

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
DIVISÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

FERNANDO MARINI KÖPP

***Análise da emissão de conversão ascendente
de energia do sistema vítreo ZBLAN: Er³⁺
em baixa temperatura.***

Ponta Grossa

2006

Fernando Marini Köpp

Análise da emissão de conversão ascendente de energia do sistema vítreo ZBLAN: Er^{3+} em baixa temperatura.

Dissertação apresentada ao Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, para obtenção do título de Mestre em Ciências – Área de concentração: Física - Linha de Pesquisa: Espectroscopia e Óptica.

Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

Ponta Grossa

Junho de 2006

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Maria Botelho CRB9-994/BICEN/UEPG

K83 Köpp, Fernando Marini
Análise da emissão de conversão ascendente de energia do sistema
vítreo ZBLAN:Er³⁺ em baixa temperatura / Fernando Marini Köpp.
Ponta Grossa, 2006.
58 f.

Dissertação (mestrado) em Ciências (Física) / UEPG.
Orientador: Prof. Dr. Gerson Knipphoff da Cruz.
1-Vidro fluoreto (ZBLAN). 2-Conversão ascendente de energia
(upconversion) I.T.

CDD: 535.84

FERNANDO MARINI KÖPP

***Análise da emissão de conversão ascendente
de energia do sistema vítreo ZBLAN: Er^{3+}
em baixa temperatura.***

Dissertação apresentada ao Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, para obtenção do título de Mestre em Ciências – Área de concentração: Física - Linha de Pesquisa: Espectroscopia e Óptica.

Ponta Grossa, 07 de junho de 2006.

Nome: Gerson Kniphoff da Cruz (Orientador) _____

Titulação / Instituição: Doutor / UEPG

Nome: Bill Jorge Costa _____

Titulação / Instituição: Doutor / TECPAR

Nome: André Vítor Chaves de Andrade _____

Titulação / Instituição: Doutor / UEPG

Dedico a esposa Silvia e aos filhos Helena e Pedro.

Enquanto família, arcabouço lógico de minha existência e estrutura mestra de todas minhas realizações.

Agradecimentos

A Deus, Senhor absoluto do espaço e do tempo.

A Copel – Companhia Paranaense de Distribuição, por possibilitar a realização deste trabalho nas pessoas de Roberto Borges Pereira do Nascimento, Helder Cordeiro Barroso, Daniel Gueiber e Milton Hidekazu Iqueuti.

Ao orientador Prof. Dr. Gerson Knipphoff da Cruz pelas incontáveis horas de dedicação e auxílio na orientação tanto em iniciação científica quanto neste mestrado.

A Dra. Cláudia Bonardi Knipphoff da Cruz pelo auxílio na revisão da dissertação.

Ao MSc. Marcos Aurélio Viatroski pelo auxílio na revisão da dissertação e disponibilização de amostras para medidas.

A Prof. Dra. Maria Cristina Terrile e ao Prof. Dr. René Aires de Carvalho, professores do Instituto de Física da USP de São Carlos pela disponibilização de seus laboratórios e equipamentos.

Aos técnicos do grupo de ressonância e criogenia do Instituto de Física da USP de São Carlos pelo suporte técnico na realização das medidas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta jornada.

Resumo

O processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*) em vidros fluoretos dopados com elementos terras-raras (Er, Nd, Pr, Tm e Yb) tem recebido grande atenção de pesquisadores no mundo inteiro. O interesse se deve principalmente pelas aplicações deste sistema em dispositivos amplificadores ópticos e lasers com inúmeras aplicações tecnológicas. O vidro fluoreto (ZBLAN) é um material amorfo e que pelas suas vantagens de baixa relaxação multifônica; estabilidade frente a condições atmosféricas e baixa atenuação óptica na região visível do espectro eletromagnético se apresenta com um bom material hospedeiro para íons terras-raras. Entretanto, no caso específico, apesar de muito estudado o sistema ZBLAN:Er³⁺ apresenta algumas indefinições quanto as suas propriedades ópticas. Uma delas é sobre a efetiva participação da rede da matriz vítrea no processo de conversão ascendente de energia. Neste trabalho são apresentadas medidas de *upconversion* e luminescência em temperatura de 2K com algumas definições. Ambos os espectros foram obtidos na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e servem para demonstrar que existe reabsorção de energia no processo de *upconversion*. O espectro de *upconversion* obtido a partir do bombeio da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ com auxílio de um laser de Ti-Safira emitindo em 800nm permite a verificação de sete das oito transições teoricamente esperadas. Assim, com objetivo de certificar os resultados obtidos de *upconversion* foram realizadas medidas de luminescência a partir do bombeio da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ com auxílio de um laser de argônio emitindo na linha 488nm. Da luminescência pode-se realizar a completa identificação das oito transições esperadas na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ além da confirmação das posições das linhas de emissão obtidas a partir do espectro de *upconversion*. Propôs-se então um caminho para as transições de excitação que leve ao processo de *upconversion* na amostra estudada e uma explicação (processo de reabsorção de energia) para desaparecimento de uma das linhas de emissão no espectro de *upconversion*.

Palavras chave: *Upconversion*, ZBLAN, Érbio.

Abstract

The upconversion process in rare earth elements (Er, Nd, Pr, Tm and Yb) doped fluoride glasses has received great attention from several researches. The main interest is its use in several technological applications as optical amplifiers and lasers. The fluoride glass (ZBLAN) is an amorphous glass and a good rare earth host material with low multiphonon relaxation, good chemical stability under diverse atmospheric conditions and low optical attenuation in the visible region of the electromagnetic spectrum. ZBLAN:Er³⁺ is a very well studied material of this class. However, the influence of the glass matrix in the upconversion process has not been investigated. This work presents upconversion and the luminescence spectra at T=2K and some definitions. The both spectra was obtained from $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition level and its analysis show us energy reabsorption in the upconversion process. The upconversion spectrum obtained from $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ transition with 800 nm Ti-Sapphire laser show us seven of eight theoretical expected transitions. This results was compared with luminescence spectra obtained from $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ transition with 488 nm Argon laser, wich show us the eight theoretical expected lines of $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition, and confirm the correct position of this emission lines obtained from upconversion. We propose a possible path of the upconversion excitation process in this sample and an explanation (energy reabsorption process) for the disappearance of one line in upconversion emission spectra.

Keywords: Upconversion, ZBLAN, Érbio.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	16
Capítulo 2 – A matriz vítrea e o íon Er^{3+}	21
2.1. Justificativa para utilização da matriz vítrea.....	21
2.2. O íon Er^{3+}	24
2.2.1. O hamiltoniano do íon Er^{3+}	24
Capítulo 3 – Procedimentos experimentais	29
3.1. Descrição dos sistemas de medida	30
3.1.1. Conversão ascendente de energia (<i>Upconversion</i>).....	30
3.1.2. Luminescência	32
Capítulo 4 - Resultados e discussão	34
4.1. Resultados de <i>upconversion</i> na transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para o sistema ZBLAN: Er^{3+} em T=2K.....	34
4.1.1. Resultado a T=2K.....	34
4.2. Resultados de luminescência.....	45
4.2.1. Resultados da emissão na transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para o sistema ZBLAN: Er^{3+} em T=2K.....	45
4.2.2. Resultados da emissão na transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para o sistema ZBLAN: Er^{3+} em T>2K – comparativo.....	47
4.3. Resultados de luminescência em baixa temperatura obtidos em bibliografia	48

4.4. Discussões finais.....	50
Capítulo 5 - Conclusões.....	54
Bibliografia	56

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema simplificado de um sistema de 3 níveis de energia, para visualização do processo de <i>upconversion</i>	16
Figura 2 - Esquema simplificado de um sistema de 3 níveis de energia, para visualização do processo de luminescência	17
Figura 3 - Espectro de transmissão para alguns materiais [16]	19
Figura 4 - Diagrama da solidificação de materiais cristalinos e vidros mostrando as variações de volume específico. T_g é a temperatura de transição vítrea do vidro para uma certa taxa de resfriamento. T_f é a temperatura de fusão do material cristalino. [17].....	22
Figura 5 - Esquema de níveis de energia que ilustra o efeito dos vários termos do hamiltoniano da equação 1: (a) H_0 , (b) $H_0 + H_{ee}$, (c) $H_0 + H_{ee} + H_{so}$ e (d) $H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc}$ com indicação dos valores de ordem de grandeza das separações entre níveis [25].....	26
Figura 6 - Esquema de níveis de energia construído a partir dos valores de energia para o íon livre da tabela 2.....	27
Figura 7 - Esquema representativo do sistema utilizado para medidas de <i>upconversion</i>	31
Figura 8 - Esquema representativo do sistema utilizado para medidas de luminescência	32
Figura 9. Esquema representativo das transições esperadas.....	34
Figura 10. Espectro de <i>upconversion</i> obtido em $T=2K$ no sistema ZBLAN: Er^{3+} para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Resolução 0,08 Å e Erro < 0,01%. Posição das linhas (cm^{-1}): 18416, 18387, 18349, 18302, 18236, 18186 e 18117	35

Figura 11 - Esquema alternativo representativo dos níveis de energia para o processo de <i>upconversion</i> do íon Er^{3+}	36
Figura 12 - Esquema alternativo representativo dos níveis de energia para o processo de <i>upconversion</i> do íon Er^{3+}	37
Figura 13 - Esquema alternativo representativo dos níveis de energia para o processo de <i>upconversion</i> do íon Er^{3+}	38
Figura 14 - Diagrama de níveis de energia representando as possíveis transições para o processo de <i>upconversion</i> em vidro dopado com Er^{3+} [4].....	39
Figura 15 - Espectro de luminescência obtido a $T=300\text{K}$ para uma matriz vítrea $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{ZnO}$ com 0,4% Er^{3+} evidenciando a linha da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e excitação com comprimento de onda 797 nm [4]	40
Figura 16 - Diagrama esquemático de níveis de energia para o íon Er^{3+} [11].....	41
Figura 17 - Espectro de luminescência obtido a temperatura ambiente para uma matriz vítrea ZBLAN (Amostra 8 $\rightarrow$ 47,4% ZrF_4 – 17,9% BaF_2 – 3,6% LaF_3 – 2,7% AlF_3 – 17,9% NaF – 0,5% InF_3 – 10% ErF_3) evidenciando a linha da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em 550 nm. Excitação com comprimento de onda 800 nm [11].....	41
Figura 18 - Diagrama esquemático dos níveis de energia e mecanismo dominante para o processo de <i>upconversion</i> em vidro fluorozirconado dopado com Er^{3+} com excitação em 800 nm [11].....	42
Figura 19 - Diagrama de níveis de energia representando o mecanismo de transições para o processo de <i>upconversion</i> em matriz vítrea KGB ($5\text{K}_2\text{O} - 70\text{Bi}_2\text{O}_3 - 25\text{Ga}_2\text{O}_3$) dopado com Er^{3+} para emissões em 525, 547 e 660 nm [10]	43
Figura 20 - Espectros de luminescência para matriz vítrea KGB $\rightarrow$ $5\text{K}_2\text{O}-70\text{Bi}_2\text{O}_3-25\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{xEr}_2\text{O}_3$ ($\text{x}=0.5, 1, 2$). Evidencia-se a emissão em 550 nm [10].....	44

- Figura 21. (a) Espectro de luminescência em T=2K para o sistema ZBLAN:Er³⁺ apresentado em linha contínua. Percebe-se que aparecem os oito picos esperados com o auxílio da decomposição gaussiana em linha tracejada [18]. (b) Representação das transições esperadas $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Resolução 0,08 Å e Erro < 0,01%. Posição das linhas (cm⁻¹): 18416, 18387, 18349, 18302, 18236, 18186, 18117 e 17996.....45
- Figura 22. Comparação entre a emissão de *upconversion* e a emissão de luminescência na temperatura de 2K.....46
- Figura 23. Espectro de luminescência para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er³⁺ obtido para diferentes temperaturas. T1=2K. T2 e T3 são temperaturas intermediárias entre 2 e 15 K. Resolução 0,08 Å e Erro < 0,01%47
- Figura 24. (a) Espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para a matriz ZBLAN:Er³⁺ em T=13K [18]. (b) Representação das transições esperadas $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Obs: A gaussiana não indicada (antes da número 1) trata-se de duplicação de linhas devida ao aumento de temperatura.....49
- Figura 25 - Esquema representativo de reabsorção de energia da linha 8 da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er³⁺52

Lista de tabelas

Tabela 1 - Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f) obtidas para a amostra vítrea ZBLAN:Er ³⁺ , com a realização da técnica da calorimetria diferencial (DSC). Na tabela também é apresentada a diferença entre T_x e T_g	23
Tabela 2 - Valores de energia para os níveis de energia do íon Er ³⁺ livre e em várias matrizes cristalinas	25
Tabela 3 - Desdobramento de níveis de energia para J semi-inteiro	28
Tabela 4 - Transcrição das posições em energia (cm ⁻¹) em valor acumulado para os níveis Stark dos multipletos ⁴ S _{3/2} e ⁴ I _{15/2}	49
Tabela 5a - Diferenças de valores entre os níveis de energia para o íon Er ³⁺	51
Tabela 5b - Diferenças de valores entre os níveis de energia para o íon Er ³⁺	51

Lista de siglas

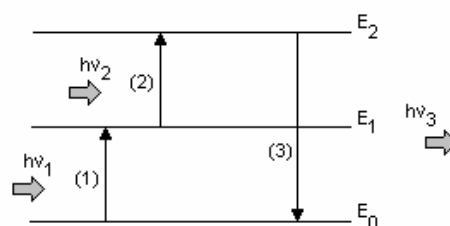
3D	3 dimensões
CD	Compact Disc
DVD	Digital Video Disc
E	Nível ou estado de energia
ESA	Excited State Absorption – Absorção de estado excitado
ET	Energy Transfer – Transferência de energia
Ge-Sb-Se	Germânio-Antimônio-Selênio
GSA	Ground State Absorption – Absorção de estado fundamental
$h\nu$	Energia do fóton (h = constante de Planck; ν = frequência)
KRS-5	Bromiodeto de Tálio
MPR	Multiphonon Relaxation - Relaxação multifônon ou decaimento não radiativo
ZBLAN	Matriz vítrea fluorozirconada (<u>Z</u> rF ₄ - <u>B</u> aF ₂ - <u>L</u> aF ₃ - <u>A</u> lF ₃ - <u>N</u> aF)
SiO ₂	Dióxido de Silício

1. Introdução

O fenômeno óptico da conversão ascendente de energia de luz infravermelha em visível ou ultravioleta em sólidos dopados com elementos terras-raras tem atraído muito interesse nos últimos anos devido ao grande número de aplicações já conhecidas. Uma das aplicações de maior interesse é a produção de lasers de comprimento de onda curto, acionados por outros lasers infravermelhos comercialmente disponíveis [1]. O fenômeno de conversão ascendente de energia é denominado no meio científico pelo termo inglês “*upconversion*”.

Upconversion é um processo no qual ocorre a absorção de fótons de determinadas energias seguida da emissão de outro com energia maior do que as energias dos fótons individuais absorvidos pelo sistema. Considere-se o sistema de 3 níveis apresentado na figura 1.

Figura 1. Esquema simplificado de um sistema de 3 níveis de energia, para visualização do processo de *upconversion*.

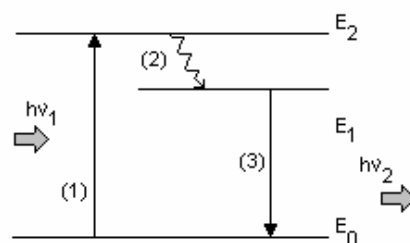


O sistema absorve um fóton de energia $h\nu_1$ do feixe de excitação (fonte 1), passando do estado de energia E_0 para o estado de energia E_1 (1). Na sequência, o sistema absorve um novo fóton de energia $h\nu_2$ do feixe de excitação (fonte 2), passando para o estado de energia E_2 (2). Como última etapa do processo o sistema decai do estado de energia E_2 para o estado de menor energia E_0 (3), emitindo um fóton com energia $h\nu_3$ (onde $h\nu_1 < h\nu_3 > h\nu_2$).

Neste trabalho será realizado um comparativo entre os resultados de *upconversion* e de luminescência, sendo que para este último fenômeno a descrição também se faz necessária e é realizada a seguir.

O fenômeno de luminescência (ou fotoluminescência) pode ser descrito como a absorção de um fóton de determinada energia, seguida da emissão de outro fóton de energia menor do que aquele absorvido. Para visualização deste processo a figura 2 apresenta um esquema composto por 3 níveis de energia. O sistema absorve um fóton de energia $h\nu_1$ do feixe de excitação, passando do estado fundamental de energia E_0 para o estado excitado com energia E_2 (1). Deste último estado, o sistema decai, por processo não radiativo, para o estado de energia E_1 (2). A seguir, o sistema decai novamente para o estado de menor energia ou estado fundamental E_0 (3), emitindo um fóton com energia $h\nu_2$ (onde $h\nu_2 < h\nu_1$).

Figura 2. Esquema simplificado de um sistema de 3 níveis de energia, para visualização do processo de luminescência.



Dentre os materiais que permitem a obtenção do processo de *upconversion* destacam-se os vidros como materiais “hospedeiros” dos elementos terras-raras. Diversos tipos de vidros têm sido utilizados ao longo dos últimos anos visando a sua utilização prática em sistemas ópticos e eletro-ópticos. Como exemplo de aplicações pode-se citar lasers diversos [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], displays coloridos e/ou 3D para produção de dispositivos tais como visores de diversos tipos de equipamentos [6, 7, 9, 10, 11, 12], sensores para atuação auxiliar em dispositivos de controle diversos [1, 4, 6, 7, 12], armazenamento óptico de dados a exemplo de leitores/gravadores ópticos de CD ou DVD [6, 7, 10, 11, 12], diagnóstico e outras aplicações médicas tais como cirurgias [10, 11, 12, 13], transmissores de infravermelho e/ou amplificadores ópticos [3, 8, 14] e amplificadores de sinais em telecomunicações [15].

Entre os diversos tipos de vidros analisados e pesquisados pela comunidade científica tem-se, entre outros: fluorozirconados (ZBLAN) [2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 17, 18, 19, 20], fluorados [1, 14, 19, 21], óxidos [4, 12], silicados [20], oxifluorados [22], base germânio [20], fosfatos [15] e clorofluorozirconados [3].

Enquanto as matrizes vítreas a base de sílica possuem excelente propriedade de transmissão óptica para comprimentos de onda menores do que 2 μm , outras matrizes são necessárias para a transmissão de maiores comprimentos de onda nas regiões de infravermelho médio e distante. Na figura 3 é reproduzido o espectro de transmissão para algumas destas diferentes classes de materiais [16]. Observa-se um comparativo entre 5 tipos de materiais, informando a faixa de comprimento de onda em que estes possuem aplicação associada ao percentual de transmitância do material.

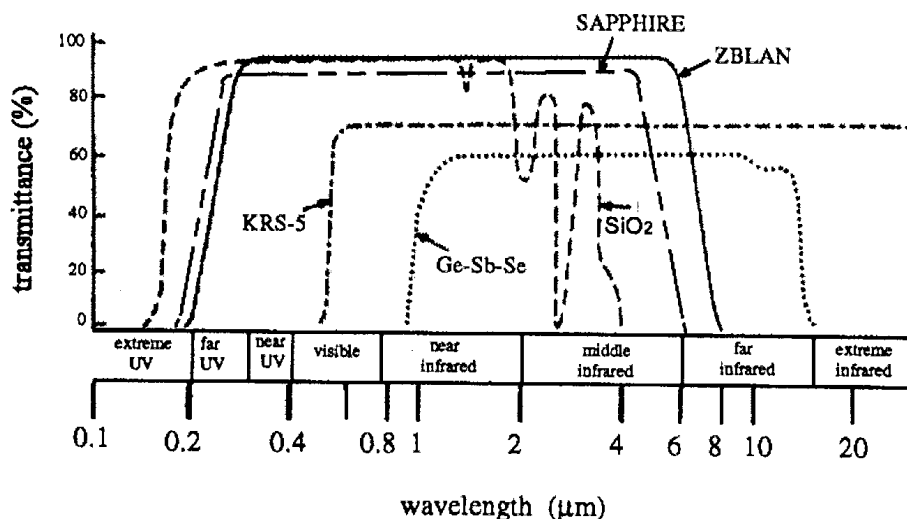


Figura 3. Espectro de transmissão para alguns materiais [16].

Verifica-se que o material KRS-5 possui aplicação óptica desde aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$ até comprimentos de onda maiores que $20 \mu\text{m}$ com transmitância aproximada de 70%. Os vidros a base de Ge-Sb-Se possuem aplicação óptica em uma faixa de aproximadamente 1 a $15 \mu\text{m}$ com transmitância aproximada de 60%. Os vidros silicatos (à base de SiO_2) que são os mais comuns e de baixo custo possuem aplicação óptica desde aproximadamente $0,18 \mu\text{m}$ até $1,5 \mu\text{m}$, de forma contínua, com transmitância em valor de aproximadamente 95% (de $1,5$ a $4,0 \mu\text{m}$ existem restrições ópticas para alguns comprimentos de onda). A safira possui uma aplicação óptica desde comprimentos de onda de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$ até aproximadamente $6 \mu\text{m}$, com transmitância aproximada de 90%. E por último, o ZBLAN, com aplicação óptica desde comprimentos de onda de $0,2 \mu\text{m}$ até aproximadamente $8 \mu\text{m}$ com transmitância aproximada de 95% sendo esta característica uma vantagem em relação aos demais. Outras vantagens para o vidro ZBLAN são a facilidade de fabricação vinculada diretamente às temperaturas

envolvidas [7, 17] e o menor custo de processamento vinculado à energia necessária para sua produção [17].

Apesar da grande quantidade de pesquisa e notável avanço tecnológico em todo o mundo no que se refere à utilização das fibras ópticas produzidas a partir de matrizes vítreas diversas, a espectroscopia do estado sólido apresenta desafios no conhecimento e aplicação das propriedades ópticas dos íons terras-raras presentes nestas matrizes vítreas. Um exemplo de necessidade de avanço nesta área é a obtenção de maior eficiência no fenômeno de *upconversion* na matriz vítrea fluorada dopada com íons terras-raras.

Esta dissertação tem como objetivo a análise comparativa dos espectros de emissão por conversão ascendente de energia e por luminescência, a identificação dos níveis de energia envolvidos e a proposição de um possível caminho que leve à conversão ascendente de energia em $T = 2\text{K}$ para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Assim sendo, a dissertação está dividida em 5 capítulos.

No capítulo 2 são feitas considerações sobre a amostra, com a justificativa da utilização da matriz vítrea ZBLAN dopada com o elemento érbio em sua forma trivalente Er^{3+} . No capítulo 3 são descritos os sistemas utilizados para a obtenção dos resultados experimentais. Os resultados e as discussões destes estão no capítulo 4. Por fim reservou-se o capítulo 5 para as conclusões.

2. A matriz vítrea e o íon Er^{3+}

2.1. Justificativa para utilização da matriz vítrea

Transparência, dureza à temperatura ambiente, resistência mecânica, resistência à corrosão e fácil processamento são exemplos a serem ressaltados que fizeram do vidro um dos materiais mais conhecidos e utilizados no cotidiano.

Vidro pode ser definido de duas maneiras. A primeira está associada ao método convencional de sua preparação, ou seja:

“Vidro é obtido a partir do resfriamento rápido de um material no estado líquido, sem a ocorrência de cristalização, até a formação de um sólido rígido, mediante o aumento de viscosidade” [17].

A segunda está associada à estrutura atômica:

“Um vidro é um sólido não cristalino sem ordem de longo alcance ou periodicidade no arranjo atômico e que apresenta o fenômeno da transição vítrea” [17].

A transição vítrea diferencia os vidros dos materiais cristalinos e pode ser compreendida com o auxílio da figura 4 que apresenta o diagrama da solidificação de materiais cristalinos e vidros. Nela verifica-se que a partir de um ponto A em que um material se encontra no estado líquido e é resfriado, o seu volume específico diminui uniformemente dentro da região definida até a temperatura de fusão do material cristalino (T_f).

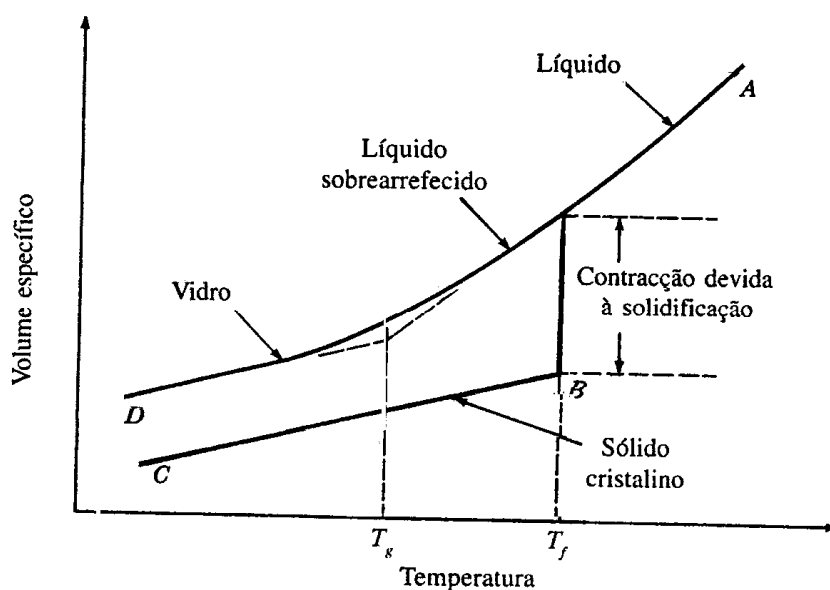


Figura 4. Diagrama da solidificação de materiais cristalinos e vidros mostrando as variações de volume específico. T_g é a temperatura de transição vítrea do vidro para uma certa taxa de resfriamento. T_f é a temperatura de fusão do material cristalino [17].

Se a taxa de resfriamento representada na figura 4 pela linha limitada entre o ponto A e a temperatura T_f for suficientemente lenta, a cristalização ocorre na temperatura T_f . O volume específico diminui abruptamente até o ponto B e a partir

deste o sólido cristalino formado se contrai uniformemente com a queda de temperatura, ao longo da linha BC .

Se de outra forma a citada taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorre na posição T_f . O líquido arrefecido torna-se cada vez mais viscoso passando de um estado pastoso para um estado sólido rígido. Neste intervalo estreito de temperaturas o declive da curva de volume específico em função da temperatura diminui sensivelmente. O ponto de intersecção dos dois declives desta curva define um ponto de transformação que se designa temperatura de transição vítrea T_g . Logo, a temperatura de transição vítrea não apresenta um valor constante para uma dada substância, variando com a taxa de resfriamento.

Existe uma temperatura na qual o vidro pode vir a se cristalizar. Esta temperatura é identificada por T_x e quanto maior a diferença entre este valor e T_g mais facilmente o vidro é processado e, portanto mais estável também. O vidro fluoreto ZBLAN possui esta característica de estabilidade [17]. Os valores envolvidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f) obtidas para a amostra vítrea ZBLAN:Er³⁺, com a realização da técnica da calorimetria diferencial (DSC). Na tabela também é apresentada a diferença entre T_x e T_g .

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

Fonte: Referência bibliográfica [17].

Ressaltam-se ainda outras características que apontam para a utilização da matriz ZBLAN, quais sejam: aceita grandes quantidades de dopantes ou aditivos [1, 19, 21], proporciona distribuição uniforme dos íons terras-raras dentro da sua estrutura [8, 17], baixa energia de fônons [2, 3, 5, 11, 13, 14, 17, 18, 19], transparência para os comprimentos de onda na região do infravermelho médio ao ultravioleta próximo [13, 19, 21] e bom meio mecânico para o fenômeno *upconversion* [6, 9].

2.2.O íon Er^{3+}

Dentre os elementos terras-raras, o possuidor da maior eficiência na característica de emissão por *upconversion* e por isso largamente estudado é o érbio no estado trivalente (Er^{3+}) [11]. É citado como “rico no fenômeno de luminescência” [22], caracterização que certamente justifica sua posição entre os elementos mais pesquisados nesta área. Podemos salientar o fato de que o íon Er^{3+} possui características importantes: 1) Possui níveis de energia de mesma magnitude de outros terras-raras; 2) É bom aceitador de energia no processo de *upconversion*; 3) Possui raio iônico semelhante ao de outros terras-raras, possibilitando assim a distribuição uniforme dos íons nas matrizes cristalinas [8].

2.2.1. O hamiltoniano do íon Er^{3+}

O elemento érbio pertence à série dos lantanídeos caracterizada pelo preenchimento progressivo da camada *4f*. Esta camada mais interna é “blindada” pelas

camadas $5s^2$ e $5p^6$. Assim, os elétrons $4f$ do érbio são fracamente perturbados pelas vizinhanças quando o elemento é introduzido em um sólido. No estado triplamente ionizado a configuração eletrônica é de $[\text{Xe}] 4f^{d1}$.

O hamiltoniano de íon livre [24] pode ser escrito na forma:

$$H = H_O + H_{ee} + H_{SO} \quad (1)$$

O componente H_0 considera a energia cinética e potencial dos elétrons. A parcela H_{ee} introduz a interação eletrostática entre os elétrons $4f$. Desta contribuição temos termos que são caracterizados pelos números quânticos L e S . A última interação a ser considerada é spin-órbita (H_{SO}) que juntamente com a contribuição da interação eletrostática são responsáveis pela estrutura de níveis de energia dos elétrons $4f$ do íon livre determinados na tabela 2 [23].

Tabela 2. - Valores de energia (cm^{-1}) para os níveis de energia do íon Er^{3+} livre e em várias matrizes cristalinas.

Term	Free ion	LaF ₃	ErES ^b	ErCl ₃ ·6H ₂ O	LaCl ₃	LaBr ₃	Y ₂ O ₃
⁴ I _{15/2}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
⁴ I _{13/2}	6485	6480			6481	6475	6458
⁴ I _{11/2}	10,123	10,123	10,113	10,109	10,111		10,073
⁴ I _{9/2}	12,345	12,350	12,366	12,349	12,351	12,338	12,287
⁴ F _{9/2}	15,182	15,235	15,207	15,182	15,175	15,149	15,071
⁴ S _{3/2}	18,299	18,353	18,327	18,284	18,290	18,260	18,072
² H _{11/2}	19,010		19,087	19,055			18,931
⁴ F _{7/2}	20,494	20,492	20,457	20,426			20,267
⁴ F _{5/2}	22,181	20,161	22,121	22,078	22,067	22,021	21,894
⁴ F _{3/2}	22,453	22,494	22,461	22,436	22,409	24,369	22,207
² H _{9/2}	24,475	24,526	24,515	24,464	24,433		24,304
⁴ G _{11/2}	26,376	26,368	26,348	26,297	26,271	26,180	26,074
² G _{9/2}	27,319	27,412	27,360	27,285		27,159	
² K _{15/2}	27,584		27,660	27,649			
² G _{7/2}	27,825	28,081	27,970	27,940			
² P _{3/2}	31,414	31,501	31,480		31,384	31,284	31,186
² P _{1/2}				32,630			
² K _{13/2}			32,960				
⁴ G _{5/2}			33,250				
⁴ G _{7/2}	33,849	33,995	33,930				33,697
² D _{5/2}			34,810				
⁴ G _{9/2}			36,370				

^bEr(C₂H₅SO₄)₃·9H₂O.

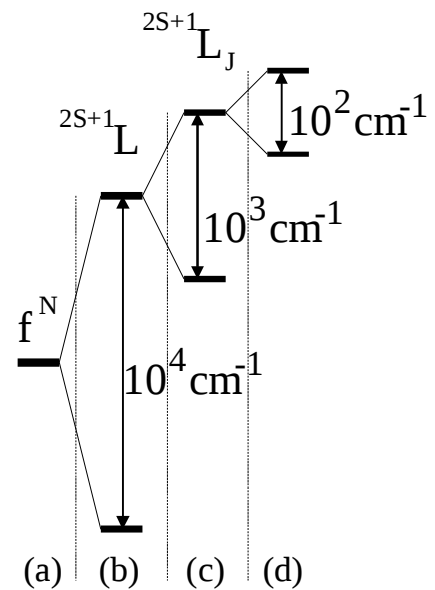
Fonte: Referência Bibliográfica [23].

Na mesma tabela observa-se o valor central desses níveis em vários materiais. Nestes valores de energia é considerada uma contribuição adicional a ser incluída ao hamiltoniano da equação 1, a interação eletrostática que surge entre o íon e suas vizinhanças quando este íon é colocado em uma rede cristalina (H_{cc}).

Um fato a ser destacado nesta tabela 2 é que o valor central apresentado para os níveis de energia apresenta variações da ordem de 100 cm^{-1} . Em alguns casos essa diferença pode chegar a 200 cm^{-1} , ou seja, para o estudo do íon Er^{3+} em um material podemos considerar o íon livre como ponto de partida para a identificação das transições observadas experimentalmente.

A figura 5 representa esquematicamente os níveis de energia mostrando a influência de cada uma das partes do hamiltoniano da equação 1 [24]. Observa-se a ordem de grandeza da separação entre níveis à medida que as diversas parcelas do hamiltoniano são consideradas. Na figura inclui-se a ação do campo cristalino (H_{cc}).

Figura 5. Esquema de níveis de energia que ilustra o efeito dos vários termos do hamiltoniano da equação 1: (a) H_0 , (b) $H_0 + H_{ee}$, (c) $H_0 + H_{ee} + H_{so}$ e (d) $H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc}$ com indicação dos valores de ordem de grandeza das separações entre níveis [24].



Com os dados da tabela 2 construiu-se o diagrama de níveis que é apresentado na figura 6. No diagrama, as setas em pontilhado indicam as transições de excitação utilizadas. Em linha contínua está assinalada a transição de emissão estudada.

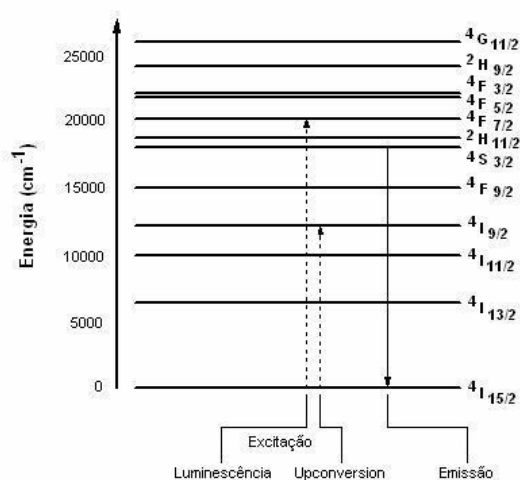


Figura 6. Esquema de níveis de energia construído a partir dos valores de energia para o íon livre da tabela 2.

Em princípio estas transições seriam proibidas por dipolo elétrico por serem transições que conectam estados de mesma paridade (Regra de Laporte). Porém devido à influência da rede cristalina conforme discussão nas teorias de Judd e Ofelt elas passam a ser permitidas. Os termos ímpares do hamiltoniano de campo cristalino e o acoplamento com a rede ou a interação com estados de configurações de paridades diferentes, como as configurações excitadas $4f^{(n-1)}5d$, são suficientes para produzir a mistura de estados $4f$ com paridades distintas e permitir as referidas transições [25, 26].

No caso de interesse, considerar-se-á que a existência do campo cristalino em torno do íon Er^{3+} levante a degenerescência dos multipletos no número máximo de

níveis Stark. Nesta condição, o desdobramento dos níveis de energia $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ esperado é obtido com base na tabela [27] a seguir:

Tabela 3. Desdobramento de níveis de energia para J semi-inteiro.

Tipo de simetria	J →	1/2	<u>3/2</u>	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	<u>15/2</u>	17/2
Cúbica		1	1	2	3	3	4	5	5	6
Outros Grupos		1	<u>2</u>	3	4	5	6	7	<u>8</u>	9

Fonte: Referência Bibliográfica [27].

3. Procedimentos experimentais

O objetivo deste capítulo é a descrição dos sistemas experimentais de medição. Assim sendo, neste momento, registra-se e de dá-se o crédito ao Laboratório de Magneto-Óptica do Instituto de Física de São Carlos – USP que permitiu o acesso e prestou auxílio financeiro na aquisição do material utilizado na realização das medições. Também registra-se agradecimento ao Prof. Dr. Younnes Messadeq, do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, que permitiu a utilização de seu laboratório para que o MSc. Marcos Viatroski pudesse produzir a amostra vítrea estudada.

Para a produção da amostra foram fundidas cinco gramas de fluoretos nas suas respectivas composições molares: 50% ZrF_4 + 20% BaF_2 + 4% LaF_3 + 5% AlF_3 + 20% NaF + 1% ErF_3 . A fusão dos fluoretos brutos foi feita em um cadinho de platina em temperatura de 900 °C com uma duração de 20 minutos em atmosfera de ar. O produto fundido foi vertido em um molde de latão que se encontrava numa temperatura de 220 °C. O vidro obtido foi recozido por durante 1 hora e resfriado lentamente (aproximadamente 10 horas) com o objetivo de redução de tensões residuais [17].

A seguir estão listados os principais equipamentos e acessórios utilizados nos sistemas de medição que serão descritos na sequência:

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

Laser: Lexel Laser INC. 516 Ar serial 12607;

Modulador: SR 540 Chopper – Stanford Research Systems Inc;

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

Criostato: Intermagnetics immersion cryostat;

Osciloscópio: Tektronix 2221A;

Filtros de cor: Oriel Corporation;

Espelhos planos e lentes de BK7;

Fotomultiplicadora: Hamamatsu – Tipo R 636 – 10.

3.1.Descrição dos sistemas de medida

3.1.1. Conversão ascendente de energia (Upconversion)

A figura 7 representa a configuração do sistema experimental utilizado para a obtenção dos espectros de *upconversion*.

O primeiro laser (*FA*) é um laser de Argônio, utilizado para bombear o laser de Titânio-Safira (*FB*) que por sua vez é sintonizado no comprimento de onda de 800

nm. Este feixe laser incide nos espelhos planos $E1$ e $E2$ que direcionam o feixe para a amostra. A lente convergente $L1$ concentra a luz de excitação na amostra A .

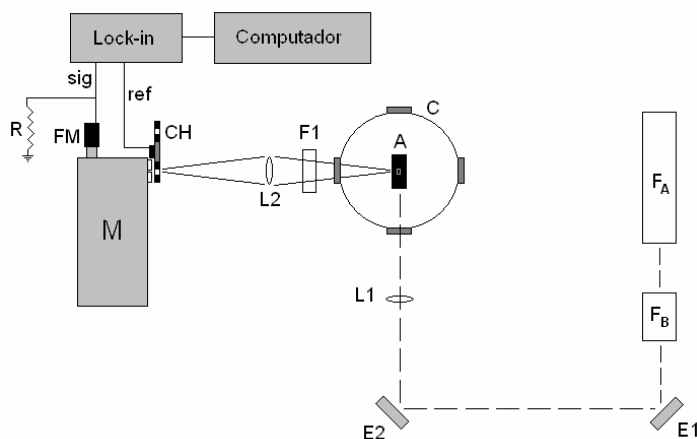


Figura 7. Esquema representativo do sistema utilizado para medidas de *upconversion*.

A emissão de luz por *upconversion* é coletada pela lente $L2$ que focaliza esta luz na fenda de entrada do monocromador M . Este feixe luminoso antes de incidir no monocromador cruza pelo chopper CH e, pelo filtro $F1$ (passa-baixa de 690 nm que bloqueia a luz de excitação que possa ter sido coletada pela lente $L2$ e que é direcionado ao sistema de detecção). A válvula fotomultiplicadora FM recebe sinal luminoso e converte em corrente elétrica que circula no resistor R . A diferença de potencial medida nos extremos deste resistor R é proporcional à intensidade de luz incidente na fotomultiplicadora. O amplificador Lock-in mede esta diferença de potencial. O chopper CH fornece a referência de sinal ao amplificador Lock-in, sendo este conectado ao computador que armazena os resultados.

3.1.2. *Luminescência*

A figura 7 representa a configuração do sistema experimental utilizado para a obtenção dos espectros de luminescência.

A fonte de luz neste caso é um laser de Argônio (*F*), cujo feixe atravessa o filtro espacial (*FE*). Este é composto por um prisma (*FP*), o espelho *E1* e a fenda. O prisma (*FP*) separa as linhas emitidas pela fonte *F*, que trabalha em multi-modo com comprimentos de onda de 476,5 nm, 488,0 nm, 496,5 nm, 501,7 nm e 514,5 nm. Todas as linhas citadas incidem no espelho plano *E1* utilizado apenas para direcioná-las à fenda, que por sua vez está posicionada de modo a permitir apenas passagem de luz com comprimento de onda de 488 nm.

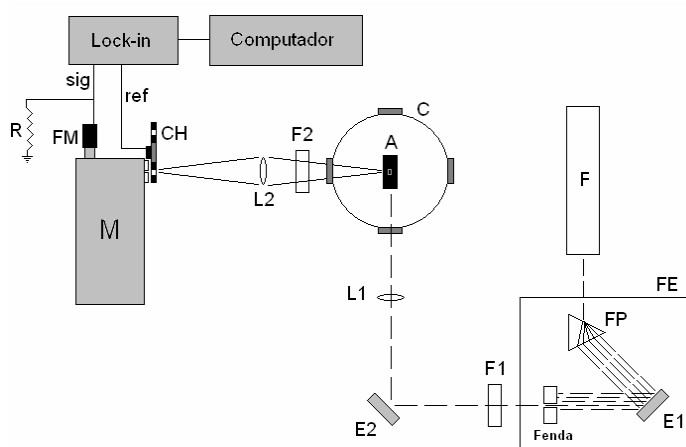


Figura 8. Esquema representativo do sistema utilizado para medidas de luminescência.

O feixe passa pelo filtro $F1$ (filtro passa-baixa que permite a passagem de luz com comprimentos de onda menores do que 500,0 nm). O espelho $E2$ direciona o feixe para a lente convergente $L1$, que concentra a luz na amostra A . A luminescência é coletada pela lente $L2$ que a focaliza na fenda de entrada do monocromador M . O filtro $F2$ agora é um filtro passa-alta de 510 nm que permite a passagem da luz de luminescência a ser medida. Daqui para frente repete-se a mesma situação já apresentada no caso do sistema de medida de *upconversion*.

4. Resultados e discussão

4.1. Resultados de upconversion na transição

$${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} \text{ para o sistema } ZBLAN:Er^{3+} \text{ em } T=2K$$

4.1.1. Resultado a $T=2K$

Na tabela 3 do item 2.2.1 verifica-se que os multipletos ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ apresentam duas e oito componentes respectivamente. Em $T=2K$ as transições partem do nível inferior de energia do multiplo ${}^4S_{3/2}$ para os oito níveis de energia do multiplo fundamental que são as oito transições esperadas, e que estão indicadas na figura 9.

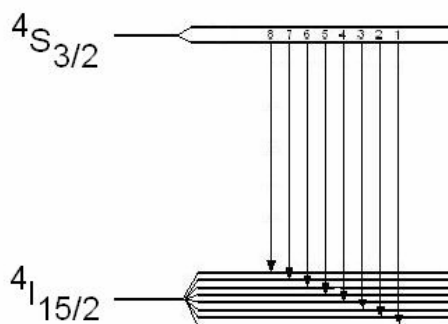


Figura 9. Esquema representativo das transições esperadas.

Na figura 10 é apresentado o espectro de emissão de *upconversion* para a matriz ZBLAN:Er³⁺ em temperatura de 2K. A excitação foi feita com laser de Titânio Safira cuja luz emitida foi sintonizada com comprimento de onda de 800 nm (energia 12500 cm⁻¹, correspondente à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). Ao se analisar a figura verifica-se que apenas sete linhas de emissão são observadas, das oito teoricamente esperadas.

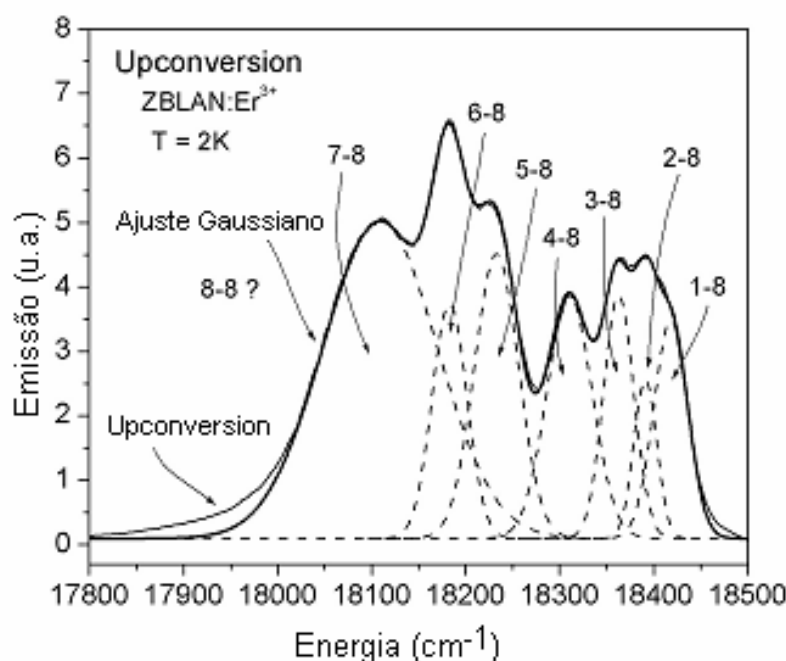


Figura 10. Espectro de *upconversion* obtido em T=2K no sistema ZBLAN: Er³⁺ para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Resolução 0,08 Å e Erro < 0,01%. Posição das linhas (cm⁻¹): 18416, 18387, 18349, 18302, 18236, 18186 e 18117.

Para que o processo de *upconversion* seja possível, é necessário que transições eletrônicas entre níveis de energia de um íon aconteçam em uma determinada sequência. No caso em estudo verifica-se que a excitação da emissão de *upconversion* pode ser induzida por 3 formas distintas e que serão apresentadas a seguir.

Como possibilidade 1 foi considerada a seqüência da figura 11. O sistema absorve seqüencialmente 2 fótons de energia igual a 12500 cm^{-1} . Na figura vemos que o primeiro fóton é absorvido numa transição do estado $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (1). Um segundo fóton é absorvido fazendo o íon chegar ao multipleteo $^2H_{9/2}$ (2).

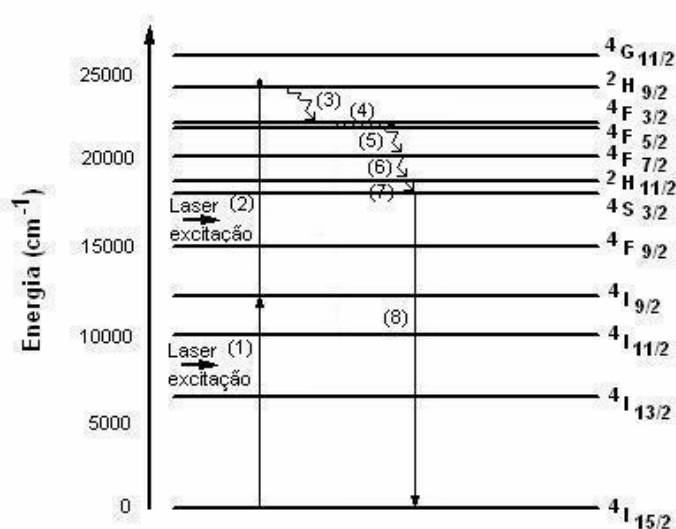


Figura 11. Esquema alternativo representativo dos níveis de energia para o processo de *upconversion* do íon Er^{3+} .

Na seqüência, o íon chegaria ao nível $^4S_{3/2}$ por sucessivos decaimentos não radiativos (3), (4), (5), (6) e (7). A partir daí transicionaria para o estado fundamental (8) emitindo o espectro da figura 10.

Outra seqüência identificada como possibilidade 2, está representada esquematicamente na figura 12. Neste caso, o íon transicionaria do nível $^4I_{15/2}$ para o nível $^4I_{9/2}$ (1) através de absorção de fóton de excitação. Em seguida, decairia não radiativamente para o nível $^4I_{11/2}$ (2). Pela absorção de um segundo fóton do feixe

excitador, transicionaria para o nível $^4F_{3/2}$ (3). Agora, por processos não radiativos decairia seqüencialmente até o nível $^4S_{3/2}$ (4), (5), (6), e (7). A partir daí transicionaria para o estado fundamental (8) emitindo o espectro da figura 10.

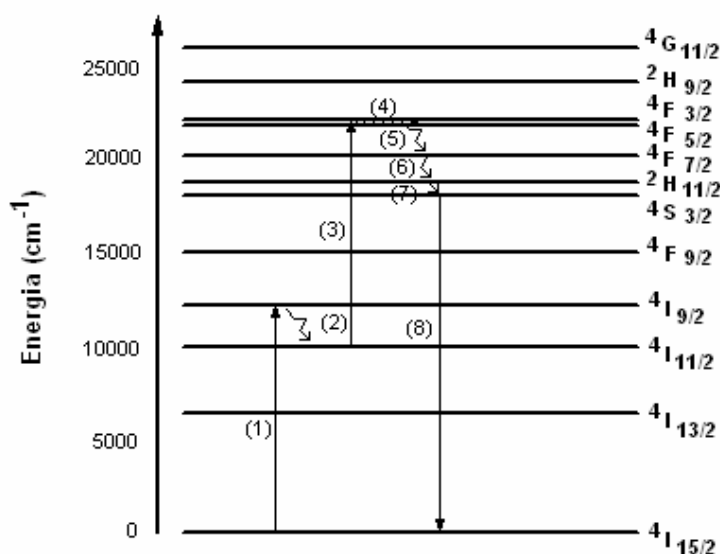


Figura 12. Esquema alternativo representativo dos níveis de energia para o processo de *upconversion* do íon Er^{3+} .

Por último será descrita a possibilidade 3, representada na figura 13. O íon transicionaria do nível $^4I_{15/2}$ para o nível $^4I_{9/2}$ (1) através de absorção de fóton de excitação. Logo após por decaimentos não radiativos passaria para o nível $^4I_{11/2}$ (2) e em seguida para o nível $^4I_{13/2}$ (3). Pela absorção de mais um fóton da fonte de excitação passaria para o nível $^2H_{11/2}$ (4) de onde decairia não radiativamente para o nível $^4S_{3/2}$ (5). A partir daí transicionaria para o estado fundamental (6) emitindo o espectro da figura 10.

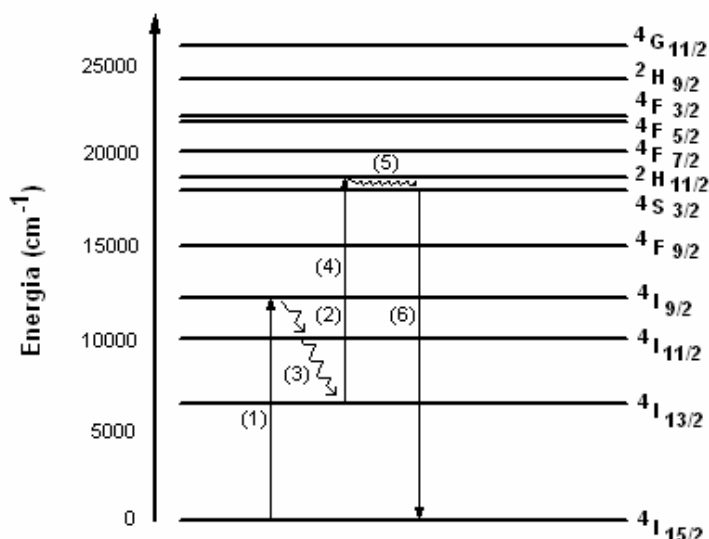
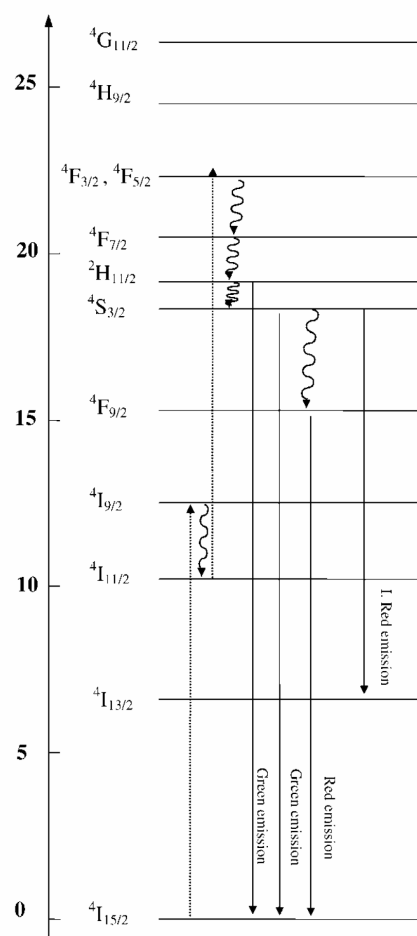


Figura 13. Esquema alternativo representativo dos níveis de energia para o processo de *upconversion* do íon Er^{3+} .

As possibilidades 2 e 3 podem ser consideradas como prováveis, sendo justificada pelo não aparecimento experimental das emissões referentes às transições de maior energia, isto é: ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Para reforçar esta suspeita também não observou-se a emissão na transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Para auxiliar na definição do processo de *upconversion* foi realizada uma busca em referências na literatura internacional.

Foi publicado por N. Jaba et al [4] um trabalho a propósito de conversão ascendente de energia em comprimentos de onda na região do infravermelho ao visível em vidros dopados com Er^{3+} . Na figura 14 é transcrito o diagrama de níveis de energia representando as possíveis transições para o processo de *upconversion* apresentado pelos autores, sendo que os mesmos definem para a figura: linha pontilhada como representação do bombeio de *upconversion*, linha contínua para emissão radiativa e a linha curva para emissão não radiativa.

Figura 14. Diagrama de níveis de energia representando as possíveis transições para o processo de *upconversion* em vidro dopado com Er^{3+} [4].



Pela análise da figura percebe-se que ocorre uma transição de absorção com o íon transicionando do nível $^4\text{I}_{15/2}$ para o nível $^4\text{I}_{9/2}$ através de absorção de fóton de excitação. Em seguida, decai não radiativamente para o nível $^4\text{I}_{11/2}$. Pela absorção de um segundo fóton do feixe excitador, transiciona para o nível $^4\text{F}_{3/2}$ e/ou $^4\text{F}_{5/2}$. Agora, por processos não radiativos decai sequencialmente até o nível $^4\text{S}_{3/2}$. A partir daí transiciona para o estado fundamental com a emissão de fótons na região verde do espectro eletromagnético. Este processo definido por N. Jaba et al é similar a

possibilidade 2 (figura 12) descrita no item 4.1.1. A figura 15 apresenta o espectro de luminescência obtido pelos autores.

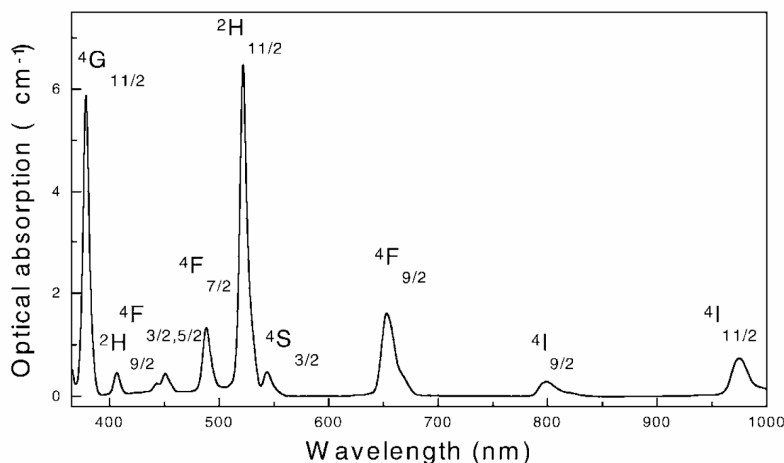


Figura 15. Espectro de luminescência obtido a $T=300K$ para uma matriz vítrea $70TeO_2-30ZnO$ com 0,4% Er^{3+} evidenciando a linha da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e excitação com comprimento de onda 797 nm. [4].

Outro trabalho que merece destaque é o publicado por M. Tsuda et al [11] e cujo tema possui uma relação direta com o desta dissertação, pois trata do estudo do mecanismo do fenômeno *upconversion* em vidros fluorozirconados dopados com Er^{3+} em excitação de 800 nm. A figura 16 transcreve uma das possibilidades de ocorrência de transições para a ocorrência de *upconversion* descrita pelos autores. Nesta figura percebe-se que ocorre absorção de fóton do feixe excitador com o íon transicionando do nível $^4I_{15/2}$ para o nível $^4I_{9/2}$ (GSA). Em seguida, pela absorção de um segundo fóton do feixe excitador, transiciona para o nível $^2H_{9/2}$ (ESA). Agora, provavelmente por processos não radiativos decai sequencialmente até o nível $^4S_{3/2}$. A partir daí transiciona para o estado fundamental com a emissão de fótons da região visível verde (550 nm) do espectro eletromagnético.

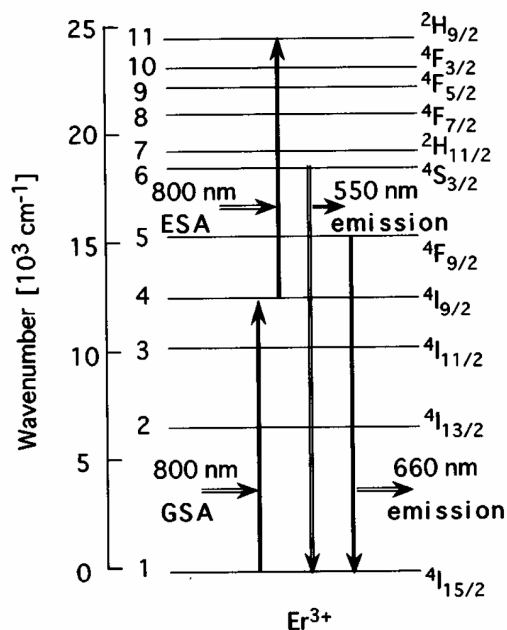


Figura 16. Diagrama esquemático de níveis de energia para o íon Er^{3+} [11].

Este processo definido por M. Tsuda et al é similar à possibilidade 1 (figura 11) descrita no item 4.1.1. A figura 17 apresenta o espectro de luminescência obtido pelos autores.

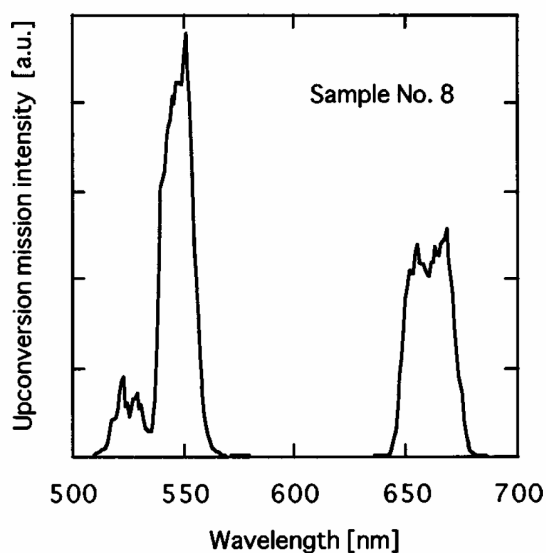


Figura 17. Espectro de luminescência obtido a temperatura ambiente para uma matriz vítrea ZBLAN (Amostra 8 $\rightarrow$ 47,4% ZrF_4 – 17,9% BaF_2 – 3,6% LaF_3 – 2,7% AlF_3 – 17,9% NaF – 0,5% InF_3 – 10% ErF_3) evidenciando a linha da transição $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ em 550 nm. Excitação com comprimento de onda 800 nm [11].

Outro trabalho que desperta a atenção é o publicado por S. Q. Man et al [10] que também trata do estudo de luminescência *upconversion* em vidro dopado com Er^{3+} . A figura 19 reproduz o diagrama que os autores determinaram como as transições que ocorrem para o fenômeno de *upconversion* em sua amostra.

Nesta figura observa-se que o íon transiciona do nível $^4\text{I}_{15/2}$ para o nível $^4\text{I}_{9/2}$ através de absorção de fóton de excitação. Em seguida, decai não radiativamente para o nível $^4\text{I}_{11/2}$. Pela absorção de um segundo fóton do feixe excitador, transiciona para o nível $^4\text{F}_{3/2}$. Agora, por processos não radiativos decai sequencialmente até o nível $^4\text{S}_{3/2}$. A partir daí transicionaria para o estado fundamental com emissão no verde em 547 nm.

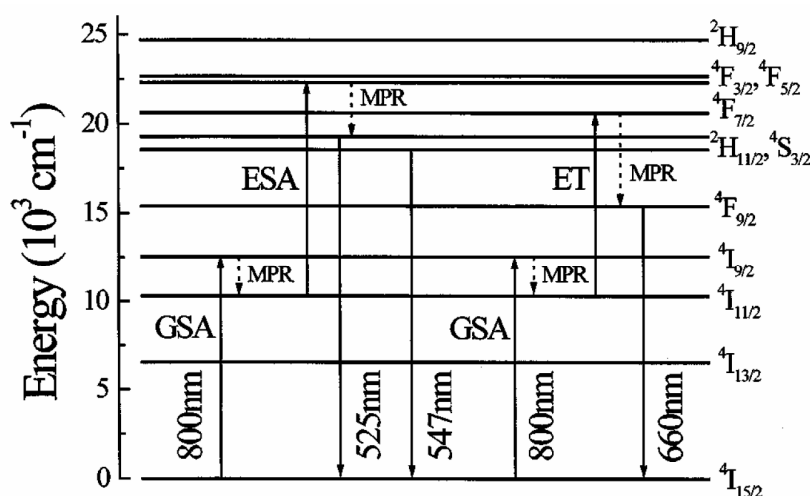


Figura 19. Diagrama de níveis de energia representando o mecanismo de transições para o processo de *upconversion* em matriz vítrea KGB ($5\text{K}_2\text{O} - 70\text{Bi}_2\text{O}_3 - 25\text{Ga}_2\text{O}_3$) dopado com Er^{3+} para emissões em 525, 547 e 660 nm [10].

Este trabalho de S. Q. Man et al é similar à possibilidade 2 prevista na figura 12 do item 4.1.1. A figura 20 apresenta o espectro de luminescência obtido pelos autores.

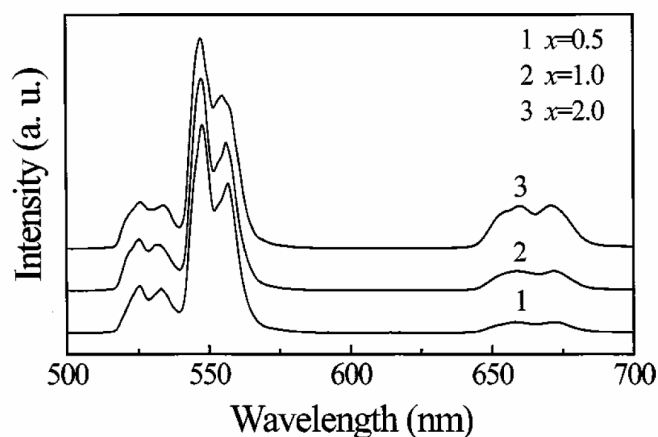


Figura 20. Espectros de luminescência para matriz vítrea KGB $\rightarrow$ 5K₂O–70Bi₂O₃–25Ga₂O₃:xEr₂O₃ (x=0.5, 1, 2). Evidencia-se a emissão em 550 nm [10].

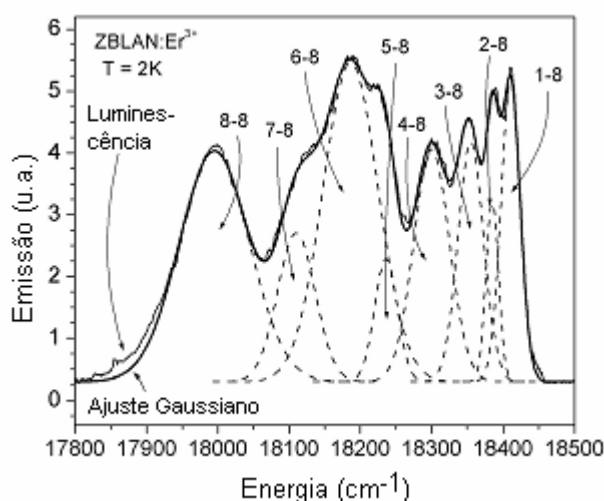
Em função da pesquisa realizada para auxiliar na definição do processo de *upconversion*, percebe-se que dos 4 resultados apresentados e descritos acima, em 3 deles temos a confirmação das transições das possibilidades 2 e 3 das figuras 12 e 13 propostas no item 4.1.1.

Dos espectros apresentados observa-se que nenhum deles foi obtido em baixas temperaturas. Assim sendo, buscaram-se resultados experimentais nas condições de interesse deste trabalho, ou seja, baixas temperaturas. Neste sentido, verificou-se que em temperaturas inferiores a T ambiente não existem registros referentes a este sistema para o processo de *upconversion*, porém para comparação, utilizamos espectro de luminescência obtido a T=2K e que passaremos a apresentar uma vez que a transição de emissão investigada para ambos os casos é a mesma, ou seja, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

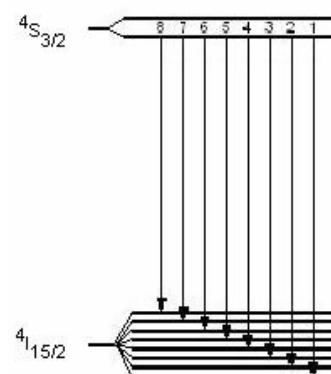
4.2. Resultados de luminescência

4.2.1. Resultados da emissão na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para o sistema ZBLAN:Er³⁺ em T=2K

A figura 21 apresenta o espectro de luminescência para a matriz ZBLAN:Er³⁺ em temperatura de 2K [17]. A excitação foi feita com laser de Argônio emitindo luz com comprimento de onda de 488 nm (energia de 20491 cm⁻¹, correspondente à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$). No espectro da figura foram observadas oito linhas, resultantes das oito transições entre o nível de menor energia do multipletto $^4S_{3/2}$ e os níveis do multipletto fundamental $^4I_{15/2}$, resultado este teoricamente esperado.



(a)



(b)

Figura 21. (a) Espectro de luminescência em T=2K para o sistema ZBLAN:Er³⁺ apresentado em linha contínua. Percebe-se que aparecem os oito picos esperados com o auxílio da decomposição gaussiana em linha tracejada [18]. (b) Representação das transições esperadas $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Resolução 0,08 Å e Erro < 0,01%. Posição das linhas (cm⁻¹): 18416, 18387, 18349, 18302, 18236, 18186, 18117 e 17996.

Este espectro da figura onde identificam-se facilmente as oito linhas de transições que permitem identificar as posições dos oito níveis de energia do multipletto $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz ZBLAN deveria ser equivalente à realizada na emissão de *upconversion*. No entanto, isso não acontece.

Pela comparação dos espectros de emissão de *upconversion* e luminescência da figura 22 percebe-se que a linha de mais baixa energia não está presente no espectro de *upconversion* (linha 8).

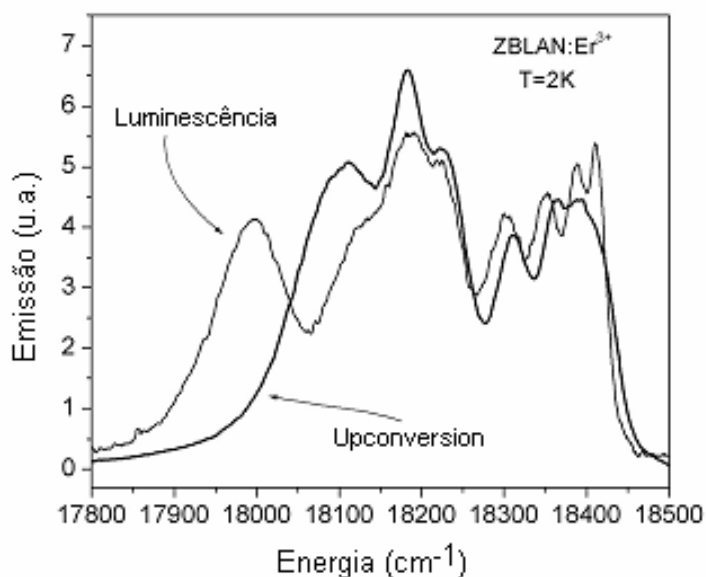


Figura 22. Comparação entre a emissão de *upconversion* e a emissão de luminescência na temperatura de 2K.

A seguir, foi acompanhada a evolução da emissão de luminescência na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ com a temperatura para a verificação do comportamento do espectro de emissão obtido com a mudança de temperatura. Os resultados são apresentados na sequência.

4.2.2. Resultados da emissão na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para o sistema ZBLAN:Er³⁺ em $T > 2K$ - comparativo

A figura 23 apresenta 3 espectros de luminescência no sistema ZBLAN:Er³⁺ para 3 diferentes temperaturas [17]. Nada pode ser afirmado sobre a temperatura dos espectros (2) e (3) uma vez que o sistema de refrigeração não permitia a obtenção desta informação.

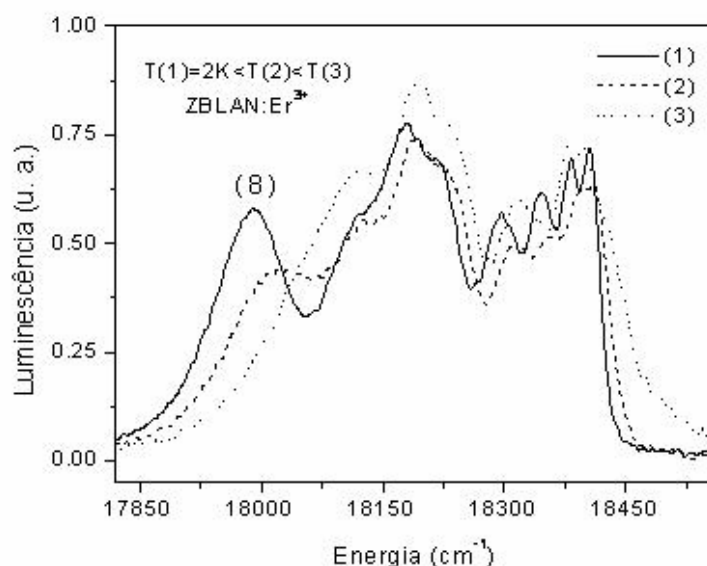


Figura 23. Espectro de luminescência para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er³⁺ obtido para diferentes temperaturas. T1=2K. T2 e T3 são temperaturas intermediárias entre 2 e 15 K. Resolução 0,08 Å e Erro < 0,01%.

Entretanto, o espectro (1) foi obtido em $T = 2K$ e os espectros (2) e (3) foram obtidos aguardando que o sistema de refrigeração elevasse sua temperatura espontaneamente.

Percebe-se que o espectro de luminescência identificado com o número (3) é semelhante ao espectro de emissão obtido pelo processo de *upconversion* em $T = 2\text{K}$ (figura 10). Assim sendo se o estado final da transição é o mesmo pode-se inferir que no processo de *upconversion*, de alguma forma parte da energia é absorvida pelo sistema. Deve ser lembrado que a diferença entre os processos de luminescência e *upconversion* é apenas a excitação.

Na figura 22 realizou-se uma comparação entre a emissão de *upconversion* e a emissão de luminescência na temperatura de 2K. Da comparação percebe-se que a emissão de *upconversion* em $T=2\text{K}$ apresenta um perfil de espectro semelhante aquele da emissão de luminescência em temperatura superior (figura 23 – curva 3). Em função destes resultados buscou-se resultados experimentais de luminescência em baixa temperatura na literatura e que serão apresentados no próximo item.

4.3. Resultados de luminescência em baixa temperatura obtidos em bibliografia

Em artigo publicado em 2001 [18], Y. D. Huang et. al. apresentaram o espectro de luminescência para a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} na matriz ZBLAN em $T=13\text{K}$. O resultado experimental do artigo é transcrito na figura 24.

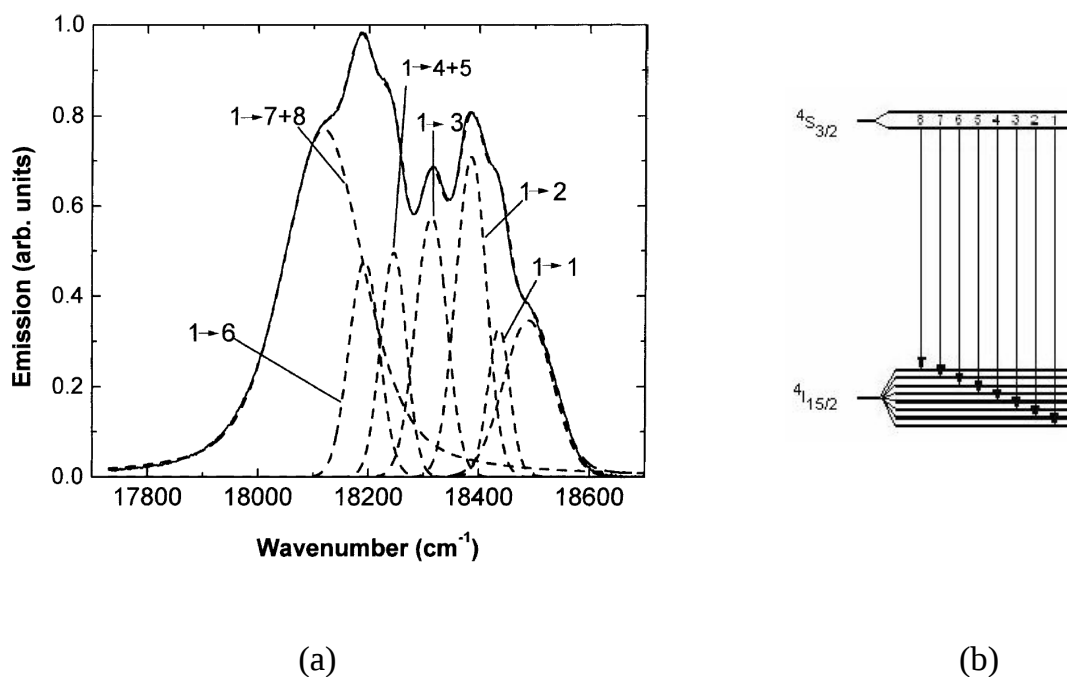


Figura 24. (a) Espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para a matriz ZBLAN:Er³⁺ em T=13K [18]. (b) Representação das transições esperadas $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Obs: A gaussiana não indicada (antes da número 1) trata-se de duplicação de linhas devida ao aumento de temperatura.

Foram identificadas pelos autores as oito linhas que seriam esperadas para a referida transição. A tabela 4 representa parte dos resultados em que Huang et. al. apresentam a indexação das posições dos oito e dos dois níveis de energia dos multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ respectivamente.

Tabela 4. Transcrição das posições em energia (cm⁻¹) em valor acumulado para os níveis Stark dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$.

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

Fonte: Referência Bibliográfica [18].

O artigo citado foi o único encontrado na bibliografia que apresenta resultados de luminescência para ZBLAN: Er³⁺, na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em temperaturas inferiores a 15K. Entretanto, percebe-se que existe uma discrepância entre o espectro e os resultados da tabela de dados apresentada. A figura 24 apresenta um espectro ajustado através de seis gaussianas que estão indicadas, mas na tabela 4 são apresentadas oito posições, sendo ainda que, duas dentre as oito receberam o mesmo valor. Analisando a abertura do multipletto $^4I_{15/2}$ constata-se que a tabela 4 indica uma abertura de 308 cm⁻¹, enquanto que o resultado experimental leva a uma abertura de 338 cm⁻¹ para o mesmo multipletto, verificada graficamente.

Apesar desta discrepância entre valores percebe-se que o espectro obtido por Huang é semelhante ao da figura 10. Esta comparação é possível uma vez que se trata da mesma transição de emissão. Nossa suspeita é de que o espectro (3) da figura 22 foi obtido próximo à temperatura do espectro obtido por Huang et al. Esta suposição é feita considerando que os perfis dos espectros são similares.

4.4. Discussões finais

Foram comparados espectros de emissão de *upconversion* e de luminescência na temperatura de 2K (figura 22). Desta comparação, observou-se que no processo de emissão por *upconversion* na temperatura de 2K, deve existir um processo que leve à ausência da oitava linha esperada (que possui energia em torno de 18000cm⁻¹) na transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

AS tabelas 5a e 5b auxiliam na justificativa de nossa suposição. Elas foram compostas a partir dos valores de energia do íon livre listados na tabela 2 e indicam todos os possíveis valores das diferenças entre os níveis de energia do íon Er^{3+} .

Tabela 5a. Diferenças de valores entre os níveis de energia para o íon Er^{3+} .

Índice	Nível	Energia (cm^{-1})	ΔE (rel $^4\text{I}_{15/2}$)	ΔE (rel $^4\text{I}_{13/2}$)	ΔE (rel $^4\text{I}_{11/2}$)	ΔE (rel $^4\text{I}_{9/2}$)	ΔE (rel $^4\text{F}_{9/2}$)	ΔE (rel $^4\text{S}_{3/2}$)
1	$^4\text{I}_{15/2}$	0	0	-6485	-10123	-12345	-15182	-18299
2	$^4\text{I}_{13/2}$	6485	6485	0	-3638	-5860	-8697	-11814
3	$^4\text{I}_{11/2}$	10123	10123	3638	0	-2222	-5059	-8176
4	$^4\text{I}_{9/2}$	12345	12345	5860	2222	0	-2837	-5954
5	$^4\text{F}_{9/2}$	15182	15182	8697	5059	2837	0	-3117
6	$^4\text{S}_{3/2}$	18299	18299	11814	8176	5954	3117	0
7	$^2\text{H}_{11/2}$	19010	19010	12525	8887	6665	3828	711
8	$^4\text{F}_{7/2}$	20494	20494	14009	10371	8149	5312	2195
9	$^4\text{F}_{5/2}$	22181	22181	15696	12058	9836	6999	3882
10	$^4\text{F}_{3/2}$	22453	22453	15968	12330	10108	7271	4154
11	$^2\text{H}_{9/2}$	24475	24475	17990	14352	12130	9293	6176
12	$^4\text{G}_{11/2}$	26376	26376	19891	16253	14031	11194	8077

Fonte: Dados calculados com base na Tabela 2.

Tabela 5b. Diferenças de valores entre os níveis de energia para o íon Er^{3+} .

Índice	Nível	Energia (cm^{-1})	ΔE (rel $^2\text{H}_{11/2}$)	ΔE (rel $^4\text{F}_{7/2}$)	ΔE (rel $^4\text{F}_{5/2}$)	ΔE (rel $^4\text{F}_{3/2}$)	ΔE (rel $^2\text{H}_{9/2}$)	ΔE (rel $^4\text{G}_{11/2}$)
1	$^4\text{I}_{15/2}$	0	-19010	-20494	-22181	-22453	-24475	-26376
2	$^4\text{I}_{13/2}$	6485	-12525	-14009	-15696	-15968	-17990	-19891
3	$^4\text{I}_{11/2}$	10123	-8887	-10371	-12058	-12330	-14352	-16253
4	$^4\text{I}_{9/2}$	12345	-6665	-8149	-9836	-10108	-12130	-14031
5	$^4\text{F}_{9/2}$	15182	-3828	-5312	-6999	-7271	-9293	-11194
6	$^4\text{S}_{3/2}$	18299	-711	-2195	-3882	-4154	-6176	-8077
7	$^2\text{H}_{11/2}$	19010	0	-1484	-3171	-3443	-5465	-7366
8	$^4\text{F}_{7/2}$	20494	1484	0	-1687	-1959	-3981	-5882
9	$^4\text{F}_{5/2}$	22181	3171	1687	0	-272	-2294	-4195
10	$^4\text{F}_{3/2}$	22453	3443	1959	272	0	-2022	-3923
11	$^2\text{H}_{9/2}$	24475	5465	3981	2294	2022	0	-1901
12	$^4\text{G}_{11/2}$	26376	7366	5882	4195	3923	1901	0

Fonte: Dados calculados com base na Tabela 2.

Em verificação à tabela 5a, percebe-se que a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ envolve uma absorção de energia da ordem de 17990 cm^{-1} , o que justifica diretamente nosso processo de reabsorção de energia sugerido.

Assim sendo, em função desta observação experimental sugere-se o processo de excitação de *upconversion* representado esquematicamente na figura 25.

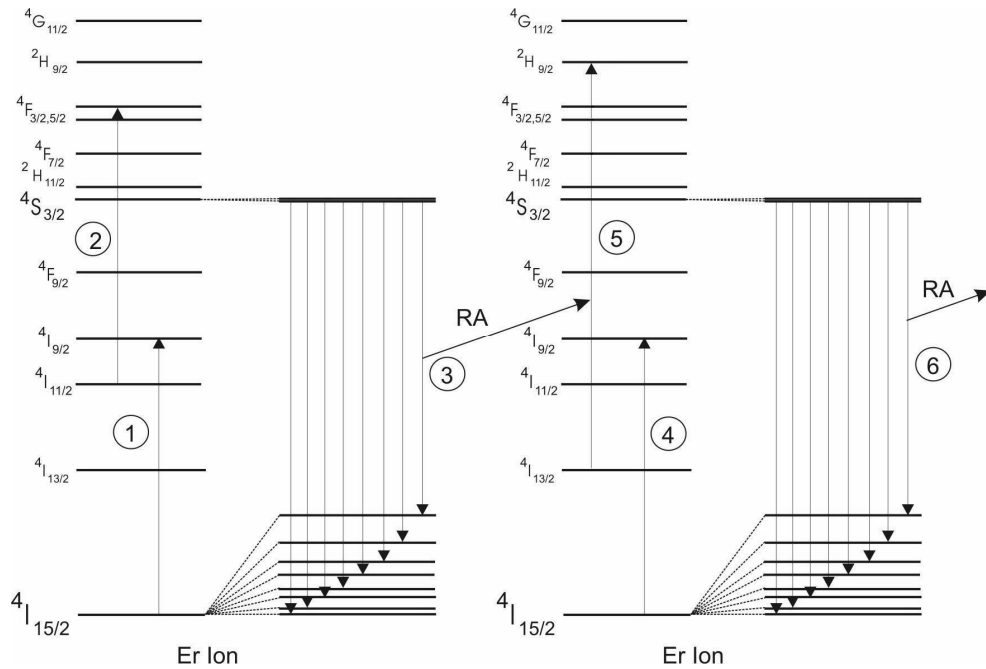


Figura 25. Esquema representativo de reabsorção de energia da linha 8 da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ no sistema ZBLAN:Er³⁺.

Na primeira parte do processo tem-se a ocorrência do que foi indicado na figura 12, ou seja, uma absorção de um fóton do feixe de excitação que faz o sistema transicionar do estado $^4I_{15/2}$ para o estado $^4I_{9/2}$. Em seguida, o íon decai não radiativamente para o estado $^4I_{11/2}$ do qual transiciona para o estado $^4F_{3/2,5/2}$ através de uma nova absorção de um fóton do feixe de excitação. Por decaimentos não radiativos chega ao nível $^4S_{3/2}$ de onde partirão as transições de emissão do espectro de luminescência apresentadas na figura 21. No caso do processo de *upconversion* o que pode ocorrer é que a transição de menor energia pode ser “reabsorvida” por um íon vizinho que se encontra no estado $^4I_{13/2}$ após ter absorvido um fóton de excitação ($^4I_{15/2}$

$\rightarrow {}^4I_{9/2}$) e por ter decaído não radiativamente entre os níveis ${}^4I_{9/2}$ e ${}^4I_{13/2}$. Esta reabsorção faz o íon vizinho transicionar para o estado ${}^2H_{9/2}$ a partir do qual retorna ao estado ${}^4S_{3/2}$ por processos não radiativos. Uma nova emissão pode acontecer e o processo se repete nesta realimentação interna de energia. Como consequência deste processo de transferência de energia entre íons vizinhos através da reabsorção tem-se como resultado o espectro de emissão por *upconversion* apresentado na figura 10.

As tabelas 5a e 5b foram compostas com todos os possíveis valores de diferenças para os níveis de energia do Er^{3+} nas transições possíveis de ocorrência. Em verificação à mesma, percebemos que o valor de energia provável para a absorção do valor de energia de aproximadamente 18000 cm^{-1} seria a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$.

5. Conclusões

Na figura 10 apresenta-se o espectro de emissão de *upconversion* na temperatura de 2K. Verificam-se sete das oito linhas esperadas para transições entre o nível de menor energia do multiplete $^4S_{3/2}$ e o multiplete fundamental.

Da literatura não se obtiveram resultados de emissão no processo de *upconversion* em baixa temperatura que fossem similares aos apresentados neste trabalho. Assim passou-se a comparação do resultado de *upconversion* com o de luminescência em T=2K, sendo que este último apresentou as oito linhas esperadas para transições entre o nível de menor energia do multiplete $^4S_{3/2}$ e o multiplete fundamental.

Visando confirmação de resultados, o que levaria à confirmação do processo de medição utilizado, buscou-se registros bibliográficos de resultados de luminescência em baixa temperatura. Obteve-se desta busca o trabalho publicado por Huang et. al com espectro obtido a T=13K. Desta comparação chegou-se à confirmação de que as medições realizadas neste trabalho foram corretamente conduzidas.

Por fim, foram propostos 3 possíveis caminhos de excitação para o processo de *upconversion* e a partir daí buscou-se na literatura a confirmação da ocorrência destes caminhos. Em confirmação à 2 deles juntamente com a verificação da ausência da oitava linha esperada (que possui energia em torno de 18000cm^{-1}) na transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ chegou-se à composição e definição de que os níveis envolvidos e o processo de emissão de *upconversion* deva ser aquele apresentado e discutido na figura 25 com a ocorrência do processo de reabsorção de energia.

Bibliografia

- [1] W. Lozano B. et al., Upconversion of infrared-to-visible light in Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped fluorindate glass, *Optics Communications* v. 153, p. 271-274 (1998).
- [2] K. Soga et al., Effects of chloride introduction on the optical properties and the upconversion emission with 980-nm excitation of Er^{3+} in ZBLAN fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 222, p. 272-281(1997).
- [3] Kohei Soga et al., Calculation and simulation of spectroscopic properties for rare earth ions in chloro-fluorzirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 274, p. 69-74 (2000).
- [4] N. Jaba et al., Infrared to visible up-conversion study for erbium-doped zinc tellurite glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* v. 12, p. 4523-4534 (2000).
- [5] M. Tsuda et al., Effect of Yb^{3+} doping on upconversion emission intensity and mechanism in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorzirconate glasses under 800nm excitation, *Journal of Applied Physics* v. 86 n. 11, p. 6143-6149 (1999).
- [6] Chen Xiaobo, Study of up-conversion luminescence of Er^{3+} :ZBLAN excited by 1520 nm laser, *Optics Communications* v. 242, p. 565-573 (2004).
- [7] Hongtao Sun et al., Letter to the Editor: Efficient frequency upconversion emission in Er^{3+} -doped novel strontium lead bismuth glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 351, p. 288-292 (2005).
- [8] Z. Meng et al., Energy transfer mechanism in $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ -ZBLAN: macro- and micro-parameters, *Journal of Luminescence* v. 106, p. 187-194 (2004).

- [9] Yanbing Hou et al., Temperature dependence of upconversion luminescence from Pr^{3+} and Yb^{3+} codoped ZBLAN glass pumped by 960 nm laser diode, *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 260, p. 54-58 (1999).
- [10] S. Q. Man et al., Upconversion luminescence of Er^{3+} in alkali bismuth glasses, *Journal of Applied Physics* v. 77 n. 4, p. 483-485 (2000).
- [11] M. Tsuda et al., Upconversion mechanism in Er^{3+} -doped fluorzirconate glasses under 800 nm excitation, *Journal of Applied Physics* v. 85 n. 1, p. 29-37 (1999).
- [12] A.S. Oliveira et al., Upconversion fluorescence spectroscopy of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped heavy metal $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ glass, *Journal of Applied Physics* v. 83 n. 1, p. 604-606 (1998).
- [13] L. D. da Vila et al., Mechanism of the Yb-Er energy transfer in fluorzirconate glass, *Journal of Applied Physics* v. 93 n. 7, p. 3873-3880 (2003).
- [14] Ahmed Boutarfaia et al., New stable fluoridate glasses, *Solid State Ionics* v. 144, p. 117-121 (2001).
- [15] Y. C. Yan et al., Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.535 μm , *Applied Physic Letters* v. 71 n. 20, p. 2922-2924 (1997).
- [16] J. S. Sanghera, *Infrared Optical Fibers*, editado por J. S. Sanghera e I. Aggarwal, CRC Press, New York (1998).
- [17] Viatroski, M. A., Análise espectroscópica do sistema vítreo ZBLAN: Er^{3+} em baixa temperatura, Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, USP (2003).
- [18] Y. D. Huang et al., Stark level analysis for Er^{3+} -doped ZBLAN glass, *Optical Materials* v. 17, p. 501-511 (2001).

- [19] V. D. Rodríguez et al., Spectroscopy of rare earth ions in fluoride glasses for laser applications, *Optical Materials* v. 13, p. 1-7 (1999).
- [20] M. Mortier et al., Crystal field analysis of Er^{3+} -doped glasses: germanate, silicate and ZBLAN, *Journal of Alloys and Compounds* v. 300-301, p. 407-413 (2000).
- [21] A. Flórez et al., Optical transition probabilities and compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Nd^{3+} ions in fluorindate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 284, p. 261-267 (2001).
- [22] X.B.Chen et al., The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between ErYb:oxyfluoride glass and vitroceraamics, *Optics Communications* v. 184, p. 289-304 (2000).
- [23] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York (1978).
- [24] G. K. Cruz, Propriedades ópticas do íon $\text{Er}^{3+}\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$, Tese (Doutorado em Ciências), IFSC-USP (1998).
- [25] A. B. Londoño, Estudo das propriedades ópticas dos vidros fluoroindatos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+} , Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, USP (1996).
- [26] B. S. Cardiel, Caracterización de defectos intrínsecos y extrínsecos en zirconia estabilizada con yttria, Tesis (Doctorado en Ciências Físicas), Departamento de Física de la Universidad Carlos III de Madrid (1998).
- [27] Bartolo, B. D., *Optical Interactions in Solids*, John Wiley & Sons, Inc. (1968).