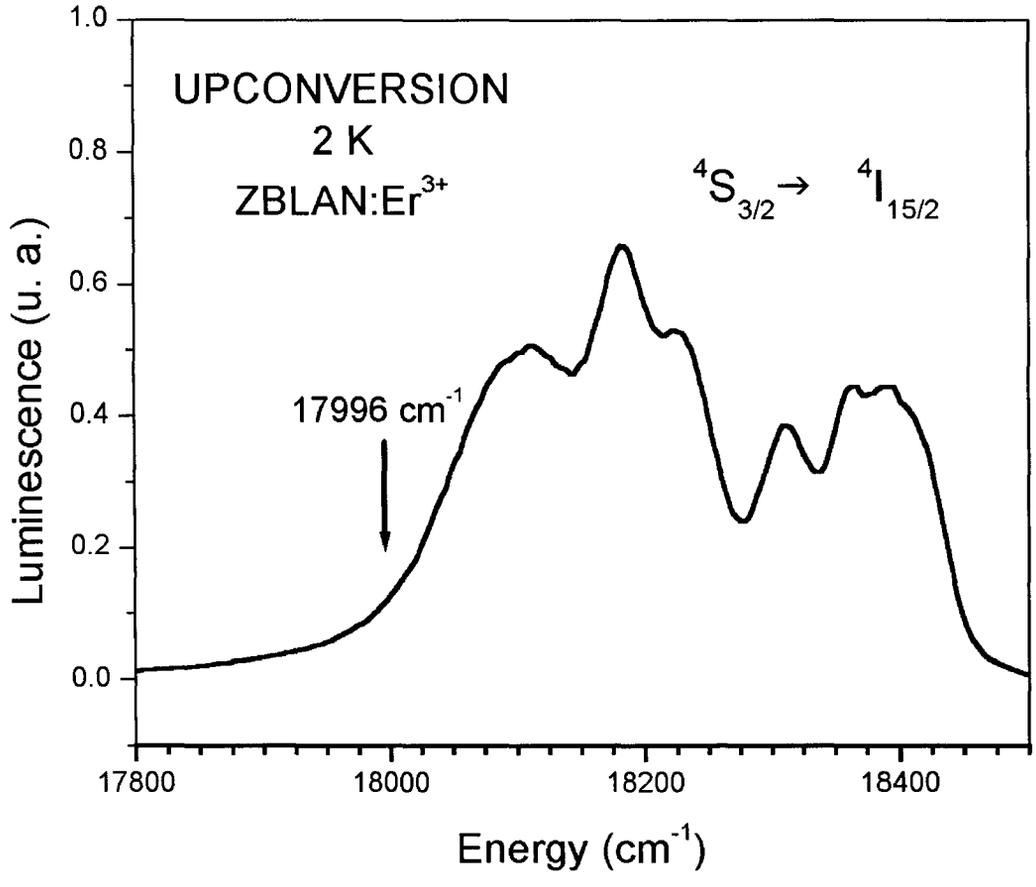
The authors acknowledge USP, Fundação Araucária and TWAS for financial support. The author thanks M.C. Terrile, R.A.Carvalho and Y.Messaddeq for laboratory support.

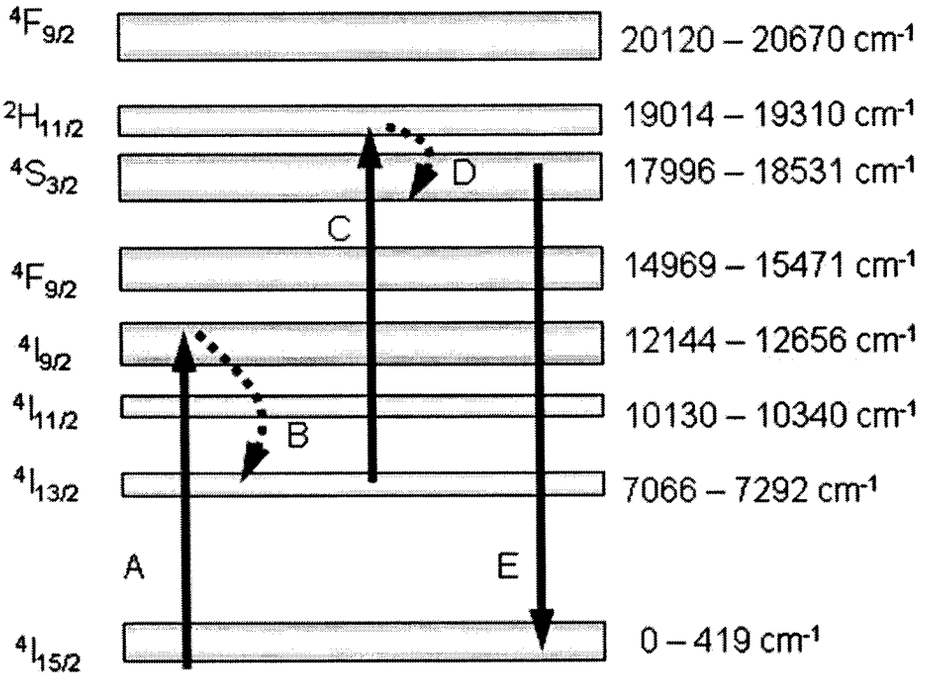
Figure 1. Luminescence spectrum for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition in ZBLAN:Er^{3+} system on temperature 2 K. In this spectrum we account eight lines for transition between the $^4S_{3/2}$ and fundamental multiplet. In special we make attention for the line at 17 996 cm^{-1}.

Figure 2. Upconversion spectrum obtained on 2 K. In this spectrum we don't see the minor energy peak (at 17 996 cm^{-1}) that is observed at the luminescence spectrum (see figure 1).

Figure 3. We show one simple schema representative for the excitation possible way for the upconversion process. The energy opening for each excitate level obtained from the absorption spectrum on room temperature. For the ground multiplet the opening was obtained from the luminescence spectrum.


ZBLAN:Er3+
T = 2K
4S3/2 → 4I15/2
17996 cm-1
1
2
3
4
5
6
7
8
Luminescence (a.u.)
Energy (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
17800
18000
18200
18400


UPCONVERSION
2 K
ZBLAN:Er3+
4S3/2 → 4I15/2
17996 cm-1
Luminescence (u. a.)
Energy (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
17800
18000
18200
18400


$^4F_{9/2}$
20120 – 20670 cm^{-1}
$^2H_{11/2}$
19014 – 19310 cm^{-1}
$^4S_{3/2}$
17996 – 18531 cm^{-1}
D
C
$^4F_{9/2}$
14969 – 15471 cm^{-1}
$^4I_{9/2}$
12144 – 12656 cm^{-1}
$^4I_{11/2}$
10130 – 10340 cm^{-1}
B
$^4I_{13/2}$
7066 – 7292 cm^{-1}
A
E
$^4I_{15/2}$
0 – 419 cm^{-1}

Anexo II.2

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Strong coupling between the Er^{3+} ion and the ZBLAN glass matrix

M. A. Viatroski [(2)], F. M. Köpp [(3)], R. J. Ribeiro [(1)], A. Novatski [(1)] and G. K. Cruz [(1)]

[(1)] Departamento de Física, UEPG, Bloco L, Av. Carlos Cavalvanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil; [(2)] IFSC-USP – Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil; [(3)] COPEL – R. Joaquim Nabuco 184, 84025-900, Ponta Grossa, PR, Brasil.

Corresponding author

Gerson Kniphoff da Cruz

Departamento de Física, UEPG, Bloco L, Av. Carlos Cavalvanti, 4748, 84030-000, Ponta Grossa, PR, Brasil;

Phone: (42) 220-3043 Fax: (42) 220-3042

e-mail: gersonkc@uepg.br

Abstract

Emission spectra from the $^4S_{3/2}$ to the $^4I_{15/2}$ multiplet of the Er^{3+} ion in ZBLAN glass are recorded at very low temperature (2K). Growing the temperature from to 2K we had observed a disappearance of one line emission in the spectrum. These we had attributed to a very strong coupling between the Er^{3+} ion and the glass matrix. The experimental observation indicate that when the system ZBLAN:Er^{3+} is at very low temperature T < ~ 8K the photon emission is dominant. But growing the temperature the phonon emission became more efficient for the smallest energy transition between the $^4S_{3/2}$ and the $^4I_{15/2}$ multiplet.

PACS: 78; 78.20.Wc; 78.20.-e

Keywords: glass, erbium, ZBLAN, and emission.

Main text

In the past few years, emission at wavelengths shorter than those used for pumping has been observed in a number of different host materials, at different temperatures, when the host is doped with trivalent rare earth ions Er^{3+}, Nd^{3+}, Tm^{3+} and Pr^{3+}. One kind of this host material is the fluoride glass. This type of host receives great attention because some compositions can be fibered. In special fluorozirconate glasses (ZBLAN) have been most widely studied due his stability, high transparency from UV to IR regions and, high concentration of rare-earth ion that we can incorporate into the matrix.

Glass with composition 50% ZrF_4 + 20% BaF_2 + 4% LaF_3 + 5% AlF_3 + 20% NaF + 1%ErF_3 in molar ratio were prepared. Glass with slight pink color was produced and sample with 0.4 mm in thickness was obtained for measurement. Emission spectrum was measured by conventional setup at very low temperatures. Luminescence spectra were obtained employing a Lexel CW Ar-ion laser pumping with 20491cm^{-1} (line 488nm). This choice was made because no change in the luminescence emission was observed in the ZrF_4 system glass [1]. The excitation beam was filtered in a spatial prism filter and by a short-pass color filter at 500nm. The luminescence emission was analyzed in an ISA THR1000 monochromator and recorded by conventional lock-in setup. The luminescence emission was filtered by a long-pass color filter at 530nm. The sample was mounted in an Intermagnetics immersion cryostat for temperature below 2.2K.

For the Er^{3+} ion the J manifold splits into (2J+1)/2 Stark components. This means that we will have two components for the $^4S_{3/2}$ multiplet and eight for the $^4I_{15/2}$. At 2K only the smallest level of the $^4S_{3/2}$ multiplet became populated and we expect eight emission lines in transitions between $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ multiplets (figure 1). This is the case in the luminescence spectrum presented in the figure 2 obtained at 2K. In this figure we made the decomposition using eight Gaussian lines to fit the spectrum. From this result we suggest the possibility that the Er^{3+} ion occupy only one type of environment in the ZBLAN glass matrix.

The spectra profile of Er^{3+} fluorescence in the ZBLAN glass changes when we increase the temperature from 2K (See figure 2). For comparison the results were normalized to the same maximum intensity at 18190cm^{-1}. We can't say exactly the temperature during the measurements (2) and (3). We can say only that the measured grow from 2K. This affirmation was because we had obtained the 2 K spectrum. Then we had waited a period of time to increase spontaneously the temperature before we recorded the next spectrum.

We believe that T(3) is about 13 K because the spectrum profile coincides with the spectra obtained by Huang et. Al. [2].

In these spectra we see the disappearance of the line centered at (1 → 8) 17994cm^{-1}. This result we attribute to the strong coupling existent between the Er^{3+} ion and the glass matrix. When the temperature is 2K the glass matrix have small mobility and the thermal energy in the glass is low. Then, the photon emission became the process to return to the ground state for the lowest energy photon transitions between the $^4S_{3/2}$ and the $^4I_{15/2}$ multiplet. If we increase the thermal energy in the glass matrix the phonon process became more probable than the photon emission and the energy became lost by this process.

In this work we have showed a very low temperature spectrum (2K) for the ZBLAN:Er^{3+} system. From this spectrum we had suggested the possibility that the ion occupy only one type of symmetry center in the ZBLAN system. We have showed the temperature dependence profile of luminescence spectrum for the $^4S_{3/2}$ → $^4I_{15/2}$ transitions at very low temperature. From this accompaniment we had

suggested the strong coupling between the Er ion and the glass matrix justified by the disappearance of the line centered at 17994cm^{-1}.

The authors acknowledge USP, FAPESP, Fundação Araucária and TWAS for financial support. The author G.K.Cruz thanks M.C. Terrile, R.A.Carvalho and, Y. Messadeq for laboratory support.

References

1. Masanori Shojiya, Masahide Takahashi, Ryoji Kanno, Yoji Kawamoto and Kohei Kadono, Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No. 17, October 1995, 2453- 2455.

2. Y.D.Huang, M.Mortier, and F. Auzel, Optical Materials, 17, (2001), 501-511.

Captions

Figure 1 – (a) Simple level schema to show the Stark components involved in the study. At 2K only the smallest level of the $^4S_{3/2}$ multiplet is populated and we obtain 8 lines transitions between this level and the $^4I_{15/2}$ multiplet in emission spectrum.

Figure 2 – Spectrum for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions at 2K. The spectrum was fitted using eight Gaussinan lines.

Figure 3 – Luminescence spectra for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions of the Er^{3+} ion obtained for different temperatures. The smallest temperature is 2K. The other two spectra are intermediate temperatures between 2 and 15K.

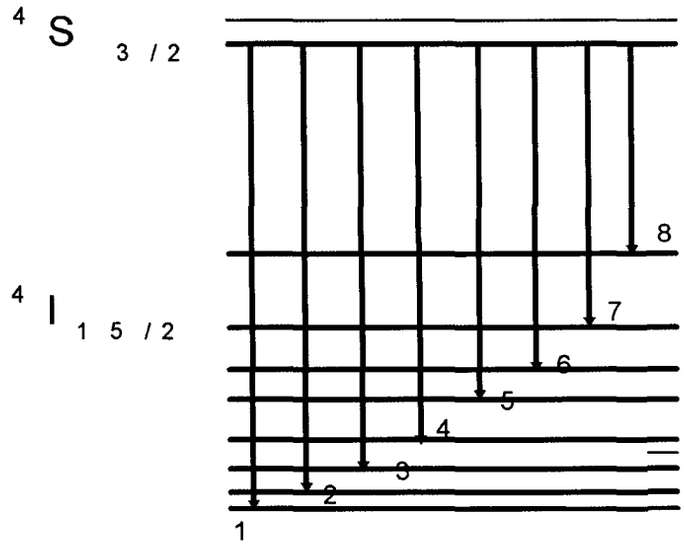


Figure 1

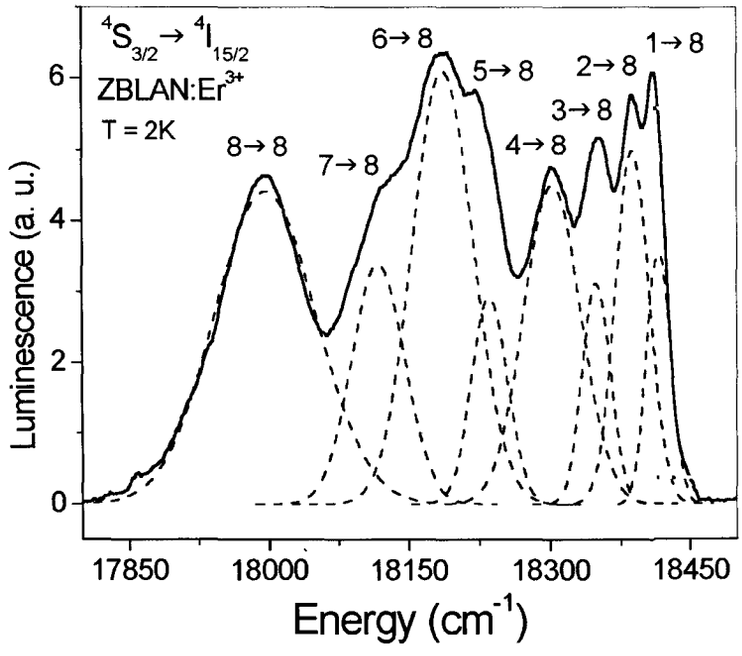

$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
ZBLAN:Er^{3+}
T = 2K
8→8
7→8
6→8
5→8
4→8
3→8
2→8
1→8
Luminescence (a. u.)
0
2
4
6
17850
18000
18150
18300
18450
Energy (cm^{-1})

Figure 2

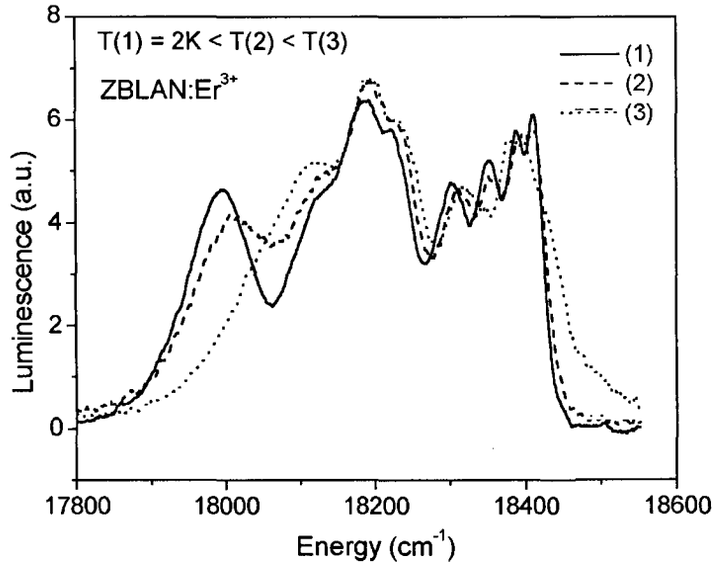

T(1) = 2K < T(2) < T(3)
ZBLAN:Er3+
(1)
(2)
(3)
Luminescence (a.u.)
Energy (cm-1)
8
6
4
2
0
17800
18000
18200
18400
18600

Figure 3

Anexo II.3

GROUND STATE FOR THE Er^{3+} ION IN ZBLAN GLASS MATRIX

M.A.VIATROSKI[(2)], R.J.RIBEIRO[(1)], F.M.KÖPP[(1)], A.NOVATSKI[(1)], and G.K.CRUZ[(1)]

[(1)] Departamento de Física, UEPG, Bloco L, Av. Carlos Cavalvanti, 4748, 84030-000, Ponta Grossa, PR, Brasil; [(2)] IFSC-USP – Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

gersonkc@uepg.br

Abstract

Luminescence emission for $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition was carrying out at temperature of 2K. The spectrum shows an increase in intensity of one line in the small energy region of the spectrum. This line was attributed to the smallest energy transition between the multiplets and appear in temperatures below ~8 K. The result allows us to assign the Stark components of the ground state multiplet of the Er^{3+} ion in ZBLAN glass matrix. Using this result we suggest still the possibility for one defined crystal field around the Er^{3+} ion and a 419cm^{-1} split for the ground state of the Er^{3+} ion.

PACS – 78; 78.20.Wc; 78.20-e

The special fluorozirconate glass (ZBLAN) was extensively studied in the past few years. This host receives great attention because some compositions can be fibered, has great stability, high transparency from UV to IR regions and, high concentration of rare-earth ion that we can incorporate into the matrix.

A great number of rare earth was studied in the ZBLAN matrix. In special we intend to make reference to the case of the Er^{3+} ion. A lot of works was published but anyone at very low temperature (T < 10K) for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition. Recently, Huang et al. [1] had presented the Stark components positions for the Er^{3+} ion in the ZBLAN system. This configuration was obtained at 13 K an indicated the levels for the $^4I_{15/2}$ multiplet. The authors had assigned the position: 0, 47, 111, 154, 194, 226, 308 and, 308 cm^{-1}, for the eight Starks components. In the same paper they had proposed a 308 cm^{-1} for the Stark splitting of the $^4I_{15/2}$.

In this work we show luminescence spectrum for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition at 2K for the ZBLAN:Er^{3+} system. From this spectrum we will assign the position for all Stark components of the $^4I_{15/2}$ multiplet of the Er^{3+} ion and the split for the same multiplet.

Glass with composition 50% ZrF_4 + 20% BaF_2 + 4% LaF_3 + 5% AlF_3 + 20% NaF + 1%ErF_3 in molar ratio was prepared. Glass with slight pink color was produced and sample with 4 mm in thickness was obtained for measurement. Luminescence spectrum was obtained employing a Lexel CW Ar-ion laser pumping with 20491cm^{-1} (line 488nm) the $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ transition. The excitation beam was filtered in a spatial prism filter and by a short-pass color filter at 500nm. The luminescence emission was analyzed in an ISA THR1000 monochromator and

recorded by conventional lock-in setup (Figure 1). The luminescence emission was filtered by a long-pass color filter at 530nm. The sample was mounted in an Intermagnetics immersion cryostat for temperature range between 1.8 and 2.2K.

For Er^{3+} ion the J manifold splits into (2J+1)/2 Stark components. That means that we will have two components for the $^4S_{3/2}$ multiplet and eight for the $^4I_{15/2}$. At 2K only the smallest level of the $^4S_{3/2}$ multiplet became populated and we expect eight emission lines in transitions between $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ multiplets [2] (figure 2).

In figure 3 we show the luminescence spectrum obtained at 2K. In this figure we made the decomposition using eight Gaussian lines to fit the spectrum. From this result we suggest the eight stark level positions for the $^4I_{15/2}$ multiplets (Table I). Important to note that, the highest energy line in the spectrum is a transition between the lowest level of the $^4S_{3/2}$ multiplet and the ground state and the smallest energy line is a transition between the lowest level of the $^4S_{3/2}$ multiplet and the highest level of the $^4I_{15/2}$ multiplet (figure 2). Making the difference between this energy values we estimate a 419 cm^{-1} split for the ground state.

In figure 4 we made the comparison between the room temperature spectrum and the very low temperature spectrum. We see a new line in the region of low energy of the spectrum. The spectrum at 2K is the same presented in the figure 3.

In this rapid communication work we have showed for the first time a very low temperature spectrum (2K) for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition in ZBLAN:Er^{3+}

system. From this spectrum we were able to proposed a set for the Stark components for the $^4I_{15/2}$ ground state (Table 1). From the same spectrum we obtained a 419 cm^{-1} for the splitting of the ground state multiplet for the Er^{3+} ion in ZBLAN system. The results allow us to suggest already one type of symmetry around the ion in ZBLAN system.

Thanks for Y. Messaddeq by technical support, IFSC-USP, and DEFIS-UEPG.

[1] Y.D.Huang, M.Mortier, and F. Auzel, Optical Materials, 17, (2001), 501-511.

[2] G.K.Cruz, R.A.Carvalho, and H.C.Basso, J. Applied Phys., Vol. 89 No. 4, (2001), 2194-2201

Figure 1 – Experimental setup – MO – monochromator; C - Chopper, L – lens; F1 – short-pass color filter at 500nm; F2 – long-pass color filter at 530nm; S – sample position; M –plane mirror; D – photomultiplier and; EF – spatial prism filter.

Figure 2 – Energy diagram showing the Er^{3+} multiplets involved in the experiment. The schema shows the eight lines transitions expected in transitions between these multiplets at very low temperatures (2K).

Figure 3 – Simple levels schema to show the Stark components involved in the study. Spectrum for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions at 2K. The spectrum was fitted using eight Gaussinan lines centered at (1) 18411, (2) 18384, (3) 18358, (4) 18301, (5) 18238, (6) 18186, (7) 18112 and, (8) 17996 cm^{-1}.

Figure 4 – Comparison between the 2K and the room temperature spectrum for the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition in ZBLAN:Er^{3+} system.

Table I – Energy position for the stark components of the $^4I_{15/2}$ for the Er^{3+} ion in the ZBLAN matrix

Index	Energy position (cm^{-1})
1	0
2	28
3	67
4	114
5	180
6	229
7	298
8	419

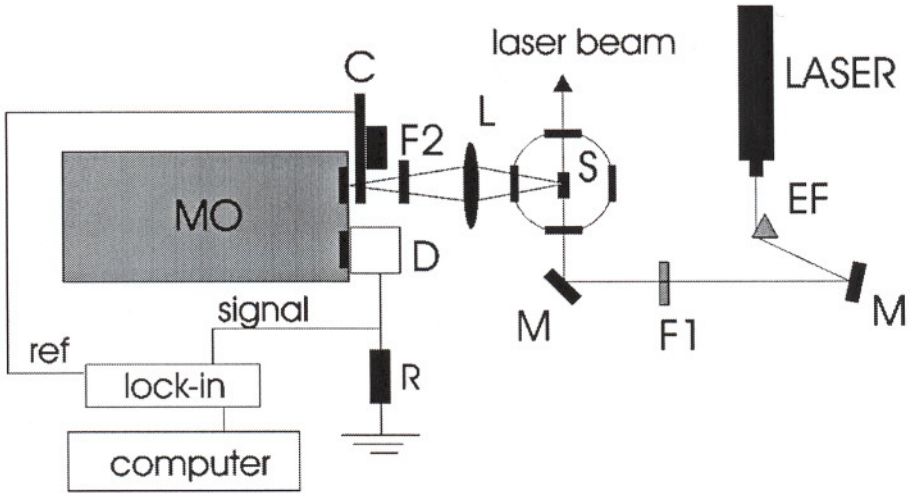

laser beam
C
LASER
L
F2
S
EF
MO
D
M
F1
M
signal
ref
R
lock-in
computer

Figure 1

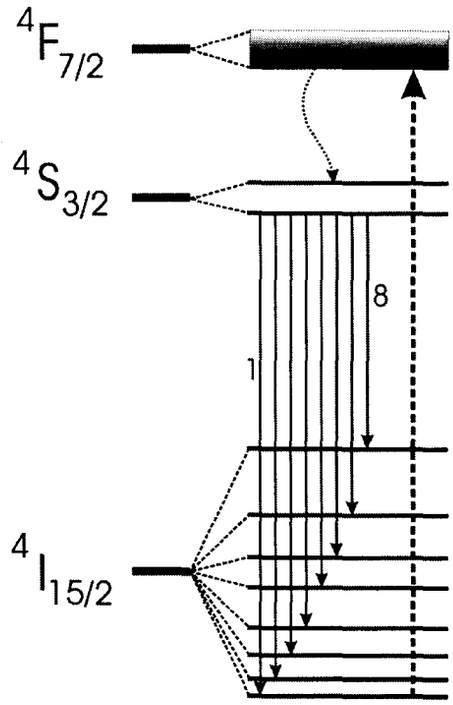


Figure 2

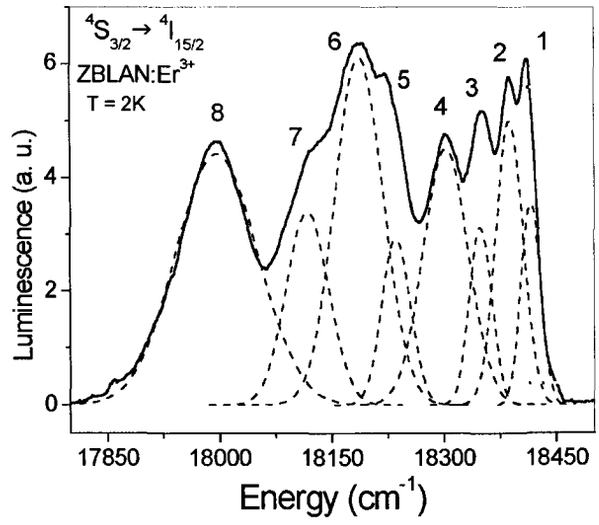

$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
ZBLAN:Er^{3+}
T = 2K
1
2
3
4
5
6
7
8
Luminescence (a. u.)
0
2
4
6
17850
18000
18150
18300
18450
Energy (cm^{-1})

Figure 3

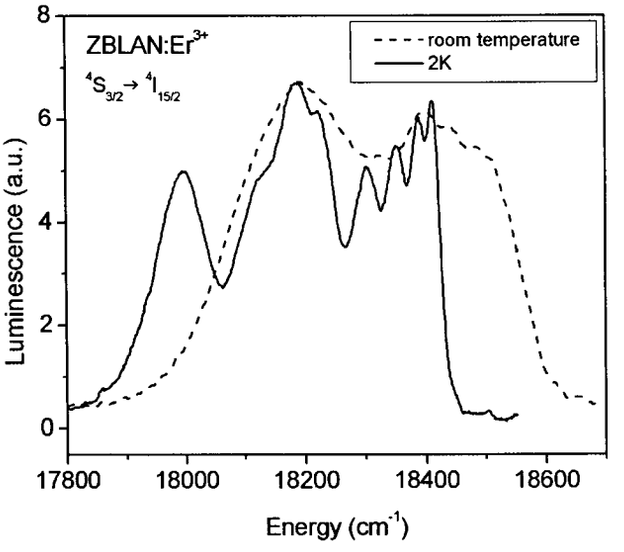

ZBLAN:Er3+
4S3/2 → 4I15/2
room temperature
2K
Luminescence (a.u.)
Energy (cm-1)
0
2
4
6
8
17800
18000
18200
18400
18600

Figure 4

Anexo II.4

Comparison between red and green luminescence emission to the Er^{3+} ions in ZBLAN glass matrix at very low temperature.

M. A. Viatroski (2), A. Novatski (1), F. M. Köpp (1), R. J. Ribeiro (1), R. A. Carvalho (2), J. Flemming (1) and G. K. Cruz (1)

(1) Departamento de Física, UEPG, Bloco L, Av. Carlos Cavalvanti, 4748, 84030-000, Ponta Grossa, PR, Brasil; (2) IFSC-USP – Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

gersonkc@uepg.br

Abstract

We have studied the luminescence spectra of the Er^{3+} ion in ZBLAN glass, at 2K. We have pumped the $^4F_{7/2}$ level with a 488 nm CW laser and observed the Strak multiplets emission lines coming from $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions. A 419 cm^{-1} ground state splitting was observed for both transistions.

PACS – 78; 78.20.Wc; 78.20-e

Introduction

Several rare-earth ion hosting glass systems have been already investigated [1] owing to the fact that absorption and luminescence spectra of the dopant ion change according to the host matrix. These studies now form a classical area in solid state spectroscopy.

Normally one can expect a significant broadening on the line spectra of the ions in glass materials in comparison with corresponding free ion lines. One reason contributing for that is the splitting by the crystalline field of some degenerate levels in a Stark multiplet. Existing models, like the molecular dynamics technique [2], can explain many features of these rare-earth doped glass spectra.

In this work we have done a low temperature luminescence study of the Er^{3+} ion in ZBLAN glass, measuring the emission spectrum of $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ multiplet transitions, at 2K.

2. Experimental

ZBLAN glass with 50%ZrF_4 + 20%BaF_2 + 4%LaF_3 + 5%AlF_3 + 20%NaF + 1%ErF_3 composition was prepared. The obtained glass was cut in a 4 mm thick piece and polished for measurement. Luminescence spectrum was obtained pumping the sample with 488 nm light (20491 cm^{-1}) from a Lexel CW Ar^+ laser. This excitation coincides with the $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ transition of the Er^{3+} ion. The luminescence was analyzed by a ISA THR1000 monochromator coupled to a R636-10 Hamamatsu photomultiplier. The liquid helium cooling system is a Intermagnetic Cryostat System capable of freezing down to 2K.

3. Results

Degenerate Er^{3+} ion levels into a glass matrix can be split, due the crystalline field, in a maximum of *(2J+1)/2* Kramer components [2,3]. Therefore, admitting the maximum splitting of degenerate levels $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ and $^4I_{15/2}$ one can expect multiplets of two, five and eight Stark components, respectively.

For low temperatures (2K) only the lowest level of each multiplet become populated. This means that emissions will happened from this level to all levels of the ground state multiplet (figure 1).

Figures 2 shows the luminescence spectrum for the $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions. In this spectrum is important to note that the highest energy line indicated is originated from transition between the lowest Stark component of the $^4F_{9/2}$ to the lowest Stark component of the $^4I_{15/2}$ multiplet. On the other hand, the lowest energy line is originated from transition between the lowest Stark component of the $^4F_{9/2}$ to the highest Stark component of the $^4I_{15/2}$ multiplet. From the difference between the center of these two energy lines we can estimate a 419 cm^{-1} splitting of the Er^{3+} ground state multiplet in ZBLAN glass matrix.

In a similar way figure 3 shows the spectrum obtained for transitions between $^4S_{3/2}$ and the $^4I_{15/2}$ multiplets. Again, the highest energy line is originated from transition between the lowest Stark component of the $^4S_{3/2}$ to the lowest Stark component of the $^4I_{15/2}$ multiplet and the lowest energy line is originated from transition between the lowest Stark component of the $^4S_{3/2}$ to highest Stark component of the $^4I_{15/2}$ multiplet. Once more, the difference between the center of these two energy lines results in a 419 cm^{-1} splitting for

the Er^{3+} ion ground state multiplet in ZBLAN glass matrix. Both experimental spectra leads to the same splitting in cm^{-1} units.

4. Conclusion

Optical properties of the Er^{3+} ion in ZBLAN glass matrix were investigated experimentally. We analyzed the $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ multiplets transitions spectra at 2K, obtaining the same value (419) for the splitting of the Er^{3+} ground state multiple, in cm^{-1} units.

Bibliography

[1] C. Brecher and L. A. Risenberg, Physical Review B, 18 (10), (1978), 5799-5811.

[2] H Inoue, K. Soga, and A. Makishima, Journal of Non-Crystaline Solids, 298, (2002), 270-286.

[3] G. K. Cruz, R. A. Carvalho, and H. C. Basso, J. Applied Phys., Vol. 89 No. 4, (2001), 2194-2201.

Figure 1 – Simple schema for Stark components of the $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2}$ multiplets for the Er^{3+} ion involved in the study. The arrays represent the transitions that should be expected at 2 K.

Figure 2 - Luminescence spectrum at 2 K for $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition. Observe the two lines center at 15254 cm^{-1} and 14835 cm^{-1} the most and least energetic Stark transitions, respectively.

Figure 3 - Luminescence spectrum at 2 K for $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition. Observe the two lines center at 18415 cm^{-1} and 17996 cm^{-1} the most and least energetic Stark transitions, respectively.

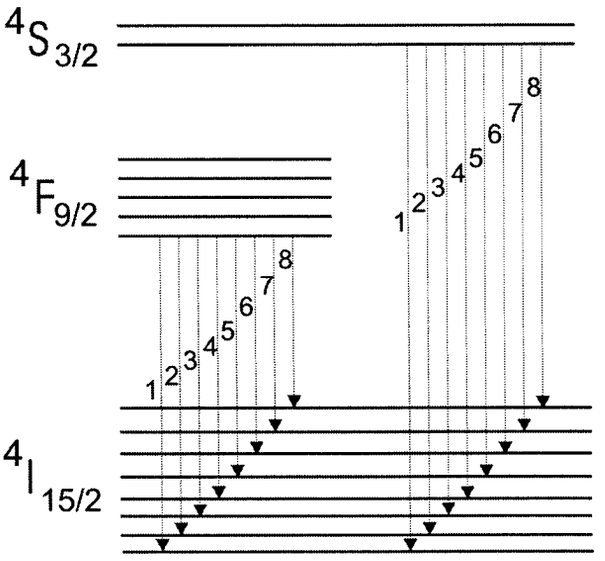


Figure 1

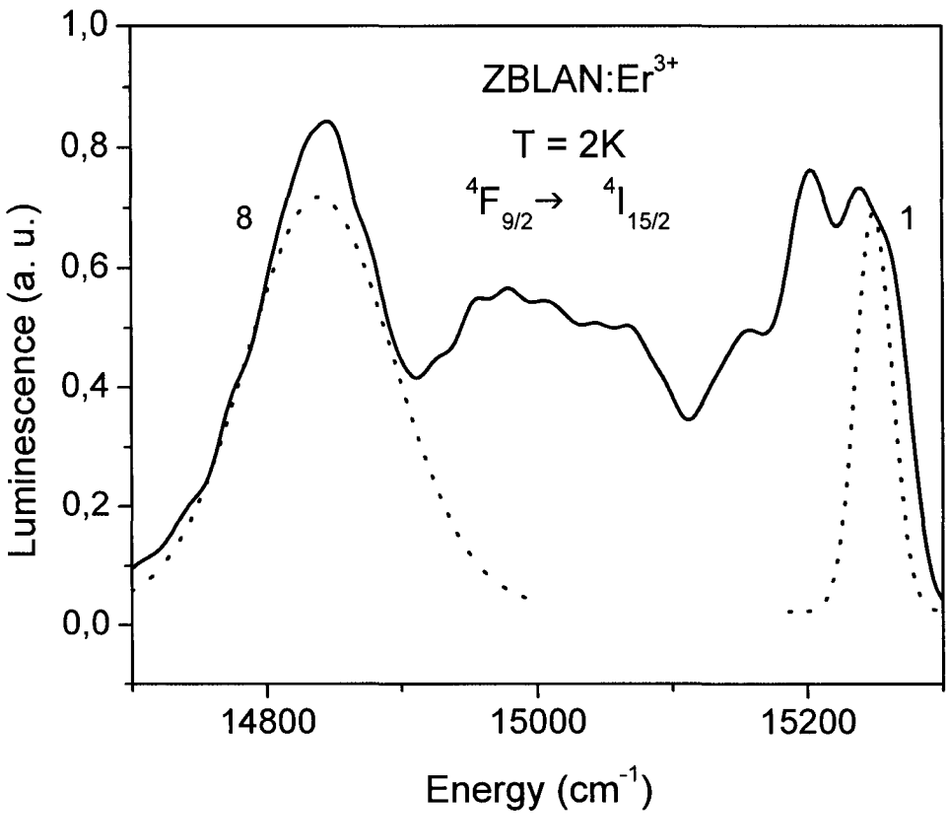

ZBLAN:Er3+
T = 2K
4F9/2 → 4I15/2
8
1
Luminescence (a. u.)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
14800
15000
15200
Energy (cm-1)

Figure 2

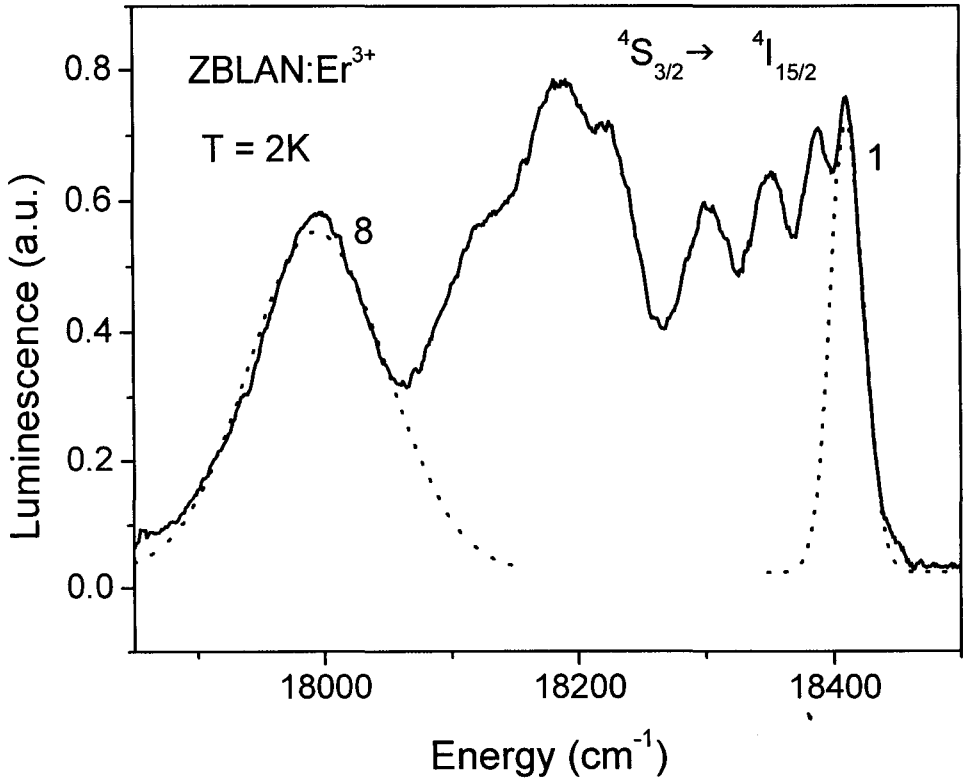

ZBLAN:Er3+
T = 2K
4S3/2 → 4I15/2
8
1
Luminescence (a.u.)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
18000
18200
18400
Energy (cm-1)

Figure 3