

# ESTUDO DE VIDROS DE TELURETO CODOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES COMO AMPLIFICADORES ÓPTICOS

Jonas Jakutis Neto<sup>1</sup>, Carlos Taveira Amâncio<sup>2</sup>, Luciana Reyes Pires Kassab<sup>3</sup>, Niklaus Ursus Wetter<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Aluno de doutorado do curso de pós graduação IPEN/USP

<sup>2</sup> Aluno de mestrado do curso de pós graduação da Escola Politécnica/USP

<sup>3</sup> Prof. Dra. da FATEC-SP e Pesq. da FATEC-SP

<sup>4</sup> Pesq. Dr. do IPEN/USP

[jjneto@ipen.br](mailto:jjneto@ipen.br), [nuwetter@ipen.br](mailto:nuwetter@ipen.br), [kassablm@osite.com.br](mailto:kassablm@osite.com.br), [carlos.ta@ig.com.br](mailto:carlos.ta@ig.com.br)

## Resumo

A conversão ascendente do  $\text{Er}^{3+}$  em vidros de telureto e fibras de telureto ( $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ ) é investigada neste trabalho em função da variação da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . Esses vidros apresentam baixa energia de fônon ( $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ), alto índice de refração ( $\sim 2$ ), ampla janela de transmissão (350 nm – 6500nm). Como resultado, observamos um aumento das emissões nas regiões do verde e do vermelho com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . Cabe ressaltar que a emissão na região do vermelho foi mais afetada que o verde pelo aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . O mesmo comportamento foi observado nas fibras de telureto, obtidas por puxamento manual, feitas a partir da mesma composição vítrea. A literatura não apresenta resultados desta natureza para vidros de telureto.

## 1. Introdução

Vidros baseados em  $\text{TeO}_2$  são transparentes nas regiões do visível até a do infravermelho médio. O término da janela de transmissão no infravermelho pode se deslocar para comprimentos de onda maiores quando íons mais pesados são introduzidos na composição da matriz. Vidros de telureto têm baixa energia de fônon e propriedades de óptica não linear adequadas para aplicações com dispositivos fotônicos (chaves ópticas e limitadores ópticos) devido ao elevado índice de refração sempre  $\geq 2,0$ . A baixa energia de fônon e o alto índice de refração podem produzir pequenas taxas de decaimento não radiativo e altas taxas de emissão dos níveis de energia das terras raras o que permite processos de conversão ascendente mais eficientes. Em particular os vidros  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  possuem uma janela de transmissão compreendida no intervalo entre 360 nm e 6500 nm e energia de fônon de  $700 \text{ cm}^{-1}$ , semelhante ao dos germanatos, mas inferior a dos silicatos ( $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) e dos fosfatos ( $1200 \text{ cm}^{-1}$ ) [1]. Outra característica muito importante dessa matriz é a facilidade para obtenção de fibras vítreas por puxamento manual [2].

Vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$  são muito interessantes devido às suas propriedades ópticas para aplicação em lasers [3], amplificadores ópticos [4], dispositivos fotônicos e sensores de infravermelho. Com o desenvolvimento de diodos laser emitindo em 980 nm e fornecendo altas potências o interesse por estas

aplicações aumentou consideravelmente. Além disto, a sobreposição espectral da transição  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  com a transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  fornece um eficiente mecanismo de transferência de energia entre esses dois íons [5] motivo pelo qual há muitos estudos feitos em vidros codopados com ambos.

Foram produzidas e caracterizadas nesse trabalho, cinco amostras de teluretos pertencentes à família  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ , codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , e preparadas com 0,5% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  variando a concentração do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  de 1 a 5% em peso; também foi preparada amostra com apenas 1% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para estudos comparativos. A interferência do dopante  $\text{Yb}^{3+}$  nas emissões luminescentes do  $\text{Er}^{3+}$  na região do visível é apresentada, o processo de transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  é discutido e as possíveis aplicações do novo material são colocadas.

## 2. Preparação dos vidros e caracterização da emissão

As amostras foram preparadas adicionando 0,5% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e diferentes concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1 a 5% em peso) à seguinte composição na qual os elementos são apresentados em porcentagem de peso: 33,33 $\text{TeO}_2$ -33,33 $\text{GeO}_2$ -33,33 $\text{PbO}$  (T1). Os reagentes são misturados e fundidos por um uma hora em um cadinho de platina pura a  $1050^\circ\text{C}$ ; em seguida o material fundido é vertido em molde de latão pré aquecido para ser finalmente tratado termicamente durante 1 hora a  $350^\circ\text{C}$  e em seguida resfriado até a temperatura ambiente. O vidro é preparado com óxidos de alta pureza (99,999%) e cuidados especiais são tomados durante a preparação a fim de evitar a contaminação com outras terras raras e também reduzir a incorporação de OH- minimizando o tempo de preparo da mistura dos reagentes e do processo de fusão.

As amostras produzidas são transparentes, homogêneas, estáveis contra cristalização e têm ausência de higroscopia. A Figura 1 mostra o espectro de transmissão da amostra T1 preparada sem dopante.

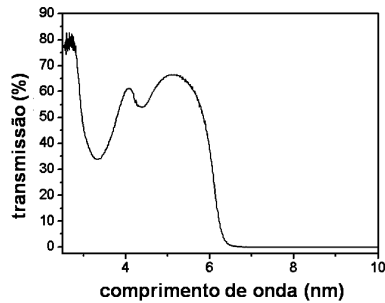


Figura 1 – Espectro de transmissão da matriz TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-PbO.

O espectro de emissão do visível foi obtido bombeando-se as amostras com diodo laser de 960 nm e 3 W; os comprimentos de onda são separados por um monocromador e a intensidade coletada por uma fotomultiplicadora (S-20). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

### 3. Puxamento das fibras

As fibras foram obtidas através de um processo de puxamento manual a partir do material vítreo preparado por meio do procedimento mostrado no item 2. Em seguida foi fundido em um cadinho de platina e após este procedimento a temperatura foi lentamente reduzida para que a viscosidade do líquido se tornasse apropriada para o puxamento da fibra. Por meio de um bastão de sílica colocado na superfície do líquido fundido a fibra é puxada, manualmente, à velocidade constante.

No experimento foi usada fibra de 2 cm de comprimento e então coletada a fluorescência gerada por meio de arranjo mostrado na Figura 2. O bombeamento é conduzido internamente na fibra por reflexão total interna, devido ao alto índice de refração da fibra e seu contato com o ar. Por esta mesma razão a abertura numérica da fibra é muito maior do que a divergência do bombeamento. Devido à dopagem com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, o feixe de bombeamento é completamente absorvido nos primeiros milímetros da fibra, o que pode ser comprovado por meio da luminescência medida nas proximidades da face de bombeamento.

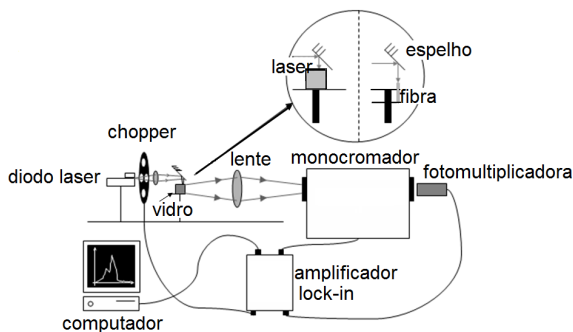


Figura 2 – Arranjo experimental para as medidas de fluorescência das fibras de telureto.

### 4. Resultados e discussões

As figuras 3, 4 e 5 mostradas a seguir apresentam os resultados das medidas de emissão. Para o caso das amostras codopadas podemos notar que o aumento da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causou aumento na intensidade das emissões do visível, associadas ao processo de conversão ascendente do Er<sup>3+</sup>.

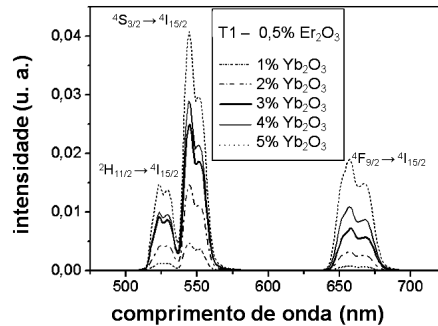


Figura 3 – Fluorescência das amostras TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-PbO codopadas com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

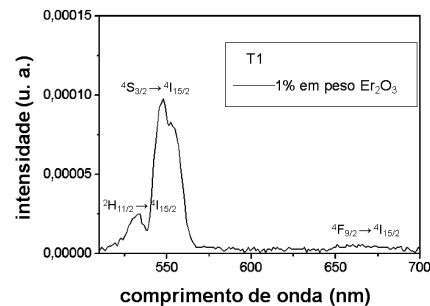


Figura 4 – Fluorescência da amostra TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-PbO dopada apenas com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

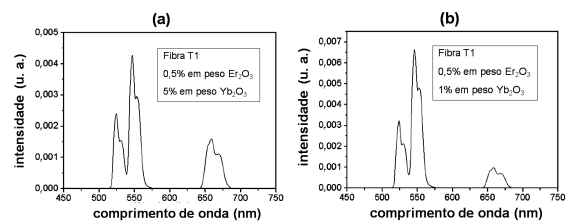


Figura 5 – (a) Emissão da fibra T1 codopada com 5% em peso de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) emissão da fibra T1 codopada com 1% em peso de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em ambos os casos é usado 0,5% em peso de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Podemos observar a presença das emissões em 525, 550 e 660 nm associadas às transições <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>., <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, respectivamente. Comparando o resultado da amostra dopada apenas com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o da amostra codopada com 5% de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (figuras 3 e 4) podemos verificar um aumento de 400 vezes na emissão da radiação verde em 550 nm. Em

todos os casos a emissão do verde é mais intensa do que a do vermelho; no caso da amostra dopada somente com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a emissão em 660 nm é praticamente nula (Figura 4). A fim de realizarmos comparações entre os comportamentos das diferentes emissões, foram integradas as áreas sob as bandas de emissão, para as diferentes concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , como mostrado na figura 6.

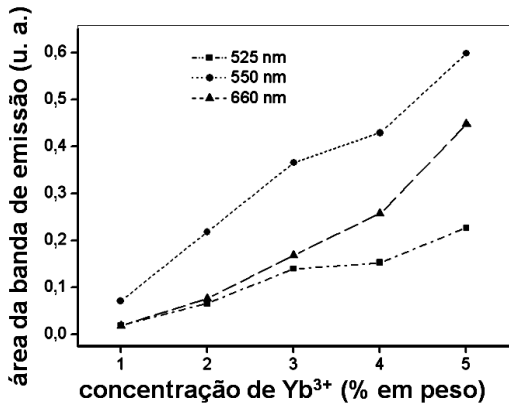


Figura 6 – Áreas das bandas de emissão em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Pudemos assim observar aumento das áreas de emissão com o aumento da concentração do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Constatamos também por meio da razão entre as áreas das emissões em 550 nm e 660 nm ( $A1/A2$ ), que o aumento da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  favorece o crescimento da emissão em 660 nm, conforme mostra a figura 7. As fibras puxadas demonstraram o mesmo comportamento, pois a emissão em 660 nm é mais afetada; além disto, o perfil da emissão manteve-se inalterado.

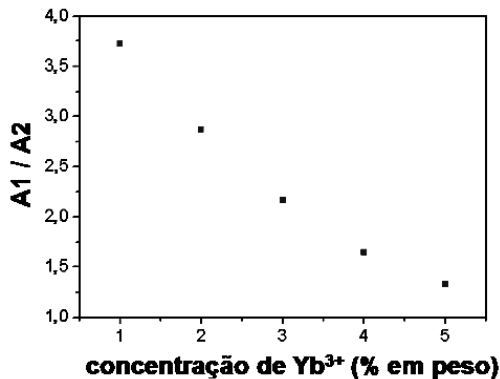


Figura 7 – Razão entre as áreas das emissões em 550 nm e em 660 nm em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Estudos da dependência da emissão em função da potência de bombeamento foram realizados a fim de determinar o número de fótons absorvidos no processo de conversão ascendente. As figuras 8(a) e 8(b) apresentam estes resultados, respectivamente. No processo de conversão ascendente a intensidade de

emissão cresce proporcionalmente com a potência de bombeamento quando usada escala logarítmica, o que possibilita obter a inclinação da reta que representa o número de fótons absorvidos para a geração de um fóton emitido. Em todos os casos as inclinações obtidas para 550 e 660 nm são superiores a 1,41 indicando que o processo de conversão ascendente se dá pela absorção de 2 fótons. Processos não radiativos podem influenciar e contribuem para o decréscimo da inclinação de 2 para valores em torno de 1,5.

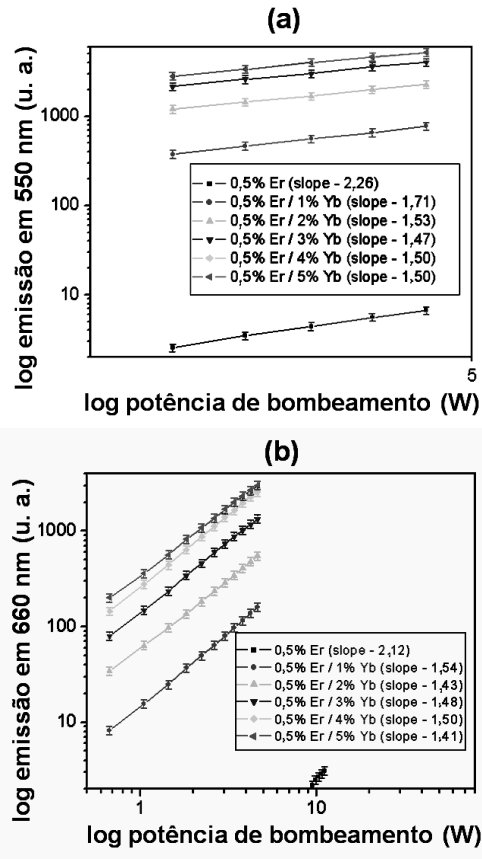


Figura 8 – Log da intensidade de emissão dos vidros em função do log da potência de bombeamento (a) em 550 nm e (b) em 660 nm.

Assim, conversão ascendente envolve uma absorção sequencial de dois fótons tanto para as emissões no verde quanto para a do vermelho [6] embora existam casos de absorção de três fótons em outras matrizes através da energia transferida do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ . Os fótons no infravermelho são absorvidos tanto pelos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  quanto pelos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , mas a diferentes taxas. O  $\text{Yb}^{3+}$  absorve muito mais energia do que o  $\text{Er}^{3+}$ , uma vez que sua seção de choque de absorção é muito maior em 960 nm. Por este motivo a conversão ascendente ocorre principalmente através do processo de transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ , com uma pequena contribuição da absorção direta pelos íons de  $\text{Er}^{3+}$  [7, 8]. Essa transferência de energia ocorre devido a uma sobreposição entre a banda de absorção da transição  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  e da transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$

$^4I_{11/2}$  do  $Er^{3+}$ . Passamos a expor o processo de transferência de energia  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  por meio do diagrama mostrado na figura 9.

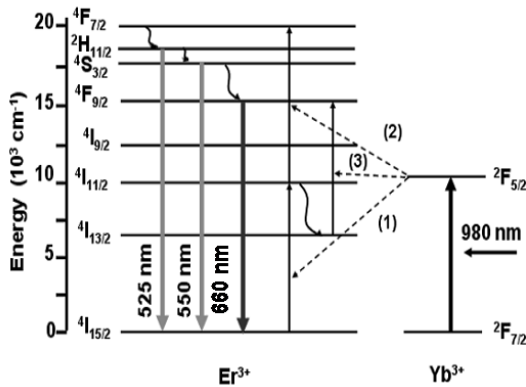


Figura 9 – Esquema de níveis do sistema  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  com as transições estudadas nesse trabalho [8].

A figura 9 mostra um diagrama de energia simplificado para os íons de  $Er^{3+}$  e de  $Yb^{3+}$ . Devido a uma ressonância entre o comprimento de onda do laser e a transição  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) e a uma força de oscilador muito maior do que a correspondente para a transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ), nós atribuímos a excitação dos níveis  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$  dos íons de  $Er^{3+}$  preferencialmente via transferência de energia (TE) dos íons de  $Yb^{3+}$ . A eficiência da TE depende da concentração relativa de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  e também do tempo de vida dos níveis envolvidos no processo de TE.

Existem dois possíveis caminhos para a TE eficiente [9], como indicam as linhas tracejadas na figura 9, (linhas 1, 2 e 3). A emissão no verde é originada principalmente pelos seguintes processos: íons de  $Yb^{3+}$  são excitados do estado fundamental para o multipletto  $^2F_{5/2}$  através do bombeamento com fótons de 980 nm; os íons excitados então transferem a energia armazenada para os íons de  $Er^{3+}$  que são promovidos do estado fundamental para o nível  $^4I_{11/2}$ . Então uma segunda TE eleva os íons de  $Er^{3+}$  do nível  $^4I_{11/2}$  para o nível  $^4F_{7/2}$  (linhas tracejadas (1) e (2) na figura 9). Em seguida o íon de  $Er^{3+}$  decai não radiativamente para os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ . Esses níveis são os precursores das emissões no verde através das transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

A emissão no vermelho em 660 nm é devida à transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Além do processo de população do nível  $^4F_{9/2}$  através do decaimento não radiativo do nível  $^4S_{3/2}$ , a TE representada por 3 na figura 9 pode também ocorrer seguida da transição não radiativa  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ . O tempo de vida longo do nível  $^4I_{13/2}$  comparado com o tempo de vida do nível  $^4I_{11/2}$  [10] faz com que o mecanismo de excitação 3 seja dominante em relação ao 1 e 2; conseqüentemente a emissão do vermelho é aumentada. Isto foi também observado na literatura para vidros com outras composições [9, 11].

Nem todos os vidros podem ser usados para a produção de fibras por puxamento manual, sobretudo

aqueles com alto índice de refração. Mais importante ainda é o fato de que as características espectroscópicas podem mudar drasticamente da preforma para a fibra. A composição estudada nesse trabalho permite o puxamento de fibras sem que seja perdida a qualidade óptica, o que pode permitir no futuro a fabricação de fibras com casca.

## 5. Conclusão

O aumento das emissões referentes às conversões ascendentes no visível do  $Er^{3+}$ , na presença de íons de  $Yb^{3+}$ , foi mostrada neste trabalho para vidros e fibras de teluretos. Na presença de 5% de  $Yb^{3+}$  o aumento da emissão em 550 nm foi aumentada 400 vezes. Destacamos também que a emissão no vermelho é mais fortemente afetada do que as emissões no verde quando ocorre o aumento da concentração de  $Yb^{3+}$ , como foi observado nos vidros e nas fibras. Resultados da variação da potência de bombeamento mostraram que, tanto as emissões em 550 nm e em 660 nm são resultantes de um processo de absorção de dois fótons. Esses vidros demonstram uma excelente opção para aplicações como amplificadores ópticos.

## Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq, pelo apoio financeiro na forma de projetos e bolsas.

## Referências Bibliográficas

- [1] X. Zou and T. Izumitani, Journal of Non-Crystalline Solids, p.68-80, Set. 1993.
- [2] J. S. Wang, et. al Optical Materials, p.187-203, Ago. 1994.
- [3] O. Toma, et. al, Optical Materials, p.181-183, Set. 2007.
- [4] J. T. Ahn and K. H. Kim, IEEE Photonics Technology Letters, p.84-86, Jan. 2004.
- [5] V. P. Gapontsev, et. al, Optics and Laser Technology, p.189-196, Fev. 1982.
- [6] L. R. P. Kassab, et. al, Journal of Non-Crystalline Solids, p.3468-3475, Nov. 2005.
- [7] F. Song, et. al, Applied Physics Letters, p.1748-1750, Set. 2001.
- [8] L. R. P. Kassab, et. al, Applied Physics B, p.239-242, Out. 2009.
- [9] L. Feng, et. al, Journal of Non-Crystalline Solids, p.2090-2095, Jul. 2006.
- [10] M. Yamane, Y. Asahara, **Glasses for Photonics**, Cambridge University Press. Cambridge, 284 pp, 2000.
- [11] H. Sun, et. al, Solid State Communications, p. 449-453, Mar. 2005.