

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Yb^{3+} NA LUMINESCÊNCIA DE CONVERSÃO ASCENDENTE DO Er^{3+} EM VIDROS DE $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Francisco Araújo Bomfim Júnior¹, Luciana Reyes Pires Kassab², José Roberto Martinelli³,
Niklaus Ursus Wétter⁴, Jonas Jakutis Neto¹

¹Graduado em MPCE pela FATEC-SP, Mestrando em Tecnologia Nuclear, IPEN-SP

²Profª. Dra. do Departamento de Ensino Geral e Laboratório de Vidros e Datações da FATEC-SP/CEETESP/UNESP

³Pesquisador do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, IPEN-SP

⁴Pesquisador do Centro de Lasers e Aplicações, IPEN-SP

fbomfim@ipen.br, kassablm@osite.com.br

Resumo

O efeito da concentração de Yb_2O_3 na conversão de ascendente de frequência (CAF) do Er^{3+} em vidros de $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (PGG) é apresentado neste trabalho. Amostras com 0,5 % em peso de Er_2O_3 e com diferentes concentrações de Yb_2O_3 (1,0 a 5,0 em % de peso) foram preparadas. As emissões nas regiões do verde (523 e 545 nm) e do vermelho (657 nm) foram observadas através da excitação com laser de diodo em 980 nm. A dependência da intensidade de emissão associada à conversão ascendente em função da potência de excitação foi estudada e os mecanismos de CAF são discutidos. A principal característica observada refere-se ao eficiente mecanismo de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} que afeta, sobretudo a emissão na região do vermelho em 670 nm.

1. Introdução

Materiais dopados com íons de terras-raras têm sido muito investigados para aplicações em fotônica. Vidros dopados com íons de érbio têm sido usados em diversas aplicações fotônicas, tais como lasers emitindo no espectro visível, baseados na emissão de CAF do érbio e de infravermelho para aplicações na terceira janela de telecomunicações [1], displays coloridos e sensores [2-5]. Entretanto, o bombeio eficiente desse sistema é limitado pela baixa seção de choque de absorção do Er^{3+} em 980 nm que pode ser aumentado com a codopagem com íons de Yb^{3+} [6-8]. Uma importante propriedade do íon Yb^{3+} é a superposição espectral de sua banda de emissão ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) com a banda de absorção do íon de Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), o que permite um eficiente mecanismo de transferência de energia entre os referidos íons [9,10].

Matrizes vítreas baseadas em óxidos de metais pesados são excelentes hospedeiros para os íons de terras-raras com aplicações em fotônica e optoeletrônica, devido à alta resistência mecânica, alta durabilidade química, estabilidade térmica, larga janela de transmissão (da região do visível ao infravermelho médio), alto índice de refração (~2), baixa energia de fônon (400 - 800 cm^{-1}) quando comparados com vidros

de silicato, borato e fosfato [11,12]. A última característica proporciona baixas taxas de decaimento não radiativo, fazendo com que os processos de CAF sejam facilmente observados. Normalmente para vidros com energia de fônon acima de 1000 cm^{-1} a luminescência de conversão ascendente não é observada.

A literatura já mostrou que o aumento da concentração de Yb^{3+} afeta consideravelmente a intensidade de emissão de CAF do vermelho em vários vidros [13,14], quando comparada com a intensidade de emissão de CAF do verde, devido à transferência de energia entre os íons de Yb^{3+} e Er^{3+} . Neste trabalho apresentaremos fenômeno similar para o vidro $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (PGG) e descreveremos a preparação do vidro PGG codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} . Os espectros de absorção e de emissão são apresentados e a dependência da intensidade da emissão de CAF em função da potência de excitação é mostrada. O mecanismo de transferência de energia responsável pelo aumento da emissão radiativa em 670 nm do Er^{3+} com a concentração do íon Yb^{3+} é discutido.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação dos vidros

A matriz PGG com composição 72.8 PbO -17.0 GeO_2 -10.2 Ga_2O_3 (em % de peso), codopada com 0,5% em peso de Er_2O_3 e x de Yb_2O_3 (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 em % de peso) foi preparada pelo método convencional de fusão e resfriamento. Os reagentes com alta pureza (99.999%) foram misturados em um cadinho de platina pura e fundidos a 1200 °C por 1h. Após a fusão dos reagentes o material foi vertido rapidamente em um molde de latão pré-aquecido, e tratado a 392 °C por 1h. Em seguida o vidro foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Depois do resfriamento, as amostras foram polidas para adquirirem qualidade óptica adequada para as medidas de absorção e de emissão.

2.2 Caracterização óptica

Os espectros de absorção óptica foram obtidos à temperatura ambiente no intervalo de 400-1700 nm com o equipamento Varian Spectrophotometer. Os espectros de CAF foram medidos com laser de diodo de 980 nm com potência média de 7 W, dispersado por um monocromador e coletado por uma fotomultiplicadora S-20. Todas as medidas de emissão foram feitas à temperatura ambiente.

3. Resultados e Discussões

O espectro de absorção óptica na região do visível e do infravermelho médio do vidro PGG codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} é mostrado na Figura 1. As bandas de absorção são atribuídas às transições 4f-4f do Er^{3+} do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado. Observamos sete picos relacionados às absorções do Er^{3+} em 490, 522, 545, 654, 800, 980 e 1532 nm, devido às transições $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ a partir do estado fundamental $^4I_{15/2}$. A intensa banda de absorção em torno de 980 nm é atribuída a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} sobreposta à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} . Observamos também um aumento da intensidade desta banda com o aumento da concentração de Yb_2O_3 .

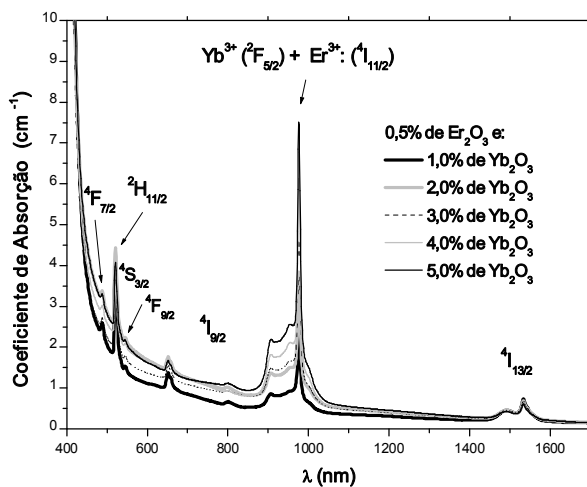


Figura 1- Espectro de absorção óptica do vidro PGG codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em temperatura ambiente.

A Figura 2 mostra o espectro de CAF do vidro PGG codopado com $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. As bandas de emissão centradas em 523, 545, 657 nm correspondem às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente. Podemos observar que o aumento da concentração de Yb_2O_3 causa um aumento da emissão de CAF do Er^{3+} . Para concentrações superiores a 4,0% de Yb_2O_3 a emissão vermelha supera a verde. Este fenômeno foi previamente reportado [14,15] para outras matrizes vítreas codopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} .

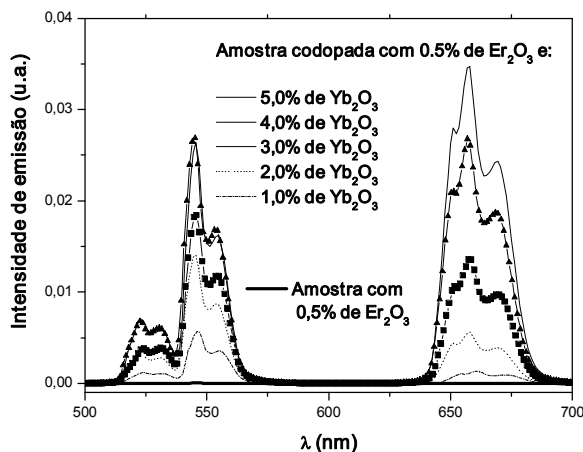


Figura 2 – Espectro de emissão de conversão ascendente do vidro PGG com diferentes concentrações de Yb_2O_3 excitado, em 980 nm.

A intensidade de luminescência de CAF é aumentada com a concentração do dopante Yb^{3+} que absorve de forma eficiente a radiação eletromagnética em 980 nm. A emissão mais afetada com o aumento da concentração de Yb_2O_3 é a vermelha, seguida da verde em 545 nm. Estes resultados demonstram o papel do Yb^{3+} no processo de transferência de energia e mostra também que a emissão vermelha é a mais favorecida pela presença do Yb^{3+} .

A razão entre as integrais das bandas de emissão nas regiões do vermelho (657 nm) e do verde (545 nm) mostra que o crescimento da primeira é mais acentuado com o aumento da concentração de Yb_2O_3 , como mostrado na Figura 3. O mesmo comportamento é observado para a razão entre as emissões no vermelho (657 nm) e do verde em 523 nm também mostradas na Figura 3.

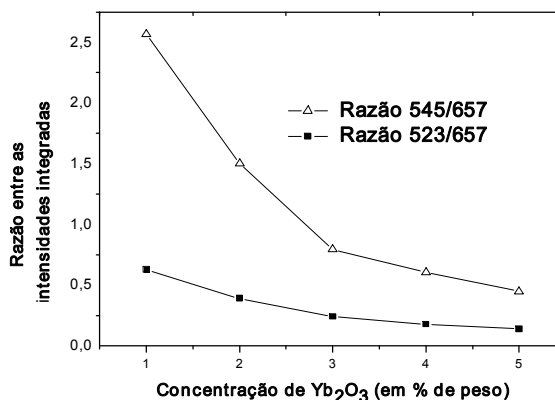


Figura 3 – Razão das intensidades integradas em função da concentração de Yb_2O_3 .

A intensidade de emissão de CAF (I_{CAF}) é proporcional à potência de excitação do infravermelho,

I_{IR} , ou seja $I_{CAF} \propto I_{IR}^n$, onde n representa o número de fótons absorvidos, e necessários para popularem os estados emissores [11,12]; n é determinado pelo coeficiente angular da reta do gráfico da intensidade de CAF em função da potência de bombeio.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os resultados das emissões em 545 nm e 657 nm em função da potência de bombeio, em escala logarítmica. Em todos os casos o coeficiente da reta está em torno de 2, indicando que dois fótons participam do processo de conversão ascendente.

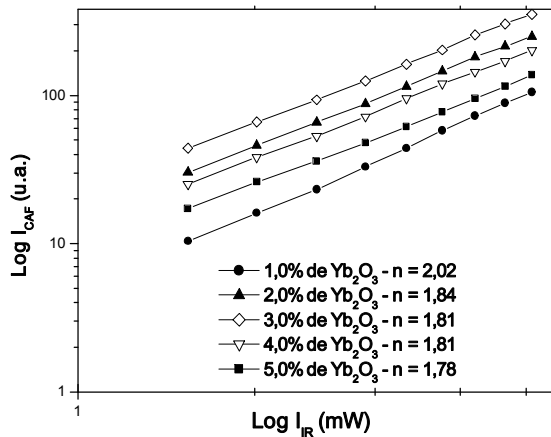


Figura 4 – Intensidade de emissão de CAF (em 545 nm) em função da potência de excitação para as diferentes concentrações de Yb_2O_3 .

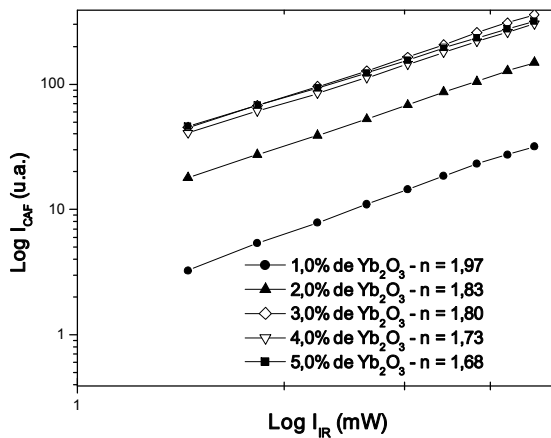


Figura 5 – Intensidade de emissão de CAF (em 657 nm) em função da potência de bombeio para as diferentes concentrações de Yb_2O_3 .

A Figura 6 apresenta o diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e Yb^{3+} . A conversão ascendente de frequência do Er^{3+} já foi reportada na literatura para outras matrizes [11,12]; em vidros codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} a população dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ se dá através de duas sucessivas transferências de energia dos íons Yb^{3+}

indicadas por (1) e (2) na Figura 6. Outro caminho possível para população eletrônica do nível $^4F_{9/2}$ é indicado por (3) na Figura 6 [13].

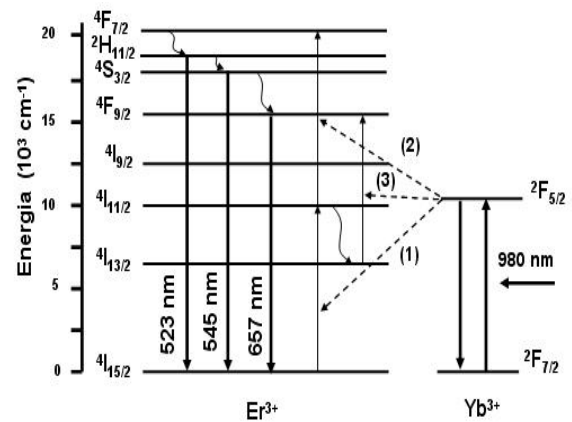


Figura 6 – Diagrama de energia dos íons Er^{3+}/Yb^{3+} e os mecanismos de CAF para vidros codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} . As linhas sólidas para cima e para baixo indicam o bombeio, as transições de conversão ascendente, e as transições radiativas, respectivamente. As linhas pontilhadas e onduladas estão relacionadas aos processos de transferência de energia e relaxação não radiativa, respectivamente.

Para as emissões na região do verde o Yb^{3+} é excitado do nível $^2F_{7/2}$ para o nível $^2F_{5/2}$ pelo bombeio em 980 nm, decai para o estado fundamental, e então transfere essa energia ao íon Er^{3+} que é levado do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado $^4I_{11/2}$, sendo em seguida promovido ao nível excitado $^4F_{7/2}$ (processo 1 e 2) [14]. Em seguida, ocorre decaimento não-radiativo para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ de onde ocorrem as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, responsáveis pelas emissões em 523 nm e em 545 nm, respectivamente. A emissão vermelha em 657 nm é resultado da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A população do nível $^4F_{9/2}$ se dá de duas formas. Uma delas a partir do nível $^4S_{3/2}$ por meio de uma relaxação não-radiativa para o nível $^4F_{9/2}$. Outra está relacionada com o nível $^4I_{13/2}$, que é populado por relaxação não-radiativa do estado excitado $^4I_{11/2}$. O íon Er^{3+} no nível $^4I_{13/2}$ pode ser excitado ao nível $^4F_{9/2}$ (processo 3) pela mesma transferência de energia do Yb^{3+} mencionada anteriormente.

A evidência experimental do aumento da emissão em 657 nm quando comparada com a emissão verde pode ser explicada pelo processo 3 mostrado na Figura 6. A quantidade de íons de Er^{3+} no nível $^4I_{11/2}$ que relaxa não-radiativamente para o nível inferior $^4I_{13/2}$ é muito maior do que os que são excitados para o nível $^4F_{7/2}$ (pelos processos 1 e 2). O longo tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ quando comparado com o tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ [7, 17-18] faz com que o processo 3 seja dominante favorecendo a emissão em 657 nm. Cabe acrescentar que o nível emissor da luz verde não pode ser populado pelo processo 3. Além disso, a energia de fônon também tem um papel importante e influencia a

intensidade de CAF; quanto maior for a energia de fônon em vidros codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} mais afetada será a emissão na região do vermelho.

4. Conclusões

O aumento da conversão ascendente do Er^{3+} em vidros PGG codopado com Er^{3+} e Yb^{3+} é reportado pela primeira vez. Com o aumento da concentração de íons de Yb^{3+} observa-se que a emissão em 657 nm é mais influenciada do que a emissão em 545 nm. Isto ocorre porque a probabilidade dos íons Er^{3+} relaxarem não-radiativamente do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível inferior $^4\text{I}_{13/2}$ é muito maior do que a probabilidade de ocorrer a conversão ascendente de frequência para o nível superior $^4\text{F}_{9/2}$ devido longo tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ comparado com o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{11/2}$. Assim a relaxação não-radiativa $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ocorre mais facilmente. Os estudos da dependência de conversão ascendente de frequência com a variação da potência de bombeio indicam que dois fótons participam dos mecanismos de conversão ascendente de frequência. Tais mecanismos são responsáveis pelas emissões em 545 nm e 657 nm. A principal característica do vidro PGG é a capacidade de aumentar a emissão em 657 nm comparada com a emissão em 545 nm, através do aumento da concentração de Yb^{3+} . Para concentrações de Yb_2O_3 superiores a 4,0% em peso, a emissão vermelha é dominante. Este efeito indica que estes vidros podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, tais como lasers baseados no processo de conversão ascendente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IPEN-SP, FAPESP, CNPq e a Rede Nanofoton do CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Dinand et. Al., IEEE Quantum Electronics, p. 1267-1276 (1994).
- [2] L. Kou et. al., Physics Letters, p. 3411-3413 (1998).
- [3] G.C. Righini et. al., Proc. SPIE 3280, 105-110 (1998).
- [4] J.A. Hutchinson et. al., Apply Physics. Letters, p. 1424-1426 (1992).
- [5] A.S. Oliveira et. al., J. Apply Physics, p. 604-606 (1998).
- [6] V.P. Gapontsev et. al., Optical and Laser Technologies, p. 189-196 (1982).
- [7] E. Cantelar et al, Journal of Luminescence, p. 525-531 (2003).
- [8] L.R.P. Kassab et. al., Journal of the Optical Society of America B, p. 1255-1259 (2005).
- [9] M. Jroud et. al., Materials. Science and Engineering C, p. 523-529 (2006).
- [10] J. Zhang et. al., Physics Letters. A, 409-414 (2005).
- [11] L.R.P. Kassab et. al., Optical. Communication. p. 356-361 (2007).
- [12] L. R. P. Kassab et. al., Journal of Non-Crystalline Solids, p. 3468-3475 (2005).
- [13] Z. Shang et. al., of Alloys and Compounds, a ser publicado (2007).
- [14] L. Feng et. al., Journal of Non-Crystalline Solids, p. 2090-2095 (2006).
- [15] H. T. Sun et. al., Solid State Communications. p. 449-453 (2005).
- [16] A.J. Barbosa et al., Journal of Non-Crystalline Solids, p. 3636-3641 (2006).
- [17] H. Yamauchi et. al., Optical Materials, p. 679-690 (2005).
- [18] V. Dierolf et. al., Apply Physics B, p. 767-775 (1999).