

C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta, J. Sartori e L. A. O. Nunes

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo - USP - CP 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

Y. Messaddeq

Instituto de Química - Universidade Estadual de São Paulo - UNESP - CP 355 - 14800-970 - Araraquara - SP

Recebido em 2/12/96; aceito em 7/8/97

**OPTICAL SPECTROSCOPY OF IN-BASED FLUORIDE GLASSES DOPED WITH  $\text{Er}^{3+}$  AND  $\text{Yb}^{3+}$  IONS.** Optical spectroscopy in the 400-1700nm wavelength range was performed on rare earth doped heavy metal fluoride (HMF) glasses. In the present work In-based fluoride glasses with a fixed 2 mol %  $\text{YbF}_3$  concentration and an  $\text{ErF}_3$  content ranging from 0 to 8 mol % were investigated. According to the experimental spectroscopic data a dependence in the absorption coefficient, the photoluminescence intensity and in the radiative lifetime could be verified as a function of the  $\text{ErF}_3$  content. In addition, at liquid nitrogen temperature, light emission corresponding to indirect transitions in the infrared energy range could be easily observed as a consequence of the low phonon frequency characteristic of this class of fluoride glasses. For all the studied compositions, strong upconversion to the green and red light was observed by pumping these  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped HMF glasses with 790 and 980nm photon sources.

**Keywords:** optical spectroscopy; rare earth doped glasses; upconversion.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos pertencentes à classe dos Lantanídeos, também conhecidos como Terras Raras, quando sob a forma iônica exibem uma série de características interessantes com potenciais aplicações tecnológicas. Quando ionizados sob a forma trivalente, estes elementos têm o orbital  $4f$  blindado pelas camadas mais externas sendo, as transições  $4f-4f$  praticamente insensíveis à matriz hospedeira e também a pequenas variações de temperatura. Em função destas características únicas, muitos têm sido os esforços no intuito de se construírem dispositivos ópticos através da introdução de íons terras raras em matrizes diversas<sup>1</sup>. Neste sentido, vidros fluoretos à base de metais pesados (*heavy metal fluoride glasses*), dopados com íons terras raras, têm sido amplamente investigados para utilização como meio ativo em *lasers* de estado sólido, na construção de guias de onda e de amplificadores ópticos; sensores, *displays*, etc<sup>2</sup>. Como características principais, estes vidros costumam apresentar um pequeno índice de refração<sup>3</sup>, o que lhes confere uma alta transparência desde o infravermelho até o ultravioleta. Em função das características estruturais destas matrizes, íons terras raras sob a forma trivalente podem também ser facilmente introduzidos em grandes concentrações. Aliado a estes aspectos, estudos a respeito das propriedades ópticas destes compostos têm confirmado sua potencial aplicação como meio ativo para a confecção de *lasers* devido principalmente à baixa energia de fônons e transparência quando comparados aos vidros óxidos, por exemplo<sup>4</sup>. Levando-se em conta o tipo de aplicação pretendida (comprimento de onda, intensidade e tempo de vida das transições radiativas, por exemplo), pode-se também proceder à combinação de diferentes tipos de íons terras raras. Outra propriedade de interesse apresentada por estes vidros fluoretos quando dopados com íons terras raras, está associada ao fenômeno de conversão de radiação infravermelha em visível. Este processo de conversão ascendente em energia, conforme é chamado, foi inicialmente investigado por Auzel<sup>5</sup> e, envolve a excitação e transferência de energia entre os íons terras raras presentes na matriz. Dentre as possíveis aplicações para este tipo de fenômeno destacam-se meios ativos para *lasers* e a confecção de *displays*, ambos operando na faixa do visível e sendo excitados por radiação infravermelha.

Em função das idéias acima expostas foi realizado um estudo sistemático em vidros fluoroindatos dopados simultaneamente com os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Para tanto, uma concentração fixa de 2% *mol* de  $\text{YbF}_3$  e  $\text{ErF}_3$  variando de 0 a 8% *mol* foi empregada. Utilizando-se técnicas de espectroscopia óptica foi possível analisar a influência de diferentes concentrações dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  sobre as características finais destes compostos.

## 2. DETALHES EXPERIMENTAIS

Os elementos de partida para a preparação dos compostos investigados neste trabalho foram fluoretos de metais pesados. Após a pesagem e mistura, os vários compostos foram fundidos a 850°C em um cadinho de Pt; vertidos em moldes pré-aquecidos a 260°C e lentamente resfriados até a temperatura ambiente. As composições químicas utilizadas para os diferentes vidros utilizados estão representadas na tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química utilizada para o preparo dos vidros utilizados neste trabalho.  $x$  representa a concentração molar de  $\text{ErF}_3$  ( $x= 1, 2, 4$  e  $8$ ) e entra em substituição ao composto  $\text{InF}_3$ . Quando sob a forma isolada (apenas íons de  $\text{Er}^{3+}$  ou de  $\text{Yb}^{3+}$ ) o composto  $\text{NaF}$  (2% *mol*) foi utilizado para a estabilização da matriz vítrea.

Vidros	$\text{InF}_3$	$\text{BaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{GaF}_3$	$\text{ErF}_3$	$\text{YbF}_3$
2Er	34	16	20	6	2	0
2Yb	40	20	15	2	0	2
$x\text{Er}2\text{Yb}$	$36-x$	16	20	6	$x$	2

Após o preparo, os vidros foram cortados e submetidos a um polimento para a caracterização espectroscópica. As medidas de absorção óptica na região de 400-1700nm foram realizadas em um espectrofotômetro CARY modelo DS17.

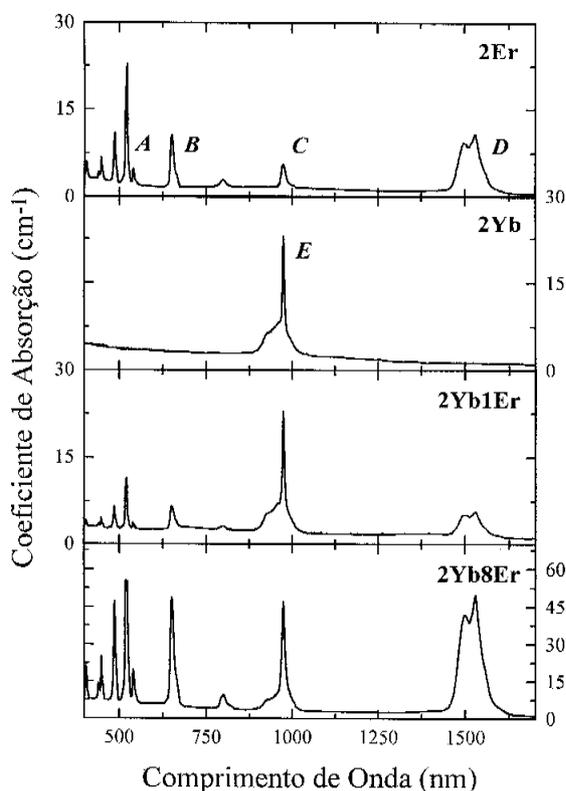
Para o estudo de emissão destas amostras, utilizou-se uma montagem de fotoluminescência convencional com detecção em fase. Neste caso, as amostras foram excitadas por um laser de  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda_{\text{exc}}= 488\text{nm}$ ,  $\sim 100\text{mW}$ ). A luz então emitida foi separada em suas diversas componentes por um monocromador

Jarrel Ash MonoSpec 27 e coletada por um fotodetector de Ge. Para obtenção dos tempos de vida, a radiação incidente foi modulada em amplitude através de um *chopper* e o sinal armazenado em um osciloscópio digital *Hewlett Packard 54501A*.

Para as medidas de conversão ascendente em energia (*upconversion*) empregou-se um *laser* Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\lambda_{exc} = 790\text{nm}$ ) e um *laser* de semiconductor ( $\lambda_{exc} = 980\text{nm}$ ) sendo o sinal detectado com o auxílio de uma fotomultiplicadora *IFW130*. Em todas as situações as informações foram coletadas e analisadas mediante o uso de microcomputadores.

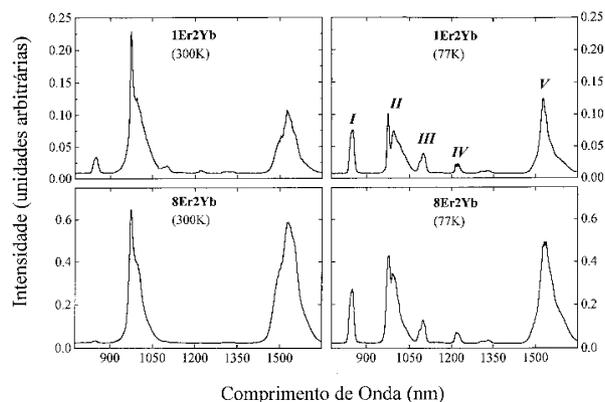
### 3. ANÁLISE DE RESULTADOS

Espectros de absorção óptica, para amostras com diferentes concentrações de íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, estão representados na figura 1. Para fins comparativos, as curvas relativas às amostras contendo apenas íons Er<sup>3+</sup> (2% mol) e Yb<sup>3+</sup> (2% mol), também estão presentes (denominadas 2Er e 2Yb, respectivamente). Para os vidros contendo apenas o íon Yb<sup>3+</sup> verifica-se uma única banda de absorção localizada em ~ 980nm, associada à transição eletrônica <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> (estrutura identificada pela letra *E*) que coincide com a transição <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> presente nos íons Er<sup>3+</sup>. Os espectros de absorção referentes aos vidros contendo íons Er<sup>3+</sup> (sob a forma isolada ou em combinação com íons Yb<sup>3+</sup>) apresentam várias bandas, algumas delas identificadas na figura 1 pelas letras *A*, *B*, *C* e *D*. Na região do visível, as bandas localizadas em ~ 540nm e em ~ 655nm (*A* e *B*, respectivamente), correspondem às transições <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>. As bandas de absorção observadas em torno de 980nm e 1530nm (*C* e *D*, respectivamente) correspondem às transições <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (e <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, quando em combinação com íons Yb<sup>3+</sup>) e <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>.



**Figura 1.** Espectros de absorção à temperatura ambiente para amostras com diferentes concentrações de ErF<sub>3</sub>. As amostras identificadas por 2Er e 2Yb correspondem a vidros fluoroindatados preparados mediante uma concentração de 2% mol de ErF<sub>3</sub> e 2% mol de YbF<sub>3</sub>, respectivamente. Algumas das principais transições ópticas estão representadas pelas letras *A*, *B*, *C*, *D* e *E* (ver texto).

Na figura 2 estão representadas curvas de emissão na região do infravermelho próximo, obtidas às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para os vidros 1Er2Yb e 8Er2Yb (ver Tabela 1). As transições presentes foram identificadas por meio dos índices *I* (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>), *II* (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>), *III* (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>), *IV* (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) e *V* (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>). De acordo com os resultados experimentais observamos que, à temperatura de nitrogênio líquido, as transições indiretas (*I*, *III* e *IV*) passam a ser mais intensas em detrimento das diretas (*II* e *V*). Ainda segundo a figura 2, para maiores concentrações de Er<sup>3+</sup>, verifica-se um aumento na intensidade de todas as transições.



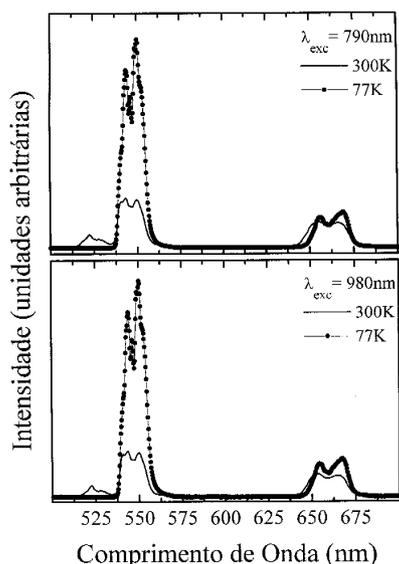
**Figura 2.** Curvas de fotoluminescência obtidas às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido para amostras com diferentes concentrações de íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Indicadas na Figura estão algumas transições ópticas observadas à temperatura de nitrogênio líquido: aquelas denominadas pelos índices *I*, *III* e *IV* correspondem a transições indiretas, enquanto as indicadas pelos índices *II* e *V* são transições diretas.

Vale notar que, tanto para os espectros de absorção quanto de emissão, as transições se dão para comprimentos de onda muito parecidos. O mesmo ocorrendo para as curvas de emissão à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. As principais transições ópticas, e correspondentes comprimentos de onda e energia, verificadas nestes vidros estão indicadas na tabela 2.

**Tabela 2.** Identificação das transições ópticas observadas nos vidros fluoroindatados dopados com íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> e respectivos comprimentos de onda e energias onde ocorrem.

Absorção			
Índice	Transição	$\lambda(\text{nm})$	Energia( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>A</i>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	540	18520
<i>B</i>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	655	15360
<i>C</i>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	975	10245
<i>D</i>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1530	6610
<i>E</i>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	980	10250
Emissão			
Índice	Transição	$\lambda(\text{nm})$	Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>I</i>	<sup>4</sup> S <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	850	11765
<i>II</i>	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	980	10250
	ou <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>		
<i>III</i>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1100	9090
<i>IV</i>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1225	8165
<i>V</i>	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1540	6600

Na figura 3 temos representados alguns espectros de conversão ascendente em energia para um vidro fluorindato contendo 2% mol de  $\text{ErF}_3$  e 2% mol de  $\text{YbF}_3$ . Estes espectros foram obtidos a diferentes temperaturas, mediante excitação por fótons com comprimentos de onda em 790 e em 980nm. Além das transições observadas em 540 e em 655nm, uma terceira estrutura aparece em ~525nm estando associada a população térmica do nível  $^2\text{H}_{11/2}$ . À temperatura de nitrogênio líquido, para ambas as excitações, verifica-se um aumento considerável na intensidade de emissão a 540nm enquanto aquela em 655nm permanece praticamente inalterada. Além da minimização de perdas não-radiativas<sup>7</sup>, este fenômeno está associado ao mecanismo de transferência de energia entre íons e à disposição dos níveis eletrônicos dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e do  $\text{Yb}^{3+}$ ,<sup>8-10</sup>.



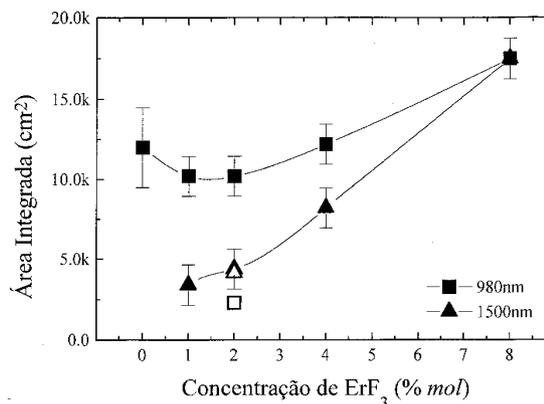
**Figura 3.** Espectros de conversão ascendente em energia (obtidos à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido) para um vidro fluorindato contendo 2% mol de  $\text{ErF}_3$  e 2% mol de  $\text{YbF}_3$ . Como fontes de excitação foram utilizados fótons com comprimentos de onda iguais a 790 e 980nm.

#### 4. DISCUSSÃO

Em função da aplicação desejada, a matriz vítrea dopada com íons terras raras deve apresentar algumas características específicas, sendo muitas delas dependentes da concentração e/ou da combinação entre diferentes íons. Quando atuando como meio ativo para lasers, por exemplo, deseja-se uma alta eficiência de emissão radiativa e tempos de vida diferentes entre os níveis energéticos que darão origem à radiação laser. Para amplificadores ópticos, além da máxima emissão radiativa para um determinado comprimento de onda, o material deve apresentar um mínimo de perdas por transferência ressonante de energia, excitação por estado excitado, *upconversion*, etc<sup>11-13</sup>. Nestes casos, geralmente é a concentração de íons quem determina tanto a intensidade de emissão quanto o tempo de vida radiativo: em linhas gerais, quanto maior o número de íons ativos, maior a probabilidade de emissão e, por outro lado, menores os tempos envolvidos<sup>14</sup>.

De forma análoga, com relação à absorção óptica nestes materiais, espera-se que a mesma seja proporcional à concentração de íons ativos (ou de centros absorvedores). De fato, é o que pode ser verificado neste trabalho, para uma concentração fixa de 2% mol de  $\text{YbF}_3$  e dentro do intervalo de concentrações de  $\text{ErF}_3$  estudado. Na figura 4 tem-se representada a área integrada das bandas de absorção C + E e D (medidas à

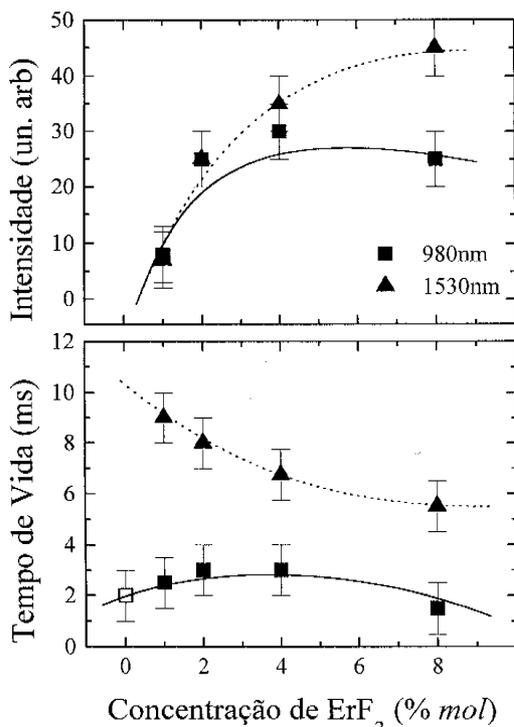
temperatura ambiente), em função da concentração de  $\text{ErF}_3$  utilizada para o preparo das amostras. Exceção feita à amostra contendo apenas o íon  $\text{Yb}^{3+}$ , a uma maior concentração de  $\text{ErF}_3$  utilizada durante o preparo dos vidros está associada uma maior área integrada para as bandas de absorção em ~980 e em 1540nm (válido também para as transições a 540 e 655nm). Ainda segundo a figura 4, para 8% mol de  $\text{ErF}_3$ , nota-se que a transição em 1540nm passa a apresentar a mesma área integrada àquela exibida pela transição em ~980nm. Para fins comparativos, as áreas integradas de um vidro contendo apenas  $\text{Er}^{3+}$  (símbolos vazios) também estão representadas na figura 4, a partir de onde pode-se notar que, para concentrações menores que 8% mol praticamente toda a absorção em ~980nm é devida aos íons  $\text{Yb}^{3+}$ .



**Figura 4.** Representação da área integrada das bandas de absorção (transições C+E e D, à temperatura ambiente) em função da concentração de  $\text{ErF}_3$  utilizada durante o preparo das amostras. Os símbolos vazios correspondem a amostras preparadas sem a introdução de  $\text{YbF}_3$ . Para concentrações de até 4% mol a absorção em 980nm é determinada quase que exclusivamente pela transição E (centros  $\text{Yb}^{3+}$ ). Em toda a faixa de concentrações explorada, verifica-se um aumento na área integrada correspondente à transição D, à medida que mais íons  $\text{Er}^{3+}$  estão presentes. As linhas representadas servem de guia para os olhos.

A área integrada da intensidade de emissão na região do infravermelho também apresenta um incremento em função da concentração de  $\text{ErF}_3$ , até cerca de 4% mol. Para tal faixa de concentrações verifica-se um aumento por um fator três nas áreas das intensidades de emissão das transições, à temperatura ambiente, identificadas por II e V (Figura 5). Para concentrações maiores que 4% mol parece haver um processo de saturação. Os tempos de vida radiativos correspondentes a estas transições também encontram-se representados na figura 5.

Em função dos resultados experimentais relativos à transição D (V), pode-se inferir que a intensidade de absorção (emissão) está determinada pela concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$  (Figuras 4 e 5). A transição C+E, no entanto, apresenta uma absorção integrada dependente da concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$  até cerca de 4% mol de  $\text{ErF}_3$ ; para valores maiores, escala com a concentração de  $\text{ErF}_3$ . A emissão de luz em ~980nm (transição II) apresenta um comportamento muito parecido àquela apresentado pela transição em ~1540nm e, portanto, está determinada, principalmente, pela concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$ . Com relação aos tempos de vida, a transição V parece estar sendo afetada pela concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$ ; enquanto a transição II dá indícios de estar sendo determinada exclusivamente pelos íons  $\text{Yb}^{3+}$ . Note-se que para toda a faixa de concentrações analisada, os tempos de vida associados à transição em ~980nm, apresentam valores próximos aqueles exibidos por vidros contendo apenas íons  $\text{Yb}^{3+}$  (representado por um quadrado vazio na figura 4). De maneira análoga, as emissões radiativas por conversão ascendente de energia apresentam uma



**Figura 5.** Representação da intensidade integrada e dos tempos de vida radiativos em função da concentração de  $\text{ErF}_3$ , para as transições ópticas em  $\sim 980$  e em  $1540\text{nm}$ , à temperatura ambiente. As linhas representadas servem de guia para os olhos. À medida que mais íons  $\text{Er}^{3+}$  são incorporados na matriz vítrea pode-se verificar um incremento na intensidade integrada de ambas as transições analisadas. O tempo de vida da transição em  $1540\text{nm}$  também é afetado pela concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$ , enquanto aquele associado à transição em  $\sim 980\text{nm}$  permanece praticamente inalterado.

dependência de intensidade com a concentração de íons terras raras. Para as mesmas matrizes vítreas dopadas apenas com íons  $\text{Er}^{3+}$ , o máximo de emissão é verificado para  $2\% \text{ mol}^{15}$ . Qualitativamente, o mesmo tipo de comportamento pode ser verificado para as amostras contendo íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ : um máximo de emissão ocorrendo para concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  em torno de  $2\% \text{ mol}$ .

Para qualquer processo de conversão ascendente de luz, a intensidade de emissão visível ( $I_V$ ) será proporcional a alguma potência  $n$  da intensidade de excitação no infravermelho ( $I_{IR}$ ), isto é:

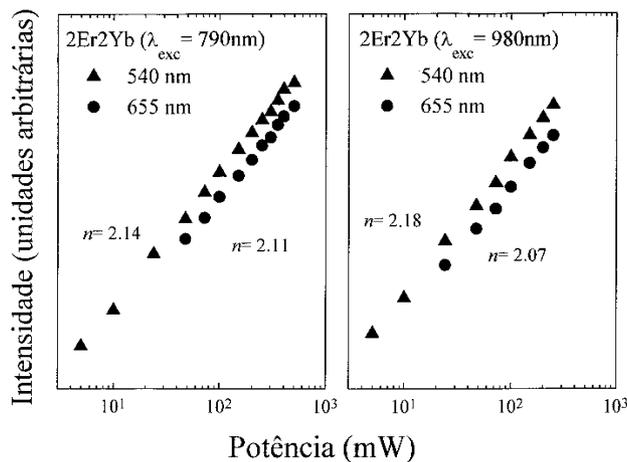
$$I_V \propto (I_{IR})^n$$

onde  $n$  é a razão entre o número de fótons absorvidos no infravermelho pelo número de fótons emitidos no visível. A fim de se obter maiores informações a respeito do mecanismo de conversão ascendente em energia destes materiais, foi estudada a dependência da intensidade de emissão em função da intensidade de excitação para fótons com diferentes comprimentos de onda (Figura 6).

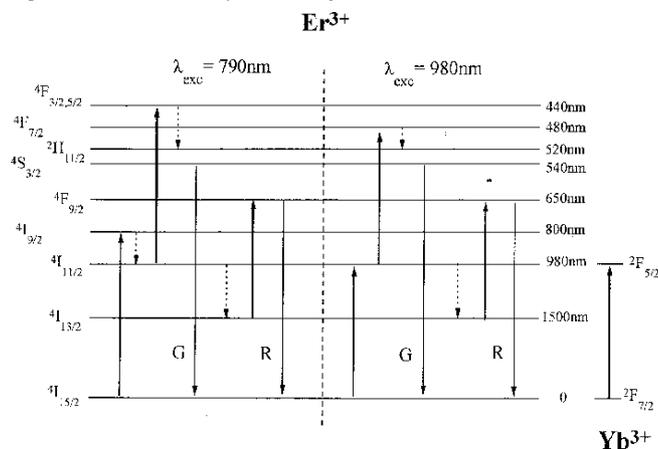
Conforme pode ser observado a partir da figura 6, verificamos valores de  $n$  em torno de 2, um indicativo de que o mecanismo de conversão ascendente nestes vidros fluoroindatos ocorre com o auxílio de dois fótons. Para maiores concentrações de  $\text{ErF}_3$  (não apresentadas neste manuscrito) a intensidade de emissão em  $655\text{nm}$  torna-se tão intensa quanto aquela presente em  $540\text{nm}^{16}$ , fenômeno que não é verificado para o mesmo tipo de matriz vítrea quando dopada apenas com íons  $\text{Er}^{3+}$  <sup>10</sup>.

Segundo a disposição dos níveis  $4f$  apresentada pelos íons terras raras e, também em função dos  $n$ 's obtidos, pode-se inferir a respeito do mecanismo mais provável de população e relaxação nestes materiais. Um diagrama esquemático dos

níveis  $4f$  para os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  está representado na figura 7. Também estão indicados os mecanismos de excitação (população) e de relaxação radiativa. As transições indicadas pelas letras **G** e **R** correspondem às transições em  $540$  e em  $655\text{nm}$ , respectivamente. Nestes casos, para ambas as fontes de fótons os processos de transferência de energia são de absorção de estado excitado (*ESA- excited state absorption*). Novamente, tal e qual nos processos de absorção e de emissão de luz no infravermelho, as transições no visível são susceptíveis à concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$  onde os mesmos atuam como um "reservatório" de população <sup>16</sup>.



**Figura 6.** Representação log-log entre a intensidade de emissão visível à temperatura ambiente em função da potência de excitação no infra-vermelho para um vidro fluoroindato preparado com  $2\% \text{ mol}$  de  $\text{ErF}_3$  e  $2\% \text{ mol}$  de  $\text{YbF}_3$ . Indicado na Figura estão os  $n$ 's obtidos experimentalmente (coeficiente angular das curvas).



**Figura 7.** Diagrama esquemático dos níveis  $4f$  presentes nos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  para excitação com fótons em  $790$  e em  $980\text{nm}$ . Indicados no diagrama estão os comprimentos de onda associados aos níveis eletrônicos e a correspondente notação espectroscópica. Os mecanismos de excitação e de relaxação radiativas estão indicados por linhas contínuas. Aqueles indicados por linhas tracejadas correspondem a relaxações não exploradas.

## CONCLUSÕES

Mediante o emprego de técnicas de espectroscopia óptica verificamos a influência de diferentes concentrações de íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  sobre várias transições ópticas nas regiões do infravermelho e do visível. De acordo com os resultados experimentais, na região do infravermelho, a transição  $^4I_{13/2} \leftrightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\sim 1540\text{nm}$ ) é uma das mais susceptíveis à concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$ , tanto em intensidade de absorção e emissão quanto no tempo de vida

radiativo. Já a transição  $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{11/2}$  (~ 980nm) apresenta uma fraca dependência com a concentração de íons  $Er^{3+}$  e, possui o tempo de vida quase que exclusivamente determinado pelo íon  $Yb^{3+}$ . As análises de conversão ascendente em energia indicam que as emissões em 540 e em 655nm ocorrem através da absorção de dois fótons (absorção de estado excitado) e, apresentam comportamentos semelhantes para excitações em 790 e 980nm.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas e suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

1. Yen, W. M.; em *Optical Spectroscopy of Glasses*; Zschokke, I., Ed.; D. Reidel Publishing Company; Dordrecht 1986; p. 23.
2. Poulain, M.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *184*, 103.
3. Seeber, W.; Downing, E. A.; Hesselink, C.; Fejer, M. M.; Ehrt, D.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *189*, 218.
4. Zou, X.; Izumitani, T.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1993**, *162*, 68.
5. Auzel, F. E.; *Proc. IEEE* **1973**, *61*, 758.
6. Veja, por exemplo, Shojiya, M.; Takahashi, M.; Kanno, R.; *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1874.
7. Wu, X.; Denis, J. P.; Özen, G.; Goldner, Ph.; Pellé, F.; *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 351.
8. Oomen, E. W. J. L.; Le Gall, P. M. T.; Dongen, A. M. A.; *J. Lumin.* **1990**, *46*, 353.
9. Inoue, S.; Nukui, A.; Soga, K.; Makishima, A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 2433.
10. Catunda, T.; Nunes, L. A. O.; Florez, A.; Messadded, Y.; Aegerter, M.; *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 6065.
11. Blixt, P.; Nilsson, J.; Jaskorzynka, B.; *IEEE Photonics Technol. Lett.* **1991**, *3*, 996.
12. Kimura, Y.; Nakasawa, M.; *Electron. Lett.* **1992**, *28*, 1420.
13. Arahira, S.; Watanabe, K.; Shinozaki, K.; Ogawa, Y.; *Opt. Lett.* **1992**, *17*, 1679.
14. Rosman, I. M.; em *Proc. Int. Conf. on Luminescence*; Williams, F., Ed.; Plenum Press; New York, 1973; p 324.
15. Reiche, R.; Nunes, L. A. O.; Carvalho, C. C.; Messaddeq, Y.; Aegerter, M. A.; *Solid State Commun.* **1993**, *85*, 773.
16. Ribeiro, C. T. M.; Zanatta, A. R.; Nunes, L. A. O.; Messadded, Y.; Aegerter, M. A.; (não publicado).