UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ÁREA INTERUNIDADES EM
"CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS"

Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS VIDROS
FLUOROINDATOS DOPADOS COM
 Er^{3+} e Pr^{3+}

ANCIZAR FLÓREZ LONDOÑO

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Younés Messaddeq

SÃO CARLOS

1996

F634e

Flórez Londoño, Ancizar

Estudo das propriedades ópticas dos vidros fluorindatos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} / Ancizar Flórez Londoño. -- São Carlos, 1996.

169p.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 1996.

Orientador: Prof. Dr. Younés Messaddeq

1. Vidros de fluoretos. 2. Espectros de absorção. 3. Parâmetros de Judd - Ofelt. 4. Características Espectroscópicas de Er^{3+} e Pr^{3+} . 5. Nova aproximação para o Pr^{3+} . I. Título

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANCIZAR FLOREZ LONDOÑO**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 03/06/1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Younes Messaddeq (IQ - UNESP - ARARAQUARA)

Prof. Dr. Luis Antonio de Oliveira Nunes (FFI-IFSC/USP)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (FCM-IFSC/USP)

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos (IQ - UNESP - ARARAQUARA)

Prof. Dr. Oscar Malta (DQF - UFPE)

A minha esposa Alba Lucía
minhas filhas Cátheryn e Monica
e a meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por ter me destinado e assistido para fazer este trabalho.

Ao **CNPq** e **CAPES**, pela bolsa de doutoramento.

Ao **Prof. Dr. Michel A. Aegerter** por sua orientação e pela permissão em realizar este trabalho em seu laboratório.

Ao **Prof. Dr. Younés Messaddeq** por sua orientação, amizade, entusiasmo e apoio na realização deste trabalho.

Agradeço de modo especial ao **Dr. Oscar L. Malta** da UFPE, pela amizade, apoio constante, seus ensinamentos e orientadoras discussões. Sem sua ajuda e boa vontade, dificilmente teria realizado este trabalho.

Ao **Dr. Luis A. Nunes de Oliveira** por sua amizade, as medidas de luminescência, tempos de vida e proveitosa discussão. Também por ter permitido trabalhar em seu laboratório.

À **Dra. Ana Massabini** da UNESP de Araraquara por seu apoio com o empréstimo do Planímetro para calcular as áreas dos espectros de absorção.

Aos técnicos do laboratório: **Marcos José Semanzato** e **Geraldo M Frigo**, pelo apoio e amizade.

A **Isabel Rosani** por sua amizade e disposição na correção do português da tese.

Aos colegas do grupo de materiais: **Dorotéia F. Bozano**, **Claudio Carvalho**, **Elizabeth Rubo**, **Mauricio Boscolo**, etc pelo apoio e companherismo.

A **Jonas G.F.Junior** pelas medidas de absorção no IV feitas no Bomen do Instituto de Química.

Às funcionárias da biblioteca do DFCM pelo seu bom trabalho que contribuiu ao sucesso desta pesquisa.

A **Wladeres**, **Sandra** e **Ivanní**, da seção de alunos por seus bons ofícios.

Ao **Zé Carlos** chefe da oficina mecânica do DFCM e seu pessoal pela construção de algumas peças utilizadas neste trabalho.

A **Celso X. Cardoso** pelas discussões e sugestões.

A todas aquelas pessoas que involuntariamente pude ter esquecido e que de alguma forma contribuíram à realização deste trabalho.

Muito Obrigado

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS VIDROS FLUOROINDATOS DOPADOS COM Er^{3+} e Pr^{3+}

Ancizar Flórez Londoño

RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos no estudo das propriedades ópticas dos vidros de fluoretos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} , de composições: 20ZnF_2 - 20SrF_2 - 2NaF - 6GaF_3 - 16BaF_2 - $(36 - x)\text{InF}_3$ - $x\text{ErF}_3$ e 20ZnF_2 - 20SrF_2 - 2NaF - 6GaF_3 - 34InF_3 - $(18 - x)\text{BaF}_2$ - $x\text{PrF}_3$, com $x = 1, 2, 3$ e 4 mol%. As propriedades ópticas são discutidas a partir das informações obtidas dos espectros de absorção, a 300K para os vidros dopados com Er^{3+} e, a 300 e 77K para os vidros dopados com Pr^{3+} . A teoria de Judd-Ofelt é usada nos cálculos dos parâmetros de intensidades Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). As forças do oscilador são calculadas através das áreas das bandas de absorção. São calculados os parâmetros espectroscópicos característicos: a probabilidade de transição de dipolo elétrico forçado, os canais de relaxação dos diferentes níveis, o tempo de vida radiativo e a seção transversal de emissão estimulada. O efeito da concentração sobre os parâmetros de intensidade é também discutido. Os resultados obtidos concordam bem com os reportados em diferentes classes de vidros para concentrações similares. Entretanto, a qualidade dos ajustes atingidos neste trabalho é melhor que a encontrada na literatura em estudos semelhantes. Os vidros apresentam boa homogeneidade e apenas pequenas variações no índice de refração e densidade, com a concentração dos dopantes Er^{3+} e Pr^{3+} .

Visando obter uma melhor coerência entre os resultados teóricos e

experimentais para o caso do Pr^{3+} , uma nova aproximação é discutida à luz da teoria de Judd-Ofelt. Considerando contribuições superiores de segunda ordem na teoria padrão, os parâmetros de intensidade ímpares são tomados em conta. Uma consistente e boa qualidade do conjunto de parâmetros é obtida somente com a inclusão das contribuições dos termos da ordem superior e, se a banda em 21470 cm^{-1} é atribuída à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, e a componente $^1\text{I}_6$ sendo incorporada à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ em 22700 cm^{-1} . Com os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 3,4,5,6$) obtidos da teoria padrão modificada, são calculados os parâmetros espectroscópicos característicos nos vidros dopados com Pr^{3+} .

STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF FLUORIDE GLASSES DOPED WITH Er^{3+} AND Pr^{3+}

Ancizar Flórez Londoño

ABSTRACT

In this work we present the results obtained in the study of the optical properties of fluoride glasses doped with Er^{3+} and Pr^{3+} of compositions: $20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 2\text{NaF} - 6\text{GaF}_3 - 16\text{BaF}_2 - (36 - x)\text{InF}_3 - x\text{ErF}_3$ and $20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 2\text{NaF} - 6\text{GaF}_3 - 34\text{InF}_3 - (18 - x)\text{BaF}_2 - x\text{PrF}_3$, with $x = 1, 2, 3$ e 4 mol%. The optical properties are discussed from the information obtained from absorption spectra at 300K for glasses doped with Er^{3+} and at 300 and 77K for glasses doped with Pr^{3+} . The Judd-Ofelt theory is used in the calculation of the intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). The oscillator strengths are obtained from the areas under the absorption curves. The characteristic spectroscopic parameters calculated are: electric dipole transition probabilities, radiative lifetimes, branching ratios and peak cross-sections of stimulated emission. The concentration effect on the intensity parameters is analyzed. The results obtained are in good agreement with those reported for other glasses described for similar concentrations. Nevertheless the fit quality reached in this work is better than the ones reported in similar studies. The glasses present good homogeneity and only little variations in the refractive index and density with the concentration of Er^{3+} and Pr^{3+} are observed.

In order to obtain better coherence between theoretical and experimental results in the Pr^{3+} case, a new approximation is discussed under the light of the Judd-Ofelt theory. Considering higher order contributions to

the standard theory, the odd intensity parameters are taken into account. A consistent and good quality set of parameters is obtained only with the inclusion of these higher order contributions and if the band at 21470 cm^{-1} is assigned to the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ transition, the component $^1\text{I}_6$ being incorporated in the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ transition at 22700 cm^{-1} . With the intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 3, 4, 5, 6$) obtained from the modified standard theory, the characteristic spectroscopic parameters are calculated in the glasses doped with Pr^{3+} .

ÍNDICE

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS VIDROS FLUOROINDATOS DOPADOS COM Er^{3+} E Pr^{3+}

CAPITULO 1

1.1 Introdução	3
1.2 Vidros de fluoretos	3
1.2.1 Vidros fluoroindatos	5
1.2.2 Propriedades térmicas	7
1.2.3 Propriedades ópticas	8
1.3 As terras raras	9
1.3.1 Introdução	9
1.3.2 Configuração eletrônica	10
1.4 Objetivo do trabalho	12
1.5 Fundamentos teóricos	13
1.5.1 Níveis de energia da configuração 4f	13
1.5.2 Hamiltoniano de repulsão intereletrônica	15
1.5.3 Hamiltoniano de interação spin-órbita	16
1.5.4 Campo cristalino	18
1.5.5 Intensidades das transições f-f	21
1.5.6 Teoria de Judd-Ofelt	21
1.5.7 Regras de seleção derivadas da teoria de Judd-Ofelt	29
1.5.8 Transições de dipolo magnético	29
1.5.9 Transições hipersensitivas	30
1.5.10 Mecanismo de acoplamento dinâmico	32

CAPITULO 2

2.1	Preparação dos vidros fluoretos	36
2.1.1	A câmara seca	37
2.1.2	Síntese de vidros fluoretos	38
2.1.3	Fusão dos vidros fluoretos	39
2.1.3.1	Preparação das amostras	40
2.2	Propriedades físicas	40
2.2.1	Densidade (ρ)	40
2.2.2	Índice de refração (n)	41
2.2.3	Viscosidade (η)	41
2.3	Propriedades ópticas	42
2.3.1	Espectroscopia de absorção	42
2.3.2	Espectroscopia de emissão	44
2.3.3	Espectroscopia resolvida no tempo	46

CAPITULO 3

3.1	Vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+}	50
3.2	Espectros de absorção	50
3.3	Forças do oscilador	53
3.3.1	Forças do Oscilador Experimentais	53
3.3.2	Prámetros de Intensidade Ω_{λ}	54

3.4 CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO Er^{3+} NOS VIDROS FLUOROINDATOS

3.4.1	Requerimentos para um vidro Laser	70
-------	-----------------------------------	----

<u>3.5 ESPECTROS DE EMISSÃO</u>	72
<u>3.6 MEDIDAS DE TEMPOS DE VIDA RADIATIVOS</u>	75
<u>3.7 CONCLUSÃO</u>	83

CAPITULO 4

<u>4.1 VIDROS FLUOROINDATOS DOPADOS COM Pr³⁺</u>	87
<u>4.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO</u>	87
<u>4.3 FORÇA DE OSCILADOR E PARÂMETROS DE INTENSIDADES</u>	92
4.3.1 Forças do Oscilador Experimentais	92
4.3.2 Parâmetros de Intensidade Ω_{λ}	93
<u>4.4 CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO Pr³⁺ NOS VIDROS FLUOROINDATOS</u>	99
<u>4.5 ESPECTROS DE EMISSÃO</u>	101
<u>4.6 CONCLUSÃO</u>	104

CAPITULO 5

UMA MELHOR APROXIMAÇÃO PARA O CASO DO PRASEODÍMIO

<u>5.1 TEORIA DE JUDD-OFELT. O CASO DO PRASEODÍMIO</u>	108
<u>5.2 A APROXIMAÇÃO PELO "MÉTODO DO DENOMINADOR DE ENERGIA MÉDIA " (AEDM)</u>	109
<u>5.3 PARÂMETROS Ω_λ DE ORDEM ÍMPAR NA TEORIA DE JUDD-OFELT (J-O)</u>	110
5.3.1 Força do Oscilador Modificada	110
<u>5.4 ELEMENTOS DE MATRIZ $U^{(\lambda)}$ NA TEORIA PADRÃO MODIFICADA</u>	113
<u>5.5 NA BUSCA DO MELHOR AJUSTE PARA Pr^{3+} NOS VIDROS FLUOROINDATOS</u>	117
<u>5.6 CONTRIBUIÇÕES DOS PARÂMETROS DE ORDEM ÍMPAR À FORÇA DO OSCILADOR</u>	122
<u>5.7 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DO Pr^{3+} NOS VIDROS FLUOROINDATOS À LUZ DA TEORIA PADRÃO MODIFICADA</u>	125
<u>5.8 UM FATO EXPERIMENTAL QUE REFORÇA A REDESIGNAÇÃO DA BANDA CENTRADA EM 22562 cm^{-1} EM Pr^{3+} NOS VIDROS FLUOROINDATOS</u>	135
<u>5.9 DISCUSSÃO</u>	136

<u>5.10 CONCLUSÃO</u>	139
------------------------------	-----

CAPITULO 6

<u>CONCLUSÕES GERAIS DA TESE</u>	143
---	-----

<u>ANEXOS</u>	148
----------------------	-----

<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS</u>	153
--	-----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 . Evolução da atenuação em diferentes vidros.

FIGURA 2 . Área da formação vítrea em sistema multicomponente baseado em fluoreto de índio, Messaddeq (1995).

FIGURA 3 . Capacidade de transmissão óptica nos vidros de Sílica, ZBLAN, BIZYbT e IZBSC com 5 mm de espessura,

FIGURA 4 .Estrutura dos níveis de energia $\text{Ln}^{3+} : \text{LaF}_3$, W.T. Carnall (1989).

FIGURA 5. Sistema de câmaras secas, com atmosfera controlada, utilizado na fabricação dos vidros fluoretos.

FIGURA 6 . Sistema óptico do Espectrofotômetro Cary 17.

FIGURA 7. Diagrama de níveis de energia de um material hipotético mostrando um processo de excitação e emissão envolvendo transições não radiativas

FIGURA 8. Equipamento para medidas de luminescência

FIGURA 9. Equipamento para medidas de tempo de vida

FIGURA 10. Espectro de absorção de Er^{3+} em vidros fluoroindatos a temperatura ambiente, para $x = 1,2,3$ e $4 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} . A) desde 300 a 700 nm, B) desde 700 a 1600 nm.

FIGURA 11. Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, a temperatura ambiente, obtidos dos espectros de absorção, figs 10A e B, comparados com os reportados por DIEKE(1968), para o íon livre.

FIGURA 13. Espectros de emissão de Er^{3+} em vidros fluoroindatos na faixa de 0.7 a $1.7 \mu\text{m}$, nas amostras de $1,3$ e $4 \text{ mol\%}$. Excitação laser, linha de 488nm . A) 300 K e B) 77 K .

FIGURA 14. Decaimento radiativo da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com $1.0 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 15. Decaimento radiativo da transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em

vidros fluoroindatos, na amostra com 1.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 16. Decaimento radiativo da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 3.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 17. Decaimento radiativo da transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 3.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 18. Decaimento radiativo da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 4.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 19. Decaimento radiativo da transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 4.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 21. Espectro de absorção de Pr^{3+} em vidros fluoroindatos a 300K , para $x = 1, 2, 3$ e 4 mol% de Pr^{3+} . A) de 400 a 700nm , B) de 700 a 2500nm .

FIGURA 22. Espectros de absorção de Pr^{3+} em vidros fluoroindatos na faixa espectral de 1988.9 a 9729.4nm a temperatura ambiente. Amostras com $x = 1, 2, 3, 4$ mol% de Pr^{3+} .

FIGURA 23. Espectros de absorção do Pr^{3+} em vidros fluoroindatos no rango espectral de 400 a 2500nm , na amostra com 4 mol% de Pr^{3+} . A) $T = 77\text{K}$ e B) $T = 300\text{K}$.

FIGURA 24. Diagrama de níveis de energia do Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, obtidos dos espectros de absorção, comparados com os reportados por DIEKE(1968) para o íon livre.

FIGURA 25. Espectro de emissão do Pr^{3+} em vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} , $x = 1, 2, 3$ e 4 mol%. Excitação em 457nm . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 26. Espectro de absorção de Pr^{3+} em vidros fluoroindatos. Amostra com 3.0 mol% de Pr^{3+} a 300 e 77K .

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 . Composição otimizada dos vidros à base de InF_3 , Messaddeq (1995).

TABELA 2 . Propriedades térmicas dos vidros baseados em InF_3 , Messaddeq (1995).

TABELA 3. Transições hipersensitivas de algumas TR.

TABELA 4 . Reagentes químicos, grau de pureza e fornecedores utilizados na fabricação dos vidros fluoretos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} .

TABELA 5. Propriedades físicas dos vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+}

TABELA 6. Forças do oscilador experimentais f_{exp} ($\times 10^6$), para absorção, a partir do estado base $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , em vidros fluoroindatos para diferentes concentrações, a temperatura ambiente.

TABELA 7. Parâmetros de intensidades $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, para $x = 1, 2, 3$ e $4 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} .

TABELA 8. Valores, no acoplamento intermediário, dos elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^{(\lambda)} \| f^N J \rangle^2$ com $\lambda = 2, 4$ e 6 , reportados por Carnall et al. (1977), para Er^{3+} . Com o estado base $[\alpha \text{SL}]J = ^4I_{15/2}$.

TABELA 9. Valores da força do oscilador experimental f_{Exp} , e calculada f_{cal} ($\times 10^6$) para absorção a 300 K , desde o estado base $^4I_{15/2}$ de Er^{3+} , nos vidros fluoroindatos com $x = 1, 2, 3$ e $4 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} . Também são incluídos os valores correspondentes dos r.m.s..

TABELA 10. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{\text{de}}(J, J')$, $A_{\text{dm}}(J, J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e $\rho_p (\times 10^{20} \text{ cm}^2)$ do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, amostra com $1.0 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} .

TABELA 11. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{\text{de}}(J, J')$, $A_{\text{dm}}(J, J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e $\rho_p (\times 10^{20} \text{ cm}^2)$ do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, amostra com $2.0 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} .

TABELA 12. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e $\rho_p(x10^{20} \text{ cm}^2)$ do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, amostra com 3.0 mol% de Er^{3+} .

TABELA 13. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e $\rho_p(x10^{20} \text{ cm}^2)$ do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, amostra com 4.0 mol% de Er^{3+} .

TABELA 14. Transições, e os valores de seus parâmetros espectroscópicos característicos, selecionados para serem utilizados em aplicações laser, usando vidros fluoroindatos como matriz.

TABELA 15. Valores dos tempos de vida radiativos τ_R [ms], calculados e experimentais, de algumas transições do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, a temperatura ambiente, nos vidros com 1,2,3 e 4 mol% de Er^{3+} .

TABELA 16. Propriedades físicas dos vidros fluoroindatos dopados com Pr^{3+}

TABELA 17. Valores da força do oscilador experimental $f_{Exp}(x10^6)$, de Pr^{3+} em vidros fluoroindatos a 300K e 77K. Com $x = 1,2,3$ e 4 mol% de Pr^{3+}

TABELA 18. Valores, no acoplamento intermediário, dos elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J' \| U^{(\lambda)} \| f^N J \rangle^2$ com $\lambda = 2,4$ e 6, reportados por WEBER (1968), para Pr^{3+} . Com o estado base $[\alpha SL]J = {}^3H_4$.

TABELA 19. Comparação dos parâmetros de intensidade do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} , a 300K e 77K. ($x 10^{20} \text{ cm}^2$)

TABELA 20. Comparação da força do oscilador experimental f_{Exp} , e calculadas f_{Cal} , ($x10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} . São incluídos também os valores r.m.s. Temperatura 300K

TABELA 21. Comparação da força do oscilador experimental f_{Exp} , e calculadas f_{Cal} ($x10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . São também incluídos os valores dos r.m.s.. Temperatura 77K.

TABELA 22. Comparação dos parâmetros de intensidades para o íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações, a 300 K e 77K excluindo a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. ($\times 10^{20} \text{cm}^2$).

TABELA 23. Comparação da força do oscilador experimental f_{Exp} e teóricas f_{Cal} ($\times 10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} , excluindo a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. São também incluídos os valores r.m.s.. Temperatura 300K

TABELA 24. Comparação da força do oscilador experimental f_{Exp} e teórica f_{Cal} ($\times 10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} , excluindo a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. São também incluídos os valores r.m.s.. Temperatura 77K.

TABELA 25. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{\text{de}}(J, J')$, $A_{\text{dm}}(J, J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p ($\times 10^{20} \text{cm}^2$) do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos a temperatura ambiente, na amostra com 3 mol % de Pr^{3+} .

TABELA 26. Valores dos $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{20} \text{cm}^2$) para alguns compostos. Os r. m.s. ($\times 10^6$) nas forças do oscilador também são incluídos, (dados tomados de PEACOCK (1975)).

TABELA 27. Funções de onda (íon livre) no acoplamento intermediário, para o íon Pr^{3+} . As três componentes mais importantes. Energias médias correspondentes ao baricentro.

TABELA 28. Valores no acoplamento intermediário de $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N [\alpha'S'L']J \| U^{(\lambda)} \| f^N [\alpha SL]J \rangle^2$ com $\lambda=1,2,3,4,5, 6$ para Pr^{3+} . $[\alpha SL]J = ^3\text{H}_4$. Assumindo a atribuição $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$ para as bandas centradas em 21372 e 22562 cm^{-1} respectivamente.

TABELA 29. Valores no acoplamento intermediário de $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N [\alpha'S'L']J \| U^{(\lambda)} \| f^N [\alpha SL]J \rangle^2$ com $\lambda=1,2,3,4,5,6$ para Pr^{3+} . $[\alpha SL]J = ^3\text{H}_4$. Assumindo a designação $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$ para as bandas de energia média de 21372 e 22562 cm^{-1} respectivamente, e incluindo o fator γ^2 .

TABELA 30. Valores da força do oscilador experimental f , ($\times 10^6$) das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos, dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$

TABELA 31. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=2,4,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 32. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=1,4,5,6$ para o Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 33. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=2,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 34. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 35. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=1,3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 36. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=2,3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 37. Para comparação são dados os valores de $\Omega_{\lambda}(\times 10^{20}\text{cm}^2)$ $\lambda=1,2,3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 38. Contribuições dos termos pares e ímpares da tabela 34 (designação B) de Ω_{λ} (por ter todos seus valores positivos), para a força do oscilador do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$. ($f \times 10^6$)

TABELA 39. Valores percentuais das contribuições dos termos pares e ímpares de Ω_{λ} , $\lambda = 3, 4, 5, 6$, à força do oscilador do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

TABELA 40. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos, e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, à temperatura

ambiente, $x = 1.0$ mol%.

TABELA 41. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos, e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, à temperatura ambiente, $x = 2.0$ mol%.

TABELA 42. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos, e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, à temperatura ambiente, $x = 3.0$ mol%.

TABELA 43. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos, e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, à temperatura ambiente, $x = 4.0$ mol%.

TABELA 44. Transições e valores de seus parâmetros espectroscópicos característicos no Pr^{3+} , sugeridos para serem utilizados em aplicações laser, usando vidros fluoroindatos como matriz.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IV	Infravermelho
UV	Ultravioleta
ZBLAN	Zircônio, Bário, Lantânio, Alumínio, Sódio
CVD	Chemical Vapour Deposition
BIZYbT	Bário, Índio, Zinco, Ytérbio, Tálho
IZBSC	Índio, Zinco, Bário, Estrôncio, Cálcio
TR	Terras Raras
IFSC-USP	Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo
InSBZGdN	Índio, Estrôncio, Bário, Zinco, Gadolínio, Sódio
InSBZGdNM	Índio, Estrôncio, Bário, Zinco, Gadolínio, Sódio, Érbio
ou	Praseodímio
4f - 4f	Transições dentro da camada 4f
J - O	Judd - Ofelt
DO	Densidade Óptica
ZBLA	Zircônio, Bário, Lantânio, Alumínio
AEDM	Método do Denominador de Energia Média
R - S	Russell - Saunders
r.m.s.	Desvio Quadrático Médio
λ	Posto dos elementos de matriz e parâmetros de intensidades
α	Números quânticos adicionais que definem um estado quântico

LISTA DE SÍMBOLOS

Z	Número Atômico
A	Probabilidade de transição
β	Razão de ramificação da luminescência
τ	Tempo de vida radiativo
Ω	Parâmetro de intensidade
ρ_p	Seção transversal de emissão
H	Hamiltoniano
$C_q^{(t)}$	Operador tensorial de Racah
C_p	Capacidade calorífica
ΔH	Calor de cristalização
G	Estabilidade
f	Força de oscilador
$S_{JJ''}$	Intensidade de linha entre multipletos
$U^{(\lambda)}$	Elemento de matriz de posto λ
W_{DC}	Operador de acoplamento dinâmico
J	Momento angular total
L	Momento angular orbital
w_{nr}	Taxa de relaxação multifónon
α_j	Polarizabilidade do j-esimo ligante
σ_λ	Fator de blindagem de posto λ
σ	Energia correspondente ao baricentro
n	Índice de refração
ρ	Densidade
η	Viscosidade
κ	Coefficiente de absorção
d	Espessura da amostra

E	Energia
I	Intensidade de emissão
ppm	Partes por milhão
p	Número de fónons
γ	Fator de correção
S	Soma de termos (quando aplicada a teoria de perturbações)
C_n	Grupo de simetria
P	Operador de dipolo elétrico
ν	Frequência
T	Temperatura
Vd	Número de Abbé
c	Velocidade da luz
h	Constante de Planck
3-j	Simbolos 3-j
6-j	Simbolos 6-j

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO
OBJETIVOS
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

A descoberta de vidros de fluoretos de metais pesados gerou grande interesse em todo o mundo pelo fato de apresentarem uma janela de transmissão óptica maior que a da sílica (até $\approx 7\mu\text{m}$) e, também pelo fato de sua atenuação teórica estar bem abaixo do valor da sílica, permitindo projetar um grande número de aplicações no infravermelho médio.

Atualmente, dentre das famílias dos vidros fluoretos, a família do fluorozirconato ZrF_4 , tem sido bastante estudado. Esses vidros possuem uma boa transparência no IV médio e uma boa estabilidade térmica frente à cristalização. Outra classe de vidros que está surgindo agora como de grande importância é o sistema baseado no InF_3 como maior componente, associado com fluoretos divalentes. Estes vidros apresentam uma janela de transmissão maior que a dos fluorozirconatos.

Alguns dispositivos ópticos como fibra laser, amplificadores e conversores de energia vêm sendo investigados em sistemas que empregam vidros de fluoretos dopados com terras raras, por grupos ligados às telecomunicações. Grande parte das aplicações de vidros de fluoretos se faz na forma de fibras.

1.2 Vidros de Fluoretos

O termo "vidros de haleto" refere-se a vidros cujos ânions são elementos do grupo VIIA da tabela periódica (fluor, cloro, bromo e iodo).

Ao contrário dos vidros de óxido, particularmente de silício, que existem como minerais naturais, os materiais vítreos baseados inteiramente em halogenetos inorgânicos são puramente sintéticos.

Em 1974 M. POULAIN, na Universidade de Rennes, França, descobriu acidentalmente as propriedades vitrificantes do ZrF_4 , em mistura com outros fluoretos. Este fato motivou vários pesquisadores a estudar esta nova classe de materiais vítreos.

De modo geral os vidros de fluoretos podem ser classificados em duas categorias: os que contêm BeF_2 , chamados fluoroberilatos e aqueles que não contêm BeF_2 , conhecidos como vidros de fluoretos de metais pesados.

Apesar, dos fluoroberilatos apresentarem baixos índices de refração linear e não linear, baixa dispersão e notável estabilidade frente à desvitrificação, seu aproveitamento é bastante limitado pela extrema toxicidade e higroscopia dos materiais.

Esse fato fez com que diversos grupos de pesquisa interessados no desenvolvimento de fibras ópticas se direcionassem para os vidros de fluoretos de metais pesados. Nesta categoria encontra-se o vidro ZBLAN, composto de ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 e NaF que apresenta uma atenuação numa ordem de grandeza abaixo da sílica (0,2 dB/Km em $\sim 1,5 \mu\text{m}$).

O método de preparação é um fator limitante na redução das perdas.

Atualmente os vidros de fluoretos são obtidos por fusão de matérias-primas cristalinas, com alto grau de pureza, e derrame em moldes. Esse processo pode provocar problemas, como contaminação e formação de bolhas, que provocam dispersões indesejáveis no infravermelho.

O grande impulso para a redução da atenuação óptica dos vidros de sílica foi o surgimento da técnica da deposição química a partir de vapor, CVD (Chemical Vapour Deposition), que possibilitou a obtenção de vidros

extremamente puros. Este fato associado ao desenvolvimento das técnicas do puxamento de fibras propiciou a dramática redução das perdas para os vidros de óxido de silício até o limite intrínseco de $\sim 0,2$ dB/Km, em $1,55 \mu\text{m}$. Nos últimos anos, os vidros de fluoretos tiveram redução de perdas de aproximadamente sete ordens de grandeza, com alguns grupos obtendo perdas abaixo de $1,0$ dB/Km na região próxima de $2,5 \mu\text{m}$. A evolução da atenuação neste tipo de vidro, bem como nos de sílica, está representada na figura 1.

1.2.1 Vidros Fluoroindatos

Os vidros de fluoretos divalentes associados com InF_3 , em maior quantidade foram reportados por N. POULAIN, M. POULAIN E G. MAZE (1980), surgindo como um novo grupo de vidros, importante por suas potenciais aplicações em fibras ópticas e laser de CO, o qual emite em $5 \mu\text{m}$. Estes apresentam melhores propriedades físicas e químicas que os vidros fluorozirconatos (ZBLAN), primeiros vidros de fluoretos descobertos por M. POULAIN (1974). Recentemente, muita atenção tem sido dada aos amplificadores ópticos em $1,3 \mu\text{m}$, para os quais os vidros baseados em InF_3 dopados com Pr^{3+} oferecem resultados promissórios, Y. OHISHI et al.(1992) e Y. NISHIDA et al.(1993). A. SOUFIANE, Y. MESSADDEQ & M. POULAIN (1994). A. SOUFIANE (1992) encontraram uma melhor composição usando GaF_3 em pequenas quantidades ($< 4\%$ molar). Na busca de composições com maior estabilidade, foi estudado o sistema InF_3 - ZnF_2 - BaF_2 - SrF_2 - GdF_3 - NaF - GaF_3 . A figura 2, representa o diagrama da formação vítrea, notando-se na área mais escura a região de

FIGURA 1 . Evolução da atenuação em diferentes vidros.

composição mais estável frente à cristalização. MESSADDEQ (1992) fez um estudo sistemático de várias composições vítreas a fim de obter a região de fase vítrea de maior estabilidade e encontrou a relação $(40 - x)\text{In} - 20\text{Sr} - 16\text{Ba} - 20\text{Zn} - 2\text{Gd} - 2\text{Na} - x\text{M}$, onde M é um terra rara usado como dopante. Na tabela 1 são apresentadas as composições otimizadas dos vidros fluorindatos.

TABELA 1 . Composição otimizada dos vidros à base de InF_3 , MESSADDEQ (1995).

InF_3	ZnF_2	BaF_2	SrF_2	GdF_3	NaF	GaF_3	Outros
34	20	15	20	2	2	6	1 CaF_2
34	20	15	20	2	2	6	1 YF_3
34	18	16	20	2	2	6	2 CdF_2
34	20	15	20	2	2	6	1 LaF_3
34	20	16	20	2	2	5.5	0.5 PbF_2

FIGURA 2 . Área da formação vítrea em sistema multicomponente baseado em fluoreto de índio, MESSADDEQ (1995).

1.2.2 Propriedades Térmicas

Na tabela 2 são incluídas as temperaturas características T_g , T_x e T_p e os parâmetros de estabilidade $(T_x - T_g)$ e $S = (T_x - T_g)(T_p - T_x)/T_g$, segundo M. SAAD & M. POULAIN (1989). Entretanto, J. MALEK & L. TICHY (1992) sugeriram outro critério de estabilidade, $G = (T_x - T_g)C_p / \Delta H_t$, onde ΔH_t [J/g] é o calor de cristalização e C_p a capacidade calorífica, sendo que o maior valor de G corresponderá a uma maior estabilidade do vidro. Os valores obtidos com este critério são particularmente interessantes quando comparados aos de outros sistemas formadores de vidros.

TABELA 2 . Propriedades térmicas dos vidros baseados em InF₃, MESSADDEQ (1995).

	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	(T _x - T _g)(°C)	S (°C)
IBZN	301	388	397	87	2.6
IBZGd	309	392	410	83	5.11
IBZSCd	292	383	402	91	5.92
IBZSCa	295	385	400	90	4.58
IBZSP	278	366	372	88	1.9
IBZSGd	300	405	414	105	3.15
IBZGdAl	310	400	437	90	10.84
IBZSGaCaPb	296	382	403	86	6.1

T_g = temperatura de transição vítrea, T_x = temperatura de início da cristalização e T_p = máxima temperatura exotérmica.

1.2.3 Propriedades Ópticas

Dependendo da espessura da amostra e da composição, os vidros de fluoretos são transparentes no infravermelho (IV) (> 7 μm), . Para grandes comprimentos de onda, a transparência óptica de um material é caracterizada pela existência do limite vibracional IV ou multifonon. Este limite resulta das combinações e sobretons (2ν, 3ν, . . .) das frequências de vibrações fundamentais (bandas de absorção no infravermelho) das ligações entre ânions e cations. Baseados num modelo simplificado para as vibrações de estiramento de pares individuais cátion-ânion, a frequência vibracional fundamental ν_o destes pares diatômicos lineares, é dada pela equação de SZIGETI (1950), $\nu_o = (1/2\pi)(\kappa/\mu)^{1/2}$, sendo que κ é a constante de força entre

FIGURA 3 . Capacidade de transmissão óptica nos vidros de Silica, ZBLAN, BIZYbT e IZBSC com 5 mm de espessura

dois íons de massas m_1 e m_2 e $\mu (= m_1 m_2 / m_1 + m_2)$, a massa reduzida. Como regra geral, a margem de absorção no IV é deslocada para maiores comprimentos de onda, de acordo com a seqüência : $\text{AlF}_3 < \text{ZrF}_4 < \text{HfF}_4 < \text{GaF}_3 < \text{InF}_3$. A figura 3 mostra a capacidade de transmissão dos vidros de: Silica, ZBLAN, BIZYbT e IZBSC em amostras com 5 mm de espessura. O maior interesse nos vidros fluoroindatos é a alta transparência no IV, o que permite o acoplamento ao laser CO que emite a $5\mu\text{m}$.

1.3. Os Íons Terras Raras

1.3.1. Introdução

Os íons terras raras (TR) são caracterizados pelo progressivo preenchimento das sub-camadas 4f ou 5f de sua configuração eletrônica. Dividem-se em dois grupos de quatorze elementos cada um, conhecidos como os lantanídios e os actinínios. Os lantanídios, que são de nosso interesse, estão associados com o preenchimento da sub-camada 4f,

começando com o cério (Ce) ($Z = 58$), e terminando com o lutécio (Lu) ($Z = 71$).

1.3.2. Configuração Eletrônica

Os lantanídeos neutros têm a estrutura eletrônica característica do Xenônio (Xe)

com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d6s^2$). A configuração eletrônica dos lantanídeos pode ser escrita como

onde N varia entre 0 para Lantânio (La) e 15 para Lutécio (Lu), valendo 2 para Praseodímio (Pr), e 11 para Érbio (Er).

O estado de oxidação mais comum das TR é (+3) quando incorporadas substitucionalmente numa matriz .

FIGURA 4. Estrutura dos níveis de energia $\text{Ln}^{3+} : \text{LaF}_3$, W.T. CARNALL (1989).

1. 4 Objetivo do Trabalho

O trabalho desenvolvido até o momento nos diferentes laboratórios, tem mostrado que os vidros fluoroindatos apresentam vantagens em relação aos fluorozirconatos, particularmente no que tem a ver com a resistência química, mecânica e a alta transmissão no infravermelho (IV).

Neste trabalho, as amostras de : InSBZGdN e InSBZGdNM, onde In = InF_3 , S = SrF_2 , B = BaF_2 , Z = ZnF_2 , Gd = GaF_3 , N = NaF e M = ErF_3 e PrF_3 , estes nas concentrações de 1,2,3 e 4 mol%, são preparados pelo método tradicional de fusão.

Os vidros obtidos são cortados em forma de paralelepípedo, medindo-se sua densidade, índice de refração, espectros de absorção, emissões e tempos de vida de algumas transições de interesse, para todas as amostras preparadas.

Dos espectros de absorção é calculada a força do oscilador, a partir das áreas integradas de cada banda. As técnicas experimentais utilizadas neste trabalho são descritas no capítulo 2.

À luz do modelo de intensidades 4f - 4f, discutido neste capítulo, são calculados os parâmetros espectroscópicos: probabilidade de transição por dipolo elétrico $A_{de}(J,J')$, dipolo magnético $A_{dm}(J,J')$ entre multipletos, a razão de ramificação da luminescência $\beta_{JJ'}$, os tempos de vida radiativos τ_R , e a seção transversal de emissão ρ_p , para Er^{3+} e Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos.

Quando o modelo de intensidades 4f-4f é usado em Pr^{3+} , surgem importantes inconsistências, refletidas em valores negativos dos parâmetros de intensidade Ω_2 (o que não tem significado físico neste modelo), além de valores relativamente grandes dos r.m.s., quando comparados com outros terras raras. Uma tentativa de obter uma melhor

aproximação para o caso do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos será o assunto do capítulo 5.

1.5. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.5.1 Níveis de Energia das Configurações 4f

Nos terras raras, os elétrons 4f não são os elétrons mais externos. Eles recebem uma blindagem das duas sub-camadas eletrônicas fechadas com maior extensão radial, $5s^2 5p^6$, o que explica a natureza "atômica" de seu espectro. Assim, os elétrons 4f são só levemente perturbados pelas cargas dos ligantes vizinhos. Os níveis de energia do íon livre são, geralmente, interpretados considerando unicamente interações entre os elétrons 4f.

A interpretação teórica dos espectros das transições eletrônicas dos terras raras trivalentes, começa com os trabalhos de BETHE(1929), VAN VLECK(1937), RACAH(1942,43,49,52) até os trabalhos de JUDD e OFELT(1962), partindo da solução da equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

que deve satisfazer os estados do sistema.

O hamiltoniano do íon livre que determina os níveis de energia $4f^N$ pode ser escrito na forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \zeta(r_i) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (1.2)$$

com $N = 1, \dots, 14$; Z^* é o nº atômico efetivo, $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita. Chamando de H_c os três primeiros termos da eq.

(1.2) e H_{so} o último, o hamiltoniano H pode ser escrito

$$H = H_c + H_{so} \quad (1.3)$$

A parte de H_c , $(\sum_{i < j}^N e^2/r_{ij})$ que representa a repulsão eletrostática, define os termos ^{2S+1}L . H_{so} , decompõe os termos ^{2S+1}L nos níveis $^{2S+1}L_J$.

Quando o íon é introduzido em uma matriz aparece o hamiltoniano de interação do campo cristalino, H_{cc} , que introduz uma quebra de degenerescência no máximo de $(2J + 1)$ sub-níveis (níveis Stark).

Soluções exatas da equação de Shrödinger, para átomos com mais de um elétron, não são possíveis. A aproximação mais comum usada em átomos complexos é a "aproximação do campo central". Nesta aproximação, o elétron é considerado movimentando-se independentemente no campo do núcleo.

Em relação à grandeza das interações H_{cc} e H_{so} , podem ser considerados dois casos: o primeiro, quando $H_{cc} \gg H_{so}$, é o chamado "Acoplamento Russell-Saunders" ; o segundo, quando $H_{cc} < H_{so}$, é o chamado "Acoplamento j-j". Nos íons terras raras, $H_{cc} \approx H_{so}$, e temos o chamado "acoplamento intermediário" que mistura os números quânticos S e L .

A configuração $4f^N$ dos íons trivalentes é razoavelmente bem definida e separada das configurações excitadas por diferenças de energia bem maiores do que os desdobramentos provocados pelos hamiltonianos H_c , H_{so} e H_{cc} .

Na mesma aproximação do campo central, os níveis de energia atômicos são obtidos dependendo unicamente dos números quânticos n e ℓ

que caracterizam uma configuração. Dado o grande valor que ℓ pode assumir nos íons terras raras, a degenerescência da configuração $4f^N$ é muito alta, no caso, $Pr = 91$ e $Er = 364$.

Os níveis de energia de um íon terra rara em uma matriz, são obtidos diagonalizando o hamiltoniano

$$H = H_{so} + H_{cc} \quad (1.4)$$

É comum usar como base para a diagonalização o conjunto de funções próprias no acoplamento Russell-Saunders.

1.5.2. Hamiltoniano de Repulsão Inter-eletrônica

No cálculo dos níveis de energia do átomo ou íon é normal considerar o potencial da perturbação eletrostática. Na eq. (1.2) temos para a energia potencial:

$$V = \sum_i^N [-Ze^2/r_i - U(r_i)] + \sum_{i < j}^N e^2/r_{ij} \quad (1.5)$$

onde o primeiro termo é puramente radial e não afeta a estrutura da configuração dada. O segundo termo será diferente para os diferentes estados da mesma configuração. Se considerarmos a estrutura dos níveis de energia, a somatória no último termo ocorrerá unicamente sobre os elétrons das camadas incompletas, que em nosso caso é a $4f^N$. Devemos então calcular elementos de matriz da forma

$$\langle \alpha'S'LJM' | \sum_{i < j} e^2/r_{ij} | \alpha SLJM \rangle$$

Uma vez que o hamiltoniano eletrostático comuta com L^2 , S^2 , J^2 e J_z , o elemento de matriz será diagonal em L e S, não em α , e independente de J e M. A expansão de e^2/r_{ij} produz

$$e^2/r_{ij} = e^2 \sum_k r_{<}^k / r_{>}^{k+1} P_k(\cos \omega_{ij}) \quad (1.6)$$

onde $r_{<}$ é a distância do núcleo (como origem) ao elétron que está mais perto e $r_{>}$ a distância ao elétron mais afastado. Usando o teorema de adição dos harmônicos esféricos e o operador tensorial $C_q^{(k)}$ definido por RACAH (1942), $C_q^{(k)} = (4\pi/(2k+1))^{1/2} Y_q^k$, onde Y_q^k é um harmônico esférico, temos para P_k

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}) \quad (1.7)$$

e o elemento de matriz ficaria como

$$\sum_k e^2 \langle \alpha'S'L' | \sum_{i < j} r_j^k / r_{>}^{k+1} (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}) | \alpha SL \rangle$$

O cálculo destes elementos de matriz pode ser feito usando o método determinantal de Slater (1960), ou o método dos operadores tensoriais de RACAH (1942).

1.5.3. Hamiltoniano de Interação Spin-Órbita

O efeito da interação eletrostática entre pares de elétrons é o de remover a degenerescência dos diferentes termos LS de uma dada configuração. A diagonalização das matrizes de energia eletrostática, leva a um conjunto de níveis de energia, cada um caracterizado pelos números quânticos L e S.

(*) No cálculo mais realista dos níveis de energia de um átomo ou íon terra rara, devem ser incluídos além das interações eletrostáticas as interações magnéticas. De todas as interações magnéticas, a mais importante, ao tratar os íons terras raras, é a interação spin-órbita.

No hamiltoniano inicial eq.(1.2), o termo referente à interação de spin-órbita é dado por:

$$H_{so} = \sum_i^N \zeta(r_i) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (1.8)$$

onde r_i é a coordenada radial, $\mathbf{s}_i$ o spin, e $\mathbf{l}_i$ o momento angular orbital do i -ésimo elétron, e $\zeta(r_i)$ é

$$\zeta(r_i) = [\hbar^2/2m^2c^2r_i] dU(r_i)/dr_i \quad (1.9)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial esferossimétrico que aparece na eq.(1.5). O operador de interação spin-órbita é diagonal em ℓ , mas não em n . Na interpretação de resultados experimentais é comum tomar $\zeta(r_i)$ como um parâmetro ajustável e único para todos os estados de uma configuração, assim H_{so} pode ser escrito como

$$H_{so} = \zeta \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (1.10)$$

O hamiltoniano H_{so} comuta com J^2 e J_z , e seus elementos de matriz na base $|4f^N \alpha SLJM\rangle$ são diagonais em J e independentes de M . No caso dos íons terras raras, como a interação spin-órbita é comparável à interação coulombiana, é usual fazer cálculos no acoplamento intermediário. Os elementos de matriz podem ser calculados através da relação

$$\begin{aligned}
\langle 4f^N \alpha SLJM | \sum_i (s_i \cdot l_i) | 4f^N \alpha' S' L' J' M' \rangle = \\
(-1)^{J+L+S'} [\ell(\ell+1)(2\ell+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} \times \\
\times \langle 4f^N \alpha' S' L' J' M' | V^{(11)} | 4f^N \alpha LJM \rangle \quad (1.11)
\end{aligned}$$

onde chaves, $\begin{Bmatrix} \end{Bmatrix}$, são os símbolos 6-j associados com as transformações entre esquemas de acoplamento com três momentos angulares, WYBOURNE (1965).

Os elementos de matriz de $V^{(11)}$ podem ser encontrados nas tabelas de NIELSON & KOSTER (1963), para todas as configurações $4f^N$ e os símbolos 6-j são obtidos das tabelas de ROTEMBERG et al. (1959).

1.5.4. Campo Cristalino

A sub-camada $4f$ dos íons terras raras é uma sub-camada não fechada. Os espectros ópticos dos íons terras raras trivalentes consistem de grupos de linhas e têm sua origem nas transições dentro das configurações $4f^N$. As linhas espectrais dentro de um grupo podem ter separações da ordem de 100 cm^{-1} , enquanto que entre os grupos pode ser de 1000 cm^{-1} . O posicionamento dos grupos é relativamente pouco afetado pelo ambiente no qual se encontra o íon (TR) e pode ser correlacionado com a posição dos níveis de energia da configuração $4f^N$ do íon livre.

O íon livre apresenta simetria esférica e cada nível J é $(2J + 1)$ degenerado. Quando o íon é introduzido em uma matriz (um cristal, um vidro ou em solução), a simetria esférica é quebrada. Assim, a degenerescência de cada nível J é removida pela influência do campo eletrostático não uniforme (campo cristalino) produzido no sítio do íon pela distribuição de carga na matriz. Esta quebra de simetria é a responsável pela maior modificação no esquema dos níveis de energia do íon.

Dada a pequena influência que a vizinhança química tem sobre o íon

terra rara, o potencial do campo cristalino pode ser considerado como uma perturbação sobre o hamiltoniano do íon livre.

Para um íon colocado em um campo cristalino, o hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = H_f + H_{cc} \quad (1.12)$$

onde H_f é o hamiltoniano do íon livre e H_{cc} o hamiltoniano do campo cristalino. Assumiremos que os valores próprios e funções próprias de H_f são conhecidas. As funções próprias não perturbadas têm simetria esférica e a expansão de H_{cc} pode ser expressa em termos dos operadores de Racah definidos na secção 1.5.2. Para qualquer distribuição de carga ao redor do íon, H_{cc} pode ser expandido na forma

$$H_{cc} = \sum_{t,q,i} B_{tq} (C_q^{(t)})_i \quad (1.13)$$

Os parâmetros B_{tq} , contêm as integrais radiais que são difíceis de se obter exatamente, sendo frequentemente tratados como parâmetros ajustáveis. Estes podem ser determinados a partir de dados experimentais. Os parâmetros B_{tq} podem também ser calculados em função dos valores médios de r^t , $\langle r^t \rangle$, para os elétrons 4f, e dos parâmetros cristalinos A_{tq}

$$B_{tq} = A_{tq} \langle r^t \rangle \quad (1.14)$$

Os elementos de matriz do hamiltoniano H_{cc} podem ser calculados usando

técnica de operadores tensoriais, utilizando autofunções na base $|4f^N \alpha SLJM\rangle$. Inicialmente aplicando o teorema de Wigner-Eckart,

COWAN. D.R (1981), teremos

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N \alpha' S' L' J' M' | \sum_{t,q,i} B_{tq} C_q^{(t)}(i) | 4f^N \alpha S L J M \rangle = \\ & \sum_{t,q,i} B_{tq} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & t & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle 4f^N \alpha' S' L' J' || C^{(t)}(i) || 4f^N \alpha S L J \rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

onde os parênteses, $\begin{pmatrix} J & t & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}$, são os símbolos 3-j os quais estão relacionados com os coeficientes de Clebsch-Gordon, CONDON & SHORTLEY (1935).

Posto que o potencial é uma interação elétrica, H_{cc} não atua sobre o spin, assim $S = S'$, e os elementos de matriz são diagonais em S .

Os elementos de matriz reduzidos em J podem ser novamente reduzidos a partir do acoplamento LS, como

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N \alpha S L J || C^{(t)}(i) || 4f^N \alpha' S' L' J' \rangle = (-1)^{S+L'+J+t} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ & \begin{Bmatrix} J & J' & t \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle 4f^N \alpha' S' L' || C^{(t)}(i) || 4f^N \alpha S L \rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

Os elementos de matriz de $C^{(t)}$ podem ser calculados em termos do operador tensorial irreduzível unitário $U^{(t)}$, definido por

$$\begin{aligned} U^{(t)} &= \sum_i (u^{(t)})_i \\ \langle l_i || (u^{(t)})_i || l_j' \rangle &= \delta_{ij} \delta_{ll'} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Os elementos de matriz de $C^{(t)}$ podem ser escritos como

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \alpha' S' L' || C^{(t)} || 4f^N \alpha S L \rangle &= \langle 4f^N \alpha' S' L' || U^{(t)} || 4f^N \alpha S L \rangle \times \\ & \langle f || C^{(t)} || f \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

onde $\langle f \| C^{(t)} \| f \rangle = (-1)^f (2f+1) \begin{pmatrix} f & t & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Pela condição de triangularidade para a avaliação dos elementos de matriz, mostra-se que para elétrons f , sempre $t \leq 6$.

1.5.5. Intensidades das transições $f-f$

Pode-se dizer que o interesse pelas intensidades $f-f$ nos íons terras raras, surgiu com o trabalho publicado por VAN VLECK em 1937. A questão levantada foi se as linhas agudas no espectro dos íons lantanídeos trivalentes eram devido às transições dentro da configuração $4f^N$, ou às transições entre essa configuração e uma de energia superior, por exemplo a $4f^N - 15d$.

As transições $4f - 4f$ dos íons trivalentes das terras raras são suficientemente intensas para serem atribuídas aos mecanismos de dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. As transições por dipolo elétrico dentro de uma configuração são proibidas (Regra de Laporte).

Segundo HÜFNER (1978), as fontes da radiação óptica nos íons

terras raras, quando introduzidas em uma matriz são:

- 1.- Radiação de dipolo elétrico forçado induzida por termos ímpares do campo cristalino;
- 2.- Radiação de dipolo magnético permitida;
- 3.- Acoplamento dinâmico.

1.5.6. Teoria de Judd-Ofelt

Judd e independentemente Ofelt em 1962, derivaram expressões para a força do oscilador das transições de dipolo elétrico induzidas dentro da configuração $4f^N$. Já que os resultados são similares e foram publicados

simultaneamente, hoje são conhecidos como a Teoria de Judd-Ofelt (J-O). Em sua essência, é uma quantificação das idéias formuladas por VAN VLECK em 1937. A teoria está baseada nas seguintes premissas:

- 1.- Os termos ímpares do campo cristalino promovem uma mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas. A regra de Laporte é, portanto, relaxada;
- 2.- Diferenças de energias interconfiguracionais são aproximadamente iguais à diferença de energia entre os baricentros das respectivas configurações eletrônicas envolvidas;
- 3.- Todos os níveis M_J do estado fundamental são assumidos igualmente populados.

A expressão para a força do oscilador f de uma linha espectral correspondente à transição de dipolo elétrico da componente $|a\rangle$ do estado base de um íon à componente $|b\rangle$ do estado excitado, é dada por

$$f = \chi [8\pi^2 mc \sigma / h] | \langle f | \mathbf{P}_q^{(1)} | i \rangle |^2 \quad (1.19)$$

onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, σ a energia da transição em cm^{-1} , e χ o fator de correção de Lorentz devido a refratividade do meio.

Quando o íon é introduzido em um meio de índice de refração n , o campo efetivo, E_{ef} , no sítio do íon é dado em uma aproximação "tight-binding" pela expressão

$$E_{\text{ef}}/E_0 \approx 1 + n^2 - 1/3 + \dots$$

de onde surge o fator de correção $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$ para o dipolo elétrico, e onde E_0 é o campo médio no meio hospedeiro.

Pela forma da eq.(1.19), ela pode ser diretamente relacionada com a força do oscilador obtida experimentalmente do espectro de absorção, a temperatura ambiente e, portanto, serve de ligação entre os resultados experimentais e as predições teóricas.

Os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ na eq.(1.19), por serem da mesma configuração, têm a mesma paridade. Dado que o operador P , de dipolo elétrico tem paridade ímpar, o elemento de matriz é zero. Para ter elementos de matriz diferente de zero, é necessário misturar dentro da configuração $4f^N$ estados construídos de configurações que tenham paridade oposta a $4f^N$. Para isto recorre-se às configurações excitadas do tipo $4f^{N-1}nd$ e $4f^{N-1}ng$. São utilizados os termos ímpares da expansão do campo cristalino, H_{cc} (t ímpar), na forma introduzida na eq.(1.13), sendo considerados como uma perturbação de primeira ordem. O operador de dipolo elétrico, P , expresso em termos de operadores tensoriais irredutíveis, tem a forma:

$$P = e \sum_i r_i (C^{(1)})_i \quad (1.20)$$

Segundo a teoria de Judd-Ofelt, os elementos de matriz da transição de dipolo elétrico forçado podem ser calculados utilizando-se autofunções na forma

(teoria de perturbações em primeira ordem)

$$|i\rangle = |4f^N \alpha [SL] JM\rangle + \sum_{\Psi''} |\Psi''\rangle \langle \Psi'' | H_{cc} | 4f^N \alpha [SL] JM \rangle \times \\ (E(4f^N J) - E(\Psi''))^{-1} \quad (1.21)$$

$$|f\rangle = |4f^N \alpha' [S'L'] J'M'\rangle + \sum_{\Psi''} |\Psi''\rangle \langle \Psi'' | H_{cc} | 4f^N \alpha' [S'L'] J'M' \rangle \times \\ (E(4f^N J) - E(\Psi''))^{-1} \quad (1.22)$$

onde α representa os números quânticos adicionais que sejam necessários para definir univocamente um estado e, dado que no acoplamento intermediário os números quânticos S e L enquanto convenientes para fins de classificação, não são bons números quânticos, são incluídos em colchetes.

Substituindo os operadores H_{cc} e P , pelas eqs.(1.13) e (1.20) e desprezando o termo cruzado de ordem superior, o elemento de matriz para f pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned}
 \langle i | P_q^{(1)} | f \rangle &= e \sum_{\Psi''} \sum_{k,t,p} A_{tp} \{ \langle 4f^N \alpha [SL] JM | \sum_i (C_q^{(1)})_i | \Psi'' \rangle \times \\
 &\langle \Psi'' | \sum_i (C_p^{(t)})_i | 4f^N \alpha' [S'L'] J'M' \rangle \langle 4f | r | n\ell \rangle \langle n\ell | r^t | 4f \rangle (\Delta E)^{-1} + \\
 &\langle 4f^N \alpha [SL] JM | \sum_i (C_p^{(t)})_i | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | \sum_i (C_q^{(1)})_i | 4f^N \alpha' [S'L'] J'M' \rangle \times \\
 &\langle 4f | r^t | n\ell \rangle \langle n\ell | r | 4f \rangle (\Delta E')^{-1} \quad (1.23)
 \end{aligned}$$

onde $\Delta E = E(4f^N J) - E(\Psi'')$; $\Delta E' = E(4f^N J') - E(\Psi'')$ e $\langle n\ell | r^t | 4f \rangle$ são as integrais radiais definidas por $\int_0^\infty R(n\ell) r^t R(4f) dr$.

A eq.(1.23) é difícil de ser calculada por envolver somas infinitas com diferenças de energia entre termos diferentes no denominador. Para fazer a equação mais manejável, pode-se usar aproximações.

A forma $|\Psi'' \rangle \langle \Psi''|$ na eq.(1.23) sugere a possibilidade de usar a relação de fechamento, GRIFFITH (1960), a fim de unir os operadores $C_q^{(1)}$ e $C_p^{(t)}$ em um só, para que opere entre os estados da mesma configuração $4f^N$. Para isto Judd e Ofelt assumem que $\Delta E = \Delta E'$; que podem ser entendidos como diferença de energia entre os baricentros das

configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}n\ell$ ($E_{4f} - E_{n\ell}$). Assim, pode-se mostrar que o primeiro termo do lado direito da eq.(1.23) pode ser escrito como

$$e \sum_{\substack{\lambda, t, p \\ n, \ell}} A_{tp} (-1)^{p+q+f+l} (2\lambda+1)(2f+1)(2\ell+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -q-p & p \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & t & \lambda \\ f & f & \ell \end{matrix} \right\} x$$

$$\langle 4f | r | n\ell \rangle \langle n\ell | r^\dagger | 4f \rangle \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J'M' | U_{-p-q}^{(\lambda)} | 4f^N \alpha [SL] JM \rangle (\Delta E)^{-1}$$

A diferença deste termo em relação ao segundo termo (eq.(1.21)) está na fase dos símbolos 3-j

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -q-p & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

A partir da fase $(-1)^{1+\lambda+t}$ podemos perceber que: pelas propriedades de simetria dos símbolos 3-j, tem-se que λ e t devem ter paridades contrárias, ou os dois termos na eq (1.23) cancelam-se em sua maior parte. Dado que os termos ímpares do campo cristalino correspondem a valores ímpares de t , então λ deve ser par e, assim, os dois termos na eq.(1.23) se somam. Além disso, pelos símbolos 6-j, tem-se que $\lambda \leq 6$ e, portanto, $\lambda = 2, 4, 6$.

Esta suposição simplifica os cálculos e introduz maior fragilidade à teoria, particularmente no caso de alguns íons onde o ΔE é pequeno, como no caso do íon Pr^{3+} .

Dessa forma, a força do oscilador pode ser escrita como

$$f = \chi [8\pi^2 m e \sigma / h] [e \sum_{p, t, q} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) A_{tp} \Xi(t, \lambda) x$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -q-p & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & J \\ -M & -p-q & M \end{pmatrix} \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J'M' | U^{(\lambda)} | 4f^N \alpha [SL] J \rangle x$$

$$(\Delta E)^{-1}]^2 \quad (1.25)$$

$$\text{onde } \Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n, \ell} (-1)^{f+1} (2\ell + 1)(2f + 1) \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ \ell & f & \ell \end{matrix} \right\} \langle f \| \mathbf{C}^{(1)} \| \ell \rangle \times$$

$$\times \langle \ell \| \mathbf{C}^{(1)} \| f \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle (\Delta E)^{-1}$$

Esta equação permite que a teoria possa ser aplicada às transições entre níveis Stark individuais, cujas funções de onda sejam combinações lineares de estados $|4f^N \alpha [SL] JM \rangle$. No entanto, tais transições não são usualmente distinguíveis quando o íon está em solução, então é conveniente somar sobre todos os níveis Stark do estado fundamental, assumindo que estão igualmente populados. Isto faz com que o símbolo 3-j na força do oscilador, seja substituído pelo fator $[(2J + 1)(2t + 1)3]^{-1}$, e a forma da equação será:

$$f = \sum_{\lambda=2,4,6} \sigma \tau_{\lambda} \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| U^{(\lambda)} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle^2 (2J + 1)^{-1} \quad (1.26)$$

$$\text{onde } \tau_{\lambda} = \chi [8\pi^2 mc / 3h] (2\lambda + 1) \sum_{p, t} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t + 1)^{-1}$$

os A_{tp} já foram definidos na eq.(1.14), PEACOCK.R.D (1975) .

Estes parâmetros, τ_{λ} , podem ser avaliados dos dados experimentais e envolvem as partes radiais das funções de onda $4f^N$, $4f^{N-1}(nl)$ e a interação entre o íon central e sua vizinhança imediata.

Dado que o fator de correção χ varia com o comprimento de onda, PEACOCK (1975), a força do oscilador pode assumir a forma:

$$f = \chi [8\pi^2 mc / 3h] \sigma \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| U^{(\lambda)} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle^2 (2J + 1)^{-1} \quad (1.27a)$$

$$\text{onde} \quad \Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{p,l} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t + 1)^{-1} \quad (1.27b)$$

O método dos mínimos quadrados é geralmente usado para otimizar o conjunto de parâmetros Ω_{λ} . Isto é feito através de um programa computacional (ver Apêndice B). O desvio quadrático médio (r.m.s.) da força do oscilador calculado (f_{Cal}) e a força do oscilador experimental (f_{Exp}) é definida por CARNALL, FIELDS, WYBOURNE (1965)

$$\text{r.m.s.} = \left[\frac{\text{soma dos quadrados dos desvios}}{\text{número de bandas} - \text{número de parâmetros}} \right]^{1/2} \quad (1.28)$$

É conveniente mencionar outras definições fortemente ligadas a estes parâmetros e à força do oscilador, que são particularmente úteis quando se trata de estudar as propriedades espectroscópicas de íons TR em alguma matriz. Uma vez obtidos os parâmetros τ_{λ} ou Ω_{λ} , pode ser calculada a intensidade de linha de uma transição de dipolo elétrico forçado entre os multipletos J e J', HÜFNER (1978), por

$$S_{JJ'}^{\text{de}} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| U^{(\lambda)} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle |^2 \quad (1.29)$$

onde e é a carga do elétron.

A probabilidade de emissão espontânea entre os multipletos J e J', no caso do dipolo elétrico, segundo REISFELD & JORGENSEN (1977), é

$$A_{JJ'}^{\text{de}} = [64\pi\sigma^3/3hc^3] [n(n^2 + 2)^2/9] e^2 \times$$

$$\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} | \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| U^{(\lambda)} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle |^2 \quad (1.30)$$

onde n é o índice de refração do meio hospedeiro.

Já que os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem transições para vários estados terminais mais baixos, a probabilidade de relaxação radiativa total, $A_{JJ'}^T$, é definida por:

$$A_{JJ'}^T = \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (1.31)$$

onde a soma é feita sobre todos os estados terminais.

Os canais de relaxação dos diferentes níveis $\beta_{JJ'}$, desde um multipletto J a um estado terminal J' , é dado por

$$\beta_{JJ'} = A_{JJ'}^{de} / A_{JJ'}^T \quad (1.32)$$

O tempo de vida radiativo de um estado é

$$\tau_R = [A_{JJ'}^T]^{-1} \quad (1.33)$$

Para uma dada largura de linha dada, a secção transversal de emissão estimulada ρ_p , para emissão estimulada, está relacionada com a probabilidade de transição radiativa por:

$$\rho_p = [\lambda^4 / 8\pi c n^2 \Delta\lambda] A_{JJ'} \quad (1.34)$$

onde $\Delta\lambda$ é a largura média da banda.

1.5.7. Regras de seleção derivadas da teoria de Judd-Ofelt

Dos símbolos 3-j e 6-j, as seguintes regras de seleção podem ser obtidas:

$$\begin{array}{lll} \text{Símbolo 6-j} & \lambda \leq 6 & \rightarrow \lambda = 2, 4, 6 \\ & t \leq 7 & \rightarrow t = 1, 3, 5, 7 \\ & \Delta l = \pm 1 & \rightarrow l = d, g \end{array}$$

$$\text{Analogamente } \Delta S = 0, \quad \Delta L \leq \lambda, \quad \Delta J \leq \lambda$$

$$\begin{array}{lll} \text{Símbolo 3-j} & \text{para } \lambda = 2 & \rightarrow t = 1, 3 \\ & \lambda = 4 & \rightarrow t = 3, 5 \\ & \lambda = 6 & \rightarrow t = 5, 7 \end{array}$$

1.5.8 Transições de dipolo magnético

Dentro da configuração $4f^N$, as transições de dipolo magnético são permitidas. A força do oscilador para a transição de dipolo magnético, f_{dm} , calculada a partir das funções $|4f^N \alpha [SL] JM \rangle$, CARNALL, FIELDS, WYBOURNE (1965), é dada por:

$$f_{dm} = [2\pi^2 \sigma n / 3hmc(2J + 1)] \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| L + 2S \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle^2 \quad (1.35)$$

sendo que a intensidade de linha é dada por:

$$S_{JJ'}^{dm} = [e^2 / 4m^2 c^2] \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| L + 2S \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle^2 \quad (1.36)$$

Os elementos de matriz diferentes de zero serão aqueles diagonais nos números quânticos α , S, e L. As regras de seleção sobre J, $\Delta J = 0, \pm 1$ restringem o cálculo a três casos:

1.- $J' = J$

$$\langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle = g \hbar [J(J+1)(2J+1)]^{1/2}$$

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

2.- $J' = J - 1$

$$\langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle = \hbar \{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]/4J\}^{1/2}$$

3.- $J' = J + 1$

$$\langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \| \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \| 4f^N \alpha [SL] J \rangle = \hbar \{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)]/4(J+1)\}^{1/2}$$

A probabilidade de emissão espontânea de radiação de dipolo magnético entre multipletos J e J' no acoplamento intermediário é dado por:

$$A_{JJ'}^{\text{dm}} = [64\pi^4 \sigma^3 / 3hc^3 (2J+1)] \chi S_{\text{dm}} \quad (1.37)$$

onde $\chi = n^3$ para dipolo magnético.

As transições de dipolo magnético, além de serem pouco comuns nos espectros de alguns terras raras, são de pequena intensidade quando comparadas com as de dipolo elétrico e podem ser negligenciadas na explicação da maioria das transições.

1.5.9. Transições hipersensitivas

A maioria das transições $4f-4f$ dos íons lantanídeos trivalentes tem intensidades que são pouco afetadas pela vizinhança química do íon. Algumas, entretanto, são muito sensíveis ao meio no qual se encontram e,

frequentemente, são mais intensas quando o meio aquoso em que se encontra inicialmente o íon, é substituído por outro meio. Tais transições, JUDD & JORGENSEN (1964) as designaram "Hipersensitivas".

A tabela 3 mostra algumas transições hipersensitivas nos lantanídeos, PEACOCK (1975).

TABELA 3. Transições hipersensitivas de algumas TR

Ion	Transição	$\sigma[\text{cm}^{-1}]$
Pr^{3+}	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	5200
Nd^{3+}	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	17300
Eu^{3+}	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	18700
	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	21500
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16300
Dy^{3+}	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	7700
Er^{3+}	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	19200
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	26400
Tm^{3+}	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	5900
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	12700
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$	21300

Judd e Jorgensen notaram que as transições hipersensitivas conhecidas obedeciam aproximadamente as regras de seleção $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta L| \leq 2$ e $\Delta S = 0$, que são justamente as regras de seleção sobre $U^{(2)}$. Isto sugeriu que a hipersensitividade podia ser associada com a sensibilidade de Ω_2 ao meio hospedeiro. Pode-se dizer que toda transição na região espectral acessível, com intensidade dominada pelo valor de $U^{(2)}$, são hipersensitivas.

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o fenômeno.

JORGENSEN & JUDD em 1964, depois de discutir o assunto, concluíram que a hipersensitividade de certas linhas no espectro dos íons terras raras tinham sua origem na não-homogeneidade do dielétrico. MASON, PEACOCK, STEWART (1975) e STEWART (1975), no mesmo sentido propuseram um novo mecanismo, é o chamado Mecanismo de Acoplamento Dinâmico e que hoje representa a explicação mais aceita sobre o fenômeno. Pouco depois, JUDD (1979) mostrou que este mecanismo era justamente uma alternativa daquele anteriormente, proposto com JORGENSEN em 1964.

1.5.10 Mecanismo de Acoplamento Dinâmico

Este mecanismo que deve ser agregado ao de dipolo elétrico da teoria padrão de Judd-Ofelt, MALTA et al.(1991), tem sua origem nos altos gradientes do campo de oscilação produzido pelos dipolos induzidos sobre os ligantes pelo campo de radiação incidente. O elemento de matriz apropriado da q-ésima componente esférica do operador de acoplamento dinâmico W_{DC} , MALTA (1981), é dado por

$$\langle 4f^N \varphi' | W_{DC} | 4f^N \varphi \rangle = \sum_{\lambda, p, j} (-1)^{p+q} [4\pi(\lambda+1)(2\lambda+1)]^{1/2} \alpha_j \times$$

$$Y_p^{\lambda+1*}(\Omega_j)/R_j^{\lambda+2} \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle \begin{pmatrix} 1 & \lambda & \lambda+1 \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \times$$

$$\langle f || C^{(\lambda)} || f \rangle \langle 4f^N \varphi' | U_{p+q}^{(\lambda)} | 4f^N \varphi \rangle \quad (1.38)$$

onde α_j é a polarizabilidade do j-ésimo ligante situado em R_j , $\lambda = 2, 4, 6$, e σ_λ são os fatores de blindagem, JUDD (1979). Nesta expressão os ligantes

são vistos como dipolos pontuais. O operador W_{DC} , que depende da geometria de coordenação e da natureza dos ligantes, através de α_j , tem sido usado para explicar a alta sensibilidade ao ambiente químico de certas transições $4f-4f$, sendo que dos três $\Omega_{\lambda=2,4,6}$, Ω_2 é o mais sensível. Exceto para o íon Pr^{3+} , MALTA & SÃ (1980), estas transições obedecem as regras de seleção compatível com o termo $\lambda = 2$ e que é, por sua vez, o termo dominante na eq.(1.38).

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 Preparação dos Vidros Fluoretos

A preparação dos vidros de fluoretos de boa qualidade exige cuidados especiais, desde o processo de pesagem até o de polimento. Não obstante todos os passos exigirem o máximo cuidado, o de tratamento térmico, fusão, choque térmico e o de verter nos moldes, são considerados os mais críticos e, portanto, devem ser feitos em atmosfera controlada.

Cada um dos passos envolvidos na fabricação do vidro deve ser dado com muito cuidado, pois existem parâmetros que são difíceis de serem controlados. Para facilitar o controle de um bom número destes parâmetros, são construídas câmaras herméticas, com atmosfera controlada. São as chamadas "Câmaras Secas". (Fig 6). Estas câmaras permitem especialmente o controle da umidade e da atmosfera no tratamento térmico, além de tornar possível o manuseio dos reagentes de partida, desde a parte externa. Os reagentes devem ser da mais alta pureza para minimizar as contaminações devido a alguns elementos químicos.

Para evitar outras formas de contaminação são utilizados cadinhos de platina, ouro ou carbono vítreo. Cadinhos de cerâmica não podem ser usados, uma vez que reagem com os fluoretos. Os cadinhos de carbono vítreo, por serem porosos, podem alojar água ou oxigênio, havendo necessidade de aquecimento em vácuo, para a sua eliminação.

FIGURA 5. Sistema de câmaras secas, com atmosfera controlada, utilizado na fabricação dos vidros fluoretos.

2.1.1 As Câmaras Secas

São duas câmaras secas interligadas a um sistema de purificação. Através deste sistema, da Vacuum Atmosphere Company, Modelo MO40-2V (Fig 5), a atmosfera é purificada e a pressão é controlada dentro das câmaras.

A contaminação da atmosfera é evitada pelo uso de uma ante-câmara, para entrada ou saída de materiais, com vácuo, a fim de se eliminar gases do local de procedência dos mesmos.

A pressão no interior é mantida igual ou superior à do exterior para evitar entrada de umidade, esforços do material acrílico de seus visores e das luvas de neoprene. O controle da pressão é feito automaticamente por um dispositivo, o "Pedatrol", que controla a válvula através da qual é regulada a entrada ou saída de gás. Também conta-se com sistemas mecânicos

adicionais de proteção, em cada câmara, que complementam a função do pedatrol.

A purificação da atmosfera é feita por dois agentes que fazem parte do sistema Vacuum Atmosphere. São eles:

- a) Peneiras Moleculares, que além de removerem a água, também removem: dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ácido sulfúrico, monóxido de carbono e diversos compostos orgânicos.
- b) Ridox (Dow Corning Company), que remove oxigênio.

Estes dois agentes funcionam à temperatura ambiente e após a saturação podem ser regenerados. No interior das câmaras o grau de umidade normalmente situa-se abaixo de 0.1 ppm.

2.1.2 Síntese de Vidros Fluoretos

De fundamental importância na preparação dos vidros fluoretos, é o grau de pureza dos materiais de partida. Os níveis toleráveis de impurezas dependem da aplicação final do vidro. Por exemplo, em fibras ópticas, para uso em telecomunicações de longo alcance, a perda óptica total deverá aproximar-se à atenuação teórica prevista, de 10^{-2} - 10^{-3} dB/Km. Isto exige que os níveis de contaminantes, como metais de transição e terras raras, devam ser inferior a 1 ppb, OHISHI, MITACHI, KANAMORI (1981). Para aplicação óptica com vidros espessos, como os precursores ópticos, o nível de impurezas poderá ir de 1 a 5 ppm. A tabela 4 relaciona os reagentes químicos, o grau de pureza e os fornecedores utilizados na fabricação dos vidros deste trabalho.

TABELA 4 . Reagentes químicos, grau de pureza e fornecedores utilizados na fabricação dos vidros fluoretos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} .

Reagente	Grau de pureza	Fornecedor
In_2O_3	99.9999%	Preussag
ZnF_2	99%	Aldrich Chem
BaF_2	99.999%	Fluortran
SrF_2	99.99%	Merch
Ga_2O_3	99.999%	Aldrich Chem
NaF	99.99%	Aldrich Chem
Er_2O_3	99.9%	Fluka
Pr_4O_9	99.99%	Reacton
NH_5F_2	-----	Prolabo

2.1.3 Fusão dos Vidros de Fluoretos

Ao realizarmos uma fusão devemos ter em mente que para cada composição existe uma temperatura, um tempo e uma atmosfera adequados, com o objetivo de se evitar a presença de partículas não fundidas e a perda de componentes que podem alterar a composição final e, eventualmente, impedir a vitrificação.

O material para a fusão é colocado num forno a temperatura de 820°C em um cadinho de platina, por uma hora, e a 850°C por mais uma hora, para garantir a completa homogeneização dos componentes. O produto fundido é vertido em um molde pré-aquecido a 260°C (ligeiramente abaixo de T_g), para evitar o choque térmico, a cristalização e/ou aderência do material fundido.

Finalmente o vidro é submetido ao recozimento num forno, também a

260°C, e resfriado lentamente, para eliminar tensões internas que dependem das dimensões e geometria da amostra. Os vidros obtidos para este trabalho têm as seguintes composições:

com $x = 1, 2, 3$ e 4 mol %.

2.1.3.1 Preparação das Amostras

Após o processo de fusão as amostras obtidas, foram cortadas na forma de paralelepípedo e polidas apresentando duas faces paralelas e planas. O polimento foi feito com uma Politriz Panambra, Modelo DP9V, usando lixas 180, 320, 600 e 1000; o fluido de polimento foi lubrificante DP azul, fornecido pela mesma Panambra.

2.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

2.2.1 Densidade (ρ)

A densidade relaciona-se diretamente com a fração de volume ocupado e com a massa dos íons presentes. É uma propriedade física que pode dar informação estrutural importante, ainda que indireta. Os vidros fluoroindatos têm densidades cujos valores são comparáveis aos dos vidros fluorozirconatos ($4.0 - 6.5 \text{ g/cm}^3$), os quais, por sua vez, são mais densos que os silicatos (2.5 g/cm^3). Nos vidros fluoroindatos e os fluorozirconatos os elevados pesos atômicos são em parte responsáveis por essas densidades, mas as elevadas frações de empacotamento para os íons (de 0.57) são determinantes.

As densidades foram calculadas usando-se o Picnômetro de He,

Micromeritics, para determinar o volume. As massas foram medidas usando-se uma balança Sartorius.

2.2.2 Índice de Refração (n)

Uma onda eletromagnética ao propagar-se é perturbada pelo campo elétrico do meio, o que causa variações na velocidade e na intensidade da onda eletromagnética. O índice de refração (n) mede a razão entre a velocidade da radiação no vácuo, c , e a velocidade da radiação no material, c_m ($n = c/c_m$).

O índice de refração e a sua variação com λ (dispersão) são bastante importantes, tanto do ponto de vista de aplicações, quer em componentes ópticos quer em fibras ópticas, como do ponto de vista estrutural.

A dispersão do índice de refração pode expressar-se pelo número de Abbé (Vd) dado por

$$Vd = (n_D - 1)/(n_F - n_c) \quad (2.1)$$

onde n_F e n_c se referem ao índice de refração nas linhas espectrais do azul e do vermelho, 486,1 nm e 656.3 nm, respectivamente.

Nos vidros fluoroindatos como também nos fluorozirconados, o índice de refração situa-se no intervalo de 1.47 - 1.54.

Neste trabalho os índices de refração foram medidos com o Refratômetro Pulfrich PR2- Carl Zeiss.

2.2.3 Viscosidade (η)

É uma das propriedades físicas mais importantes dos sistemas formadores de vidro. Informa sobre a capacidade formadora vítrea e sobre a estabilidade térmica de um dado sistema. A viscosidade é governada pela estrutura do vidro, pela composição química e pelo tipo de ligações

envolvidas.

2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

2.3.1 Espectroscopia de Absorção

Os espectros de absorção óptica são o meio mais simples e interessante de se verificar as transições e vibrações nos sólidos. A partir dos espectros de absorção obtemos a posição e a forma das bandas de absorção determinando as energias dos diferentes níveis eletrônicos.

Numa transição eletrônica, ocorre a absorção de um fóton com energia igual à diferença de energia entre o estado inicial E_1 do elétron e seu estado final E_2 :

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.2)$$

onde h é a constante de Planck e ν a frequência do fóton incidente.

Os espectros relacionam a densidade óptica (DO) em função do comprimento de onda (nm). A densidade óptica é definida como:

$$D.O = \log (I_0/I) \quad \text{e} \quad I/I_0 \text{ é a transmitância} \quad (2.3)$$

onde I_0 , é a intensidade do feixe de referência.

O decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra é dado pela lei de Lambert-Beer

$$I = I_0 \exp(-\kappa d) \quad (2.4)$$

onde κ é o coeficiente de absorção da amostra em cm^{-1} e d é a espessura da amostra em cm. A constante κ é, na realidade, a energia absorvida pela amostra e é dada por:

$$\kappa = 2.303 \text{ DO}/d \quad (2.5)$$

Os espectros de absorção óptica foram medidos utilizando um Espectrofotômetro Cary 17, usando como meio de referência o ar na faixa espectral entre 300 e 1600 nm, nos vidros dopados com Er^{3+} , e de 400 a 2500 nm nas amostras dopadas com Pr^{3+} . Também foi utilizado um Espectrofotômetro Bomen na faixa de 2000 a 10000 nm para as amostras com Pr^{3+} .

A figura 6. mostra o sistema óptico do Espectrofotômetro Cary 17 usado para obter os espectros de absorção.

FIGURA 6 . Sistema óptico do Espectrofotômetro Cary 17. Conforme manual do equipamento..

Na fig.6 temos : 1.- Lâmpada halogena de tungstênio, 2.- Lâmpada de

deutério, 3.- Choper, 4.- Fenda de entrada do feixe, 5.- Prisma, 6.- Grade, 7.- Fenda intermediária, 8.- Referência, 9.- Separador do feixe, 10.- Amostra, 11.- Fenda de saída do feixe, 12.- Fototubo e 13.- Detetor de sulfeto de chumbo.

2.3.2 Espectroscopia de Emissão

O processo de luminescência envolve transições, entre níveis de energia eletrônicos de um material com a emissão radiativa, característica do material. Uma transição se origina em algum nível eletrônico excitado no qual o elétron se encontra e, pela emissão de um fóton, ocupa um nível de mais baixa energia. Na fig.7 é considerado um processo de excitação e luminescência em um material hipotético, M.D. LUMB (1978).

Por algum mecanismo de excitação, o material é levado desde o estado fundamental ao estado E_4 . Os "gaps" de energia entre os níveis adjacentes entre E_4 e E_2 são considerados pequenos e entre E_2 e E_1 grandes. Assim, quando o "gap" entre o estado excitado e um nível adjacente mais baixo é pequeno, o material nesse estado excitado tende a decair não radiativamente pela emissão de fônons, elevando a temperatura do material pelos fônons absorvidos.

Os decaimentos radiativos, desde os níveis eletrônicos mais altos até mais baixos, estão acompanhados da emissão de um fóton e ocorrem quando o gap, ao nível adjacente mais baixo, é maior que um determinado valor crítico. Quando o material é levado ao nível E_4 (excitação), e os gaps entre os níveis E_4 e E_3 , E_3 e E_2 são menores que o valor crítico, a energia até E_2 é levada por fônons (decaimento não radiativo) aumentando a temperatura do material e finalmente decaindo radiativamente, emitindo um fóton até E_1 ou E_0 . Se o decaimento é para E_1 , então decairá não radiativamente ao

estado fundamental E_0 . Assim, as duas possíveis transições luminescentes que ocorrerem terão as frequências:

$$h\nu_1 = E_2 - E_1 \quad \text{ou} \quad h\nu_0 = E_2 - E_0$$

FIGURA 7. Diagrama de níveis de energia de um material hipotético mostrando um processo de excitação e emissão envolvendo transições não radiativas

Na figura 7 E_0 é a energia do estado fundamental e $E_1, \dots, E_5$ são as energias dos estados excitados.

O espectro de emissão luminescente será então um gráfico da intensidade da emissão $I(\nu)$, que depende do número de estados excitados, os quais são populados em função do comprimento de onda ou energia para uma dada intensidade de excitação.

Neste trabalho, para obtermos os espectros de emissão dos vidros fluorindatos dopados com Er^{3+} , a 300K, foi usada como fonte de excitação a linha 488nm do laser de Argônio 60/70 da Innova. A fluorescência é focalizada por um sistema óptico sobre um monocromador de 0.60m da

Jarrell-Ash. O feixe que emerge do monocromador é direcionado a um detetor apropriado. Um detetor de InAs a 77K foi utilizado na região do infravermelho. O sinal obtido é amplificado com um eletrômetro Keithley, e processado num computador. A fig.8 mostra um diagrama de blocos do sistema utilizado para obter os espectros de luminescência.

2.3.3 Espectroscopia resolvida no tempo

A medida do tempo de vida de um estado excitado para o caso ideal dos terras raras, isto é, quando um íon ocupa um só tipo de sítio no material hospedeiro, o decaimento da intensidade da luminescência em função do tempo de um nível excitado, segue a lei de Beer - Lambert

$$I = I_0 \exp(-t / \tau) \quad (2.6)$$

onde τ é o tempo de vida do nível emissor.

Entretanto, no caso dos materiais hospedeiros não cristalinos, como acontece nos vidros, este decaimento não segue esta lei porque os íons impurezas (dopantes) ocupam um grande número de sítios diferentes. Estudos de tempos de vida feitos em vidros de fluoretos por M. D. SHINN et al.(1983) e K. TANIMURA et al.(1984), mostram uma pluralidade nas curvas de decaimento.

Para obtermos os tempos de vida radiativos nos vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+} , foi utilizada a linha 488nm do laser de Argônio 60/70 da Innova. A frequência dos pulsos que incidem sobre cada uma das amostras de 1,3 e 4 mol% de Er^{3+} , é regulada por um choper sintonizável.

Um sistema óptico é usado para direcionar o feixe sobre a amostra e, logo depois, para o monocromador de 0.60m da Jarrell-Ash. O sinal que

emerge do monocromador se faz incidir sobre um detetor de Germânio resfriado. Um osciloscópio digital de 100MHz da Hewlet Packard o qual acopla os sinais do choper e do detetor. Do osciloscópio, o sinal é levado a um microcomputador que processa os dados. As medidas foram feitas a duas temperaturas, 300 e 77K. Um diagrama de blocos do equipamento normalmente utilizado na espectroscopia resolvida no tempo é mostrado na fig.9.

FIGURA 8. Equipamento para medidas de luminescência

FIGURA 9. Equipamento para medidas de tempo de vida.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS PARA Er^{3+} EM VIDROS FLUOROINDATOS

3.1. Vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+}

Os vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+} foram preparados como descrito no capítulo 2. As propriedades físicas (índice de refração n , densidade ρ e caminho óptico ℓ) das amostras obtidas são apresentadas na tabela 5. Nota-se que o índice de refração experimenta leves variações crescentes com o aumento da concentração de Er^{3+} e observamos que na densidade as variações são pequenas.

TABELA 5. Propriedades físicas dos vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+}

Concentração	n	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\ell(\text{cm})$
1.0	1.48989	4.86	0.207
2.0	1.49238	4.95	0.177
3.0	1.49444	4.98	0.201
4.0	1.49540	5.00	0.143

3.2. Espectros de absorção

Medidas dos espectros de absorção óptica a temperatura ambiente foram realizadas nos vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+} , nas composições $(36 - x)\text{InF}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 16\text{BaF}_2 - 6\text{GaF}_3 - 2\text{NaF} - x\text{Er}_2\text{O}_3$ com $x = 1, 2, 3$ e 4 mol%, na faixa espectral entre 300 e 700nm, fig. 10A, e entre 700 e 1600nm, fig. 10B. Identificamos as transições eletrônicas, a partir do nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, atribuindo a cada banda de absorção o

FIGURA 10. Espectro de absorção de Er^{3+} em vidros fluorindatos a temperatura ambiente, para $x = 1, 2, 3$ e 4 mol% de Er^{3+} . A) desde 300 a 700 nm, B) desde 700 a 1600 nm.

e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ são notáveis por sua intensa absorção. Na figura 10B, pode-se destacar o aspecto complexo da banda correspondente à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. É importante ressaltar um pequeno deslocamento das bandas no espectro da amostra com 3mol% de Er^{3+} para menores comprimentos de onda, sendo mais acentuado no ultravioleta (UV).

3.3. Forças do Oscilador

3.3.1. Forças do Oscilador Experimental

As áreas integradas de cada banda de absorção foram medidas usando o Planímetro. Algumas bandas foram medidas como bandas complexas, dada a dificuldade de se obter bandas individuais, devido à superposição das bandas componentes. Destas áreas medidas, depois de fazer a transformação a uma escala conveniente, DE SOUZA DA GAMA (1981), a força do oscilador de cada banda é obtida através da equação

$$f_{\text{exp}} = [4.318 \times 10^{-9} / C\ell\lambda] \int \kappa(\lambda) d\lambda \quad (3.1)$$

onde $\kappa(\lambda)$ é o coeficiente de absorção e λ [nm], C [m/l] e ℓ [cm], são, respectivamente, o comprimento de onda, a concentração e o caminho óptico. Os resultados são incluídos na tabela 6.

TABELA 6. Forças do oscilador experimental f_{exp} ($\times 10^6$), para absorção, a partir do estado base $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , em vidros fluoroindatos para diferentes concentrações, a temperatura ambiente.

Estado	Excitado	1 mol %	2 mol %	3 mol %	4 mol %
	$^4G_{9/2}$	2.13	1.53	1.31	1.13
	$^4G_{11/2}$	8.14	8.03	7.52	7.83
	$^2G_{9/2}$	0.56	0.64	0.62	0.59
	$^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$	0.76	1.05	0.81	0.86
	$^4F_{7/2}$	1.56	1.95	1.73	1.89
	$^2H_{11/2}$	4.15	3.98	3.58	3.86
	$^4S_{3/2}$	0.40	0.23	0.27	0.32
	$^4F_{9/2}$	2.05	1.91	2.03	1.99
	$^4I_{9/2}$	0.32	0.26	0.30	0.34
	$^4I_{11/2}$	0.40	0.55	0.52	0.54
	$^4I_{13/2}$	1.00	1.07	1.10	1.17

3.3.2. Parâmetros de Intensidades Ω_λ

No modelo para intensidades 4f - 4f, capítulo 1, (teoria de Judd-Ofelt), os parâmetros de intensidades, Ω_λ , com $\lambda = 2, 4$ e 6 e a força de oscilador f_{cal} , estão relacionados pela eq.(1.27a). Os melhores valores para estes parâmetros são ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados. Este ajuste é feito usando-se um programa de computador (ver anexo A). Os resultados para as diferentes concentrações de Er^{3+} são incluídos na tabela 7. No ajuste foram usados os elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2$, reportados por CARNALL et al.(1977), (tabela 8), e energias correspondentes ao baricentro de cada banda.

TABELA 7. Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) do íon Er^{3+} em vidros fluorindatos, para $x = 1,2,3$ e $4 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} .

Concentração (mol%)	Ω_2	Ω_4	Ω_6
1.0	2.17	2.31	0.89
2.0	2.46	1.63	1.23
3.0	2.18	1.68	1.10
4.0	2.45	1.47	1.22

TABELA 8. Valores, no acoplamento intermediário, dos elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^{(\lambda)} \| f^N J' \rangle^2$ com $\lambda = 2,4$ e 6 , reportados por Carnall et al.(1977), para Er^{3+} . Com o estado base $[\alpha SL]J = {}^4I_{15/2}$.

	$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$
${}^4G_{9/2}$	0.0	0.2337	0.1368
${}^4G_{11/2}$	0.9156	0.5263	0.1167
${}^2G_{9/2}$	0.0	0.0243	0.2147
${}^4F_{3/2}, {}^4F_{5/2}$	0.0	0.0	0.3476
${}^4F_{7/2}$	0.0	0.1465	0.6272
${}^2H_{11/2}$	0.7158	0.4138	0.0927
${}^4S_{3/2}$	0.0	0.0	0.2225
${}^4F_{9/2}$	0.0	0.5511	0.4621
${}^4I_{9/2}$	0.0	0.1587	0.0072
${}^4I_{11/2}$	0.0276	0.0002	0.3942
${}^4I_{13/2}$	0.0195	0.1172	1.4325

Em Ω_2 pode-se notar uma tendência à insensitividade com a concentração. Entretanto, em Ω_4 e Ω_6 também existe a mesma tendência, nas amostras com 2,3 e 4 mol% de Er^{3+} , entretanto, na amostra com 1 mol% estes parâmetros apresentam valores bem diferentes. A similaridade nos

valores dos Ω_λ , nas amostras com concentrações de 2,3 e 4 mol%, pode ser explicada pela similaridade do meio que rodeia o íon Er^{3+} nestes vidros. Os valores relativamente pequenos de Ω_2 ($\sim 2.0 \times 10^{-20} \text{cm}^2$), podem indicar um alto grau de homogeneidade micro-estrutural nestas matrizes.

Para comparação, são apresentados na tabela 9 os valores da força do oscilador experimental f_{exp} (tabela 6), e calculado f_{cal} , definida na teoria de Judd-Ofelt, eq.(1.19), de todas as amostras com Er^{3+} . Os r.m.s.,eq.(1.28), que avaliam a qualidade do ajuste, são também incluídos.

Tabela 9. Valores da força do oscilador experimental f_{Exp} e calculada f_{cal} ($\times 10^6$) para absorção a 300K, desde o estado base $^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} , nos vidros fluorindatos com $x = 1, 2, 3$ e 4 mol% de Er^{3+} . Também são incluídos os valores correspondentes dos r.m.s..

Estado Excitado	1 mol %		2 mol %		3 mol %		4 mol %	
	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc
$^4\text{G}_{9/2}$	2.13	1.65	1.53	1.36	1.31	1.35	1.13	1.27
$^4\text{G}_{11/2}$	8.14	7.92	8.03	7.77	7.52	7.22	7.83	7.58
$^2\text{G}_{9/2}$	0.56	0.55	0.64	0.68	0.62	0.62	0.59	0.66
$^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{F}_{5/2}$	0.76	0.63	1.05	0.86	0.81	0.77	0.86	0.86
$^4\text{F}_{7/2}$	1.56	1.67	1.95	1.87	1.73	1.75	1.89	1.83
$^2\text{H}_{11/2}$	4.15	4.52	3.98	4.43	3.58	4.09	3.86	4.31
$^4\text{S}_{3/2}$	0.40	0.33	0.23	0.46	0.27	0.41	0.32	0.46
$^4\text{F}_{9/2}$	2.05	2.35	1.91	2.03	2.03	1.99	1.99	1.91
$^4\text{I}_{9/2}$	0.32	0.43	0.26	0.30	0.30	0.31	0.34	0.27
$^4\text{I}_{11/2}$	0.40	0.38	0.55	0.51	0.52	0.46	0.54	0.51
$^4\text{I}_{13/2}$	1.00	0.95	1.07	1.19	1.10	1.09	1.17	1.18
r.m.s. =	0.26×10^6		0.23×10^6		0.22×10^6		0.20×10^6	

As forças do oscilador experimentais f_{exp} , e calculadas f_{cal} , tabela 9, estão em razoável acordo para todas as transições. Pela pequena variação que a força do oscilador tem com a concentração, pode ser inferido que para as concentrações estudadas, o efeito da dopagem sobre a intensidade, é também pequeno. Entretanto, os valores de f obtidos para as transições hipersensitivas, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ são menores que os reportados por REISFELD et al.(1982), para vidros fluorozirconatos e outros fluoretos, em concentrações equivalentes. Este fato justifica os valores menores dos r.m.s. obtidos em nossos vidros quando comparados com os fluorozirconatos.

Na tabela 9 pode-se notar que na amostra com 4 mol% o r.m.s. tem seu menor valor ($0.20 \times 10^{20} \text{ cm}^2$). Percebe-se uma variação decrescente com o aumento da concentração. Assim, as predições do modelo de intensidade $4f - 4f$ nestes vidros fluoroindatos melhoram com o aumento da concentração. À medida que os valores dos r.m.s. são menores, a qualidade do ajuste é melhor.

As transições hipersensitivas nestes vidros são menos afetadas pela não homogeneidade do meio do que em outros vidros, TANABE et al.(1992). As contribuições de dipolo magnético, as quais são subtraídas na determinação dos Ω_{λ} , apresentam uma contribuição pequena nas intensidades das transições, exceto para as transições, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Nestes casos, as contribuições de dipolo magnético concordam com aquelas reportadas por SHINN et al.(1983), para Er^{3+} nos vidros ZBLA.

3.4. Características espectroscópicas do Er³⁺ nos vidros fluorindatos

A partir dos parâmetros de intensidade Ω_λ com $\lambda = 2, 4$ e 6 obtidos, tab.7, são calculados para todas as amostras os parâmetros espectroscópicos: probabilidades de transições radiativas por dipolo elétrico, $A_{de}(J,J')$, eq.(1.30), e dipolo magnético, $A_{dm}(J,J')$,eq.(1.37), entre multipletos; a razão de ramificação da luminescência, $\beta_{JJ'}$, dos diferentes níveis, eq.(1.32); o tempo de vida radiativo τ_R , eq.(1.33), e a seção transversal de emissão estimulada ρ_p , eq.(1.34). Os resultados são apresentados nas tabelas 10-13. Também são incluídas as energias das possíveis transições $J \rightarrow J'$, envolvendo os 11(onze) níveis J obtidos dos espectros de absorção, figs.10A e B.

TABELA 10. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, amostra com 1.0 mol% de Er^{3+} .

Transição	$\bar{E}$ (cm^{-1})	$A_{de}(J,J')$ (sec^{-1})	$A_{dm}(J,J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6602	6964	35.17	1.0000	9.54	0.4500
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	10279	79.37		0.8593	10.83	0.2493
$^4I_{13/2}$	3677	3.63	9.37	0.1407		2.4998
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	12612	159.57		0.8906	5.58	0.2039
$^4I_{13/2}$	6010	17.27		0.0964		0.4291
$^4I_{11/2}$	2333	1.01	2.16	0.0177		3.4750
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	15379	1307.2		0.8142	0.623	1.1473
$^4I_{13/2}$	8777	243		0.1514		2.0109
$^4I_{11/2}$	5100	47.67		0.0297		3.4591
$^4I_{9/2}$	2767	7.61		0.0047		6.3830
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18552	674.06		0.7571	1.09	0.7201

TABELA 10

	$^4I_{13/2}$	11950	180.14	0.1917		1.1136	
	$^4I_{1/2}$	8273	59.77	0.0636		1.6109	
	$^4I_{9/2}$	5940	22.13	0.0236		2.2472	
	$^4F_{9/2}$	3173	3.37	0.0036		4.2048	
$H_{11/2} \rightarrow$	$^4I_{15/2}$	19267	3295.5	0.6968	0.211	2.1642	
	$^4I_{13/2}$	1665	936.06	0.1979		3.2835	
	$^4I_{11/2}$	8988	334.56	0.0707		4.6304	
	$^4I_{9/2}$	6655	135.81	0.0287		6.2565	
	$^4F_{9/2}$	3888	27.08	0.0057		10.726	
	$^4S_{3/2}$	615	0.17	0.0000		58.877	
$^4F_{7/2} \rightarrow$	$^4I_{15/2}$	20592	2088.1	0.6601	0.316	1.2998	
	$^4I_{13/2}$	13990	654.81	0.2070		1.9146	
	$^4I_{11/2}$	10313	262.31	0.0829		2.6018	
	$^4I_{9/2}$	7980	121.52	0.0384		3.3699	
	$^4F_{9/2}$	5213	33.88	0.0107		5.1583	
	$^4S_{3/2}$	2040	2.03	0.0006		13.176	
	$^2H_{11/2}$	1325	0.56	0.0002		20.439	
$^4F_{3/2} \rightarrow$	$^4F_{5/2} \rightarrow$	$^4I_{15/2}$	22362	1230.5	0.6138	0.50	0.6655
	$^4I_{13/2}$	15760	430.75	0.2149		0.9428	
	$^4I_{11/2}$	12083	194.12	0.0968		1.2300	
	$^4I_{9/2}$	9750	101.99	0.0509		1.5250	
	$^4F_{9/2}$	6983	37.47	0.0187		2.1344	
	$^4S_{3/2}$	3810	6.09	0.0030		3.9111	
	$^2H_{11/2}$	3095	3.26	0.0016		4.8127	
	$^4F_{7/2}$	1770	0.61	0.0003		8.4148	
$^2G_{9/2} \rightarrow$	$^4I_{15/2}$	24692	794.63	0.5573	0.70	0.3251	

TABELA 10

$^4I_{13/2}$	18090	312.47	0.2192		0.4455
$^4I_{11/2}$	14413	158.03	0.1108		0.5597
$^4I_{9/2}$	12080	93.05	0.0653		0.6684
$^4F_{9/2}$	9313	42.64	0.0299		0.8680
$^4S_{3/2}$	6140	12.22	0.0086		1.3182
$^2H_{11/2}$	5425	8.43	0.0059		1.4936
$^4F_{7/2}$	4100	3.64	0.0025		1.9781
$^4F_{5/2}$	2330	0.67	0.0005		3.4884
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	26457	10886	0.5182	0.048	2.9324
$^4I_{13/2}$	19855	4601.4	0.2190		3.9278
$^4I_{11/2}$	16178	2489.1	0.1185		4.8415
$^4I_{9/2}$	13845	1560.1	0.0743		5.6531
$^4F_{9/2}$	1078	799.22	0.0380		7.0548
$^4S_{3/2}$	7905	290.39	0.0138		9.9159
$^2H_{11/2}$	7190	218.51	0.0104		10.877
$^4F_{7/2}$	5865	118.6	0.0056		13.365
$^4F_{5/2}$	4095	40.37	0.0019		19.144
$^2G_{9/2}$	1764	3.23	0.0002		44.454
$^4G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	27451	2919.3	0.4976	0.17	1.1821
$^4I_{13/2}$	20849	1278.9	0.2180		1.5529
$^4I_{11/2}$	17172	714.61	0.1218		1.8911
$^4I_{9/2}$	14839	461.13	0.0786		2.1819
$^4F_{9/2}$	12072	248.28	0.0423		2.6917
$^4S_{3/2}$	8899	99.46	0.0169		3.6487
$^2H_{11/2}$	8184	77.36	0.0132		3.9659
$^4F_{7/2}$	6859	45.54	0.0078		4.7337
$^4F_{5/2}$	5089	18.60	0.0032		6.3963
$^2G_{9/2}$	2758	2.96	0.0005		11.789
$^4G_{11/2}$	994	0.14	0.0000		33.074

TABELA 11. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) do íon Er^{3+} em vidros fluorindatos, amostra em 2.0 mol% de Er^{3+} .

Transição	$\bar{E}$ (cm^{-1})	$A_{de}(J,J')$ (sec^{-1})	$A_{dm}(J,J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6592	87.64	35.16	1.0000	8.14	0.5090
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	10270	106.85		0.9561	8.95	0.3461
$^4I_{13/2}$	3678	4.91	9.42	0.1282		2.8264
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	12563	113.48		0.8877	7.82	0.1700
$^4I_{13/2}$	5971	12.18		0.0953		0.3588
$^4I_{11/2}$	2293	0.11	2.06	0.0170		2.9445
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	15329	130.9		0.8150	0.720	0.9846
$^4I_{13/2}$	8737	209.39		0.1509		1.7278
$^4I_{11/2}$	5059	40.65		0.0293		2.9357
$^4I_{9/2}$	2766	6.64		0.0048		5.4632
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18511	928.25		0.7329	0.789	0.8589
$^4I_{13/2}$	11919	247.79		0.1957		1.3297
$^4I_{11/2}$	8241	81.91		0.0647		1.9296
$^4I_{9/2}$	5948	30.80		0.0243		2.6762
$^4F_{9/2}$	3182	4.71		0.0037		4.9950
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19193	3215.7		0.6979	0.217	2.1809
$^4I_{13/2}$	12601	910.04		0.1975		3.3126
$^4I_{11/2}$	8923	323.13		0.0701		4.6803
$^4I_{9/2}$	6630	132.55		0.0288		6.3097
$^4F_{9/2}$	3864	26.24		0.0057		10.818
$^4S_{3/2}$	682	0.14		0.0000		59.556
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	20510	2332.8		0.6612	0.283	1.2767

TABELA 11

$^4I_{13/2}$	13918	728.98	0.2066	1.8850
$^4I_{11/2}$	10240	290.32	0.0823	2.5631
$^4I_{9/2}$	7947	135.7	0.0385	3.3067
$^4F_{9/2}$	5181	37.60	0.0107	5.0759
$^4S_{3/2}$	1999	2.16	0.0006	13.156
$^2H_{11/2}$	1317	0.62	0.0002	20.051
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	22296	1690.6	0.6142	0.363 0.8619
$^4I_{13/2}$	15704	590.75	0.2146	1.2233
$^4I_{11/2}$	12026	265.3	0.0964	1.6012
$^4I_{9/2}$	9733	140.64	0.0511	1.9802
$^4F_{9/2}$	6967	51.58	0.0187	2.7683
$^4S_{3/2}$	3785	8.27	0.0030	5.0999
$^2H_{11/2}$	3103	4.56	0.0017	6.2200
$^4F_{7/2}$	1786	0.87	0.0003	10.821
$^2G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	24629	971.7	0.5574	0.573 0.3711
$^4I_{13/2}$	18037	381.66	0.2189	0.5053
$^4I_{11/2}$	14359	192.55	0.1105	0.6351
$^4I_{9/2}$	12066	114.25	0.0655	0.7548
$^4F_{9/2}$	9300	52.32	0.0300	0.9822
$^4S_{3/2}$	6118	14.89	0.0085	1.4920
$^2H_{11/2}$	5436	10.45	0.0060	1.6800
$^4F_{7/2}$	4119	4.54	0.0026	2.2141
$^4F_{5/2}$	2333	0.83	0.0005	3.9370
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	26402	10683	0.5178	0.048 2.7605
$^4I_{13/2}$	19810	4518.8	0.2190	3.6904
$^4I_{11/2}$	16132	2437	0.1181	4.5284

TABELA 11

$^4I_{9/2}$	13839	1538.5	0.0746		5.2914
$^4F_{9/2}$	11073	788.12	0.0382		6.6324
$^4S_{3/2}$	7891	285.23	0.0138		9.3031
$^2H_{11/2}$	7209	217.48	0.0105		10.187
$^4F_{7/2}$	5892	118.73	0.0058		12.462
$^4F_{5/2}$	4106	40.18	0.0019		17.878
$^2G_{9/2}$	1773	3.23	0.0002		41.366
$^4G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	27451	2431.4	0.4962	0.204	1.1383
$^4I_{13/2}$	20859	1066.7	0.2177		1.4976
$^4I_{11/2}$	17181	596.11	0.1217		1.8240
$^4I_{9/2}$	14888	387.87	0.0792		2.0970
$^4F_{9/2}$	12122	209.36	0.0427		2.5740
$^4S_{3/2}$	8940	83.98	0.0171		3.4991
$^2H_{11/2}$	8258	66.19	0.0135		3.7840
$^4F_{7/2}$	6941	39.31	0.0080		4.5079
$^4F_{5/2}$	5155	16.10	0.0033		6.0695
$^2G_{9/2}$	2822	2.64	0.0005		11.094
$^4G_{11/2}$	1049	0.14	0.0000		30.823

TABELA 12. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) do íon Er^{3+} em vidros fluoroindatos, amostra com 3.0 mol% de Er^{3+} .

Transição	$\bar{E}$ (cm^{-1})	$A_{de}(J,J')$ (sec^{-1})	$A_{dm}(J,J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6596	80.19	35.08	1.0000	8.67	0.4783
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	10258	95.76		0.8755	9.14	0.3054
$^4I_{13/2}$	3662	4.36	9.26	0.1245		2.6806
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	12545	116.72		0.8848	7.58	0.1570
$^4I_{13/2}$	5949	12.45		0.0944		0.3306
$^4I_{11/2}$	2287	0.71	2.04	0.0208		3.3495
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	15337	1115		0.8147	0.731	1.0983
$^4I_{13/2}$	8741	206.41		0.1508		1.9270
$^4I_{11/2}$	5079	40.49		0.0296		3.3106
$^4I_{9/2}$	2792	6.73		0.0049		6.0324
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18511	836.62		0.7174	0.856	0.7215
$^4I_{13/2}$	11915	223.11		0.1913		1.1213
$^4I_{11/2}$	8253	74.14		0.0646		1.6172
$^4I_{9/2}$	5966	28.01		0.0240		2.2416
$^4F_{9/2}$	3174	4.22		0.0036		4.2141
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19181	2988.2		0.6980	0.234	1.9929
$^4I_{13/2}$	12585	844.03		0.1972		3.0364
$^4I_{11/2}$	8923	300.83		0.0703		4.2846
$^4I_{9/2}$	6636	123.74		0.0289		5.7615
$^4F_{9/2}$	3844	24.054		0.0056		9.9632
$^4S_{3/2}$	670	0.13		0.0000		58.388
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	20558	2191.4		0.6597	0.301	1.2400

TABELA 12

$^4I_{13/2}$	13962	686.47	0.2066		1.8299
$^4I_{11/2}$	10300	275.6	0.0830		2.4746
$^4I_{9/2}$	8013	129.76	0.0391		3.1824
$^4F_{9/2}$	5221	35.90	0.0108		4.8969
$^4S_{3/2}$	2047	2.16	0.0006		12.475
$^2H_{11/2}$	1377	0.66	0.0002		18.617
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	22282	1519.5	0.6143	0.404	1.1913
$^4I_{13/2}$	15686	530.12	0.2143		1.6989
$^4I_{11/2}$	12024	238.77	0.0965		2.2162
$^4I_{9/2}$	9737	126.80	0.0513		2.7455
$^4F_{9/2}$	6945	46.01	0.0186		3.8400
$^4S_{3/2}$	3771	7.37	0.0030		7.0850
$^2H_{11/2}$	3101	4.10	0.0017		8.6218
$^4F_{7/2}$	1714	0.69	0.0003		15.557
$^2G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	24624	891.08	0.5573	0.626	0.3064
$^4I_{13/2}$	18028	349.69	0.2187		0.4169
$^4I_{11/2}$	14366	176.94	0.1107		0.5255
$^4I_{9/2}$	12079	105.18	0.0658		0.6227
$^4F_{9/2}$	9287	47.80	0.0299		0.8110
$^4S_{3/2}$	6113	13.63	0.0085		1.2328
$^2H_{11/2}$	5443	9.62	0.0060		1.3865
$^4F_{7/2}$	4066	4.01	0.0025		1.8556
$^4F_{5/2}$	2342	0.77	0.0005		3.2368
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	26513	10071	0.5155	0.051	2.3971
$^4I_{13/2}$	19917	4269.4	0.2185		3.1948
$^4I_{11/2}$	16255	2320.9	0.1188		3.9121

TABELA 12

$^4\text{I}_{9/2}$	13968	1472.6	0.0754		4.5349
$^4\text{F}_{9/2}$	11176	754.32	0.0386		5.6776
$^4\text{S}_{3/2}$	8002	276.88	0.0142		7.9396
$^2\text{H}_{11/2}$	7332	212.99	0.0109		8.6617
$^4\text{F}_{7/2}$	5945	113.54	0.0058		10.708
$^4\text{F}_{5/2}$	4231	40.93	0.0021		15.036
$^2\text{G}_{9/2}$	1889	3.64	0.0002		33.664
$^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	27457	2432	0.4960	0.204	0.9848
$^4\text{I}_{13/2}$	20861	1066.6	0.2175		1.2951
$^4\text{I}_{11/2}$	17199	597.75	0.1219		1.5710
$^4\text{I}_{9/2}$	14912	389.59	0.0794		1.8108
$^4\text{F}_{9/2}$	12120	209.17	0.0427		2.2350
$^4\text{S}_{3/2}$	8946	84.12	0.0172		3.0205
$^2\text{H}_{11/2}$	8276	66.60	0.0136		3.2712
$^4\text{F}_{7/2}$	6899	38.58	0.0079		3.9228
$^4\text{F}_{5/2}$	5175	16.28	0.0033		5.2318
$^2\text{G}_{9/2}$	2833	2.67	0.0005		9.5518
$^4\text{G}_{11/2}$	944	0.10	0.0000		29.043

TABELA 13. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{dc}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) do íon Er^{3+} em vidros fluorindatos, amostra com 4.0 mol% de Er^{3+} .

Transição	$\bar{E}$ (cm^{-1})	$A_{dc}(J,J')$ (sec^{-1})	$A_{dm}(J,J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	6594	86.86	35.05	1.0000	8.20	0.4992
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	10252	106.17		0.8831	8.32	0.3304
$^4I_{13/2}$	3658	4.82	9.23	0.1169		2.6990
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	12533	102.75		0.8833	8.60	0.1399
$^4I_{13/2}$	5939	10.93		0.0940		0.2960
$^4I_{11/2}$	2281	0.62	2.02	0.0227		3.2914
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	15335	1067.6		0.8145	0.763	0.9040
$^4I_{13/2}$	8741	197.43		0.1509		1.5868
$^4I_{11/2}$	5083	38.88		0.0297		2.7271
$^4I_{9/2}$	2802	6.51		0.0050		4.9435
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18507	926.50		0.7173	0.774	0.6647
$^4I_{13/2}$	11913	247.11		0.1913		1.0331
$^4I_{1/2}$	8255	82.22		0.0637		1.4920
$^4I_{9/2}$	5974	31.16		0.0241		2.0597
$^4F_{9/2}$	3172	4.66		0.0036		6.2591
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19233	3162.8		0.6962	0.220	2.1091
$^4I_{13/2}$	12639	897.59		0.1976		3.2295
$^4I_{11/2}$	8991	322.04		0.0709		4.5420
$^4I_{9/2}$	6700	133.71		0.0294		6.0897
$^4F_{9/2}$	3898	26.33		0.0058		10.475
$^4S_{3/2}$	726	0.17		0.0000		56.240
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	20562	2296.3		0.6593	0.287	1.3789

TABELA 13

$^4I_{13/2}$	13968	719.86	0.2067		2.0251
$^4I_{11/2}$	10310	289.48	0.0831		2.7472
$^4I_{9/2}$	8029	136.71	0.0392		3.5355
$^4F_{9/2}$	5227	37.72	0.0108		5.4376
$^4S_{3/2}$	2055	2.29	0.0007		14.656
$^2H_{11/2}$	1329	0.62	0.0002		21.387
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	22296	1688.2	0.6138	0.500	1.3771
$^4I_{13/2}$	15702	589.69	0.2144		1.9538
$^4I_{11/2}$	12044	266.11	0.0967		2.5575
$^4I_{9/2}$	9763	141.74	0.0515		3.1560
$^4F_{9/2}$	6961	51.38	0.0187		4.4244
$^4S_{3/2}$	3789	8.29	0.0030		8.1425
$^2H_{11/2}$	3063	4.38	0.0016		10.067
$^4F_{7/2}$	1734	0.79	0.0003		17.696
$^2G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	24658	962.09	0.5564	0.578	0.3744
$^4I_{13/2}$	18064	378.25	0.2188		0.5117
$^4I_{11/2}$	14406	191.85	0.1110		0.6437
$^4I_{9/2}$	12125	114.39	0.0662		0.7628
$^4F_{9/2}$	9323	52.00	0.0301		0.9933
$^4S_{3/2}$	6151	14.93	0.0086		1.5058
$^2H_{11/2}$	5425	10.25	0.0059		1.7105
$^4F_{7/2}$	4096	4.41	0.0025		2.2648
$^4F_{5/2}$	2362	0.85	0.0005		3.9475
$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	26493	10551	0.5158	0.049	3.2648
$^4I_{13/2}$	19899	4471	0.2186		4.3493
$^4I_{11/2}$	16241	2430.8	0.1188		5.3266

TABELA 13

$^4\text{I}_{9/2}$	13960	1543.7	0.0755		6.2147
$^4\text{F}_{9/2}$	11158	788.26	0.0385		7.7822
$^4\text{S}_{3/2}$	7986	289	0.0141		10.877
$^2\text{H}_{11/2}$	7260	217.13	0.0106		11.958
$^4\text{F}_{7/2}$	5931	118.38	0.0058		14.652
$^4\text{F}_{5/2}$	4197	41.95	0.0020		20.687
$^2\text{G}_{9/2}$	1835	3.51	0.0002		47.400
$^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	27514	2298.8	0.4942	0.215	1.0103
$^4\text{I}_{13/2}$	20950	1011.5	0.2174		1.3255
$^4\text{I}_{11/2}$	17292	568.80	0.1223		1.6070
$^4\text{I}_{9/2}$	15011	372.09	0.0800		1.8531
$^4\text{F}_{9/2}$	12209	200.20	0.0430		2.2801
$^4\text{S}_{3/2}$	9037	81.19	0.0174		3.0752
$^2\text{H}_{11/2}$	8311	63.15	0.0136		3.3480
$^4\text{F}_{7/2}$	6982	37.44	0.0080		3.9853
$^4\text{F}_{5/2}$	5248	15.90	0.0034		5.3007
$^2\text{G}_{9/2}$	2886	2.64	0.0006		9.6333
$^4\text{G}_{11/2}$	1051	0.13	0.0000		26.962

3.4.1. Requerimentos para um vidro laser

Segundo REISFELD & JORGENSEN (1977,1987), os requerimentos para um vidro laser são:

- a)- Alta absorção da luz de excitação;
- b)- Inversão de população do nível de emissão;
- c)- Alta eficiência quântica da emissão de luz;
- d)- Alta seção transversal de emissão laser estimulada;
- e)- Longos tempos de vida radiativos;
- f)- Relaxação não radiativa desde o nível laser mas baixo.

Baseados nos resultados obtidos para os parâmetros espectroscópicos $A(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p , do Er^{3+} em vidros fluorindatos, incluídos nas tabelas 10-13, pode-se notar que existem várias transições que satisfazem os requerimentos acima assinalados. Podem ser utilizadas em aplicações laser.

A tabela 14 inclui aquelas transições que pelos valores dos parâmetros que as caracterizam, melhor satisfazem tais requerimentos.

Nota-se também que o efeito da concentração sobre estes parâmetros, nas concentrações estudadas, é pequeno, porém a amostra com 1.0 mol% de Er^{3+} apresenta as melhores características espectroscópicas,(tabela.10).

TABELA 14. Transições e valores de seus parâmetros espectroscópicos característicos do Er^{3+} , sugeridos para serem utilizados em aplicações laser, usando vidros fluoroindatos como matriz. ρ_p ($\times 10^{20} \text{cm}^{-2}$)

Transição	$\bar{E}$ (cm^{-1})	$A_{\text{de}}(\text{J}, \text{J}')$ (sec^{-1})	$A_{\text{dm}}(\text{J}, \text{J}')$ (sec^{-1})	$\beta_{\text{JJ}'}$	τ_{R} (ms)	ρ_p
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6602	69.64	35.17	1.0000	9.54	0.4500
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	10279	79.37		0.8593	10.83	0.2493
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	12612	159.57		0.8906	5.58	0.2039
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	15379	1307.2		0.8142	0.623	1.1473
$^4\text{I}_{13/2}$	8777	243		0.1514		2.0109
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	18552	674.06		0.7571	1.09	0.7201
$^4\text{I}_{13/2}$	11950	180.14		0.1917		1.1136
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	19267	3295.5		0.6968	0.211	2.1642
$^4\text{I}_{13/2}$	1665	936.06		0.1979		3.2835
$^4\text{I}_{11/2}$	8988	334.56		0.0707		4.6304
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	20592	2088.1		0.6601	0.316	1.2998
$^4\text{I}_{13/2}$	13990	654.81		0.2070		1.9146
$^4\text{I}_{11/2}$	10313	262.31		0.0829		2.6018
$^2\text{H}_{11/2}$	1325	0.56		0.0002		20.439
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	22362	1230.5		0.6138	0.50	0.6655
$^4\text{I}_{13/2}$	15760	430.75		0.2149		0.9428
$^4\text{I}_{11/2}$	12083	194.12		0.0968		1.2300
$^2\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	24692	794.63		0.5573	0.70	0.3251
$^4\text{I}_{13/2}$	18090	312.47		0.2192		0.4455
$^4\text{I}_{11/2}$	14413	158.03		0.1108		0.5597
$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	26457	10886		0.5182	0.048	2.9324

TABELA 14

$^4I_{13/2}$	19855	4601.4	0.2190		3.9278
$^4I_{11/2}$	16178	2489.1	0.1185		4.8415
$^4I_{9/2}$	13845	1560.1	0.0743		5.6531
$^4F_{9/2}$	1078	799.22	0.0380		7.0548
$^4G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	27451	2919.3	0.4976	0.17	1.1821
$^4I_{13/2}$	20849	1278.9	0.2180		1.5529
$^4I_{11/2}$	17172	714.61	0.1218		1.8911
$^4I_{9/2}$	14839	461.13	0.0786		2.1819
$^4F_{9/2}$	12072	248.28	0.0423		2.6917

3.5. Espectros de Emissão

Para obtermos os espectros de luminescência dos vidros fluoroindatos dopados com 1,3 e 4 mol% de Er^{3+} , foi excitado o nível $^4F_{7/2}$ (linha 488nm), como descrito no capítulo 2 (2.3.2). As intensidades de emissão medidas a 300K e 77K, são apresentadas nas figuras 13A e B. Nestas figs; nota-se em todas as amostras fortes emissões identificadas com as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a 300K e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a 77K. Também pode-se perceber que a 300K a forte intensidade corresponde à transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e intensidades menores às transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Entretanto, a 77K, a forte intensidade corresponde à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e as intensidades menores correspondem às transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Este fato pode ser causado pela maior relaxação não radiativa a 300K que popula o nível $^4I_{11/2}$. A 77K, ao diminuir a relaxação não radiativa para o nível $^4I_{11/2}$, a população maior será no nível $^4S_{3/2}$.

Nas duas figuras, nota-se que as maiores intensidades correspondem

à amostra com 3 mol% de Er^{3+} .

Este comportamento do Er^{3+} nestes vidros, pode estar associado aos seguintes argumentos: segundo ZOU & IZUMITANI (1993), as eficiências de emissão de um dado nível são controladas basicamente por dois fatores. Um é a diferença de energia entre o nível de emissão e o próximo nível mais baixo. Outro, a energia de fônon da matriz, sendo que esta é menor para baixas temperaturas. Assim, quanto menor a energia de fônon do vidro e maior a energia do "gap", maior será a eficiência da luminescência.

Outros fatores importantes são: a relaxação não radiativa e o processo de termalização. O primeiro, a taxa de relaxação multifônon entre dois níveis J em vidros, pode ser adequadamente descrito, segundo REISFELD & JORGENSEN(1982), pela equação

$$w_{nr} = [B \exp(-\alpha \Delta E)][n(\omega, T) + 1]^p \quad (3.2)$$

onde B e α , são constantes características do material hospedeiro; ΔE , é o gap de energia entre o nível de emissão e o próximo nível eletrônico mais baixo; $p = \Delta E / \hbar \omega$, é o número de fônons a serem emitidos para conservar a energia na transição. Sendo que, ω é a frequência do fônon da matriz, que pode ser avaliada usando Espectroscopia Raman.

A dependência explícita de w_{nr} com a temperatura $n(\omega, T)$, (número de ocupação de Bose-Einstein), fornece a forma de determinar o número e energia dos fônons envolvidos no processo de decaimento.

Ao utilizar a equação (3.2) em nosso caso, consideramos os valores $\hbar \omega \sim 450 \text{ cm}^{-1}$, $B = 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.007 \text{ cm}$, e $\Delta E = 670 \text{ cm}^{-1}$, (tabela 12).

O resultado obtido para a amostra com 3 mol% foi $W_{NR} = 4.41 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

FIGURA 13. Espectros de emissão de Er^{3+} em vidros fluoroindatos na faixa de 0.7 a $1.7\mu\text{m}$, nas amostras de 1,3 e 4 mol%. Excitação laser, linha de 488nm. A) 300 K e B) 77 K.

Em razão da termalização que se dá no Er^{3+} entre os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, dado o pequeno gap de energia entre eles a probabilidade efetiva de transição radiativa pode ser calculada com a equação,

$$A_{\text{ef}} = \frac{12 \text{ Exp}(-\Delta E/kT) \sum A(^2\text{H}_{11/2}) + 4 \sum A(^4\text{S}_{3/2})}{12 \text{ Exp}(-\Delta E/kT) + 4} \quad (3.3)$$

onde $kT = 209 \text{ cm}^{-1}$. Nosso resultado foi $A_{\text{ef}} = 1350.32 \text{ s}^{-1}$.

Nenhuma variação das posições dos picos de emissão é observada com o aumento da concentração de Er^{3+} . Todos os espectros apresentam os mesmos picos na faixa de 0.7 a $1.7 \mu\text{m}$ nas duas temperaturas.

3.6. Medidas de tempo de vida radiativo

O tempo de decaimento radiativo dos níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , nos vidros fluoroindatos, foi medido por espectroscopia resolvida no tempo nas temperaturas de 300 e 77K . O procedimento e equipamento utilizados foram descritos no capítulo 2 (2.3.3) e ilustrados na figura 8.

As medidas foram realizadas com os vidros fluoroindatos dopados com 1 , 3 e $4 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} . Ilustramos nas figuras 14A e B-19A e B os decaimentos das transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, para todos os vidros nas duas temperaturas.

A tabela 15 inclui, para comparação, os valores calculados (tabelas 10-13) e experimentais para algumas transições a 300K .

TABELA 15. Valores dos tempos de vida radiativos τ_R [ms], calculados e experimentais, τ^{-1} , (ms) de algumas transições do Er^{3+} em vidros fluorindatos, a temperatura ambiente, nos vidros com 1,2,3 e 4 mol% de Er^{3+} .

Transição	1.0		2.0		3.0		4.0	
	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	9.54	----	8.14	----	8.67	----	8.20	----
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	10.83	9.0	8.95	----	9.14	9.0	8.32	9.0
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	5.58	----	7.82	----	7.58	----	8.60	----
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.62	----	0.72	----	0.73	----	0.86	----
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1.06	0.43	0.79	----	0.86	0.17	0.77	0.16

Pode-se notar na tab.15 que na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, os valores decrescentes dos tempos de vida radiativos a 300K, com o aumento da concentração, tendem à estabilização. A mesma tendência é observada a 77K.

Na transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ os valores experimentais têm um valor constante a 300 e 77K e os calculados têm uma variação decrescente com o aumento da concentração. Isto indica que este nível não é afetado pela extinção radiativa, devido à concentração.

É importante ressaltar que o vidro com 3 mol% de Er^{3+} apresenta valores de tempos de vida radiativos que quebram qualquer tendência seguida pelos vidros com 1, 2 e 4 mol% de Er^{3+} .

Das figs. 14 a 19, os tempos de vida radiativos em todas as amostras são maiores a $T = 77K$ que a 300K. Isto é devido ao maior efeito da

contribuição multifônica a 300K.

FIGURA 14. Decaimento radiativo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluorindatos, na amostra com 1.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300K$, B) $T = 77K$.

FIGURA 15. Decaimento radiativo da transição $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 1.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 16. Decaimento radiativo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 3.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 17. Decaimento radiativo da transição $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluoroindatos, na amostra com 3.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 18. Decaimento radiativo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluorindatos, na amostra com 4.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

FIGURA 19. Decaimento radiativo da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em vidros fluorindatos, na amostra com 4.0 mol% de Er^{3+} . A) $T = 300\text{K}$, B) $T = 77\text{K}$.

3.7 Conclusão

Os vidros apresentam um índice de refração da ordem de 1.49, similar ao encontrado por MESSADDEQ(1992) e SOUFIANE(1992), também em vidros fluoroindatos. Os índices só mudam levemente com o aumento da concentração de Er^{3+} (tabela 5).

Este trabalho corrobora muito bem o modelo de intensidades 4f - 4f nos vidros fluoroindatos, dopados com diferentes concentrações de Er^{3+} ($x = 1, 2, 3$ e $4 \text{ mol\%}$), a temperatura ambiente. Este sucesso está refletido nos pequenos valores dos desvios r.m.s. atingidos, quando comparados com os resultados similares reportados em outros vidros.

As propriedades espectroscópicas obtidas dos espectros de absorção de Er^{3+} em vidros fluoroindatos são similares às de outros vidros dopados com Er^{3+} , REISFELD et al. (1982,1983), SHINN et al. (1983).

Alguma diferença nos parâmetros espectroscópicos, entre nossos resultados e os reportados na literatura para outros sistemas, pode ser devido ao fato de que, em nossos cálculos, as transições foram assumidas como de natureza dipolar elétrica, exceto as transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (tabelas 10-13), A. FLÓREZ, et al (1995a), por terem uma contribuição significativa de dipolo magnético.

A pequena variação de Ω_2 com a concentração pode estar associada com a homogeneidade micro-estrutural em torno dos íons Er^{3+} .

Os dados reportados por REISFELD & JORGENSEN (1987), sobre Ω_4 e Ω_6 para Er^{3+} em diferentes materiais, apresentam maior sensibilidade que Ω_2 . Em nossos vidros esta sensibilidade é pequena, exceto na amostra com $1 \text{ mol\%}$ de Er^{3+} .

Os resultados apresentados evidenciam que os vidros fluoroindatos

dopados com Er^{3+} têm um alto grau de homogeneidade quando comparados com outros vidros dopados com Er^{3+} , TANABE et al. (1992). Este fato acoplado com a baixa frequência fonônica do vidro, REISFELD & JORGENSEN (1992), na extendida faixa de transmissão no infravermelho, e melhores propriedades químicas, MESSADDEQ & POULAIN (1989), faz destes vidros um dos candidatos em potencial para uso em fibras laser e amplificadores.

CAPÍTULO 4

**RESULTADOS PARA Pr^{3+} EM VIDROS
FLUOROINDATOS**

4.1. Vidros fluoroindatos dopados com Pr^{3+}

Os vidros fluoroindatos dopados com Pr^{3+} foram preparados como descrito no capítulo 2. As propriedades físicas: índice de refração n , densidade ρ e caminho ótico ℓ , das amostras obtidas, são apresentadas na tabela 16. Pode-se notar que o índice de refração apresenta pequenas variações com a concentração de Pr^{3+} , e a densidade sofre pequenas variações no sentido decrescente com o aumento da concentração.

TABELA 16. Propriedades físicas dos vidros fluoroindatos dopados com Pr^{3+}

Concentração	n	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\ell(\text{cm})$
1.0	1.49183	4.92	0.186
2.0	1.49016	4.88	0.168
3.0	1.49224	4.85	0.175
4.0	1.49100	4.80	0.197

4.2. Espectros de absorção

As medidas dos espectros de absorção ótica a 300 e 77K foram realizadas nos vidros fluoroindatos dopados com Pr^{3+} , nas composições $34\text{InF}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - (18 - x)\text{BaF}_2 - 6\text{GaF}_3 - 2\text{NaF} - x\text{PrF}_3$ com $x = 1, 2, 3$ e 4 mol%.

A figura 21(A e B) mostra os espectros de absorção medidos na faixa espectral entre 400 e 2500nm a 300K, para todas as amostras (A, entre 400

FIGURA 21. Espectro de absorção de Pr^{3+} em vidros fluorindatos a 300K, para $x = 1, 2, 3$ e 4 mol% de Pr^{3+} . A) de 400 a 700nm, B) de 700 a 2500nm.

FIGURA 22. Espectros de absorção de Pr^{3+} em vidros fluorindatos na faixa espectral de 1988.9 a 9729.4nm a temperatura ambiente. Amostras com $x = 1, 2, 3, 4$ mol% de Pr^{3+} .

FIGURA 23. Espectros de absorção de Pr^{3+} em vidros fluoroindatos na faixa espectral de 400 a 2500nm, na amostra de 4 mol% de Pr^{3+} . A) $T = 77\text{K}$ e B) $T = 300\text{K}$

e 700 nm e B, entre 700 e 2500 nm). Na figura 22 são incluídos os espectros para as mesmas amostras, também a 300K, entre 1988.9 e 9729.5 nm. Identificamos as transições eletrônicas, a partir do nível fundamental $^3\text{H}_4$, atribuindo a cada banda de absorção o respectivo nível de energia. A banda correspondente a cada transição dada é idêntica em todos os espectros, mas a sua intensidade depende da concentração de dopante. Pode-se perceber que as bandas a 77K são mais estreitas e apresentam maior intensidade que a 300K. A figura 23(A e B) ilustra este fato na amostra com 4 mol% de Pr^{3+} . Comportamentos similares foram obtidos para as outras amostras. Nota-se que acima de 700nm, figura 23A, as bandas são melhor definidas, quando comparada com a figura 23B, enquanto que na região do

FIGURA 24. Diagrama de níveis de energia do Pr^{3+} em vidros fluorindatos, obtidos dos espectros de absorção, comparados com os reportados por DIEKE(1968) para o íon livre.

visível, a diferença é mínima.

A largura das bandas resulta da variação, de sítio à sítio, da intensidade do campo cristalino. Nenhuma mudança significativa no comprimento de onda máximo é observada. Esta insensibilidade aparente no comprimento de onda máximo, segundo DE ARAUJO et al.(1994a), deve-se ao fato de que as bandas de absorção são devido a transições eletrônicas dentro da camada 4f, a qual é pouco sensível ao campo cristalino.

A figura 24 mostra os níveis de energia atribuídos ao Pr^{3+} neste trabalho (nos vidros fluorindatos) a partir dos espectros de absorção, e os reportados por DIEKE (1968), para o íon livre. Uma boa concordância é obtida neste caso; também o é com os resultados reportados por ADAM &

SIBLEY(1985), em vidros ZBLA.

4.3 Forças do Oscilador e Parâmetros de Intensidades

4.3.1. Forças do Oscilador (Experimentais)

Experimentalmente, as forças do oscilador são calculadas a partir da equação (3.1) das áreas integradas de cada banda, a 300 e 77K. As áreas são medidas utilizando um planímetro. Devido ao fato de que algumas bandas aparecem superpostas e perante a dificuldade de se obter bandas individuais, estas foram medidas assumindo-as como bandas complexas. Esta superposição pode ser consequência da similaridade dos sítios ocupados pelo Pr^{3+} . A tabela 17 inclui os valores da força do oscilador obtidos experimentalmente, a partir dos espectros de absorção a 300 e 77K.

TABELA 17. Valores da força do oscilador experimental $f_{\text{Exp}} (\times 10^6)$, para o Pr^{3+} em vidros fluorindatos a 300 e 77K, com concentrações(C) de x = 1, 2, 3 e 4 mol% de Pr^{3+}

C(mol %)	1.0		2.0		3.0		4.0	
Transição/T(K)	300	77	300	77	300	77	300	77
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$	6.29	7.78	6.74	8.95	6.44	9.89	6.60	8.64
$\rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$	2.19	3.33	2.48	3.78	2.23	4.36	2.47	3.75
$\rightarrow ^3\text{P}_0$	0.96	1.49	1.09	1.79	1.01	2.09	1.08	1.73
$\rightarrow ^1\text{D}_2$	1.77	2.13	2.02	2.41	2.11	2.68	2.38	2.44
$\rightarrow ^1\text{G}_4$	0.25	0.32	0.22	0.34	0.22	0.16	0.28	0.20
$\rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	6.49	7.16	7.13	6.67	8.21	6.43	7.16	7.04
$\rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	1.49	1.04	1.50	1.00	1.80	1.16	1.27	1.10
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	1.43	-----	1.51	-----	1.61	-----	1.53	---

Nesta tabela pode-se perceber que a 77K as forças de oscilador das transições na região visível têm maiores valores que as mesmas transições a 300K, sendo similares, ou menores, na região IV.

4.3.2 Parâmetros de Intensidades Ω_λ

Os parâmetros de intensidades Ω_λ , com $\lambda = 2, 4$ e 6 , a partir dos quais são calculadas as características espectroscópicas do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos, são obtidos da teoria de Judd-Ofelt. O procedimento é o mesmo usado no capítulo 3 (3.3.2) para os vidros dopados com Er^{3+} . Neste caso, utilizamos os elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2$ reportados por WEBER (1968) para o Pr^{3+} em LaF_3 . Seus valores são incluídos na tabela 18. Nas tabelas 19, 20 e 21 são apresentados os parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$, as forças de oscilador experimentais f_{Exp} (tabela 16) e as teóricas f_{Teo} , obtidos para as diferentes concentrações a 300 e 77K. Também são incluídos os r.m.s., que são os parâmetros geralmente utilizados para avaliar a qualidade do ajuste.

TABELA 18. Valores, no acoplamento intermediário, dos elementos de matriz $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N J \| U^{(\lambda)} \| f^N J' \rangle^2$ com $\lambda = 2, 4$ e 6 , reportados por WEBER (1968), para o Pr^{3+} . Com o estado base $[\alpha \text{SL}]J = {}^3\text{H}_4$.

	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$	0.0	0.0362	0.1373
$\rightarrow {}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6$	0.0081	0.2168	0.0203
$\rightarrow {}^3\text{P}_0$	0.0	0.1713	0.0
$\rightarrow {}^1\text{D}_2$	0.0020	0.0165	0.0493
$\rightarrow {}^1\text{G}_4$	0.0019	0.0044	0.0119
$\rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_3$	0.0820	0.4015	1.1903
$\rightarrow {}^3\text{F}_2, {}^3\text{H}_6$	0.5080	0.4369	0.2603
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	0.1095	0.2034	0.6106

TABELA 19. Comparação dos parâmetros de intensidade do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} , a 300K e 77K. ($\times 10^{20} \text{cm}^2$)

Concentração	300K			77K		
mol %	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
1.0	- 0.03	2.09	5.62	- 2.50	3.40	6.19
2.0	- 0.41	2.40	6.16	- 3.22	4.00	6.02
3.0	+ 0.51	2.09	6.83	- 3.58	4.68	5.95
4.0	- 0.94	2.39	6.17	- 2.91	3.17	6.12

Da tabela 19, é importante destacar basicamente dois aspectos de Ω_2 a 300K: os valores negativos nas amostras com $x = 1,2$ e 4 mol% e sua variação oscilatória em torno de zero com a concentração. Entretanto, a 77K todos os valores de Ω_2 são negativos. Estes fatos representam um verdadeiro problema de interpretação à luz da teoria de J-O, já que nesta teoria, os sinais negativos não têm qualquer significado físico. De outra parte, uma estreita relação parece existir entre os valores de Ω_2 e os elementos de matriz que o definem. É observada uma grande sensibilidade deste parâmetro quando seus elementos de matriz são pequenos ou zero. Não obstante, isto não justifica os valores negativos.

No caso do Pr^{3+} , os elementos de matriz que definem Ω_2 não são desprezíveis quando comparados com outras TR, como por exemplo Er^{3+} , onde todos os Ω_2 são positivos (tabela 8).

Outra possibilidade que tem sido proposta são os mecanismos envolvidos nas transições. Neste caso, dois mecanismos têm sido associados com Ω_2 , MALTA et al.(1991) . São eles: dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico, que contribuem com sinais contrários XIA & REID(1993). Os sinais dos valores tomados por Ω_2 na tabela 19, a 300K,

podem ser causados pelo fato de que as duas contribuições podem estar se cancelando. No caso do mesmo parâmetro a 77K a situação pode estar relacionada com a hipótese na que está baseada a teoria de J-O, quando assume que todos os níveis Stark, estão igualmente populados, fato este que a 77K não pode ser garantido. Em relação aos valores de Ω_4 e Ω_6 , a 77K, pode-se notar alguma insensibilidade com a concentração.

Com os valores negativos de Ω_2 , para comparação, faremos os cálculos da força do oscilador a 300K e 77K. Os resultados para as diferentes concentrações, com seus respectivos r.m.s., são incluídos nas tabelas 20 e 21.

TABELA 20. Comparação da força de oscilador experimental f_{Exp} , e calculadas f_{Cal} , ($\times 10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} , nos vidros fluorindatos dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} . São incluídos também os valores r.m.s. ($T = 300K$).

Concentração (mol %)	1.0		2.0		3.0		4.0	
Transição	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	6.29	3.07	6.74	3.37	6.44	3.67	6.60	3.38
$\rightarrow ^3P_1, ^1I_6$	2.19	1.95	2.48	2.20	2.23	2.04	2.47	2.18
$\rightarrow ^3P_0$	0.96	1.20	1.09	1.37	1.01	1.19	1.08	1.37
$\rightarrow ^1D_2$	1.77	0.85	2.02	0.93	2.11	1.01	2.38	0.93
$\rightarrow ^1G_4$	0.25	0.12	0.22	0.13	0.22	0.15	0.28	0.13
$\rightarrow ^3F_4, ^3F_3$	6.49	7.91	7.13	8.63	8.21	9.46	7.16	8.64
$\rightarrow ^3F_2, ^3H_6$	1.49	1.25	1.50	1.39	1.80	1.57	1.27	1.00
r.m.s. ($\times 10^6$)	1.83		1.93		1.63		1.93	

Nas tabelas 20 e 21 nota-se pequenas variações tanto nas forças do oscilador

experimental como na teórica, a 300K . A 77K (tabela 21) as forças de oscilador são maiores, quando comparadas com a tabela 20, e também apresentam pequenas variações com a concentração de Pr^{3+} .

Destas duas tabelas, dois aspectos merecem destaque especial:

1- a diferença entre os valores experimentais e teóricos na força de oscilador da transição hipersensitiva $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, nas diferentes concentrações e nas duas temperaturas;

2- a qualidade do ajuste a 300 e 77K, de onde pode-se notar que as predições do modelo intensidades $4f - 4f$, são mais consistentes a 300K.

TABELA 21. Comparação da força de oscilador experimental f_{Exp} , e calculada f_{Calc} , ($\times 10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . São também incluídos os valores dos r.m.s..(T = 77K).

Concentração									
(mol %) ➡		1.0		2.0		3.0		4.0	
Transição		Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$		7.78	3.53	8.95	3.53	9.89	3.58	8.64	3.56
$\rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$		3.33	2.90	3.78	3.30	4.36	3.79	3.75	3.26
$\rightarrow ^3\text{P}_0$		1.49	1.94	1.79	2.27	2.09	2.67	1.73	2.23
$\rightarrow ^1\text{D}_2$		2.13	0.98	2.41	0.97	2.68	0.99	2.44	0.98
$\rightarrow ^1\text{G}_4$		0.32	0.14	0.34	0.13	0.16	0.14	0.20	0.14
$\rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$		7.16	9.02	6.67	8.99	6.43	9.13	7.04	9.23
$\rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$		1.04	0.70	1.00	0.57	1.16	0.65	1.10	0.70
r.m.s. ($\times 10^6$)		2.42		3.02		3.57		2.89	

Diante da dificuldade apresentada com o modelo para o caso do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos e em outras matrizes, CARNALL, FIELDS, RAJNAK (1968), PEACOCK (1971), algumas transições têm sido excluídas para enfrentar o problema. Neste sentido, EYAL et al.(1985), HIRAO, HIGUCHI, SOGA(1994), têm reportado cálculos em vidros, obtendo melhores ajustes com a exclusão da transição hipersensitiva. Nessa mesma direção foram feitos cálculos neste trabalho. As tabelas 22, 23 e 24 mostram os resultados obtidos.

TABELA 22. Comparação dos parâmetros de intensidades para o íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações, a 300K e 77K excluindo a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. ($\times 10^{20} \text{cm}^2$).

Concentração	300K			77K		
mol %	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
1.0	0.81	2.18	4.50	- 1.42	3.52	4.73
2.0	0.47	2.49	4.98	- 1.89	4.14	4.22
3.0	1.24	2.16	5.87	- 1.98	4.85	3.79
4.0	- 0.10	2.49	5.06	- 1.65	4.04	4.43

Da tabela 22 nota-se que, apesar de se ter excluído a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, que produz a maior variação na força de oscilador, tabelas 20 e 21, em Ω_2 continua aparecendo sinais negativos, na amostra com 4 mol% de Pr^{3+} , a 300K e 77K. A sensibilidade de Ω_2 com a concentração é também apreciável. A insensibilidade em Ω_4 é mais clara, inclusive tomando valores iguais nas amostras com 2 e 4 mol% de Pr^{3+} (2.49). Entretanto, Ω_6 apresenta maior sensibilidade análogamente à da tabela 19. Os mesmos parâmetros, $\Omega_{2,4,6}$ a 77K, não apresentam diferenças importantes em

relação a tabela 19; a não ser os valores menores em $\Omega_{2,6}$. Estes resultados mostram o efeito que determinadas transições, como por exemplo a hipersensitiva, têm sobre os parâmetros Ω_{λ} em Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos, à luz do modelo padrão. Também pode ser inferido, no caso do Pr^{3+} , que pelas inconsistências apresentadas, uma revisão ou reformulação no modelo é importante.

TABELA 23. Comparação da força de oscilador experimental f_{Exp} e teórica f_{Cal} ($\times 10^6$), das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} , excluindo a transição a $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. São também incluídos os valores r.m.s.. ($T = 300\text{K}$)

Concentração (mol %)	1.0		2.0		3.0		4.0	
Transição	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$	2.19	1.96	2.48	2.21	2.23	2.05	2.47	2.20
$\rightarrow ^3\text{P}_0$	0.96	1.25	1.09	1.43	1.01	1.24	1.08	1.42
$\rightarrow ^1\text{D}_2$	1.77	0.71	2.02	0.78	2.11	0.89	2.38	0.79
$\rightarrow ^1\text{G}_4$	0.25	0.10	0.22	0.11	0.22	0.13	0.28	0.11
$\rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	6.49	6.61	7.13	7.28	8.21	8.35	7.16	7.35
$\rightarrow ^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	1.49	1.49	1.50	1.50	1.80	1.80	1.27	1.27
r.m.s. $\times 10^6$	0.66		0.77		0.73		0.96	

Nas tabelas 23 e 24, pode-se notar que continuam persistindo as pequenas variações para a força de oscilador com a concentração de Pr^{3+} , a 300 e 77K. Existem duas transições, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, que apresentam variações significativas entre os valores experimentais e teóricos. Pela pequena intensidade que apresentam nos espectros de absorção, particularmente a última, parecem não ter muita importância.

Apesar de ter obtido um melhor ajuste, medido pelos valores dos r.m.s., quando comparados com os análogos nas tabelas 20 e 21, continua prevalecendo a inconsistência entre os resultados experimentais e teóricos, pois os sinais negativos continuam aparecendo para Ω_2 , tabela 22. Isso pode ser um indicativo importante da inconsistência do modelo padrão.

TABELA 24. Comparação da força de oscilador experimental f_{Exp} e teórica f_{Cal} ($\times 10^6$), das transições óticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos dopados com diferentes concentrações (C) de Pr^{3+} , excluindo a transição a $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$. São também incluídos os valores r.m.s. ($T = 77K$).

C (mol %)	1.0		2.0		3.0		4.0	
Transição	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$	3.33	2.92	3.78	3.32	4.36	3.81	3.75	3.28
$\rightarrow ^3P_0$	1.49	2.01	1.79	2.36	2.09	2.77	1.73	2.31
$\rightarrow ^1D_2$	2.13	0.79	2.41	0.74	2.68	0.72	2.44	0.77
$\rightarrow ^1G_4$	0.32	0.11	0.34	0.10	0.16	0.10	0.20	0.11
$\rightarrow ^3F_4, ^3F_3$	7.16	7.33	6.67	6.87	6.43	6.67	7.04	7.24
$\rightarrow ^3F_2, ^3H_6$	1.04	1.05	1.00	1.01	1.16	1.17	1.10	1.11
r.m.s. $\times 10^6$	0.88		1.07		1.25		1.06	

4.4. Características espectroscópicas de Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos

Dada a dificuldade encontrada pela ausência de significado físico dos sinais negativos de Ω_2 no contexto da teoria de J-O, os cálculos das características espectroscópicas do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos são realizados com os Ω_λ positivos obtidos na amostra com 3 mol% de Pr^{3+} quando é incluída a transição $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, (tabela 19). A partir dos valores

destes parâmetros de intensidades, foram calculados os parâmetros espectroscópicos: probabilidades de transição radiativa por dipolo elétrico $A_{de}(J,J')$, eq. (1.30), e dipolo magnético $A_{dm}(J,J')$, eq. (1.37), entre multipletos; a razão de ramificação da luminescência $\beta_{JJ'}$, dos diferentes níveis, eq. (1.32); o tempo de vida radiativo τ_R , eq. (1.33) e a secção transversal de emissão estimulada ρ_p , eq. (1.34). Os resultados são apresentados na tabela 25.

Também são incluídas as energias das possíveis transições $J \rightarrow J'$, envolvendo os sete níveis J, obtidos a partir dos espectros de absorção, figura 21(A e B).

TABELA 25. Valores dos parâmetros espectroscópicos: $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p ($\times 10^{20}cm^2$) do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos a temperatura ambiente, na amostra com 3 mol % de Pr^{3+} .

Transição	Energia média (cm^{-1})	$A_{de}(J, J')$ (sec^{-1})	$A_{dm}(J,J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^3F_2 \rightarrow ^3H_4$	5083	108.09		1.0000	9.25	0.6736
$^3F_4, ^3F_3 \rightarrow ^3H_4$	6547	773.43		0.9886	1.28	2.3024
$\rightarrow ^3F_2$	1464	8.65	0.23	0.0113		10.580
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	9934	21.35		0.8183	38.33	0.0234
$\rightarrow ^3F_2$	4851	2.49		0.0954		0.0482
$\rightarrow ^3F_4, ^3F_3$	3387	0.85	1.40	0.0862		0.1831
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	16990	781.97		0.6042	0.773	0.2559
$\rightarrow ^3F_2$	11907	269.16	2.40	0.2098		0.3652
$\rightarrow ^3F_4, ^3F_3$	10443	181.58	3.20	0.1428		0.4243
$\rightarrow ^1G_4$	7056	56.01		0.0433		0.6182
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	20805	6894.8		0.5257	0.076	6.1419
$\rightarrow ^3F_2$	15722	2975.4		0.2269		8.1694

TABELA 25

$\rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3$	14258	2219.2		0.1692		8.9926
$\rightarrow {}^1G_4$	10871	983.62		0.0750		11.773
$\rightarrow {}^1D_2$	3815	42.51		0.0032		33.665
${}^3P_1, {}^1I_6 \rightarrow {}^3H_4$	21372	956.58		0.5155	0.538	0.3275
$\rightarrow {}^3F_2$	16289	423.51	0.30	0.2282		0.4307
$\rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3$	14825	319.28		0.1720		0.4742
$\rightarrow {}^1G_4$	11438	146.63		0.0790		0.6158
$\rightarrow {}^1D_2$	4382	8.24	1.138	0.0051		1.8304
$\rightarrow {}^3P_0$	567	0.018	0.0065	0.0000		17.059
${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$	22562	4983.6		0.4965	0.099	1.2082
$\rightarrow {}^3F_2$	17479	2317.1	0.05	0.2309		1.5614
$\rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3$	16015	1782.3	0.40	0.1776		1.7014
$\rightarrow {}^1G_4$	12628	8 73.8		0.0871		2.1533
$\rightarrow {}^1D_2$	5572	75.07	1.67	0.0076		5.0039
$\rightarrow {}^3P_0$	1757	2.35		0.0002		15.517
$\rightarrow {}^3P_1, {}^1I_6$	1190	0.73	0.08	0.0001		25.422

4.5 Espectros de Emissão

Para obtermos os espectros de luminescência dos vidros fluoroindatos dopados com 1,2,3 e 4 mol% de Pr^{3+} , foi excitado o nível (${}^3P_1 + {}^1I_6$) (linha 457nm), como descrito no capítulo 2 (2.3.2). As intensidades de emissão medidas a 300 e 77K em todas as concentrações em estudo são apresentadas na figura 25(A e B).

Nestas figuras pode-se notar que existe uma transição com uma forte intensidade, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, tanto a 300 como a 77K. São também destacadas outras transições menos intensas e bem definidas nas duas temperaturas.

Estas são provenientes, em princípio, da relaxação transversal entre os níveis $(^3P_1 + ^1I_6)$ e 3P_0 . As posições dos picos das bandas, na faixa espectral estudada, são idênticas, mas as suas intensidades dependem da concentração de Pr^{3+} . Há um fato a ser destacado: a 300K, a maior intensidade corresponde à amostra com 1 mol% de Pr^{3+} , enquanto que a 77K, corresponde à amostra com 3 mol% de Pr^{3+} . A 300K parece existir uma relação inversa entre a intensidade e a concentração. Isto pode estar significando que existem importantes processos não radiativos de extinção a 300K, como por exemplo, transferência de energia entre os íons Pr^{3+} .

Nossos resultados, para a mesma concentração, são similares aos reportados por BUÑUEL et al.(1992), para Pr^{3+} em vidros ZnF_2 - CdF_2 e por ARAUZO, CASES, ALCALÁ (1994), para Pr^{3+} , também em vidros fluoroindatos.

O pequeno "gap" que existe entre as bandas que aparecem na faixa entre 440 e 480 nm, $^3P_2 \leftrightarrow (^3P_1 + ^1I_6)(1190cm^{-1})$ e $(^3P_1 + ^1I_6) \leftrightarrow ^3P_0(567cm^{-1})$, fazem com que os espectros de emissão gerados por excitações em qualquer uma destas bandas, as linhas em ~443, ~467, ~480nm, sejam similares. Isto tem a ver com os processos de população dos níveis de onde provêm as emissões correspondentes a estas bandas. Os processos que populam estes níveis devem ser basicamente: a relaxação não radiativa e a termalização.

É importante destacar que, entre todas as possíveis transições obtidas dos espectros de absorção na faixa estudada, figuras 21-22, só existem 4

FIGURA 25. Espectro de emissão do Pr^{3+} em vidros fluorindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} , $x = 1, 2, 3$ e $4 \text{ mol}\%$. Excitação em 457 nm . A) $T = 300 \text{ K}$, B) $T = 77 \text{ K}$.

"gaps" (1464, 567, 1757 e 1190 cm^{-1}) que são bem menores que o valor crítico, 3000cm^{-1} , geralmente assumido com a mais alta probabilidade de ser preenchido por fônons nos vidros fluoretos. Este fato faz com que os espectros de fluorescência sejam constituídos basicamente por relaxações radiativas.

Uma tentativa direcionada a fazer o modelo das intensidades 4f - 4f mais coerente para ser utilizado no Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos, será discutida no capítulo 5 deste trabalho. Coerência baseada na obtenção de um melhor ajuste e fundamentalmente na eliminação dos sinais negativos de Ω_2 .

4.6 Conclusão

O índice de refração apresenta leves variações com a concentração, permanecendo em torno de 1.49. A densidade também apresenta pequenas variações, diminuindo desde 4.92g/cm^3 na amostra com 1 mol% até 4.80g/cm^3 na amostra com 4 mol% de Pr^{3+} . Estes resultados são semelhantes aos encontrados por MESSADDEQ (1992) e SOUFIANE(1992) em vidros fluoroindatos.

Problemas de inconsistência foram encontrados no modelo de intensidades 4f - 4f para Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos. A qualidade de nosso ajuste é melhor que o reportado por ADAM & SIBLEY(1985) para Pr^{3+} em vidros ZBLA, e ARAUZO, CASES, ALCALÁ(1994) para Pr^{3+} , também em vidros fluoroindatos. Esta afirmação baseia-se no fato de que encontrarmos valores de r.m.s. menores A. FLÓREZ et al.(1995b), do que os apresentados nos trabalhos acima citados.

A exclusão da transição hipersensitiva nos cálculos dos parâmetros de intensidades visando a eliminação dos sinais negativos e a obtenção de um melhor ajuste não foi possível em todas as amostras estudadas. No entanto,

a qualidade do ajuste foi melhor.

Também no Pr^{3+} se fez notar o comportamento anômalo na concentração de 3 mol%, como já foi advertido com Er^{3+} (capítulo 3).

Existem algumas transições, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, que produzem desvios significativos a 300 e 77K nos cálculos da força de oscilador à luz da teoria de J-O. Este fato, incide diretamente nos valores dos r.m.s. que medem a qualidade dos ajustes. Neste estudo, nenhuma dependência explícita foi encontrada entre a força de oscilador e a concentração de Pr^{3+} , nas duas temperaturas.

Da variação dos valores dos parâmetros de intensidades $\Omega_{2,4,6}$ com a concentração de Pr^{3+} e a exclusão da transição hipersensitiva nos cálculos da força de oscilador, dois aspectos merecem ser destacados: 1- o que tem a ver com a contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico associados a Ω_2 , com a variação da concentração de Pr^{3+} . Isto, pela aparição da variação oscilatória nos valores de Ω_2 , em torno de zero; 2- a insensibilidade de Ω_4 , com a concentração de Pr^{3+} , tanto a 300 como a 77K. Este fato, pode estar fortemente relacionado com os valores dos elementos de matriz que definem Ω_4 e também com a homogeneidade apresentada pelos vidros fluoroindatos como materiais hospedeiros para os íons TR.

Dos valores obtidos para os parâmetros espectroscópicos, na amostra com 3 mol% de Pr^{3+} , tabela 25, é possível sugerir algumas transições que satisfazem as características que deve ter um vidro laser, capítulo 3 (3.4.1), para serem utilizadas como transições laser.

CAPÍTULO 5

**UMA MELHOR APROXIMAÇÃO PARA O
CASO DO Pr^{3+} EM VIDROS
FLUOROINDATOS**

5.1 Teoria de Judd-Ofelt. O caso do Praseodímio

A teoria de J-O aplicada à maioria dos íons TR funciona bem, mas quando é aplicada ao praseodímio os resultados não são bons. Essa falta de sucesso da teoria é percebida nos valores relativamente grandes dos r.m.s. eq.(1.28), quando comparado com os r.m.s. em outras TR. KRUPKE (1966), reporta um r.m.s. de 1.3×10^{-6} para Pr^{3+} em LaF_3 ; CARNALL et al.(1968) encontraram r.m.s. de 3.7×10^{-6} para Pr^{3+} em solução aquosa; ADAM e SIBLEY (1985) calcularam 2.21×10^{-6} para Pr^{3+} em vidros ZBLA e A. FLÓREZ et al.(1995b) reportam um r.m.s de 2.42×10^{-6} para Pr^{3+} em vidros fluoroindatos. Por outro lado, os espectros de absorção do Pr^{3+} apresentam bandas complexas como o caso das bandas $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{P}_{2,1,0}, ^1\text{I}_6)$, que pela estreita proximidade entre seus componentes, são dificilmente separadas em bandas individuais bem resolvidas. Esta dificuldade afeta o valor do r.m.s., uma vez que ao se ter bandas complexas o número de parâmetros utilizado nos cálculos diminui, incidindo diretamente na qualidade dos ajustes obtidos. Além deste fato, é importante observar que em muitos casos os parâmetros Ω_2 são negativos, o que não tem significado físico na teoria de J-O. A tabela 26 mostra alguns destes valores.

De todos os questionamentos levantados acerca do insucesso da teoria para o Pr^{3+} , o mais relevante é o relacionado à hipótese sobre a diferença de energia ΔE entre as configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$, em que se baseia a teoria de J-O. Aceita-se uma grande diferença de energia na maioria dos íons TR

(configurações muito separadas), porém no caso do Pr^{3+} esta diferença é pequena. As energias das transições $4f - 4f$ são, portanto, comparáveis a ΔE e as aproximações que são feitas na simplificação da eq. 1.23 que levam ao desaparecimento dos termos com λ ímpar, são menos válidas.

TABELA 26. Valores dos $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) para alguns compostos. Os r. m.s. ($\times 10^{-6}$) nas forças do oscilador também são incluídos, (dados tomados de PEACOCK (1975)).

Composto	Ω_2	Ω_4	Ω_6	r.m.s.
Pr^{3+} aquoso				
Excluindo $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$	32.8	5.8	32.1	1.3
Pr^{3+} aquoso				
Incluindo $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$	-241.5	13.5	25.1	3.7
$[\text{PrW}_{16}\text{O}_{35}]^{7-}$	-27.2	5.1	37.3	1.1
$[\text{Pr}(\text{PrW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$	-79.9	7.8	72.5	3.3
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	1.8	8.5	13.7	3.7
em etil acetato				
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	8.7	6.4	6.5	1.4
em $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$				

5.2 A aproximação pelo "Método de denominador de energia média" (AEDM)

Na teoria das perturbações aparecem frequentemente somas da forma:

$$S = \sum_x \langle a | T | x \rangle \langle x | P | b \rangle (\Delta E_x)^{-1} \quad (5.1)$$

onde T e P são operadores hermitianos e ΔE_x são as diferenças de energia envolvendo $|a\rangle$ ou $|b\rangle$ e estados intermediários $|x\rangle$.

A idéia do AEDM, de BEBB & GOLD (1966), é substituir as diferenças de energia ΔE_x por uma energia média $\underline{\Delta E}$ única. Pela completeza do conjunto $\{|x\rangle\}$, $\sum_x |x\rangle \langle x| = 1$, e a eq. (5.1) fica

$$S = (\Delta E)^{-1} \langle a | \mathbf{TP} | b \rangle \quad (5.2)$$

de forma tal que se ΔE é conhecida a soma pode ser calculada exatamente. MALTA & GOUVEIA (1983), (ver apêndice A), mostraram que para situações nas quais $|a\rangle$ ou $|b\rangle$ é o estado base, e as diferenças de energia, ΔE_x , são tais que $\Delta E_1 < \Delta E_2 \leq \Delta E_3, \dots$, com ΔE_x real, a primeira aproximação para ΔE é dada pela menor energia $\Delta E_x (= \Delta E_1)$, para a qual os elementos de matriz na eq.(5.1) são diferentes de zero.

5.3 Parâmetros Ω_λ com λ ímpar na teoria de Judd-Ofelt (J-O)

5.3.1 Força de oscilador modificada

Já no capítulo 1 foi discutida a teoria de J-O e analisada a força do oscilador ali definida, eqs.(1.19) e (1.23). Neste item faremos uma pequena discussão das relações e conceitos que levam a uma força do oscilador modificada.

No começo deste capítulo foi dito que era preciso recorrer às aproximações para facilitar a manipulação matemática da eq.(5.4). Porém, as dificuldades no modelo de intensidades 4f - 4f parecem surgir desta equação, ao se explicar o comportamento do íon Pr^{3+} , especialmente em compostos complexos.

Em nossa tentativa de atingir uma melhor coerência na teoria de J-O, para o caso do Pr^{3+} , utilizaremos a aproximação AEDM para abordar o problema da simplificação da eq.(1.23), visando incluir os parâmetros de intensidades com λ ímpar nos cálculos da força do oscilador. Tomando:

$$E(4f^N J) - E(\Psi'') \equiv E_{4f} - E_{\Psi''} + E_{\Psi} \equiv \underline{\Delta E} + E_{\Psi} \quad (5.3)$$

e

$$E(4f^N J') - E(\Psi'') \equiv E_{4f} - E_{\Psi''} + E_{\Psi'} \equiv \underline{\Delta E} + E_{\Psi'} \quad (5.4)$$

onde E_{Ψ} e $E_{\Psi'}$ são, respectivamente, as energias do estado fundamental e do estado excitado. Então os denominadores de energia podem ser escritos como:

$$1/(\underline{\Delta E} + E_{\Psi}) = [1/\underline{\Delta E}][1/(1 + E_{\Psi}/\underline{\Delta E})] \quad (5.5)$$

levando-se em conta, que em primeira aproximação, $1/(1 + x) \approx (1 - x)$ para $x \ll 1$, então:

$$[1/\underline{\Delta E}][1/(1 + E_{\Psi}/\underline{\Delta E})] \approx 1/\underline{\Delta E} - E_{\Psi}/(\underline{\Delta E})^2 \quad \text{para } |E_{\Psi}/\underline{\Delta E}| \ll 1 \quad (5.6)$$

$$\text{analogamente:} \quad 1/(\underline{\Delta E} + E_{\Psi'}) \approx 1/\underline{\Delta E} - E_{\Psi'}/(\underline{\Delta E})^2 \quad (5.7)$$

A fim de tentar fazer mais clara a discussão, escreveremos o elemento de matriz, eq.(1.19), numa forma simplificada. Para isso faremos nas autofunções, eqs.(1.21) e (1.22) as seguintes substituições, $\langle 4f^N \alpha [SL] JM |$ = $\langle A |$ e $| 4f^N \alpha' [S'L'] J'M' \rangle$ = $| B \rangle$. Assim, com a inclusão das eqs. (5.6) e (5.7), o elemento de matriz terá a forma

$$\begin{aligned} \langle i | \mathbf{P} | f \rangle &= \sum_{\Psi''} \langle A | \mathbf{P}_q^{(1)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | \mathbf{H}_{cc} | B \rangle \{1/\underline{\Delta E} - E_{\Psi}/(\underline{\Delta E})^2\} \\ &+ \sum_{\Psi''} \langle A | \mathbf{H}_{cc} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | \mathbf{P}_q^{(1)} | B \rangle \{1/\underline{\Delta E} - E_{\Psi'}/(\underline{\Delta E})^2\} \end{aligned} \quad (5.8)$$

e tomando termos de ordem superior ao segundo na teoria das perturbações, a eq. (5.8) pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned}
 \langle i | P | f \rangle = & 1/\underline{\Delta E} [\sum_{\Psi''} \langle A | P_q^{(1)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | H_{cc} | B \rangle + \\
 & + \sum_{\Psi''} \langle A | H_{cc} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | P_q^{(1)} | B \rangle] - \\
 & - 1/(\underline{\Delta E})^2 \sum_{\Psi''} [E_{\Psi} \langle A | P_q^{(1)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | H_{cc} | B \rangle + \\
 & + E_{\Psi'} \langle A | H_{cc} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | P_q^{(1)} | B \rangle] \quad (5.9)
 \end{aligned}$$

Aplicando à eq. (5.9) as propriedades de simetria dos símbolos 3-j, eq.(1.24), temos que : quando λ é par e t ímpar obtemos para a energia a expressão $-(E_{\Psi} + E_{\Psi'})/(\underline{\Delta E})^2$, que pode ser negligenciada com relação à contribuição padrão na teoria de J-O. Entretanto, quando λ é ímpar, temos

$$-(E_{\Psi} - E_{\Psi'})/(\underline{\Delta E})^2$$

com $E_{\Psi} - E_{\Psi'} = \sigma$

De forma que a eq. (5.9) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 \langle i | P | f \rangle = & 1/\underline{\Delta E} [2 \sum_{\Psi''}^{\lambda \text{ par}} \langle A | P_q^{(1)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | H_{cc} | B \rangle - \\
 & - \sigma/(\underline{\Delta E})^2 [\sum_{\Psi''}^{\lambda \text{ ímpar}} \langle A | P_q^{(1)} | \Psi'' \rangle \langle \Psi'' | H_{cc} | B \rangle] \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

Isto mostra que os termos ímpares não se cancelariam exatamente e alguma contribuição fazem à força do oscilador, principalmente quando $\underline{\Delta E}$

é relativamente pequena como no caso do íon Pr^{3+} . Com estas considerações, além de retornar à forma original dos elementos de matriz, e levando adiante as devidas simplificações, já feitas anteriormente (Capítulo 1.), a força do oscilador pode ser escrita na forma:

$$f = \chi [8\pi^2 mc / 3h] [\sum_{2,4,6} \sigma \Omega_\lambda < 4f^N \alpha' [S'L'] J' \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha [SL] J >^2 (2J+1)^{-1} + \gamma^2 \sum_{1,3,5} \sigma \Omega_\lambda < 4f^N \alpha' [S'L'] J' \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha [SL] J >^2 (2J+1)^{-1}] \quad (5.11)$$

onde $\gamma = (\sigma / \Delta E)$, é considerado como um fator de correção, gerado pela inclusão dos termos ímpares em λ . Desta forma, a nova força do oscilador será constituída pelas contribuições devido aos termos com λ par, e às dos termos com λ ímpar

$$f = f_{\text{par}} + f_{\text{ímpar}} \quad (5.12)$$

5.4 Elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ na teoria padrão modificada

Os cálculos dos elementos de matriz reduzidos:

$$< 4f^N \alpha' [S'L'] J' \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha [SL] J >$$

para a componente ímpar, $f_{\text{ímpar}}$, da força do oscilador modificada, eq. (5.11), no acoplamento intermediário, são obtidos dos vetores próprios:

$$| 4f^N [SL] JM > = \sum_{\alpha, S, L} C(\alpha SL) | 4f^N \alpha SLJM >$$

através da relação,

$$\begin{aligned}
& \langle 4f^N \alpha' [S'L'] J' \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha [SL] J \rangle = (-1)^{J+\lambda} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\
& \sum_{\substack{\alpha'S'L' \\ \alpha SL}} (-1)^{S+L'} C_{\alpha'S'L'}^* C_{\alpha LS} \left\{ \begin{matrix} L' & J' & S \\ J & L & \lambda \end{matrix} \right\} \langle 4f^N \alpha' S'L' \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha SL \rangle \quad (5.13)
\end{aligned}$$

onde os $C(\alpha SL)$ são os coeficientes que transformam estados Russell-Saunders (R-S) em estados no acoplamento intermediário.

Usando as funções de onda fornecidas pelo Dr.P. PORCHER (comunicação privada), tabela 27, os elementos de matriz $\langle 4f^N \alpha SL \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \alpha' S'L' \rangle$ para $\lambda = 3,5$ foram obtidos das tabelas de NIELSON & KOSTER (1963). Os elementos de matriz para $\lambda=1$ são obtidos da equação:

$$\begin{aligned}
\langle 4f^N \alpha' S'L' \parallel U^{(1)} \parallel 4f^N \alpha SL \rangle &= [L'(L'+1)(2L'+1)/\ell(\ell+1)(2\ell+1)]^{1/2} \times \\
&\delta_{\alpha'\alpha} \delta_{L'L} \delta_{SS'} \quad (5.14)
\end{aligned}$$

com $\ell = 3$ para as TR.

Os símbolos 6-j, foram obtidos das tabelas de ROTEMBERG et al. (1959).

Os resultados destes cálculos e os elementos de matriz para $\lambda = 2, 4, 6$ obtidos de WEBER (1968), são incluídos na tabela 28, considerando a designação ${}^3P_1 + {}^1I_6$ para a banda centrada em 21372 cm^{-1} .

Assumindo a designação ${}^3P_2 + {}^1I_6$ para a banda centrada em 22562 cm^{-1} , e tendo em conta o fator γ^2 da força do oscilador modificada, os elementos de matriz são incluídos na tabela 29.

TABELA 27. Funções de onda (íon livre) no acoplamento intermediário para o íon Pr^{3+} com as três componentes mais importantes, fornecidas pelo Dr. P. PORCHER (comunicação privada). As energias promedio são as correspondentes ao baricentro.

	Energia (cm^{-1})
$ [{}^3\text{H}_4] \rangle = -0.985 {}^3\text{H}_4 \rangle - 0.170 {}^1\text{G}_4 \rangle + 0.032 {}^3\text{F}_4 \rangle$	0
$ [{}^3\text{H}_5] \rangle = 1.0 {}^3\text{H}_5 \rangle + \dots (0.00)$	2100
$ [{}^3\text{H}_6] \rangle = -0.999 {}^3\text{H}_6 \rangle + 0.055 {}^1\text{I}_6 \rangle$	4288
$ [{}^3\text{F}_2] \rangle = -0.988 {}^3\text{F}_2 \rangle - 0.153 {}^1\text{D}_2 \rangle + 0.014 {}^3\text{P}_2 \rangle$	4737
$ [{}^3\text{F}_3] \rangle \approx 1.0 {}^3\text{F}_3 \rangle$	6139
$ [{}^3\text{F}_4] \rangle = -0.792 {}^3\text{F}_4 \rangle + 0.596 {}^1\text{G}_4 \rangle - 0.128 {}^3\text{H}_4 \rangle$	6556
$ [{}^1\text{G}_4] \rangle = 0.785 {}^1\text{G}_4 \rangle + 0.609 {}^3\text{F}_4 \rangle - 0.116 {}^3\text{H}_4 \rangle$	9470
$ [{}^1\text{D}_2] \rangle = -0.943 {}^1\text{D}_2 \rangle + 0.296 {}^3\text{P}_2 \rangle + 0.150 {}^3\text{F}_2 \rangle$	16495
$ [{}^3\text{P}_0] \rangle = -0.995 {}^3\text{P}_0 \rangle - 0.104 {}^1\text{S}_0 \rangle$	20142
$ [{}^3\text{P}_1] \rangle \approx 1.0 {}^3\text{P}_1 \rangle$	20786
$ [{}^1\text{I}_6] \rangle = 0.999 {}^1\text{I}_6 \rangle + 0.055 {}^3\text{H}_6 \rangle$	21032
$ [{}^3\text{P}_2] \rangle = -0.955 {}^3\text{P}_2 \rangle - 0.295 {}^1\text{D}_2 \rangle + 0.032 {}^3\text{F}_2 \rangle$	22021
$ [{}^1\text{S}_0] \rangle = -0.995 {}^1\text{S}_0 \rangle + 0.104 {}^3\text{P}_0 \rangle$	45031

TABELA 28. Valores no acoplamento intermediário de $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N [\alpha'S'L']J \| U^{(\lambda)} \| f^N [\alpha SL]J \rangle^2$ com $\lambda=1,2,3,4,5,6$ para Pr^{3+} . $[\alpha SL]J = {}^3H_4$. Assumindo a designação ${}^3P_1 + {}^1I_6$ e 3P_2 para as bandas centradas em 21372 e 22562 cm^{-1} , respectivamente.

	$[U^{(1)}]^2$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(3)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(5)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
3H_5	0.1247	0.1096	0.0003	0.2034	0.6556	0.6106
${}^3H_6, {}^3F_2$	0.0000	0.5080	0.0142	0.4369	0.1029	0.2603
${}^3F_3, {}^3F_4$	0.2174	0.0820	0.3825	0.4015	0.0109	1.1904
1G_4	0.0010	0.0019	0.0010	0.0044	0.0021	0.0119
1D_2	0.0000	0.0020	0.0010	0.0165	0.1110	0.0493
3P_0	0.0000	0.0000	0.0000	0.1713	0.0000	0.0000
${}^3P_1, {}^1I_6$	0.0000	0.0081	0.0334	0.2168	0.5638	0.0203
3P_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0362	0.2565	0.1373

TABELA 29. Valores no acoplamento intermediário de $[U^{(\lambda)}]^2 = \langle f^N [\alpha'S'L']J \| U^{(\lambda)} \| f^N [\alpha SL]J \rangle^2$ com $\lambda=1,2,3,4,5,6$ para Pr^{3+} . $[\alpha SL]J = {}^3H_4$. Assumindo a designação 3P_1 e ${}^1I_6 + {}^3P_2$ para as bandas de energia média de 21372 e 22562 cm^{-1} , respectivamente, e incluindo o fator γ^2 .

	$[U^{(1)}]^2$	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(3)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(5)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
3H_5	0.0002	0.1096	0.0000	0.2034	0.0013	0.6106
${}^3H_6, {}^3F_2$	0.0000	0.5080	0.0000	0.4369	0.0010	0.2603
${}^3F_3, {}^3F_4$	0.0043	0.0820	0.0077	0.4015	0.0000	1.1904
1G_4	0.0000	0.0019	0.0000	0.0044	0.0000	0.0119
1D_2	0.0000	0.0020	0.0000	0.0165	0.0133	0.0493
3P_0	0.0000	0.0000	0.0000	0.1713	0.0000	0.0000
3P_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.1721	0.0919	0.0000
${}^1I_6, {}^3P_2$	0.0000	0.0081	0.0066	0.0809	0.0620	0.1576

5.5 Na busca do melhor ajuste para Pr^{3+} nos vidros fluorindatos

A seguir usaremos com frequência as designações A e B e os parâmetros bem definidos. Porém é conveniente esclarecer o que eles significam.

A designação A refere-se a atribuição das bandas em 21372 e 22562 cm^{-1} às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, respectivamente. A designação B, refere-se à atribuição das transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2 + ^1\text{I}_6$ para as mesmas bandas. Entende-se por parâmetros Ω_λ bem definidos aqueles cujos elementos de matriz que os definem têm os maiores valores.

Com o fim de testar a força do oscilador modificada, f , eq. (5.11), foram utilizados vidros fluorindatos dopados com Pr^{3+} , nas concentrações 1,2,3 e 4 mol%. Os valores das forças do oscilador obtidos dos espectros de absorção a temperatura ambiente, são mostrados na tabela 30. Este valores são utilizados na eq. (5.11) para obter o melhor ajuste dos Ω_λ , usando um programa computacional para ajuste pelos mínimos quadrados, de modo semelhante ao feito para Er^{3+} e Pr^{3+} na teoria padrão.

Na busca do melhor ajuste, para comparação, são consideradas as duas designações, A e B. De A. FLÓREZ et al.(1995c) são considerados, nos dois casos, as seguintes combinações: $\Omega_{2,4,6}$; $\Omega_{1,4,5,6}$; $\Omega_{2,4,5,6}$; $\Omega_{3,4,5,6}$; $\Omega_{1,3,4,5,6}$; $\Omega_{2,3,4,5,6}$ e $\Omega_{1,2,3,4,5,6}$. Os resultados são mostrados nas tabelas 31 a 37.

TABELA 30. Valores da força do oscilador experimental f , ($\times 10^6$) das transições ópticas do íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos, dopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$

C(mol %)	1.0	2.0	3.0	4.0
Transição				
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$	6.29	6.74	6.44	6.60
$^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$	2.19	2.48	2.23	2.47
$^3\text{P}_0$	0.96	1.09	1.01	1.08
$^1\text{D}_2$	1.77	2.02	2.11	2.38
$^1\text{G}_4$	0.25	0.22	0.22	0.28
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	6.49	7.13	8.21	7.16
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	1.49	1.50	1.80	1.27
$^3\text{H}_5$	1.43	1.51	1.61	1.53

TABELA 31. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=2,4,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

C (mol %)	A			B		
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
1.0	-1.79	2.11	5.71	-1.92	3.09	2.24
2.0	-2.35	2.42	6.25	-2.49	3.48	5.73
3.0	-1.61	2.12	6.92	-1.77	3.10	6.41
4.0	-2.88	2.42	6.27	-3.03	3.44	5.77

TABELA 32. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=1,4,5,6$ para o Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

C (mol %)	A				B			
	Ω_1	Ω_4	Ω_5	Ω_6	Ω_1	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	-1276.76	0.30	4.57	9.66	-823.22	0.92	5.66	7.82
2.0	-1284.67	0.34	5.34	10.22	-795.06	1.01	6.49	8.22
3.0	-1109.01	0.54	4.00	10.36	-614.82	1.17	5.22	8.36
4.0	-1218.75	0.21	5.63	10.03	-739.59	0.86	6.74	8.09

TABELA 33. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=2,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

C (mol %)	A				B			
	Ω_2	Ω_4	Ω_5	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	0.48	-0.52	8.94	5.91	0.27	0.51	8.36	5.44
2.0	0.08	-0.38	9.56	6.46	-0.15	0.72	8.94	5.95
3.0	0.37	-0.16	7.78	7.09	0.12	0.87	7.21	6.59
4.0	-0.50	-0.33	9.40	6.49	-0.72	0.73	8.78	5.99

TABELA 34. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

C (mol %)	A				B			
	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	-247.85	1.39	16.75	6.01	92.04	1.45	4.51	4.31
2.0	-256.27	1.49	17.80	6.55	90.78	1.55	5.30	4.82
3.0	-218.23	1.50	14.67	7.19	62.90	1.50	4.59	5.82
4.0	-246.93	1.32	17.57	6.56	79.95	1.31	5.82	4.97

TABELA 35. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=1,3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

A

C (mol %)	Ω_1	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	287.47	-289.36	1.54	19.02	5.18
2.0	452.16	-321.54	1.71	21.38	5.24
3.0	313.54	-363.51	1.66	17.15	6.29
4.0	638.26	-323.09	1.59	21.75	5.03

B

C (mol %)	Ω_1	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	-539.13	46.04	1.24	4.68	6.44
2.0	-520.81	55.76	1.35	4.56	6.82
3.0	-478.56	22.12	1.32	4.75	7.70
4.0	-520.29	35.62	1.11	5.98	7.02

TABELA 36. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=2,3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$.

A

C(mol %)	Ω_2	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	-1.06	-246.34	1.61	16.44	5.89
2.0	-1.41	-266.02	1.91	17.53	6.60
3.0	-0.90	-224.44	1.77	14.50	7.22
4.0	-1.97	-260.49	1.90	17.21	6.63

B

C(mol %)	Ω_2	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	0.14	91.85	1.42	4.57	4.32
2.0	-0.28	90.89	1.62	5.18	4.84
3.0	0.03	62.83	1.50	4.61	5.82
4.0	-0.84	80.52	1.53	5.46	5.01

TABELA 37. Para comparação são dados os valores de Ω_λ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$), $\lambda=1,2,3,4,5,6$ do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . T = 300K.

A

C (mol %)	Ω_1	Ω_2	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	-891.63	-1.91	17.46	1.59	3.97	7.88
2.0	-950.98	-2.46	11.61	1.81	4.55	8.63
3.0	-820.58	-1.86	-5.58	1.66	4.06	9.09
4.0	-1170.80	-3.53	-17.06	1.76	4.67	9.67

B

C(mol %)	Ω_1	Ω_2	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
1.0	-31.98	-1.01	-250.15	1.68	16.30	6.15
2.0	7.10	-1.41	-266.95	1.91	17.60	6.58
3.0	58.08	-0.81	-232.18	1.77	14.97	7.05
4.0	-208.87	-2.30	-232.61	1.90	15.49	7.25

5.6 Contribuições dos parâmetros de ordem ímpar à força de oscilador

Para avaliar a contribuição que o termo $f_{\text{ímpar}}$ faz à força do oscilador f , são calculadas as duas componentes para cada banda considerada em todas as amostras. Estes valores são comparados com os correspondentes valores experimentais. Além do desvio quadrático médio, r.m.s., também são calculados os valores percentuais das duas contribuições para cada amostra. Os resultados de A. FLÓREZ, et al.(1995c), são mostrados nas tabelas 38 e 39.

TABELA 38. Contribuições dos termos pares e ímpares da tabela 34 (designação B) de Ω_λ (por ter todos seus valores positivos), para a força do oscilador do Pr^{3+} nos vidros fluorindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . $T = 300\text{K}$. ($f \times 10^6$)

Transição	C (mol %)	1.0	2.0	3.0	4.0
$^3\text{H}_5$	f_{Exp}	1.43	1.51	1.61	1.53
	f_{Par}	1.10	1.23	1.45	1.24
	f_{Imp}	0.00	0.00	0.00	0.00
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	f_{Exp}	1.49	1.50	1.80	1.27
	f_{Par}	1.44	1.58	1.78	1.53
	f_{Imp}	0.011	0.012	0.009	0.012
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	f_{Exp}	6.49	7.13	8.21	7.16
	f_{Par}	6.03	6.68	7.94	6.79
	f_{Imp}	0.63	0.62	0.43	0.55
$^1\text{G}_4$	f_{Exp}	0.25	0.22	0.22	0.28
	f_{Par}	0.09	0.10	0.12	0.10
	f_{Imp}	0.0	0.0	0.0	0.0

TABELA 38

1D_2	f_{Exp}	1.77	2.02	2.11	2.38
	f_{Par}	0.65	0.72	0.85	0.73
	f_{Imp}	0.16	0.19	0.16	0.20
3P_0	f_{Exp}	0.96	1.09	1.01	1.08
	f_{Par}	0.83	0.88	0.86	0.75
	f_{Imp}	0.0	0.0	0.0	0.0
3P_1	f_{Exp}	2.19	2.48	2.23	2.47
	f_{Par}	0.86	0.92	0.89	0.78
	f_{Imp}	1.47	1.72	1.49	1.89
$^1I_6, ^3P_2$	f_{Exp}	6.29	6.74	6.44	6.60
	f_{Par}	2.90	3.22	3.77	3.23
	f_{Imp}	3.33	3.47	2.61	3.32
r.m.s.		0.53	0.60	0.57	0.78

TABELA 39. Valores percentuais das contribuições dos termos pares e ímpares de Ω_λ , $\lambda=3, 4, 5, 6$, à força do oscilador do Pr^{3+} nos vidros fluorindatos com diferentes concentrações de Pr^{3+} . T = 300K.

Transição	Pr^{3+} 1.0 mol %			
	f_{Exp}	$f_{Par}\%$	$f_{Imp}\%$	f_{Total}
3H_5	1.43	99.82	0.18	1.10
$^3F_2, ^3H_6$	1.49	99.24	0.76	1.45
$^3F_4, ^3F_3$	6.49	90.59	9.41	6.73
1G_4	0.25	100	0.0	0.09
1D_2	1.77	80.49	19.51	0.81
3P_0	0.96	100	0.0	0.85
3P_1	2.19	37	63	2.33
$^1I_6, ^3P_2$	6.29	46.61	53.39	6.23
Média %		81.72	18.28	

TABELA 39
Pr³⁺ 2.0 mol %

	f _{Exp}	f _{Par}	f _{Imp}	f _{Total}
$\bar{3}H_5$	1.51	99.8	0.16	1.23
$^3F_2, ^3H_6$	1.50	99.25	0.75	1.59
$^3F_4, ^3F_3$	7.13	91.49	8.51	7.30
1G_4	0.22	100	0.0	0.10
1D_2	2.02	79.44	20.56	0.90
3P_0	1.09	100	0.0	0.88
3P_1	2.48	34.72	65.28	2.63
$^1I_6, ^3P_2$	6.74	48.16	51.84	6.69
Média %		78.37	21.63	

Pr³⁺ 3.0 mol %

	f _{Exp}	f _{Par}	f _{Imp}	f _{Total}
3H_5	1.61	99.86	0.14	1.45
$^3F_2, ^3H_6$	1.80	99.50	0.50	1.79
$^3F_4, ^3F_3$	8.21	94.84	5.16	8.35
1G_4	0.22	100	0.0	0.12
1D_2	2.11	79.44	20.56	1.01
3P_0	1.01	100	0.0	0.86
3P_1	2.23	37.48	62.52	2.38
$^1I_6, ^3P_2$	6.44	59.09	40.91	6.39
Média %		84.35	15.65	

TABELA 39
Pr³⁺ 4.0 mol %

	f _{Exp}	f _{Par}	f _{Imp}	f _{Total}
³ H ₅	1.53	99.84	0.16	1.24
³ F ₂ , ³ H ₆	1.27	99.22	0.78	1.54
³ F ₄ , ³ F ₃	7.16	92.55	7.45	7.35
¹ G ₄	0.28	100	0.0	0.10
¹ D ₂	2.38	78.06	21.94	0.93
³ P ₀	1.08	100	0.0	0.75
³ P ₁	2.47	29.06	70.94	2.66
¹ I ₆ , ³ P ₂	6.60	49.31	50.69	6.54
Média %		81.00	19.00	

5.7 Propriedades espectroscópicas do Pr³⁺ nos vidros fluoroindatos à luz da teoria padrão modificada

Com a força do oscilador modificada pela inclusão dos termos ímpares nos parâmetros de intensidades Ω_{λ} , foi possível obter para todos eles sinais positivos nas amostras estudadas. Com a combinação, $\Omega_{3,4,5,6}$, (tabela 34), designação B, um melhor ajuste para a força do oscilador é atingido. Os parâmetros que definem as características espectroscópicas do íon Pr³⁺ nos vidros fluoroindatos podem ser calculados com os dados da tabela 34B, na mesma forma como foi feito para Er³⁺ no capítulo 3, e para Pr³⁺ no capítulo 4, à luz do modelo padrão, usando as fórmulas 1.29 a 1.34. Os resultados são incluídos nas tabelas 40-43.

TABELA 40. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, a temperatura ambiente, $x = 1.0 \text{ mol\%}$. ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$)

Transição	Energia média (cm^{-1})	$A_{\text{ed}}(J, J')$ (sec^{-1})	$A_{\text{md}}(J, J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	2336	7.27		1.0000	137.55	0.1491
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5094	100.14		0.8630	8.62	0.6258
$^3\text{H}_5$	2758	15.89		0.1369		1.1547
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	6556	544.74		0.7823	1.43	1.6823
$^3\text{H}_4$	4220	145.28		0.2086		2.6128
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	1462	6.04	0.23	0.0090		7.8323
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	10000	14.25		0.5859	41.12	0.0148
$^3\text{H}_5$	7664	6.41		0.2636		0.0192
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	4906	1.68		0.0691		0.0300
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	3444	0.58	1.40	0.0814		0.1456
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	17014	620.53		0.4353	0.701	0.2012
$^3\text{H}_5$	14678	398.42		0.2795		0.2341
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	11920	213.39	2.40	0.1574		0.2474
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	10458	144.11	3.20	0.1033		0.3179
$^1\text{G}_4$	7014	43.47		0.0305		0.4896
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	20867	4829.10		0.3843	0.079	4.2780
$^3\text{H}_5$	18531	3382.00		0.2691		4.8036
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	15773	2085.50		0.1659		5.6346
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14311	1557.70		0.1239		6.2222
$^1\text{G}_4$	10867	682.04		0.0543		8.2224
$^1\text{D}_2$	3850	30.40		0.0024		23.19

TABELA 40

$^3P_1 \rightarrow ^3H_4$	21469	4732.00		0.3776	0.080	1.5981
3H_5	19133	3349.30		0.2673		1.7963
$^3H_6, ^3F_2$	16375	2099.70	0.30	0.1676		2.1001
$^3F_4, ^3F_3$	14913	1586.00		0.1265		2.3086
1G_4	11469	721.42		0.0576		2.9993
1D_2	4455	42.28	1.138	0.0035		7.7444
3P_0	602	0.10	0.0065	0.0000		54.998
$^1I_6, ^3P_2 \rightarrow ^3H_4$	22633	8486.50		0.3656	0.043	2.0530
3H_5	20297	6120.70		0.2637		2.2939
$^3H_6, ^3F_2$	17539	3949.30	0.05	0.1701		2.6665
$^3F_4, ^3F_3$	16077	3041.70	0.40	0.1311		2.9120
1G_4	12633	1475.70		0.0636		3.6951
1D_2	5619	129.86	1.67	0.0057		8.3196
3P_0	1766	4.03		0.0002		26.491
3P_1	1164	1.15	0.08	0.0001		42.855

TABELA 41. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, a temperatura ambiente, $x = 2.0 \text{ mol\%}$. ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$)

Transição	Energia média (cm^{-1})	$A_{\text{ed}}(J, J')$ (sec^{-1})	$A_{\text{md}}(J, J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	2336	8.25		1.0000	121.21	0.1612
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5086	109.65		0.8635	7.87	0.1061
$^3\text{H}_5$	2750	17.33		0.1365		1.2557
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	6520	589.93		0.7844	1.33	1.8179
$^3\text{H}_5$	4184	155.89		0.2073		2.8380
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	1434	6.28	0.23	0.0083		8.2840
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	9924	14.93		0.5892	39.46	0.0163
$^3\text{H}_5$	7588	6.68		0.2636		0.0213
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	4838	1.73		0.0683		0.0334
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	3404	0.60	1.40	0.0789		0.1575
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	16956	691.21		0.4354	0.63	0.2300
$^3\text{H}_5$	14620	443.08		0.2791		0.2666
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	11870	237.13	2.40	0.1509		0.3328
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	10436	161.15	3.20	0.1035		0.3827
$^1\text{G}_4$	7032	49.30		0.0311		0.5573
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	20813	5126.70		0.3839	0.07	4.5161
$^3\text{H}_5$	18477	3587.00		0.2686		5.0990
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	15727	2211.90		0.1657		5.9679
$^3\text{H}_4, ^3\text{F}_3$	14293	1660.30		0.1243		6.5775
$^1\text{G}_4$	10889	734.18		0.0550		8.6524
$^1\text{D}_2$	3857	32.63		0.0024		24.441
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$	21389	5346.10		0.3775	0.07	1.8062

TABELA 41

$^3\text{H}_5$	19053	3778.80		0.2668		2.0237
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	16303	2367.30	0.30	0.1672		2.3747
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14869	1796.00		0.1268		2.6017
$^1\text{G}_4$	11465	823.36		0.0581		3.3816
$^1\text{D}_2$	4433	47.59	1.138	0.0034		8.9497
$^3\text{P}_0$	576	0.10	0.0065	0.0000		68.726
$^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	22581	9065.80		0.3652	0.04	2.1510
$^3\text{H}_5$	20245	6533.20		0.2632		2.3987
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	17495	4216.10	0.05	0.1699		2.7861
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	16061	3262.00	0.40	0.1314		3.0356
$^1\text{G}_4$	12657	1596.50		0.0643		3.8656
$^1\text{D}_2$	5625	140.13	1.67	0.0057		8.7896
$^3\text{P}_0$	1768	4.35		0.0002		27.674
$^3\text{P}_1$	1192	1.33	0.08	0.0001		43.411

TABELA 42. Probabilidades de transição radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, a temperatura ambiente, $x = 3.0 \text{ mol}\%$. ρ_p ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$)

Transição	Energia média (cm^{-1})	$A_{\text{de}}(J, J')$ (sec^{-1})	$A_{\text{dm}}(J, J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	2336	9.59		1.0000	104.27	0.1827
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5083	122.66		0.8637	7.04	0.7644
$^3\text{H}_5$	2747	19.36		0.1363		1.4149
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	6547	681.92		0.7829	1.45	2.0299
$^3\text{H}_5$	4211	181.45		0.2083		3.1556
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	1464	7.62	0.23	0.0087		9.0791
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	9934	17.71		0.5945	33.57	0.0194
$^3\text{H}_5$	7598	7.92		0.2659		0.0255
$^3\text{H}_5, ^3\text{F}_2$	4851	2.06		0.0691		0.0398
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	3387	0.70	1.40	0.0705		0.1709
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	16990	777.40		0.4354	0.56	0.2544
$^3\text{H}_5$	14654	598.81		0.2793		0.2955
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	11907	267.59	2.40	0.1512		0.3662
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	10443	180.52	3.20	0.1029		0.4219
$^1\text{G}_4$	7056	55.69		0.0312		0.6147
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	20805	4953.50		0.3843	0.08	4.4126
$^3\text{H}_5$	18469	3465.30		0.2689		4.9813
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	15722	2137.60		0.1659		5.8691
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14258	1594.30		0.1237		6.4604
$^1\text{G}_4$	10871	706.67		0.0548		8.4586
$^1\text{D}_2$	3815	30.54		0.0024		24.185
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$	21372	4807.30		0.3780	0.08	1.6457

TABELA 42

$^3\text{H}_5$	19036	3396.90		0.2671		1.8574
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	16289	2128.30	0.30	0.1674		2.1633
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14825	1604.50		0.1262		2.3832
$^1\text{G}_4$	11438	736.91		0.0579		3.0949
$^1\text{D}_2$	4382	41.44	1.138	0.0033		8.3107
$^3\text{P}_0$	567	0.10	0.0065	0.0000		74.155
$^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	22562	8747.70		0.3685	0.04	2.1208
$^3\text{H}_5$	20226	6227.30		0.2623		2.3345
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	17479	4019.00	0.05	0.1693		2.7083
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	16015	3091.40	0.40	0.1302		2.9505
$^1\text{G}_4$	12628	1515.50		0.0638		3.7347
$^1\text{D}_2$	5572	130.19	1.67	0.0055		8.5981
$^3\text{P}_0$	1757	4.08		0.0002		26.941
$^3\text{P}_1$	1190	1.27	0.08	0.0001		42.371

TABELA 43. Probabilidades de transições radiativas, razão de ramificação da luminescência, tempos de vida radiativos e a seção transversal de emissão estimulada do íon Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, a temperatura ambiente, $x = 4.0 \text{ mol\%}$. $\rho_p (\times 10^{20} \text{cm}^2)$

Transição	Energia média (cm^{-1})	$A_{\text{de}}(\text{J}, \text{J}')$ (sec^{-1})	$A_{\text{dm}}(\text{J}, \text{J}')$ (sec^{-1})	$\beta_{\text{JJ}'}$	τ_{R} (ms)	ρ_p
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	2336	8.21		1.0000	121.80	0.1579
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5083	105.72		0.8637	8.17	0.6565
$^3\text{H}_5$	2747	16.69		0.1363		1.2153
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	6539	596.03		0.7833	1.31	1.8378
$^3\text{H}_5$	4203	158.27		0.2080		2.8601
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	1456	6.58	0.23	0.0086		8.2596
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	9938	15.01		0.5879	39.17	0.0151
$^3\text{H}_5$	7602	6.76		0.2648		0.0199
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	4855	1.76		0.0689		0.0311
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	3399	0.60	1.40	0.0783		0.1472
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	17014	719.38		0.4348	0.60	0.2348
$^3\text{H}_5$	14678	461.89		0.2792		0.2731
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	11931	248.06	2.40	0.1514		0.3396
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	10475	167.88	3.20	0.1034		0.3896
$^1\text{G}_4$	7076	51.75		0.0313		0.5671
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	20796	4320.30		0.3844	0.09	4.4628
$^3\text{H}_5$	18460	3021.80		0.2689		5.0371
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	15713	1863.60		0.1658		5.9335
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14257	1392.00		0.1239		6.5409
$^1\text{G}_4$	10858	614.93		0.0547		8.5725
$^1\text{D}_2$	3782	25.99		0.0023		24.716
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$	21388	5396.80		0.3798	0.07	1.8564

TABELA 43

$^3\text{H}_5$	19052	3814.60		0.2670		2.0800
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	16305	2391.00	0.30	0.1674		2.4421
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14850	1806.30		0.1264		2.6800
$^1\text{G}_4$	11450	828.03		0.0580		3.4785
$^1\text{D}_2$	4374	46.16	1.138	0.0033		9.3419
$^3\text{P}_0$	592	0.11	0.0065	0.0000		68.586
$^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	22535	8831.90		0.3660	0.04	2.1503
$^3\text{H}_5$	20199	6360.20		0.2635		2.4139
$^3\text{F}_2, ^3\text{H}_6$	17452	4102.20	0.05	0.1700		2.7956
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	15996	3158.70	0.40	0.1309		3.0473
$^1\text{G}_4$	12597	1542.70		0.0639		3.8566
$^1\text{D}_2$	5521	129.87	1.67	0.0054		8.9447
$^3\text{P}_0$	1739	4.06		0.0002		28.056
$^3\text{P}_1$	1147	1.16	0.08	0.0000		45.282

TABELA 44. Transições e valores de seus parâmetros espectroscópicos característicos no Pr^{3+} , sugeridos para serem utilizados em aplicações laser, usando vidros fluorindatos como matriz. $\rho_p (\times 10^{20} \text{cm}^2)$

Transição	Energia média (cm^{-1})	$A_{\text{de}}(J, J')$ (sec^{-1})	$A_{\text{dm}}(J, J')$ (sec^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_R (ms)	ρ_p
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$	2336	9.59		1.0000	104.27	0.1827
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5083	122.66		0.8637	7.04	0.7644
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	6547	681.92		0.7829	1.45	2.0299
$^3\text{H}_5$	4211	181.45		0.2083		3.1556
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$	9934	17.71		0.5945	33.57	0.0194
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	16990	777.40		0.4354	0.56	0.2544
$^3\text{H}_5$	14654	598.81		0.2793		0.2955
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	11907	267.59	2.40	0.1512		0.3662
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	20805	4953.50		0.3843	0.08	4.4126
$^3\text{H}_5$	18469	3465.30		0.2689		4.9813
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	15722	2137.60		0.1659		5.8691
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14258	1594.30		0.1237		6.4604
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$	21372	4807.30		0.3780	0.08	1.645
$^3\text{H}_5$	19036	3396.90		0.2671		1.8574
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	16289	2128.30	0.30	0.1674		2.1633
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	14825	1604.50		0.1262		2.3832
$^1\text{I}_6, ^3\text{P}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	22562	8747.70		0.3685	0.04	2.1208
$^3\text{H}_5$	20226	6227.30		0.2623		2.3345
$^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$	17479	4019.00	0.05	0.1693		2.7083
$^3\text{F}_4, ^3\text{F}_3$	16015	3091.40	0.40	0.1302		2.9505

5.8 Um fato experimental que reforça a re-atribuição da banda centrada em 22562 cm^{-1} do Pr^{3+} em vidros fluorindatos

Durante a obtenção dos espectros de absorção do Pr^{3+} nos vidros fluorindatos percebe-se que a banda normalmente atribuída à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, mostra um pico mais alargado que as outras duas bandas que fazem parte da banda complexa, na faixa de 23000 e 20400 cm^{-1} , ainda a temperatura ambiente. Este fato levanta alguma dúvida sobre a existência de uma outra componente em torno de 22570 cm^{-1} (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$). Tentando obter tal componente, foram obtidos espectros a 77K , aparecendo uma deformação no pico em 22570 cm^{-1} em todas as amostras com Pr^{3+} em estudo, sendo mais clara na amostra com $3\text{ mol}\%$. Esta situação não levantou, em princípio, maior interesse. Mas no momento de fazer as combinações na busca do melhor ajuste para a força do oscilador modificada, percebemos que os resultados ficaram melhores quando se incluiu a componente $^1\text{I}_6$ na banda centrada em 22570 cm^{-1} (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$). MALTA, GOUVEIA, SÁ (1984) haviam chamado a atenção sobre o comportamento anômalo desta banda complexa, .

A figura 26. mostra o espectro de absorção do Pr^{3+} em vidros fluorindatos, com $3\text{ mol}\%$ de Pr^{3+} , na região de 430nm a 490nm , a 300 e 77K . Nota-se na figura o alargamento da banda em 444nm a 300K e a clara tendência ao desdobramento a 77K .

Uma possível contra argumentação que pode surgir sobre o assunto é a de que este fato pode ser causado por algum efeito de pares. Mas se assim fosse, tal efeito estaria presente em todas as bandas da região acessível do espectro o que não é observado na faixa considerada na figura 26 e tampouco na outra faixa que vai até 4000 cm^{-1} em que foi obtido o

espectro. É bem possível que com um maior refinamento na forma de obter o espectro, por exemplo, baixar mais a temperatura (hélio líquido) e com amostras de menor concentração, se possa obter maior clareza sobre o assunto.

FIGURA 26. Espectro de absorção de Pr^{3+} em vidros fluorindatos. Amostra de 3 mol% de Pr^{3+} .

5.9 Discussão

Vamos considerar inicialmente o que nesta parte definiremos como qualidade de um ajuste. A qualidade de um ajuste pode, em princípio, ser avaliada de duas formas: a) através dos valores do desvio quadrático médio, r.m.s.. Os melhores ajustes serão aqueles que têm os menores valores do r.m.s.; b) pelos valores negativos que assumam os Ω_{λ} , já que estes valores não têm significado físico na teoria de J-O. Os piores ajustes são aqueles nos

quais os parâmetros mais bem definidos resultem em valores negativos.

Das tabelas 31 e 32, nota-se uma grande sensibilidade de $\Omega_{4,6}$, quando é trocado Ω_2 por Ω_1 , e incluído Ω_5 em A e B. A sensibilidade é maior para Ω_6 em A, enquanto que para Ω_4 é mais ou menos a mesma, tanto em A como em B. É importante observar os grandes valores assumidos por Ω_1 em B, além de negativos.

Das tabelas 32 e 33, nota-se que a troca de Ω_1 por Ω_2 , produz para Ω_4 todos seus valores negativos em A, enquanto que em todas as outras combinações analisadas é sempre positivo, em A e B, embora sua magnitude varie pouco. Pelo fato de Ω_4 ser o parâmetro melhor definido por seus elementos de matriz, consideramos esta combinação como a que leva ao pior ajuste. A sensibilidade de Ω_6 continua sendo apreciável, assim como a de Ω_5 .

Com a combinação da tabela 34, o melhor ajuste em B é atingido e percebe-se os grandes valores de Ω_3 . Isto nos indica a importante contribuição que este parâmetro pode fazer à força do oscilador.

Das tabelas 32 a 37, pode-se notar os grandes valores tomados pelos parâmetros $\Omega_{1,3}$, além de negativos, o que pode ser consequência do fato de que os elementos de matriz que os definem são bastante pequenos. Também é importante destacar a total insensibilidade de Ω_4 , particularmente em A, refletindo desta forma sua nula dependência com $\Omega_{1,2,3}$. Das tabelas 34 e 36, designação B, pode-se perceber a grande insensibilidade dos parâmetros do melhor ajuste, $\Omega_{3,4,5,6}$, à inclusão de Ω_2 . Aliás, os valores de Ω_2 variam com a concentração, oscilando em torno de valores bem pequenos. Este fato pode ser um indicativo de como as contribuições a Ω_2 , por parte da componente de dipolo elétrico e de acoplamento dinâmico, podem estar se somando ou cancelando e de sua dependência com a

concentração.

Através das tabelas 31 a 37, nota-se que sempre que Ω_1 foi excluído, o ajuste teve um melhor resultado. Em todos os casos considerados na designação B a qualidade do ajuste sempre foi melhor. Se temos em conta os parâmetros melhor definidos $\Omega_{4,5,6}$, em todas as tabelas, os parâmetros mais sensíveis foram Ω_5 e Ω_6 enquanto que o menos sensível foi Ω_4 . O comportamento destes parâmetros pode estar fortemente ligado com os elementos de matriz que os definem. Aliás, a variação observada nos valores dos Ω_λ com a concentração é bem pequena, independentemente de A e B, sendo menor ainda nos Ω_λ melhor definidos.

A melhor qualidade do ajuste que é atingida quando $\Omega_1 = 0$, leva implícito o tipo de simetria que pode ser definido no sítio do íon. Já que as simetrias C_n , C_{2v} e C_{3v} admitem valores diferentes de zero para Ω_1 , então vários sítios de simetria que eventualmente podem ser definidos nestes vidros, devem possuir alguma simetria diferente destas. É bem conhecida a má qualidade dos ajustes obtidos para o Pr^{3+} , à luz da teoria padrão. É notado também que uma das possíveis razões está na dificuldade de ajustar as transições de maior força do oscilador, como a $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$. Com a força do oscilador modificada, a qualidade do ajuste é muito melhor, pelos valores relativamente pequenos para o r.m.s. que foram obtidos (tabela 38). Este fato pode ser justificado pela importante contribuição dada aos parâmetros $\Omega_{3,5}$ por parte das transições de maior força do oscilador. Da tabela 13, nota-se que as contribuições a f , por parte de $f_{\text{ímpar}}$, praticamente não variam com a concentração e que as maiores contribuições são dadas às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2 + ^1\text{I}_6$, sendo esta última a mais importante.

Na tabela 39 são mostradas as contribuições percentuais das partes

par e ímpar à força do oscilador para todas as concentrações. Nota-se a importante contribuição dada pela parte ímpar, variando com a concentração de 18,41% para a amostra de 3 mol% a 22.29% para a de 4 mol%.

As tabelas 40 a 43 mostram os parâmetros espectroscópicos $A_{de}(J,J')$, $A_{dm}(J,J')$, $\beta_{JJ'}$, τ_R e ρ_p , do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos obtidos de maneira análoga aos da tabela 25 (capítulo 4), mas à luz da teoria padrão modificada. Como era de se esperar, pelo exposto anteriormente, os maiores efeitos estão nas possíveis transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ e $^3H_4 \rightarrow (^3P_2, ^1I_6)$, já que a força do oscilador correspondente a estas bandas foi a que maior contribuição recebeu da componente ímpar de f .

5.10 Conclusão

A teoria de J-O é ainda o único modelo disponível para interpretar os resultados experimentais que têm a ver com os íons TR em algum tipo de matriz. Foi importante obter dentro do mesmo modelo, a força do oscilador incluindo as contribuições dos termos ímpares em λ . Com esta força do oscilador modificada, complementada com a re-atribuição proposta para as bandas centradas em 21370 e 22570 cm^{-1} , uma melhor coerência para o caso do Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos foi atingida. Esta melhora importante está representada fundamentalmente nos menores valores obtidos para o r.m.s. quando comparados com todos os reportados na literatura em matrizes similares. Por sua vez, está justificada a grande contribuição que o termo $f_{ímpar}$, através dos parâmetros $\Omega_{3,5}$, faz à força do oscilador das transições, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ e $^3H_4 \rightarrow ^3P_2 + ^1I_6$.

A análise feita dos resultados obtidos com o modelo modificado permitiu notar aspectos interessantes envolvidos na estrutura da teoria. Estes aspectos podem assim ser resumidos: a sensibilidade dos parâmetros

Ω_λ está fortemente ligada aos valores que têm os elementos de matriz que os definem, sendo que os menos sensíveis são os que estão melhor definidos, independentemente da concentração. Desta forma, os Ω_λ que não estão bem definidos aparecem só como parâmetros de ajuste, sendo bastante susceptíveis de tomar valores muito grandes e/ou negativos. A pequena variação nos valores tomados por Ω_2 em torno de zero, quando a concentração é mudada, tabelas 33(B) e 36(B), permite perceber a importância que pode ter as contribuições de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico, associado a ele, por estar-se somando ou cancelando. A melhor qualidade do ajuste atingida, fazendo $\Omega_1 = 0$, permite perceber os vários sítios de simetria que eventualmente podem ser definidos para o íon Pr^{3+} nos vidros fluoroindatos, que devem ser diferentes das simetrias C_n, C_{2v}, C_{3v} . De todos os casos considerados, o que produziu o melhor ajuste envolve os parâmetros $\Omega_{3,4,5,6}$ na atribuição proposta B.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS DA TESE

Conclusões Gerais

- * Os índices de refração dos vidros fluoroindatos se mantem constante, 1.49, com a concentração dos dopantes Er^{3+} e Pr^{3+} .
- * Os vidros fluoroindatos são de boa qualidade óptica, apesar de aparecer pequenos indícios da presença de outro composto em $\sim 3500\text{nm}$, possivelmente água.
- * Um importante efeito de alargamento das bandas devido aos fônons é observado na região IV, nos vidros dopados com Pr^{3+} .
- * Em todos os vidros estudados neste trabalho, a partir dos espectros de absorção, foram identificadas todas as bandas e associadas as respectivas transições referenciadas na literatura. Tanto as bandas simples como as complexas estão em boa concordância em seu posicionamento, com as encontradas em outros vidros.
- * A vizinhança química em torno dos íons Er^{3+} , não afeta significativamente as características espectroscópicas do íon, quando comparadas com as reportadas em outros vidros fluoretos. Este fato pode estar ligado ao grau de homogeneidade microestructural em torno dos íons Er^{3+} .

* Este trabalho concorda muito bem com o modelo de intensidades $4f - 4f$ nos vidros fluoroindatos, nas concentrações estudadas, à temperatura ambiente. Este sucesso está refletido nos pequenos valores dos desvios r.m.s. atingidos, quando comparados com os resultados similares reportados na literatura para Er^{3+} em vidros fluoretos ou similares, nas mesmas concentrações.

* Como consequência do sucesso da teoria de J-O, no caso do Er^{3+} , é possível sugerir um bom número de transições que podem ser utilizadas como transições laser. Estas transições e seus valores dos parâmetros característicos, são incluídos na tabela 14.

* É evidente também nos vidros fluoroindatos, a inconsistência que a teoria de J-O apresenta, ao ser utilizada para o Pr^{3+} . De uma parte, a inconsistência se manifesta nos valores negativos que Ω_2 assume, e de outra, nos valores relativamente grandes dos r.m.s., quando comparados com os reportados para outras TR.

* Uma nova aproximação foi obtida para o Pr^{3+} , nos vidros fluoroindatos e está baseada numa força de oscilador composta por: uma parte par, que corresponde à força de oscilador do modelo padrão e uma parte ímpar, que corresponde à contribuição que é introduzida pela inclusão de termos de ordem superior na teoria das perturbações. Também é incluída uma re-atribuição das bandas centradas em 467nm e 443nm.

* A melhor aproximação à luz da teoria padrão modificada, foi atingida para o Pr^{3+} em vidros fluoroindatos, com os parâmetros de intensidades $\Omega_{3,4,5,6}$.

* Com esta nova aproximação, um melhor ajuste foi atingido, incluindo todas as bandas obtidas nos espectros de absorção, na faixa de 400 a 10000 nm.

* A nova aproximação permitiu de um lado reforçar a idéia de que a sensibilidade dos parâmetros Ω_λ está fortemente ligada aos valores que tem os elementos de matriz que os definem. De outro, permitiu perceber a incidência que têm as contribuições de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico associados a Ω_2 .

* Com base nesta nova aproximação, foi possível calcular os parâmetros espectroscópicos característicos do Pr^{3+} em todas as amostras estudadas, x = 1, 2, 3 e 4 mol%. Destes resultados, é possível sugerir várias transições que podem ser utilizadas como transições laser. Estas transições e seus valores característicos são incluídos na tabela 44.

* Nosso estudo mostra que os vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} apresentam um alto grau de homogeneidade quando comparados a outros vidros. Este fato associado a sua baixa frequência fonônica, faz destes novos materiais, promissores candidatos para dispositivos laser.

ANEXO A

**PROGRAMA DE COMPUTADOR
UTILIZADO PARA OBTER OS MELHORES
AJUSTES DA FORÇA DO OSCILADOR
USANDO O MÉTODO DOS MÍNIMOS
QUADRADOS**

ANEXO A

Programa base fornecido pelo Prof. Dr. SERGIO LEITE (UNESP - Araraquara) utilizado para obter o melhor ajustes nos cálculos dos parâmetros de intensidad Ω_λ ($\lambda = 1,2,3,4,5,6$) da teoria de Judd-Ofelt.

```

10 CLS
20 PRINT : PRINT
30 PRINT "CALCULA PELOS MINIMOS QUADRADOS"
40 PRINT : PRINT "OS PARAMETROS t ,t E t NA EQUACAO : "
50 PRINT                                "2 4 6"
60 PRINT : PRINT
70 PRINT "
80 PRINT "P=___S___[t .U +t .U +t .U ]"
90 PRINT " 2J + 1      2 2 4 4 6 6"
100 PRINT : PRINT
110 PRINT "ONDE S=SIGMA"
120 PRINT : PRINT
130 PRINT "QUER CONTINUAR ? (S/N)"
140 INPUT S$
150 IF S$="S" OR S$="s" THEN 180
160 IF S$="N" OR S$="n" THEN END
170 IF S$ <> "N" OR S$ <> "n" THEN 130
180 CLS
190 PRINT "NUMERO DE EQUACOES= ";
200 INPUT N
210 PRINT
220 INPUT "2J + 1= ";CT
230 REM P=NUMERO DE PARAMETROS
240 P=3
250 IF N > =P THEN 310
260 PRINT
270 PRINT "NUMERO DE EQUACOES MENOR QUE"
280 PRINT "O NUMERO DE PARAMETROS"
290 GOTO 120
300 END
310 PRINT
320 DIM X(N,P),SS(N)
330 DIM B(P),Y(N),Q(P)

```

ANEXO A

```
340 DIM H(P,P),HI(P,P)
350 PRINT "ENTRE OS ";N;" VALORES DE P"
360 PRINT "E DE SIGMA (S)"
370 PRINT
375 PRINT "VALORES DE P SERAO MULTIPLICADOS POR 10(-6)"
377 PRINT
380 FOR I=1 TO N
390 PRINT "P(";I;")= ";
400 INPUT Y(I)
405 Y(I)=Y(I)*.000001
410 PRINT "S(";I;")= ";
420 INPUT SS(I)
440 PRINT
450 NEXT I
460 PRINT : PRINT
465 PRINT "
470 PRINT "ENTRE U , U , U "
480 PRINT "          2  4  6"
490 PRINT
500 FOR I=1 TO N
510 PRINT "EQUACAO ";I
520 PRINT
530 INPUT X(I,1),X(I,2),X(I,3)
570 FOR J=1 TO 3
580 X(I,J)=X(I,J)*SS(I)/CT
590 NEXT J
600 PRINT
610 NEXT I
620 FOR I=1 TO P
630 FOR J=1 TO P
640 H(I,J)=0
650 FOR K=1 TO N
660 H(I,J)=H(I,J)+X(K,I)*X(K,J)
670 NEXT K
680 NEXT J
690 NEXT I
700 GOSUB 960
710 FOR I=1 TO P
720 Q(I)=0
```

ANEXO A

```
730 FOR J=1 TO N
740 Q(I)=Q(I)+X(J,I)*Y(J)
750 NEXT J
760 NEXT I
770 FOR I=1 TO P
780 B(I)=0
790 FOR J=1 TO P
800 B(I)=B(I)+HI(I,J)*Q(J)
810 NEXT J
820 NEXT I
830 CLS
840 PRINT "SOLUCAO"
850 PRINT : PRINT
860 PRINT "t = ";B(1)
870 PRINT " 2"
880 PRINT
890 PRINT "t = ";B(2)
900 PRINT " 4"
910 PRINT
920 PRINT "t = ";B(3)
930 PRINT " 6"
940 PRINT
950 GOTO 1400
960 REM SUBROTINA PARA INVERTER H-INVERSA HI
970 FOR I=1 TO P
980 FOR J=1 TO P
990 HI(I,J)=0
1000 NEXT J
1010 HI(I,I)=1
1020 NEXT I
1030 FOR I=1 TO P
1040 FOR J=I TO P
1050 IF H(J,I) < > 0 THEN 1090
1060 NEXT J
1070 PRINT "MATRIZ SINGULAR"
1080 END
1090 FOR K=1 TO P
1100 S=H(I,K)
1110 H(I,K)=H(J,K)
```


ANEXO A

```
1120 H(J,K)=S
1130 S=HI(I,K)
1140 HI(I,K)=HI(J,K)
1150 HI(J,K)=S
1160 NEXT K
1170 T=1/H(I,I)
1180 FOR K=1 TO P
1190 H(I,K)=T*H(I,K)
1200 HI(I,K)=T*HI(I,K)
1210 NEXT K
1220 FOR L=1 TO P
1230 IF L=I THEN 1290
1240 T=-H(L,I)
1250 FOR K=1 TO P
1260 H(L,K)=H(L,K)+T*H(I,K)
1270 HI(L,K)=HI(L,K)+T*HI(I,K)
1280 NEXT K
1290 NEXT L
1300 NEXT I
1310 RETURN
1400 REM SQ ERROS
1405 SQ=0
1410 FOR I=1 TO N
1420 E=Y(I)-B(1)*X(I,1)-B(2)*X(I,2)-B(3)*X(I,3)
1430 SQ=SQ+E*E
1440 NEXT I
1450 PRINT
1460 PRINT "S.Q. ERROS= ";SQ
1470 END
```

BIBLIOGRAFIA

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ADAM.J.L & SIBLEY (1985). *Optical Transitions of Pr^{3+} Ions in Fluorozirconate glass*. J. of Non-Crystalline Solids 76, 267-279.
- ARAUJO LUIS E.E. de, et al (1994a). *Frequency Upconversion of Orange Light into Blue Light in Pr^{3+} -doped Fluoroindate Glasses*. Phys Rev B, 50,22,16219-16223.
- ARAUZO. A.B, CASES. R & ALCALÁ (1994). *Optical Absorption, Photoluminescence and Cross Relaxation of Pr^{3+} ions in Fluoride Glasses*. Physics and Chemistry of Glasses 35, 5, 202-206.
- BEBB. B.H & GOLD. A (1966). *Multiphoton Ionization of Hydrogen and Rare-Gas Atoms*. Phys. Rev. 143,1,1-24.
- BETHE. H.A. (1929). Ann. Physik, 3, 133
- BUÑUEL. M.A, et al (1992). *Optical Properties of Pr^{3+} in ZnF_2 - CdF_2 Glasses*. Physics and Chemistry of Glasses. 33,1,16-20.
- CARNALL. W.T, et al (1989). *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF_3* . J. Chem. Phys. 90,7, 3443-3457.
- CARNALL. W.T, CROSSWHITE. H, CROSSWHITE. H.M. *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* . Argone National Laboratory, Report 1977.
- CARNALL. W.T, FIELDS. P.R, RAJNAK. K (1968). *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} and Ho^{3+}* . J.Chem.Phys. 49,10,4412-4423.
- CARNALL. W.T, FIELDS. P.R, WYBOURNE. G (1965). *Spectra Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+}* . J. Chem. Phys. 42,11,3797-3806.
- EYAL.M, GREENBERG.E, REISFELD.R (1985). *Spectroscopy of Praseodimium(III) in Zirconium Fluoride Glass*. Chem. Phys. Lett. 117,2,108-117.

FLÓREZ. A, MESSADDEQ.Y,MALTA.O.L, AEGERTER.M.A(1995a). *Optical Transition Probabilities and Compositional Dependence of Judd-Ofelt Parameters of Er^{3+} ions in Fluoroindate Glass*. J. Alloys and Compounds.227,135-140.

FLÓREZ. A, MESSADDEQ.Y,MALTA.O.L, AEGERTER.M.A(1995b). *Propriedades Ópticas de Vidros Fluoroindatos Dopados com Pr^{3+}* . Águas de Lindôia 1995. Anais. Vol 2. Primeiro Simpósio Nacional de Vidros.

FLÓREZ. A, MALTA.O.L,MALTA.O.L, AEGERTER.M.A(1995c). *4f-4f Intensities of the Pr^{3+} ions in Fluoroindate Glasses. The Influence of Third Order Effects Through Odd Intensity Parameters*. II Encontro Nacional Sobre as Terras Raras. Instituto de Química de Araraquara-UNESP. Fevereiro. *Resumo em Dent. Abstr,v 1*.

GRIFFITH.J.S (1960). *Some Investigations in the Theory of Open-Shell Ions. Part IV. The Basis of Intensity Theory*. Mol. Phys. 3,477-483.

HIRAO. K, HIGUCHI. M, SOGA. N (1994). *UpConversion Mechanism of Pr^{3+} -doped Fluoride Fiber Glass*. J. Lumin 60&61,115-118.

JANKOWSKI. K & SMEN TEK-MIELCZAREK (1981). *Effect of Electron Correlation on the Forced Electric Dipole Transition Probabilities in f^N Systems. II. A Model Study of $Pr^{3+}:LaCl_3$ and $Eu^{3+}:LaCl_3$* . Mol. Phys. 43,2,371-382.

JANKOWSKI. K & SMEN TEK-MIELCZAREK (1979). *Effect of Electron Correlation on the Forced Electric Dipole Transition Probabilities in f^N Systems. A General Effective Operator Formulation*. Mol. Phys. 38,5,1445-1457.

JORGENSEN. CHR. K & JUDD. B.R (1964). *Hypersensitive Pseudoquadrupole Transitions in Lanthanides*. Mol. Phys. 8, 281-290.

JUDD. B.R (1979). *Ionic Transitions Hypersensitive to Environment*.J. Chem. Phys. 70,11,4830-4833.

JUDD. B.R (1962). *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Phys. Rev. 127,3,750-761.

KORNIENKO. A.A, KAMINSKII. A.A, DUNINA. E.B (1990). *Dependence of the Line Strength of f-f Transitions on the Manifold Energy. I. Projector on the Basis of Nonorthogonal Functions.* Phys. Stat. Sol. (b) 157, 261-266.

KORNIENKO. A.A, KAMINSKII. A.A, DUNINA. E.B (1990). *Dependence of the Line Strength of f-f Transitions on the Manifold Energy. II. Analysis of Pr^{3+} in $\text{KPr}_4\text{O}_{12}$.* Phys. Stat. Sol.(b) 157, 267-273.

KRUPKE. W.F (1966). *Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped Y_2O_3 and LaF_3 Single Crystals.* Phys. Rev. 145,1,325-337.

MALTA. O.L, et al (1991). *Theoretical Intensities of 4f-4f Transitions Between Stark Levels of the Eu^{3+} Ion in Crystals.* J. Phys. Chem. Solids., 52,4,587-593.

MALTA. O.L, GOUVEIA. E.A, SÁ. G.F. de (1984). *"A Theoretical Scheme for 4f $\leftrightarrow$ 4f Intensity Calculations Optical Absorption Intensities in $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$."* J. Lumin.,31&32,225-228.

MALTA. O.L & GOUVEIA. E.A (1983). *Comment on the Average Energy Denominator Method in Perturbation Theory.* Phys. Lett.,97A,8,333-334.

MALTA. O.L (1981). *Lanthanide f $\leftrightarrow$ f Transitions Hypersensitive to the Environment.* Mol. Phys.,42,1,65-72.

MALTA. O.L & SÁ. G.F. de (1980). *Explanation of the Anomalous Hypersensitive $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ Transition in Pr^{3+} .* Phys. Rev. Lett.,45,11,890-893.

MALEK. J & TICHÍ. L. (1992). *Trends in Non-Crystalline Solids.*, 197-200.

MASON.S.F., PEACOCK.R.D., STEWART. B. (1975). *Chem. Phys. Letters* 29, 149

MESSADDEQ. Y, et al (1993). *New Fluoroindate Glass Compositions.*J. Non-Crystalline Solids.,161,210-212.

MESSADDEQ. Y & POULAIN. M.(1989) *Stabilizing Effect of Indium in Divalent Fluoride Glasses.* Mater. Sci. Forum.,67/68, 161-.

OFELT. G.S (1962). *Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions*. J.Chem.Phys.,37,3,511-520.

PEACOCK. R.D (1975). *The Intensities of Lanthanide f-f Transitions*. Struct. Bond.,22,83-122.

PEACOCK. R.D (1973). *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides. III. The Variation of the Judd-Ofelt Parameters Across an Isostructural Series*. Mol. Phys.,25,4,817-823.

PEACOCK. R.D. (1971). J. Chem. Soc.A, 2028

POULAIN. M, POULAIN. M. , LUCAS. J. *Critical Reports on Applied Chemistry*. Vol 27. Fluoride Glasses. A.E. Comyns. Ed, 1989. Hohn Wiley, Chichester.

RACAH. G (1943). *Theory of Complex Spectra. III*. Phys. Rev.,63,9&10,367-382.

REISFELD. R & JORGENSEN. C.K (1987). *Excited State Phenomena in Vitreous Materials*. Hanbook on the Physics and Chemistey of the Rare Earths. Chapter 58. Elsevier Science Publishers B.V.

REISFELD. R & JORGENSEN. C.K (1982). Structure and Bonding **49**, 1.

REISFELD. R, et al (1982). *Optical Transition Probabilities of Er^{3+} in Fluoride Glassses*. J. Sol. Stat. Chem.,41,253-261.

REISFELD. R, et al (1983). *The Comparison of Calculated Transition Probabilities with Luminescence Characteristics of Erbium (III) in Fluoride Glasses and in the Mixed Ytrium-Zirconium Oxide Crystal*. J. Sol. Stat. Chem.,48,323-332.

SHINN. M.D, et al (1983). *Optical Transitions of Er^{3+} Ions in Fluorozirconate Glass*. Phys. Rev B.,27,11,6635-6648.

SMENTEK-MIELCZAREK. L & JANKOWSKI. K (1979). *Electron Correlation Effects on Transition Probabilities of $LaCl_3:Pr^{3+}$* . Mol. Phys.,38,5,1459-1465.

SZIGETI. B. (1950). Proc. Soc. London Ser. A, 204,51.

TANABE. S, et al (1992). *Compositional Dependence of Judd-Ofelt Parameters of Er^{3+} Ions in Alkali-Metal Borate Glasses*. Phys. Rev B.,46,6,3305-3310.

TANIMURA. K, et al (1984). *Optical Transitions of Ho^{3+} Ions in Fluorozirconate Glass*. Phys. Rev B.,30,5,2429-2437.

TODOROKI. S, HIRAO. K, SOGA. N (1992). *Local Structure Around Rare-Earth Ions in Indium and Lead-Based Fluoride Glasses with High UpConversion Efficiency*. J. Non-Crystalline Solids.,143,46-51.

VAN VLECK. J.H. J. Chem. Phys., 67,41(1937)

WEBER. M.J (1968). *Spontaneous Emission Probabilities and Quantum Efficiencies for Excited States of Pr^{3+} in LaF_3* . J. Chem. Phys.,48,10,4774-4780.

Xia. S.-D & M.F. Reid (1993). *Theoretical Intensities of $4f - 4f$ Transitions Between Stark Levels of the Eu^{3+} Ion in Crystals*. J. Phys. Chem. Sol. 54,6,777 - 778(Comment).

TESES

SOUZA da GAMA. Alfredo Arnóbio, 1981. Departamento de Física. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco.

CARDOSO, Celso Xavier. *Propriedades Ópticas de Vidros de Fluoretos de Índio e Zircônio Puros e Dopados com Nd ou Pr*. São Paulo, 1992. 91p. Tese (Doutorado)- Instituto de Física e Química de São Carlos- Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo.

DELBEN, A.S.T. Angela. *Preparação e caracterização de Vidros Fluorozirconados*. São Paulo, 1990. 92p. Tese (Doutorado)- Instituto de Física e Química de São Carlos-Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo.

MESSADDEQ, Younés. *Nouveaux Verres Fluores a Base de Fluorures de Zinc et D'Indium. Propriétés et Applications*. Rennes, 1990. 147p. These(Docteur) - U.F.R. Structure et Propriétés de la Matière, L'Universite

de Rennes I.

SOUFIANE. A. Rennes, 1992. These(Docteur) - U.F.R. *Structure et Propriétés de la Matière, L'Universite de Rennes I.*

STEWART. B. PhD Thesis, University of London (1975).

LIVROS

× CONDON. E.U. & SHORTLEY.G.H. *The Theory of Atomic Spectra, The Syndics of the Cambridge University Press, 1963.*

√ COWAN. D, Robert. *The Theory of Structure and Spectra. University of California Press, 1981.*

^ DIEKE. G.H. *Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals.* Wiley Interscience, 1968.

HUFNER. S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds.* Academic Press Inc, 1978.

+ NIELSON. C.W & KOSTER. G.F. *Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations.* MIT Press, 1963.

REISFELD. R & JORGENSEN. C.K. *Laser and Excited States of Rare Earths.* Springer Verlag, 1977.

ROTENBERG. M, BIVINS. R, METROPOLIS. N, WOOTEN. J.K. *The 3-j and 6-j Symbols.* MIT Press, 1959.

WYBOURNE. B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths.* Interscience Publishers, 1965.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

ADAM J.L, SMEKTALA. F & LUCAS. J (1992). Barium-Indium-Gallium-Based Fluoride Glasses for Active Infrared Optical Fibers. *J of Non-Crystalline Solids* 140,31-34.

ALLAIN. J.Y et al (1993). High-Efficiency Yterbium-Doped Fluoride Fibre Laser. *J. Non-Crystalline Solids* 161, 270-273.

ALLAIN. J.Y, MONERIE. M, POIGNANT. H. (1991). *Tunable CW Lasing Around 610, 635, 695, 715, 885 and 910nm In Praseodymium-Doped Fluorozirconate Fibre. Electron. Lett. Vol 27, No.2, 189-191.*

ALMEIDA. R.M, et al (1993). *Vibrational Spectra and Structure of Fluoroindate Glasses. J of Non-Crystalline Solids 161, 105-108.*

AMARANATH. G & BUDDHUDU. S (1992). *Optical Properties of Rare-Earth-Doped HMF Glasses. J of Non-Crystalline Solids 143, 252-256.*

ARAUJO LUIS E.E de, et al (1994b). *Fluorescência Anti-Stokes em Vidros Fluoroindatos Dopados com Pr^{3+} . XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Caxambú-MG. Brasil.*

ARAUJO LUIS. E.E. de, et al (1995). *Energy Transfer in Praseodimium-Doped Fluoroindate Glasses. Appl. Phys. Lett. (aceito para publicação).*

AUZEL. F, HUBERT.S & DELAMOYE. P (1982). *Absolute oscillator strengths of $5f - 5f$ Transitions of U^{4+} in ThBr_4 and Hydrobromic acid solutions. J. of Lumnin 26, 251-262*

AUZEL. F, et al (1993). *Range of Crystal Field Strength in Various Fluoride Glasses. J of Non-Crystalline Solids 161, 109-111.*

AXE. J.D.Jr (1963). *Radiative Transition Probabilities within $4f^n$ Configurations: The Fluorescence Spectrum of Europium Ethylsulfate. J. Chem. Phys 39, 5, 1154-1160.*

BECKER.P.J(1971). *Optical Absorption Intensities of Ho^{3+} in YPO_4 . Phys. Stat.Sol.(b), 43, 583-590.*

BUKIETYNSKA. K & CHOPPIN.G.R (1970). *Environmental Effects on $f-f$ Transitions. III. Spectral Intensities of Lanthanide Nitrate, Sulfate, and α -Picolinate Solutions. J. Chem. Phys. 52, 6, 2875-2880.*

BURNS. G (1962). *Shielding and Crystal Fields at Rare Earth Ions. Phys. Rev. 128, 5, 2121-2130.*

CARDOSO. C.X. et al (1993). *Optical Properties of Pure, Nd^{3+} -doped and Pr^{3+} -doped Fluoroindate Glasses. J of Non-Crystalline Solids. 161, 277-281.*

CARNALL. W.T, FIELDS. P.R, SARUP. R (1972). *Optical Absorption Spectra of Er^{3+} : LaF_3 and $ErCl_3 \cdot 6H_2O$* . J. Chem. Phys. 57, 1,43-51.

CASPERS. H.H, RAST.H.E, BUCHANAN.R.A (1965). Energy Levels of Pr^{3+} in LaF_3 . J. Chem. Phys. 43, 6,2124-2128.

CHAMARRO.M.A & CASES.R (1989). *Energy Transfer Study Between (Yb,Pr), (Yb,Sm) and (Yb,Dy) in Fluorohafnate Glasses*. J of Non-Crystalline Solids. 107,178-186.

CHAMBERLAIN.J.R, PAXMAN.D.H, PAGE.J.L (1966). *The Visible Fluorescence of Er^{3+} in Yttrium Gallium Garnet*. Proc.Phys. Soc. 89.

CHEN.C.Y, et al (1989). *The Optical Properties of Er^{3+} and Tm^{3+} in $KCaF_3$ Crystal*. J. Lumin.43,185-194.

CORDERO-MONTALVO.C.D & BLOEMBERGEN.N (1984). *Two-Photon Transition from 3H_4 to 1S_0 of Pr^{3+} in LaF_3* . Phys. Rev B.30, 1,438-440.

CROSSWHITE.H.M, DIEKE.G.H, CARTER.Wm.J (1965). *Free-Ion and Crystalline Spectra of Pr^{3+} (Pr IV)*. J. Chem. Phys. 43, 6,2047-2054.

DAHL.M & SCHAACK.G (1984). *4f-Electron-Phonon-Interaction in PrF_3* . J. Lumin.31 & 32,84-86.

DEUTSCHBEIN.K.F OTTO (1976). *A Simplified Method for Determination of the Induced Emission Cross Section of Neodymium Doped Glasses*. IEEE J. Quantum Electron. September,551-554.

DIEKE.G.H & CROSSWHITE.H.M (1963). *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Optics.2, 7,675-686.

DIEKE.G.H, CROSSWHITE.H.M, DUNN.B (1961). *Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. J. Opt. Soc of America.51, 8,820-827.

EISENSTEIN.J.C (1956). *Use of f Orbitals in Covalent Bonding*. J. Chem. Phys. 25, 1,142-146.

EREMIN.M.V & KORNIENKO.A.A (1977). *The Superposition Model in*

Crystal Field Theory. Phys. Stat. Sol.(b) 79,775-785.

ESTEROWITZ.L, et al (1979). *Energy Levels and Line Intensities of Pr^{3+} in $LiYF_4$* . Phys. Rev B. 19,12,6442-6455.

FLÓREZ. A, MESSADDEQ.Y,MALTA.O.L, AEGERTER.M.A(1995d). *Optical Properties of In-Based Fluoride Glasses Doped with Er^{3+}* .Proceedings of XVII International Congress on Glass. Vol. 7 Supplement. Beijing.

FLÓREZ. A, MALTA.O.L, MESSADDEQ.Y, AEGERTER.M.A(1995e). *Judd-Ofelt Parameters of Pr^{3+} ions in Fluoroindate Glasses. A Better Approximation*. Proceedings of XVII International Congress on Glass. Vol 3, Glass Properties, Beijing.

FLÓREZ. A, MESSADDEQ.Y,MALTA.O.L, AEGERTER.M.A(1995f). *Optical Properties of In-Based Fluoride Glasses Doped with Er^{3+}* .Proceedings of XVII International Congress on Glass. Vol. 7 Supplement. Beijing.

FLANZBLAU.D.S & TERSOFF. J (1992). *Elastic Properties of a Network Model of Glasses*. Phys. Rev. Lett. 68,14,2172-2175.

GALTAROSSA.A & SCHIANO.M (1992). *Complete Characterisation of Polarisation Mode Dispersion in Erbium Doped Optical Amplifiers*.Electron. Lett.,28,23,2143-2144.

GASHUROV.G & SOVERS.O.J (1969). *Intensities of Eu^{3+} Fluorescence and Absorption Spectra*. J. Chem. Phys. 50,1,429-434.

GOMES.A.S.L, et al (1995). *Diode Pumped Avalanche UpConversion in Pr^{3+} Doped Fibers*.Opt. Commun. (aceito para publicação).

GONÇALVES.M.C, et al (1992). *Influence of Water on the Physical Properties of Fluoride Glass*. J. Non-Crystalline Solids. 140, 52-56.

GRIFFITH.J.S (1960). *Some Investigations in the Theory of Open-Shell Ions. Part I. The Spin-Hamiltonian*. Mol. Phys. 3,79-89.

GRIFFITH.J.S (1960). *Some Investigations in the Theory of Open-Shell Ions. Part II. V, W and X Coefficients*. Mol. Phys. 3,285-297.

GRIFFITH.J.S (1960). *Some Investigations in the Theory of Open-Shell Ions. Part III. The Calculation of Matrix Elements.* Mol. Phys. 3,457-475.

✓ C HARGREAVES.W.A (1992). *Energy Levels of Pr^{3+} ions in Halide Crystals.* J. Phys: Condens.Matter 4,6141-6154.

HERBERT.T, et al (1990). *Blue and Green CW UpConversion Lasing in $Er:YLiF_3$.* Appl. Phys. Lett. 57,17,1727-1729.

HIRAO.K, TODOROKI.S, SOGA.N (1992). *CW Room Temperature UpConversion Lasing in Er^{3+} -doped Fluoride Glass Fiber.* J. Non-Crystalline Solids 143,40-45.

HUBERT. S, et al (1991). *Emission Properties, Oscillator Strengths and Laser Parameters of Er^{3+} in $LiYF_4$ at $2.7\mu m$.* J. Lumin. 50,7-15.

INGLETTO. G, et al (1991). *Optical Transition Intensities of Trivalent Lanthanide Ions in Zinc and Lead Metaphosphate Glasses.*Inorganic Chimica Acta, 188,201-204.

→ ✓ IQBAL. T, et al (1994). *Optical Properties of AlF_3 -based Glasses Doped with Pr^{3+} , Yb^{3+} and Lu^{3+} .* Appl. Opt. 33,6,965-968.

JACOBS. R.R & WEBER, M.J (1976). *Dependence of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Induced-Emission Cross Section for Nd^{3+} on Glass Composition.* IEEE J. Quantum. Electron. QE-12,2,102-110.

JACQUIER. B, et al (1994). *Efficient Blue UpConversion in Tm^{3+} and Pr^{3+} Doped $BiGaZrYbTZr$ Glasses.*J. Lumin. 60&61,175-178.

JACQUIER. B, et al (1993). *UpConversion and Relaxation of High Lying States in Rare-Earth-Doped ZBLAN Bulk and Fibers.*J. Non-Crystalline Solids. 161,241-244.

JOUART. J.P & MARY. G (1990). *UpConversion in Er^{3+} -doped Fluorite-Type Crystals Pumped by $1.5\mu m$ Tunable Diode Laser.*J. Lumin., 46,39-45.

JUDD. B.R (1965). *Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions.*Letter 839-840.

KAMINSKII. A.A, KORNIENKO. A.A, CHERTANOV. M.I (1986).

Parametrization of Electric-Dipole Intensities in f^N Systems Due to Electron-Correlation Effects. Phys. Stat. Sol.(b) 134,717-729.

KAMINSKII. A.A & LI. L (1974). *Analysis of Spectral Line Intensities of TR^{3+} Ions in Crystal Systems.* Phys. Stat. Sol. (a) 26, 593-598.

KITAGAWA. T, et al (1993). *Erbium-Doped Composite Glass Waveguide Amplifier.* Comment. Electron. Lett.,29,1,131-132.

KORNIENKO. A.A, KAMINSKII. A.A, DUNINA. E.B (1990). *Dependence of the Line Strength of f-f Transitions on the Manifold Energy. II. Analysis of Pr^{3+} in $KprP_4O_{12}$.* Phys. Stat. Sol.(b) 157, 267-273.

KOROBKIN. D.B, Jun, SEMENOV. V.A, DIANOV. E.M (1993). *Pump Power Dependence of Anomalous Time Delay in Er^{3+} -doped Optical Fibres.* Electron. Lett.,29,11,995-997.

KRUPKE. W.F (1974). *Induced-Emission Cross Sections in Neodymium Laser Glasses.* IEEE J. Quantum. Electron.,QE-10,4,450-457.

KRUPKE. W.F (1966). *Optical- Absorption Intensities of Rare-Earth Ions in Crystals:the Absorption Spectrum of Thulium Ethyl Sulfate.* Phys. Rev. 139,6A,A2008-A2016.

LAMING. R.I, POOLE. S.B, TARBOX. E.J (1988). *Pump Excited-State Absorption in Erbium-Doped Fibers.*Opt. Lett., 13,12,1084-1086.

LEVEY. C.G, GLYNN. T.J, YEN. W.M (1984). *Excitation of the 1S_0 State of Pr^{3+} in Crystal Hosts.* J. Lumin.,31&32,245-247.

LEZAMA. A & ARAUJO. C.B. de (1986). *Two-Photon Excitation of the 4f5d band of Pr^{3+} and Interconfigurational Energy Transfer in $LaF_3:(Pr^{3+},Gd^{3+})$.* Phys. Rev. 34,1,126-130.

MALINOWSKI. M (1990). *Optical Transitions of Pr^{3+} - Er^{3+} Ion Pairs in KYP_4O_{12} .* J. Phys. Chem. Solids.,51,1,59-64.

MALINOWSKI. M, WOLSKI. R, WOLINSKI. W (1986). *Spectroscopic Studies of Pr^{3+} Ions in $KprxY_{1-x}P_4O_{12}$.* J. Lumin. 35,1-8.

MALTA. O.L (1982). *A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field*

Theory. Chem. Phys. Lett., **87**, 1, 27-29.

MALTA. O.L, FAUCHER. M, CARO. P (1981). *Transições $4f \leftrightarrow 4f$ Hipersensitivas a Mudanças no Meio*. *Revista Brasileira de Física.*, **11**, 1, 195-209.

MALTA. O.L (1979). *Some Theoretical Investigations in Crystal Field Theory*. *Mol. Phys.*, **38**, 5, 1348-1357.

MACFARLANE. R.M, WHITTAKER. E.A, LENTH. W (1992). *Blue, Green and Yellow UpConversion Lasing in Er:YLiF₄ Using 1.5 μ m Pumping*. *Electron. Lett.*, **28**, 23, 2136-2138.

MCDUGALL. J, et al (1994). *Judd-Ofelt Parameters of Rare Earth Ions in ZBLA Fluoride Glass*. *Phys. Chem. Glasses.*, **35**, 3, 145-146.

MARGOLIS. J.S (1961). *Energy Levels of PrCl₃*. *J. Chem. Phys.*, **35**, 4, 1367-1373.

MEDEIROS NETO. J.A, HEWAK. D.W, TATE. H (1995). *Application of a Modified Judd-Ofelt Theory to Praseodymium-Doped Fluoride Glasses*. *J. Non-Crystalline Solids.*, **183**, 201-207.

MENEZES. L.S, et al (1995). *Cobertura Ascendente de Frequências Ópticas em Vidros Fluorinados Dopados com Neodímio*. *Anais. XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*. Caxambú, MG. Brasil.

MIYAJIMA. Y, SUGAWA. T, FUKASAKU. Y (1991). *38.2dB Amplification at 1.31 μ m and possibility of 0.98 μ m Pumping in Pr³⁺-doped Fluoride Fibre*. *Electron. Lett.*, **27**, 19, 1706-1707.

MORGAN. G.P, HUBER. D.L, YEN. W.M (1986). *The Nature of the ³P₀ Fluorescence Quenching Processes in LaF₃:Pr³⁺*. *J. Lumin.*, **35**, 277-287.

NAIK. R.C, et al (1986). *Laser Excitation of Pr³⁺ Sites in ThCl₄:Pr³⁺*. *J. Lumin.*, **36**, 161-172.

NEWMAN. D.J (1971). *Theory of Lanthanide Crystal Fields*. *Adv. Phys.*, **20**, 197-256.

NUNES. L.A.O, et al (1995). *Conversão Ascendente de Energia em Vidros*

Fluoretos Dopados com Er^{3+} . Anais. XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Óptica. Caxambú. MG.Brasil.

OHASHI. M & SHIRAKI. K (1991). *Er^{3+} -doped Multicomponent Glass Core Fibre Amplifier Pumped at $1.48\mu m$* . Electron. Lett.,27,23,2143-2145.

OTTO. F.W, LUKAC. M, HAHN. E.L (1986). *Spin Hamiltonian Spectroscopy and Spin-Spin Cross Relaxation by Optical Pumping of $Pr^{3+}:LaF_3$* . J. Lumin.,35,321-327.

PEARSON. A & BROCKLESBY. W.S (1994). *Hole Burning Studies of Pr^{3+} -doped Fluoride and Chalcogenide Glasses*. J. Lumin.,60&61,208-211.

QUIMBY. R.S, DREXHAGE. M.G, SUSCAVAGE. M.J (1987). *Efficient Frequency UpConversion Via Energy Transfer in Fluoride Glasses*. Electron. Lett.,23,1,32-34.

RAJNAK. K (1962). *Approximate Excited Eigenfunctions for Pr^{3+} and Tm^{3+}* . J. Chem. Phys.,37,10,2440-2444.

RAKESTRAW. J.W & DIEKE. G.H (1965). *Spectra and Energy Levels of Er^{3+} in YCl_3* . J. Chem. Phys.,42,3,873-878.

RANGA REDDY. A.V, BALAJI. T, BUDDHUDU. S (1991). *Absorption and Photoluminescence of Pr^{3+} -doped Fluorophosphate Glasses*. Phys. Chem. Glasses.,32,6,263-265.

REICHE. R, et al (1992). *Blue and Green UpConversion in Er^{3+} -doped Fluoroindate Glasses*. Sol. Stat. Comm. (summeted for publication).

REID. M.F, DALLARA. J.J, RICHARDSON. F.S (1983). *Comparison of Calculated and Experimental $4f \rightarrow 4f$ Intensity Parameters for Lanthanide Complexes with Isotropic Ligands*. J. Chem. Phys.,79,12,5743-5751.

REID. M.F & RICHARDSON. F.S (1984). *Electric Dipole Intensity Parameters for Pr^{3+} in $LiYF_4$* . J. Lumin.,31&32,207-209.

REID. M.F & RICHARDSON. F.S (1983). *Electric Dipole Intensity Parameters for Lanthanide $4f \rightarrow 4f$ Transitions*. J. Chem. Phys.,79,12,5735-5742.

RYBA-ROMANOWSKI. W (1990). *Effect of Temperature and Activator Concentration on Luminescence Decay of Erbium-Doped Tellurite Glass*. J. Lumin., 46, 163-172.

RICHMAN. I, SATTEN. R.A, WONG. E.Y (1963). *Lattice Vibrations of LaCl_3 and LaBr_3 from Vibronic Spectra*. J. Chem. Phys., 39, 7, 1833-1846.

REISEBERG. L.A & WEBER. M.J (1976). *Relaxation Phenomena in Rare-Earth Luminescence*. Progress in Optics XIV. North-Holland., 90-157.

RUBIN. J, et al (1986). *Excited State Absorption and Energy Transfer in Er^{3+} -doped LiYF_4* . J. Lumin., 36, 39-47.

SAMEK. L, WASYLAK. J, MARCZUCH. K (1992). *Optical Properties of Fluorozirconate Glasses Activated with Rare Earth Elements*. J. Non-Crystalline Solids., 140, 243-248.

SATHYANARAYANA. J.V, ANNAPURNA. K, BUDDHUDU. S (1994). *Absorption and Emission Spectra of Er^{3+} -doped Fluoroborate Glasses*. Mater. Res. Bull., 29, 12, 1263-1270.

SHI. W.Q, BASS. M, BIRNBAUN. M (1990). *Effects of Energy Transfer Among Er^{3+} Ions on the Fluorescence Decay and Lasing Properties of Heavily Doped*. J. Opt. Soc. Am.B, 7, 8, 1456-1462.

SMART. R.C, et al (1991). *CW Room Temperature UpConversion Lasing at Blue, Green and Red Wavelengths in Infrared-Pumped Pr^{3+} -doped Fluoride Fibre*. Electron. Lett., 27, 14, 1307-1309.

SOURIAU. J.C, et al (1994). *Spectroscopic Properties and Fluorescence Dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in CaYAlO_4* . J. Lumin., 59, 349-359.

SUBRAMANYAM NAIDU. K & BUDDHUDU. S (1992). *Fluorescence Properties of Pr^{3+} -doped $(\text{NaPO}_3)_6\text{-BaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-RF}$ Glasses*. J. Mater. Science Lett., 11, 386-389.

SYME. R.W.G, REEVES. R.J, JONES. G.D (1984). *Laser Selective Excitation of Fluoride and Hydrogenic Charge Compensation Sites in $\text{SrF}_2\text{:Pr}^{3+}$* . J. Lumin., 31&32, 248-250.

TANABE. S, et al (1992). *UpConversion Properties, Multiphonon*

Relaxation, and Local Environment of Rare-Earth Ions in Fluorophosphate Glasses. Phys. Rev B.,45,9,4620-4625.

TISSUE. B.M, et al (1991). *Comparison of the Spectra and Dynamics of Er^{3+} : $Y_{2-x}Sc_xO_3$ ($x = 0,1,2$).* J. Lumin.,48&49,477-480.

VERWEY. J.W.M & BLASSE. G (1992). *The Luminescence of Divalent and Trivalent Rare Earth Ions in SYAM-Fluoride Glass.* J. Phys. Chem. Solids.,53,9,1157-1162.

WANG. Y & OHWAKI. J (1993). *New Transparent Vitroceramics Codoped with Er and Yb^{3+} for Efficient Frequency UpConversion.* Appl.Phys. Lett.,63,24,3268-3270.

WANG. Y (1992). *Formation of Fluoride Glasses Based on AlF_3 - YbF_3 - PbF_2 - ZnF_2 - BaF_2 .* J. Non-Crystalline Solids.,142,185-188.

WANG. J, et al (1993). *Local Structures of Rare-Earth Ions in Glasses: the Crystal-Chemistry Approach.* J. Non-Crystalline Solids.,163,261-267.

WANG. W.J, et al (1992). *Erbium-Doped Composite Glass Waveguide Amplifier.* Electron. Lett.,38,20,1872-1873.

WEBER. M.J, et al (1983). *Dependence of the Stimulated Emission Cross Section of Yb^{3+} on Host Glass Composition.* IEEE J. Quantum Electron.,QE-19,10,1600-1608.

WEBER. M.J, VARITINOS. T.E, MATSINGER. B.H (1973). *Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate.* Phys. Rev B.,8,1,47-53.

WEBER. M.J (1967). *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 .* Phys. Rev.,157,2,262-272.

WETENKAMP. L, WEST. G.F, TOBBEN. H (1992). *Optical Properties of Rare Earth-Doped ZBLAN Glasses.* J. Non-Crystalline Solids.,140,35-40.

WETENKAMP. L, WEST. G.F, TOBBEN. H (1992). *Co-Doping Effects in Er^{3+} and Ho^{3+} -Doped ZBLAN Glasses.* J. Non-Crystalline Solids.,140,25-30.

WHITLEY. T.J, et al (1991). *23dB Gain UpConversion Pumped Erbium Doped Fibre Amplifier Operating at 850nm*. Electron. Lett.,27,2,184-186.

WILLIAMS. G.M, et al (1992). *Radiation Effects in Erbium-Doped Optical Fibres*. Electron. Lett.,28,19,1816-1818.

WYBOURNE. B.G (1961). *Composition of the Electronic States of Nd(IV) and Er(IV)*. J. Chem. Phys.,34,1,279-281.

WYBOURNE. B.G (1960). *Analysis of the Solid-State Spectra of Trivalente Neodymium and Erbium*. J. Chem. Phys.,32,3,639-642.

LI. C, WYON. C, MONCORGÉ. R (1992). *Spectroscopic Properties and Fluorescence Dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y_2SiO_5* . IEEE J. Quantum. Electron.,28,4,1209-1221.

ZHANG. L & GAN. F (1992). *The Relationship Between Refractive Index and Composition for Fluoride Glasses*.,33,1,23-26.

ZHANG. H.Y, BRUNDAGE. R.T, YEN. W.M (1984). *Cooperative Optical Transitions in $CaF_2:Yb^{3+}$* . J. Lumin.,31&32,257-259.

TESES

CORONATO, Courrol Lilia. Estudo Quantitativo da Luminescência do Ho^{3+} em Cristais de YLF e HoLF e Análise da Dinâmica dos Processos de Transferência de Energia do Yb^{3+} para os Íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} em Cristais de $Gd_3Ga_5O_{12}$. São Paulo, 1994. 167p. Tese(Doutorado)-Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

HENRIQUES, B.G. Maria Clara. *Incorporação de Espécies Hidróxido em Vidros de Fluoretos. Sua Natureza e Influência nas Propriedades Físico-Químicas*. Lisboa, 1993. 209p. Tese(Doutorado) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

LIVROS

CONDON. E.U & SHORTHEY. G.H. *The Theory of Atomic Spectral*.6.ed. Cambridge-At the University Press, 1963.

EDMONDS. A.R. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton, New Jersey, Princeton University Press, 1960.

HERZBERG. G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Dover Publications, 1937, 1944.

HECKMANN. P.H & TRABERT. E. *Introduction to the Spectroscopy of Atoms*. North-Holland, 1989.

IMBUSCH. G.F. *Inorganic Luminescence*. Luminescence Spectroscopy, Edit by Michael D. Lumb. Academic Press, 1978.

JUDD. B.R. *Second Quantization and Atomic Spectroscopy*. The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1967.

JUDD. B.R. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. MacGraw Hill, 1963.

POVINELLI. J. *Diretrizes para elaboração de dissertações e teses na EESC - USP*. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos - Serviço de Biblioteca - São Carlos : SVBIBL, 1993. 56p.

SOBELMAN. I.I. *Atomic Spectra and Radiative Transitions*. Springer Verlag, 1979.

SHORE. B.C & MENZEL. D.H. *Principles of Atomic Spectra*. John Wiley & Sons, 1968.