

O EFEITO COOPERATIVO EM AMOSTRAS VÍTREAS DE $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ DOPADAS COM Yb^{3+}

Renata Andrade Kobayashi*, Jonas Jakutis Neto**, Niklaus Ursus Wetter**, L. R. P. Kassab***

* Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, LSI/EPUSP, São Paulo – SP, Brasil

** Centro de Lasers e Aplicações, IPEN-SP, São Paulo – SP, Brasil

*** Laboratório de Vidros e Datação, FATEC-SP, São Paulo – SP, Brasil

e-mail: kassablm@osite.com.br

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da luminescência cooperativa em um vidro de composição binária $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Alto índice de refração (2,1), densidade de 5,5 g/cm^3 , larga janela de transmissão (0,36- 6,50 μm) e altas seções de choque de absorção e de emissão são características do referido sistema vítreo. A emissão medida na região do visível, em torno de 500 nm, indica presença da luminescência cooperativa, pois corresponde à metade do valor do comprimento de onda da emissão relativa à região do infravermelho próximo (1000 nm).

Introdução

Vidros baseados em TeO_2 apresentam larga janela de transmissão (0,3 -7.0 nm), baixa energia de fônon (entre 700 e 800 cm^{-1}) e propriedades ópticas não lineares devido ao alto índice de refração ($\sim 2,0$) [1,2,3]. Devemos ressaltar o uso de vidros de telureto na produção de fibras ópticas e guias de onda, motivação do presente trabalho. O íon Yb^{3+} apresenta somente dois níveis de energia: o estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$; a ausência de níveis intermediários e a grande separação entre o estado fundamental e o excitado reduz as perdas por processos não radiativos. A luminescência cooperativa do itérbio, desde a primeira observação feita por Nakazawa e Shionoya em YbPO_4 [4], tem sido reportada em várias matrizes, principalmente em cristais [5]. O efeito cooperativo é um processo no qual dois íons de Yb^{3+} , no estado excitado, interagem e decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um fóton com o dobro da energia relativa a uma única transição. Isto explica o fato de a emissão no visível ter valor correspondente à metade [4] da relativa à região do infravermelho próximo (1000 nm). A luminescência cooperativa depende da distância entre os íons, da energia de fônon da matriz e da potência do laser utilizado para a excitação do Yb^{3+} . São muitas as aplicações possíveis que utilizam este efeito: displays [6] e dispositivos ópticos para telecomunicações [7].

Neste trabalho apresentamos a luminescência cooperativa do Yb^{3+} em um vidro de composição binária de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ preparado no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP; medidas de absorção óptica e de emissão são apresentadas e a

luminescência cooperativa é discutida. Os autores desconhecem estudos relacionados com a luminescência cooperativa do Yb^{3+} nesta composição binária.

Procedimento Experimental

A amostra foi preparada adicionando-se 1,0 % em peso de Yb_2O_3 à seguinte composição binária: 85,5 TeO_2 – 14,5 ZnO (% em peso). Os reagentes foram fundidos em um cadinho de platina pura a 800 °C, por uma hora, transferido para um molde de latão, pré-aquecido, tratado termicamente durante três horas a 325 °C e resfriado lentamente até temperatura ambiente, dentro do próprio forno de tratamento térmico. Óxidos com alta pureza (99,999 %) foram usados e foi tomado cuidado especial durante o preparo para reduzir a incorporação de OH⁻ e evitar a contaminação de outras terras-raras. A amostra produzida apresentou tonalidade amarela, estrutura amorfa, ausência de higroscopia e estrias. O espectro de absorção foi medido na região de 900 até 1200 nm e os de emissão com lasers de diodo de 808 nm e 980 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi empregado para a medida da luminescência cooperativa de vidros de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ [8]. Durante as medidas de emissão a excitação foi feita nas proximidades da borda da amostra para minimizar o efeito da reabsorção [9]. O índice de refração ($2,10 \pm 0,01$) foi determinado por meio do "método da profundidade aparente" que relaciona a espessura física das amostras com a espessura óptica (ou espessura aparente) [10]. A densidade ($5,5 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$) foi medida através do Princípio de Arquimedes e a transmissão na região do infravermelho com o espectrômetro FT-IR (Nicolet Magna – IR 550).

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção da matriz e da amostra dopada com 1,0 % em peso de Yb_2O_3 ; o último comprova a incorporação do Yb^{3+} e está relacionado à transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ com pico intenso em torno de 977 nm.

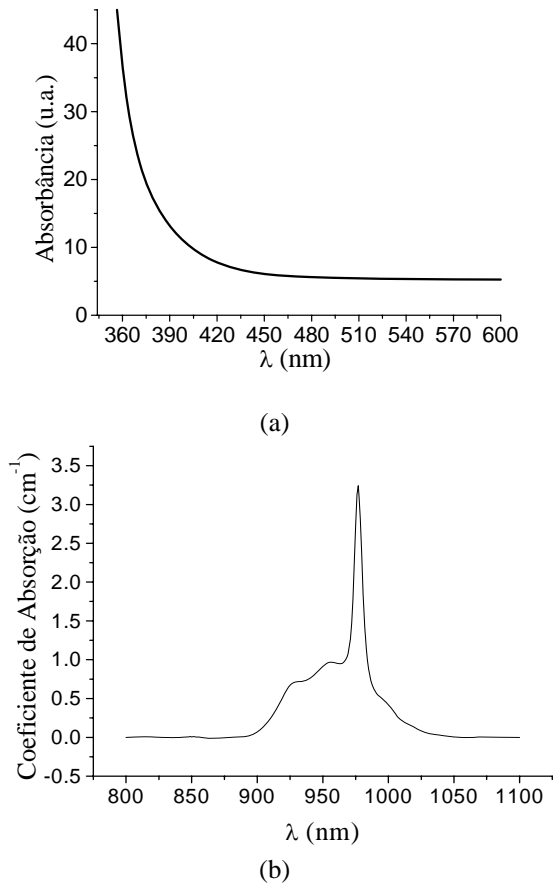


Fig. 1: Espectro de absorção do vidro de TeO₂-ZnO (a) matriz (b) matriz dopada com 1,0 % em peso de Yb₂O₃.

A Figura 2 apresenta o espectro de transmissão da região do infravermelho, com início em torno de 0,3 μm. A banda em 3,0 μm é atribuída à presença de radicais de OH⁻; a de 4,5 μm está relacionada com a incorporação de CO₂. Observamos também que a transmissão estende-se até 6,5 μm.

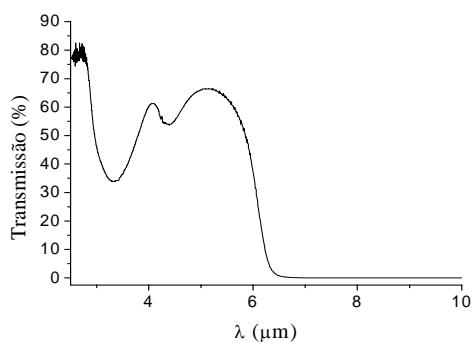


Fig. 2: Transmissão na região do infravermelho do vidro de TeO₂-ZnO (espessura de 2mm).

A Figura 3 apresenta a emissão na região do infravermelho próximo. Dois picos são observados em torno de 977 e 1000 nm e estão relacionados às transições entre os subníveis dos estados excitado e fundamental. A partir do espectro de emissão da região do infravermelho foi obtida a largura de banda efetiva (53 nm). Vidros dopados com itérbio

apresentam uma maior largura de banda efetiva quando comparados com os dopados com a terra-rara neodímio.

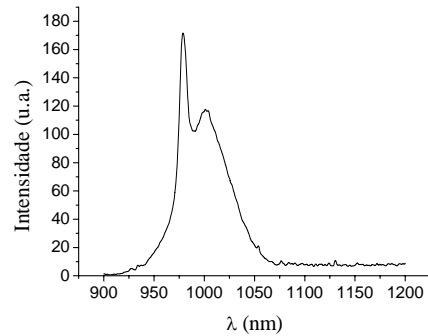


Fig. 3: Emissão no infravermelho do vidro de TeO₂ – ZnO, dopado com 1,0 % em peso de Yb₂O₃.

A Figura 4 apresenta os resultados das secções de choque de absorção e de emissão, calculados pelos métodos McCumber e Füchtbauer-Ladenburg [11,12]. A amostra apresenta alta secção de choque de absorção ($1,9 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) e secção de choque de emissão ($0,7 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) similar a da matriz QX [13], já comercializada pela Kigre Incorporation.

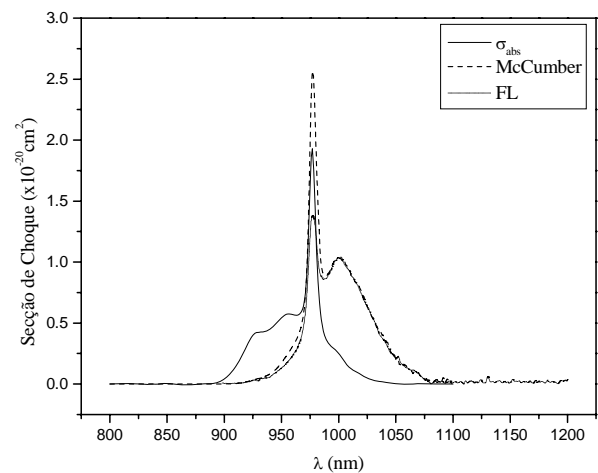


Fig. 4: Secções de choque de absorção e de emissão do vidro de TeO₂ – ZnO, dopado com 1,0 % em peso de Yb₂O₃

A luminescência cooperativa da amostra é mostrada na Figura 5 e está em torno de 507 nm; corresponde à metade do valor do comprimento de onda da emissão no infravermelho próximo, apresentando na Figura 3, caracterizando a presença do efeito cooperativo [6]. Cabe ressaltar que não foram medidas luminescências oriundas de impurezas como íons de érbio ou túlio que poderiam estar causando esta emissão na região do visível. A Figura 6 apresenta um diagrama que ilustra a luminescência cooperativa do Yb³⁺ (onde E₁ representa a energia associada à transição de um único íon).

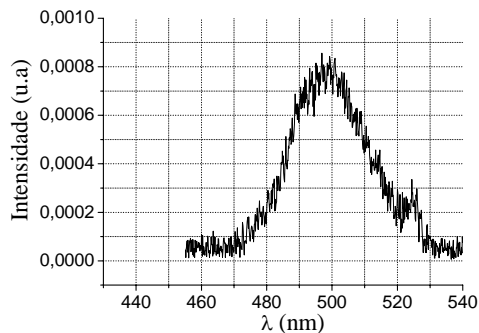


Fig. 5: Luminescência cooperativa do vidro de TeO_2 - ZnO , dopado com 1,0 % em peso de Yb_2O_3 .

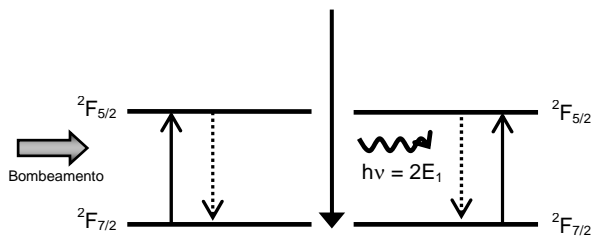


Fig. 6: Luminescência cooperativa do Yb^{3+} .

Conclusão

Este artigo apresenta resultados do efeito cooperativo em vidros de TeO_2 - ZnO dopados com Yb^{3+} . O espectro de absorção mostra uma banda com pico em 977 nm indicando a adequação do material para excitação com laser de diodo. Uma larga janela de transmissão foi medida (0,36- 6,50 μm) e o mecanismo responsável pela luminescência em 500 nm, na região verde azulada do espectro eletromagnético, é decorrente da luminescência cooperativa dos íons Yb^{3+} . Está sendo investigada a

possibilidade de aumentar a intensidade da luminescência cooperativa neste sistema vítreo na presença de nanopartículas metálicas.

Referências

- [1] W. H. Dumbaugh, *Physics and Chemistry of Glasses*, 27 (1986) 119-123;
- [2] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, J. Zavadil, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (2001) 288-295;
- [3] Y. G. Choi, J. Heo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217 (1997) 199-207;
- [4] E. Nakazawa, S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 1710-1712;
- [5] P. Goldner, F. Pellé, D. Meichenin, F. Auzel, *J. Luminescence*, 71 (1997) 137-150 ;
- [6] G. S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 1978-1980 ;
- [7] M. J. Bell, W.G. Quirino, S. L. Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. Nunes, *Journal of Physics Condensed Matter B*, 15 (2003) 4877-4887 ;
- [8] V. D. Cacho, L.R.P.Kassab, S.L.Oliveira, R.D.Mansano, P. Verdonck, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 56-62;
- [9] D. S. Sumida, T. Y. Fan, *Optics Letters*, 19 (1994) 1343-1345;
- [10] L.R.P. Kassab, A. de O. Preto, W. Lozano, F.X. de Sà, G.S. Maciel, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 3468-3475;
- [11] D.E. McCumber, *Physical Review*, 136 (1964) A954-A957;
- [12] C. Li, et al, *Optical Society of America Proceedings on Advanced Solid State Laser*, 5 (1993) 91-95;
- [13] R. Koch, et al, *Optics Communications*, 134 (1997) 175-178.