

# ESTUDO DA EMISSÃO AZUL EM VIDROS DE GERMANATO CODOPADOS COM $Tm^{3+}:Yb^{3+}$ E $Tm^{3+}:Nd^{3+}$ .

Thiago Alexandre Alves de Assumpção<sup>1</sup>, Luciana Reyes Pires Kassab<sup>2</sup>, Jonas Jakutis Neto<sup>3</sup>, Niklaus Ursus Wetter<sup>3</sup>,  
Walter Elias Faria Aytá<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Aluno do curso MPCE (Laboratório de Vidros e Datação) da FATEC-SP.

<sup>2</sup> Profa. Dra. do Departamento de Ensino Geral (Laboratório de Vidros e Datação) da FATEC-SP

<sup>3</sup> Pesquisador do Centro de Lasers e Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.

<sup>4</sup> Pesquisador do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação, Instituto de Física, USP.

[thiago\\_blade@hotmail.com](mailto:thiago_blade@hotmail.com); [kassablm@osite.com.br](mailto:kassablm@osite.com.br)

## Resumo

Este trabalho apresenta os métodos de confecção e caracterização de amostras vítreas de germanato codopadas com os íons  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}/Nd^{3+}$ . A intenção é verificar o potencial deste material como meio laser ativo e suas possíveis aplicações em optoeletrônica e fotônica.

## 1. Introdução

Vidros de germanato baseados em óxidos de metais pesados possuem larga janela de transmissão (400 - 4500 nm), baixa energia de fônon ( $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ), quando comparados com silicatos e boratos, alto índice de refração ( $\sim 2,0$ ), boa estabilidade vítrea e baixa dispersão de luz na região azul do espectro visível. Estas propriedades tornam estes vidros grandes candidatos para aplicações como meios laser ativos. Foram produzidas matrizes de  $GeO_2$ - $PbO$  (GP) e de  $GeO_2$ - $PbO$ - $Ga_2O_3$  (GPG). A escolha destas matrizes baseou-se em resultados anteriores obtidos pelo grupo usando-se vários dopantes como  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  [1].

Vidros e cristais contendo íons de túlio têm sido muito investigados devido a possíveis aplicações em laser de estado sólido, LEDs, displays e dispositivos de armazenamento de dados [2,3]. A emissão azul tornou possível o aumento de armazenamento de informações em mídias de DVD, cuja capacidade pode ser ampliada em até 10 vezes. Atualmente o Blue-Ray Disc consegue armazenar 50Gb, quando utilizado laser de 405nm [4].

## 2. Procedimento Experimental

As amostras codopadas com  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  foram preparadas adicionando-se 0,5% em peso de  $Tm_2O_3$  com 2,0 e 3,0% em peso de  $Yb_2O_3$  à matriz GP e 0,5% em peso de  $Tm_2O_3$  com 2,0, 3,0 e 4,0 % em peso de  $Yb_2O_3$  à matriz GPG. Amostras codopadas com  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  foram produzidas adicionando se 0,5% em peso de  $Tm_2O_3$  com 1 e 2 % em peso de  $Nd_2O_3$  à matriz GP. Os reagentes para a matriz GP foram fundidos em cadinho de alumina a 1100 °C por 1h, vertidos em molde de latão a 420 °C e tratadas por 1h. Para a matriz GPG foi utilizado cadinho de platina, temperatura de

fusão de 1200 °C (1h), e temperatura de tratamento de 392 °C (1h).

Após serem lixadas e polidas, as amostras foram submetidas a medidas de absorção óptica. Estas medidas foram realizadas no equipamento *Varian Cary Spectrophotometer 500 Scan UV-VIS-NIR* à temperatura ambiente. Elas permitem determinar se foram incorporados os íons de terra-rara na forma trivalente. Os espectros de emissão na região azul foram obtidos através do bombeamento por laser de diodo contínuo em 960 nm e em 800 nm para excitação dos íons  $Yb^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  respectivamente. O feixe incidente é colimado por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção do detector (bombeio lateral). A luz emitida pela amostra é colimada por outra lente e passa pelo disco de "chopper", que tem como função controlar a frequência com que a luz entra no monocromador, evitando que a luz do ambiente (60 Hz) interfira na medida.

## 3. Resultados

Os espectros de absorção comprovam a incorporação das terras-raras na forma de íon trivalente, pois cada banda de absorção está associada à transição eletrônica de seu respectivo íon. As figuras 1 e 2 apresentam os espectros e as transições dos íons  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ .

A terra-rara túlio possui dois comprimentos de onda de emissão na região azul do espectro visível situadas em torno de 455 nm e de 480 nm. Tais emissões são obtidas através do processo de conversão ascendente (CA) [5].

Através do processo de absorção do estado excitado (AEE), é possível verificar a CA quando utilizamos duas ou mais terras-raras em uma mesma amostra; neste caso devemos determinar o íon doador de energia e seu respectivo aceitador, pois o doador é normalmente colocado em maior concentração [5].

Em todos os casos estudados neste trabalho o itérbio e o neodímio atuaram como doadores de energia e o túlio como aceitador. A CA no túlio ocorre através da absorção de três fótons de mesma energia (Fig. 3) ou de dois fótons de energias diferentes (Fig. 4), devendo-se atingir o nível energético  $^1G_4$  a partir de onde é emitida radiação de aproximadamente 480 nm.

Os espectros de emissão foram obtidos bombeando-se com laser de diodo os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  e o mecanismo de emissão é mostrado nos diagramas apresentados nas figuras 3 e 4.

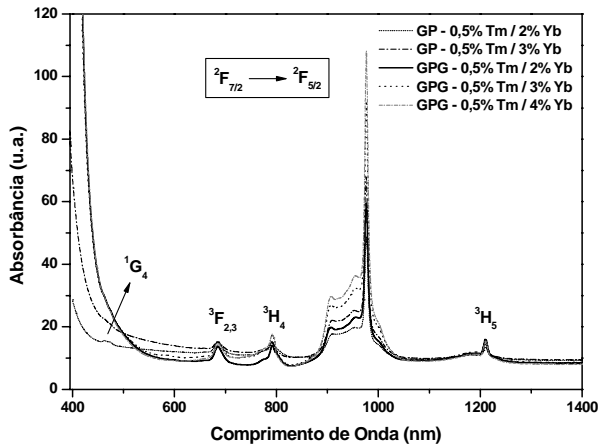


Figura 1 – Espectros de absorção das amostras contendo íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . A transição em destaque pertence ao íon  $\text{Yb}^{3+}$ .

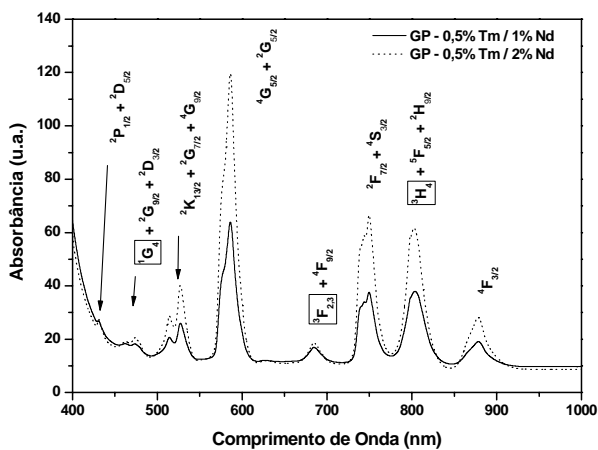


Figura 2 – Espectros de absorção das amostras contendo os íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Os níveis em destaque pertencem ao íon  $\text{Tm}^{3+}$ .

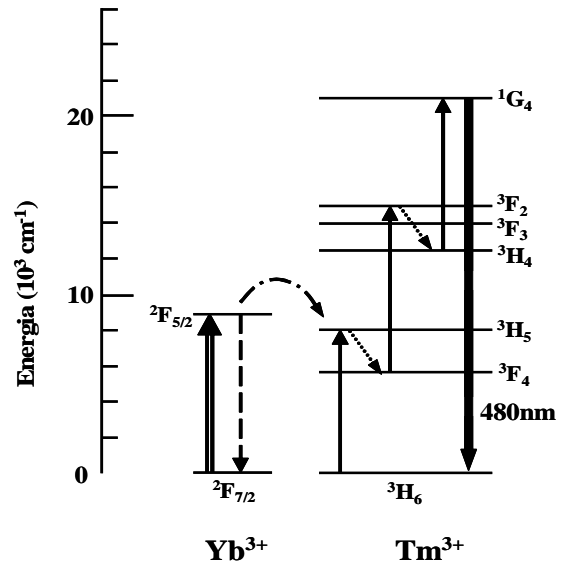


Figura 3 – Diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Linha dupla representa o bombeio (960 nm) e a linha espessa, a conversão ascendente.

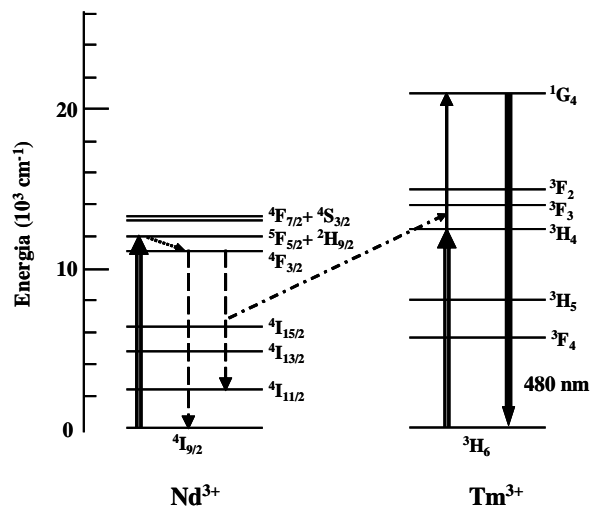


Figura 4 – Diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Linha dupla representa bombeio (800 nm) e a linha espessa, a conversão ascendente.

## Referências Bibliográficas

- [1] Cacho, V. D. D.; Kassab, L. R. P: “**Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**”. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- [2] Matos, P. S. F.; Wetter, N. U.: “**Investigação de Lasers de Fluoreto dopados com túlio e bombeados por diodo-laser**”. Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- [3] Xu, S.; Sun, H. et. al. – “**Upconversion luminescence of  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped oxyhalide tellurite glasses**” – Solid State Communications v.133, Issue 2, p. 89-92 (2005)
- [4] Blu-ray Disc Founders: “**White paper Blu-ray Disc Format**” – Disponível em: <[http://www.bluraydisc.com/assets/downloadablefile/general\\_bluraydiscform-at-12834.pdf](http://www.bluraydisc.com/assets/downloadablefile/general_bluraydiscform-at-12834.pdf)> - Acessado em: Junho de 2006
- [5] de Oliveira, S. L.; Nunues, L. A. O.: “**Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  e  $Nd^{3+}$** ” – Dissertação de mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2004

## 6. Agradecimentos

Ao Laboratório de Cristais Iônicos, do IFUSP, pelas medidas de absorção óptica e ao IPEN, pelas medidas de emissão.

Ao CNPq (Iniciação Científica), pelo apoio financeiro.

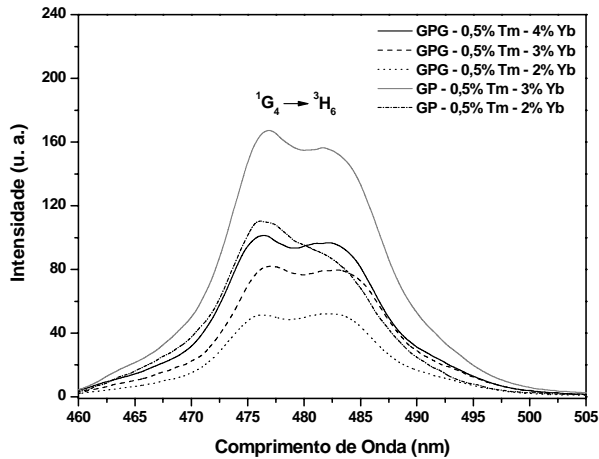


Figura 5 – Espectros de emissão das amostras GP e GPG codopadas com  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$

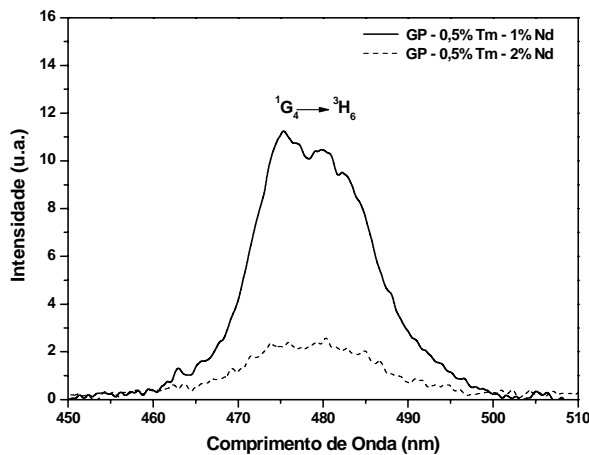


Figura 6 – Espectro de emissão das amostras GP codopadas com  $Nd^{3+}$  e  $Tm^{3+}$

Pela figura 5 notamos que a emissão de luz azul proveniente do  $Tm^{3+}$  cresce com o aumento da concentração do íon doador  $Yb^{3+}$ , para as matrizes GP e GPG. Notamos ainda que esta emissão é mais eficiente na matriz GP. A figura 6 nos mostra que quando é usado  $Nd^{3+}$ , a emissão da luz azul é muito fraca (a qual apresenta ruídos) e decai com o aumento da concentração do referido doador. Tal comportamento foi observado para a matriz GP.

## 4. Conclusões

Observou-se que ambas as matrizes são boas hospedeiras para os íons de terra-rara; a incorporação das terras-raras na forma trivalente foi comprovada pelos espectros de absorção óptica.

A partir dos resultados obtidos verificamos que a matriz GP é a mais adequada para a emissão de luz azul (~ 480 nm) e o melhor resultado observado é referente à amostra GP contendo 0,5% de  $Tm_2O_3$  e 3% de  $Yb_2O_3$ .