

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós Graduação em Física
Mestrado em Física

Rodrigo Ferreira Falci

**Caracterização óptica de vidros PZABP dopados com Yb^{3+}
e nanocristais de ZnTe**

Juiz de Fora - MG
Agosto 2013

Rodrigo Ferreira Falci

**Caracterização óptica de vidros PZABP dopados com Yb^{3+}
e nanocristais de ZnTe**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
programa de Pós-graduação em Física da
Universidade Federal de Juiz de Fora
como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria José Valenzuela Bell

Juiz de Fora - MG

Agosto 2013

Agradecimentos

Agradeço primeiramente e principalmente aos meus pais, Murilo e Maria Eugênia, por todo o seu esforço e dedicação, por todos os sacrifícios, e por todas as oportunidades que me proporcionaram durante toda minha vida.

À minha orientadora, professora Maria José Valenzuela Bell, pela oportunidade que me concedeu de trabalhar ao seu lado, pela paciência e pela orientação ao longo de praticamente toda a jornada acadêmica até aqui. A todos os professores dos quais tive o privilégio de aprender, especialmente à professora Maria Luiza Berdran, ao professor Bernhard Lesche, ao professor Jens Mund, ao professor Virgílio dos Anjos, ao professor Sidney Leonel e ao professor Fernando Sato.

Agradeço especialmente aos amigos que ajudaram, motivaram, e com os quais muito aprendi e me diverti: André Maldonado, Jackson Borges, Everton Paixão e Paulo Ferreira, sem os quais provavelmente não estaria aqui nessa condição hoje; e aos que não estiveram aqui, mas que sempre estiveram perto: Marcell Torres, Lucas Augusto, Yago Torres, Rafael Sperandio, Daniel Zinato, Guilherme Rothier e Anna Duzzi; à minha outra família: Álvaro Creston, Maria Claret, Martha Tuler, Helena Tuler e Otávio Nowicki.

Agradeço ao Alexandre Peixoto e ao Alexandre Pinheiro pela grande ajuda em todos trabalhos e por me ensinarem tanto no que diz respeito à física experimental. Ao pessoal do LEM: Alysson, Alisson, Elaine, Thiago, Leonarde e Geraldo.

Agradeço ao Prof. Dr. Noelio O. Dantas e ao grupo do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), por cederem as amostras analisadas neste trabalho.

Agradecimento em especial ao assistente de administração da pós-graduação Domingos Lopes.

Ofereço também minha gratidão à FAPEMIG, à CAPES, ao CNPq e ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade de cursar o Mestrado em Física e desenvolver o trabalho aqui apresentado. Agradeço por fim à banca avaliadora, pelo tempo desprendido, paciência e atenção.

Resumo

O objetivo deste trabalho é investigar as interações entre esses sistemas e seu possível potencial em aplicações tecnológicas. Os sistemas vítreos estudados são fosfatos dopados com íons de itérbio. As matrizes vítreas foram produzidas pelo Prof. Dr. Noélio O. Dantas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), localizado na Universidade Federal de Uberlândia. Foram produzidos dois conjuntos de amostras com a composição da matriz hospedeiras (matriz vítrea) de $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO + [xYb_2O_3](mol\%)$. Em um conjunto a dopagem de itérbio varia de 0% até 10% com acréscimo de 1% para cada amostra. No outro conjunto a dopagem de itérbio de 0% até 5% de itérbio com adição de 1% de Te. A mistura foi fundida a $1300^\circ C$ por 30 minutos e então resfriadas até $350^\circ C$. Dois grupos de nanocristais foram obtidos no processo de difusão dos íons de Zn^{2+} e Te^{2-} durante o resfriamento. A caracterização dos dois conjuntos foi feita utilizando-se as técnicas de luminescência, absorção óptica e luminescência resolvida no tempo com foco na transição em 980 nm do itérbio. Nas análises de dados foi utilizada a Teoria de Fuchtbauer-Ladenburg para encontrar a taxa de transição radiativa, necessária a fim de se obter a eficiência quântica da transição. Os resultados obtidos mostram a transferência de energia entre os nanocristais de ZnTe e os íons de itérbio, tendo um aumento significativo (da ordem de 500%) na intensidade de luminescência deste.

Abstract

The main objective of this work is to investigate the interactions between those systems and their potential to technological applications. The glassy hosts studied here were produced by Prof. Noélio O. Dantas in the National Laboratory of New Insulating Materials and Semiconductors (Laboratório Nacional de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) (LNMIS), at Universidade Federal de Uberlândia. Two sets of samples were made with the glass nominal composition of $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO + [xYb_2]_3(mol\%)$. In one set, the ytterbium doping varies from 0% to 10% adding 1% to each sample. The other set the ytterbium doping varies from 0% to 5% in addition to 1% Te. The powders were first mixed and then fused at $1300^\circ C$ for 30 min and finally cooled to $350^\circ C$. Two groups of different average sizes of ZnTe NCs were obtained during the cooling of the melt from $1300^\circ C$ to $350^\circ C$ through the process of diffusion of ions of Zn^{2+} and Te^{2-} . The spectroscopic evaluation of both sets were made using the photoluminescence, time solved photoluminescence and absorption techniques focusing in the $980nm$ ytterbium transition. Theory of Fuchtbauer-Ladenburg were applied for the data analysis in order to evaluate the transition radiative rate and quantum efficiency. The collected data show energy transfer between the Yb ions and the ZnTe nanocrystals, achieving a 500% enhancement of the luminescence intensity.

Sumário

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
1 Terras - Raras	1
1.1 Introdução	1
1.1.1 Resumo histórico	2
1.1.2 Propriedades gerais	3
1.2 Itérbio	6
2 Nanocristais de Semicondutor	9
2.1 Aspectos Gerais	9
3 Considerações Teóricas	13
3.1 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo	13
3.1.1 Interação com o Campo Elétrico	16
3.2 Coeficientes A e B de Einstein	18
3.3 Teoria de McCumber	24
3.4 Fórmula de Futchbauer-Ladenburg	30
3.5 Processos não radiativos	33
3.5.1 Transição multifônon	33
3.5.2 Transferência de energia	35
4 Procedimentos Experimentais	37
4.1 Vidros	37
4.2 Medidas de Luminescência	45

4.3	Luminescência resolvida no tempo (PLRT)	47
4.4	Laser de semiconductor	48
4.5	Monocromador	50
4.6	Detector	53
4.7	Amplificador de Sinais	54
4.8	Medidas de Absorção	56
5	Resultados	58
5.1	Absorção	58
5.1.1	$PZABP + xYb$	58
5.1.2	$PZABP + xYb + 1Te$	62
5.2	Luminescência	67
5.2.1	$PZABP + xYb$	67
5.2.2	$PZABP + xYb + 1Te$	68
5.2.3	Luminescência com excitação em 532 nm	69
5.3	Tempo de vida	71
5.4	Eficiência Quântica	78
6	Conclusão	81
6.1	Absorção	81
6.2	Luminescência, Tempos de vida e Eficiência Quântica	81
	Referências Bibliográficas	83

Lista de Figuras

1.1	Comportamento do raio atômico com o crescimento do número atômico.	4
1.2	Distribuição radial das funções 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p do Ce.	5
1.3	Diagrama de níveis para os lantanídeos trivalentes.	6
1.4	Diagrama de níveis para o Yb^{3+}	7
1.5	Reabsorção do fóton emitido pelo íon de Yb^{3+} pelo íon de Er^{3+}	8
2.1	Dependência do <i>bandgap</i> do PbS em função do tamanho. A linha tracejada representa o resultado baseado na aproximação de massa efetiva, as cruces são resultados do cálculo <i>tight-binding</i> , a linha sólida é resultado da aproximação hiperbólica de bandas e os quadrados são os dados experimentais [1].	10
2.2	Dependência da energia de <i>exciton</i> do CdS em função do tamanho. A linha tracejada representa o resultado baseado na aproximação de massa efetiva e a linha sólida é resultado da aproximação hiperbólica de bandas [1].	11
2.3	Densidade de estados em uma banda de um semiconductor em função da dimensão [2].	11
2.4	Variação da eficiência da luminescência em função do tamanho das nanocristais [3].	12
3.1	Esquema da absorção, emissão estimulada e decaimento espontâneo. (a) $W_{12} \propto B_{12}\rho_\nu(\nu)$. (b) $W_{21} \propto B_{21}\rho_\nu(\nu)$. (c) não radiativa W_{nr} . (d) radiativa A_{21}	20
3.2	Representação das transições ópticas entre as duas aberturas de níveis. (a) $\sigma_{21} = \sigma_{12}(\nu)e^{(E-h\nu/k_B T)}$; (b) $\sigma_{ij}(\nu) = \sigma_{ji}(\nu)$ (c) $\Delta E_{2j} = \Delta E_{1i} + E_{ij} - E_0$	25

3.3	Transição do nível de maior energia 2, para o de menor energia 1 por multifônon.	34
3.4	Transferência de energia entre íons.	35
3.5	Transferência de energia entre Yb^{3+} e Er^{3+}	36
4.1	Representação bidimensional da estrutura molecular (a) de um sólido cristalino (b) de um sólido amorfo.	38
4.2	Diagrama $V \times T$ para vidro partindo da fase líquida.	39
4.3	Localização espacial dos dopantes no vidro.	40
4.4	Coefficiente de absorção \times Comprimento de onda. A linha pontilhada mostra o coeficiente de absorção dos íons para meios vítreos e a linha contínua para meios cristalinos [4].	41
4.5	Espectro de absorção de outros tipos de sistemas vítreos encontrados na literatura [5, 6].	42
4.6	Coefficiente de absorção da matriz vítrea PZABP.	43
4.7	Conjunto de amostras PZABP + xYb^{3+}	44
4.8	Conjunto de amostras PZABP + xYb^{3+} + 1 ZnTe.	44
4.9	Esquema da montagem para medidas de luminescência.	46
4.10	Esquema da montagem para medidas de luminescência resolvida no tempo.	47
4.11	Diagrama de banda de uma junção p-n. BC e BV são as bandas de condução e banda de valência respectivamente. Nesse diagrama E_g é a energia do gap e E_f é a energia de Fermi.	48
4.12	Diagrama de banda da junção p-n sob uma polarização direta. Nessa figura E_{fn} e E_{fp} são energias de Fermi da região tipo-n e tipo-p, respectivamente.	49
4.13	Laser de semicondutor sob polarização direta.	49
4.14	Monocromador DK480 com seu controle externo e o cd de instalação do programa.	51
4.15	Desenho esquemático do monocromador.	52
4.16	Junção p-n polarizada reversamente. Os portadores (bola preta representando elétron e bola branca representando buraco) então deslizam para a parte com energia menor, aumentando a corrente de difusão.	53
4.17	Resposta espectral do detector IGA – 030 – H.	54

4.18	Sinais não síncronos com a referência, como é o caso do ruído, não contribuem em nada na média do sinal de saída.	55
4.19	Amplificador <i>Lock-in</i> SR530, <i>Stanford Research Systems</i>	55
4.20	Espectrofotômetro <i>UV – Vis</i> Shimadzu.	56
4.21	Espectrofotômetro MPA <i>FT – NIR</i> Bruker.	57
4.22	Desenho com o interior de um espectrofotômetro.	57
5.1	Espectro de absorção $PZABP + xYb$	59
5.2	Coefficiente de absorção das amostras $PZABP + xYb$ na região do UV-VIS.	60
5.3	Coefficiente de absorção integrado na região de 850 a 1200 nm do conjunto $PZABP + xYb$	61
5.4	Espectro de absorção $PZABP + xYb + 1Te$	63
5.5	Espectro de absorção $PZABP + xYb + 1Te$	64
5.6	Coefficiente de absorção integrado do Yb^{3+} , na faixa de 850 a 1200 nm, do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$	65
5.7	Imagens de AFM dos NCs crescidos nas matrizes $PZABP$	66
5.8	Espectro de emissão para as amostras do conjunto $PZABP + xYb$, com bombeio em 808 nm.	67
5.9	Espectro de emissão para as amostras do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$, com bombeio em 808 nm.	69
5.10	Espectro de emissão para as amostras do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$ comparado com $PZABP + xYb$, com bombeio em 532 nm.	70
5.11	Decaimento e ajuste para a amostra $PZABP + 5Yb + 1Te$	72
5.12	Tempo de vida para as amostras do conjunto $PZABP + xYb$ e a variação das distâncias interiônicas.	75
5.13	Tempo de vida para as amostras do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$ e a variação das distâncias interiônicas.	76
5.14	Espectro da transformada de Fourier no infravermelho para os vidros $PZABP$	77
5.15	Tempo de vida comparando a amostras do conjunto $PZABP + xYb$ com o conjunto $PZABP + xYb + 1Te$	78

Lista de Tabelas

1.1	Lasers mais comuns baseados nas emissões dos Terras-raras [7].	2
1.2	Íons TRs usados como amplificadores de sinais em fibras ópticas [7].	2
1.3	Configurações eletrônicas e raios atômicos dos TR.	3
4.1	Configuração utilizada para cada medida.	46
4.2	Emissão de alguns semicondutores utilizados em <i>lasers</i>	50
4.3	Resolução máxima para G1, G2 e G3.	53
4.4	Propriedades gerais do detector.	54
5.1	Espessura das amostras e coeficiente de absorção integrado.	62
5.2	Espessura das amostras e coeficiente de absorção integrado.	65
5.3	Densidade de íons por amostra.	73
5.4	Tempos de vida calculados.	74
5.5	Eficiências quânticas.	79

Capítulo 1

Terras - Raras

1.1 Introdução

O Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), vem nesses últimos anos buscando materiais com potencial para emissão laser. A busca por esse tipo de material é através de experimentações, no que diz respeito a novos/diferentes materiais e análise das propriedades de cada material. Para isso usamos matrizes vítreas que podem ser produzidas em grandes quantidades e em várias composições diferentes, dependendo da aplicação necessária, com boa qualidade óptica. Os elementos terras-raras, por sua vez, tem características interessantes nas camadas em que ocorrem as transições ópticas, elas são blindadas do meio externo, não mudando assim, seu espectro de absorção e emissão. Um amplo leque de elementos com emissões do IR ao UV, seu uso como emissores de radiação eletromagnética e detectores de luz é de suma importância. Nos últimos anos, foi feito um grande avanço na aplicabilidade de quantum dots (estruturas cristalinas com tamanho da ordem de nanômetros) em fotônica. Com estruturas baseadas em fios quânticos e pontos quânticos, eles podem aumentar a eficiência em dispositivos fotônicos. Ao se investigar as propriedades desses 3 sistemas juntos, pelas características interessantes inerentes a cada um, podemos chegar a um ou vários resultados que nos apontam positivamente para os objetivos visados pelo LEM. Nesta seção apresentaremos as propriedades gerais dos terras-raras (TR) e comentaremos a importância de se estudá-los. Daremos ênfase ao dopante utilizado nas matrizes vítreas, ou seja, o Itérbio.

1.1.1 Resumo histórico

J. Gadolin, em 1794, descobriu uma mistura de TR perto da cidade Ytterby na Suécia, mas somente em 1878 que Marignanac conseguiu separar Itérbio (Yb) dessa mistura. E por uma reação nuclear o Promécio (Pm), em 1974 conseguiu ser separado. Mais de 100 anos separam a descoberta de todos os TR. Na parte final do século 1900, cientistas focaram-se na aplicação destes elementos. Desde lâmpadas fluorescentes, *lasers* de estado-sólido até amplificadores ópticos em fibras ópticas, os elementos TR são usados para ativar materiais fotônicos e luminescentes. A tabela abaixo 1.1 mostra os íons TR mais comumente usados para emissão *laser*, o meio de ganho mais comuns e os principais comprimentos de onda da emissão.

Tabela 1.1: Lasers mais comuns baseados nas emissões dos Terras-raras [7].

Íon	Meio hospedeiro	Emissão mais importante (μm)
Neodímio Nd^{3+}	<i>YAG</i> , <i>YVO₄</i> , <i>YLF</i> , Sílica	1,03 – 1,1; 0,9 – 0,95; 1,32 – 1,35
Itérbio Yb^{3+}	<i>YAG</i> , Sílica	1,0 – 1,1
Érbio Er^{3+}	<i>YAG</i> , Sílica	1,5 – 1,6; 2,7; 0,55
Túlio Tm^{3+}	<i>YAG</i> , Sílica, Vidros Fluoretos	1,7 – 2,1; 1,45 – 1,53; 0,48; 0,8
Hôlmio Ho^{3+}	<i>YAG</i> , <i>YLF</i> , Sílica	2,1; 2,8 – 2,9
Praseodímio Pr^{3+}	Sílica, Vidros Fluoretos	1,3, 0,635; 0,6; 0,52; 0,49
Cério Ce^{3+}	<i>YLF</i> , <i>LiCAF</i> , <i>LiLuF</i> , <i>LiSAF</i>	0,28 – 0,33

Como dito acima, os TRs são usados como amplificadores de sinais em fibras ópticas a tabela 1.2 mostra os TRs mais usados nesse tipo de meio e o material vítreo mais comum de cada fibra respectivo ao íon TR usado.

Tabela 1.2: Íons TRs usados como amplificadores de sinais em fibras ópticas [7].

Íon	Meio hospedeiro (Vidro)	Emissão mais importante (μm)
Neodímio Nd^{3+}	Silicatos, fosfatos	1,03 – 1,1; 0,9 – 0,95; 1,32 – 1,35
Itérbio Yb^{3+}	Silicatos	1,0 – 1,1
Érbio Er^{3+}	Silicatos e fosfatos, fluoretos	1,5 – 1,6; 2,7; 0,55
Túlio Tm^{3+}	Silicatos e germanatos e fluoretos	1,7 – 2,1; 1,45 – 1,53; 0,48; 0,8
Hôlmio Ho^{3+}	Silicatos, fluorozirconato	2,1; 2,8 – 2,9
Praseodímio Pr^{3+}	Silicatos e fluoretos, fluorozirconato	1,3, 0,635; 0,6; 0,52; 0,49

1.1.2 Propriedades gerais

Incluindo o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) somado com os lantanídeos, os quais seus números atômicos vão de 57 a 71, um total de 17 elementos são chamados de TR. Os terras-raras são caracterizados pelo preenchimento progressivo das camadas 4f das suas configurações eletrônicas, ou seja, $[Xe]4f^n6s^2$ e $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$ onde n vai de 1 a 14. Mostrado na tabela 1.3.

Tabela 1.3: Configurações eletrônicas e raios atômicos dos TR.

Z	Elemento	Configuração eletrônica (íons 3+)	Raio atômico (pm)
57	La	$[Xe]4f^0$	182,91
58	Ce	$[Xe]4f^1$	182,47
59	Pr	$[Xe]4f^2$	182,80
60	Nd	$[Xe]4f^3$	182,14
61	Pm	$[Xe]4f^4$	181,0
62	Sm	$[Xe]4f^5$	180,41
63	Eu	$[Xe]4f^6$	204,20
64	Gd	$[Xe]4f^7$	180,13
65	Tb	$[Xe]4f^8$	178,33
66	Dy	$[Xe]4f^9$	177,40
67	Ho	$[Xe]4f^{10}$	176,61
68	Er	$[Xe]4f^{11}$	175,66
69	Tm	$[Xe]4f^{12}$	174,62
70	Yb	$[Xe]4f^{13}$	193,92
71	Lu	$[Xe]4f^{14}$	173,49
21	Sc	[Ar]	164,06
39	Y	[Kr]	180,12

Uma importante propriedade dos TR é a contração lantanídica, vista na tabela 1.3. Quando percorremos a tabela periódica aumentando o número atômico dos lantanídeos, ocorre uma diminuição do raio atômico médio, essa diminuição é mais acentuada do que o esperado. Basta olharmos para o próximo elemento, Háfnio (Hf) com $Z = 72$, que não é um lantanídeo, e vemos que o seu raio atômico é de 159 pm. Isso ocorre devido à uma blindagem fraca das camadas 5s5d, mostrada na figura 1.1.

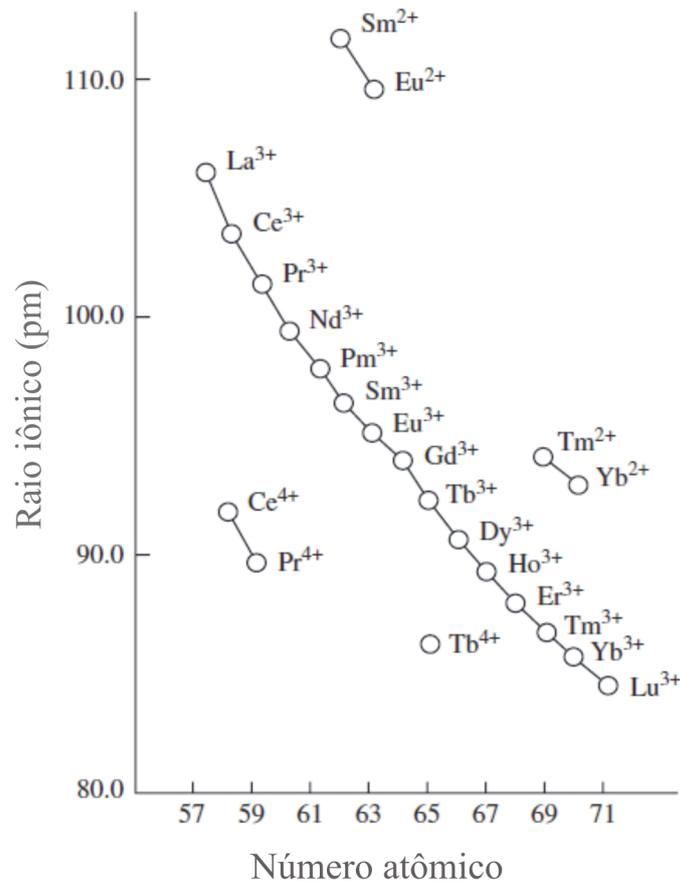


Figura 1.1: Comportamento do raio atômico com o crescimento do número atômico.

Com a blindagem fraca, a camada 4f, responsável pelas propriedades ópticas dos TR, fica protegida da interação com o meio. Essa propriedade é vastamente explorada, pois assim podemos inserir os íons em uma diversidade grande de matrizes sem interferência significativa em suas propriedades ópticas. As vantagens desse fato são inúmeras, por exemplo, se precisarmos de um detector de luz que tenha que se situar em um meio ácido, basta colocarmos o íon TR em uma matriz que suporta o tal meio, ou se o meio estiver em temperaturas altas, basta criarmos uma matriz resistente a altas temperaturas. A contração lantanídica é mostrada em mais detalhes na figura 1.2 onde temos a distribuição radial das funções eletrônicas do Ce.

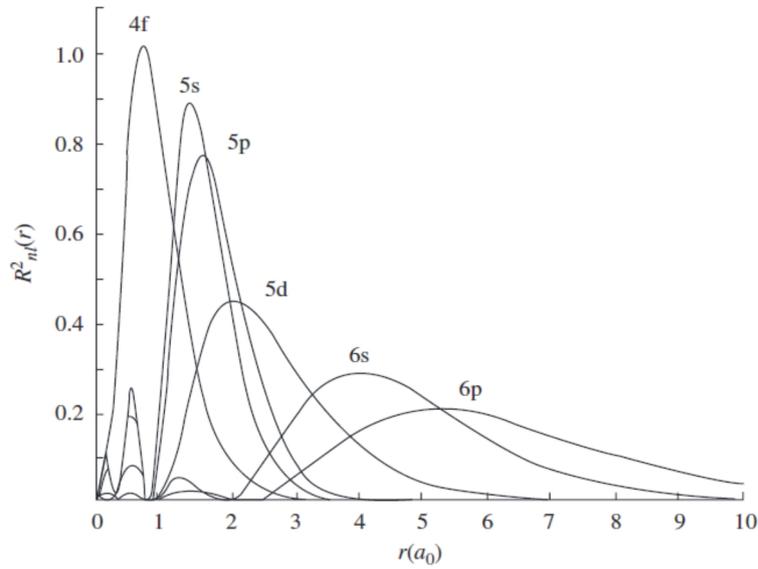


Figura 1.2: Distribuição radial das funções 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p do Ce.

Como já falado anteriormente, a aplicação dos TRs é imensa. Os amplificadores dopados com Er^{3+} utilizado nas fibras ópticas são de longe os amplificadores mais utilizados em comunicações a longa distância (com fibra óptica). Sua emissão em $1,5\mu m$ é a região em que as fibras ópticas tem que seu mínimo de perda. Os *lasers* usando Nd^{3+} como íons de luminescentes são largamente usados como amplificadores de sinais nas fibras ópticas, *lasers* de alta potência e *lasers* pulsados.

Uma outra motivação para se estudar esses elementos se deve ao fato da emissão dos TR abranger desde o infravermelho até o ultravioleta e como dito anteriormente a maioria das aplicações envolvem as transições entre estados na configuração $4f^n$ dos íons trivalentes. Isto aumenta mais ainda sua aplicabilidade na áreas ópticas. A figura 1.3 mostra o diagrama de níveis dos lantanídeos.

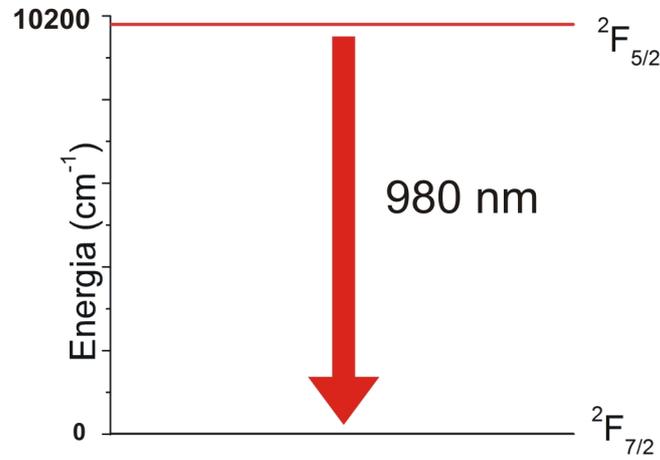


Figura 1.4: Diagrama de níveis para o Yb^{3+} .

A seção de choque do itérbio é a maior entre os TRs, ou seja, sua probabilidade de absorver um fóton é maior se comparada com outros íons TR. Essa propriedade é largamente utilizada, fazendo o itérbio ser aplicado geralmente como sensibilizador de outros TRs. A função de um sensibilizador em um sistema óptico é aumentar a eficiência com que a energia dada seja transformada em radiação. Com a codopagem, no caso, sendo feita pelo itérbio, aumenta-se a área efetiva de absorção de fótons. Trabalhos encontrados na literatura mostram que a eficiência das emissões de *lasers* baseados em vidros fluoretos dopados com Pr^{3+} é aumentada quando co-dopada com itérbio [8]. A emissão do íon Er^{3+} em fibras ópticas e em lasers de diodo no infravermelho usando como codopante o Yb^{3+} [9, 10, 11, 5]. A seção de choque grande do itérbio aumenta a intensidade da emissão dessas transições (do Er^{3+} ou do Pr^{3+}) pois ele tem uma probabilidade maior de absorver a luz incidente e emitir fótons na faixa do 980 nm. Devido às reabsorções dentro da amostra, os íons de érbio e praseodímio absorvem tanto a luz de excitação quanto a luz emitida pelo itérbio. Um esquema de como a transferência de energia radiativa nesses sistemas ocorrem é mostrado na figura 1.5.

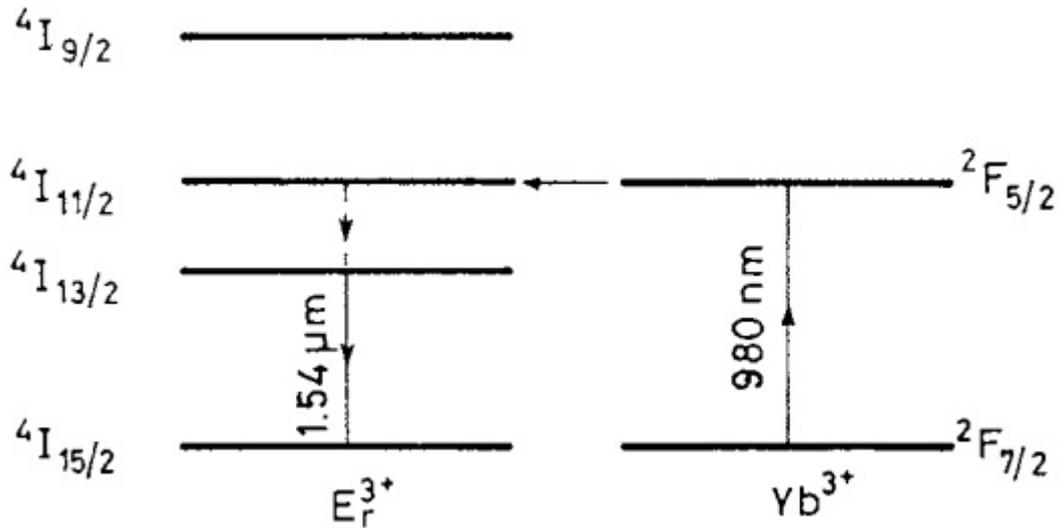


Figura 1.5: Reabsorção do fóton emitido pelo íon de Yb^{3+} pelo íon de Er^{3+} .

Como a emissão do itérbio só envolve transição entre dois níveis $2F_{5/2}$ e $2F_{7/2}$, ela minimiza problemas não desejados como transições não radiativas entre os níveis, que surgem com frequência em sistemas com transições mais complexas. Uma característica muito estudada no itérbio é o efeito cooperativo. Esse efeito é um processo no qual dois íons interagentes, que estão no estado excitado, decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um único fóton com o dobro da energia da transição de um único íon [12].

Capítulo 2

Nanocristais de Semicondutor

O objeto de estudo deste trabalho é o sistema vítreo dopado com íons de itérbio e nanocristais de semicondutor (NC), o nosso objetivo é estudar as interações entre os íons TR e os NCs. Aqui serão apresentadas propriedades gerais dos nanocristais e a motivação por trás deste estudo.

2.1 Aspectos Gerais

Pelas excelentes propriedades ópticas dos TR é de grande interesse buscar formas para se intensificar essas mesmas propriedades, uma das primeiras tentativas para um aumento da luminescência com nanopartículas, nesse caso, metálicas foi feita por Malta et al. [13] em 1985, onde um aumento significativo da luminescência foi visto em vidros borossilicatos dopados com Eu^{3+} e nanopartículas de prata.

A busca por um material onde se tenha uma transferência mais efetiva de energia levou ao estudo de uma co-dopagem desses sistemas com nanocristais de semicondutor (Si, ZnS, CdS, CdSe, ZnTe, etc.). Esses nanocristais são pontos quânticos (QD) que tem níveis de energia bem definidos e uma dependência energética grande com o seu tamanho [1] como visto nas figuras 2.1 e 2.2. O CdS pode ter uma variação no seu *bandgap* de 4,5 até 2,5eV somente modificando o tamanho dos QD's.

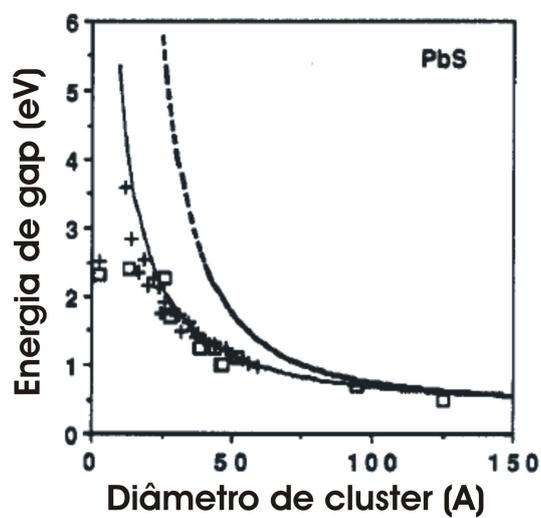


Figura 2.1: Dependência do *bandgap* do PbS em função do tamanho. A linha tracejada representa o resultado baseado na aproximação de massa efetiva, as cruzeiros são resultados do cálculo *tight-binding*, a linha sólida é resultado da aproximação hiperbólica de bandas e os quadrados são os dados experimentais [1].

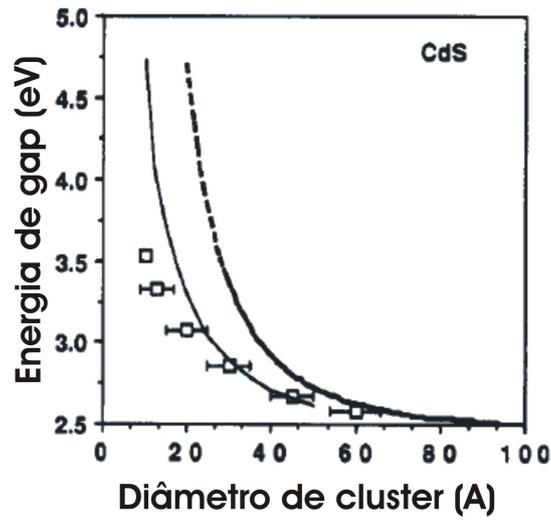


Figura 2.2: Dependência da energia de *exciton* do CdS em função do tamanho. A linha tracejada representa o resultado baseado na aproximação de massa efetiva e a linha sólida é resultado da aproximação hiperbólica de bandas [1].

A figura 2.3 mostra uma ilustração esquemática de como é a densidade de estados do semicondutor em função da sua dimensão.

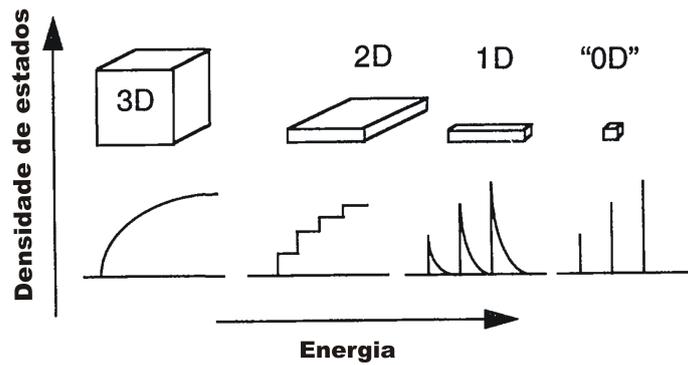


Figura 2.3: Densidade de estados em uma banda de um semicondutor em função da dimensão [2].

A seção de choque de absorção dos nanocristais são maiores do que a dos

TR, da ordem de $\sim 10^4$ [2], o que aumenta a área de absorção da luz incidente e o aproveitamento dessa energia radiativa extra fica dependendo do quão bom é a transferência de energia entre os QD e os íons TR em questão.

A primeira observação do aumento da eficiência quântica de luminescência por transferência de energia entre íons e os nanocristais semicondutores foi feita em 1994 por Bhargava e Gallagher [14], nesse artigo vê-se um aumento na luminescência de Mn^{2+} devido aos nanocristais de ZnS, a figura abaixo mostra como a eficiência, nesse caso, é dependente do tamanho dos QD's.

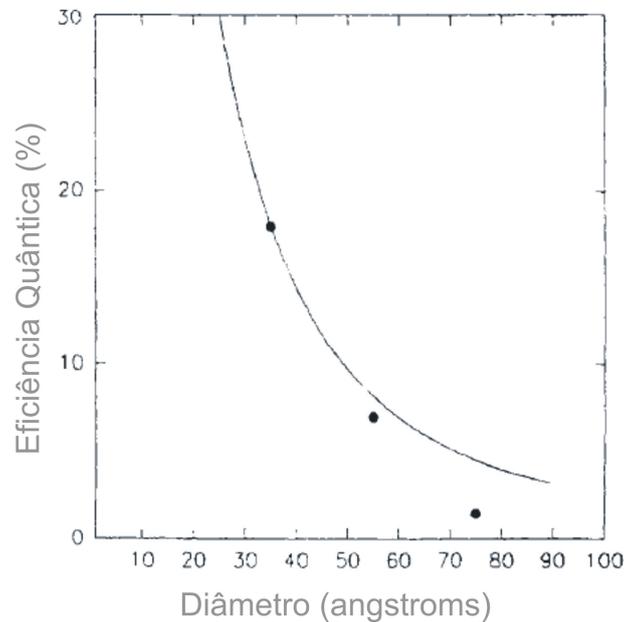


Figura 2.4: Variação da eficiência da luminescência em função do tamanho das nanocristais [3].

A transferência de energia entre os QD's e os íons TR são feitas de forma não radiativa e veremos com mais detalhes esses tipos de processos no próximo capítulo.

Depois de Bhargava vários outros autores [15, 16, 17] mostram aumento na eficiência de luminescência com as nanocristais semicondutores. He Hu e Weihua Zhang [3] fazem um *review* teórico e bem informativo das propriedades desses materiais. É uma leitura interessante para se informar sobre o assunto.

Capítulo 3

Considerações Teóricas

Neste capítulo vamos desenvolver as teorias envolvidas para entender os fenômenos físicos envolvidos na parte experimental. Primeiramente vamos estudar a Teoria de Perturbação Dependente do Tempo que nos permite entender como ocorrem as interações entre campos eletromagnéticos e sistemas atômicos. Em seguida veremos o tratamento feito por Einstein para a emissão espontânea e estimulada, os coeficientes A e B de Einsteins, posteriormente generalizadas para níveis degenerados por McCumber. A generalização de McCumber nos permite estudar sistemas com níveis degenerados, ou seja, larga banda de energia, como é o caso do Itérbio. Ao final do capítulo mostraremos quais as possíveis formas de trocas de energia entre os nanocristais e os íons de itérbio, ou seja, transições não radiativas.

3.1 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Como este trabalho é dedicado à interação de radiação eletromagnética com sistemas atômicos, vamos agora desenvolver a Teoria de Perturbação Dependente do Tempo e sua aplicação mais importante: emissão e absorção de radiação por um átomo.

A Hamiltoniana de um sistema quântico isolado, pode ser escrita como

$$H(\vec{r}, t) = H'(\vec{r}) + U(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

tal que $H'(\vec{r})$ é a Hamiltoniana do sistema na falta de perturbação e $U(\vec{r}, t)$ é a Hamiltoniana que descreve a perturbação.

Como o sistema é dependente do tempo, sua evolução temporal é descrita pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

Inicialmente vamos resolver a equação de Schrödinger para o sistema não perturbado ($H'(\vec{r})$), usando a técnica de separação de variáveis. Com isso, a solução é na forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\varphi(t) \quad (3.3)$$

Substituindo a equação 3.3 na equação 3.2, chegamos nos seguintes resultados

$$H'(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}) \quad (3.4)$$

e

$$\varphi(t) = c_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.5)$$

onde c_n é uma constante de integração.

Voltando com esses resultados para 3.3, chegamos à solução da equação de Schrödinger do sistema não perturbado

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.6)$$

A solução geral, sem perturbação, é a superposição de todos autoestados¹ $\Psi_n(\vec{r}, t)$, ou seja

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.7)$$

Agora, com a perturbação dependente do tempo, $U(\vec{r}, t)$, presente, os coeficientes c_n da solução 3.7 são dependentes do tempo e a função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ é escrita como

¹Sendo que os estados ψ_n formam um conjunto completo.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.8)$$

A probabilidade do sistema ser encontrado em um estado $\Psi_a(\vec{r}, t)$ é dado por $|c_a(t)|^2$. Com a condição de normalização sendo

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \sum_n |c_n(t)|^2 = 1 \quad (3.9)$$

O próximo passo é determinar os coeficientes $c_n(t)$ como funções temporais. Para isso basta substituímos a equação 3.8 na equação de Schrödinger dependente do tempo e em seguida multiplicá-la por $\int \psi_b^*(\vec{r}) d\vec{r}$, obtemos

$$i\hbar \left(\frac{dc_b(t)}{dt} \right) = \sum_n c_n(t) e^{-i(E_n - E_b)t/\hbar} \int \psi_b^*(\vec{r}) U(\vec{r}, t) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.10)$$

tal que utilizamos a relação de ortogonalidade das funções de onda. Escrevendo a equação 3.10 de uma forma mais compacta

$$i\hbar \left(\frac{dc_b(t)}{dt} \right) = \sum_n c_n(t) U_{bn}(t) e^{i\omega_{bn}t} \quad (3.11)$$

para essa forma utilizamos

$$U_{bn}(t) = \int \psi_b^*(\vec{r}) U(\vec{r}, t) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.12)$$

$$\omega_{bn} = \frac{E_b - E_n}{\hbar}$$

Vamos supor que existam somente dois estados do sistema $\Psi_a(\vec{r}, t)$ e $\Psi_b(\vec{r}, t)$ cada um com energia E_a e E_b . Com isso, o sistema de equações diferenciais 3.10, resolvidos para $c_a(t)$ e $c_b(t)$ ficam

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\frac{dc_a(t)}{dt} \right) &= c_b(t) U_{ab}(t) e^{i\omega_{ab}t} + c_a(t) U_{aa}(t) \\ i\hbar \left(\frac{dc_b(t)}{dt} \right) &= c_b(t) U_{bb}(t) + c_a(t) U_{ba}(t) e^{-i\omega_{ab}t} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Até agora tudo esteve exato, não fizemos nenhuma suposição sobre o tamanho da perturbação. Mas se $U(\vec{r}, t)$ for pequeno, podemos resolver as equações 3.14. Assumindo que em $t = 0$ o sistema estava no estado $\Psi_a(\vec{r}, t = 0)$, isto é

$$\begin{aligned} c_a(t = 0) &= 1 \\ c_b(t = 0) &= 0 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Resolvendo as equações diferenciais com as condições iniciais acima obtemos

$$\begin{aligned} c_a(t) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int U_{aa}(t) dt \\ c_b(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int U_{ba}(t) e^{-i\omega_{ab}t} dt \end{aligned} \tag{3.15}$$

Se a Hamiltoniana de perturbação for conhecida, essas equações podem ser resolvidas. Faremos isso na próxima seção onde utilizaremos a perturbação para o caso do campo elétrico oscilante interagindo com um átomo.

3.1.1 Interação com o Campo Elétrico

Uma onda eletromagnética (radiação eletromagnética) consiste de campos elétricos e magnéticos transversais oscilantes e mutuamente perpendiculares. Um átomo, na presença desse tipo de radiação, responde principalmente ao campo elétrico².

Considerando um sistema quântico isolado interagindo com um campo elétrico oscilante $\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \vec{\hat{r}} \sin(\omega t)$. A Hamiltoniana da perturbação $U(\vec{r}, t)$ é

$$U(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{\mu}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \sin(\omega t) \cdot \vec{\mu}(\vec{r}) \tag{3.16}$$

tal que $\vec{\mu}(\vec{r})$ é o dipolo elétrico do átomo. Separando a parte temporal da espacial através de

$$U_0(\vec{r}) = \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}(\vec{r})$$

²A razão entre a interação elétrica e magnética é a da ordem $\approx 10^5$.

podemos escrever os elementos da matriz como

$$U_{bn}(t) = U_{bn}^0 \sin(\omega t) \quad (3.17)$$

O coeficiente $c_b(t)$ fica escrito na forma

$$c_b(t) = \frac{U_{bn}^0}{i\hbar} \int \sin(\omega t) e^{-i\omega_{ab}t} dt \quad (3.18)$$

Colocando o seno em sua forma exponencial e calculando a integral de 0 a t , o coeficiente $c_b(t)$ se escreve

$$c_b(t) = -\frac{U_{bn}^0}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega-\omega_{ab})t} - 1}{\omega - \omega_{ab}} + \frac{e^{-i(\omega+\omega_{ab})t} - 1}{\omega + \omega_{ab}} \right) \quad (3.19)$$

O segundo termo da equação 3.19 é desprezado, pois o denominador fica muito maior que o numerador, anulando-o³. Como a equação 3.19 é simétrica em ω_{ab} , vamos fazer cálculos para emissão estimulada onde $\omega = \omega_{ab}$ mais uma pequena incompatibilidade na frequência $\Delta\omega$. Então a probabilidade de se encontrar o átomo no estado b em um instante t é

$$|c_b(t)|^2 = \frac{|U_{bn}^0|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega)^2/2} \quad (3.20)$$

Com o passar do tempo, a probabilidade do átomo ser encontrado no estado b cresce. No limite de $t \rightarrow \infty$, podemos aproximar uma função delta, na forma [18]

$$\delta(\Delta\omega) = \frac{\pi}{2\hbar} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega t/2)^2} \quad (3.21)$$

Com esse resultado, a taxa de transição (derivada temporal da probabilidade de transição) é escrita como

$$W_{ab} = \frac{d|c_b(t)|^2}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |U_{bn}^0|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (3.22)$$

³Por exemplo a radiação visível é da ordem de ?? Hz.

A taxa de transição sendo descrita por uma função delta. Para frequências iguais à do campo, ela é infinita, e do contrário, zero. Essa situação não existe em aplicações reais, então, para cálculos futuros, usaremos a forma de linha $g(\Delta\omega)$ como substituta para a função delta.

Para finalizar a demonstração da expressão para a taxa de transição, vamos escrever explicitamente a parte independente do tempo da Hamiltoniana de perturbação $U_0(\vec{r})$. De 3.16 e 3.12, os elementos de matriz U_{bn}^0 ficam

$$U_{bn}^0 = \vec{E}_0 \cdot \int \psi_b^*(\vec{r}) \vec{\mu}(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = |\vec{E}_0| |\mu_{bn}| \cos \theta \quad (3.23)$$

onde $|\mu_{bn}|$ é o operador de dipolo elétrico entre os dois estados a e b e θ é o ângulo entre a orientação do dipolo e o campo elétrico. Ao longo do átomo o campo elétrico é constante⁴, e assumindo que os átomos que interagem com o campo tem diferentes orientações de dipolo, e tomando a média sobre todas as orientações possíveis de dipolo, podemos escrever U_{bn}^0 como

$$|U_{bn}^0|_{medio}^2 = |\vec{E}_0|^2 |\mu_{bn}|^2 (\cos^2(\theta))_{medio} = |\vec{E}_0|^2 |\mu_{bn}|^2 \frac{1}{3} \quad (3.24)$$

Chegamos à taxa de transição induzida para interação com campo eletromagnético

$$W_{bn} = \frac{\pi}{6\hbar^2} |\vec{E}_0|^2 |\mu_{bn}|^2 g(\Delta\omega) \quad (3.25)$$

A taxa de transição depende da amplitude do campo, do módulo dos componentes da matriz de dipolo elétrico e da incompatibilidade de frequência $\delta(\Delta\omega)$ entre o campo elétrico (ω) e a frequência atômica ω_{bn} .

3.2 Coeficientes A e B de Einstein

Nesta sessão vamos fazer basicamente a mesma coisa que fizemos na sessão anterior, encontrar as taxas de transição, com a diferença que aqui usaremos uma abordagem diferente, chegaremos nas taxas de transições usando os coeficientes A e B de Einstein[19].

⁴O que é verdade para a luz visível e IR. O comprimento de onda dessas radiações ≥ 500 nm é muito maior que o tamanho médio do átomo $a_0 \approx 0,5$ nm.

Considerando um sistema atômico com um número discreto de níveis energia. Seja 1 e 2 qualquer dois deles, como energias correspondentes a E_1 e a E_2 em que $E_1 < E_2$. A densidade de átomos nos dois estados é N_1 e N_2 , respectivamente. No equilíbrio, a distribuição de população entre os níveis é descrito pela estatística de Boltzmann.

$$N_2 = N_1 e^{-(E_2 - E_1)/k_B T} \quad (3.26)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Quando o sistema interage com a luz, átomos no estado 1 podem ser excitados para o estado 2 absorvendo um fóton de energia igual ao da diferença dos dois níveis. Átomos no nível 2 podem relaxar espontaneamente para o nível 1 emitindo um fóton, ou de maneira não radiativa, transferindo essa energia em interações com outros átomos ou com o meio. O coeficiente A de Einstein governa o processo e emissão espontânea, A_{21} . Esse coeficiente representa a probabilidade por unidade de tempo que o átomo decaia espontaneamente do nível 2 para o nível 1. O processo de emissão estimulada é também um processo que acontece da interação da luz com um sistema atômico. Nesse processo um fóton força um átomo no estado excitado a decair e emitir outro fóton de mesma direção e mesma fase que o fóton incidente. Esse efeito contribui com a amplificação da luz em um meio. O processo de emissão e absorção são ambos processos induzidos, como já visto na sessão anterior. Suas probabilidades de transição são proporcionais à densidade espectral de energia da radiação incidente.

$$W_{12} = B_{12} \times \text{Densidade de energia espectral} \quad (3.27)$$

$$W_{21} = B_{21} \times \text{Densidade de energia espectral} \quad (3.28)$$

Onde as constantes de proporcionalidade são os coeficientes B de Einstein.

Os processos são representados na figura 3.1

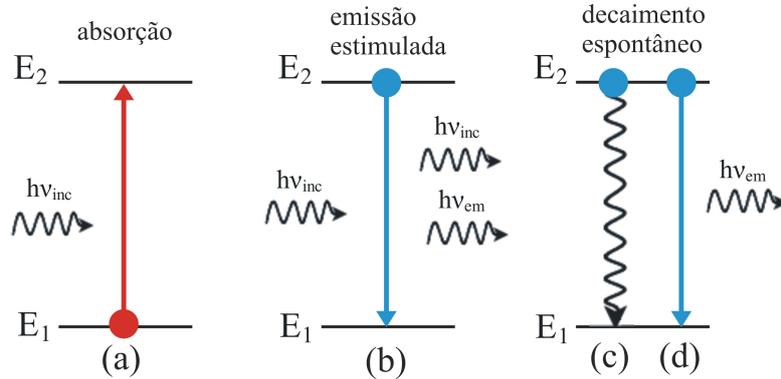


Figura 3.1: Esquema da absorção, emissão estimulada e decaimento espontâneo. (a) $W_{12} \propto B_{12}\rho_\nu(\nu)$. (b) $W_{21} \propto B_{21}\rho_\nu(\nu)$. (c) não radiativa W_{nr} . (d) radiativa A_{21} .

Para continuar essa discussão, precisamos introduzir duas funções, uma que descreve o espectro de radiação e outra que descreve a transição atômica. A função distribuição espectral $\rho_\nu(\nu)$, que é definida como a densidade de energia por unidade de intervalo de frequência, descreve o número de fótons com frequências entre ν e $\nu + \Delta\nu$. Então, a densidade total de energia, ρ , é dada pela integral dessa função sobre toda a extensão de frequência. A função que descreve a transição atômica é dada pela forma de linha $g(\nu)$ normalizada sob todas as frequências, isto é, $\int g(\nu)d\nu = 1$. Nos dá a probabilidade relativa por unidade de tempo do átomo absorver ou emitir um fóton de frequência ν . Com essas funções podemos escrever as eqs. 3.27 e 3.28 como

$$W_{12} = \int B_{12}\rho_\nu(\nu)g(\nu)d\nu \quad (3.29)$$

$$W_{21} = \int B_{21}\rho_\nu(\nu)g(\nu)d\nu \quad (3.30)$$

No tratamento de Einstein assume-se que o sistema interage com um corpo negro a uma temperatura absoluta T no equilíbrio térmico. O sistema constitui de átomos isolados, onde processos não radiativos são negligenciados e tendo níveis de energia não degenerados. Pela fórmula de Planck, a densidade espectral da radiação do corpo negro⁵ é

⁵O espectro do corpo negro é muito largo comparado com a forma de linha do átomo

$$\rho_\nu(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c_n^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (3.31)$$

Através de toda a extensão da banda de frequências da transição atômica, a densidade espectral não varia muito e pode ser considerada constante, $\rho_\nu(\nu_0)$, onde $\nu_0 = (E_2 - E_1)/h$ é o centro da função forma de linha. Com isso as eqs. 3.29 e 3.30 ficam

$$W_{12} = B_{12}\rho_\nu(\nu_0) \int g(\nu)d\nu = B_{12}\rho_\nu(\nu_0) \quad (3.32)$$

$$W_{21} = B_{21}\rho_\nu(\nu_0) \int g(\nu)d\nu = B_{21}\rho_\nu(\nu_0) \quad (3.33)$$

A taxa de variação de população de um nível é dado pela densidade de átomos por unidade de tempo entrando num nível subtraído do número de átomos saindo desse nível. Então tomando em conta todos 3 processos (absorção, emissão espontânea e emissão estimulada), a taxa para variação de população para o nível 2 é dado por

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12}\rho_\nu(\nu_0) - N_2 B_{21}\rho_\nu(\nu_0) - N_2 A_{21} \quad (3.34)$$

No equilíbrio térmico, o número de átomos em cada nível é constante, então $dN_2/dt = 0$. A equação acima fica

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho_\nu(\nu_0)}{B_{21}\rho_\nu(\nu_0) + A_{21}} \quad (3.35)$$

Substituindo N_2/N_1 da eq. 3.26, podemos escrever

$$e^{-h\nu_0/k_B T} = \frac{B_{12}\rho_\nu(\nu_0)}{B_{21}\rho_\nu(\nu_0) + A_{21}} \quad (3.36)$$

Resolvendo para $\rho_\nu(\nu_0)$, obtemos

$$\rho_\nu(\nu_0) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}}\right) e^{h\nu_0/k_B T} - 1} \quad (3.37)$$

Essa é a expressão para a densidade espectral de um corpo negro em função dos coeficientes A e B de Einstein, que são propriedades do átomo que interage com a luz no equilíbrio térmico. Se compararmos com a fórmula de Planck, eq. 3.31, com a eq. 3.31, elas tem que ser equivalentes para qualquer temperatura. Isso ocorre se

$$B_{12} = B_{21} \quad (\text{Coeficientes } B \text{ de Einstein}) \quad (3.38)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c_n^3} B_{21} \quad (\text{Relação de Einstein}) \quad (3.39)$$

Essas equações são muito importantes ao descrever a relação entre os 3 processos radiativos. A eq. 3.38 dá a equivalência entre a absorção e emissão estimulada, então a transição que tem uma alta probabilidade de absorção, terá também uma alta probabilidade de emissão estimulada. A eq. 3.39, relaciona as taxas de emissão espontânea e emissão estimulada. A taxa de emissão estimulada é proporcional à taxa de emissão espontânea, então grande amplificação pode ser obtida para transições que tem alta emissão espontânea.

Considerando um sistema atômico excitado com luz laser, em que a densidade espectral $\rho_\nu(\nu)$ é muito fina comparada com a forma de linha da transição atômica. Nessa situação a forma de linha é tida como constante através da extensão de frequências da luz do laser, seu valor $g(\nu^p)$ é tomada na frequência de excitação ν_p . As taxas de transição induzidas das eqs. 3.29 e 3.30, nesse caso ficam

$$W_{12} = B_{12}g(\nu_p) \int \rho_\nu(\nu) d\nu = B_{12}g(\nu_p)\rho \quad (3.40)$$

$$W_{21} = B_{21}g(\nu_p) \int \rho_\nu(\nu) d\nu = B_{21}g(\nu_p)\rho \quad (3.41)$$

As taxas de transição induzidas são proporcionais à densidade total de energia do laser. Destas duas equações, nós concluímos que os coeficientes B_{12} e B_{21} são iguais.

Escritos como função dos elementos de matriz μ_{21} do dipolo elétrico do átomo, acoplando os estados 2 e 1, a taxa de transição da emissão induzida foi encontrada na eq. 3.25 como

$$W_{21}^{el} = \frac{\pi}{6\hbar^2} |\vec{E}_0|^2 |\mu_{21}|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (3.42)$$

Como dito anteriormente, para o caso real, substituímos a função delta pela função forma de linha $g(\nu_p)$ para descrever a probabilidade que o átomo tem para absorver ou emitir num intervalo $d\nu$ em relação a ν_p , ficamos com

$$W_{21}^{el} = \frac{\pi}{6\hbar^2} |\vec{E}_0|^2 |\mu_{21}|^2 \frac{1}{2\pi} g(\nu_p) \quad (3.43)$$

onde $\nu_p = \omega_p/2\pi$ representa o centro da frequência da radiação eletromagnética.

Para uma onda eletromagnética plana e monocromática, a densidade de energia total pode ser escrita em termos da amplitude do campo elétrico $|\vec{E}_0|$ como

$$\rho = \frac{1}{2} n^2 \epsilon_0 |\vec{E}_0|^2 \quad (3.44)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e n é o índice de refração do meio.

Colocando eq. 3.44 na eq. 3.43, a taxa de transição induzida fica

$$W_{21}^{el} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2 n^2} |\mu_{21}|^2 \rho g(\nu_p) \quad (3.45)$$

Comparando eq. 3.41 com eq. 3.45, o coeficiente B_{21} de Einstein é escrito como

$$B_{21} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2 n^2} |\mu_{21}|^2 \quad (3.46)$$

É encontrado na referência [4] a taxa de transição espontânea A_{21} como

$$A_{21} = \frac{16\pi^3\nu^3n}{3\epsilon_0hc^3}|\mu_{21}|^2 \quad (3.47)$$

Comparando eq. 3.47 com eq. 3.46, vemos que a relação entre os coeficientes A e B de Einstein permanece a mesma quando o sistema é excitado por uma radiação de banda estreita (quase monocromática). Usamos $c_n = c/n$ onde c é a velocidade da luz no vácuo e n é o índice de refração do meio.

Agora, se os níveis 1 e 2 são $g_1 = 2J_1 + 1$ e $g_2 = 2J_2 + 1$ respectivamente degenerados, a relação entre os coeficientes B de Einstein fica

$$g_1B_{12} = g_2B_{21} \quad (3.48)$$

onde J_1 e J_2 são os momentos angulares totais dos dois níveis.

3.3 Teoria de McCumber

A teoria de McCumber [20] generaliza as relações de Einstein para um sistema atômico com banda de transição larga em um meio dielétrico. É a ferramenta ideal para se trabalhar com as taxas de transição dos sistemas utilizados neste trabalho, pois o itérbio tem uma banda de emissão e absorção larga, como já citado anteriormente.

Considerando um sistema de impurezas uniformemente distribuídas em um meio dielétrico homogêneo de volume V , assumimos que a densidade de população nos diferentes níveis Stark podem ser independentemente especificados e que a população total em todos os níveis é fixa e igual à concentração de íons. Em cada abertura (*Stark manifold*), os níveis individuais de energia estão em equilíbrio térmico. Esses níveis Stark são gerados pela interação do íon com o meio dielétrico em que estão, causando assim uma quebra de degenerescência.

Considerando dois conjuntos de níveis Stark 1 e 2, e dentro desse conjunto cada nível é chamado de i e j , onde $i = 1$ até $2J_1 + 1$ para o nível de menor energia e $j = 1$ até $2J_2 + 1$ para o nível de maior energia. E J_1 e J_2 é o momento angular total dos dois estados.

Essa situação é ilustrada na figura 3.2

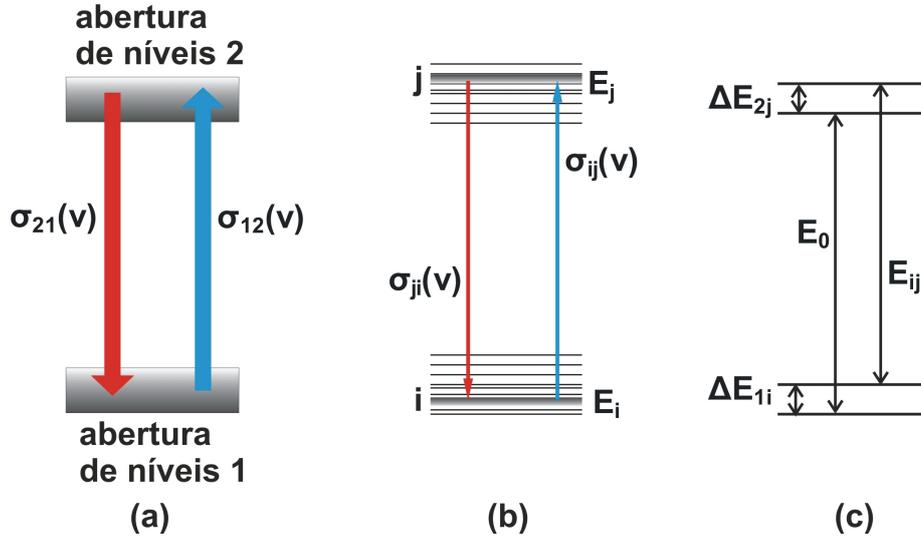


Figura 3.2: Representação das transições ópticas entre as duas aberturas de níveis. (a) $\sigma_{21} = \sigma_{12}(\nu)e^{(E-h\nu/k_B T)}$; (b) $\sigma_{ij}(\nu) = \sigma_{ji}(\nu)$ (c) $\Delta E_{2j} = \Delta E_{1i} + E_{ij} - E_0$

As seções de choque de emissão e absorção para as duas aberturas de níveis são escritas como:

$$N_1 \sigma_{12}(\nu) = \sum_{i,j} N_{1i} \sigma_{ij}(\nu) \quad (3.49)$$

$$N_2 \sigma_{21}(\nu) = \sum_{i,j} N_{2j} \sigma_{ji}(\nu) \quad (3.50)$$

tomando contribuições individuais de cada nível. N_1 e N_2 é a população total de cada abertura de níveis e N_{1i} e N_{2j} é a população individual de cada nível i e j .

No equilíbrio térmico a população em cada nível é descrita pela estatística de Boltzmann, logo, a concentração de íons N_{Ak} em qualquer nível k dentro de uma abertura de níveis A é escrita da forma

$$N_{Ak} = N_A \frac{e^{-\Delta E_{Ak}/k_B T}}{\sum_k e^{-\Delta E_{Ak}/k_B T}} \quad (3.51)$$

tal que N_A é a população total da abertura e ΔE_{Ak} é a separação de energia entre k e o nível mais baixo de energia. Com a equação 3.51 as 3.49 e 3.50 ficam

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{1}{Z_1} \sum_{i,j} e^{-\Delta E_{1i}/k_B T} \sigma_{ij}(\nu) \quad (3.52)$$

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{1}{Z_2} \sum_{i,j} e^{-\Delta E_{2j}/k_B T} \sigma_{ji}(\nu) \quad (3.53)$$

onde $Z_1 = \sum_i e^{-\Delta E_{1i}/k_B T}$ e $Z_2 = \sum_j e^{-\Delta E_{2j}/k_B T}$ são as funções partição das duas aberturas. Essas duas expressões são válidas para qualquer sistema iônico em equilíbrio térmico com a matriz.

A seção de choque de absorção e emissão para as transições entre os níveis Stark i e j podem ser escritas utilizando [4]

$$\sigma_{em/abs}(\nu) = \frac{Area}{\aleph/tempo} W_{21/12} = \frac{Area}{Energia/h\nu tempo} W_{21/12} = \frac{h\nu}{I} W_{21/12} \quad (3.54)$$

E na equação acima, utilizamos a relação [4] entre a densidade de energia e a intensidade da luz $\rho = I/(c/n)$. Com 3.54 as equações 3.52 e 3.53 ficam

$$\sigma_{ij}(\nu) = \frac{h\nu}{I} W_{ij}(\nu) \quad (3.55)$$

e

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{h\nu}{I} W_{ji}(\nu) \quad (3.56)$$

onde I é a intensidade do feixe de luz de frequência ν em uma certa localidade dentro do meio e W_{ij} e W_{ji} são as taxas de transição induzidas de absorção e emissão entre os níveis i e j .

Utilizando a representação do Delta de Dirac na forma [18]

$$\delta(\Delta\omega) = \frac{\pi}{2\hbar} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega t/2)^2} \quad (3.57)$$

e a substituindo na equação 3.25 e depois tomando a sua derivada temporal, as taxas de transição induzidas são escritas como

$$\sigma_{ij}(\nu) = \frac{\pi^2}{h^2} \frac{h\nu}{I} |V_{ij}|^2 \delta(\nu - \nu_{ij}) \quad (3.58)$$

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{\pi^2}{h^2} \frac{h\nu}{I} |V_{ji}|^2 \delta(\nu - \nu_{ji}) \quad (3.59)$$

onde $|V_{ij}|^2$ e $|V_{ji}|^2$ é a parte independente do tempo do potencial de interação ligando os níveis i e j e $\nu_{ij} = (E_{2j} - E_{1i}/h)$ é a frequência da transição atômica $i \leftrightarrow j$.

Usando as equações acima nas equações 3.52 e 3.53 podemos relacionar as seções de choque de emissão e absorção através da razão entre elas

$$\frac{Z_2 \sigma_{21}(\nu)}{Z_1 \sigma_{12}(\nu)} = \frac{\sum_{ij} e^{-\Delta_{2j}/k_B T} |V_{ij}|^2 \delta(\nu - \nu_{ij})}{\sum_{ij} e^{-\Delta_{1i}/k_B T} |V_{ji}|^2 \delta(\nu - \nu_{ji})} \quad (3.60)$$

Olhando a figura 3.2, o nível j pode ser escrito como $\Delta E_{2j} = \Delta E_{1i} + h\nu_{ij} - \Delta E_0$, tal que E_0 é a separação de energia entre as duas aberturas. Somando em todos os estados, os termos não zero vão ser os quais a frequência ν_{ij} é igual à frequência do feixe ν . Logo, a equação 3.60 fica

$$\frac{Z_2 \sigma_{21}(\nu)}{Z_1 \sigma_{12}(\nu)} = \frac{|V_{ij}|^2 e^{-\Delta_{1i}/k_B T} e^{E_0 - h\nu}}{|V_{ji}|^2 e^{-\Delta_{1i}/k_B T}} \quad (3.61)$$

Os termos $|V_{ij}|^2$ e $|V_{ji}|^2$ são iguais pois a Hamiltoniana descrevendo a interação entre o campo eletromagnético e o sistema é real. A relação entre as seções de choque se simplificam para

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{Z_1}{Z_2} \sigma_{12}(\nu) e^{(E_0 - h\nu)/k_B T} \quad (3.62)$$

Definindo uma energia efetiva ϵ como

$$e^{\epsilon/k_B T} = \frac{Z_1}{Z_2} e^{E_0/k_B T} \quad (3.63)$$

Então a relação se transforma em

$$\sigma_{21}(\nu) = \sigma_{12}(\nu)e^{(\epsilon-h\nu)/k_B T} \quad (3.64)$$

que é a Relação de Reciprocidade de McCumber para as seções de choque de absorção e emissão. Essa é generalização da relação entre os coeficientes A e B de Einstein 3.38.

Com o intuito de relacionar os espectros de emissão e absorção, precisamos definir uma função $f_\lambda(\nu)$ como a taxa de transição (espontânea) da radiação $\lambda - polarizada$ de frequência ν emitida por intervalo de frequência $d\nu$ por unidade de ângulo sólido $d\Omega$. A taxa de transição espontânea total A_{21} pode ser determinada integrando $f_\lambda(\nu)$ em todas as frequências e no ângulo sólido e depois somando em todas as polarizações, como descrito abaixo

$$A_{21} = \sum_\lambda \int d\Omega \int d\nu f_\lambda(\nu) \quad (3.65)$$

A taxa de transição $W_{21/12}^f(\nu)$ da mesma radiação $\lambda - polarizada$ de frequência ν por intervalo de ângulo sólido $d\Omega$, pode ser escrita como função da seção de choque usando a equação 3.54

$$W_{21}^f(\nu) = \sigma_{21}c_n \frac{\aleph_{em}}{V} \quad (3.66)$$

$$W_{12}^f(\nu) = \sigma_{12}c_n \frac{\aleph_{abs}}{V} \quad (3.67)$$

onde o índice f indica que essa é uma grandeza fracionária dentro de um *range* especificado. \aleph_{em} e \aleph_{abs} são os números de fótons emitidos e absorvidos nesse *range*, e V é o volume no dielétrico em que a radiação é incidida.

Podemos escrever \aleph_{em} explicitamente como o número de modos $p(\nu)$ multiplicado pelo número médio de fótons em cada modo $n(\nu)$. No equilíbrio térmico, o número médio de ocupação é dado pela distribuição de Bose-Einstein

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (3.68)$$

O número de modos λ – *polarizados* no ângulo sólido $d\Omega$ de uma cavidade retangular de volume V , para a qual o vetor de onda \vec{k} tem valor entre 0 e $2\pi\nu/c_n$ pode ser encontrado dividindo o volume da esfera determinada pelo vetor \vec{k} pelo volume da célula unitária determinando as ondas estacionárias na cavidade. Então

$$p(\nu) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left[\frac{2\pi\nu}{c_n} \right]^3 \frac{1}{4\pi(\pi/l_x)(\pi/l_y)(\pi/l_z)} = \frac{\nu^3}{3c_n^3} V \quad (3.69)$$

o fator $1/8$ vem de escolhermos somente valores positivos para os k_x , k_y e k_z . Para mais detalhes ver referência [19]

Usando as considerações acima e as substituindo nas equações 3.66 e 3.67, obtemos

$$W_{21}^f(\nu) = \sigma_{21} \frac{\nu^2}{3c_n^2} n(\nu) \quad (3.70)$$

$$W_{12}^f(\nu) = \sigma_{12} \frac{\nu^2}{3c_n^2} n(\nu) \quad (3.71)$$

O balanceamento para as duas aberturas de níveis 1 e 2, pode ser escrito

$$N_1 \sigma_{12}(\nu) \frac{\nu^2}{3c_n^2} n(\nu) = N_2 f_\lambda(\nu) + N_2 \sigma_{21}(\nu) \frac{\nu^2}{3c_n^2} n(\nu) \quad (3.72)$$

Usando as equações 3.52, 3.53, 3.64 e 3.68 na equação acima, obtemos

$$f_\lambda(\nu) = \sigma_{21}(\nu) \frac{\nu^2}{c_n^2} \quad (3.73)$$

que é a fórmula de McCumber relacionando a fluorescência ao espectro de emissão estimulada. Para calcular a taxa de transição espontânea total, usamos a equação 3.65 e encontramos

$$A_{21} = \sum_{\lambda} \int d\Omega \int d\nu f_\lambda(\nu) = \frac{2 \cdot 4\pi}{c_n^2} \int \nu^2 \sigma_{21}(\nu) d\nu \quad (3.74)$$

que é equivalente a

$$\int \nu^2 \sigma_{21}(\nu) d\nu = \frac{c_n^2}{8\pi} A_{21} \quad (3.75)$$

Usando a mesma estratégia para a taxa de transição espontânea, o coeficiente B_{21} de Einstein pode ser obtido escrevendo a taxa de transição estimulada total ?? como

$$B_{21} = \frac{1}{\rho_\nu(\nu_0)} \sum_\lambda \int d\Omega \int d\nu W_{21}^f(\nu) = \frac{1}{\rho_\nu(\nu_0)} \sum_\lambda \int d\Omega \int d\nu \sigma_{21} \frac{\nu^2}{3c_n^2} n(\nu) \quad (3.76)$$

onde $\rho_\nu(\nu_0)$ é a distribuição espectral do corpo negro na frequência da transição atômica. Para linhas espectrais finas $n(\nu)$ pode ser tomada em ν_0 e tirada da integral (para detalhes mais quantitativos olhar capítulo 18 da referência [19]). Expressando $\rho_\nu(\nu_0)$ da equação de Planck 3.31 e usando as equações 3.68 e 3.73, a relação acima é reduzida à relação de Einstein 3.38.

3.4 Fórmula de Futchbauer-Ladenburg

A fórmula de Futchbauer-Ladenburg (FL) relaciona os coeficientes de absorção aos coeficientes A e B de Einstein para um sistema de dois níveis degenerados.

Para meios ópticos excitados com luz laser, a densidade espectral $\rho_\nu(\nu)$ é muito fina comparada à forma de linha da transição atômica. Nessa situação assume-se que a forma de linha é constante através do *range* de frequência da luz de excitação, e seu valor $g(\nu_p)$ sendo tomado na frequência de excitação ν_p . Então as taxas de transição induzidas ficam

$$W_{12} = B_{12}g(\nu_p) \int \rho_\nu(\nu) d\nu = B_{12}g(\nu_p)\rho \quad (3.77)$$

$$W_{21} = B_{21}g(\nu_p) \int \rho_\nu(\nu) d\nu = B_{21}g(\nu_p)\rho \quad (3.78)$$

Aqui as taxas de transição induzidas são proporcionais à densidade total de energia do laser incidente.

Considerando um sistema de dois níveis 1 e 2 com degenerescências g_1 e g_2 . O número de fótons por unidade de volume por unidade de tempo que se soma ao feixe incidente, é dado pela equação

$$\frac{dN}{dt} = B_{21}g_{em}(\nu_p)\rho N_2 - B_{12}g_{abs}(\nu_p)\rho N_1 \quad (3.79)$$

onde ν_p é a frequência de excitação. O número de fótons emitidos espontaneamente foram negligenciados pois são emitidos em todas as direções e não contribuem significativamente para aumento no número de fótons no feixe.

Ao se propagar pelo meio, o feixe é absorvido de acordo com a lei de Lambert-Beer:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha(\nu)I(z) \quad (3.80)$$

onde $I(z)$ é a intensidade do feixe na posição z dentro do meio e $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção.

A mudança na densidade de energia por unidade de tempo pode ser escrita como (citar Quimby)

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{dN}{dt}h\nu = \frac{d}{dt} \left(\frac{I}{c/n} \right) \quad (3.81)$$

Com a 3.80 e 3.81 podemos escrever o coeficiente de absorção em termos da população dos dois níveis e dos coeficientes B de Einstein

$$\alpha(\nu) = (B_{12}N_1g_{abs}(\nu_p) - B_{21}N_2g_{em}(\nu_p)) \frac{h\nu}{c/n} \quad (3.82)$$

Usando a relação entre os coeficientes B de Einstein para o caso de níveis degenerados $g_1B_{12} = g_2B_{21}$, onde g_1 e g_2 são as degenerescências dos níveis 1 e 2. Com isso o coeficiente de absorção fica

$$\alpha(\nu) = \left(\frac{g_2}{g_1}B_{21}N_1g_{abs}(\nu_p) - B_{21}N_2g_{em}(\nu_p) \right) \frac{h\nu}{c/n} \quad (3.83)$$

Integrando sobre todas as frequências, a equação acima se torna

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \int \left(\frac{g_2}{g_1} N_1 g_{abs}(\nu_p) - N_2 g_{em}(\nu_p) \right) \frac{B_{21} h \nu}{c/n} \quad (3.84)$$

A quantidade $g(\nu_p) d\nu$ dá a probabilidade relativa do átomo absorver ou emitir em um *range* $d\nu$ da frequência de excitação.

A distribuição espectral do coeficiente de absorção é dada pela equação 3.84 usando as formas de linha da emissão e absorção. É mais útil expressarmos em termos de medidas mensuráveis, como

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_r} \quad (3.85)$$

tal que a grandeza τ_r é o tempo de vida radiativo. Para isso usamos a relação de Einstein 3.38, com isso ficamos com

$$\alpha(\nu) = \frac{A_{21} c^2}{8\pi n^2 \nu_p^2} \left(\frac{g_2}{g_1} N_1 g_{abs}(\nu) - N_2 g_{em}(\nu) \right) = \sigma_{21}(\nu) N_2 - \sigma_{12}(\nu) N_1 \quad (3.86)$$

Chegamos às expressões

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{A_{21} c^2}{8\pi n^2 \nu_p^2} g_{em}(\nu) \quad (3.87)$$

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{g_2}{g_1} \frac{A_{21} c^2}{8\pi n^2 \nu_p^2} g_{abs}(\nu) \quad (3.88)$$

Ao integrar essas duas equação e sabendo que as formas de linha são normalizadas, ou seja, sua integral sobre todas as frequências é igual a 1, temos uma expressão que nos dá a taxa de transição radiativa em função da seção de choque tanto de absorção quanto de emissão. Utilizaremos na análise de dados a equação 3.88 que liga a seção de choque de absorção à taxa de transição radiativa e assim obtendo o tempo de vida radiativa da transição.

3.5 Processos não radiativos

Transições entre níveis de energia em sistemas atômicos (estados mais energéticos para menos energéticos) geralmente são associados com a emissão de fótons. Os fótons criados levam consigo a diferença de energia entre os níveis de energia envolvidos. No entanto, existem outros mecanismos que permitem transições não radiativas, ou seja, transições não envolvendo luz. O excesso de energia é então dissipado de outra forma, na maioria dos casos na forma de fônons, que são associados à vibração de um sólido. A emissão de um fônon é um processo muito rápido e (nome do autor)(citar o artigo de tratamento semiclassico de transições não radiativas) fez uma estimativa usando uma aproximação semiclassica do tempo de vidas dessas transições e chegou a tempos da ordem de 10^{-15} s [21]. Quando se tem energias de transições grandes (geralmente 3 a 4 vezes energeticamente maiores que o fônon mais energético), esses processos envolvem a emissão de múltiplos fônons. Nesta seção iremos descrever alguns desses processos qualitativamente, pois a elucidação desses fenômenos quantitativamente são laboriosos e complicados.

3.5.1 Transição multifônon

A taxa total de decaimento de um estado de maior energia para um de menor energia em um íon lantanídeo é escrito como

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr} \quad (3.89)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 3.89 é a taxa radiativa, que conta para todas as transições induzidas pela interação como campo magnético, e o segundo termo corresponde à transferência de energia não radiativa para a estrutura do sólido.

A figura 3.3 mostra um esquema de como ocorrem essas transições multifônon.

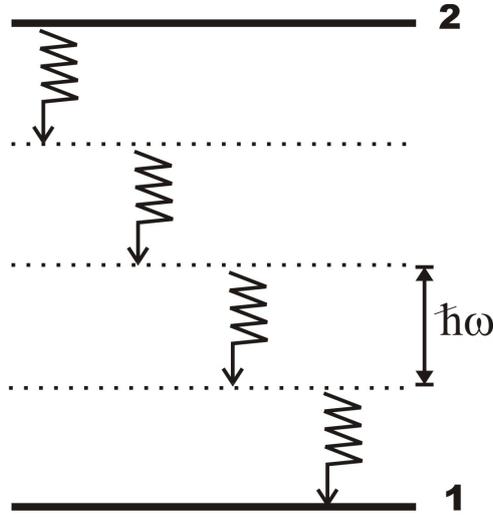


Figura 3.3: Transição do nível de maior energia 2, para o de menor energia 1 por multifônon.

O processo de decaimento é representado da seguinte forma

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sum_i^n \hbar\omega_i \quad (3.90)$$

onde ω_i é a frequência dos fônons envolvidos e o somatório é estendido sobre todos os fônons criados no processo. A taxa de transição não radiativa entre níveis energéticos do campo cristalino pertencendo a diferentes sitios é predominantemente determinada pela *lei do gap de energia* [22].

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-a\Delta E/\hbar\omega_M) \quad (3.91)$$

onde a e τ_0 são parâmetros ajustáveis, ω_M é relacionado à frequência do fônon de maior energia do meio hospedeiro e ΔE é a diferença de energia entre os níveis. A *lei do gap de energia* para relaxação multifônon assume que as probabilidades de transição por multifônon dependem somente do número necessário de fônons para fazer a ponte energética entre os níveis envolvidos. Para maiores detalhes sobre esse processo ver referências [23, 22].

3.5.2 Transferência de energia

Em vidros dopados com TR a transferência de energia entre íons vizinhos pode ocorrer e o mecanismo dominante por trás desse processo é a interação dipolo-dipolo (transferência de energia Förster), é mais intenso até que a emissão e reabsorção de fótons gerados pela luminescência entre íons próximos sendo este último mecanismo mais significativo sobre distâncias maiores. Como a interação dipolo-dipolo vai a zero rapidamente (com o inverso da sexta potência da distância), sua importância depende fortemente na concentração de dopagem e na tendência dos íons formarem *clusters*.

Transferência ressonante de energia

O fóton emitido por um íon 1 ao sofrer uma transição radiativa de um estado de maior energia para um de menor energia é reabsorvido por um íon 2, mas em uma localidade diferente na matriz, ao absorver esse fóton o íon 2, passa para um nível de maior energia. Esse processo é mostrado na figura 3.4.

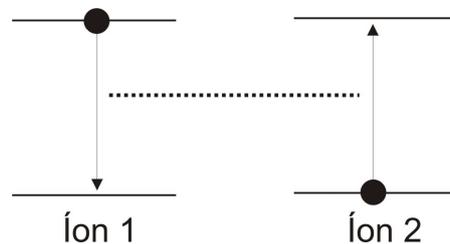


Figura 3.4: Transferência de energia entre íons.

Esse processo não afeta diretamente a energia armazenada, mas reduz a eficiência quântica de sistemas em que essa é essencial. Essa transferência de energia ocorre quando os íons estão em distâncias da ordem de 10\AA até 100\AA e quando a banda de emissão do íon 1 superpõe a banda de absorção do íon 2. Esse tipo de processo também é chamado de FRET (*Förster resonance energy transfer*) e é bem explorado em lasers e amplificadores. Por exemplo, excitando um sistema em que é dopado com Er^{3+} e co-dopado com Yb^{3+} um íon de itérbio ao se excitar e decair passa essa energia de excitação aos íons de érbio, e esses decaem não radiativamente até um

estado mais baixo (figura 3.5). Esse estado mais baixo serve como nível excitado fazendo o íon de érbio decair radiativamente até o estado fundamental.

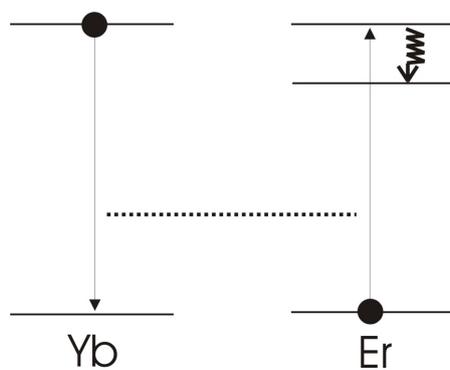


Figura 3.5: Transferência de energia entre Yb^{3+} e Er^{3+} .

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

Nesse capítulo abordaremos algumas propriedades gerais dos vidros e seu processo de produção. Em seguida falaremos especificamente da matriz vítrea utilizada neste trabalho e suas propriedades mais relevantes comparando-as com outros tipos de sistemas vítreos utilizados para aplicações similares. Em seguida iremos descrever detalhadamente toda instrumentação utilizada neste trabalho bem como as montagens experimentais para as medidas de luminescência, luminescência resolvida no tempo e absorção óptica. Para medidas de propriedades ópticas de materiais precisamos essencialmente de: uma fonte de luz (*laser*), um elemento dispersor de luz que a separa em diversos comprimentos de onda e de um detector de luz.

4.1 Vidros

Neste capítulo abordaremos algumas propriedades gerais dos vidros e seu processo de produção. Em seguida falaremos especificamente da matriz vítrea utilizada neste trabalho e suas propriedades mais relevantes comparando-as com outros tipos de sistemas vítreos utilizados para aplicações similares.

O vidro é um sólido amorfo, ou seja, não possui uma ordem de longo alcance em sua estrutura molecular ao contrário de um sólido cristalino, que possui uma estrutura molecular periódica. A diferença entre a estrutura de um sólido cristalino e um sólido amorfo é mostrado na figura 4.1.

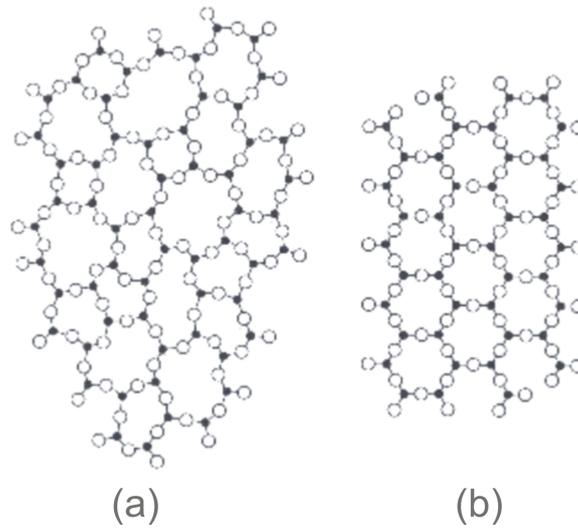


Figura 4.1: Representação bidimensional da estrutura molecular (a) de um sólido cristalino (b) de um sólido amorfo.

Para se obter um vidro basta resfriar um líquido suficientemente rápido para se evitar a cristalização. Quando o líquido é resfriado rapidamente, a sua viscosidade aumenta continuamente, até que em uma certa faixa temperatura, em que ocorre a solidificação, sua forma desordenada se mantém formando um material vítreo. A faixa de temperatura em que esse processo acontece é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g).

A fim de entender melhor esse processo, vamos investigar a evolução de uma variável termodinâmica (volume) em função da temperatura, ver figura 4.2.

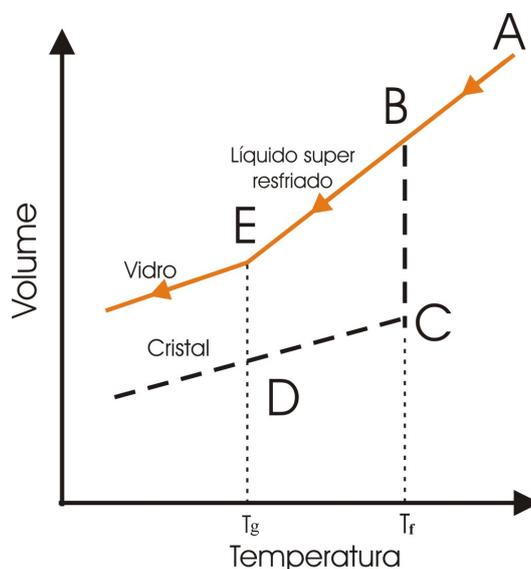


Figura 4.2: Diagrama $V \times T$ para vidro partindo da fase líquida.

Começando do ponto A, o líquido está em uma temperatura elevada, ao se abaixar a temperatura observamos um decréscimo no volume ($A \rightarrow B$). Passando pela temperatura de fusão T_f , a cristalização ocorrerá e então acontece uma brusca mudança de volume ($B \rightarrow C$) e a medida que a temperatura decai, o sólido vai se contraindo. Se o líquido passa de B e não se cristaliza, temos o estado de super resfriamento ($B \rightarrow E$), então a viscosidade do líquido vai aumentando até atingir T_g . Ao atingir o ponto E vemos uma quebra na linha de resfriamento, a partir dessa quebra, quando diminuimos mais a temperatura, os átomos ficam presos em suas posições por não terem tido tempo de se disporem. Assim é formado o sólido com características amorfas chamado vidro.

A discussão acima deixa parecer que qualquer líquido pode se transformar em um vidro, mas na prática materiais capazes de se tornarem vidro tem que ter a propriedade de sua viscosidade aumentar rapidamente ao ocorrer o resfriamento e serem viscosos no seu estado fundido [24, 25].

Com essa estrutura desordenada somente os dopantes ocupam lugares aleatórios na estrutura do vidro, ver 4.3, formando assim, uma matriz hospedeira excelente, pois apresenta propriedades isotrópicas.

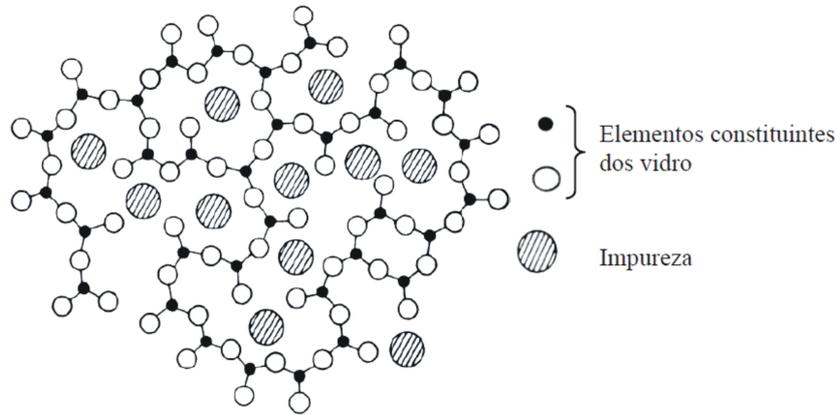


Figura 4.3: Localização espacial dos dopantes no vidro.

Uma das vantagens de se utilizar o vidro é que sua produção é muito fácil, se consegue produzir uma grande quantidade por um baixo custo, o que não acontece com cristais. A produção de cristais apresenta custo mais elevado, demorada e se consegue produzir uma pequena quantidade (comparada com o vidro). A aceitação de grandes quantidades de dopantes, grande uniformidade e a facilidade de ser feito em diversas formas também se destacam.

Algumas diferenças entre *lasers* de cristal e de vidros. *Lasers* de cristal dopados com TRs tem uma linha de emissão fina e bem definida, da ordem de poucos nanômetros. A figura 4.4 mostra a diferença nas linhas de absorção do *laser* Nd^{3+} :YAG e Nd^{3+} :vidro e mostra também para o Yb:YAG e Yb:vidro. Vê-se claramente que no vidro as linhas de absorção são muito mais largas que no cristal.

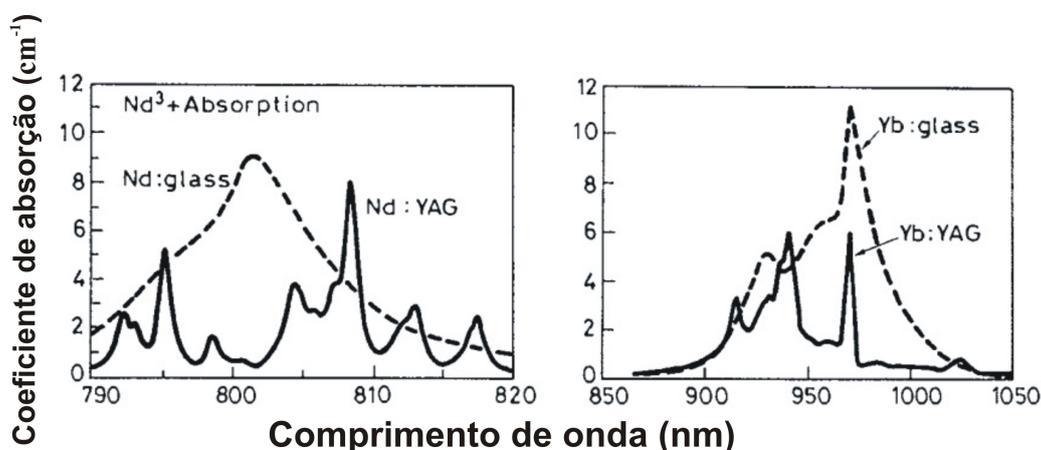


Figura 4.4: Coeficiente de absorção \times Comprimento de onda. A linha pontilhada mostra o coeficiente de absorção dos íons para meios vítreos e a linha contínua para meios cristalinos [4].

As linhas largas das transições são boas para *lasers* sintonizáveis e para geração de pulsos curtos. As propriedades térmicas dos dois materiais é também uma grande diferença. Pela desordem microscópica do vidro a condutividade térmica é reduzida, o que é ruim para se aplicar em *lasers* de alta potência, pois leva a fraturas térmicas.

Os sistemas vítreos estudados são fosfatos dopados com íons de itérbio. As matrizes vítreas foram produzidas pelo Prof. Dr. Noélio O. Dantas no Laboratório Nacional de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), localizado na Universidade Federal de Uberlândia. Foram produzidos dois conjuntos de amostras com a composição da matriz hospedeiras (matriz vítrea) de $60P_2O_5 + 15ZnO + 5Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO + [xYb_2O_3](mol\%)$. Em um conjunto a dopagem de itérbio varia de 0% até 10% com acréscimo de 1% para cada amostra. No outro conjunto a dopagem de itérbio de 0% até 5% de itérbio com adição de 1% de Te. A mistura foi aquecida a $1300^\circ C$ por 30 minutos e então resfriadas até $350^\circ C$. Dois grupos de nanocristais foram obtidos no processo de difusão dos íons de Zn^{3+} e Te^{2+} durante o resfriamento. A caracterização dos dois conjuntos foi feita utilizando-se as técnicas de luminescência, absorção óptica e luminescência resolvida no tempo com foco na transição em 980 nm do itérbio.

A matriz PZABP é uma matriz transparente ao UV (275nm). Comparando com outros vidros encontrados na literatura, vemos como sua janela óptica no UV

é maior. A figura abaixo (4.5) mostra a absorção no UV de outros sistemas vítreos. O espectro de absorção (A) é de um vidro com composição $PbO - GeO_2 - Ga_2O_3$ [5], e o espectro (B) é de um vidro cerâmico[6].

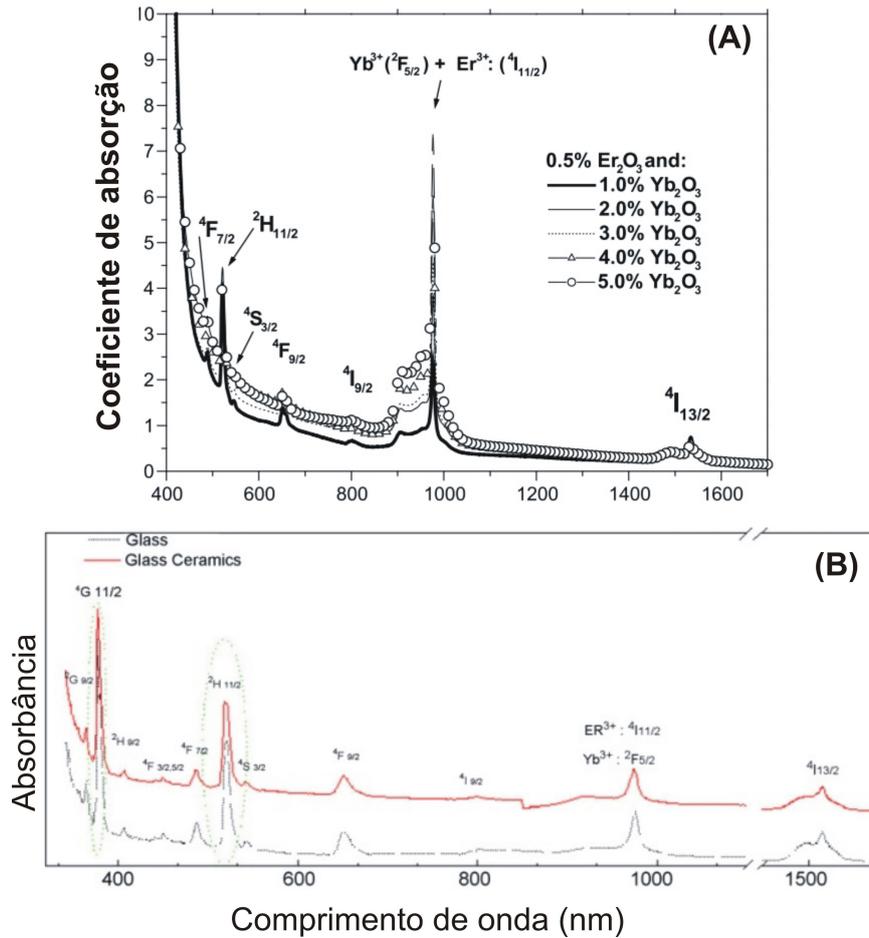


Figura 4.5: Espectro de absorção de outros tipos de sistemas vítreos encontrados na literatura [5, 6].

Agora um espectro do coeficiente de absorção da matriz PZABP, mostrado na figura 4.6.

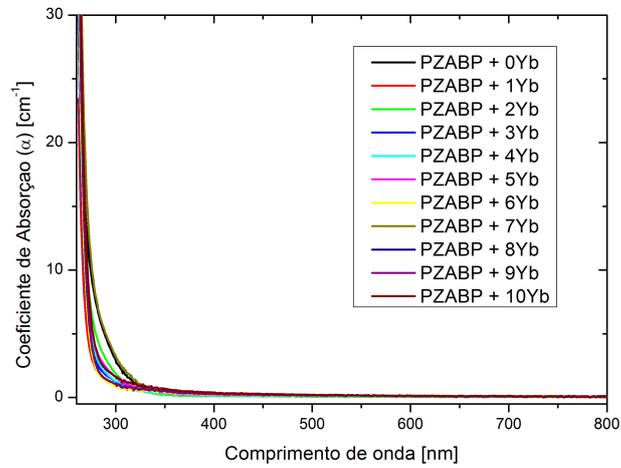


Figura 4.6: Coeficiente de absorção da matriz vítrea PZABP.

O que vale observar ao se comparar as duas figuras é que ganhamos quase 75 nm na região do Visível \rightarrow UV. Esse sistema vítreo seria importante, por exemplo, para um Ln^{3+} co-dopante com emissão no UV. Dopando esses vidros fosfatos com Yb^{3+} é atrativo pois, como veremos, aceita grandes quantidades de Yb^{3+} em conjunto com outros dopantes.

Uma foto do conjunto de amostras somente com itérbio é mostrado na figura 4.7 e abaixo dela a foto das amostras com ZnTe, figura 4.8



Figura 4.7: Conjunto de amostras PZABP + xYb^{3+} .

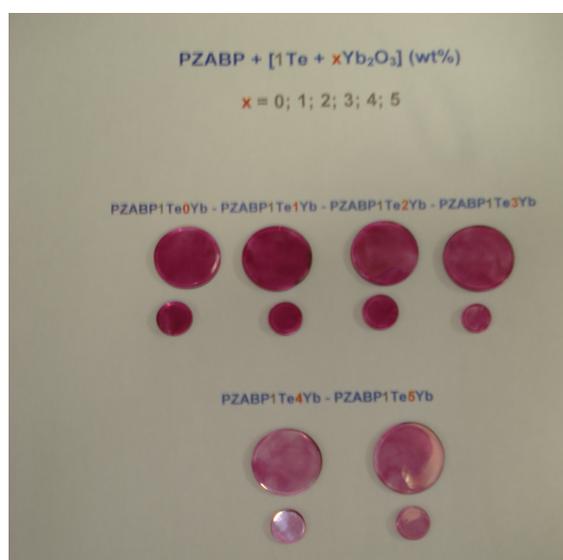


Figura 4.8: Conjunto de amostras PZABP + xYb^{3+} + 1 ZnTe.

Outra vantagem da matriz PZABP é aceitabilidade de quantidades grandes

de dopantes, na seção 5.2 veremos que o gráfico no qual integramos a intensidade de fotoluminescência em relação à quantidade dopantes, não vemos saturação nem mesmo com 10% de Yb, onde a intensidade da luminescência se mantém constante ou até decai. Com esse resultado poderíamos testar com uma quantidade maior de dopantes. Essa propriedade é interessantes para lasers de potência alta, onde necessita-se uma grande quantidade de dopantes.

Foi escolhido uma vidro fosfato aluminato devido às propriedades particulares desses materiais. Vidros fosfatos são conhecidos desde a década de 1950, a utilização destes vidros foi restrita durante muito tempo devido a sua baixa durabilidade química em ambientes úmidos. Por esse motivo, até a década de 1980, os vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados em aplicações que requeressem ambientes com baixa umidade relativa. Vidros fosfatos contendo metais foram inicialmente produzidos nos E.U.A.. Estes apresentam uma elevada durabilidade química. O vidro a base de aluminato podem ser utilizados no desenvolvimento de componentes ópticos que necessitam operar em ambientes hostis, como atmosferas corrosivas, altas temperaturas, etc. Eles são concorrentes diretos dos vidros fluoretos [26], que apresentam baixa resistência à tração e ao choque térmico, além de sofrerem corrosão pela água.

4.2 Medidas de Luminescência

A montagem para as medidas de luminescência é mostrada na figura 4.10.

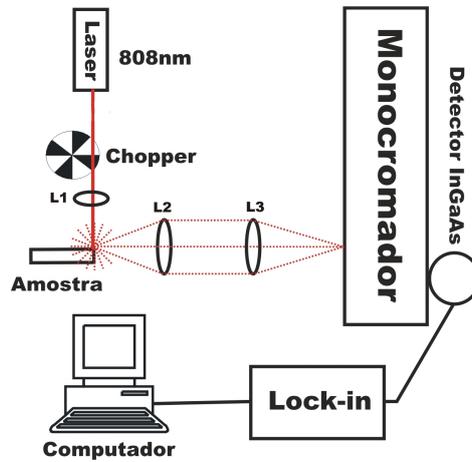


Figura 4.9: Esquema da montagem para medidas de luminescência.

As medidas de luminescência foram feitas a partir da excitação da amostra com um laser de semiconductor que emite em 808nm com potência de 1,3W. O feixe do *laser* é modulado por um *chopper* com frequência de 160 Hz e o *lock-in* para amplificar o sinal. Outras medidas de luminescência foi feita com o laser de emissão em 532nm com potência de 300mW modulado com o *chopper* em 50Hz. Na figura 4.10 a lente L1 foca o feixe num ponto da amostra, a incidência do *laser* é perpendicular e deve incidir bem perto da borda. A luminescência emitida pela amostra é focalizada no monocromador pelas lentes L2 e L3. A rede utilizada para essas medidas foi a G2 e as outras configurações estão mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Configuração utilizada para cada medida.

Laser	Fendas (entrada e saída)	Passo	Região analisada
808 nm	750 μ m	0,50nm	850nm a 1550nm
532 nm	1000 μ m	0,50nm	900nm até 1060nm

As medidas com o laser de 532nm foram feitas até 1060nm para evitarmos a segunda ordem de difração da emissão do laser ao passar pelas redes de difração do monocromador.

4.3 Luminescência resolvida no tempo (PLRT)

As medidas de PLRT foram feitas na mesma montagem da luminescência, com algumas pequenas modificações. Antes do *chopper* colocamos uma lente para focalizar a luz do laser em cima da pá de corte do *chopper*, evitando assim que parte do feixe seja cortado e gere efeitos não desejados nas medidas, como uma excitação prolongando por um tempo maior. Usamos um mesmo detector de InGaAs (IGA-010-H) porém mais rápido, pois necessitamos que os dados sejam coletados com velocidade maior do que o tempo de decaimento dos elétrons para o estado fundamental. Uma outra modificação importante é o uso de um amplificador de sinais diferente. Ao invés de usarmos o Lock-in, que não serve para amplificar medidas rápidas, pois seu tempo de aquisição é grande, utilizamos um amplificador de sinais rápido SR530 fabricado pela *Stanford Research Systems*. Um esquema da montagem é mostrado na figura abaixo

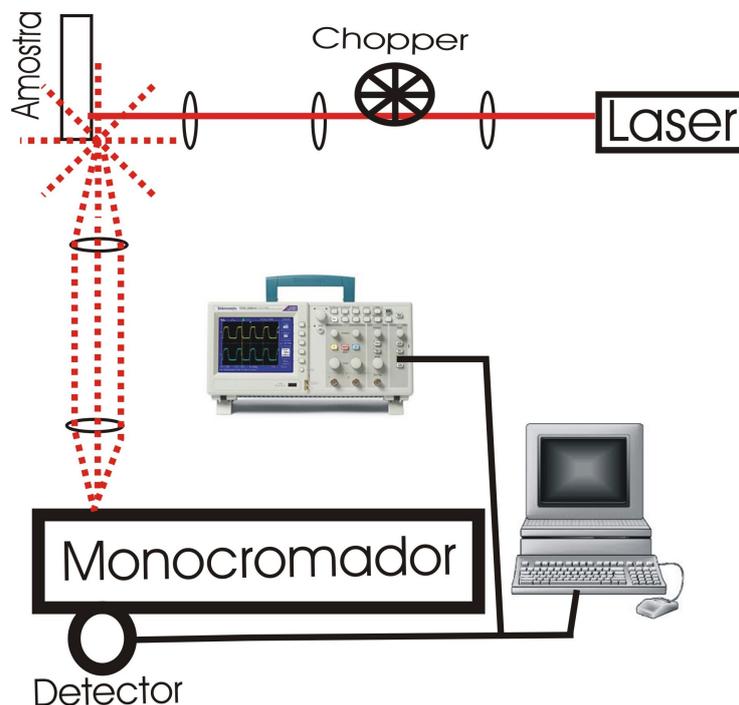


Figura 4.10: Esquema da montagem para medidas de luminescência resolvida no tempo.

O sinal do detector é mandado para o osciloscópio e o sinal do *chopper* é usado como referência. O tempo de vida das amostras que contém somente itérbio foram feitas excitando-as com o laser que emite em 980 nm e fixando o monocromador para um comprimento de onda em 1008nm. O *chopper* foi fixado em 55hz.

4.4 Laser de semiconductor

Emissão laser foi observada em um sólido de rubi em 1960 e depois em hélio-nônio em 1961. Em 1962, quatro artigos citando luz laser em semicondutores foram publicados quase que simultaneamente: Hall et al., Nathan et al. e Quist et al, em GaAs, e Holonyak e Bevacqua em GaAsP. O laser de semiconductor, também chamado de laser diodo ou laser de junção, funciona a partir da inversão de população entre duas bandas de energia através de uma injeção de elétrons na região tipo-p de um junção p-n. O diagrama de banda de uma junção p-n degenerada no equilíbrio é mostrada na figura 4.11. Uma polarização direta, de tensão V_a , é aplicada na junção de modo que a energia dos elétrons na região tipo-n aumentam de eV_a em relação à região tipo-p. Com o aumento dessa tensão uma região fina na junção é formada e nela se tem inversão de população, mostrado na figura 4.12. Aumentando a corrente através da junção um valor limite é atingido, acima desse valor a emissão de fótons é estimulada, abaixo, é espontânea.

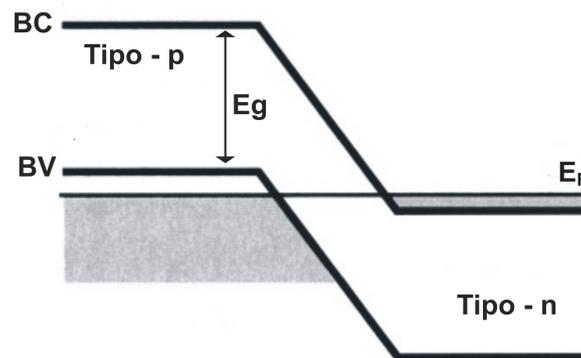


Figura 4.11: Diagrama de banda de uma junção p-n. BC e BV são as bandas de condução e banda de valência respectivamente. Nesse diagrama E_g é a energia do gap e E_f é a energia de Fermi.

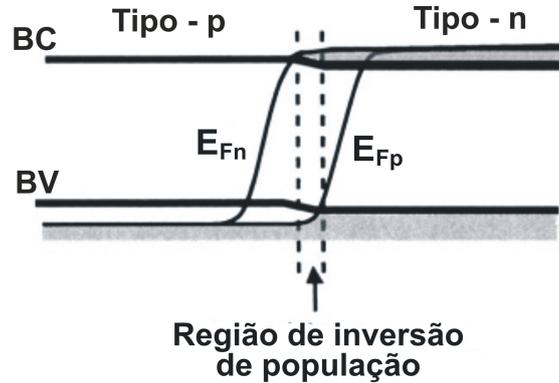


Figura 4.12: Diagrama de banda da junção p-n sob uma polarização direta. Nessa figura E_{fn} e E_{fp} são energias de Fermi da região tipo-n e tipo-p, respectivamente.

Um esquema completo de um laser de semiconductor é apresentado na figura 4.13. Dois semiespelhos paralelos são obtidos a partir do semiconductor polindo suas faces. Esses espelhos não tem 100% de refletividade para justamente deixar a luz sair do dispositivo. Na figura vemos que a região ativa é justamente onde se tem a inversão de população [27, 28, 29].

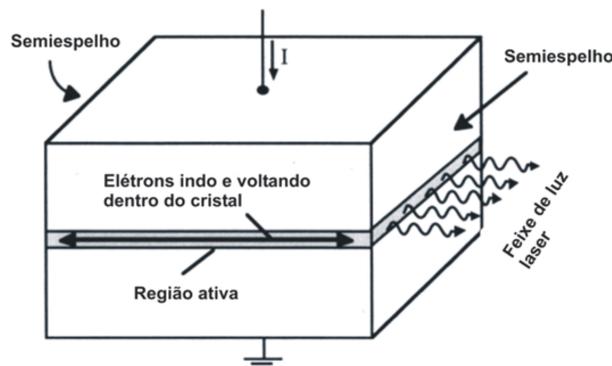


Figura 4.13: Laser de semiconductor sob polarização direta.

A tabela 4.2 mostra diversos semicondutores e o comprimento de onda em que eles emitem [30].

Tabela 4.2: Emissão de alguns semicondutores utilizados em *lasers*.

Semicondutor	Comprimento de onda da emissão (nm)
InGaN / GaN, SiC	380, 405, 450, 470
AlGaInP / GaAs	635, 650, 670
AlGaAs / GaAs	720 - 850
InGaAs / GaAs	900 - 1100
InGaAsP / InP	1000 - 1650
GaAs	867.7
AlAs	579.8
InP	919.1
GaP	549

Nas medidas de luminescência foram usados um laser de AlGaAs emitindo em $\lambda = 808nm$ e outro também de Estado Sólido com emissão em $\lambda = 532nm$.

4.5 Monocromador

Foi utilizado na realização das medidas um monocromador da empresa *Spectral Products* modelo DK480, ver figura 4.14. Esse monocromador possui comprimento focal de 480mm, as duas fendas (entrada e saída) são motorizadas, além de um motor de passo para a movimentação da rede de difração.



Figura 4.14: Monocromador DK480 com seu controle externo e o cd de instalação do programa.

Todas as suas funções são controladas por um microprocessador interno que pode ser acessada por um controle externo ou por um programa demonstrativo, escrito em Microsoft® Visual Basic™ 16bit versão 4.0 para Windows™ usando a porta RS232 (porta serial) para a comunicação. O diagrama óptico pode ser visto na figura 4.15, onde a luz proveniente de uma fonte externa, passa pela fenda de entrada e é direcionada por um espelho plano, M1, para um espelho colimador, C. O feixe focado é direcionado para a rede de difração, G, que difrata e reflete a radiação. Um comprimento de onda particular, determinado pela rotação da rede, é então direcionado ao espelho focal, F, que o foca na fenda de saída pelo segundo espelho plano, M2.

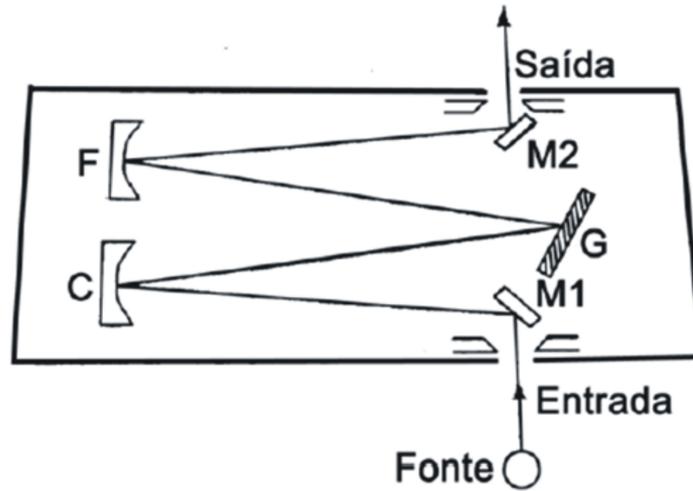


Figura 4.15: Desenho esquemático do monocromador.

Nesse modelo usam-se três redes de difração, de modo que cada uma possibilitará uma melhor resolução em determinada região do espectro. Tem-se as seguintes redes de difração:

→ 600 linhas/mm que varre o espectro de 350nm a 1300nm (G1);

→ 600 linhas/mm que varre o espectro de 950nm a 3000nm (G2);

→ 2400 linhas/mm que varre o espectro de 180nm a 680nm (G3).

A resolução máxima é dada pela equação abaixo

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{N} = \frac{\lambda}{d \times G} \quad (4.1)$$

onde N é o número total de linhas iluminadas, λ é o comprimento de onda na fenda, G é a largura da grade em mm e d é a densidade de linhas da grade em linha/mm.

A tabela 4.3 mostra os valores de $\Delta\lambda$ para as grades.

Tabela 4.3: Resolução máxima para G1, G2 e G3.

d (linhas/mm)	$\Delta\lambda$ (nm)
600	0.6
2400	0.2

As fendas permitem uma alteração na largura entre $10\mu\text{m}$ e $3000\mu\text{m}$ de forma independente uma da outra. Mais informações são encontradas em [31].

4.6 Detector

Para a luminescência foi utilizado um detector de InGaAs (IGA-030-H), que é basicamente uma junção p-n polarizada inversamente. Com polarização inversa aumentamos a diferença de energia entre a parte tipo-p e tipo-n e quando iluminada são gerados pares de elétrons-buracos (figura 4.16) e assim aumentando a corrente de difusão dos portadores. É através da corrente de difusão em que é medido a intensidade da luz incidente.

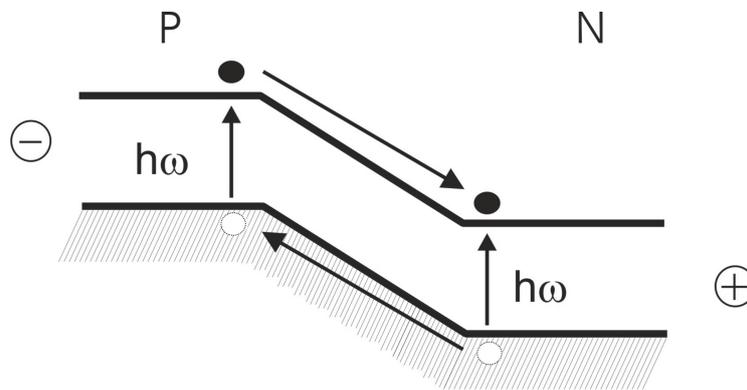


Figura 4.16: Junção p-n polarizada reversamente. Os portadores (bola preta representando elétron e bola branca representando buraco) então deslizam para a parte com energia menor, aumentando a corrente de difusão.

A resposta espectral do detector é dado na figura 4.17, onde vemos que ele

é sensível na parte infravermelha do espectro eletromagnético. Algumas de suas características são dadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Propriedades gerais do detector.

	IGA-030-H
Área ativa	3mm (diâmetro)
Comprimento de onda operacional	1,0 – 1,7 μm

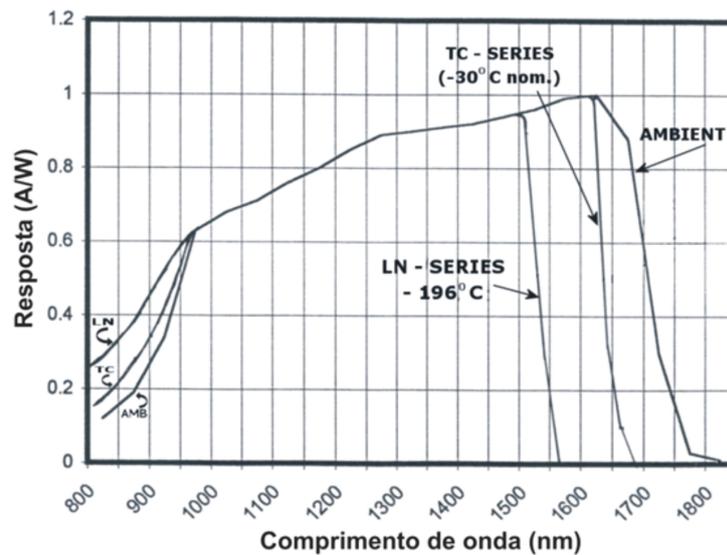


Figura 4.17: Resposta espectral do detector IGA – 030 – H.

4.7 Amplificador de Sinais

O amplificador de sinais utilizado foi o *lock-in*. Esse tipo de amplificador é um instrumento que pode detectar sinais baixos que estejam na presença de ruídos, o faz através da detecção síncrona. Essa detecção funciona da seguinte forma: dois

sinais são dados ao instrumento, o sinal de entrada, tendo este uma frequência fixa, e uma referência, que diz ao lock-in a frequência exata do sinal em interesse. Como o ruído não tem frequência fixa, a média de sua contribuição para o sinal final é praticamente nula, como mostrado na figura 4.18

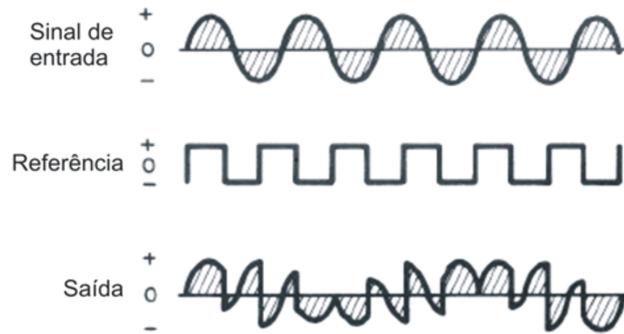


Figura 4.18: Sinais não síncronos com a referência, como é o caso do ruído, não contribuem em nada na média do sinal de saída.

O *lock-in* utilizado é o SR530 produzido pela *Stanford Research Systems*, mostrado na figura 4.19.



Figura 4.19: Amplificador *Lock-in* SR530, *Stanford Research Systems*.

O SR530 pode rejeitar ruídos com a frequência até $0.025Hz$ perto da frequência do sinal.

4.8 Medidas de Absorção

Para as medidas de absorção no visível foi usado o espectrofotômetro *UV – 2550* fabricado por *Shimadzu*, mostrado na figura 4.20.

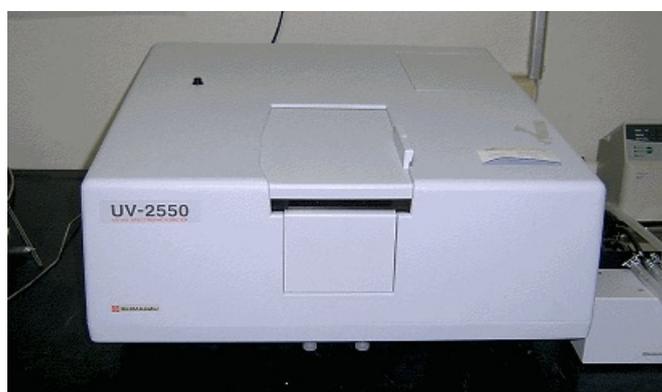


Figura 4.20: Espectrofotômetro *UV – Vis* Shimadzu.

As medidas foram feitas de $180nm$ até $800nm$ com um passo de $1nm$. Este espectrofotômetro consiste em duas lâmpadas, uma lâmpada de deutério ($160nm – 400nm$) e uma lâmpada de halogênio (Visível até IR). O equipamento nos dá diretamente o gráfico da absorbância em função do comprimento de onda, usando um fotodiodo de silício como detector.

Para as medidas no infravermelho próximo, usamos um espectrofotômetro MPA FT-NIR fabricado pela *Bruker*, analisamos uma faixa espectral de 800 a 2850 nm, com um passo de $1nm$. O MPA é mostrado na figura abaixo



Figura 4.21: Espectrofotômetro MPA *FT – NIR* Bruker.

O MPA possui uma esfera integradora com um detector de PbS (780 - 2780nm) e um detector de InGaAs (780 - 1725nm), uma resolução de 2cm^{-1} .

O interior de um espectrofotômetro genérico é mostrado na figura 4.22

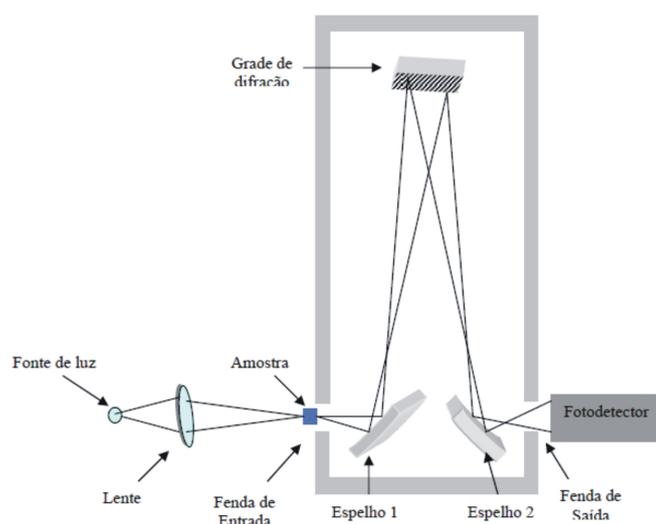


Figura 4.22: Desenho com o interior de um espectrofotômetro.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas realizadas na coleção de amostras utilizadas neste trabalho. Estas medidas são de absorção, luminescência e luminescência resolvida no tempo. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente e as montagens experimentais estão descritas no capítulo anterior.

5.1 Absorção

5.1.1 $PZABP + xYb$

A figura 5.1 apresenta os espectros de absorção do conjunto de amostras dopadas somente itérbio ($PZABP + xYb(x = 1, 2, 3...10)$).

Da equação 3.80 chegamos à EDO que descreve a lei de Lambert-Beer. Então ficamos com

$$\int \frac{dI}{I} = -\alpha \int dx \quad (5.1)$$

A expressão para o decréscimo na intensidade é dada por

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5.2)$$

Da equação acima, tiramos que

$$\alpha(\lambda) = \frac{\log(I_0/I)}{d \log e} = \frac{ABS}{d \log e} \quad (5.3)$$

onde d é a espessura da amostra e ABS é a absorbância.

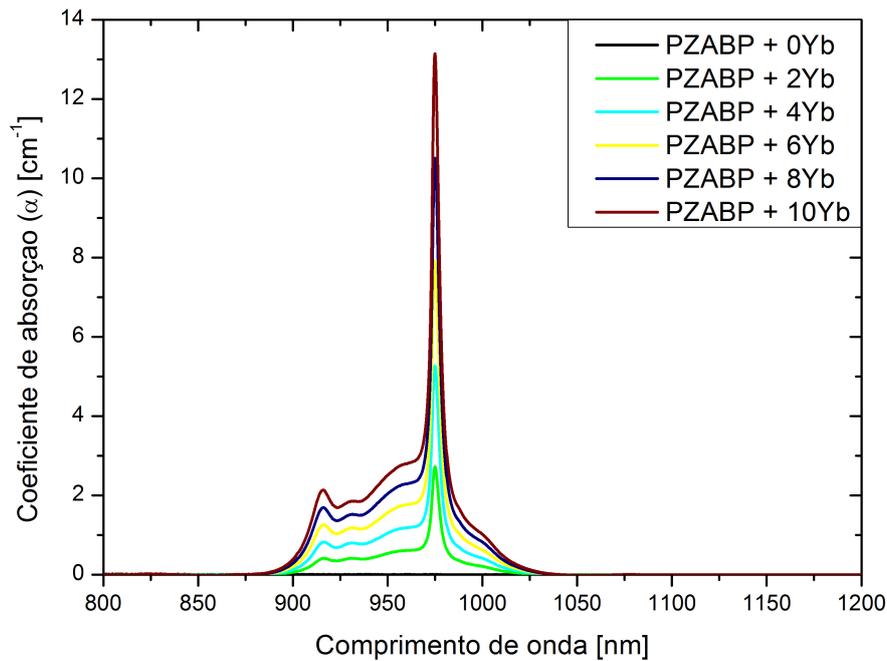


Figura 5.1: Espectro de absorção PZABP + xYb.

A figura 5.1 mostra o coeficiente de absorção, o qual conseguimos graças à equação 5.3 e aos dados coletados, em relação ao comprimento de onda. O passo de amostragem foi de $0,5\text{nm}$. O espectro é centrado em 975nm e mostra uma faixa espectral de 800nm a 1200nm . Em cada espectro encontramos uma linha de base e a subtraímos do espectro original, pois o equipamento leva em conta a razão entre a intensidade da luz incidente I_0 e a intensidade da luz transmitida I , não fazendo distinção entre a luz refletida e espalhada. Sem a linha de base, a absorbância e, consequentemente, o coeficiente de absorção, não se iguala a zero mesmo fora da banda de absorção do Yb^{3+} .

A figura 5.2 é o coeficiente de absorção do conjunto na região do UV-Vis. As amostras não tem pico de absorção nessa região.

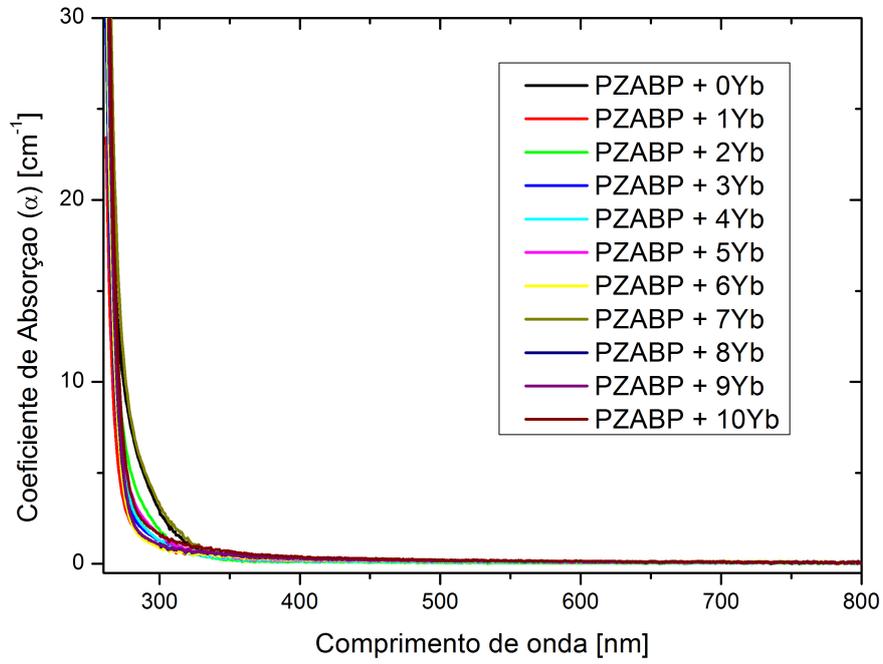


Figura 5.2: Coeficiente de absorção das amostras PZABP + xYb na região do UV-VIS.

Como vimos anteriormente, a equação 3.88 nos dará a taxa de emissão espontânea, e como descrito nela, o que nos interessa é a área embaixo da curva do coeficiente de absorção. A figura 5.3 nos dá a área de cada amostra do conjunto.

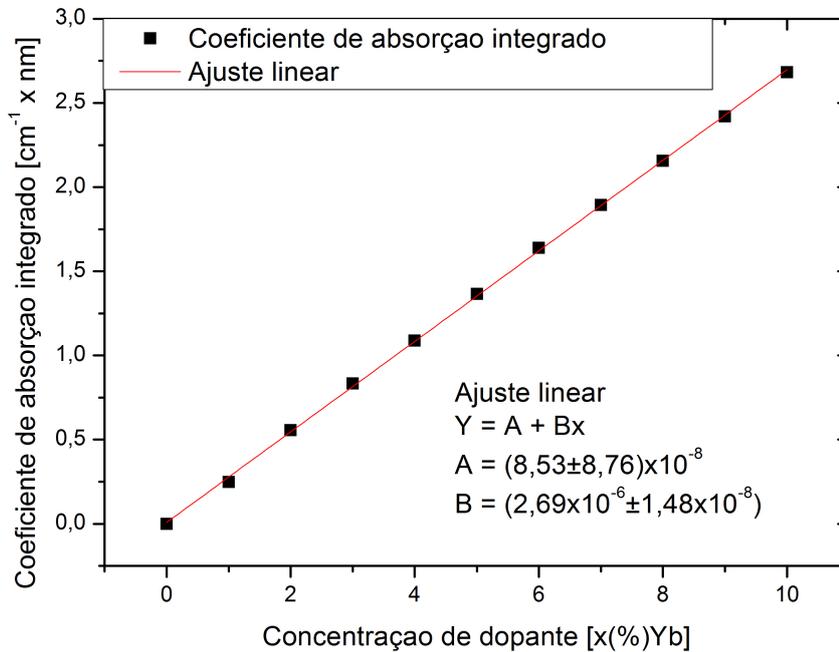


Figura 5.3: Coeficiente de absorção integrado na região de 850 a 1200 nm do conjunto PZABP + xYb.

Integramos a curva utilizando $\Delta\lambda = 5,45 \times 10^{-7} cm$ e na região de 850nm até 1200nm. A tabela 5.1 nos mostra a espessura (d) e a área debaixo da curva do coeficiente de absorção. Vemos que os coeficientes tem uma relação linear com a quantidade de dopante, o que está de acordo com a expressão $\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)/N$. Onde N é a quantidade de íons por cm^3 e $\sigma(\lambda)$ é a seção de choque do íon. A curva intercepta o eixo-y em $8,53 \times 10^{-8}$ que é perto do zero, como esperado se não houvesse dopante algum na amostra.

As espessuras foram medidas com um paquímetro tomando 3 pontos distintos de cada amostra e fazendo a média. As amostras apesar de parecerem uniformes, as espessuras em cada região são ligeiramente diferentes devido ao processo de polimento.

Tabela 5.1: Espessura das amostras e coeficiente de absorção integrado.

Amostra (% Yb)	Espessura (mm)	Coef. absorção integrado [$\text{cm}^{-1} \times \text{nm}$]
0	$1,90 \pm 0,06$	0
1	$2,07 \pm 0,04$	$2,47 \times 10^{-6}$
2	$2,03 \pm 0,05$	$5,56 \times 10^{-6}$
3	$2,08 \pm 0,01$	$8,33 \times 10^{-6}$
4	$1,96 \pm 0,01$	$1,09 \times 10^{-5}$
5	$1,88 \pm 0,06$	$1,36 \times 10^{-5}$
6	$1,89 \pm 0,04$	$1,64 \times 10^{-5}$
7	$1,91 \pm 0,03$	$1,89 \times 10^{-5}$
8	$1,84 \pm 0,06$	$2,15 \times 10^{-5}$
9	$1,93 \pm 0,01$	$2,42 \times 10^{-5}$
10	$1,91 \pm 0,01$	$2,68 \times 10^{-5}$

5.1.2 $PZABP + xYb + 1Te$

A mesma análise anterior foi feita nas amostras com os nanocristais de ZnTe ($PZABP + xYb + 1Te$). A figura 5.4 mostra o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda (nm). A figura é centrado em 975nm mostrando de 900nm até 1200nm .

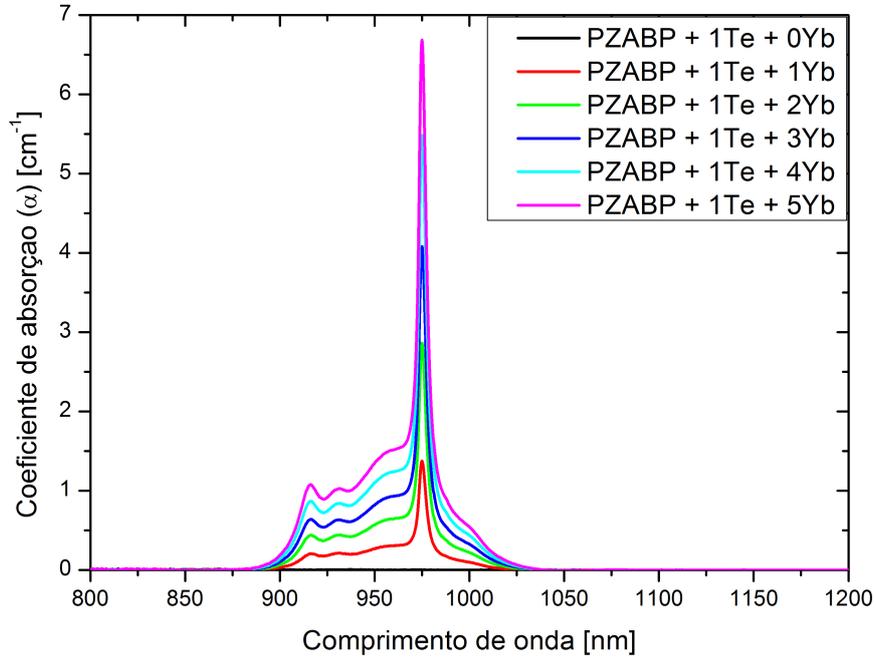


Figura 5.4: Espectro de absorção $PZABP + xYb + 1Te$.

A figura 5.5 é o coeficiente de absorção na região espectral do visível (~ 400 a 700 nm), mostrando que os nanocristais de ZnTe absorvem no visível. A figura mostra uma faixa espectral de $275nm$ até $800nm$ e o maior valor de absorção é centrado em $535,5nm$ e um outro pico centrado em $390nm$.

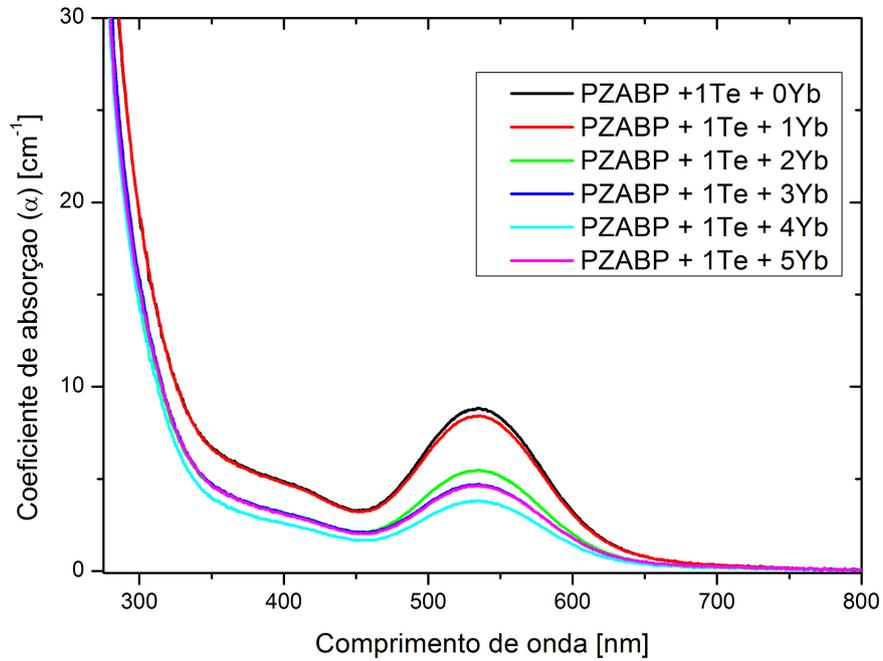


Figura 5.5: Espectro de absorção $PZABP + xYb + 1Te$.

A figura 5.6 mostra o coeficiente de absorção integrado na região de 850 a 1200 nm para o Yb^{3+} , e temos o resultado esperado, a curva é uma relação linear em função da densidade de íons. Essa curva intercepta o eixo-y em $3,41 \times 10^{-8}$ e é, praticamente, zero. Para integral nesse caso usamos $\Delta\lambda = 5,5 \times 10^{-7}cm$ e o intervalo de integração foi de $850nm$ até $1200nm$.

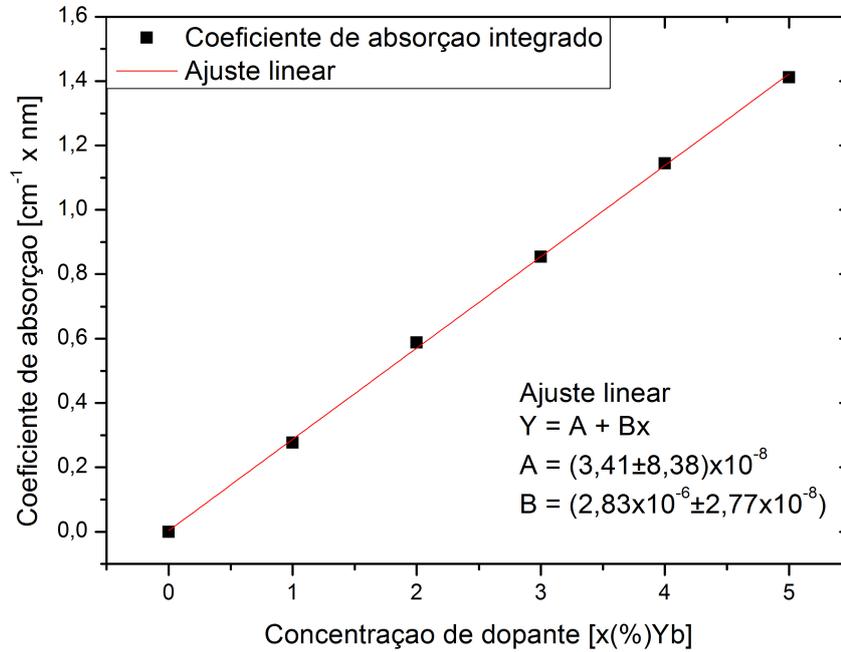


Figura 5.6: Coeficiente de absorção integrado do Yb^{3+} , na faixa de 850 a 1200 nm, do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$.

A tabela 5.2 mostra as espessuras das amostras desse conjunto e a área do coeficiente de absorção dos níveis do itérbio.

Tabela 5.2: Espessura das amostras e coeficiente de absorção integrado.

Amostra (%Yb + 1Te)	Espessura (mm)	Coef. absorção integrado
0	$1,73 \pm 0,04$	0
1	$1,99 \pm 0,08$	$2,77 \times 10^{-6}$
2	$1,91 \pm 0,05$	$5,88 \times 10^{-6}$
3	$1,94 \pm 0,07$	$8,54 \times 10^{-6}$
4	$1,61 \pm 0,07$	$1,14 \times 10^{-5}$
5	$1,64 \pm 0,10$	$1,41 \times 10^{-5}$

Comparando os dois espectros de absorção no visível, figuras 5.3 e 5.5, vemos um indício da formação dos nanocristais de ZnTe, mas somente esses dois resultados não garantem a presença dos mesmos. Para garantir a formação dos nanocristais foram feitas medidas de AFM (Atomic Force Microscopy), mostrada da figura 5.7.

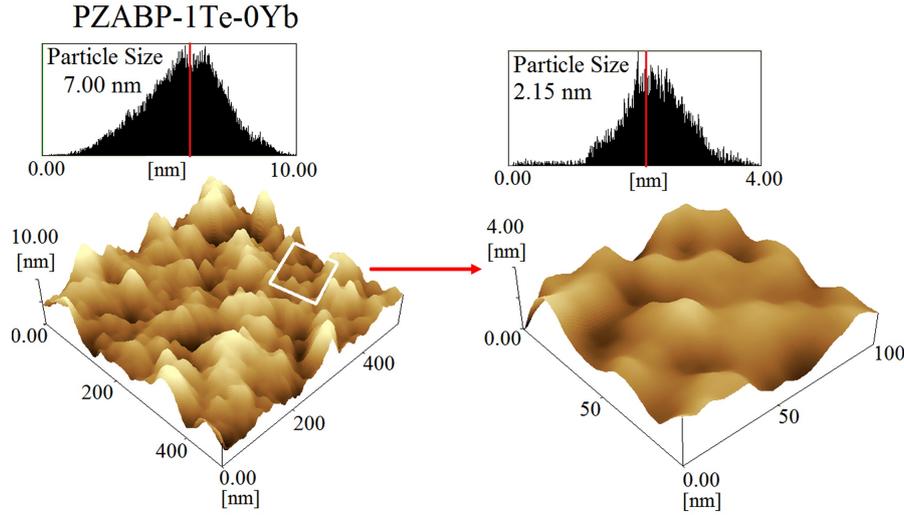


Figura 5.7: Imagens de AFM dos NCs crescidos nas matrizes PZABP.

Essas imagens ilustram a morfologia pontual (imagem à esquerda) e regiões de *cluster* (imagem à direita) com propriedades de *bulk* correspondendo aos dois picos de absorção em 390nm e $535,5\text{nm}$. Para estabelecer a correspondência dos picos com o tamanho dos nanocristais, usamos uma descrição quantitativa para se estimar o tamanho do gap de energia efetivo do nanocristal, derivada por Brus [32] usando a Aproximação de Massa Efetiva. A expressão derivada é

$$E_{g,eff}(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (5.4)$$

onde $E_g(\infty)$ é a energia do gap do semiconductor (para o ZnTe = 2.01 eV [33], m_e e m_h são as massas efetivas e ϵ é constante dielétrica do *bulk* ($\epsilon_{znte} = (9.9 \pm 0.2)$) [34].

5.2 Luminescência

5.2.1 $PZABP + xYb$

As medidas de luminescência para esse conjunto foram obtidos excitando as amostras com o laser de emissão em $808nm$. A figura 5.8 mostra o espectro de emissão do conjunto. Em cada amostra foi medida a fotoluminescência em 3 pontos distintos. Temos a intensidade da luz detectada (unidades arbitrárias u.a.) em função do comprimento de onda (nm). Cada espectro mostrado na figura 5.8 é na verdade a média das 3 medidas, mostrando a repetibilidade dos resultados.

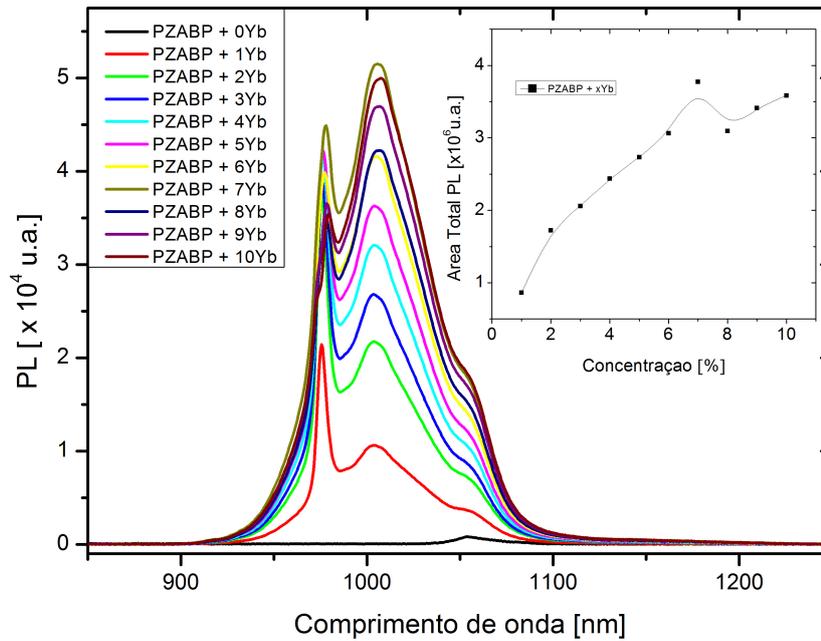


Figura 5.8: Espectro de emissão para as amostras do conjunto $PZABP + xYb$, com bombeio em $808 nm$.

Usamos um passo de $0,5nm$ para cada amostragem varrendo o espectro de $850nm$ até $1250nm$. A curva é centrada em $978nm$. Vemos um aumento na intensidade de luminescência em função do aumento da densidade de íons. Fica evidente

que tenho dois picos, um já mencionado anteriormente em $978nm$ e outro que cresce com o aumento da dopagem, centrado em $1008nm$. O segundo pico ultrapassa o primeiro em intensidade a partir da amostra com 5% de itérbio. Esse fenômeno é atribuído ao efeito de reabsorção, onde um íon absorve a radiação incidente e ao decair, emite um fóton. Em seguida, esse fóton é reabsorvido por um outro íon vizinho. Explicaremos esse fato nas conclusões.

5.2.2 $PZABP + xYb + 1Te$

As medidas desse conjunto foram feitas usando as mesmas especificações que as anteriores, porém não vemos o efeito de reabsorção, onde o segundo pico aumenta de intensidade. Um dos motivos pode ser a falta de termos uma densidade com % maior que 5 ou pela adição dos nanocristais de semicondutor, que como um componente a mais, pode ter distribuído melhor os íons de itérbio e aumentado sua distância interatômica, evitando assim, o efeito de reabsorção.

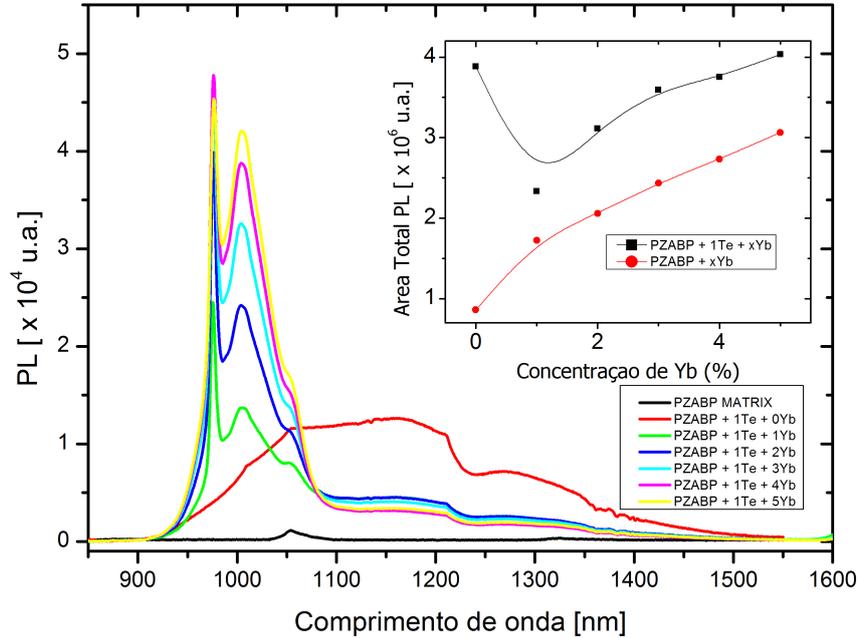


Figura 5.9: Espectro de emissão para as amostras do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$, com bombeio em 808 nm.

5.2.3 Luminescência com excitação em 532 nm

Com a finalidade de saber se está havendo transferência de energia entre os nanocristais de ZnTe e os íons de itérbio, foram feitas medidas com excitação ressonante com a absorção dos nanocristais usando um laser de emissão em 532nm. Como vimos na figura 5.5, elas absorvem com um valor máximo em 535,5nm, então, com esse laser podemos chegar perto da ressonância. O resultado é mostrado na figura 5.10

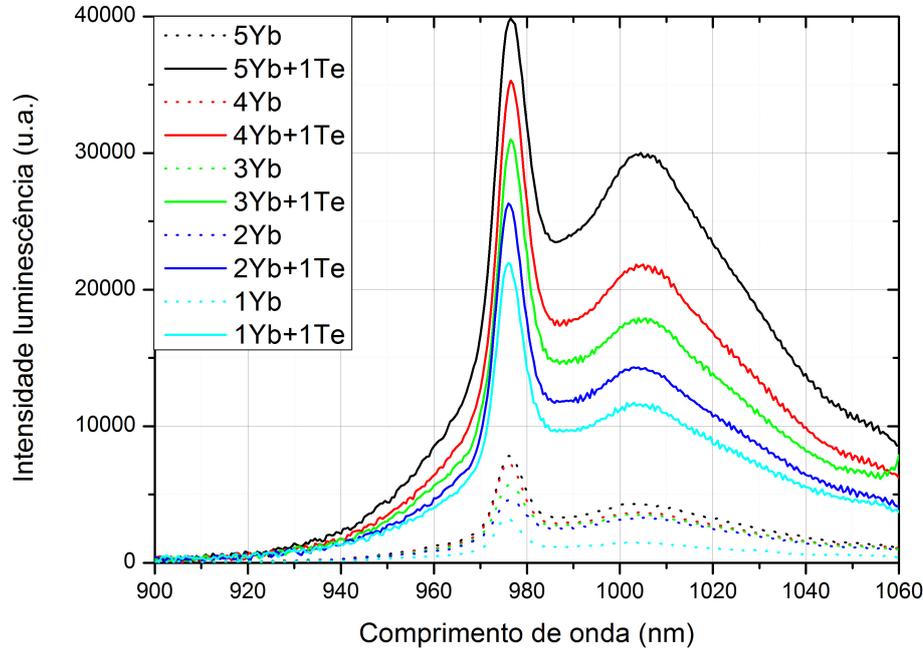


Figura 5.10: Espectro de emissão para as amostras do conjunto $PZABP+xYb+1Te$ comparado com $PZABP+xYb$, com bombeio em 532 nm.

As medidas foram feitas com o *chopper* em $55Hz$, as fendas do monocromador em $1000\mu m$ e para o conjunto $PZABP+xYb$ a lock-in foi usado com uma sensibilidade de $500\mu V$ e para o conjunto $PZABP+xYb+1Te$ com sensibilidade $2mV$. Foi analisada uma região de $900nm$ até $1060nm$. Apesar a emissão do Yb se estender para valores maiores que $1060nm$, fizemos isso para evitar a segunda ordem de difração do laser que passaria em $1064nm$ devido às redes de difração dentro do monocromador e poderíamos danificar o detector por ser muito intensa.

Vemos que a intensidade de luminescência para o conjunto de amostras com os nanocristais é quase 5 vezes maior comparado com o conjunto sem o ZnTe. Isso mostra que já uma transferência de energia dos nanocristais para os íons. Essa transferência é de forma não radiativa, caindo em forma de fônons e transferindo energia para os íons de Yb que, por sua vez, decaem radiativamente. Com a implementação dos nanocristais conseguimos um aumento significativo da luminescência das amos-

tras. Selvan et al. [35] e Ehrhart et al. [16] conseguiram um aumento de $12\times$ na luminescência em $618nm$ do Eu^{3+} usando nanocristais de CdS que tem pico de absorção em $400nm$, o motivo para esse aumento ter sido maior que o nosso, é devido a proximidade maior (pensando energeticamente) dos níveis de energia, isto é, um processo de transferência de energia com menos fônons, ou seja, mais provável. Uma melhora que podemos ter nos nossos resultados é utilizar um nanocristal que tenha a banda de absorção/emissão mais próxima do itérbio.

5.3 Tempo de vida

As medições do tempo vida do estado ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+} foram feitas utilizando a técnica de luminescência resolvida no tempo descrita na seção 4.3. Na figura 5.11 mostra um decaimento típico para ambos conjuntos (PZABP + xYb e PZABP + xYb + 1Te) e o ajuste teórico de um decaimento exponencial. O valor de R^2 do ajuste é próximo de 1, confirmando que o decaimento tem forma exponencial.

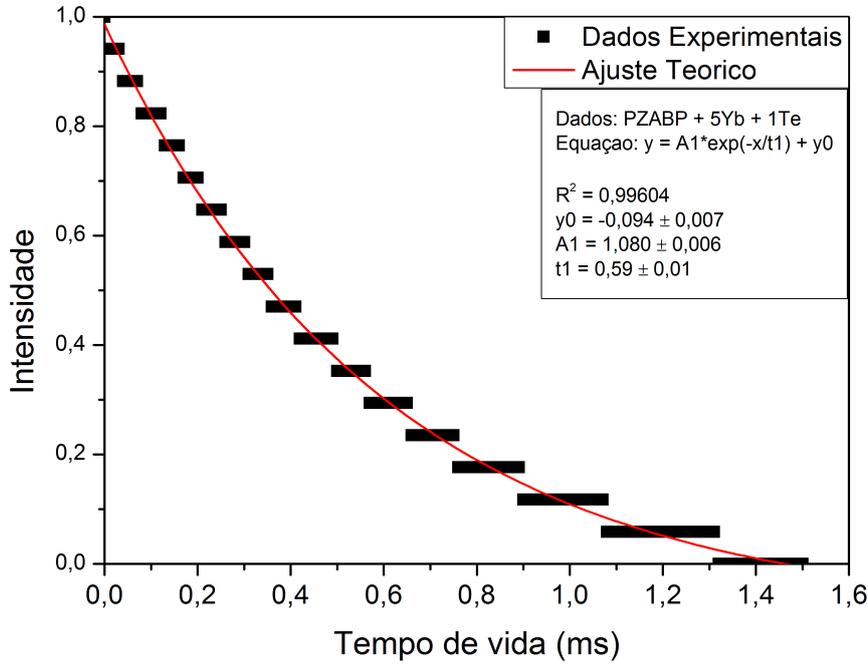


Figura 5.11: Decaimento e ajuste para a amostra $PZABP + 5Yb + 1Te$.

No cálculo do tempo de vida utilizamos a equação 3.88 com algumas modificações. Vamos substituir a seção de choque de absorção pelo coeficiente de absorção com a relação

$$\sigma_{12}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (5.5)$$

já mostrada antes. Sendo N a densidade de íons Yb^{3+} .

Obtemos então

$$A_{rad} = \frac{8\pi cn^2(2J_1 + 1)}{\lambda_p^4 N(2J_2 + 1)} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (5.6)$$

onde n é o índice de refração da matriz, c é a velocidade da luz do vácuo, λ_p é o comprimento de onda do pico de absorção e $2J_1 + 1$ e $2J_2 + 1$ são as degenerescências dos níveis ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ respectivamente.

O índice de refração foi medido em um refratômetro de Abbe e o valor encontrado de $n = 1,59$.

A densidade de íons foi calculada através da expressão

$$N = 2 \times \frac{x\%}{1 + x\%} \times \frac{\rho \times 6,02 \times 10^{23}}{\text{Massa atômica do } Yb_2O_3} \quad (5.7)$$

onde $x\%$ é a porcentagem de dopante na matriz, ρ é a densidade da matriz e $6,02 \times 10^{23} g/mol$ é o número de Avogadro.

Na tabela 5.3 mostramos a densidade de cada amostra em função da quantidade de dopante e sua respectiva densidade de íons

Tabela 5.3: Densidade de íons por amostra.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Densidade $\times 10^{20}$ (íons/ cm^3)
<i>PZABP + 1Yb</i>	3,34	1,01
<i>PZABP + 2Yb</i>	3,38	2,02
<i>PZABP + 3Yb</i>	3,43	3,05
<i>PZABP + 4Yb</i>	3,44	4,04
<i>PZABP + 5Yb</i>	3,07	4,64
<i>PZABP + 1Yb + 1Te</i>	3,41	1,02
<i>PZABP + 2Yb + 1Te</i>	3,45	2,05
<i>PZABP + 3Yb + 1Te</i>	3,46	3,05
<i>PZABP + 4Yb + 1Te</i>	3,45	4,02
<i>PZABP + 5Yb + 1Te</i>	3,41	4,91

Com esses resultados, utilizando a equação 5.6, obtemos os tempos de vida para cada amostra dos conjuntos. O resultado é mostrado na tabela 5.4 e utilizando que $1/A_{rad} = \tau_{rad}$

Tabela 5.4: Tempos de vida calculados.

Amostra	Tempo de vida (ms)
$PZABP + 1Yb$	1,46
$PZABP + 2Yb$	1,30
$PZABP + 3Yb$	1,31
$PZABP + 4Yb$	1,33
$PZABP + 5Yb$	1,16
$PZABP + 1Yb + 1Te$	1,32
$PZABP + 2Yb + 1Te$	1,24
$PZABP + 3Yb + 1Te$	1,27
$PZABP + 4Yb + 1Te$	1,25
$PZABP + 5Yb + 1Te$	1,24

As figuras 5.12 e 5.13 mostram o tempo de vida experimental variando de acordo com a concentração de dopante. As medidas foram feitas utilizando a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo explicada anteriormente. Foi utilizado um laser de emissão em 980 nm e fixado o monocromador em 1008 nm. Os tempos de vida experimentais são obtidos usando uma fonte de luz modulada incidente na amostra. Seguindo o mesmo procedimento para a luminescência na qual obtemos os tempos de vida para 3 pontos distintos. A radiação incidente tem que ser modulada em uma certa frequência f , assim em $f/2$ (quando a radiação estiver "ligada") estaremos excitando os íons e em $f/2$ (radiação desligada) estaremos detectando o tempo em que os íons ficam no estado excitado.

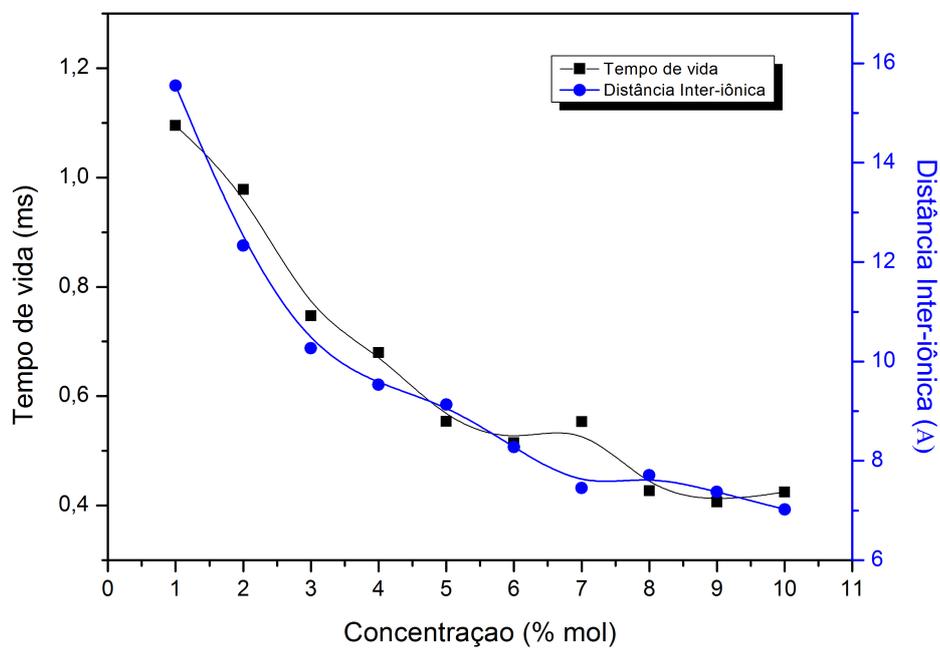


Figura 5.12: Tempo de vida para as amostras do conjunto $PZABP + xYb$ e a variação das distâncias inter-iônicas.

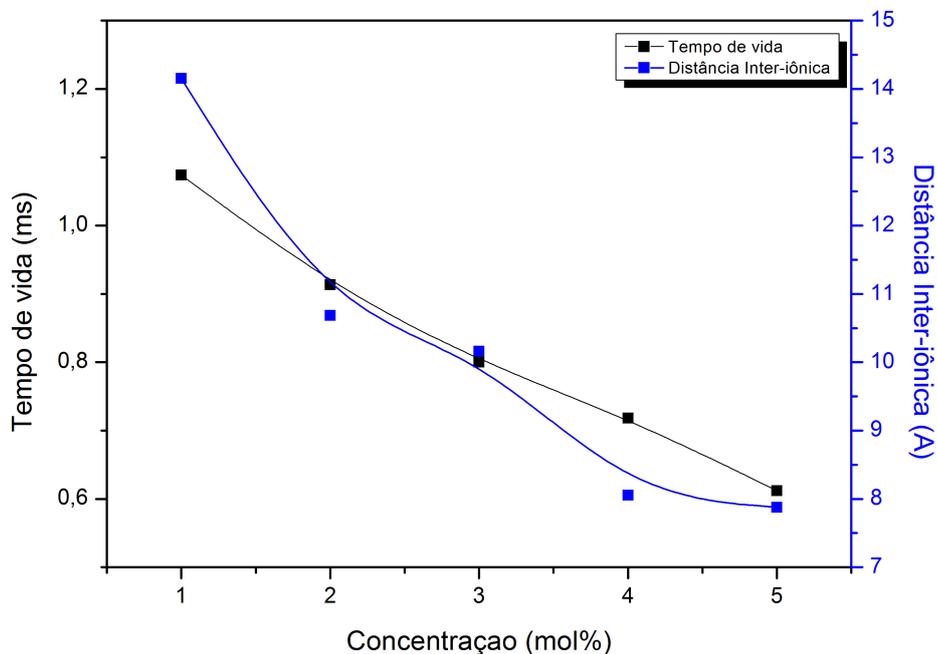


Figura 5.13: Tempo de vida para as amostras do conjunto $PZABP + xYb + 1Te$ e a variação das distâncias inter-iônicas.

A diminuição do tempo de vida é devido à migração de energia entre os íons de Yb^{3+} e/ou transferência entre os íons de Yb^{3+} e OH^- ligados diretamente ao vidro PZABP. É sabido que os grupos OH^- tem uma larga e intensa banda de absorção em $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$ em vidros fosfatos. Podemos observar na figura 5.14 o espectro de transmitância no infravermelho por Transformada de Fourier, uma larga banda de absorção em torno de 3000 cm^{-1} para os vidros PZABP.

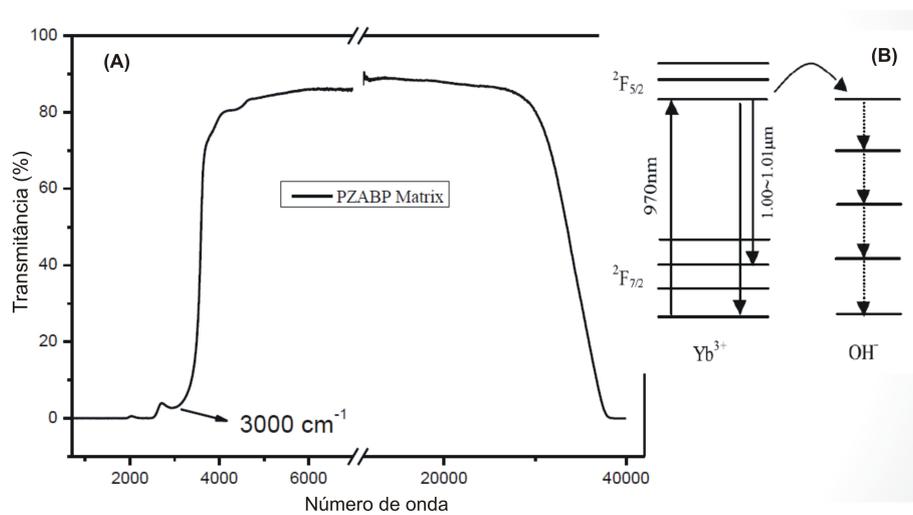


Figura 5.14: Espectro da transformada de Fourier no infravermelho para os vidros PZABP.

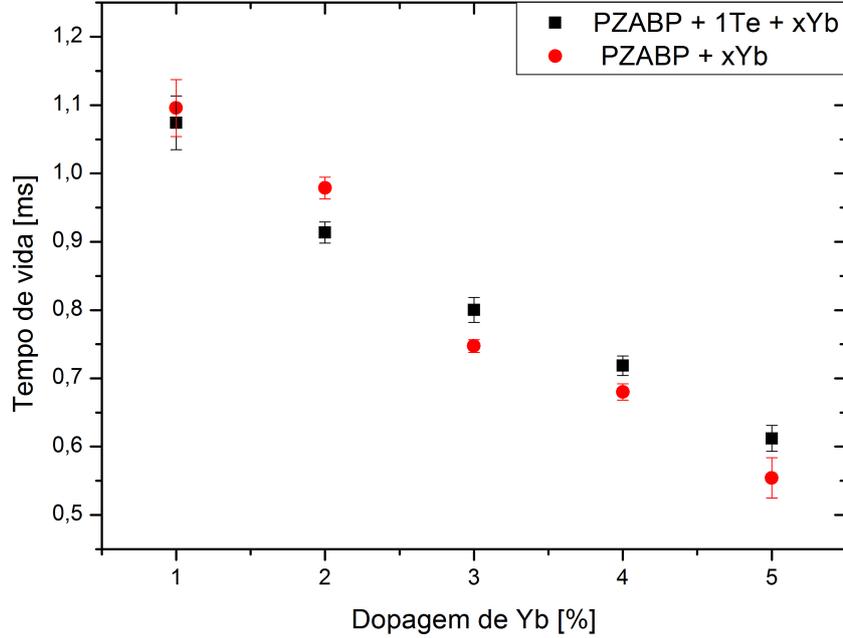


Figura 5.15: Tempo de vida comparando a amostras do conjunto $PZABP + xYb$ com o conjunto $PZABP + xYb + 1Te$.

Observamos uma pequena diminuição dos tempos de vida comparando amostras de mesma concentração mas conjuntos diferentes. A conclusão que se chega é que a presença dos nanocristais de ZnTe facilitam o decaimento dos elétrons excitados para o estado fundamental.

5.4 Eficiência Quântica

A eficiência quântica mede a razão da quantidade de fótons emitidos pela quantidade de fótons absorvidos. Para lantanídeos ela é a razão do tempo de vida experimental dividido pelo tempo de vida calculado. É dada por

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \quad (5.8)$$

Os tempos de vida calculados são mostrados na sessão anterior na tabela 5.4. A eficiência de cada amostra dos conjuntos é dada na tabela 5.5

Tabela 5.5: Eficiências quânticas.

Amostra	Eficiência Quântica (%)
$PZABP + 1Yb$	75
$PZABP + 2Yb$	75
$PZABP + 3Yb$	57
$PZABP + 4Yb$	51
$PZABP + 5Yb$	48
$PZABP + 1Yb + 1Te$	82
$PZABP + 2Yb + 1Te$	74
$PZABP + 3Yb + 1Te$	63
$PZABP + 4Yb + 1Te$	57
$PZABP + 5Yb + 1Te$	49

Vemos que a eficiência diminui quando aumentamos a concentração de dopantes. Isso é atribuído ao efeito de reabsorção e ao aumento de efeitos não radiativos. O tempo de vida experimental pode ser escrito como

$$\frac{1}{\tau^{exp}} = W_{rad} + W_{nrad} \quad (5.9)$$

onde W_{nrad} é a taxa de transição não radiativa, que é a soma das contribuições de todos os processos não radiativos [36].

$$W_{nrad} = W_{mp} + W_{Yb} + W_{OH} + \sum W_{tm} + \sum W_{re} \quad (5.10)$$

O primeiro termo se refere à relaxação multifônon e à uma perda intrínseca que depende da temperatura da matriz vítrea [37]. O segundo termo é devido à contribuição da concentração de Yb^{3+} e se refere à troca de energia entre íons de Yb^{3+} . Os últimos 3 termos são relacionados à interação dos íons de Yb^{3+} e impurezas como grupos OH^{-1} , íons de metais de transição e outros íons TRs que podem ter entrado no processo de fabricação do vidro. A queda do tempo de vida, de

acordo com a equação 5.10 é devido à transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e/ou transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e os grupos OH^{-1} diretamente ligado ao sistema vítreo PZABP. Para maiores informações quantitativas desse fenômeno ver [38, 39, 40, 41]

Comparando os dois conjuntos, vemos que a eficiência quântica aumenta, o que justifica o uso dos nanocristais como sensibilizadores, aumentando a quantidade de energia recebida na troca.

Capítulo 6

Conclusão

Neste capítulo estão resumidos as principais conclusões sobre os resultados obtidos neste trabalho.

6.1 Absorção

Pelas medidas de absorção vemos que o coeficiente de absorção cresce linearmente com a concentração, como mostrado nas figuras 5.3 e 5.6, não tendo então nenhum comportamento anormal. Isso implica que os íons de Yb^{3+} estão espalhados homogeneamente pela amostra, sem formação de aglomerados. O pico da banda de absorção está centrado em $975nm$ de acordo com a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} .

6.2 Luminescência, Tempos de vida e Eficiência Quântica

Pelas medidas de luminescência mostradas nas figuras 5.8 e 5.9, onde se excitou as amostras e $808nm$, vemos um aumento na luminescência. E comparando os espectros de luminescência, vemos uma diminuição na taxa de reabsorção, indicando que os nanocristais decrescem esse efeito.

O resultado mais significativo que se obtivemos neste trabalho, foi a luminescência quando excitamos com $532nm$ ressonante com a absorção dos nanocristais de ZnTe, mostradas na figura 5.10, na qual vemos um aumento de $5\times$ da intensidade de luminescência. Em relação ao aumento da intensidade de luminescência, é o resul-

tado mais importante que obtemos com os vidros PZABP. Esse resultado nos mostra que os nanocristais de ZnTe transferem uma quantidade de energia significativa para os íons de Yb, servindo assim como sensibilizadores para o aumento da emissão destes. A maior implicação deste resultado é o fato de podermos, futuramente, estudar a aplicação do Yb como um laser sintonizável (devido a sua banda larga) utilizando esses nanocristais. Apesar da eficiência quântica não mostrar tamanho aumento, o resultado é visível na luminescência com o laser de $532nm$ [42, 17, 16, 15, 43, 35].

Os tempos de vida estão de acordo com os encontrados na literatura, que variam de $0,6ms$ até $2,0ms$. A eficiência quântica decresce quando crescemos a quantidade de dopante, isso é esperado pois efeitos não radiativos, que aumentam com a quantidade de dopante, diminuem a quantidade de energia transformada em radiação.

Mesmo com a diferença de energia entre os nanocristais e a banda de absorção do itérbio conseguimos um resultado com aumento significativo que não foi obtido em nenhum outro conjunto das matrizes PZABP. Uma fonte de estudos futuros é a utilização de nanocristais semicondutores com a absorção próxima à banda de absorção do itérbio e a manufatura dos sistemas vítreos utilizados com atmosfera controlada para atingir um performance laser melhor através da diminuição dos grupos OH^- .

Referências Bibliográficas

- [1] N. Herron Y. Wang. Nanometer-sized semiconductor clusters: Materials synthesis, quantum size effects and photophysical properties. *Journal of Physical Chemistry*, 95:525, 532, 1991.
- [2] A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271:933,937, 1996.
- [3] Weihua Zhang He Hu. Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles. *Optical Materials*, 28:536,550, 2005.
- [4] Orazio Svelto. *Principles of Lasers*. Springer, 2010.
- [5] F. A. Bomfim, J. R. Martinelli, L. R. P. Kassab, N. U. Wetter, and J. J. Neto. Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of Yb³⁺ and Er³⁺ codoped PbO - GeO₂ - Ga₂O₃. *Journal of Non Crystalline Solids*, 354:4755,4759, 2008.
- [6] Huang Ping, Daqin Chen, Yunlong Yu, and Yuansheng Wang. Judd-ofelt analyses and luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass ceramics containing NaYF₄ nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010.
- [7] Marvin J. Weber. *Handbook of Lasers*. CRC Publisher LLC, 2001.
- [8] Lili Zhang, Jie Xu, Yiechen Hu, Guorong Chen, and Zhongjian Wang. Near-infrared quantum cutting in Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 2013.
- [9] Barbier D, Rattay M, SaintAndre F, Clauss G, Trouillon M, Kevorkian A, Delavaux JMP, and Murphy E. Amplifying four-wavelength combiner, based on

- erbium/ytterbium-doped waveguide amplifiers and integrated splitters. *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, 1997.
- [10] Taccheo S, Laporta P, Longhi S, Svelto O, and Svelto C. Diode-pumped bulk erbium-ytterbium lasers. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, 1996.
- [11] van Veggel FCJM Polman A. Broadband sensitizers for erbiumdoped planar optical amplifiers: review. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA BOPTICAL PHYSICS*, 2011.
- [12] Welber Gianini Quirino. Espectroscopia óptica de vidros tetrafosfatos dopados com Yb^{3+} . Master's thesis, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- [13] O. Malta, P. Santa-Cruz, G. de Sá, and F. Auzel. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials. *Journal of Luminescence*, 33:261, 272, 1985.
- [14] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Physical Review Letters*, 72:416, 419, 1994.
- [15] Ping Yang, Mengkai Lü, Dong Xü, Duolong Yuan, and Guangjun Zhou. ZnS nanocrystals co-activated by transition metals and rare-earth metals - a new class of luminescent materials. *Journal of Luminescence*, 93:101, 105, 2001.
- [16] G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, F. Beclin, Ph. Boy, S. Turrell, and M. Bouazaoui. Energy transfer between semiconductor nanoparticles (ZnS or CdS) and Eu^{3+} ions in sol-gel derived ZrO_2 thin films. *Optical Materials*, 30:1595,1602, 2007.
- [17] Gijo Jose, Gin Jose, Vinoy Thomas, Cyriac Joseph, M. A. Ittyachen, and N. V. Unnikrishnan. Fluorescence enhancement from Eu^{3+} ions in CdSe nanocrystal containing silica matrix hosts. *Materials Letters*, 57:1051,1055, 2002.
- [18] Richard L. Liboff. *Introductory Quantum Mechanics*. Addison - Wesley, 1980.
- [19] Richard S. Quimby. *Photonics and Lasers - An Introduction*. Wiley-Interscience, 2006.

- [20] D. E. McCumber. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*, 136:A954, 1964.
- [21] Martin Gouterman. Radiationless transitions: A semiclassical model. *Journal of Chemical Physics*, 36:2846, 2853, 1961.
- [22] Zeev Burshtein. Radiative, nonradiative, and mixed-decay transitions of rare-earth ions in dielectric media. *Optical Engineering*, 49:091005–1, 091005–20, 2010.
- [23] Bernard Jacquier Guokui Liu. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, 2009.
- [24] Ivan S. Gutsow and Jörn W. P. Schmelzer. *The Vitreous State*. Springer, 2013.
- [25] J. Zharzycki. *Glasses and Amorphous Materials*. Wiley, 1991.
- [26] Édison Pecoraro; Luiz Antonio de Oliveira Nunes; Jurací A. Sampaio; Sérgio Gama; Mauro L. Baesso. Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd^{3+} . *Periódico Desconhecido*, 1999.
- [27] C. A. Colinge J. P. Colinge. *Physics of Semiconductor Devices*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [28] Richard Dalven. *Introduction to Applied Solid State Physics*. Plenum Press, 1982.
- [29] Simon M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, 2006.
- [30] Ronald W. Waynant and Marwood N. Ediger. *Electro-optics Handbook*. McGraw-Hill, 2000.
- [31] Digikröm. *Digikröm DK 240 1/4 Meter, DK 240 Double 1/4 Meter, DK 480 1/2 Meter Monochromator User Manual*, 2003.
- [32] L. E. Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry*, 90:2555–2560, 1986.
- [33] Debasish Banerjee Hongfei Jia Chen Ling, Lin Qin Zhou. Band structures of znte:o alloys with isolated oxygen and with clustered oxygen impurities. *Journal of Alloys and Compounds*, 584:289–294, 2013.

- [34] R. A. Lewis E. Constable. Optical parameters of znTe determined using continuous-wave terahertz. *Journal of Applied Physics*, 112:063104, 2012.
- [35] S. Tamil Selvan, Tomokatsu Hayakawa, and Masayuki Nogami. Enhanced fluorescence from Eu^{3+} -doped silica gels by adsorbed CdS nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 291:137, 141, 2001.
- [36] J. H. Campbell and T. I. Suratwala. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high peak power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000.
- [37] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, , and M. J. Weber. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. *Physical Review B*, 1977.
- [38] C.D. Marshall, S. A Payne, L. K. Smith, H.T. Powell, and W. F. Krupke. Three-level Q-switched laser operation of ytterbium-doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ at 985 nm. *Optics Letters*, 25:622,624, 1995.
- [39] D. S. Sumida and T. Y. Fan. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media. *Optics Letters*, 1994.
- [40] Hongbing Yin, Peizhen Deng, Junzhou Zhang, and Fuxi Gan. Emission properties of Yb^{3+} in fluorophosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210:243,248, 1996.
- [41] Hefang Hu Long Zhang. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} in tetraphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 292:108, 114, 2001.
- [42] Zhenxing Fu Erkang Wang Yu Lei Yu Tuan Min Cui Hairong Zheng, Dangle Gao. Fluorescence enhancement of Ln^{3+} doped nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 131:423,428, 2010.
- [43] R. N. Bhargava. Doped nanocrystalline materials - physics and applications. *Journal of Luminescence*, 70:85, 94, 1996.