

C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta, J. Sartori e L. A. O. Nunes

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo - USP - CP 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Y. Messaddeq

Instituto de Química - Universidade Estadual de São Paulo - UNESP - CP 355 - 14800-970 - Araraquara - SP

Recebido em 2/12/96; aceito em 7/8/97

OPTICAL SPECTROSCOPY OF IN-BASED FLUORIDE GLASSES DOPED WITH Er^{3+} AND Yb^{3+} IONS. Optical spectroscopy in the 400-1700nm wavelength range was performed on rare earth doped heavy metal fluoride (HMF) glasses. In the present work In-based fluoride glasses with a fixed 2 mol % YbF_3 concentration and an ErF_3 content ranging from 0 to 8 mol % were investigated. According to the experimental spectroscopic data a dependence in the absorption coefficient, the photoluminescence intensity and in the radiative lifetime could be verified as a function of the ErF_3 content. In addition, at liquid nitrogen temperature, light emission corresponding to indirect transitions in the infrared energy range could be easily observed as a consequence of the low phonon frequency characteristic of this class of fluoride glasses. For all the studied compositions, strong upconversion to the green and red light was observed by pumping these Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped HMF glasses with 790 and 980nm photon sources.

Keywords: optical spectroscopy; rare earth doped glasses; upconversion.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos pertencentes à classe dos Lantanídeos, também conhecidos como Terras Raras, quando sob a forma iônica exibem uma série de características interessantes com potenciais aplicações tecnológicas. Quando ionizados sob a forma trivalente, estes elementos têm o orbital $4f$ blindado pelas camadas mais externas sendo, as transições $4f-4f$ praticamente insensíveis à matriz hospedeira e também a pequenas variações de temperatura. Em função destas características únicas, muitos têm sido os esforços no intuito de se construir dispositivos ópticos através da introdução de íons terras raras em matrizes diversas¹. Neste sentido, vidros fluoretos à base de metais pesados (*heavy metal fluoride glasses*), dopados com íons terras raras, têm sido amplamente investigados para utilização como meio ativo em *lasers* de estado sólido, na construção de guias de onda e de amplificadores ópticos; sensores, *displays*, etc². Como características principais, estes vidros costumam apresentar um pequeno índice de refração³, o que lhes confere uma alta transparência desde o infravermelho até o ultravioleta. Em função das características estruturais destas matrizes, íons terras raras sob a forma trivalente podem também ser facilmente introduzidos em grandes concentrações. Aliado a estes aspectos, estudos a respeito das propriedades ópticas destes compostos têm confirmado sua potencial aplicação como meio ativo para a confecção de *lasers* devido principalmente à baixa energia de fônons e transparência quando comparados aos vidros óxidos, por exemplo⁴. Levando-se em conta o tipo de aplicação pretendida (comprimento de onda, intensidade e tempo de vida das transições radiativas, por exemplo), pode-se também proceder à combinação de diferentes tipos de íons terras raras. Outra propriedade de interesse apresentada por estes vidros fluoretos quando dopados com íons terras raras, está associada ao fenômeno de conversão de radiação infravermelha em visível. Este processo de conversão ascendente em energia, conforme é chamado, foi inicialmente investigado por Auzel⁵ e, envolve a excitação e transferência de energia entre os íons terras raras presentes na matriz. Dentre as possíveis aplicações para este tipo de fenômeno destacam-se meios ativos para *lasers* e a confecção de *displays*, ambos operando na faixa do visível e sendo excitados por radiação infravermelha.

Em função das idéias acima expostas foi realizado um estudo sistemático em vidros fluoroindatos dopados simultaneamente com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Para tanto, uma concentração fixa de 2% *mol* de YbF_3 e ErF_3 variando de 0 a 8% *mol* foi empregada. Utilizando-se técnicas de espectroscopia óptica foi possível analisar a influência de diferentes concentrações dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} sobre as características finais destes compostos.

2. DETALHES EXPERIMENTAIS

Os elementos de partida para a preparação dos compostos investigados neste trabalho foram fluoretos de metais pesados. Após a pesagem e mistura, os vários compostos foram fundidos a 850°C em um cadinho de Pt; vertidos em moldes pré-aquecidos a 260°C e lentamente resfriados até a temperatura ambiente. As composições químicas utilizadas para os diferentes vidros utilizados estão representadas na tabela 1.

Tabela 1. Composição química utilizada para o preparo dos vidros utilizados neste trabalho. x representa a concentração molar de ErF_3 ($x = 1, 2, 4$ e 8) e entra em substituição ao composto InF_3 . Quando sob a forma isolada (apenas íons de Er^{3+} ou de Yb^{3+}) o composto NaF (2% *mol*) foi utilizado para a estabilização da matriz vítrea.

Vidros	InF_3	BaF_2	SrF_2	GaF_3	ErF_3	YbF_3
2Er	34	16	20	6	2	0
2Yb	40	20	15	2	0	2
$x\text{Er}2\text{Yb}$	$36-x$	16	20	6	x	2

Após o preparo, os vidros foram cortados e submetidos a um polimento para a caracterização espectroscópica. As medidas de absorção óptica na região de 400-1700nm foram realizadas em um espectrofotômetro CARY modelo DS17.

Para o estudo de emissão destas amostras, utilizou-se uma montagem de fotoluminescência convencional com detecção em fase. Neste caso, as amostras foram excitadas por um laser de Ar^+ ($\lambda_{\text{exc}} = 488\text{nm}$, $\sim 100\text{mW}$). A luz então emitida foi separada em suas diversas componentes por um monocromador

Jarrel Ash MonoSpec 27 e coletada por um fotodetector de Ge. Para obtenção dos tempos de vida, a radiação incidente foi modulada em amplitude através de um *chopper* e o sinal armazenado em um osciloscópio digital Hewlett Packard 54501A.

Para as medidas de conversão ascendente em energia (*upconversion*) empregou-se um laser Ti-Al₂O₃ (λ_{exc} = 790nm) e um laser de semiconductor (λ_{exc} = 980nm) sendo o sinal detectado com o auxílio de uma fotomultiplicadora IFW130. Em todas as situações as informações foram coletadas e analisadas mediante o uso de microcomputadores.

3. ANÁLISE DE RESULTADOS

Espectros de absorção óptica, para amostras com diferentes concentrações de íons Er³⁺ e Yb³⁺, estão representados na figura 1. Para fins comparativos, as curvas relativas às amostras contendo apenas íons Er³⁺ (2% mol) e Yb³⁺ (2% mol), também estão presentes (denominadas 2Er e 2Yb, respectivamente). Para os vidros contendo apenas o íon Yb³⁺ verifica-se uma única banda de absorção localizada em ~ 980nm, associada à transição eletrônica ²F_{7/2} → ²F_{5/2} (estrutura identificada pela letra *E*) que coincide com a transição ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} presente nos íons Er³⁺. Os espectros de absorção referentes aos vidros contendo íons Er³⁺ (sob a forma isolada ou em combinação com íons Yb³⁺) apresentam várias bandas, algumas delas identificadas na figura 1 pelas letras *A*, *B*, *C* e *D*. Na região do visível, as bandas localizadas em ~ 540nm e em ~ 655nm (*A* e *B*, respectivamente), correspondem às transições ⁴I_{15/2} → ⁴S_{3/2} e ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2}. As bandas de absorção observadas em torno de 980nm e 1530nm (*C* e *D*, respectivamente) correspondem às transições ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} (e ²F_{7/2} → ²F_{5/2}, quando em combinação com íons Yb³⁺) e ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}.

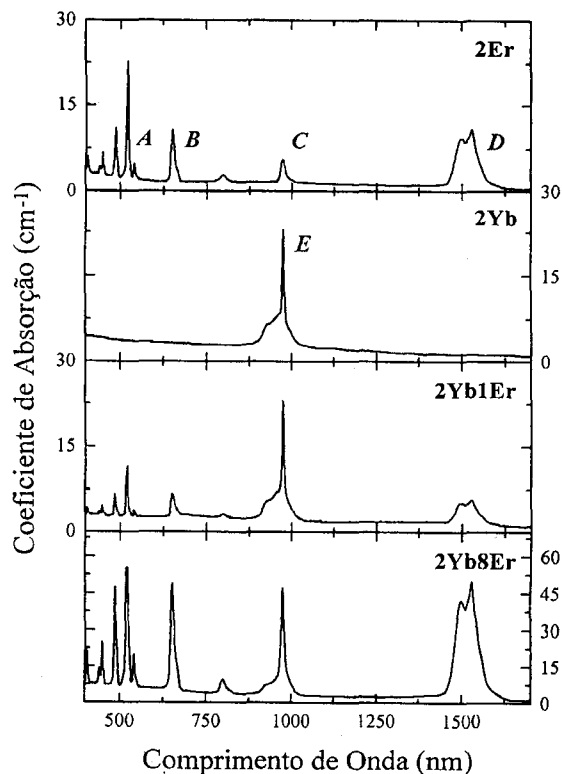


Figura 1. Espectros de absorção à temperatura ambiente para amostras com diferentes concentrações de ErF₃. As amostras identificadas por 2Er e 2Yb correspondem a vidros fluoroindatados preparados mediante uma concentração de 2% mol de ErF₃ e 2% mol de YbF₃, respectivamente. Algumas das principais transições ópticas estão representadas pelas letras *A*, *B*, *C*, *D* e *E* (ver texto).

Na figura 2 estão representadas curvas de emissão na região do infravermelho próximo, obtidas às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para os vidros 1Er2Yb e 8Er2Yb (ver Tabela 1). As transições presentes foram identificadas por meio dos índices *I* (⁴S_{3/2} → ⁴I_{13/2}), *II* (⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} e ²F_{5/2} → ²F_{7/2}), *III* (⁴F_{9/2} → ⁴I_{13/2}), *IV* (⁴S_{3/2} → ⁴I_{11/2}) e *V* (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}). De acordo com os resultados experimentais observamos que, à temperatura de nitrogênio líquido, as transições indiretas (*I*, *III* e *IV*) passam a ser mais intensas em detrimento das diretas (*II* e *V*). Ainda segundo a figura 2, para maiores concentrações de Er³⁺, verifica-se um aumento na intensidade de todas as transições.

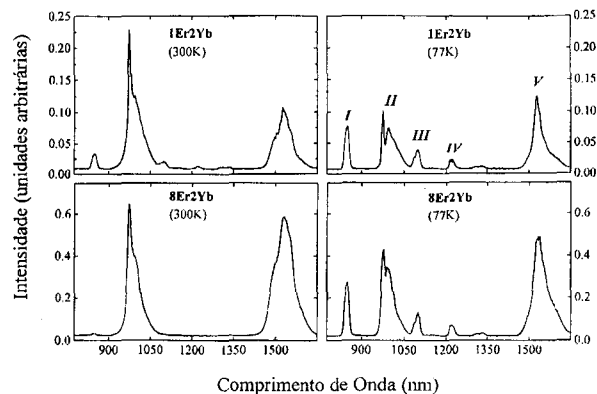


Figura 2. Curvas de fotoluminescência obtidas às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido para amostras com diferentes concentrações de íons Er³⁺ e Yb³⁺. Indicadas na Figura estão algumas transições ópticas observadas à temperatura de nitrogênio líquido: aquelas denominadas pelos índices *I*, *III* e *IV* correspondem a transições indiretas, enquanto as indicadas pelos índices *II* e *V* são transições diretas.

Vale notar que, tanto para os espectros de absorção quanto de emissão, as transições se dão para comprimentos de onda muito parecidos. O mesmo ocorrendo para as curvas de emissão à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. As principais transições ópticas, e correspondentes comprimentos de onda e energia, verificadas nestes vidros estão indicadas na tabela 2.

Tabela 2. Identificação das transições ópticas observadas nos vidros fluoroindatados dopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺ e respectivos comprimentos de onda e energias onde ocorrem.

Absorção			
Índice	Transição	λ (nm)	Energia(cm ⁻¹)
<i>A</i>	⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}	540	18520
<i>B</i>	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	655	15360
<i>C</i>	⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	975	10245
<i>D</i>	⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	1530	6610
<i>E</i>	² F _{7/2} → ² F _{5/2}	980	10250
Emissão			
Índice	Transição	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)
<i>I</i>	⁴ S _{11/2} → ⁴ I _{13/2}	850	11765
<i>II</i>	⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	980	10250
	ou		
<i>III</i>	² F _{5/2} → ² F _{7/2}	1100	9090
	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{13/2}		
<i>IV</i>	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1225	8165
<i>V</i>	⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1540	6600

Na figura 3 temos representados alguns espectros de conversão ascendente em energia para um vidro fluorindato contendo 2% mol de ErF_3 e 2% mol de YbF_3 . Estes espectros foram obtidos a diferentes temperaturas, mediante excitação por fótons com comprimentos de onda em 790 e em 980nm. Além das transições observadas em 540 e em 655nm, uma terceira estrutura aparece em ~525nm estando associada a população térmica do nível $^2\text{H}_{11/2}$. À temperatura de nitrogênio líquido, para ambas as excitações, verifica-se um aumento considerável na intensidade de emissão a 540nm enquanto aquela em 655nm permanece praticamente inalterada. Além da minimização de perdas não-radiativas⁷, este fenômeno está associado ao mecanismo de transferência de energia entre íons e à disposição dos níveis eletrônicos dos íons Er^{3+} e do Yb^{3+} ,⁸⁻¹⁰.

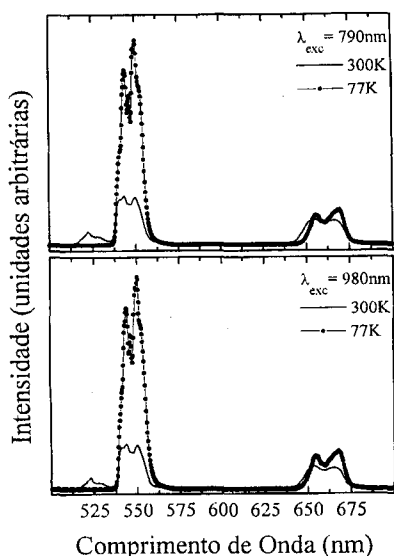


Figura 3. Espectros de conversão ascendente em energia (obtidos à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido) para um vidro fluorindato contendo 2% mol de ErF_3 e 2% mol de YbF_3 . Como fontes de excitação foram utilizados fótons com comprimentos de onda iguais a 790 e 980nm.

4. DISCUSSÃO

Em função da aplicação desejada, a matriz vítrea dopada com íons terras raras deve apresentar algumas características específicas, sendo muitas delas dependentes da concentração e/ou da combinação entre diferentes íons. Quando atuando como meio ativo para lasers, por exemplo, deseja-se uma alta eficiência de emissão radiativa e tempos de vida diferentes entre os níveis energéticos que darão origem à radiação laser. Para amplificadores ópticos, além da máxima emissão radiativa para um determinado comprimento de onda, o material deve apresentar um mínimo de perdas por transferência ressonante de energia, excitação por estado excitado, *upconversion*, etc.¹¹⁻¹³. Nestes casos, geralmente é a concentração de íons quem determina tanto a intensidade de emissão quanto o tempo de vida radiativo: em linhas gerais, quanto maior o número de íons ativos, maior a probabilidade de emissão e, por outro lado, menores os tempos envolvidos¹⁴.

De forma análoga, com relação à absorção óptica nestes materiais, espera-se que a mesma seja proporcional à concentração de íons ativos (ou de centros absorvedores). De fato, é o que pode ser verificado neste trabalho, para uma concentração fixa de 2% mol de YbF_3 e dentro do intervalo de concentrações de ErF_3 estudado. Na figura 4 tem-se representada a área integrada das bandas de absorção C + E e D (medidas à

temperatura ambiente), em função da concentração de ErF_3 utilizada para o preparo das amostras. Exceção feita à amostra contendo apenas o íon Yb^{3+} , a uma maior concentração de ErF_3 utilizada durante o preparo dos vidros está associada uma maior área integrada para as bandas de absorção em ~980 e em 1540nm (válido também para as transições a 540 e 655nm). Ainda segundo a figura 4, para 8% mol de ErF_3 , nota-se que a transição em 1540nm passa a apresentar a mesma área integrada àquela exibida pela transição em ~980nm. Para fins comparativos, as áreas integradas de um vidro contendo apenas Er^{3+} (símbolos vazios) também estão representadas na figura 4, a partir de onde pode-se notar que, para concentrações menores que 8% mol praticamente toda a absorção em ~980nm é devida aos íons Yb^{3+} .

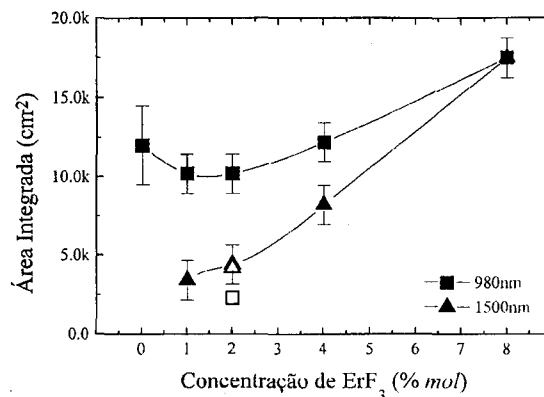


Figura 4. Representação da área integrada das bandas de absorção (transições C+E e D, à temperatura ambiente) em função da concentração de ErF_3 utilizada durante o preparo das amostras. Os símbolos vazios correspondem a amostras preparadas sem a introdução de YbF_3 . Para concentrações de até 4% mol a absorção em 980nm é determinada quase que exclusivamente pela transição E (centros Yb^{3+}). Em toda a faixa de concentrações explorada, verifica-se um aumento na área integrada correspondente à transição D, à medida que mais íons Er^{3+} estão presentes. As linhas representadas servem de guia para os olhos.

A área integrada da intensidade de emissão na região do infravermelho também apresenta um incremento em função da concentração de ErF_3 , até cerca de 4% mol. Para tal faixa de concentrações verifica-se um aumento por um fator três nas áreas das intensidades de emissão das transições, à temperatura ambiente, identificadas por II e V (Figura 5). Para concentrações maiores que 4% mol parece haver um processo de saturação. Os tempos de vida radiativos correspondentes a estas transições também encontram-se representados na figura 5.

Em função dos resultados experimentais relativos à transição D (V), pode-se inferir que a intensidade de absorção (emissão) está determinada pela concentração de íons Er^{3+} (Figuras 4 e 5). A transição C+E, no entanto, apresenta uma absorção integrada dependente da concentração de íons Yb^{3+} até cerca de 4% mol de ErF_3 ; para valores maiores, escala com a concentração de ErF_3 . A emissão de luz em ~980nm (transição II) apresenta um comportamento muito parecido àquela apresentado pela transição em ~1540nm e, portanto, está determinada, principalmente, pela concentração de íons Er^{3+} . Com relação aos tempos de vida, a transição V parece estar sendo afetada pela concentração de íons Er^{3+} ; enquanto a transição II dá indícios de estar sendo determinada exclusivamente pelos íons Yb^{3+} . Note-se que para toda a faixa de concentrações analisada, os tempos de vida associados à transição em ~980nm, apresentam valores próximos aqueles exibidos por vidros contendo apenas íons Yb^{3+} (representado por um quadrado vazio na figura 4). De maneira análoga, as emissões radiativas por conversão ascendente de energia apresentam uma

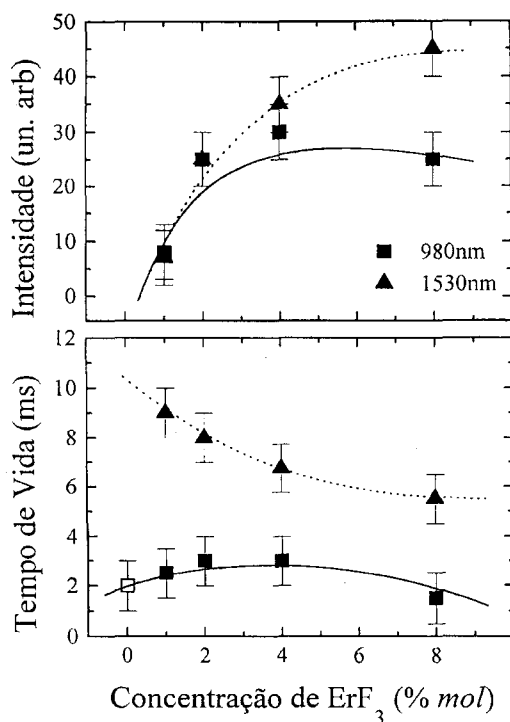


Figura 5. Representação da intensidade integrada e dos tempos de vida radiativos em função da concentração de ErF_3 , para as transições ópticas em ~ 980 e em 1540nm , à temperatura ambiente. As linhas representadas servem de guia para os olhos. À medida que mais íons Er^{3+} são incorporados na matriz vítrea pode-se verificar um incremento na intensidade integrada de ambas as transições analisadas. O tempo de vida da transição em 1540nm também é afetado pela concentração de íons Er^{3+} , enquanto aquele associado à transição em $\sim 980\text{nm}$ permanece praticamente inalterado.

dependência de intensidade com a concentração de íons terras raras. Para as mesmas matrizes vítreas dopadas apenas com íons Er^{3+} , o máximo de emissão é verificado para $2\% \text{ mol}^{15}$. Qualitativamente, o mesmo tipo de comportamento pode ser verificado para as amostras contendo íons Er^{3+} e Yb^{3+} : um máximo de emissão ocorrendo para concentrações de Er^{3+} em torno de $2\% \text{ mol}$.

Para qualquer processo de conversão ascendente de luz, a intensidade de emissão visível (I_V) será proporcional a alguma potência n da intensidade de excitação no infravermelho (I_{IR}), isto é:

$$I_V \propto (I_{IR})^n$$

onde n é a razão entre o número de fótons absorvidos no infravermelho pelo número de fótons emitidos no visível. A fim de se obter maiores informações a respeito do mecanismo de conversão ascendente em energia destes materiais, foi estudada a dependência da intensidade de emissão em função da intensidade de excitação para fótons com diferentes comprimentos de onda (Figura 6).

Conforme pode ser observado a partir da figura 6, verificam-se valores de n em torno de 2, um indicativo de que o mecanismo de conversão ascendente nestes vidros fluorindatos ocorre com o auxílio de dois fótons. Para maiores concentrações de ErF_3 (não apresentadas neste manuscrito) a intensidade de emissão em 655nm torna-se tão intensa quanto aquela presente em 540nm^{16} , fenômeno que não é verificado para o mesmo tipo de matriz vítrea quando dopada apenas com íons Er^{3+} ¹⁰.

Segundo a disposição dos níveis $4f$ apresentada pelos íons terras raras e, também em função dos n 's obtidos, pode-se inferir a respeito do mecanismo mais provável de população e relaxação nestes materiais. Um diagrama esquemático dos

níveis $4f$ para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} está representado na figura 7. Também estão indicados os mecanismos de excitação (população) e de relaxação radiativa. As transições indicadas pelas letras **G** e **R** correspondem às transições em 540 e em 655nm , respectivamente. Nestes casos, para ambas as fontes de fótons os processos de transferência de energia são de absorção de estado excitado (*ESA - excited state absorption*). Novamente, tal e qual nos processos de absorção e de emissão de luz no infravermelho, as transições no visível são susceptíveis à concentração de íons Yb^{3+} onde os mesmos atuam como um "reservatório" de população ¹⁶.

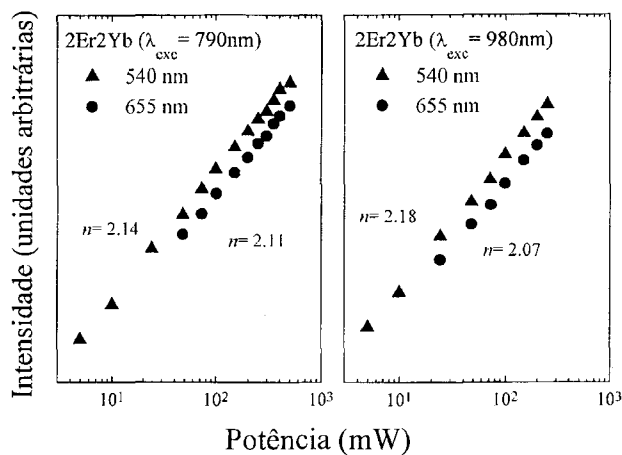


Figura 6. Representação log-log entre a intensidade de emissão visível à temperatura ambiente em função da potência de excitação no infra-vermelho para um vidro fluorindato preparado com $2\% \text{ mol}$ de ErF_3 e $2\% \text{ mol}$ de YbF_3 . Indicado na Figura estão os n 's obtidos experimentalmente (coeficiente angular das curvas).

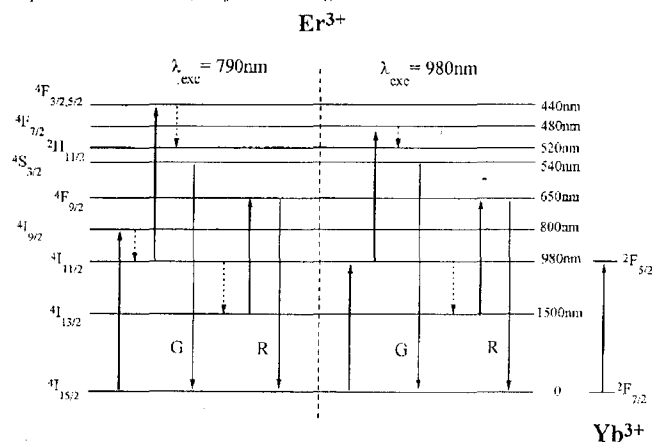


Figura 7. Diagrama esquemático dos níveis $4f$ presentes nos íons Er^{3+} e Yb^{3+} para excitação com fótons em 790 e em 980nm . Indicados no diagrama estão os comprimentos de onda associados aos níveis eletrônicos e a correspondente notação espectroscópica. Os mecanismos de excitação e de relaxação radiativas estão indicados por linhas contínuas. Aqueles indicados por linhas tracejadas correspondem a relaxações não exploradas.

CONCLUSÕES

Mediante o emprego de técnicas de espectroscopia óptica verificamos a influência de diferentes concentrações de íons Er^{3+} e Yb^{3+} sobre várias transições ópticas nas regiões do infravermelho e do visível. De acordo com os resultados experimentais, na região do infravermelho, a transição $4I_{3/2} \leftrightarrow 4I_{15/2}$ ($\sim 1540\text{nm}$) é uma das mais susceptíveis à concentração de íons Er^{3+} , tanto em intensidade de absorção e emissão quanto no tempo de vida

radiativo. Já a transição $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{11/2}$ (~ 980nm) apresenta uma fraca dependência com a concentração de íons Er^{3+} e, possui o tempo de vida quase que exclusivamente determinado pelo íon Yb^{3+} . As análises de conversão ascendente em energia indicam que as emissões em 540 e em 655nm ocorrem através da absorção de dois fótons (absorção de estado excitado) e, apresentam comportamentos semelhantes para excitações em 790 e 980nm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Yen, W. M.; em *Optical Spectroscopy of Glasses*; Zschokke, I., Ed.; D. Reidel Publishing Company; Dordrecht 1986; p. 23.
2. Poulain, M.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *184*, 103.
3. Seeber, W.; Downing, E. A.; Hesselink, C.; Fejer, M. M.; Ehrh, D.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *189*, 218.

4. Zou, X.; Izumitani, T.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1993**, *162*, 68.
5. Auzel, F. E.; *Proc. IEEE* **1973**, *61*, 758.
6. Veja, por exemplo, Shojiya, M.; Takahashi, M.; Kanno, R.; *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1874.
7. Wu, X.; Denis, J. P.; Özen, G.; Goldner, Ph.; Pellé, F.; *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 351.
8. Oomen, E. W. J. L.; Le Gall, P. M. T.; Dongen, A. M. A.; *J. Lumin.* **1990**, *46*, 353.
9. Inoue, S.; Nukui, A.; Soga, K.; Makishima, A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 2433.
10. Catunda, T.; Nunes, L. A. O.; Florez, A.; Messadded, Y.; Aegerter, M.; *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 6065.
11. Blixt, P.; Nilsson, J.; Jaskorzynka, B.; *IEEE Photonics Technol. Lett.* **1991**, *3*, 996.
12. Kimura, Y.; Nakasawa, M.; *Electron. Lett.* **1992**, *28*, 1420.
13. Arahira, S.; Watanabe, K.; Shinozaki, K.; Ogawa, Y.; *Opt. Lett.* **1992**, *17*, 1679.
14. Rosman, I. M.; em *Proc. Int. Conf. on Luminescence*; Williams, F., Ed.; Plenum Press; New York, 1973; p 324.
15. Reiche, R.; Nunes, L. A. O.; Carvalho, C. C.; Messaddeq, Y.; Aegerter, M. A.; *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 773.
16. Ribeiro, C. T. M.; Zanatta, A. R.; Nunes, L. A. O.; Messadded, Y.; Aegerter, M. A.; (não publicado).