



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ABEL GARCIA CARDENAS**

**ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA INFRAVERMELHA EM 1540nm DA  
MATRIZ CODOPADA DO  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$**

Juazeiro-BA  
2017

**ABEL GARCIA CARDENAS**

**ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA INFRAVERMELHA EM 1540nm DA  
MATRIZ CODOPADA DA  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, campus Juazeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

Juazeiro-BA  
2017

Garcia Cardenas, Abel  
G216e Estudo da fluorescência infravermelha em 1540nm da matriz  
codopada do  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$  / Abel Garcia Cardenas. -- Juazeiro,  
2017.

viii, 89 f. : il. ; 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade  
Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez.

Referências.

1. Transferência de energia. 2. Terras raras. 2. Luminescência. I.  
Título. II. Gomez, Nikifor Rakov. III. Universidade Federal do Vale do  
São Francisco.

CDD 535.2

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas da UNIVASF.

Bibliotecária: Luciana Souza Oliveira CRB5/1731.

PGCM

CIÊNCIA  
MATERIAIS

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO**

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA.

Tel/Fax: (74)21027645, [www.univasf.edu.br/~cpgcm](http://www.univasf.edu.br/~cpgcm)

**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Estudo da fluorescência infravermelha em 1500nm da matriz  
codopada do  $Y_2SiO_5:Er^{3+}/Yb^{3+}$**

por

Abel García Cárdenas

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 26 de maio de dois mil e dezessete perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



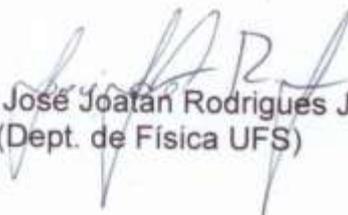
Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

(CPGCM-UNIVASF)



Prof. Dr. Wagner de Assis Cangussu Passos

(CENCIVIL-UNIVASF)



Prof. Dr. José Joatán Rodrigues Junior  
(Dept. de Física UFS)

## RESUMO

Neste trabalho, utilizando a síntese por combustão foram elaborados pós-cerâmicos de ortosilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ) dopados com os íons terras raras trivalentes érbio ( $Er^{3+}$ ) e itérbio ( $Yb^{3+}$ ). Apresentam-se estudos das propriedades luminescentes destes materiais, junto com algumas propriedades da matriz cristalina de  $Y_2SiO_5$ . Por meio do seu espectro, sob excitação com um laser no comprimento de onda de 980 nm com uma potência de 25 mW é observada a emissão da luminescência em torno de 1540nm, correspondente à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}^{D0} Er^{3+}$ , para diferentes concentrações dos íons terras raras na matriz. Foi empregado equações de taxas para descrever as variações populacionais dos níveis energéticos dos íons dopantes, para a análise de conversão descendente de energia nas amostras da dinâmica temporal da luminescência. As equações são desenvolvidas usando a interface do software “Wolfram Mathematica 10”.

**Palavras chaves:** terras raras, luminescência, conversão descendente de energia.

## ABSTRACT

In this work, the crystalline ceramic powders of yttrium oxyorthosilicate ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ) doped with the trivalent rare earth ions erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) and ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ), were prepared using combustion syntheses. We present studies of the luminescent properties of these materials, along with some properties of the crystalline matrix  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Through its spectrum, under excitation with a laser at the wavelength of 980 nm with a power of 25 mW, the emission of luminescence is observed around 1540 nm, corresponding to the  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition of  $\text{Er}^{3+}$ , for different concentrations of rare earth ions in the matrix. Rate equations were used to describe the population variations of the energy levels of the dopant ions,

for the analysis of down-conversion of energy in the samples of the temporal dynamics of the luminescence. The equations are developed using the software interface "Wolfram Mathematica 10".

**Keywords:** earth-rare, luminescence, down-conversion.

## Sumário

Introdução.....	9
CAPÍTULO 1 .....	11
Terras raras .....	11
1.1- História .....	12
1.2- Propriedades dos íons terras raras .....	12
1.3- Átomos multieletrônicos.....	16
1.4- O íon érbio (Er) .....	18
1.5- O íon itérbio (Yb) .....	19
1.6- Matriz hospedeira .....	20
CAPÍTULO 2 .....	22
Luminescência.....	22
2.1- História .....	23
2.2- Luminescência .....	24
2.3- Fotoluminescência Stokes e anti - Stokes .....	25
2.4- Materiais luminescentes .....	28
2.5- Relaxação radiativa .....	28
2.6- Relaxação não radiativa .....	31
2.7- Relaxação multifonônica .....	33
2.8- Transferência de energia.....	35
2.8.1-Transferência de energia ressonante .....	36
2.8.2-Transferência de energia não ressonante .....	38
2.9- Conversão ascendente de energia (CAE). .....	39
2.9.1- Absorção sequencial de dois fótons .....	40
2.9.2- Geração de segundo harmônico .....	40
2.9.3- Absorção simultânea de dois fótons.....	41
2.9.4- Transferência de Energia por Adição de Fótons – APTE .....	41
2.9.5- Sensibilização cooperativa .....	42
2.9.6- Luminescência cooperativa.....	42

2.10- Conversão descendente de energia .....	42
CAPÍTULO 3 .....	44
Analises experimental .....	44
3.1- Preparação das amostras .....	45
CAPÍTULO 4 .....	48
Metodologia.....	48
4.1- Introdução.....	49
4.2- Métodos de elaboração .....	49
4.2.1- Método de sol-gel .....	49
4.2.2- Método de síntese por combustão.....	51
4.3- Caracterização de materiais.....	52
4.3.1- Difração de Raios-X .....	52
4.3.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
4.4- Caracterização óptica.....	56
CAPÍTULO 5 .....	59
Resultados e discussão.....	59
5.1- Caracterização por DRX e MEV .....	60
5.2- Resultados da caracterização óptica.....	61
5.3- Análise da conversão ascendente de energia nas amostras de $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ e $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ . .....	63
5.4- Dinâmica temporal da luminescência por conversão ascendente de energia nas amostras de $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ e $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .....	64
5.5- Estudo do sinal em 1540 nm do $Er^{3+}$ sensibilizado por transferência de energia desde $Yb^{3+}$ em $Y_2SiO_5$ .....	72
Conclusão e perspectivas .....	82
Apêndice: Teoria de Judd-Ofelt.....	83
Referencia .....	87

## Introdução

Em dezembro de 1959 em uma das palestras do cientista Richard Feynman referiu-se pela primeira vez ao controle da matéria no nível atômico (FEYNMAN, 1960). Um par de décadas depois nos anos 1980 nasce uma nova geração de microscópios, como o Microscópio de Tunelamento com Varredura Eletrônico (STM do inglês) e o Microscópio de Força Atômica (AFM do inglês), os quais permitem resoluções a níveis atômicos (ARROYAVE F., 2008). Paralelamente, varias instituições de pesquisa de diferentes partes do mundo começam o desenvolvimento de novas técnicas de síntese de materiais nanoestruturados, surgindo desta forma a nanotecnologia.

Desde o principio do desenvolvimento da nanociência observou-se que as propriedades físicas, químicas, elétricas, ópticas e mecânicas dos materiais nanoestruturados variam quando comparados com materiais de maior tamanho. Estas singulares propriedades devem-se principalmente à razão superfície/volume. Devido ao tamanho, a quantidade de átomos que se encontra na superfície aumenta em relação ao número de átomos total do cristal, como resultado temos um aumento de átomos interagindo em sua interface.

As propriedades ópticas de um material estão diretamente relacionadas com a interação entre a matéria e as ondas eletromagnéticas, e seu comportamento pode ser modelado com as equações de Maxwell, embora num sistema na escala nanométrica, as partículas ficam confinadas em regiões de dimensões comparáveis ao comprimento de onda, de forma que a física destes sistemas não pode ser explicada com conceitos clássicos, mas sim com a mecânica quântica.

Na década dos 80, com o desenvolvimento do microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM) e surgimento de vários métodos de síntese de materiais nanoestruturados, aumentou-se o número de estudo na escala nanométrica. Na atualidade existe uma variedade de materiais nanoestruturados, tais como nanopartículas, nanotubos, nanopós, materiais nanoporosos, entre outros. Da mesma forma, o uso destes materiais foi estendido em diversas áreas como a eletrônica, medicina, biologia, dispositivos ópticos, aeronáutica, comunicações, sensores, entre outros.

Em particular chama a atenção as propriedades ópticas de nanopartículas luminescentes com uma grande aplicação na área tecnológica. Com essas especificações destacam-se os materiais produzidos com terras raras (lantanídeos). Constituem os silicatos de terras raras um grupo importante de compostos cerâmicos que quando dopados com um íon terra rara, podem ser usados em lâmpadas fluorescentes, dispositivos cintiladores, médios ativos de laser, entre outros.

Os sistemas dielétricos dopados com íons  $\text{Er}^{3+}$  trivalentes de terras raras têm atraído atenção significativa, devido à sua viabilidade para emissão próxima ao infravermelho em torno de 1540 nm, associada à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , para uso em aplicações de telecomunicações (RIVERA-LÓPEZ e colab., 2012). Este trabalho tem como objetivo apresentar informação sobre a elaboração, caracterização e desempenho da luminescência no infravermelho próximo; para diferentes concentrações em peso dos íons terras raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , quando dopam a matriz de silicato  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ .



## **CAPÍTULO 1**

### **Terras raras**

## 1.1- Historia

A história das terras raras começa em 1787, quando foi descoberto um mineral preto na vila de Ytterby, Suécia, por Axel Arrhenius. Enquanto isso, Johan Gadolin (um químico finlandês) afirmou em 1794 que tinha encontrado uma nova "terra" na "pedra negra" Arrhenius, cujo mineral foi originalmente chamado de "itérbio", foi posteriormente alterado para "gadolinita", em homenagem ao químico, e depois foi finalmente chamado de ítrio (VIRIDIANA DEL VALLE G. e MERTÍNEZ C., 2014). Em 1804, o investigador alemão Klaproth e os químicos suecos Berzelius e Hisinger acharam outra terra com propriedades semelhantes às do ítrio em um mineral que tinha estado em uma mina perto da cidade sueca de Bastnas. Berzelius e Hisinger chamaram sua descoberta de "cério", por causa de um planeta que acabara de ser descoberto.

## 1.2- Propriedades dos íons terras raras

São conhecidos como elementos lantanídeos aqueles que estão localizados na tabela periódica a partir do lantânio (La), que tem como número atômico 58, até lutécio, 71. Este grupo de elementos (tabela 1), junto ao Escândio (Sc) e Ítrio (Y), é reconhecido mundialmente como terras raras (TR), os quais apresentam propriedades químicas e físicas muito similares (LUCAS e colab., 2014). A tabela periódica da figura 1 mostra esses elementos.

Figura 1: Destaque dos elementos terras raras na tabela periódica (Helmenstine, 2015).

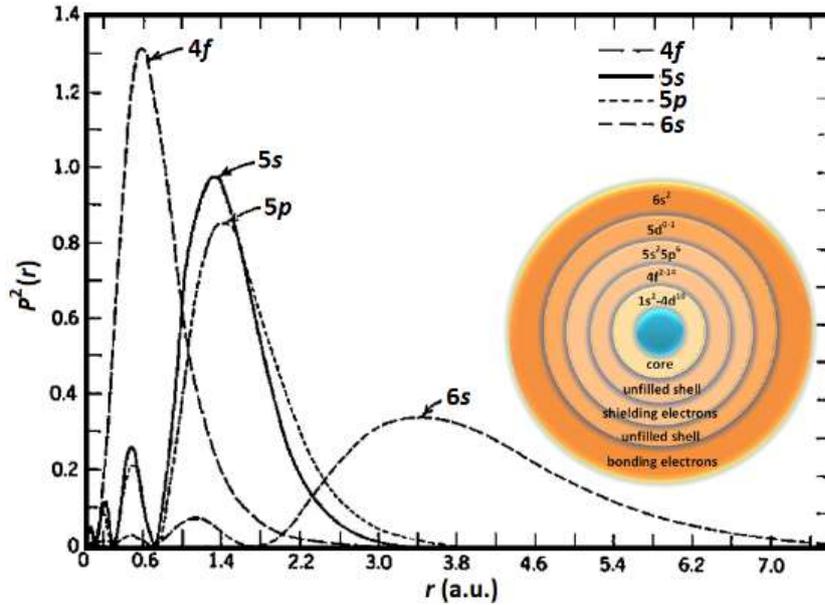
**Tabla Periódica de los Elementos**

1																	18																														
1 H Hidrógeno 1.008																	2 He Helio 4.003																														
3 Li Litio 6.941	4 Be Berílio 9.012											5 B Boro 10.811	6 C Carbono 12.011	7 N Nitrogênio 14.007	8 O Oxigênio 15.999	9 F Flúor 18.998	10 Ne Neônio 20.180																														
11 Na Sódio 22.990	12 Mg Magnésio 24.305											13 Al Alumínio 26.982	14 Si Silício 28.086	15 P Fósforo 30.974	16 S Enxofre 32.066	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argônio 39.948																														
19 K Potássio 39.098	20 Ca Cálcio 40.078	21 Sc Escândio 44.956	22 Ti Titânio 47.867	23 V Vanádio 50.942	24 Cr Cromo 51.996	25 Mn Manganeso 54.938	26 Fe Ferro 55.845	27 Co Cobalto 58.933	28 Ni Níquel 58.693	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinco 65.38	31 Ga Gálio 69.723	32 Ge Germânio 72.631	33 As Arsênio 74.922	34 Se Selênio 78.971	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Criptônio 84.798																														
37 Rb Rubídio 84.468	38 Sr Estrôncio 87.62	39 Y Ítrio 88.906	40 Zr Zircônio 91.224	41 Nb Níbio 92.906	42 Mo Molibdênio 95.95	43 Tc Técnetio 98.907	44 Ru Rutênio 101.07	45 Rh Ródio 102.906	46 Pd Paládio 106.42	47 Ag Prata 107.868	48 Cd Cádmio 112.414	49 In Índio 114.818	50 Sn Estanho 118.711	51 Sb Antimônio 121.760	52 Te Telúrio 127.6	53 I Iodo 126.904	54 Xe Xenônio 131.294																														
55 Cs Césio 132.905	56 Ba Bário 137.328	57-71 Lantânio	72 Hf Háfnio 178.49	73 Ta Tântalo 180.948	74 W Wolfrâmio 183.84	75 Re Rênio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Írídio 192.217	78 Pt Platina 195.085	79 Au Ouro 196.967	80 Hg Mercúrio 200.595	81 Tl Telúrio 204.383	82 Pb Chumbo 207.2	83 Bi Bismuto 208.980	84 Po Polônio [209]	85 At Astato 209.987	86 Rn Radônio 222.018																														
87 Fr Francio 223.020	88 Ra Rádio 226.025	89-103 Actínio	104 Rf Rúterfórdio [261]	105 Db Dubnio [262]	106 Sg Seabórgio [266]	107 Bh Bohrío [264]	108 Hs Háscio [269]	109 Mt Meitnério [268]	110 Ds Darmstádio [269]	111 Rg Roentgênio [272]	112 Cn Copernício [277]	113 Uut Ununtrio desconhecido	114 Fl Fleróvio [289]	115 Uup Ununpêntio desconhecido	116 Lv Livermório [296]	117 Uus Ununseptio desconhecido	118 Uuo Ununoctio desconhecido																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>57 La Lantano 138.905</td> <td>58 Ce Cério 140.116</td> <td>59 Pr Praseodímio 140.908</td> <td>60 Nd Neodímio 144.242</td> <td>61 Pm Promécio 144.913</td> <td>62 Sm Samaríio 150.36</td> <td>63 Eu Europio 151.964</td> <td>64 Gd Gadolínio 157.25</td> <td>65 Tb Terbio 158.925</td> <td>66 Dy Dispródio 162.500</td> <td>67 Ho Hólmio 164.930</td> <td>68 Er Érbio 167.259</td> <td>69 Tm Tulio 168.934</td> <td>70 Yb Ítrio 173.055</td> <td>71 Lu Lutécio 174.967</td> </tr> <tr> <td>89 Ac Actínio 227.028</td> <td>90 Th Tório 232.038</td> <td>91 Pa Protactínio 231.036</td> <td>92 U Urânio 238.029</td> <td>93 Np Náptúrio 237.048</td> <td>94 Pu Plutônio 244.064</td> <td>95 Am Americóio 243.061</td> <td>96 Cm Cúrio 247.070</td> <td>97 Bk Berkelío 247.070</td> <td>98 Cf Califórnio 251.080</td> <td>99 Es Einsteinio [254]</td> <td>100 Fm Fermío 257.095</td> <td>101 Md Mendelevio 288.1</td> <td>102 No Nobelio 259.101</td> <td>103 Lr Lawrêncio [262]</td> </tr> </table>																		57 La Lantano 138.905	58 Ce Cério 140.116	59 Pr Praseodímio 140.908	60 Nd Neodímio 144.242	61 Pm Promécio 144.913	62 Sm Samaríio 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolínio 157.25	65 Tb Terbio 158.925	66 Dy Dispródio 162.500	67 Ho Hólmio 164.930	68 Er Érbio 167.259	69 Tm Tulio 168.934	70 Yb Ítrio 173.055	71 Lu Lutécio 174.967	89 Ac Actínio 227.028	90 Th Tório 232.038	91 Pa Protactínio 231.036	92 U Urânio 238.029	93 Np Náptúrio 237.048	94 Pu Plutônio 244.064	95 Am Americóio 243.061	96 Cm Cúrio 247.070	97 Bk Berkelío 247.070	98 Cf Califórnio 251.080	99 Es Einsteinio [254]	100 Fm Fermío 257.095	101 Md Mendelevio 288.1	102 No Nobelio 259.101	103 Lr Lawrêncio [262]
57 La Lantano 138.905	58 Ce Cério 140.116	59 Pr Praseodímio 140.908	60 Nd Neodímio 144.242	61 Pm Promécio 144.913	62 Sm Samaríio 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolínio 157.25	65 Tb Terbio 158.925	66 Dy Dispródio 162.500	67 Ho Hólmio 164.930	68 Er Érbio 167.259	69 Tm Tulio 168.934	70 Yb Ítrio 173.055	71 Lu Lutécio 174.967																																	
89 Ac Actínio 227.028	90 Th Tório 232.038	91 Pa Protactínio 231.036	92 U Urânio 238.029	93 Np Náptúrio 237.048	94 Pu Plutônio 244.064	95 Am Americóio 243.061	96 Cm Cúrio 247.070	97 Bk Berkelío 247.070	98 Cf Califórnio 251.080	99 Es Einsteinio [254]	100 Fm Fermío 257.095	101 Md Mendelevio 288.1	102 No Nobelio 259.101	103 Lr Lawrêncio [262]																																	

Estas propriedades comuns são devidas à suas estruturas eletrônicas similares, na qual a camada 4f encontra-se incompleta e esta protegida da influência de forças externas pelas camadas  $5s^2$  e  $5p^6$  (SUGANO e KOJIMA, 2000), conforme se apresenta na figura 2.

A configuração eletrônica para os íons terras raras é  $[Xe] 4f^N 6s^2$  ou  $[Xe] 4f^{N-1} 5d^1 6s^2$  (SUGANO e KOJIMA, 2000), onde [Xe] representa a configuração do gás nobre Xenônio e N vai desde 1 até 14, dependendo do preenchimento da camada 4f (tabela 1).

**Figura 2:** Localização das camadas 4f, 5s, 5p e 6s; tendo em conta o raio e a densidade de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons (RIVERA e colab., 2012).



**Tabela 1:** Configuração eletrônica das terras raras.

Elemento (Símbolo)	Nº Atômico (Z)	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln <sup>3+</sup> )	Oxidação
Lantânio (La)	57	{Xe}4f <sup>0</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>0</sup>	2,3
Cério (Ce)	58	{Xe}4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>1</sup>	2,3,4
Praseodímio (Pr)	59	{Xe}4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>2</sup>	2,3,4
Neodímio (Nd)	60	{Xe}4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>3</sup>	2,3
Promécio (Pm)	61	{Xe}4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>4</sup>	3
Samário (Sm)	62	{Xe}4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>5</sup>	2,3
Európio (Eu)	63	{Xe}4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>6</sup>	2,3
Gadolínio (Gd)	64	{Xe}4f <sup>7</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>7</sup>	2,3
Térbio (Tb)	65	{Xe}4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>8</sup>	2,3,4
Disprósio (Dy)	66	{Xe}4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>9</sup>	2,3
Hólmio (Ho)	67	{Xe}4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>10</sup>	2,3
Érbio (Er)	68	{Xe}4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>11</sup>	2,3
Túlio (Tm)	69	{Xe}4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>12</sup>	2,3
Ítérbio (Yb)	70	{Xe}4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>13</sup>	2,3
Lutécio (Lu)	71	{Xe}4f <sup>14</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	{Xe}4f <sup>14</sup>	3

As principais diferenças entre as terras raras estão em suas propriedades ópticas, onde seu espectro de absorção e de emissão pode variar desde o ultravioleta até o infravermelho.

Devido à interação entre elétrons na camada não preenchida, esses íons TR com uma camada incompleta possuem muitos níveis de energia da mesma configuração eletrônica que estão relacionados à absorção e emissão óptica perto da região visível. Quando esses íons são dopados em um cristal iônico como uma impureza, cada íon será cercado por íons de carga oposta chamados ligantes. Os níveis de energia do íon central são afetados pela presença destes ligantes. Na teoria do campo cristalino, tratamos o campo elétrico atuando sobre o íon central, considerando que a carga do entorno não penetra na região ocupada pelo íon central. Apesar disso, será mais preciso ter em conta a sobreposição entre as funções de onda do íon central e da onda dos ligantes. No caso de cristais não iônicos, este tipo de tratamento pela teoria do campo ligante e pela teoria do orbital molecular é indispensável (SUGANO e KOJIMA, 2000).

As transições dos íons das terras raras são de natureza dipolo elétrico, mas pela regra de Laporte tais transições intraconfiguracionais são proibidas por não ter mudanças de paridade (as transições acontecem em estados com a mesma autofunção). Estas transições podem ser possíveis dentro da banda  $4f$ , quando um campo cristalino não apresenta centro de inversão local, conforme a observação experimental de *B. Judd* e *G. Ofelt*. Eles consideram que as transições acontecem quando houver uma mistura dos estados de configuração  $4f^N$  com a configuração oposta, por exemplo  $4f^{N-1} 5d$ . Daí o conceito de transições de dipolo elétrico forçado da *Teoria de Judd-Ofelt*, como é conhecida na atualidade (SUGANO e KOJIMA, 2000).

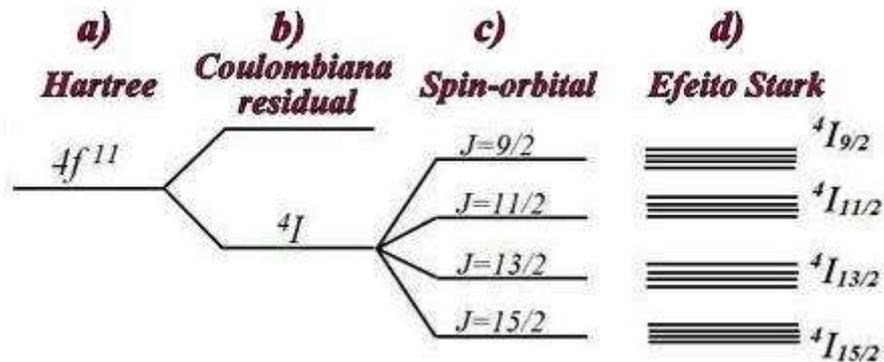
Os cientistas estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons terra raras e partindo disto foi feito o espectro dos níveis  $4f^N$  dos íons terra raras, o esquema de níveis é conhecido como Diagrama de Dieke (figura 3).



tratamento quântico desse sistema complicado é mais fácil do que se poderia supor. Uma das razões para isso se relaciona com o fato de que as várias interações envolvendo o elétron atômico têm diferentes intensidades, de modo que é possível considerá-las uma ou duas de cada vez, numa ordem de intensidade decrescente (EISBERG e RESNICK, 1994).

Utilizando o trabalho de Douglas Hartree e colaboradores, na primeira aproximação são consideradas as interações coulombianas entre: o núcleo com carga positiva e seus elétrons de carga negativa, que é a interação individual mais forte a que está submetido cada elétron (baseada na ideia de que um elétron muito próximo do núcleo sente predominantemente a atração de Coulomb exercida por sua carga  $+Ze$ , enquanto que um elétron muito afastado de núcleo sente apenas a atração de uma carga  $+e$  porque o núcleo está blindado pelos demais  $(Z-1)$  elétrons que o envolvem); e as interações entre cada elétron e os outros elétrons no átomo (EISBERG e RESNICK, 1994), (figura 4a).

**Figura 4:** Esquema de energia da camada  $4f$  do  $Er^{3+}$ .



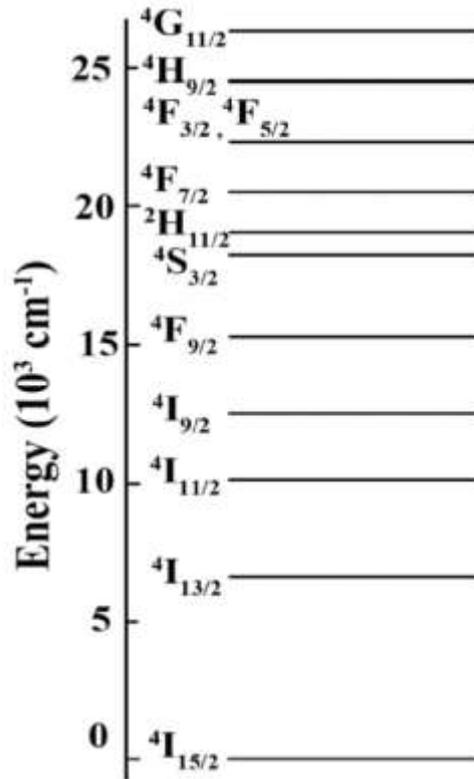
Numa segunda etapa desprezada por *Hartree* por suas fracas interações, existem vários níveis de energia degenerados que estão associados a cada configuração, que podem ser levadas em conta. As interações; spin-órbita têm origem na interação entre os elétrons da mesma camada, produto do acoplamento do momento angular de spin com o momento angular orbital, e a coulombiana residual com origem na interação entre elétrons da mesma camada, em forma de compensar o fato de que o potencial de *Hartree* descreva apenas o efeito médio das interações coulombianas entre um elétron e todos os demais elétrons óticamente ativos (EISBERG e RESNICK, 1994), (figura 4b e 4c).

O efeito Stark pode ser observado quando consideramos a interação entre uma distribuição de carga e um campo elétrico externo, entre a interação do campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon e o íon terra rara, (figura 4d). Os materiais terras raras quando dopam materiais cristalinos ou vítreos, a camada  $4f$  é separada em níveis de Stark. Sob a ação de um campo cristalino os níveis podem se desdobrar em  $2J+1$  subníveis dependendo da simetria local e do número de elétrons (SUGANO e KOJIMA, 2000).

#### **1.4- O íon érbio (Er)**

O érbio, com número atômico 68, é um metal com configuração eletrônica  $\{Xe\} 4f^{12} 6s^2$ , mas quando introduzido em um meio dielétrico torna-se um íon trivalente com configuração  $\{Xe\} 4f^{11}$ , como visto na tabela 1 (LIMA FREJ, 2010). Entre os elementos lantanídeos, o érbio tem chamado atenção como íon ativo devido a sua diversidade de linhas espectrais (figura 5), em particular a sua transição em 1550 nm. Este comprimento de onda é utilizado extensamente na comunicação, e tem uma ampla faixa de aplicações, como a amplificação óptica, para usos em medicina, meteorologia, etc. Além disso, a emissão fluorescente por meio de conversão ascendente de energia perto de 550 e 660 nm, baixa excitação de 800 ou 980 nm, pode-se utilizar para as aplicações como armazenagem óptica, exposição de cor, e dispositivos como sensores de alta densidade (INSTAN BALLESTEROS, 2006).

**Figura 5:** Representação dos primeiros níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  (AMJAD e colab., 2013).



O excelente funcionamento da fibra óptica dopada com  $\text{Er}^{3+}$  aumentou a utilização deste material na telecomunicação de alta velocidade, permitindo o desenvolvimento da fibra óptica em uma escala global. O alongamento das transições ópticas do  $\text{Er}^{3+}$  nas matrizes vítreas permite transmitir vários comprimentos de onda simultaneamente por um mesmo canal (INSTAN BALLESTEROS, 2006).

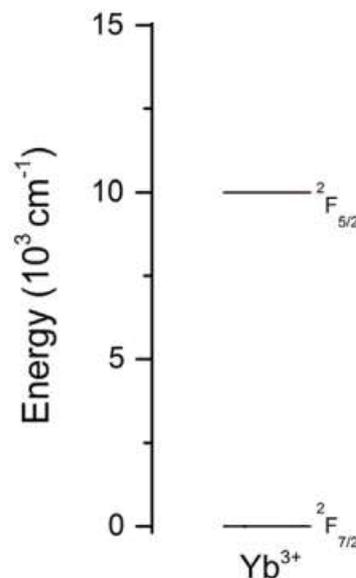
O comportamento eletrônico do íon  $\text{Er}^{3+}$  é muito similar ao íon  $\text{Nd}^{3+}$  devido ao posicionamento simétrico na serie dos lantanídeos. A importância desta comparação é que o íon  $\text{Nd}^{3+}$  é considerado o mais importante dentro dos lantanídeos, pela variedade de estudos sobre suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, e conseqüentemente o uso atual na indústria (INSTAN BALLESTEROS, 2006).

### 1.5- O íon itérbio ( $\text{Yb}$ )

O íon itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) tem somente dois níveis de energia: o estado fundamental  $^2\text{F}_{7/2}$  e o estado excitado  $^2\text{F}_{5/2}$  (figura 6), que estão na região infravermelho próximo,

separados por uma energia de aproximadamente  $10000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 1.23984 \text{ eV}$ ) (ANDRADE KOBAYASHI e colab., 2006). A ausência de níveis intermediários, a grande separação entre o estado fundamental e o excitado reduz as perdas por processos não radiativos (ANDRADE KOBAYASHI e colab., 2006; FILIPPE C. e colab., 2015). Além disso, os materiais dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  são de enorme interesse para a próxima geração de lasers de alta potência e também como um sensibilizador de transferência de energia para os lasers de infravermelhos por processo de conversão ascendente. A luminescência assistida em materiais usando  $\text{Yb}^{3+}$  como dopante tem varias aplicações, como: telas tridimensionais planas e biestabilidade intrínseca de comutação óptica (FILIPPE C. e colab., 2015).

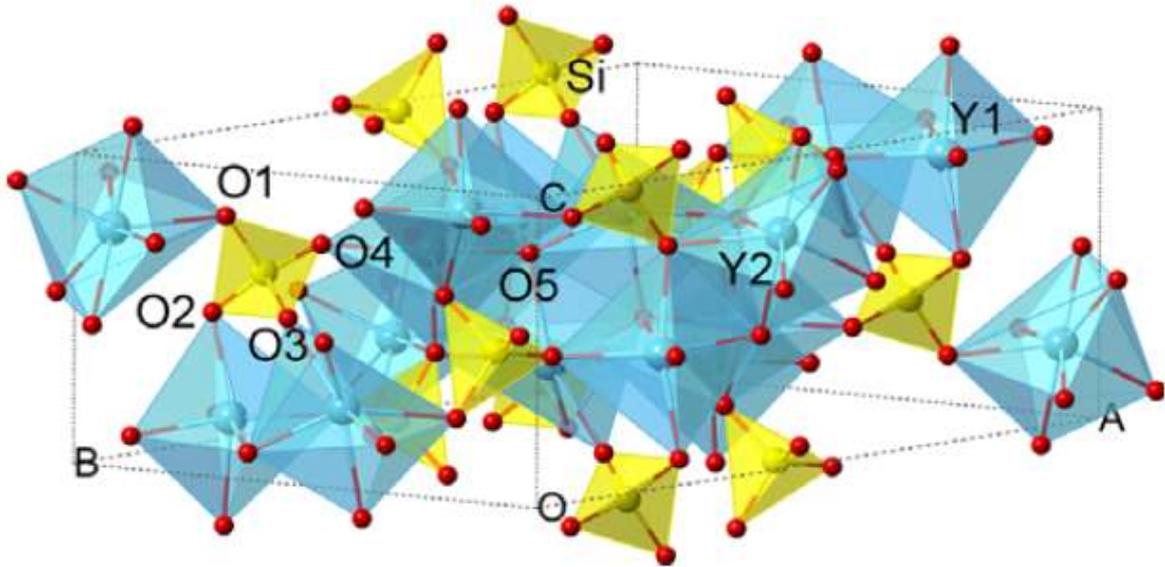
**Figura 6:** Diagrama de níveis de energia do  $\text{Yb}^{3+}$ .



### 1.6- Matriz hospedeira

Nos últimos anos, o Oxiortosilicato de ítrio  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO) ganhou muita atenção como potencial material para uma vasta gama de aplicações devido as suas propriedades especiais, tais como resistência a altas temperaturas, resistência química, baixa expansão térmica, transparência da luz visível, alta condutividade e compatibilidade mecânica (HONG LIAN e colab., 2017).

**Figura 7:** Estrutura cristalina de  $Y_2SiO_5$  (LUO e colab., 2014).



Conforme ilustrado na figura 7, a célula unitária de  $Y_2SiO_5$  contém 64 átomos, entre os quais há dois sítios Y, um sítio Si e cinco sítios O. Y ocupa dois sítios não equivalentes com seis ou sete átomos de O coordenados e formam poliedros  $YO_6$  ou  $YO_7$ , respectivamente. Quatro tipos não equivalentes de átomos de O formam um tetraedro de  $SiO_4$  e o quinto tipo de O é coordenado por quatro átomos de Y sem átomo de Si na vizinhança mais próxima (LUO e colab., 2014).

O YSO pode ser encontrado em duas estruturas monoclinicas diferentes:  $X_1$ -YSO e  $X_2$ -YSO, que são a fase de baixa temperatura e a fase de alta temperatura, respectivamente. No processo de preparação do cristal  $X_2$ -YSO, a temperatura é geralmente maior que  $1200^\circ\text{C}$ , na qual alguns materiais nanoestruturados podem manter a estabilidade. Assim, a maioria dos estudos sobre a nanoestrutura do YSO são focados na estrutura  $X_1$ . Devido às propriedades químicas e termomecânicas, YSO dopado com  $Er^{3+}$  tem sido investigado para aplicação em laser de estado sólido. Devido à sua forte luminescência e cor altamente saturada, YSO dopado com  $Tb^{3+}$  e  $Ce^{3+}$  são materiais fosforescentes bem conhecidos utilizados em tubos de raios catódicos, exibe emissão de campo (field emission displays) e lâmpadas fluorescentes. Portanto, YSO é uma matriz ideal para dispositivos ópticos por causa de suas vantagens (HONG LIAN e colab., 2017).



## **CAPÍTULO 2**

### **Luminescência**

## 2.1- Historia

Entre os fenômenos luminosos acordaram interesse aqueles que desprendem luz sem desprender calor, ou que o fazem sem uma causa aparente. Desde faz muito tempo conhecem-se substâncias e animais que resplandeciam nas sombras. As primeiras referências escritas sobre os vaga-lumes e os vermes luminescentes aparecem nas crônicas chinesas Shih Ching no período 1500-1000 a.C. Aristóteles (384-322 a.C.) na Grécia, observou a luz emitida pela decomposição de peixe e gravou em *De Coloribus*: "... Algumas coisas não ardem, pela sua natureza, não têm nenhum fogo de qualquer espécie, ainda assim parecem produzir luz" (Henríquez,2007).

Em 1565, o espanhol Nicolas Monarde escreveu sobre a cor azul extraordinária de um extrato aquoso de madeira chamado "lignumnephriticum". A mesma solução foi estudada 90 anos mais tarde por Athanasius Kirchner, na Alemanha, Francisco Grimaldi na Itália, Robert Boyle e Isaac Newton na Inglaterra. Eles relataram que, quando a solução foi iluminada com luz apareceu uma luz refletida azul intensa, enquanto a luz transmitida era amarela. Ninguém então identificou a luz azul intensa como emissão luminescente até 1852, quando o físico Inglês George Stokes utilizando filtros e prismas mostrou que a luz incidente numa região espectral foi absorvida e transformada pela solução em luz emitida numa região espectral diferente, de comprimento de onda maior. Ele demonstrou, usando esse efeito, que o quartzo é atravessado pelas radiações ultravioletas, enquanto que o vidro comum não é (Henríquez,2007).

A luminescência dos sólidos foi relatada pela primeira vez em 1603 por Vincenzo Cascariolo de Bolonha, que esquentou pós de barita natural (sulfato de bário) com carvão e descobriu que a mistura resultante brilhava de noite. Ele observou que a pedra, ficava "carregando" de luz solar durante o dia e brilhava durante horas na obscuridade. Para isso, ele chamou de pedra de sol (lapis solaris). A pedra também foi estudada pelos cientistas italianos Galileo Galilei e Giulio Lagulla. Em virtude do aspecto poroso também chamaram de esponja de sol (spongia solis), devido ao fato de que absorve a luz, tal como uma esponja absorve água (Henríquez,2007).

Em 1652, Nicolas Zucchi demonstrou por meio de filtros ópticos, que a cor da luz emitida durante a noite foi a mesma a que quando a pedra foi exposta a luz branca ou outras cores, tais como azul ou verde (Henríquez,2007).

Em 1640, Fortuni Liceti escreveu a primeira monografia sobre a pedra de Bolonha que os gregos chamavam de pedra litosforo ou fósforo, onde fósforo significa "doador de luz." Não se deve confundir o elemento químico fósforo com as substâncias fosforescentes que não contêm o elemento químico em sua composição (Henríquez,2007).

Partindo de Cascariolo foi apontado como fosforescentes aquelas substâncias que apresentam a propriedade de brilhar muito tempo depois de excitadas. O termo luminescência foi introduzido em 1888 pelo químico alemão Eilhard Wiedemann para cobrir a dois fenômenos, fluorescência e fosforescência. Definindo luminescência como todos os fenômenos de luminosos não causados somente pelo aumento da temperatura (Henríquez,2007).

## **2.2- Luminescência**

A geração de luz obtida por meio de um estímulo é definida como luminescência. Dependendo do tipo de estímulo o nome varia em: fotoluminescência (excitação por fótons), quimiluminescência (reação química), eletroluminescência (corrente elétrica), radioluminescência (radiação ionizante), catodoluminescência (feixes de elétrons), entre outros (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987; KITAI, 2008).

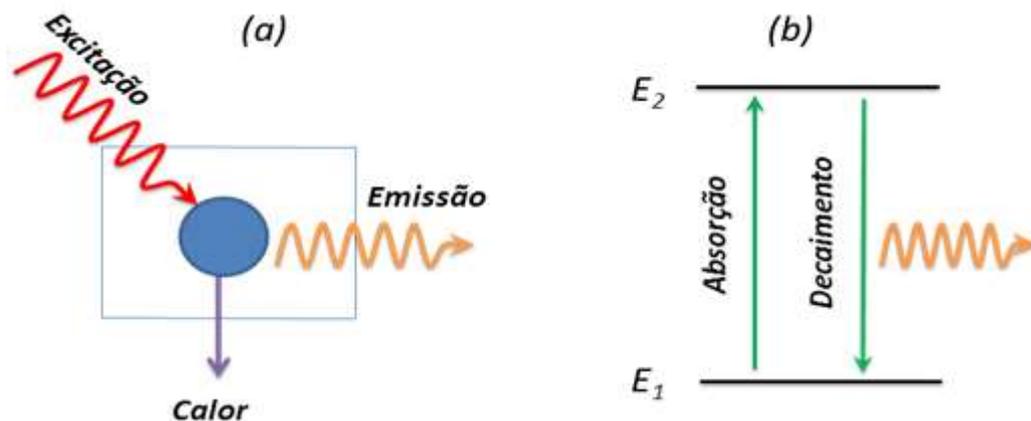
Quando certos materiais absorvem vários tipos de energia, uma parte da energia se emite como luz. Este processo tem dois passos:

- A energia incidente faz com que os elétrons dos átomos do material excitem-se passando das órbitas internas dos átomos às órbitas exteriores.
- Quando os elétrons voltam de para seu estado original, emitem um fóton de luz.

O intervalo entre os dois passos pode ser curto (menos de 0,0001 segundos) ou longo (muitas horas). Se o intervalo é curto, o processo chama-se fluorescência; se o intervalo longo, o processo chama-se fosforescência. Em ambos os casos, a luz produzida é quase sempre de menos energia, isto é, de longitude de onda mais longa, que a luz excitante (Henríquez,2007).

Os materiais luminescentes estão constituídos por uma matriz hospedeira contendo impurezas, íons luminescentes, denominados ativadores. Metais de transição e íons de terras raras são típicos ativadores. O sistema (hospedeiro + ativador) funciona de forma que a rede (matriz) é transparente, e a radiação incidente vai direto ao íon, o qual é excitado podendo emitir fótons no decaimento ao estado fundamental (figura 8). Os sensibilizadores são úteis para acelerar o processo ou no caso que o íon ativador não perceba a excitação, por não ter um nível energético adequado, a energia é absorvida pelo sensibilizador e posteriormente transferida ao ativador.

**Figura 8:** Luminescência mostrada em esquema (a) e mediante diagrama de níveis de energia (b).



Em matrizes vítreas, a luminescência das terras raras tem geralmente eficiências quânticas mais elevadas do que a luminescência dos íons 3d e 4d, devido ao os orbitais 4f estarem bastante isolados do meio envolvente. A eficiência quântica da luminescência é definida como o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, e na maioria dos casos, é igual à relação entre o tempo de vida medido e a vida radiativa de um determinado nível (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

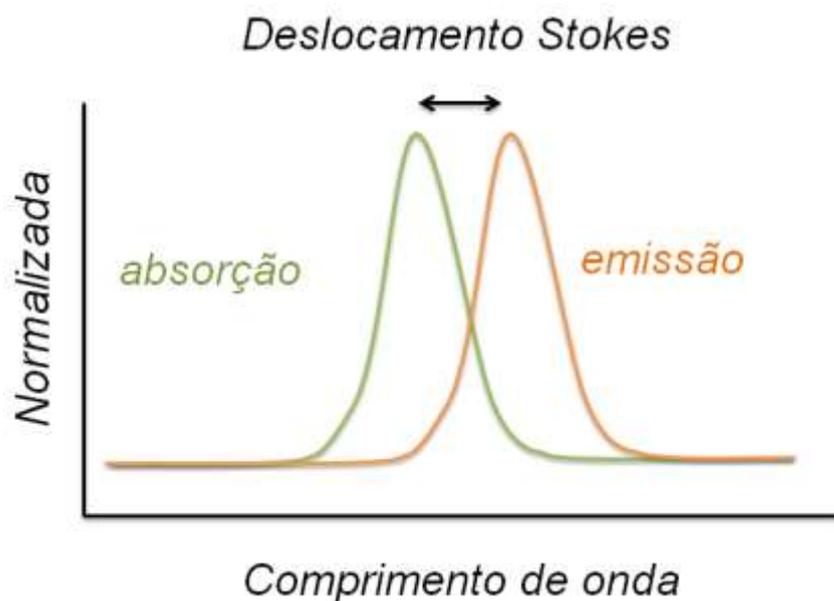
### 2.3- Fotoluminescência Stokes e anti - Stokes

Fotoluminescência é o processo no qual determinada substância atinge um estado excitado a partir da absorção de radiação eletromagnética, e volta a seu estado fundamental emitindo fótons. Dependendo do mecanismo envolvido, a

radiação emitida pode ter energia menor ou maior do que a energia dos fótons absorvidos (LIMA FREJ, 2010).

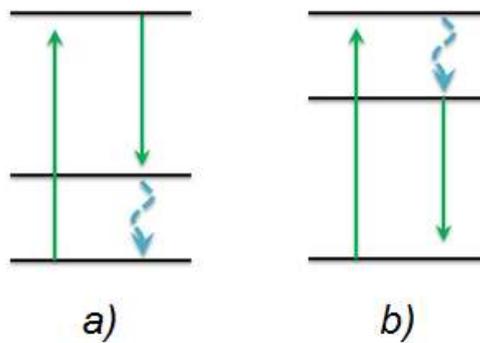
Quando os fótons emitidos possuem comprimento de onda maior do que os absorvidos, a emissão é conhecida como fotoluminescência Stokes. Este processo é caracterizado por o deslocamento Stokes (figura 9), em que há uma diferença de energia entre as radiações absorvidas e emitidas (LIMA FREJ, 2010).

**Figura 9:** Gráfico de emissão Stokes em comparação com a curva de absorção, enfatizando a diferença de energia entre ambos (R.C., 2004).



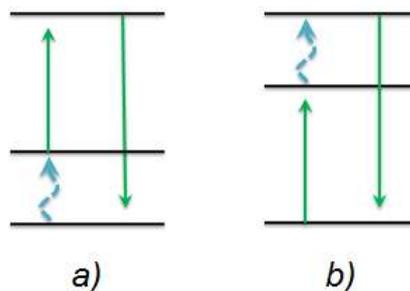
Normalmente, o deslocamento Stokes é o resultado da emissão de fônons para a rede. Alguns exemplos estão representados na figura 10, que apresenta um processo ressonante (figura 10a), no qual o sistema chega a um estado excitado depois da absorção de um fóton, de onde decai para um estado de menor energia e emite um fônon. No processo não ressonante (figura 10b), depois de excitado o sistema, decai não radiativamente para um estado menor de energia através da emissão de um fônon, continuando para o estado fundamental emitindo radiação (LIMA FREJ, 2010).

**Figura 10:** Processos de deslocamento Stokes: ressonante (a) e não ressonante (b).

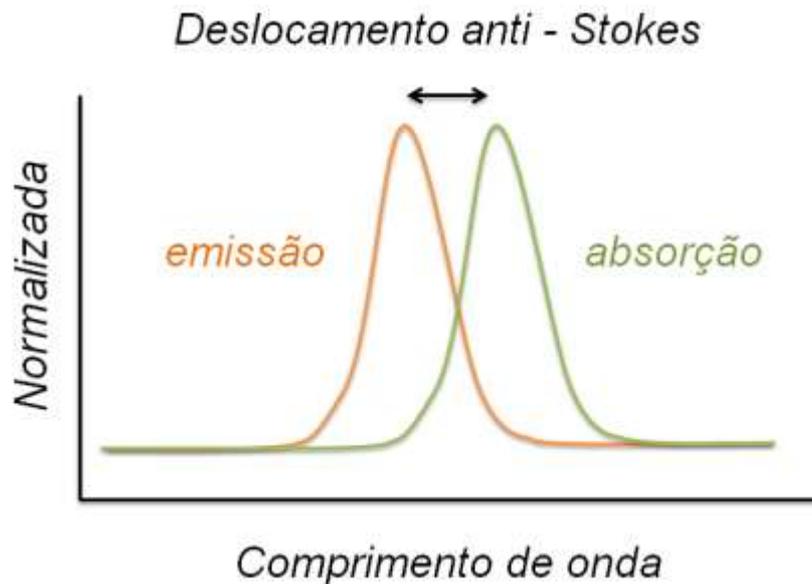


Quando a radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação utilizada na excitação, temos a chamada fotoluminescência anti - Stokes. A diferença de energia entre essas radiações é denominado deslocamento anti - Stokes. A figura 11 mostra exemplos de fotoluminescência anti - Stokes, em que acontece uma situação ressonante (figura 11a), na qual amostra absorve um fônon da rede e um fóton da fonte excitante, emitindo radiação com energia maior ao decair para o estado fundamental. A figura 11b mostra um possível processo não ressonante. Ambos exemplos pode-se representar graficamente pela figura 12 que compara a curva de absorção com a emissão anti - Stokes dando como resultado o deslocamento anti - Stokes (LIMA FREJ, 2010).

**Figura 11:** Processos de deslocamento anti Stokes: ressonante (a) e não ressonante (b).



**Figura 12:** Gráfico de emissão anti - Stokes em comparação com a curva de absorção, enfatizando a diferença de energia entre ambos.



## 2.4- Materiais luminescentes

Os materiais luminescentes (luminóforos) são constituídos por uma matriz hospedeira, um composto inorgânico, cristalino ou vítreo, dopados com íons ativadores em pequenas quantidades (impurezas). Os íons ativadores são os centros de ativação da luminescência, normalmente um íon terra-rara ou um metal de transição (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

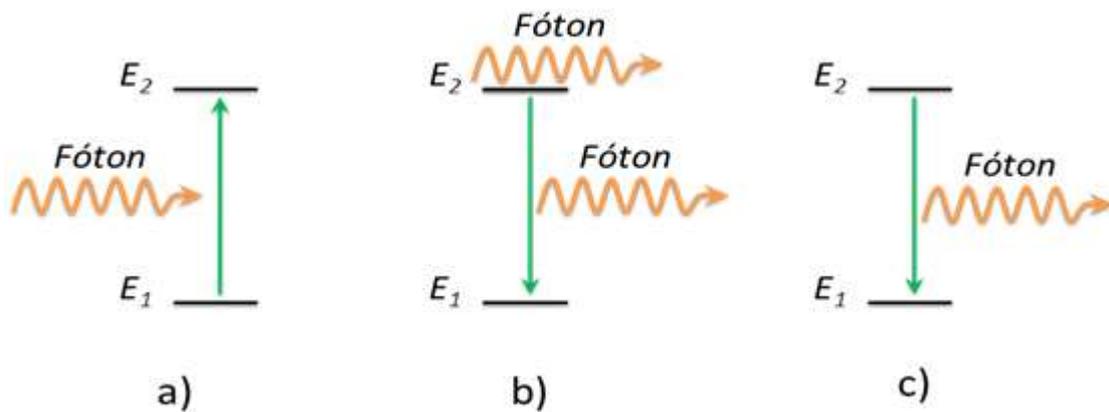
Os luminóforos são utilizados para gerar luz em diversas aplicações difundidas nas áreas de displays ópticos, sensores, memória, tubos de raios catódicos, lâmpadas, lasers e diversas outras. Tornando estes materiais cada vez mais importantes na indústria e na vida do ser humano (RAKOV e colab., 2007).

## 2.5- Relaxação radiativa

Um átomo é excitado depois da absorção de energia (figura 13(a)), onde os elétrons saem do nível energético  $E_1$  com população eletrônica  $N_1$  para um nível superior  $E_2$  com população eletrônica  $N_2$ . Quando o átomo passa de um estado elevado  $E_2$  para seu estado fundamental  $E_1$ , pode se dizer que aconteceu uma relaxação radiativa.

No decaimento para o estado fundamental de energia é emitido um fóton de energia,  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ , sendo  $\nu$  a frequência da energia do fóton emitido e  $h$  é constante de Planck (CALLISTER, 2007); a emissão do fóton pode ser espontânea (figura 13(c)) ou estimulada por um fóton (figura 13(b)).

**Figura 13:** Fenômenos de relaxação radiativa: a) Absorção, b) Emissão estimulada e c) emissão espontânea.



Os diferentes fenômenos do esquema associados com a relaxação radiativa podem ser descritos usando como base os coeficientes de Einstein como mostrado a seguir (EISBERG e RESNICK, 1994; R.C., 2004):

- Coeficiente de emissão espontânea ( $A_{21}$ ): Probabilidade por unidade de tempo de acontecer uma transição espontânea.
- Coeficiente de emissão estimulada ( $B_{21}$ ): Probabilidade por unidade de tempo de acontecer uma transição estimulada, ocorre ao passar um fóton próximo ao átomo excitado.
- Coeficiente de absorção ( $B_{12}$ ): Probabilidade por unidade de tempo de acontecer uma absorção.

Na emissão espontânea a população  $N_1$  do estado  $E_1$  varia durante o tempo de emissão, e a equação que descreve o fenômeno é (EISBERG e RESNICK, 1994; R.C., 2004):

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial t}\right)_{A_{21}} = A_{21}N_2 \quad (1)$$

No processo de emissão estimulada, o átomo faz uma transição do estado excitado de energia para o fundamental pela influência de um foton de frequência  $\nu$ , emitindo um fóton na transição. A equação que determina a variação da população  $N_1$  é (EISBERG e RESNICK, 1994; R.C., 2004):

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial t}\right)_{B_{21}} = B_{21}N_2\rho(\nu) \quad (2)$$

Onde  $\rho(\nu)$  é radiância espectral com respeito a frequência de transição, que é dado pela lei de Planck da radiação de corpo negro, a qual pode se obtida por (EISBERG e RESNICK, 1994):

$$\rho(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2[e^{(h\nu/kT)}-1]} \quad (3)$$

Onde  $T$  é a temperatura do corpo negro em kelvin,  $k$  é constante de Boltzmann e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo (EISBERG e RESNICK, 1994).

Na absorção, um foton incidente de frequência  $\nu$  estimula o átomo a fazer uma transição do estado fundamental para um estado superior excitado de energia, sendo o foton absorvido pelo atomo (EISBERG e RESNICK, 1994). A variação populacional neste estado é dada por:

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial t}\right)_{B_{12}} = -B_{12}N_2\rho(\nu) \quad (4)$$

Se a variação populacional  $N_1$  do estado de energia fundamental e a variação populacional  $N_2$  do estado excitado estão em equilíbrio térmico a temperatura  $T$ , com o campo de radiação de densidade de energia  $\rho(\nu)$ , então tem-se que (EISBERG e RESNICK, 1994; R.C., 2004):

$$N_2[A_{21} + B_{21}\rho(\nu)] = B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (5)$$

Isolando  $\rho(\nu)$ , obtemos:

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{N_1B_{12}}{N_2B_{21}}-1} \quad (6)$$

Tendo em conta as populações de átomos que têm estados excitados de

energia, os quais obedeceram às estatísticas de Boltzmann tem-se (EISBERG e RESNICK, 1994; KITAI, 2008):

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{(E_2-E_1)/kT} = e^{h\nu/kT} \quad (7)$$

Substituindo a equação (7) na equação (6), obtemos:

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{B_{12}e^{h\nu/kT}-1}{B_{21}}} \quad (8)$$

Com a equação (8) pode se calcular a densidade espectral de energia de radiação de frequência  $\nu$  que está em equilíbrio térmico, com átomos de energias  $E_1$  e  $E_2$ , deve ser consistente com o espectro de radiação de corpo negro de Planck (EISBERG e RESNICK, 1994; R.C., 2004).

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left( \frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \right) \quad (9)$$

O que possibilita chegar à seguinte conclusão:

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \quad (10)$$

e

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (11)$$

## 2.6- Relaxação não radiativa

Os processos não radiativos concorrentes com luminescência são a perda de energia por vibrações locais em torno dos átomos (chamados de fônons em sólidos) para estados eletrônicos dos átomos nas proximidades, tais como transferência de energia, que podem ser de ressonância (incluindo a migração de energia entre os sistemas idênticos, que em última instância emitem radiação) ou assistido por fônon (o excesso de energia é dissipado em forma de calor, ou, em medida muito menor, o reservatório térmico fornece fônons de baixa energia a um nível ligeiramente mais elevado de um sistema adjacente).

Conforme relatado acima, a absorção de energia por um material luminescente pode não resultar em emissão de luz. Os elétrons e os buracos nos estados excitados podem retornar a estados de energia inferior por meio de relaxações radiativas ou não radiativas. As armadilhas de nível profundo têm tendência a sofrer uma recombinação não radiativa por emissão de fônons. Os dados experimentais mostram que o tempo necessário para a recombinação não radiativa é curto (por exemplo, dezenas de picosegundos) (KITAI, 2008).

A recombinação não radioativa através de vibrações cristalinas ou moleculares é um fenômeno comum na conversão interna. A diferença entre a energia absorvida e o gap de banda, é geralmente convertida em calor por processos de espalhamento de elétron-fônon e resulta no deslocamento de Stokes. Mesmo para um processo radiativo em um semiconductor indireto, um fônon é gerado devido à mudança do valor  $k$  (vetor de onda). Além disso, a tensão térmica ou mecânica em uma rede pode criar um poço potencial local que também pode capturar elétrons e buracos e resultar em uma transição não radiativa (KITAI, 2008).

Um caso particular de transferência de energia é a transferência cruzadas (ou relaxamento cruzado), em que o sistema original perde a energia ( $E_2 - E_1$ ), obtendo o estado mais baixo de  $E_1$  (que também pode ser o estado fundamental  $E_0$ ) e outro sistema adquire a energia indo para um estado mais elevado. O relaxamento cruzado pode ter lugar entre o mesmo lantanídeo ou entre dois elementos diferentes que têm dois pares de níveis de energia separados pela mesma quantidade (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

O tempo de vida observado  $\tau$  e o rendimento quântico de luminescência  $\eta$  de um dado  $J$ -nível num dado material estão ligados com a taxa de relaxação não radiativa  $W$  (em Hz ou  $s^{-1}$ ) (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987), pela equação:

$$\tau = 1/(\tau_R^{-1} + W) \quad (12)$$

$$\eta = \tau/\tau_R \quad (13)$$

Onde  $\tau_R$  é o tempo de vida radiativo.

Geralmente,  $\eta$  está abaixo de  $10^{-3}$  e não pode ser facilmente detectado. Quando o relaxamento cruzado e a transferência de energia não são os

mecanismos predominantes, a relaxação multifonônica é razoavelmente descrita com a lei exponencial (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987):

$$W = B \exp(-\alpha \Delta E) \quad (14)$$

Onde  $B$  esta em Hz e  $\Delta E$  é o Gap de energia entre o  $J$ -nível luminescente e o  $J$ -nível inferior mais próximo. Os vidros e materiais cristalinos favoráveis à luminescência tendem a ter frequência fundamental de fônon  $h\nu$  mais alto com o número de onda o mais baixo possível, fornecendo taxas menores  $W$  (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

## 2.7- Relaxação multifonônica

A relaxação multifonônica de íons lantanídeos é um processo bem compreendido, ao contrário de outros metais de transição, que ainda requerem uma maior compreensão. Os níveis eletrônicos excitados de terras raras em sólidos decaem não radiativamente pelas vibrações da rede (fônons). Quando a diferença de energia entre o nível excitado e o próximo nível eletrônico inferior é maior do que a energia do fônon, vários fônons são emitidos pela rede a fim de preencher o Gap de energia. Reconheceu-se que as vibrações mais energéticas são responsáveis pelo decaimento não radiativo, uma vez que tal processo pode economizar energia na ordem mais baixa. Nos vidros, as vibrações mais energéticas são as vibrações de alongamento da rede de vidro de poliedros; demonstrou-se que estas vibrações atuam no processo de relaxação multifonônica, em vez das vibrações menos energéticas, provenientes da ligação entre o íon terra rara e os seus ligados circunvizinhos (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

A aplicação da teoria de relaxação multifonônica aos vidros requer o conhecimento das unidades estruturais que formam o vidro. Semelhante aos espectros eletrônicos em vidros, as frequências vibratórias mostram um alargamento não homogêneo devido à variação de locais (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

Tendo em conta a dependência da taxa de relaxação multifonônica  $W_p$  sobre o número de fônon para um decaimento não radiativo, pode-se expressar a teoria de Riseberg-Moos da seguinte forma, para temperatura  $T > 0$ ,

$$W_p = B[n(T) + 1]^p \exp(-\alpha\Delta E) \quad (15)$$

Onde  $p$  é o número de fótons emitidos e  $n$  é a distribuição de Boltzman,  $B$  e  $\alpha$  dependem do material hospedeiro (tabela 2), independente do nível eletrônico específico do elemento terra rara a partir do qual ocorre o decaimento (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

**Tabela 2:** Parâmetros  $B$  e  $\alpha$  para alguns vidros (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

Matriz	$B$ (s <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (x10 <sup>-3</sup> cm)
Telurito	3.6x10 <sup>10</sup>	4.7
Fosfato	5.4x10 <sup>12</sup>	4.7
Borato	2.9x10 <sup>12</sup>	3.8
Silicato	1.4x10 <sup>12</sup>	4.7
Germanato	3.4x10 <sup>10</sup>	4.9
ZBLA	1.88x10 <sup>10</sup>	5.77
LaF <sub>3</sub>	6.6x10 <sup>8</sup>	5.6

Definindo  $C = B[n(T) + 1]^p$  reescrevemos a equação (15):

$$W_p = C \exp(-\alpha\Delta E) \quad (16)$$

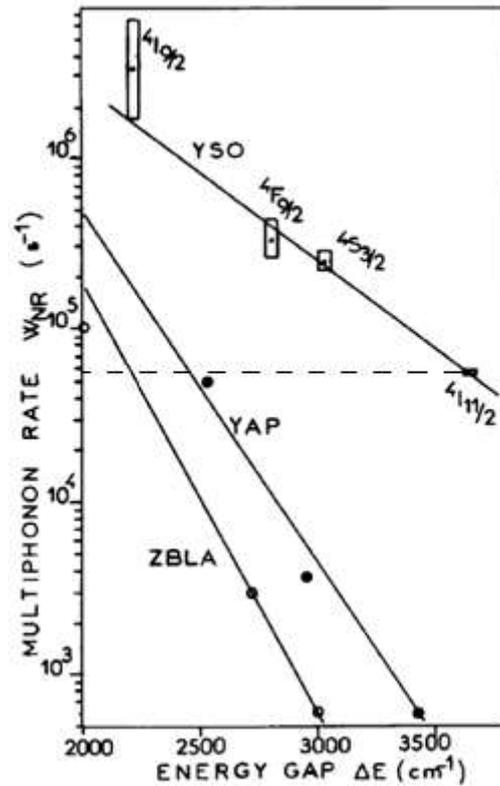
Desta forma é possível calcular taxa de relaxação multifonônica em função do  $\Delta E$  através da “Lei do Gap de Energia”. Deve-se notar que o parâmetro  $C$  depende da temperatura.

Em YSO: Er<sup>3+</sup>, a emissão procedente dos níveis <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> são associadas com o Gap de energia na ordem 3040 cm<sup>-1</sup> (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> - <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>), 2810 cm<sup>-1</sup> (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>), 2220 cm<sup>-1</sup> (<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>), e 3640 cm<sup>-1</sup> (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>), respectivamente. Assim, usando os valores de tempo de vida radiativo, tempo de vida total e  $\Delta E$  para os níveis <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, têm duas equações para duas incógnitas e os seguintes parâmetros são obtidos:  $C = 4,95 \times 10^8$  s<sup>-1</sup> e  $\alpha = 2,50 \times 10^{-3}$  cm. Então, esses parâmetros podem ser usados, por sua vez, para prever os tempos de vida dos estados excitados dos níveis <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> e <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (LI e colab., 1992).

Na figura 14 apresenta o gráfico semi – logaritmo de taxa multifonônica vs Gap de energia do íon Er<sup>3+</sup> para as matrizes YSO, YAP e ZBLA. As taxas de transição multifonônica em YSO são as maiores, mas nelas também são menos sensível à

variação do gap de energia (LI e colab., 1992).

**Figura 14:** Gráfico semi - logarítmico  $W_{NR}$  vs  $\Delta E$  do íon  $Er^{3+}$  para YSO, o óxido YAP e um vidro de fluoreto ZBLA (LI e colab., 1992).



## 2.8- Transferência de energia

A transferência radiativa consiste na absorção da luz emitida de uma molécula doadora ou íon pelas espécies aceitadoras. Para que aconteça a transferência, a emissão do doador tem que coincidir com a absorção do aceitador. A transferência radiativa pode ser aumentada consideravelmente através da concepção de uma geometria adequada. Essas transferências podem ser importantes para aumentar as eficiências de bombeamento de lasers de vidro e concentradores solares luminescentes, pelo que a energia emitida por moléculas orgânicas pode ser absorvida por íons como Cr (III), Mn (II) ou Nd (III), Seguido pela emissão característica destes íons (GSCHNEIDNER e EYRING, 1987).

No passado os cientistas Förster e Dexter introduziram técnicas quânticas para desenvolver a teoria de transferência de energia não radiativa e ressonante, que

mais adiante, no ano 1980, foi aplicada aos íons terras rara trivalentes em sólidos. Förster descreveu o processo de interação dipolo-dipolo, e obteve como probabilidade de transferência de energia entre um íon doador e um aceitador, dada por:

$$W_{D-A}^{TE} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad (17)$$

Onde o parâmetro  $C_{D-A}$  é a constante de transferência de energia e  $R$  é o raio crítico de interação entre os íons, doador e aceitador. Como se esta tratando de interação íon-íon  $C_{D-A}$  o parâmetro microscópico tem dimensões [ $\text{cm}^6/\text{s}$ ], podendo se obter pela expressão seguinte (JAGOSICH e colab., 2006):

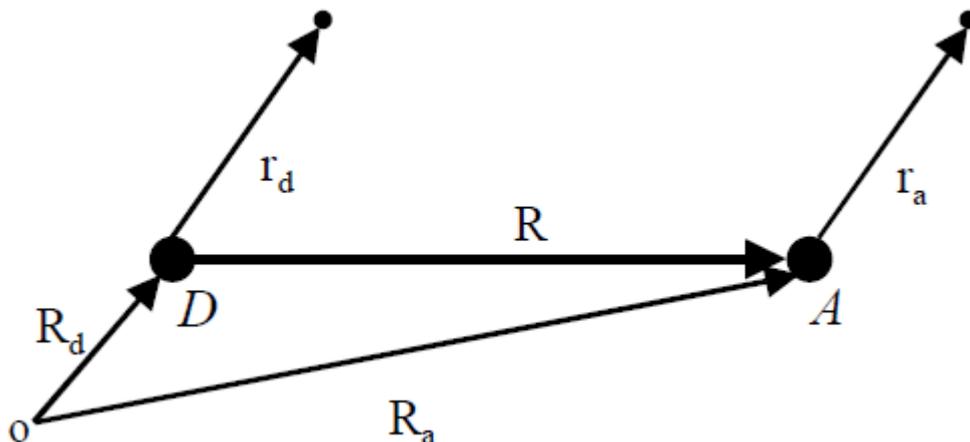
$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad (18)$$

Onde  $\tau_D$  é o tempo de vida total do nível doador.

### 2.8.1-Transferência de energia ressonante

Na descrição da transferência de energia não radiativa ressonante entre íons dopantes numa matriz, um modelo de interação multipolar foi proposto por Dexter em 1953 (figura 15).

**Figura 15:** Representação de um sistema no qual ocorre transferência de energia entre íons doadores  $D$ , e aceitadores  $A$ , com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas (SOUSA, 2000).



O modelo trata sobre a sensibilização da luminescência por um íon dopante chamado de “doador” (D), seguida da transferência para um íon dopante chamado de “aceitador” (A) em uma matriz isolante, sendo que os íons D e A podem ser da mesma espécie ou não. Foi assumido que as concentrações de íons doadores e de aceitadores são baixas, de forma a não haver a formação de agregados ou pares iônicos. Dessa maneira, as interações acontecem puramente entre íons isolados, e não entre estes com pares. O modelo é apresentado considerando-se apenas dois íons (D e A), mas é importante manter em mente que, para o cálculo da probabilidade de transferência de energia, uma média sobre a concentração total de íons no sistema deve ser realizada. Considere-se que os íons isolados D e A estejam separados por uma distância R na matriz, e que cada um possua um elétron de acordo com a figura 15 (SOUSA, 2000).

As funções de onda dos estados inicial e final do sistema podem ser separadas em funções de onda do doador (D) e do aceitador (A), e as coordenadas dos elétrons são separadas das coordenadas dos núcleos:

$$\varphi_i = (rd, ra; Rd, Ra) = \varphi_d^*(rd; Rd)\varphi_a(ra; Ra) \quad (19)$$

$$\varphi_f = (rd, ra; Rd, Ra) = \varphi_d(rd; Rd)\varphi_a^*(ra; Ra) \quad (20)$$

em que  $\varphi_d, a$  e  $\varphi_d^*, a$  são as funções de onda dos íons doador e aceitador no estado fundamental e excitado respectivamente. O estado inicial corresponde a situação na qual o íon doador encontra-se em seu estado excitado e o íon aceitador em seu estado fundamental, e o estado final é aquele em que após a transferência de energia o doador vai ao seu estado fundamental e promovendo ao aceitador para um estado superior excitado. A probabilidade de transferência por unidade de tempo é dada pela Regra de Ouro de Fermi,

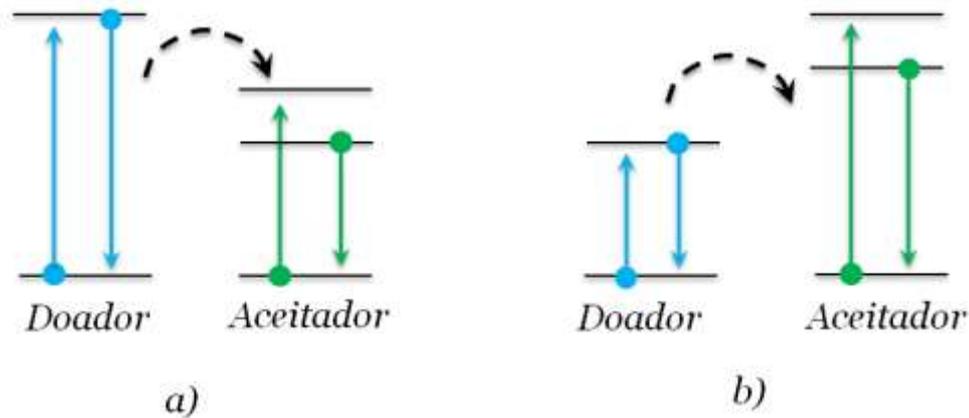
$$O_{f,i} = \frac{2\pi}{h} |\langle \varphi_f | H_{d-a} | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad (21)$$

Onde em que  $E_f$  e  $E_i$  são as energias dos estados final e inicial respectivamente,  $H_{d-a}$  é o hamiltoniano de interação e  $\rho(E_f)$  é a densidade do estado final (SOUSA, 2000).

### 2.8.2-Transferência de energia não ressonante

Os casos em que os espectros de emissão do íon doador e absorção do aceitador não se superpõem em energia, como exemplo, para as relaxações cruzadas entre os íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , é necessária a ajuda de fônons da rede para preencher a diferença de energia entre os níveis do doador e do aceitador. A Figura 16 apresenta dois casos genéricos: o primeiro (figura 16(a)) é um processo Stokes no qual a energia cedida pelo íon doador se converte em energia térmica na matriz pela criação de fônons; no processo anti-Stokes (figura 16(b)), a energia necessária para que aconteça a excitação do íon aceitador é retirada da matriz (SOUSA, 2000).

**Figura 16:** Esquema de níveis para a transferência de energia não ressonante: (a) Processo Stokes (criação de fônons na matriz); (b) Processo anti-Stokes (destruição de fônons (SOUSA, 2000)).



Miyakawa e Dexter (MIYAKAWA e DEXTER, 1970) propuseram um formalismo para calcular os microparâmetros de transferência de energia em situações de não ressonância. A probabilidade de transferência pode ser escrita da seguinte maneira:

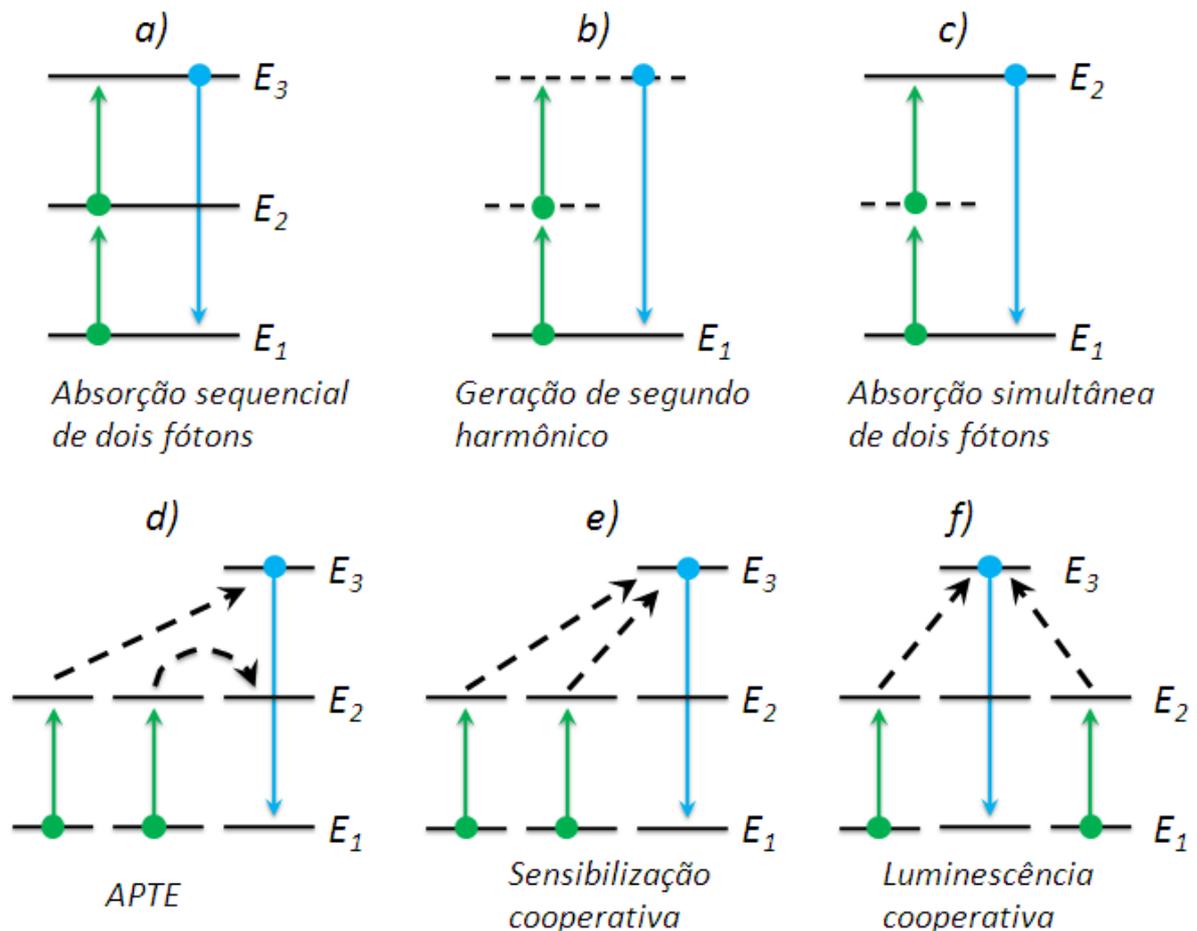
$$P_{d-a}^{NR} = \frac{2\pi}{h} |H_{d-a}|^2 S_{d-a} \quad (22)$$

Onde  $NR$  denota a situação de não ressonância,  $H_{d-a}$  é o hamiltoniano de interação e  $S_{d-a}$  é a integral de superposição entre os espectros de emissão do íon doador e absorção do íon aceitador.

## 2.9- Conversão ascendente de energia (CAE).

A conversão ascendente de energia (*upconversion* em inglês) refere-se ao processo de emissão no visível e ultravioleta depois da excitação no infravermelho. Tem como característica principal a emissão de energia maior que a energia de excitação do íon. Sendo assim, o processo vai precisar de dois ou mais fótons para excitar um íon e obter um único fóton mais energético na emissão. Além disso, esta característica acontece mediante processos óticos não lineares, pela soma de frequências (geração do segundo ou terceiro harmônico), os processos Raman anti-stokes, ou a absorção multifonônica (absorção simultânea de vários fótons). A diferença dos processos depende das densidades das potências óticas que é preciso para a CAE. Na figura 17 são apresentados processos CAE que envolvem um único íon e processos cooperativos.

**Figura 17:** Conversão ascendente de energia em único íon (absorção sequencial de dois fótons, geração de segundo harmônico e absorção simultânea), em processos cooperativos (APTE, sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa).



A energia envolvida no sistema é conservada e a intensidade da luz emitida  $I_{CAE}$  é proporcional à intensidade de cada fóton absorvido pela amostra. Assim temos a seguinte proporção (LOZANO e colab., 2001):

$$I_{CAE} \propto I^n \quad (23)$$

Onde  $n$  é o número de fótons absorvidos por fótons gerados, com valor maior que um. Em todos os casos, a eficiência da CAE é influenciada pelo material base, a concentração da amostra assim como a terra rara utilizada. Apropriada seleção de um material base (matriz) é fundamental para um bom desempenho do processo (LOZANO e colab., 2001).

### 2.9.1- Absorção sequencial de dois fótons

A absorção sequencial de dois fótons ou a absorção de estados excitados (AEE) é um processo no qual um íon, sai do estado fundamental ( $E_1$ ) absorvendo um fóton e passa para um estado superior excitado ( $E_2$ ). Em seguida, outro fóton, o qual pode ter um valor de energia diferente do primeiro, é absorvido e o íon passa do estado excitado ( $E_2$ ) para o estado excitado ( $E_3$ ). Com o decaimento do íon do estado ( $E_3$ ) para o estado fundamental ( $E_1$ ) é emitido um fóton, o qual tem energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos (figura 17a).

Este processo foi demonstrado por Bloembergen em 1959, sendo necessário apenas um íon para ser observado (BLOEMBERGEN, 1959). Embora na figura 17a e 17c observa-se absorção ressonante nos dois processos de excitação do nível emissor, o mecanismo mais comum é o de excitação Stokes ou anti- Stokes, ou seja, com a participação de fônons da matriz hospedeira. O processo de geração de CAE por absorção sequencial de fótons encontra várias aplicações, principalmente na construção de lasers (AUZEL, 1976). O primeiro laser utilizando este processo foi demonstrado em 1986 em um cristal de  $YAlO_3$  dopado com  $Er^{3+}$  e operava em modo contínuo em 550 nm e 77 K (BECHTEL e SMITH, 1976).

### 2.9.2- Geração de segundo harmônico

O fenômeno da geração de segundo harmônico foi observado por primeira vez

por Franken e colaboradores, que detectaram luz ultravioleta, quando incidiram o laser de rubi (694,2 nm) em um cristal de quartzo. A luz ultravioleta era exatamente o dobro da frequência do laser de rubi. Esse experimento marcou o início de uma intensa investigação a respeito dessas propriedades ópticas não lineares da matéria (BOYD, 2008).

No caso de geração de Segundo harmônico, um íon absorve dois fótons sucessivos. A energia dessa interação é transferida para “vácuo” e no decaimento emite luminescência no dobro da frequência de excitação (figura 17b).

### **2.9.3- Absorção simultânea de dois fótons**

A absorção simultânea de dois fótons sem a participação de estados intermediários, é um processo no qual um íon, inicialmente em seu estado fundamental ( $E_1$ ), é excitado para o estado ( $E_2$ ) absorvendo simultaneamente dois fótons, que podem ter energias iguais ou diferentes; e emite um fóton no decaimento do nível excitado ( $E_2$ ) para o nível fundamental ( $E_1$ ) com energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos (figura 17c).

O fenômeno CAE através da absorção simultânea de dois fótons tem baixa eficiência do processo. A primeira observação experimental foi realizada por Kaiser e Garrett, como consequência da invenção do laser (KAISER e GARRETT, 1961).

### **2.9.4- Transferência de Energia por Adição de Fótons – APTE**

O processo APTE, também conhecido como ETU (do inglês Energy Transfer up-conversion), envolvendo duas ou mais transições contínuas, onde dois íons excitados transferem energia para um terceiro, de forma que este é excitado passando a um nível superior, de onde decai emitindo radiação. Neste processo, não se faz necessário que os dois íons doadores transfiram suas energias simultaneamente. Este processo está apresentado na figura 17d.

### 2.9.5- Sensibilização cooperativa

Fenômeno mediante o qual dois íons excitados transferem energia simultaneamente para outro íon, elevando este último para nível superior excitado, emitindo luz quando retorna para seu estado fundamental. Diagrama representativo na figura 17e.

### 2.9.6- Luminescência cooperativa

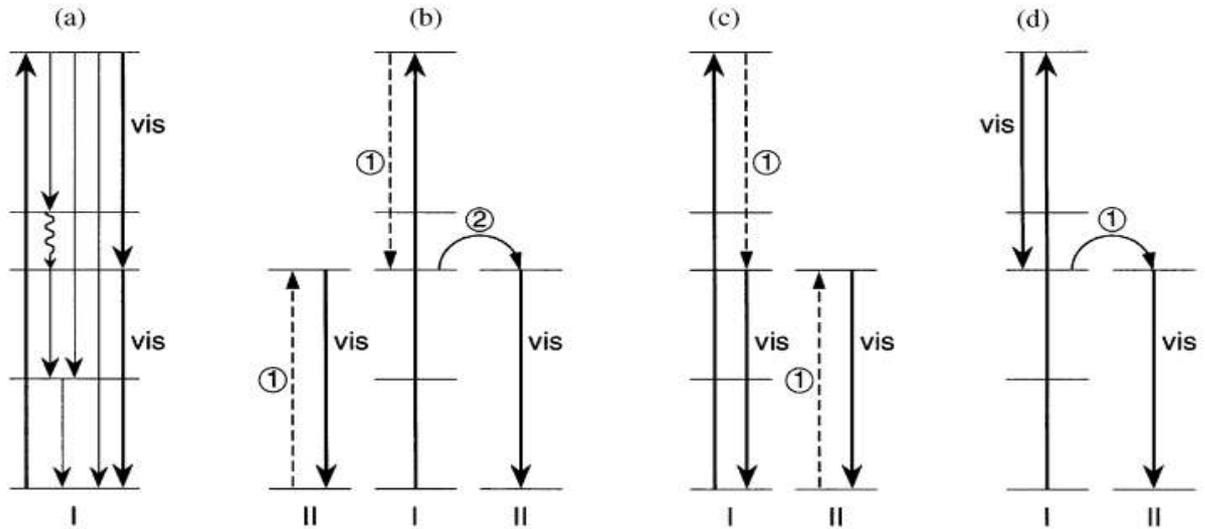
O processo luminescência cooperativa, esquematizado na figura 17e, acontece quando dois íons que estão no estado excitado  $E_2$  decaem simultaneamente para o estado fundamental  $E_1$ , emitindo um único fóton com o dobro da energia da transição correspondente a um único íon.

## 2.10- Conversão descendente de energia

A conversão descendente de energia (*down-conversion* em inglês) é um processo onde um fóton que tem uma quantidade de energia elevada na depois de excitado, decai para seu estado fundamental emitindo dois ou mais fótons com energia menor. Com conversão descendente de energia é possível usar uma parcela maior do espectro solar, aumentando a eficiência em diferentes tipos de pilhas solares (MORA e colab., 2017). Para este processo, a escolha do tipo de matriz a ser usada é muito importante, visto que a intenção é que ela possua baixa energia de vibração, sendo assim, as interferências de transições não radiativas, são as mínimas possíveis para o sistema.

A figura 18 apresenta os diferentes mecanismos de conversão descendente de energia utilizando dois tipos de íons (*I* e *II*) com esquemas de níveis imaginários. As setas para cima representam a excitação, as curvas e as tracejadas são transferência de energia, e as setas para baixo (vis) são a emissão. No caso figura 18a, o processo acontece em único íon com três níveis de energia e é conhecido como “emissão cascata” (GONZÁLEZ e BARRERA-CALVA, 2009; WEGH e colab., 1999).

**Figura 18:** Diferentes processos de conversão descendentes de energia, onde as transições entre níveis de energia estão apresentadas por setas verticais sólidas. As setas verticais tracejadas e as setas curvas que conectam os níveis diferentes são transferência de energia (WEGH e colab., 1999; ZHANG e HUANG, 2010).



Os outros processos ocorrem em presença de dois íons. A figura 18b mostra a excitação do íon *I* e as transferências de energia (indicado por (1) e (2)), entre o íon *I* para os dois seguintes íons *II*. Os passos de transferência de energia vão acompanhados de subsequente emissão de radiação de energia dos íons *II*. Os mecanismos das figuras 18c e 18d, envolvem transferências simples de energia com suas emissões de fótons entre dois íons (GONZÁLEZ e BARRERA-CALVA, 2009; WEGH e colab., 1999).



## **CAPÍTULO 3**

### **Analises experimental**

### 3.1- Preparação das amostras

As amostras produzidas de pós de oxioriosilicato de ítrio dopado com érbio e codopado com itérbio ( $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ ), foram preparadas pelo método de sínteses por combustão com as seguintes concentrações em peso de érbio de 1.0% e de itérbio de 2.0%, 4.0%, 8.0%. Também foram preparadas amostras de ( $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ ) de concentração 1.0% em peso para dopagem simples com  $Er^{3+}$ .

Os materiais iniciais usados na síntese por combustão foram o nitrato de érbio [ $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Aldrich, 99,9%], nitrato de itérbio [ $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H$ , Aldrich, 99,999%], nitrato de ítrio [ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , Aldrich, 98%], dióxido de silício  $SiO_2$  (0,014  $\mu m$  diâmetro) e como combustível ureia [ $CH_4N_2O$ , Sigma, 99,5%], o nitrato de itérbio foi utilizado para a obtenção da amostra codopada e para  $Y_2SiO_5: Yb^{3+}$ .

A equação (24) apresenta o processo exotérmico de fabricação da amostra de oxioriosilicato de ítrio puro ( $Y_2SiO_5$ ), sendo que as demais amostras dopadas com terras raras variam os respectivos nitratos e seguem o mesmo procedimento:



A reação exotérmica ocorre aproximadamente a 500°C, os materiais iniciais: os nitratos, o dióxido de silício e o combustível (ureia); foram dissolvidos em determinadas proporções estequiométricas (figura 19), em água deionizada (cerca de 25ml).

**Figura 19:** Pesagem na preparação da amostra.



Na sequência foi misturada a solução com agitação constante por 10 minutos, obtendo um gel transparente homogêneo (figura 20).

**Figura 20:** Dissolução das proporções em água deionizada.



A mistura foi colocada num forno pré-aquecido a 500°C onde sofre a ignição numa reação rápida de combustão (figura 21), obtendo-se como produto um pó seco, bastante desaglomerado.

**Figura 21:** Mistura no forno.



Durante esta etapa as temperaturas são altas e também ocorre a expulsão de gases como  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  e  $O_2$ . Estes gases sofrem uma rápida expansão, contribuindo com a desaglomeração do produto final e aumentando sua porosidade, resultando em pós muito finos.

Para eliminar os resíduos do produto final e ordenar sua fase cristalina é realizado o tratamento térmico das amostras a 1050°C durante 4 horas com uma taxa de aquecimento de 200°C/h. A temperatura utilizada na fase de tratamento térmico não pode ser maior de 1100°C, para evitar a formação de fase  $X_2-Y_2SiO_5$ , a qual não é objetivo do trabalho; e se usamos uma temperatura menor, por exemplo 900°C, não haverá fase cristalina completa. Depois do tratamento térmico segue o processo de resfriamento da amostra com taxa de 100°C/h.





## **CAPÍTULO 4**

### **Metodología**

## 4.1- Introdução

Neste capítulo lembraremos alguns métodos de elaboração, caracterização de materiais e caracterização óptica; os quais foram utilizados na pesquisa ou bem se tiveram em conta quando foi procurando a melhor solução para a elaboração do material.

## 4.2- Métodos de elaboração

As indústrias de materiais emissores de luz, buscam alta eficiência luminosa e resistência a radiações, assim como novos materiais, pelo qual precisa de novos métodos de síntese, que beneficie o desempenho dos fósforos.

São distintos os métodos de síntese. Por exemplo; o método do sol-gel e da precipitação de hidróxidos, onde sais de metais são reagidos e condensados em uma massa pouco cristalina ou amorfa. A síntese hidrotérmica é um método de decomposição a baixa temperatura e alta pressão, o que permite conseguir pós finos e bem cristalizados. O processo de síntese por combustão foi o método escolhido para a síntese das nossas amostras. É um método que tem sido bastante utilizado na preparação de luminóforos durante os últimos anos.

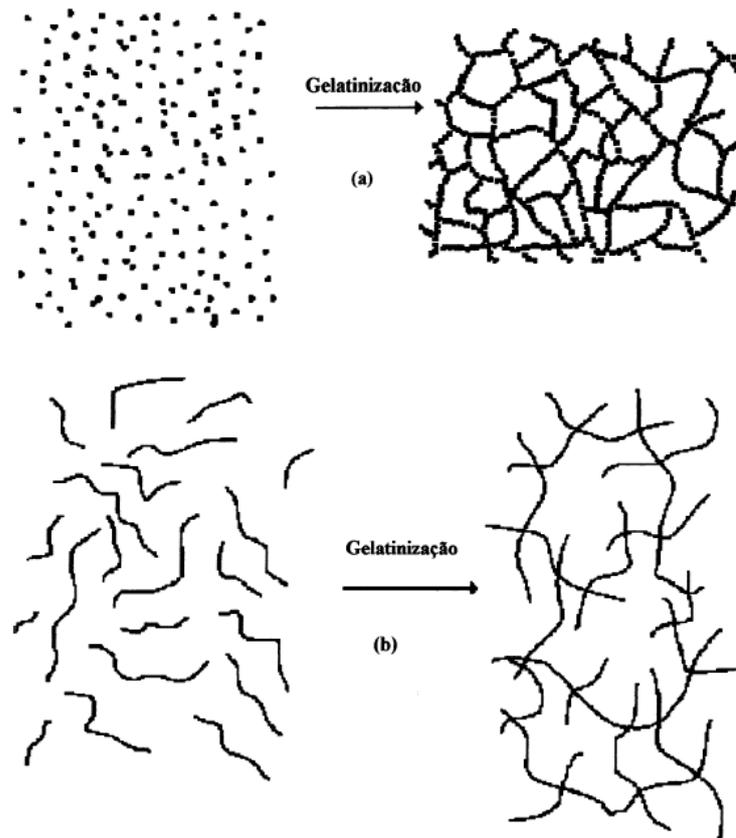
### 4.2.1- Método de sol-gel

O processo de sol-gel trata-se da síntese de materiais onde acontece uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*, por reações de gelificação a baixas temperaturas (Benvenuttiet *al.*, 2009). O termo *sol* é utilizado como definição de uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal ou particulado) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios(ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Os géis coloidais são resultado da agregação de partículas primárias (figura 22a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são preparados partindo de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização

ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (figura 22b) (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

**Figura 22:** Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico (ALFAYA e KUBOTA, 2002).



O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo das características do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Este processo tem atraído o interesse dos pesquisadores na elaboração de materiais sensores para aplicações analíticas, devido a: sua flexibilidade do projeto de síntese, a facilidade de fabricação e o fato das enzimas ocluídas na matriz de sol-gel manterem a sua respectiva atividade catalítica (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

As desvantagens do processo sol-gel destacam-se: o número limitado de precursores disponíveis comercialmente, o alto custo de alguns precursores, longos tempos de processamento, a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais

só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais de síntese (BENVENUTTI e colab., 2009).

#### **4.2.2- Método de síntese por combustão**

A síntese por combustão, ou SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis), utiliza um sistema de reações exotérmicas autossustentadas uma vez que são ligadas, a temperatura da combustão pode ser muito alta (5000 K) e a velocidade de propagação das ondas pode ser muito rápida (25 cm/s), portanto este processo oferece a oportunidade de investigar reações em condições de gradientes térmicos extremos (como 105 K/cm) (MOSSINO, 2004).

Na síntese de combustão típica os reagentes são geralmente pós-finos, misturados e prensados numa pastilha para aumentar um contato íntimo entre estes. A mistura reagente é colocada num recipiente refratário e inflamada em vácuo ou atmosfera inerte. Os produtos da reação são extremamente porosos, tipicamente 50% da densidade teórica (MOSSINO, 2004).

As reações entre materiais particulados são uma forma alternativa de produzir vários tipos de materiais considerando a extrema simplicidade do processo, exigência de energia relativamente baixa, alta pureza dos produtos obtidos, a possibilidade de obter fases metaestáveis e a possibilidade de síntese com densidades simultâneas. Maior pureza de produtos é a consequência da alta temperatura associada à combustão, as impurezas voláteis são expelidas à medida que a onda se propaga através da amostra. A possibilidade de formação de fases metaestáveis baseia-se em altos gradientes térmicos e taxa de resfriamento rápido associada à reação (MOSSINO, 2004). O processo requer pouco tempo e o equipamento experimental para sua realização é simples, pelo qual o método torna-se de baixo custo.

O método é popular na síntese de luminóforo nos últimos anos, produzindo pós altamente cristalinos de tamanhos variados, alcançando a escala nanométrica. Numerosos são os exemplos onde este processo tem sido utilizado com êxito: sínteses de boretos, sínteses de carbetos, sínteses de nitretos; entre outros materiais (MOSSINO, 2004).

### 4.3- Caracterização de materiais

Na busca das características desejadas na síntese das amostras de um material, surgem geralmente também outras composições químicas, além de fases cristalinas diversas, com diferentes propriedades. Pelo que são necessárias técnicas para caracterizar os materiais obtidos da síntese. Para determinar a estrutura cristalina de um material, usualmente é utilizada a técnicas de difração de raios-x, de elétrons ou de nêutrons. Com as microscopias óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão podem ser estudados as características físicas como o tamanho, a morfologia, a quantidade e a distribuição destas fases, bem como os defeitos cristalinos.

#### 4.3.1- Difração de Raios-X

No estudo das estruturas cristalinas é preciso utilizar comprimentos de onda proporcionais às distâncias interatômicas. Parte-se desta condição para que ocorra o fenômeno de difração. Os feixes incidentes podem ser fótons, elétrons e nêutrons (CULLITY e STOCK, 2014).

A energia do raio-x é descrita na forma  $E = h\nu$  e sua produção pode ocorrer de duas maneiras. Um feixe de elétrons incide num alvo metálico (natureza contínua), onde o raio-x é gerado pela desaceleração de elétrons no alvo, visto que não é possível a existência de cargas dentro do metal, o elétron ao passar pelo metal interage com o campo coulombiano que encontra-se na superfície e é desacelerado. Seu espectro é contínuo porque em cada valor de desaceleração existe uma perda de energia correspondente, que define um ponto no espectro de raio-x. De outra forma é desexcitação eletrônica, quando o feixe de excitação arranca um elétron de uma camada interna, outro elétron do átomo com energia mais elevada, ocupa seu lugar e emite um raio-x característico (CULLITY e STOCK, 2014).

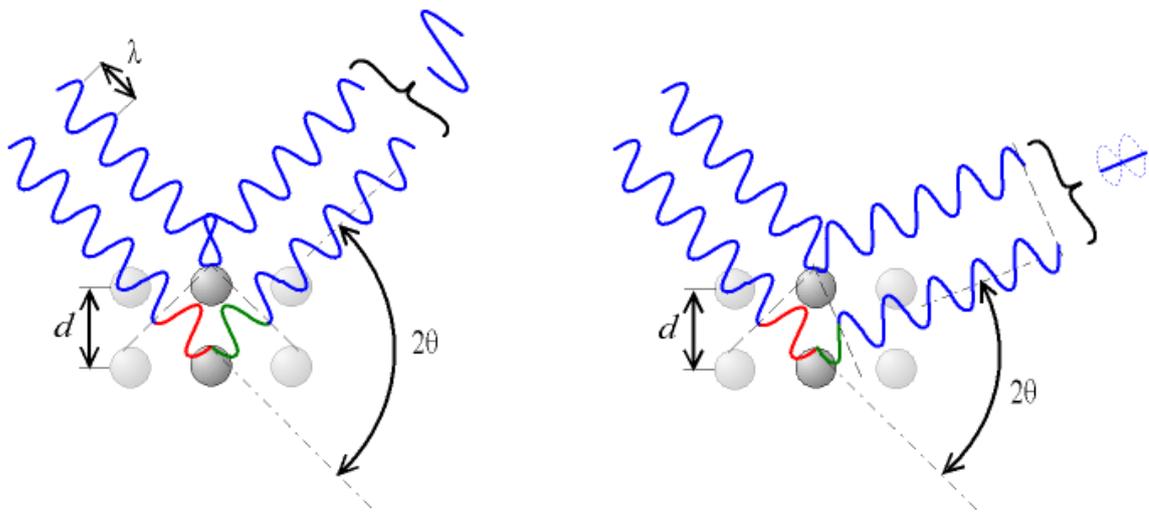
A Lei de Bragg é base da difração de raio-x, a qual é estruturada no espalhamento elástico de raio-x por uma rede periódica. Isto ocorrendo para  $\lambda \leq 2d$ , onde  $d$  é a distância entre os planos cristalinos, quando um feixe monocromático atinge a amostra, o raio é difratado pela rede periódica de acordo com:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta) \quad (25)$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\theta$  é o ângulo de incidência (CULLITY e STOCK, 2014).

A figura 23 ilustra a Lei de Bragg e os diferentes caminhos entre dois raios incidentes em planos vizinhos quais sofrem ou não interferência construtiva e como repercute.

**Figura 23:** Esquema da Lei de Bragg.



Para a difração de raio-x em meio cristalino, são necessários alguns métodos experimentais, tais como o método de Laue ou método do Pó. Para a identificação da substância é necessário comparar o difratograma da amostra, com um padrão difratométrico, onde é possível retirar informações da estrutura cristalina e analítica dos materiais (CULLITY e STOCK, 2014).

O método em pó da difração de raios-X foi concebido independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull nos Estados Unidos. É o mais geralmente útil de todos os métodos de difração, quando empregado corretamente, pode produzir uma grande quantidade de informações estruturais sobre o material sob investigação (CULLITY e STOCK, 2014).

No método em pó, o cristal examinado é reduzido a um pó muito fino e colocado em um feixe de raios-X monocromáticos. Cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Apenas por acaso, algumas das partículas serão corretamente orientadas para que seus planos

(100), por exemplo, possam refletir o feixe incidente. Outras partículas serão corretamente orientadas para (110) reflexões, e assim por diante. O resultado é que cada conjunto de planos de rede será capaz de reflexão. A massa de pó é equivalente, de fato, para um único cristal girando, não sobre um eixo, mas em todos os eixos possíveis (CULLITY e STOCK, 2014).

Considere uma reflexão no plano ( $hkl$ ). Uma ou mais partículas de pó, ficaram orientadas do jeito que seus planos ( $hkl$ ) fazem o ângulo de Bragg correto para a reflexão. Se este plano é girado sobre o feixe incidente como eixo de tal maneira que  $\theta$  seja mantida constante, então o feixe refletido irá sobre a superfície de um cone, o eixo do cone coincide com o feixe transmitido. Esta rotação não ocorre realmente no método do pó, mais a presença de um grande número de partículas de cristal com todas as orientações possíveis é equivalente a essa rotação, dentre essas partículas, haverá uma fração cujos planos ( $hkl$ ) façam o ângulo Bragg com o feixe incidente e que, ao mesmo tempo, situa-se em todas as posições de rotação possíveis em relação ao eixo do feixe incidente. A reflexão ( $hkl$ ) de uma massa de pó estacionária tem assim a forma de um cone de radiação difratada, e um cone separado é formado para cada conjunto de planos de rede (CULLITY e STOCK, 2014).

O Debye-Scherrer e outras variações do método em pó são muito amplamente utilizados, especialmente na metalurgia. O método em pó é, naturalmente, o único método que pode ser empregado quando uma amostra de um único cristal não está disponível, e esse é o caso mais frequente no trabalho metalúrgico. O método é especialmente adequado para a determinação de parâmetros de rede com alta precisão e para a identificação de fases (CULLITY e STOCK, 2014).

#### **4.3.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

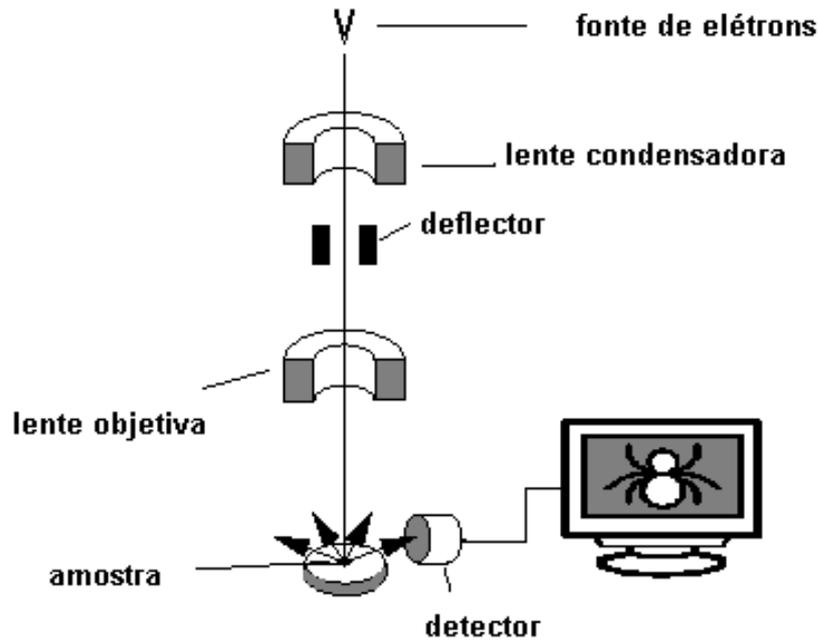
A função de um microscópio é tornar visível ao olho humano o que é muito pequeno. O MEV é um aparelho que pode fornecer informações da morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (ANINA DEDAVID e colab., 2007).

Um MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (ANINA DEDAVID e colab., 2007).

A aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo faz do MEV uma característica importante. Permite obter exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (ANINA DEDAVID e colab., 2007).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (figura 24). Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (ANINA DEDAVID e colab., 2007).

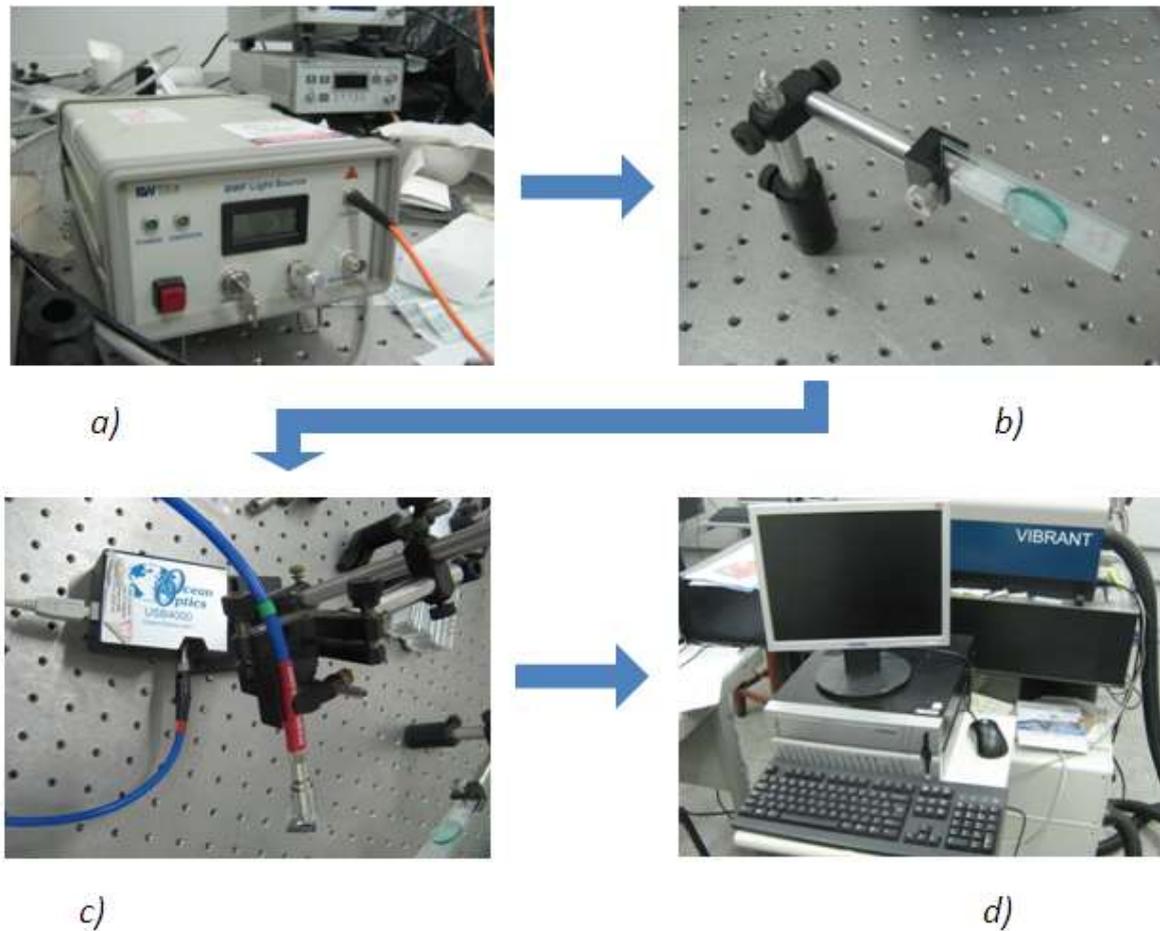
**Figura 24:** Esquema de funcionamento do MEV.



#### 4.4- Caracterização óptica

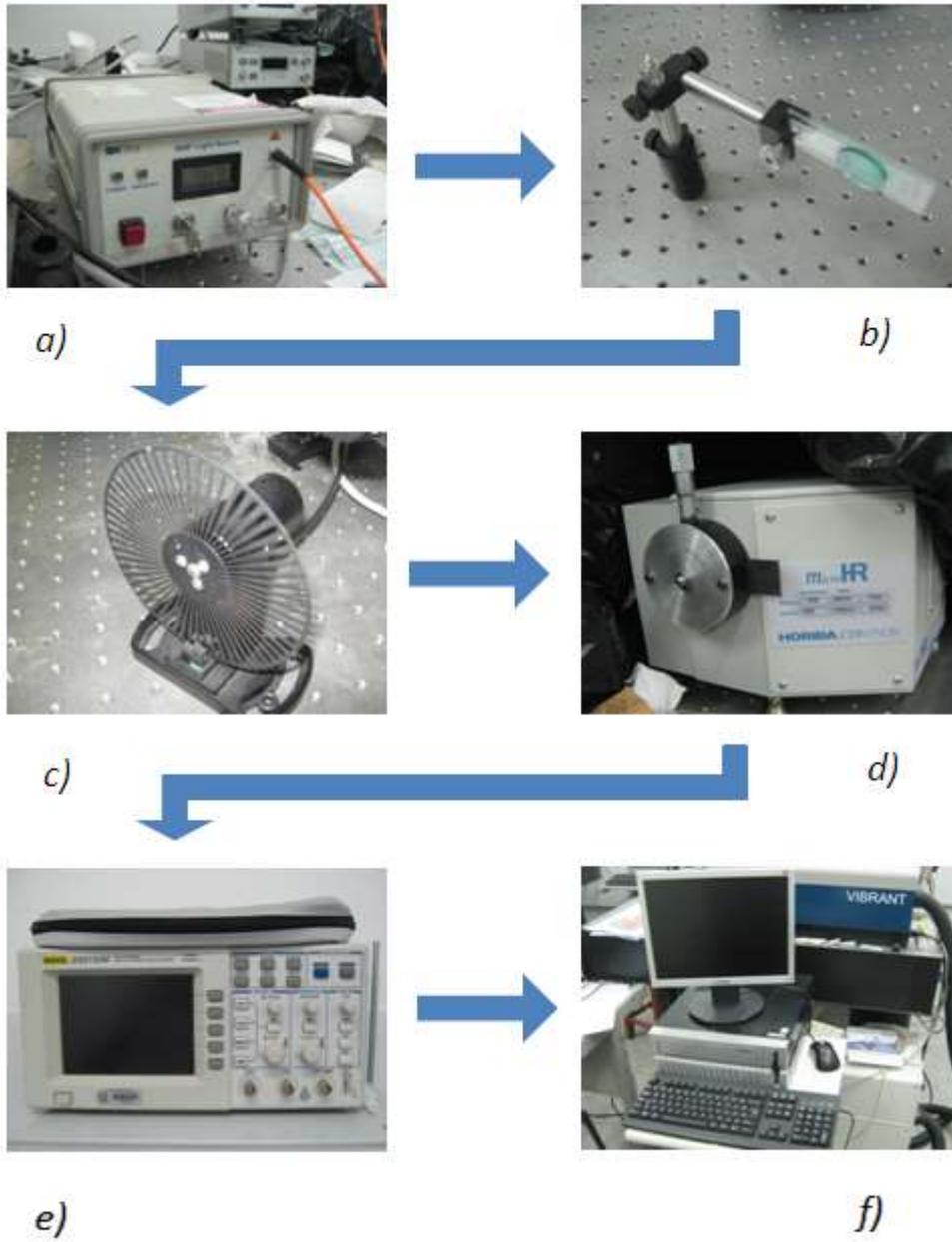
Utilizando os aparelhos mostrados na figura 25, foi medida a fluorescência das amostras  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  e  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ , preparadas em pastilhas de pó prensado, com 3 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As pastilhas foram mantidas fixas entre duas placas finas de vidro transparente, e submetida a recepção do laser de excitação utilizando uma lâmpada de Tungstênio (OceanOptics LS-1) (figura 25a), depois de ter passado por uma lente colimadora (figura 25b) para focar o feixe na amostra. O sinal transmitido foi coletado por uma fibra óptica e direcionado para o detector ligado a um espectrômetro Ocean Optics USB 4000 (figura 25c), constituído por uma rede de difração e um arranjo de CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), e envia a informação por uma fibra direta ao computador (figura 25d).

**Figura 25:** Equipamento utilizado na medida da fluorescência.



Para a medida da dinâmica temporal da luminescência foi usada uma fonte de excitação (figura 26a) gerando um laser, quem passa através de uma lente colimadora (figura 26b) antes de incidir na amostra. Do outro lado da placa, entre a amostra e a fibra óptica foi utilizado um chopper (roda dentada giratória, figura 26c), a fim de modular o sinal do laser, a uma frequência de 20Hz. O sinal de luminescência, por vez, foi recebida através de uma fibra acoplada a um monocromador (figura 26d) equipado com um tubo fotomultiplicador para amplificar o sinal, o qual é processado e apresentado em um osciloscópio digital (figura 26e) acoplado a um computador (figura 26f), respectivamente.

**Figura 26:** Equipamento utilizado na medida da dinâmica temporal.





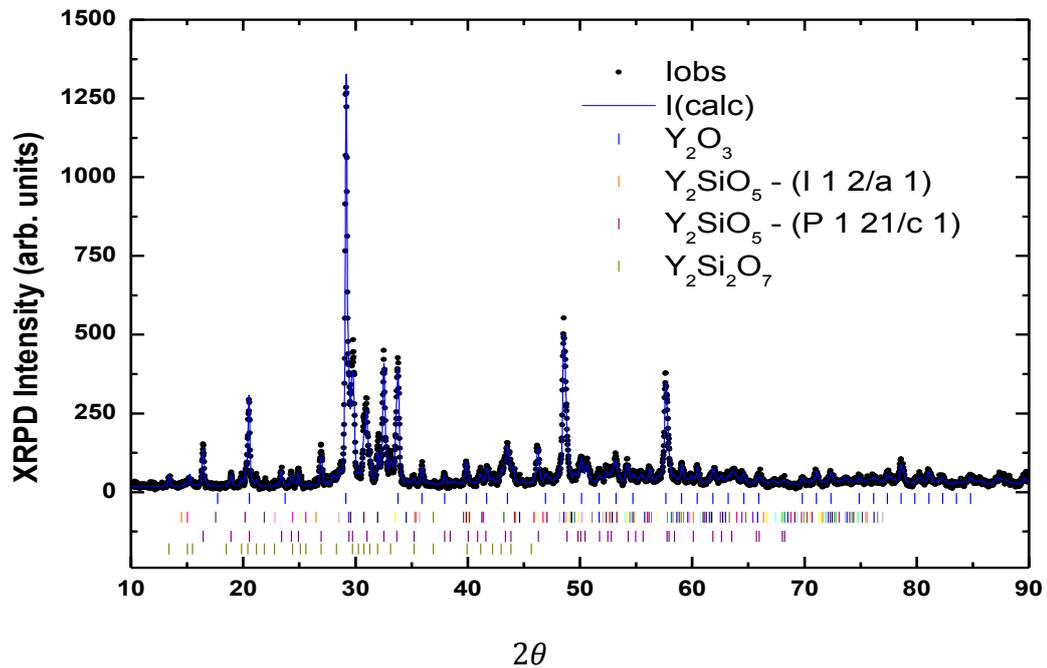
## **CAPÍTULO 5**

### **Resultados e discussão**

### 5.1- Caracterização por DRX e MEV

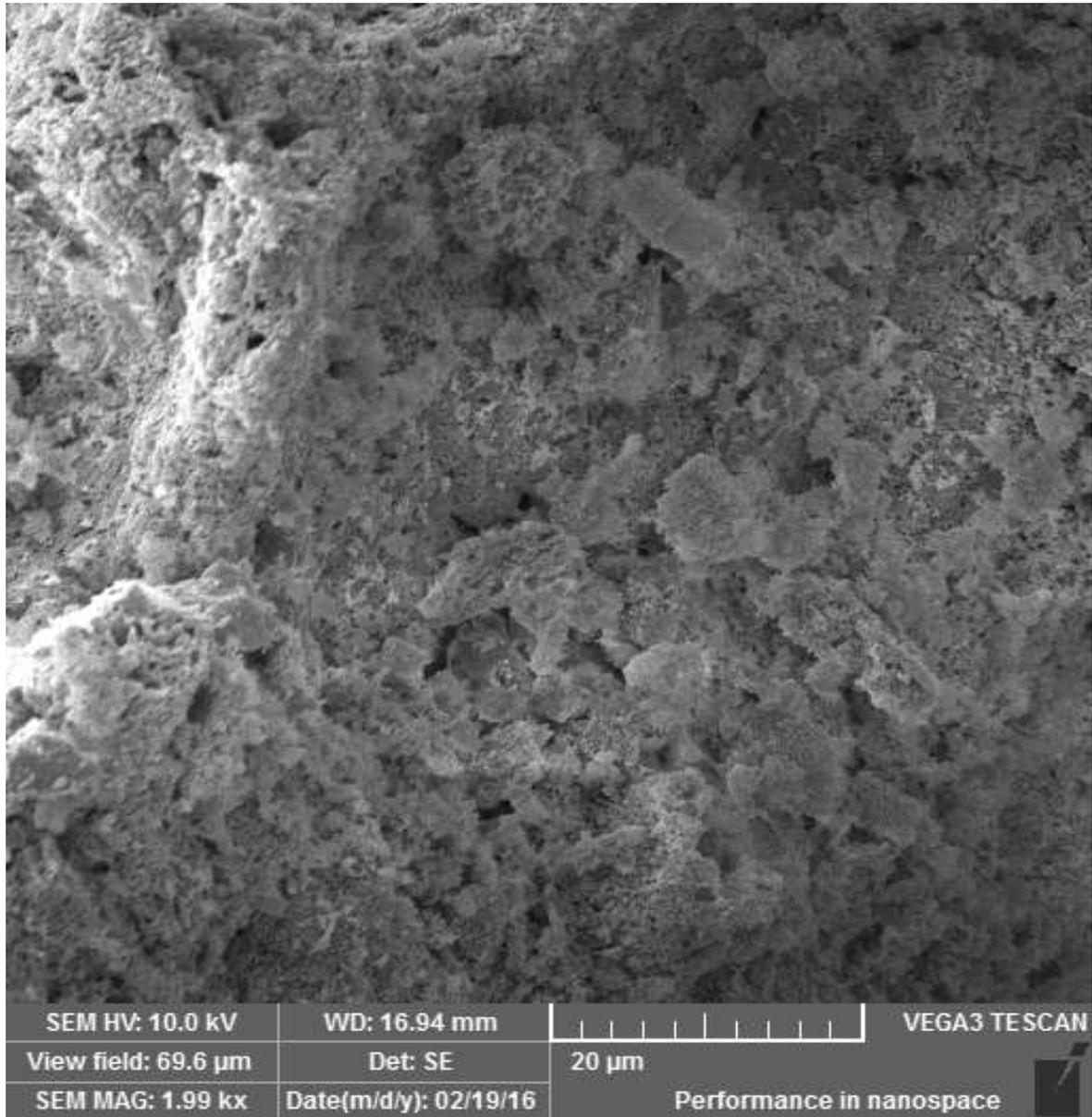
O difratograma (figura 27) obtido pelo difratômetro Inel Equinox-1000 (60mA, 60kV) da amostra  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ , com concentrações em peso de 1% de  $Er^{3+}$  e 4% de  $Yb^{3+}$ , apresenta cristalização com picos de difração bem definidos, as duas fases cristalinas do  $Y_2SiO_5$  e a presença de impurezas no processo de combustão a que são  $Y_2Si_2O_7$  e  $Y_2O_3$ .

**Figura 27:** Difratograma do  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .



Na figura 28 é mostrada a morfologia porosa como resultado da liberação de gases do pó nanocristalino de  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ , com concentrações em peso de 1% de  $Er^{3+}$  e 4% de  $Yb^{3+}$ , obtida utilizando um microscópio de varredura eletrônica VEGA 3 TESCAN. As imagens foram obtidas por um detector de elétrons de retrodifusão com o modo de redução de carga predefinida.

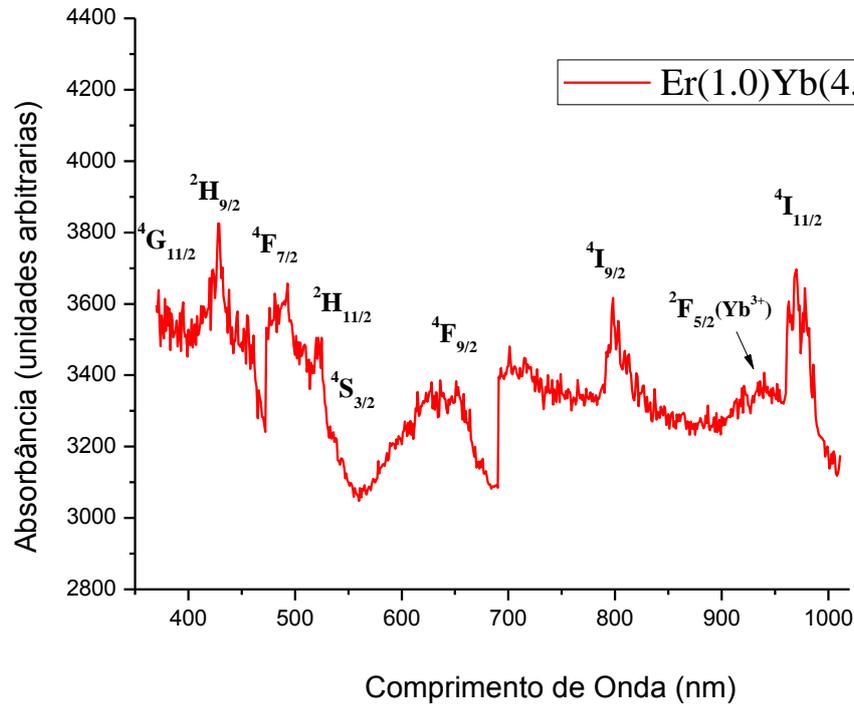
**Figura 28:** Imagem obtida do MEV do  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .



## 5.2- Resultados da caracterização óptica

Na caracterização óptica foi registrado o espectro de absorção (figura 29) na região de 400 nm a 1000 nm, da matriz dopada e codopada com érbio e itérbio, respectivamente. Na amostra dopada, o espectro de absorção correspondente á transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  do íon de érbio, é melhorada com a sensibilização da transição  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  do íon de itérbio, proporcionando uma banda de absorção mais ampla e intensa, adequada para a excitação de laser de díodo.

**Figura 29:** Espectro de absorção da amostra  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .



Embora os níveis de energia  ${}^2F_{5/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) e  ${}^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ) sobrepõem-se numa ampla faixa espectral (960-1000 nm), é possível excitar seletivamente os íons de itérbio na faixa de 875-960 nm. Após a excitação, os íons de itérbio excitados podem relaxar radiativamente até seu estado fundamental,  ${}^2F_{7/2}$ , dando luminescência no intervalo de 920-1100 nm, ou transferindo para o nível  ${}^4I_{11/2}$  de érbio, de acordo com o mecanismo de relaxação cruzada:  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ ):  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ) caracterizado por um coeficiente de transferência macroscópica  $C_{25}$ .

A partir do nível energético  ${}^4I_{11/2}$  de érbio, a excitação pode ser transferida de volta para os íons de itérbio pelo processo de relaxação cruzada inverso, caracterizado por um coeficiente de transferência de volta macroscópica  $C_{52}$ , ou relaxar dentro dos íons  $Er^{3+}$ . Este relaxamento produz luminescência na região de 1000 nm, correspondente à transição  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , e na região de 1540 nm, que corresponde à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (o nível metaestável érbio,  ${}^4I_{13/2}$ , é preenchido por transição não radiativa a partir do nível superior  ${}^4I_{11/2}$ ).

De acordo com a descrição padrão dos materiais codopados com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , a transferência de um segundo fóton de itérbio para um érbio excitado gera energia

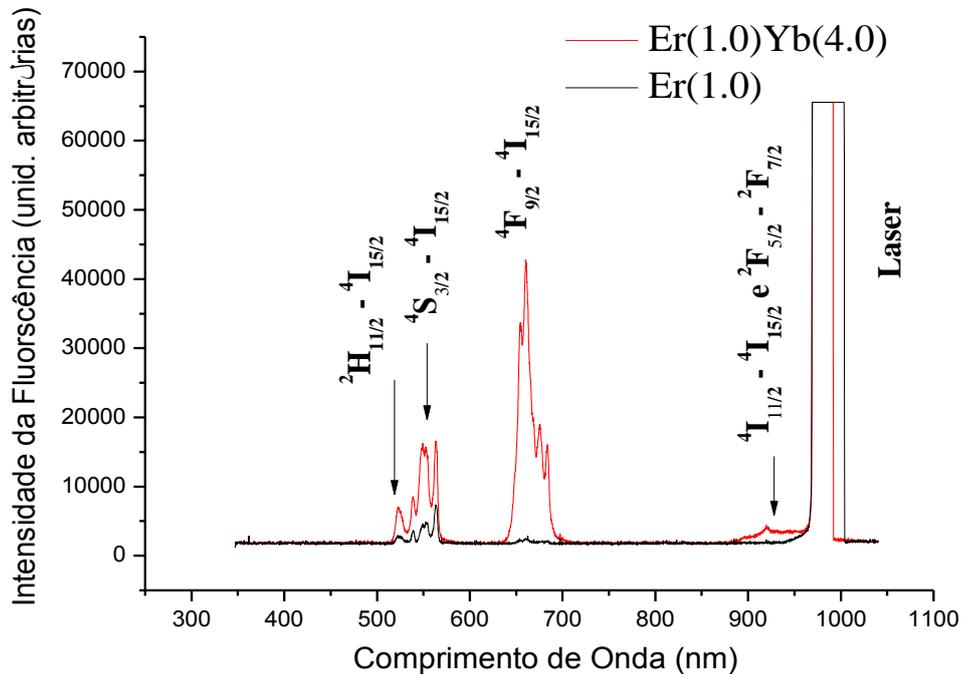
desde o infravermelho até visível de conversão ascendente através do processo de relaxamento cruzado  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}): {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ .

### 5.3- Análise da conversão ascendente de energia nas amostras de $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$ .

Foram estudados os espectros de emissão visível sob uma fonte de excitação de um laser de diodo de onda contínua, no comprimento de onda de 980 nm com uma potência de 260 mW nas amostras de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}$ , com concentração de 1.0% em peso de  $\text{Er}^{3+}$  como dopante e a amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$  com a mesma concentração de  $\text{Er}^{3+}$  e 4.0% de  $\text{Yb}^{3+}$  que funciona como sensibilizador da matriz cristalina. O objetivo de colocar uma concentração baixa do érbio é para desconsiderar o mecanismo de transferência envolvido na amostra dopada e trabalhar apenas com os mecanismos relacionados ao itérbio, evitando, assim, que o ajuste teórico-experimental proposto envolva muitos parâmetros.

Na figura 30 está o resultado da luminescência, onde pode se observar as bandas de luminescência em torno de 523 e 537nm, correspondente à transição  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , e 548, 553 e 561nm, correspondente à transição  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  característico do verde; bem como na faixa de 654, 660, 674 e 881nm, correspondente a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  característico do vermelho.

**Figura 30:** Emissão luminescente por conversão ascendente de energia nas amostras de  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  e  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .



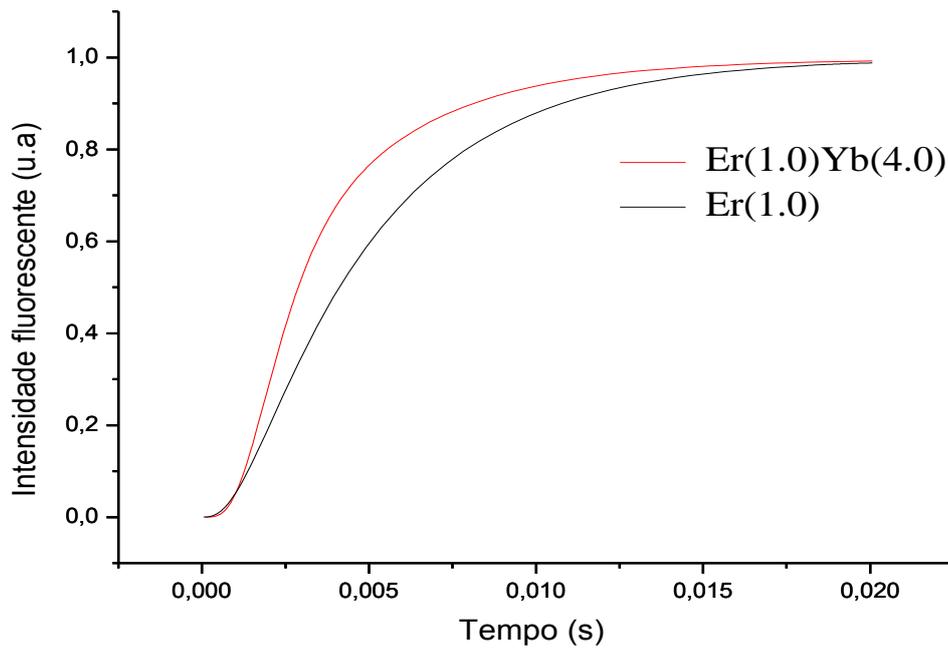
#### 5.4- Dinâmica temporal da luminescência por conversão ascendente de energia nas amostras de $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ e $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .

A figura 31 mostra o gráfico da dinâmica temporal para as duas amostras de  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  e  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ , é possível apreciar no gráfico a influência do itérbio na luminescência, como faz aumentar a inclinação da curva permitindo uma maior intensidade em menor tempo do que a amostra dopada só com érbio simples. As linhas da dinâmica temporal para cada amostra são moduladas pelas equações de taxa 26 ( $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ ) e 34 ( $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ ), que descrevem a variação populacional do nível  $^4S_{3/2}$  (emissão verde no comprimento de onda 550 nm) e foi numericamente ajustado aos dados experimentais. A figura 32 mostra o resultado do ajuste da amostra  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ , o modelo reproduz os dados experimentais de forma bastante satisfatória utilizando o valor da taxa de relaxação cruzada  $W_1 = 2000 \text{ s}^{-1}$ , onde a transferência de energia acontece desde o nível  $^4I_{11/2}$  para os níveis  $^4S_{3/2}$  e  $^4I_{15/2}$ . O valor achado para  $W_1$  significa somente um valor que ajusta o modelo teórico aos dados experimentais, deve ser considerado, como uma estimativa da

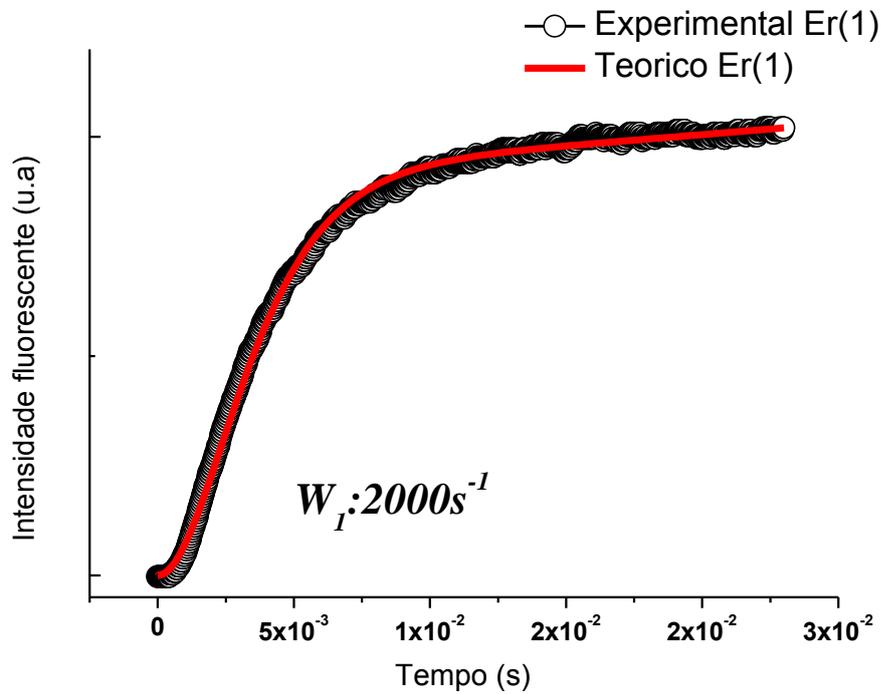
magnitude da taxa de transferência, principalmente, porque não foram consideradas no modelo em comento, outras alternativas de transferência de energia, nem outros fatores que poderiam influenciar na dinâmica da luminescência. Para o ajuste da amostra ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$ ) os melhores valores encontrados para as taxas de transferência  $C_{25} = 3000 \text{ s}^{-1}$ ,  $C_{52} = 200 \text{ s}^{-1}$  e  $C_{27} = 20000 \text{ s}^{-1}$ . Entretanto, percebe-se na figura 33 que o ajuste teórico diverge dos dados experimentais na parte final do carregamento da população. Como mencionado anteriormente, há várias possibilidades de mecanismos de transferência de energia entre os íons, mas, buscando uma maior simplificação do modelo, apenas três foram considerados.

$$\frac{dn_7}{dt} = -(\gamma_{37} + \gamma_{47} + \gamma_{57} + \gamma_{67})n_7 + R_{57}n_5 + C_{27}n_2n_7 \quad (26)$$

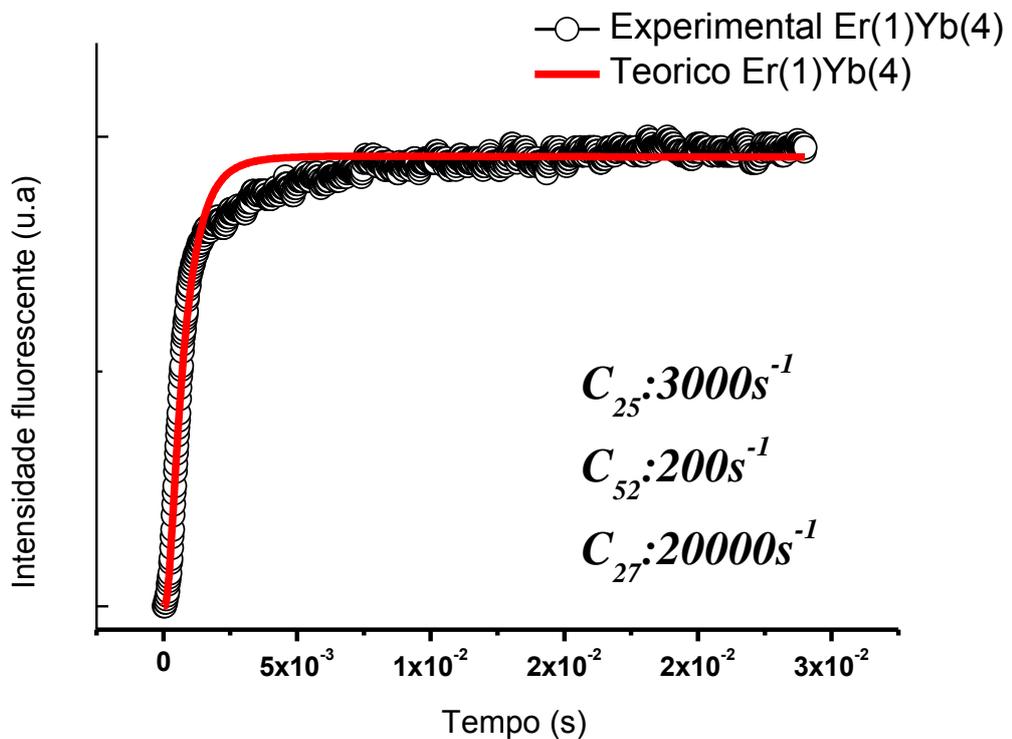
**Figura 31:** Dinâmica temporal da luminescência por conversão ascendente nas amostras de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$ .



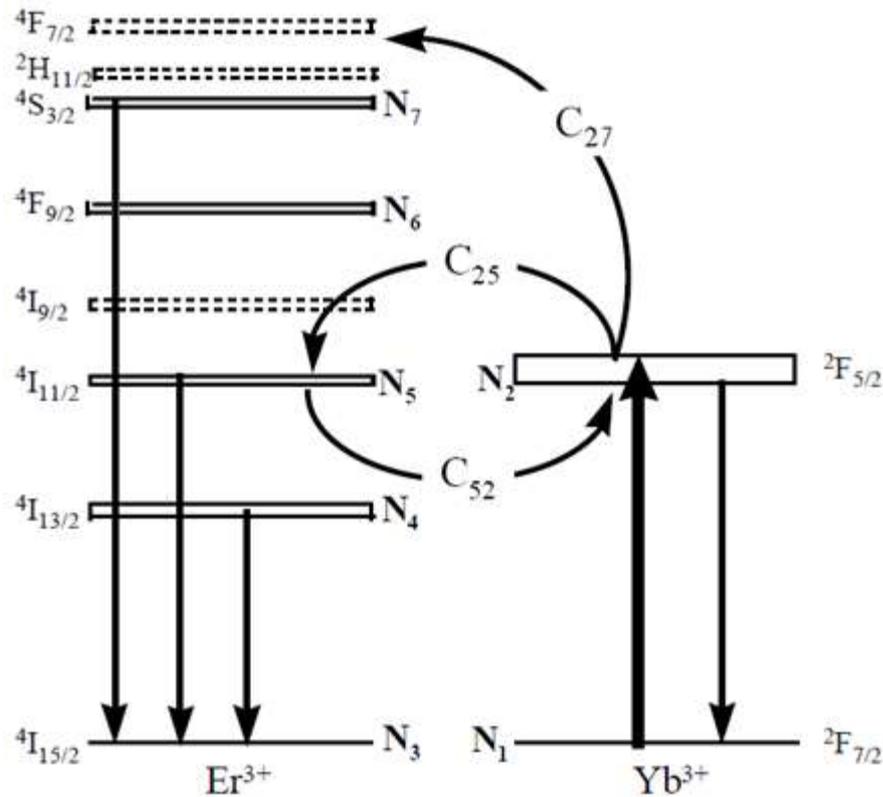
**Figura 32:** Ajuste do modelo teórico com a emissão CAE em 550nm, da amostra dopada com  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  a 1%.



**Figura 33:** Ajuste do modelo teórico com a emissão CAE em 550nm, da amostra dopada com  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ , com 1% em peso de  $Er^{3+}$  e 4% em peso de  $Yb^{3+}$ .



**Figura 34:** Diagrama de níveis do érbio e do itérbio para conversão ascendente de energia.



Para uma melhor entendimento foi feito um sistema de equações de taxa com base nas transições mostradas na figura 34, guiado pelo exemplo seguinte, para o sistema de dois níveis: estado excitado e estado fundamental, a população do estado excitado diminui de acordo com (GAFT e colab., 2015):

$$\frac{dN}{dt} = N_e P_{eg} \quad (27)$$

onde  $N_e$  dá o número de íons luminescentes no estado excitado após um pulso de excitação,  $t$  o tempo e  $P_{eg}$  a probabilidade de emissão do estado excitado para o estado fundamental. As equações mostram as transições entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  quando dopam a matriz ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ). Nela está indicado o mecanismo de absorção de um fóton da fonte de excitação, representados pela seta para cima. Também são indicadas as relaxações envolvidas na dinâmica e, além disso, no modelo são considerados os mecanismos de transferência de energia (representados pelas setas curvas) indicados pelas constantes  $C_{25}$  (transição  ${}^2F_{5/2}; {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}; {}^4F_{11/2}$ ),

$C_{52}$  (é o retorno da transferência  $C_{25}$ ) e  $C_{27}$  (transição  ${}^2F_{5/2}; {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}; {}^4F_{7/2}$ ); que povoa inicialmente os níveis  $N_5$  e  $N_7$  do  $Er^{3+}$  e o nível  $N_2$  do  $Yb^{3+}$ .

Os modelos de equações de taxa descrevem a variação populacional dos elétrons em cada nível energético. Estas equações descrevem todos os processos envolvidos na dinâmica populacional partindo da absorção do estado fundamental até a relaxação luminescente, incluindo as transferências de energia; possibilitando estimar as taxas de transferência de energia envolvidas na dinâmica, que serão os parâmetros de ajuste do modelo com as curvas experimentais da dinâmica temporal da luminescência CAE. As taxas envolvidas no processo de bombeamento laser podem ser obtidas a partir dos dados experimentais.

$$\frac{dn_1}{dt} = \gamma_{12}n_2 - R_{12}n_1 + C_{25}n_2n_5 - C_{52}n_2n_5 + C_{27}n_2n_7 \quad (28)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\gamma_{12}n_2 + R_{12}n_1 - C_{25}n_2n_5 + C_{52}n_2n_5 - C_{27}n_2n_7 \quad (29)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \gamma_{34}n_4 + \gamma_{35}n_5 + \gamma_{36}n_6 + \gamma_{37}n_7 - R_{35}n_3 \quad (30)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -\gamma_{34}n_4 + \gamma_{45}n_5 + \gamma_{46}n_6 + \gamma_{37}n_7 \quad (31)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = -(\gamma_{35} + \gamma_{45})n_5 + \gamma_{46}n_6 + \gamma_{37}n_7 + R_{35}n_3 - R_{57}n_5 + C_{25}n_2n_5 \quad (32)$$

$$\frac{dn_6}{dt} = -(\gamma_{35} + \gamma_{46} + \gamma_{56})n_6 + \gamma_{37}n_7 \quad (33)$$

$$\frac{dn_7}{dt} = -(\gamma_{37} + \gamma_{47} + \gamma_{57} + \gamma_{67})n_7 + R_{57}n_5 + C_{27}n_2n_7 \quad (34)$$

Com condição inicial para as populações dos níveis:

$$n_1(t = 0) = n_3(t = 0) = 1$$

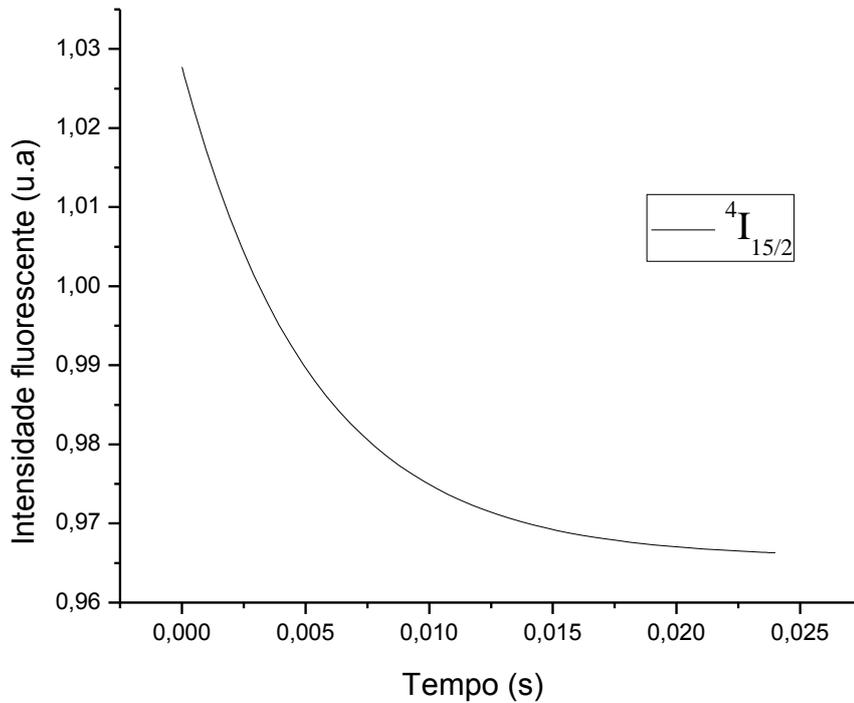
$$n_2(t = 0) = n_4(t = 0) = n_5(t = 0) = n_6(t = 0) = n_7(t = 0) = 0 \quad (35)$$

Cada equação de taxa descreve a variação populacional para cada nível do íon em estudo, de modo que as soluções obtidas devem satisfazer cada uma delas. Assim, quanto mais níveis forem considerados, mais equações o sistema terá e mais complexo será, o que exige a necessidade de simplificar o modelo para facilitar a

resolução. No modelo não foram consideradas as taxas multifonônicas (não radiativas) devido às limitações experimentais para a realização de seu cálculo, com a exceção dos níveis muito próximos, que, no modelo, foram considerados como um único nível tendo em conta a relaxação imediata que os níveis superiores sofrem em virtude de transições não radiativas.

A figura 35 apresenta a variação teórica populacional de elétrons do nível fundamental  $^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ( $N_3$  na figura 34) em função do tempo. Estas mudanças são descritas pela equação de taxa (30).

**Figura 33:** Variação populacional do nível  $^4I_{15/2}$ .

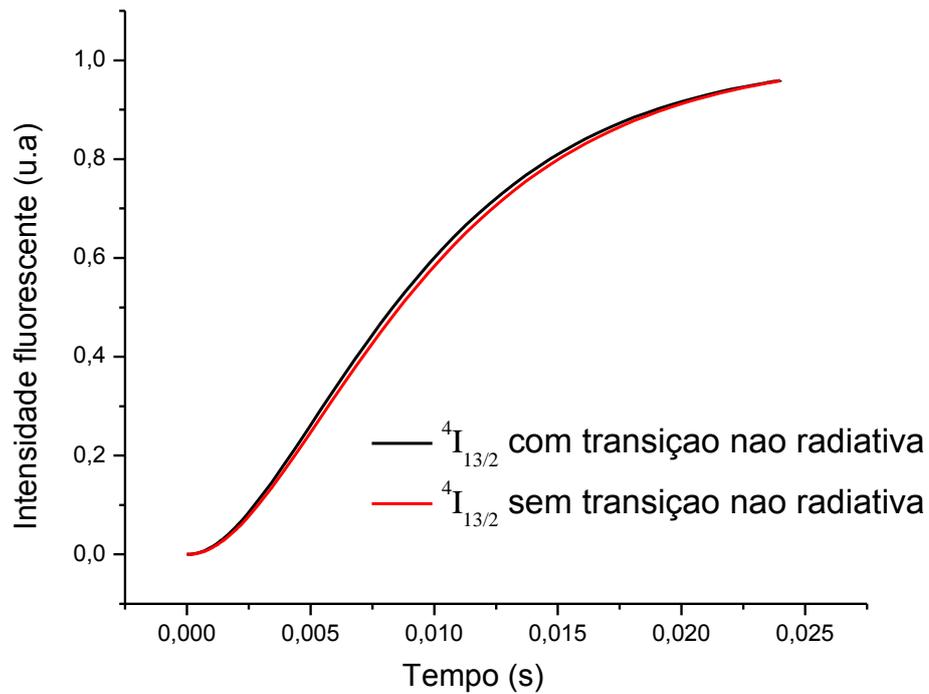


Na figura 36, comparece a repercussão da transição não radiativa no nível  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ( $N_4$  na figura 34), num gráfico de intensidade fluorescente (u. a) versus tempo (s). A equação de taxa (31) descreve a curva sem transição não radiativa, e o resultado com transição não radiativa é proporcionado pela equação teórica seguinte.

$$\frac{dn_4}{dt} = -\gamma_{34}n_4 + (\gamma_{45} + W)n_5 + \gamma_{46}n_6 + \gamma_{37}n_7 \quad (36)$$

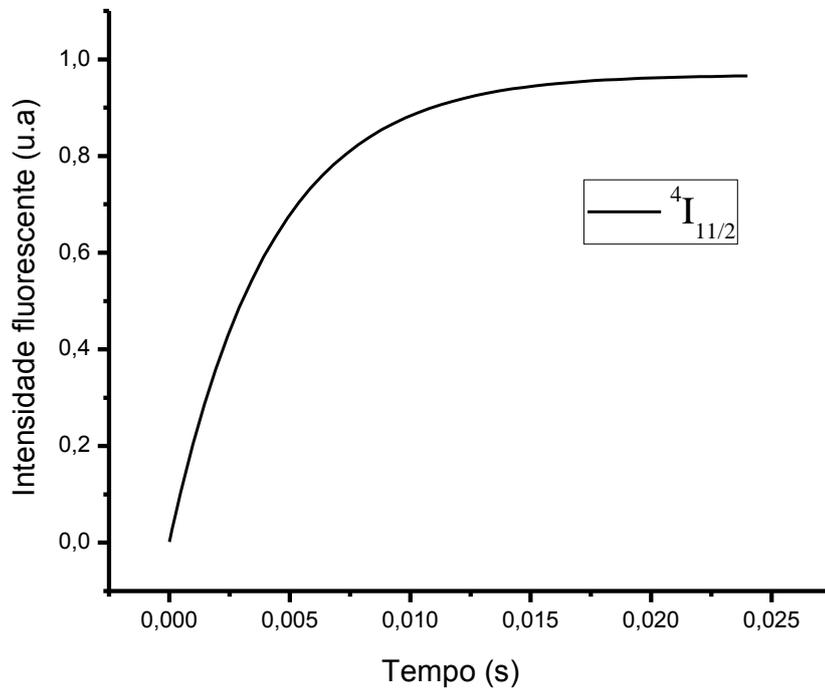
Como se pode apreciar, a influência da transição não radiativa na fluorescência nos 1540 nm é pequena, pelo que foi ignorada nos cálculos do sistema de equações diferenciais facilitando a resolução das mesmas.

**Figura 36:** Variação populacional do nível  ${}^4I_{13/2}$ .



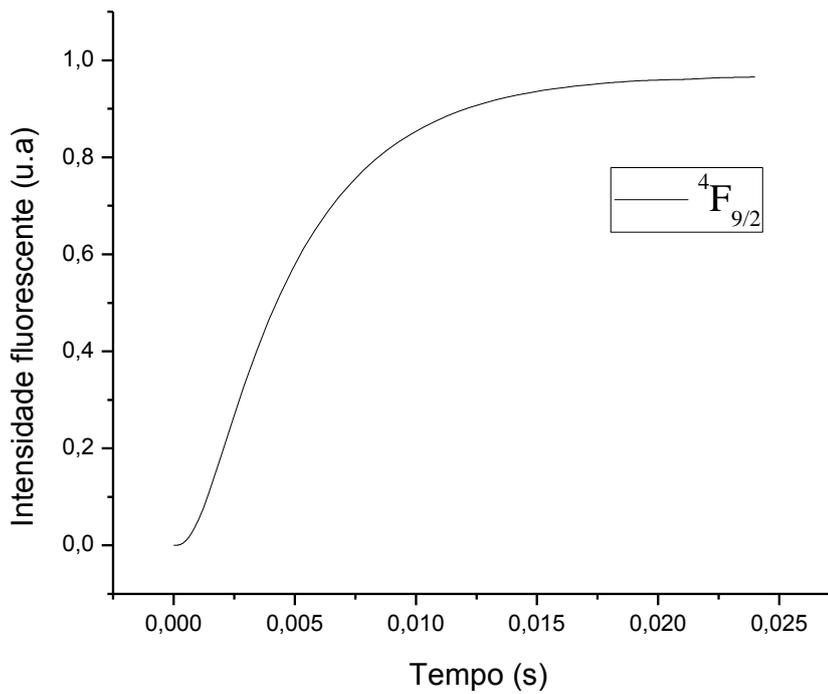
Na figura 37 é mostrada a fluorescência do nível  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ( $N_5$  na figura 34), descrito em função da equação de taxa (32).

**Figura 37:** Variação populacional do nível  ${}^4I_{11/2}$ .



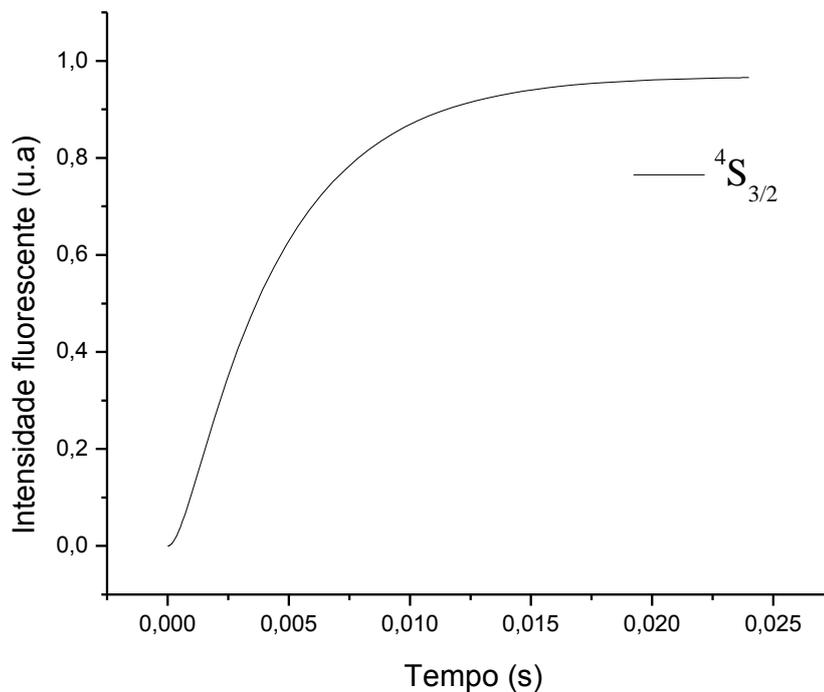
A equação diferencial (33) descreve a mudança populacional apresentada na figura 38 sobre nível  ${}^4F_{9/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ( $N_6$  na figura 32).

**Figura 38:** Variação populacional do nível  ${}^4F_{9/2}$ .



A variação populacional do nível  $^4S_{3/2}$  do  $Er^{3+}$  ( $N_7$  na figura 34) versus tempo é proporcionado pela figura 39 e descrito pela equação diferencial (34). Este nível emissor pode ser povoado pela absorção sequencial de fótons: inicialmente, pela excitação direta a 980nm, uma absorção do estado fundamental “Ground State Absorption” povoa o nível intermediário  $^4I_{11/2}$ , que se encontra em ressonância com a fonte de excitação. Partindo dele pode ocorrer uma absorção do estado excitado “Excited State Absorption”, povoando o nível  $^4F_{7/2}$ , o qual, após, sofre relaxação não radiativa para os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$ , emitindo luz verde.

**Figura 39:** Variação populacional do nível  $^4S_{3/2}$ .

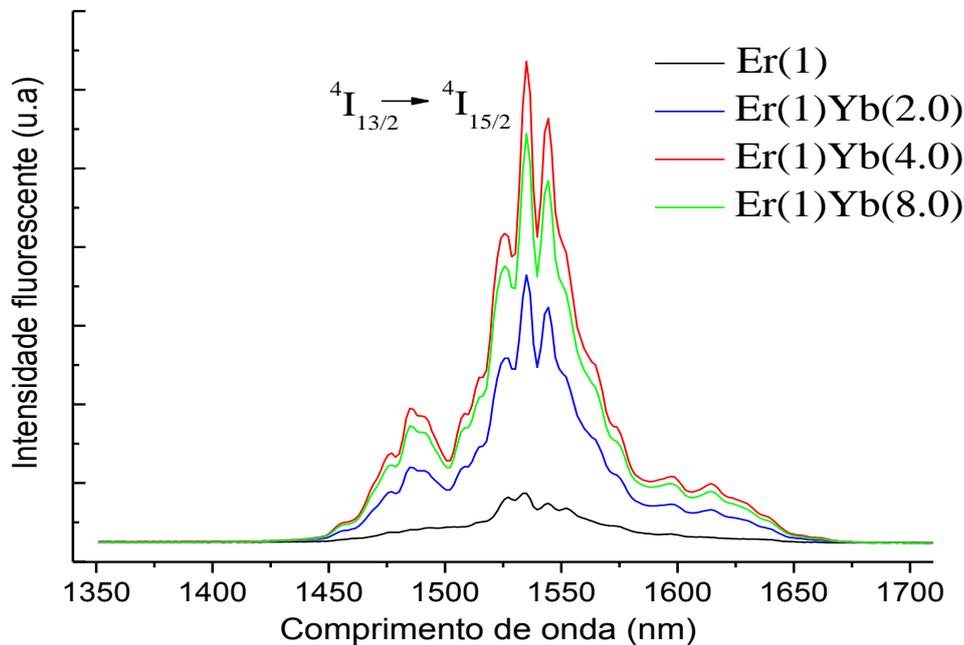


### 5.5- Estudo do sinal em 1540 nm do $Er^{3+}$ sensibilizado por transferência de energia desde $Yb^{3+}$ em $Y_2SiO_5$ .

Para os estudos da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (sinal em 1540 nm), foi preciso diminuir a potência do laser de 260 mW até 25 mW, evitando desta forma a conversa ascendente de energia e aumentando a possibilidade de transferência de energia desde o  $Yb^{3+}$  para o nível  $^4I_{11/2}$  do  $Er^{3+}$ , o qual fornece a transição em analisada.

Foram estudados os espectros de emissão visível sob excitação no comprimento de onda de 980 nm nas amostras de  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$ , com concentração de 1,0% em peso de  $Er^{3+}$  como dopante e na amostra de  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$  com a mesma concentração de  $Er^{3+}$  e a variação de 2-8% em peso de  $Yb^{3+}$ , que funciona como sensibilizador da matriz cristalina. Na figura 40 está o resultado da luminescência na região no infravermelho, onde a banda de luminescência em torno de 1540 nm está associada à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

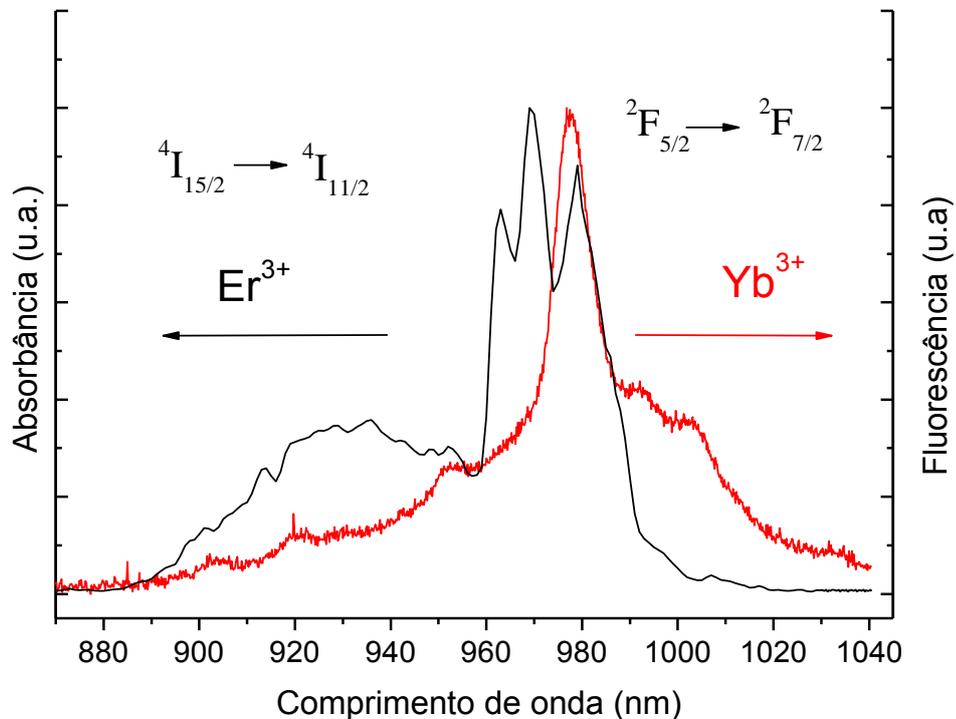
**Figura 40:** Emissão luminescente na região infravermelha nas amostras de  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  e  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .



As intensidades da emissão aumentam inicialmente à medida que a concentração de dopagem  $Yb^{3+}$  aumenta, chegando o sinal no infravermelho próximo ao máximo para a amostra codopada com 1,0% em peso de  $Er^{3+}$  e 4,0% em peso de  $Yb^{3+}$ . Tendo em conta que, para uma maior concentração de dopagem  $Yb^{3+}$ , a intensidade de emissão do sinal no infravermelho próximo cai, sofrendo um processo de extinção. O aumento da intensidade de emissão de  $Er^{3+}$  na presença de íons  $Yb^{3+}$ , indica a existência de um mecanismo de transferência de energia desde os íons,  $Yb^{3+}$  para  $Er^{3+}$ . Em geral, o critério para realizar uma transferência de energia mostra que é necessária sobreposição espectral entre uma banda de emissão do doador e uma banda de absorção do aceitador.

Desta forma, para melhor compreensão da interação entre os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , a figura 41 mostra a sobreposição normalizada entre a banda de luminescência da amostra dopada  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Yb}^{3+}$ , e a banda de absorção da amostra dopada  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$ . O espectro de emissão correspondente à transição  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  apresenta uma sobreposição ampla de  $9550 - 10600 \text{ cm}^{-1}$  com a banda de absorção da transição  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , como resultado tem uma eficiente transferência de energia do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para íon  $\text{Er}^{3+}$ .

**Figura 41:** Espectros de absorção da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$  e emissão da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Yb}^{3+}$ , no comprimento de onda de 870-1040 nm.



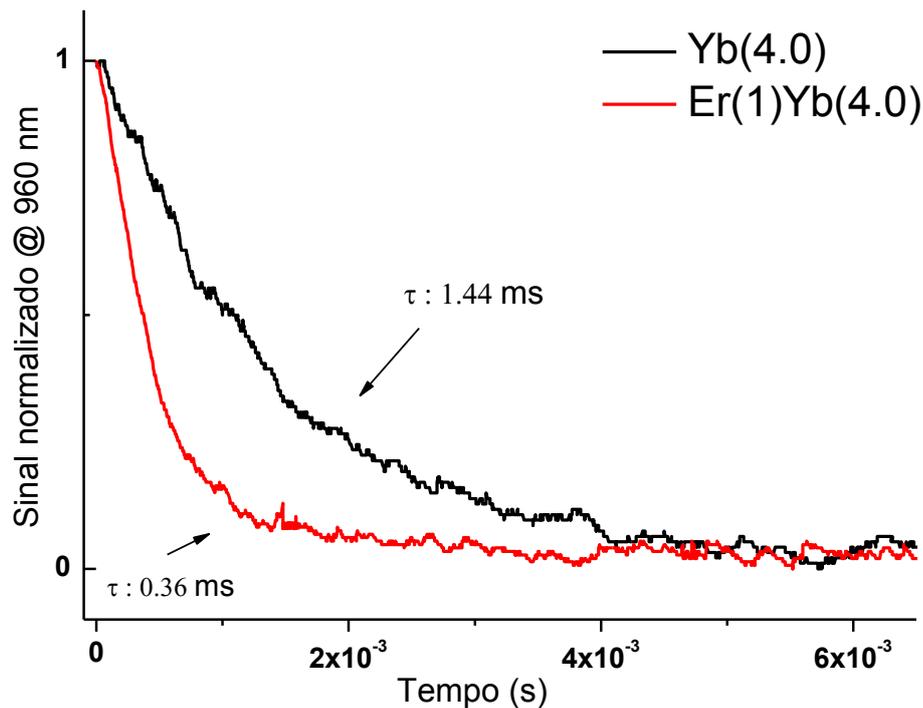
Para confirmar a presença do mecanismo de transferência de energia e obter uma melhor compreensão da interação entre esses íons, as curvas de decaimento de luminescência da transição  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  do pó  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  foram medidas e analisadas sob excitação pulsada em  $\lambda = 1010 \text{ nm}$ . A medida do tempo de decaimento  $\tau$  pode ser calculada a partir da seguinte equação:  $\tau^{-1} = A_R + A_{NR} + A_{ET}$ , onde  $A_R$  é a taxa de decaimento radiativo,  $A_{NR}$  é a taxa de decaimento não radiativa e  $A_{ET}$  é a taxa de transferência de energia. Os dois primeiros termos são canais intrínsecos de relaxamento populacionais eletrônicos de íons isolados, enquanto que o terceiro termo representa a relaxação através da interação entre dois ou mais íons. Fluorescência

A figura 42 apresenta as curvas de decaimento da luminescência monitorizadas a  $\lambda = 960$  nm para a transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  das amostras: dopada individualmente para  $\text{Yb}^{3+}$  (4% em peso), e dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (1% em peso) e  $\text{Yb}^{3+}$  (4% em peso), foi utilizada a tabela 3 como guia no análise.

**Tabela 3:** Tempo de vida de  $\text{Er}^{3+}$  (1%) e  $\text{Yb}^{3+}$  (1%) em YSO (SCHWEIZER e colab., 1995).

Material	Er - ${}^4I_{13/2}$	Er - ${}^4I_{11/2}$	Yb - ${}^2F_{5/2}$
$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	8 ms	16 $\mu\text{s}$	1,04 ms

**Figura 42:** Curvas de decaimento da luminescência das amostras  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$ , para as concentrações especificadas.



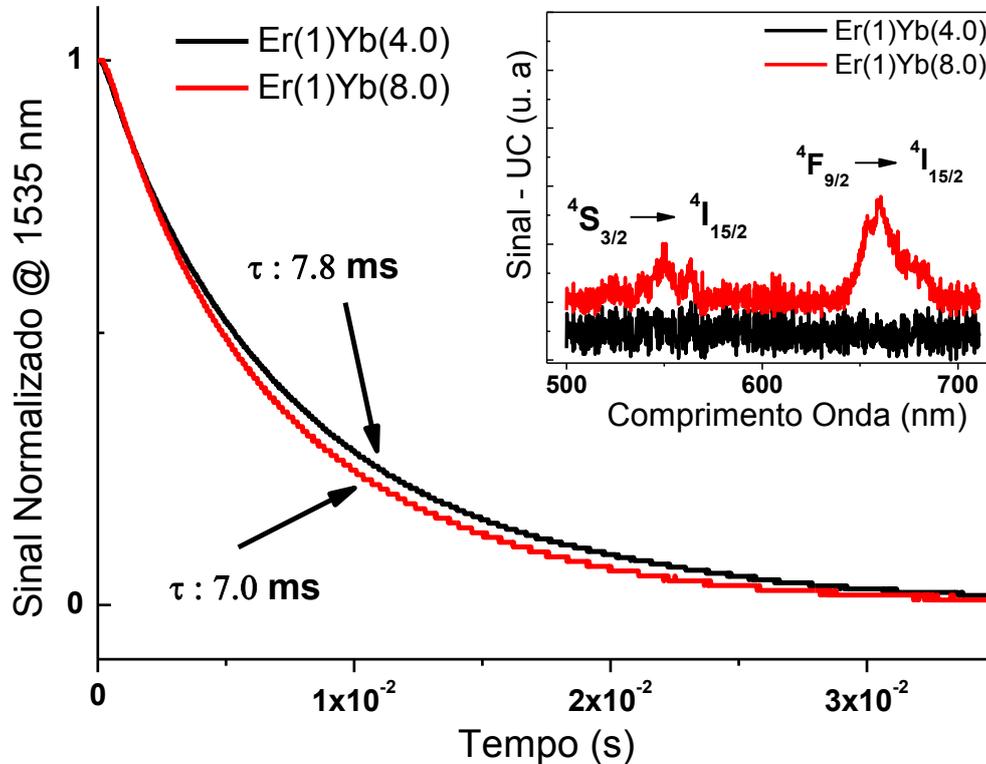
Na análise dos decaimentos da fluorescência do  $\text{Yb}^{3+}$ , observou-se uma diminuição significativa do tempo de vida da fluorescência na amostra codopada. Desta forma, o decrescimento do tempo de vida é atribuído à presença de íons  $\text{Er}^{3+}$  que interagem com íons  $\text{Yb}^{3+}$  através de um canal de transferência de energia:  $[\text{Er}^{3+}] {}^4I_{15/2} + [\text{Yb}^{3+}] {}^2F_{5/2} \rightarrow [\text{Er}^{3+}] {}^4I_{11/2} + [\text{Yb}^{3+}] {}^2F_{7/2}$ . Essa suposição é confirmada pela análise da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$ , na qual a intensidade, centrada em  $\sim 1535$

nm, acrescenta dramaticamente quando os íons  $\text{Yb}^{3+}$  estão codopando a estrutura  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}$ , como mostra a figura 40. As curvas de decaimento do  $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  encaixam bem com uma função exponencial simples e os tempos de vida medidos do estado  ${}^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  foram  $\tau = 1,44$  ms e  $\tau = 0,36$  ms, para amostra com dopado simples de 4,0% em peso de  $\text{Yb}^{3+}$  e amostra codopada a 4,0% em peso de  $\text{Yb}^{3+}$  e 1,0% em peso do íon  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente.

Como mencionado anteriormente, a intensidade de emissão no infravermelho próximo da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  é influenciada pela concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$ . A intensidade máxima de luminescência é observada para uma razão de dopagem de 4,0% em peso da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , e acima desta concentração, a intensidade diminui à medida que a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta. Isto é devido ao efeito de extinção da concentração. Sob esta suposição, a concentração de 8,0% em peso de  $\text{Yb}^{3+}$ , da amostra codopada de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$  exibe um efeito de extinção. A presença de centros de extinção para a amostra contendo 8,0% em peso de  $\text{Yb}^{3+}$  foi confirmada por análise das curvas de decaimento de emissão de transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  para amostras contendo  $\text{Er}^{3+}: \text{Yb}^{3+}$ : 1,0: 4,0 e 1,0: 8,0% respectivamente, após da excitação pulsada de 980 nm.

A figura 43 mostra as curvas de decaimento e sua melhor adaptação seguindo uma única função de decaimento exponencial. Os valores de tempo de vida foram  $\tau = 7,8$  ms e  $\tau = 7,0$  ms, para amostras codopadas contendo 4,0% em peso e 8,0% em peso de  $\text{Yb}^{3+}$ , respectivamente.

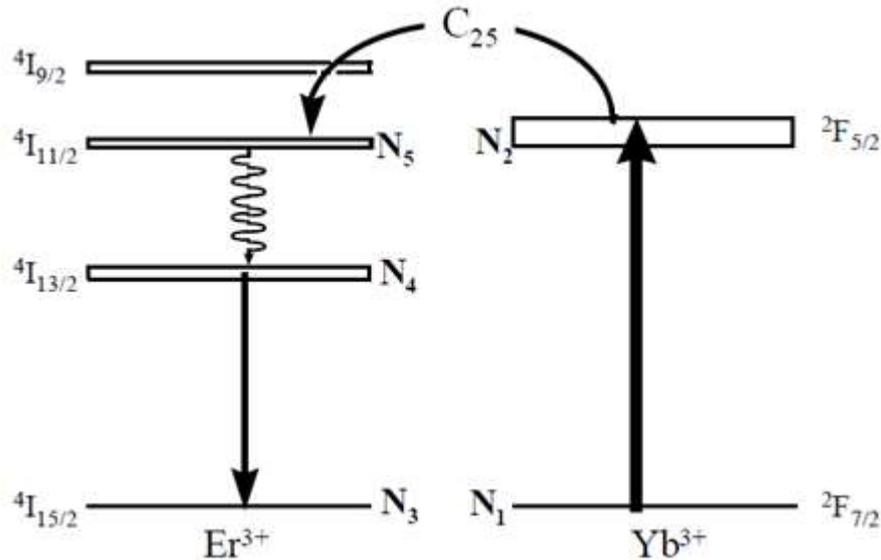
**Figura 43:** Curvas de decaimento da luminescência das amostras  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  e  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ , para as concentrações especificadas.



A extinção da luminescência da emissão de  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  do  $Er^{3+}$  pode ser devida ao aumento da concentração de  $Yb^{3+}$  a níveis de dopagem elevados de  $Yb^{3+}$ , o que favorece os fenômenos de conversão ascendente de energia através do efeito cooperativo ou pela transferência de um segundo fóton do  $Yb^{3+}$  para  $Er^{3+}$ , de acordo com o mecanismo  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  do  $Yb^{3+}$  e  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  do  $Er^{3+}$ . Em seguida, os íons do  $Er^{3+}$  do nível  ${}^4F_{7/2}$  relaxam de modo não radiativo até aos níveis  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^4F_{9/2}$ , desde onde são observadas as emissões verdes ( $Er^{3+}: {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) e vermelho ( $Er^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) (CANTELAR e colab., 1998), como mostrado na inserção da figura 43.

A fim de obter um bom entendimento sobre o mecanismo de transferência de energia, a figura 44 mostra os diagramas esquemáticos dos níveis de energia dos íons  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  juntamente com as transições relevantes.

**Figura 44:** Diagrama de níveis do érbio e do íterbio para fluorescência na região infravermelha.

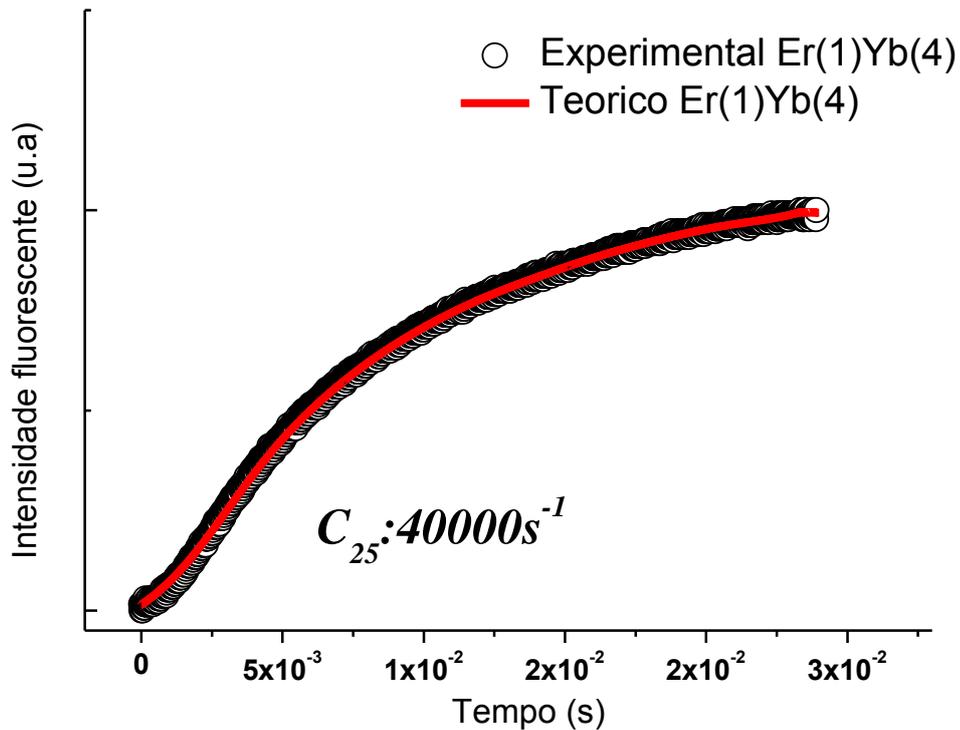


Partindo da ilustração esquemática dos níveis de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , pode ser claramente visto que ambos íons mostram níveis excitados:  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2}$  que se sobrepõe de forma ressonante. Sugere-se que após do bombeamento o laser de 980 nm, os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  absorvem a luz de bombeamento na sua ampla banda de absorção a 980 nm, que segue uma transferência de energia ressonante eficiente do nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  para o estado excitado  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , ajudando a preencher o nível  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Posteriormente, os íons  $\text{Er}^{3+}$  podem seguir um relaxamento radiativo ou não radiativo para o nível metaestável  ${}^4I_{13/2}$ . No decaimento do nível  ${}^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , fornece luminescência no intervalo de  $\sim 1550$  nm correspondente à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . O nível  ${}^4I_{13/2}$  é habitualmente preenchido através de um canal não radiativo a partir do nível superior  ${}^4I_{11/2}$  (CANTELAR e colab., 1998).

Conforme discutido acima, o nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  pode transferir energia para o nível  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Assim, a taxa de transferência de energia de pares de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  podem ser estimadas pela análise da dinâmica da conversão descendente da luminescência para 1550 nm, correspondendo à transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Neste caso, o laser no infravermelho próximo (CW 980 nm) foi modulado por um chopper mecânico e a dinâmica da linha de luminescência mais forte a  $\sim 1550$  nm foi monitorada com uma resolução de tempo de  $\sim 0,02$  ms.

O tempo de subida da fluorescência antes da saturação é mostrado na figura 45 para a amostra de pó com o sinal maior no infravermelho próximo.

**Figura 45:** Dinâmica temporal da luminescência na região infravermelha na amostra  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$ .



Para avaliar a taxa de transferência de energia quantitativamente, a dinâmica das populações é investigada pelo uso de uma equação de taxa simples para as populações do  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$ . De acordo com este modelo, o mecanismo de conversão ascendente é abandonado devido à fraca excitação de bombeamento. Essas considerações são exibidas no esquema de excitação exposto na figura 44, que mostra o diagrama do nível de energia para os íons  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  em  $Y_2SiO_5$ . As setas sólidas ascendentes representam as transições induzidas por laser. Em primeiro lugar, a forte absorção de laser pelos íons  $Yb^{3+}$  é seguida por processos de transferência de energia (seta curva) de íons, do  $Yb^{3+}$  excitados a íons do  $Er^{3+}$  excitados ou não excitados. Este processo é mais eficiente do que a excitação direta a laser  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de  $Er^{3+}$  devido à grande seção de choque de absorção do  $Yb^{3+}$  em torno de  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . Subsequentemente, os íons de  $Er^{3+}$  podem seguir um relaxamento radiativo ou não radiativo para o nível metaestável  ${}^4I_{13/2}$ . No processo de decaimento através da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$ , observa-se a

luminescência na gama de ~ 1550 nm. As equações de taxas propostas para estas dinâmicas são:

$$\frac{dn_1}{dt} = \gamma_{12}n_2 - R_{12}n_1 + C_{25}n_2n_3 \quad (37)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\gamma_{12}n_2 + R_{12}n_1 - C_{25}n_2n_3 \quad (38)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \gamma_{34}n_4 + \gamma_{35}n_5 - R_{35}n_3 - C_{25}n_2n_3 \quad (39)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -\gamma_{34}n_4 + \gamma_{45}n_5 + W_{NR}n_5 \quad (40)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = (\gamma_{35} + \gamma_{45} - W_{NR})n_5 + R_{35}n_3 + C_{25}n_2n_3 \quad (41)$$

Com condição inicial para as populações dos níveis:

$$n_1(t = 0) = n_3(t = 0) = 1$$

$$n_2(t = 0) = n_4(t = 0) = n_5(t = 0) = 0 \quad (42)$$

Nas equações acima estão as populações envolvidas no processo de conversão descendente e são atribuídas aos estados fundamentais de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , estado excitado  $^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  e estados excitados  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente, como mostrado na figura 44. A taxa de bombeamento  $R$  é dada por  $\sigma \cdot I/h\nu$  onde  $\sigma$  é a secção de choque de absorção,  $I$  é a intensidade de bombeamento na amostra ( $5,7 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ) e  $h\nu$  é a energia de bombeamento do fóton. As taxas de relaxamento  $\gamma_{ij}$  ( $i, j = 1-5$ ) são taxas de decaimento radiativo do nível  $i$  ao nível  $j$ .

O parâmetro de taxa de transferência de energia  $C_{25}$  e a taxa de não radiação  $W_{NR}$  são indicados por linhas: curva e onduladas, respectivamente na figura 44. O valor de  $R_{12}$  ( $= 24,0 \text{ /s}$ ) é muito maior do que o valor de  $R_{35}$  ( $= 0,6 \text{ /s}$ ), porque a secção de choque de absorção de  $\text{Yb}^{3+}$  é muito maior que a de  $\text{Er}^{3+}$  (THIBault, 2007). As taxas de decaimento radiativas e não radiativas utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir dos dados experimentais para o cristal volumétrico (bulk crystal) de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (LI e colab., 1992). A evolução temporal da população do nível  $^4I_{13/2}$  é regida pela equação (40) e foi numericamente ajustado aos dados

experimentais. A figura 45 mostra os resultados da amostra codopada aqui estudada e o modelo reproduz os dados experimentais de forma bastante satisfatória. A alta taxa de transferência de energia encontrada pode indicar o uso potencial deste material para aplicações fotônicas envolvendo a produção de luz no infravermelho próximo para aplicações de telecomunicações e de imagens biológicas / terapêuticas.

## Conclusão e perspectivas

Foi preparada a amostra com sucesso dos pós cerâmicos  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  e  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$  com diferentes concentrações, utilizando uma via de síntese por combustão. Posteriormente, foi caracterizado o material procurando a compreensão do processo luminescente baixo diferentes condições de excitação (potência do laser) e concentrações dos íons dopantes.

Observou-se um aumento no infravermelho próximo da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$ , em torno de 1550 nm, em pós  $Y_2SiO_5$  codopados com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  devido à presença de íons  $Yb^{3+}$ . Os resultados e análise mostram que a codopagem da matriz  $Y_2SiO_5: Er^{3+}$  com íons  $Yb^{3+}$  ajuda a preencher eficientemente o nível superior  $^4I_{11/2}$  do  $Er^{3+}$  por um mecanismo de transferência de energia de  $Yb^{3+}$  para íons  $Er^{3+}$ .

A maior emissão de fluorescência na transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$  obtida na amostra codopada  $Y_2SiO_5: Er^{3+}: Yb^{3+}$  sob excitação a  $\lambda = 980$  nm, indica a presença de um mecanismo de transferência de energia do íon  $Yb^{3+}$  para  $Er^{3+}$  devido ao desfasamento energético entre as bandas de emissão de  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  do  $Yb^{3+}$  e de absorção de  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$ .

Através da utilização de um modelo de equações de taxas desenhado para as populações de estados eletrônicos, estimou - se a taxa de transferência de energia ajustando os resultados teóricos nos dados experimentais referentes à evolução temporal da população do nível  $^4I_{13/2}$  do  $Er^{3+}$ . Partindo dos resultados observados, conclui-se que os íons  $Yb^{3+}$  transferem eficientemente energia para íons  $Er^{3+}$  na matriz  $Y_2SiO_5$ , promovendo este material a um potencial candidato para utilização como gerador de luz infravermelha.

Como perspectivas futuras ficaria a aplicação do modelo apresentado neste estudo, direcionado ao desenvolvimento de novos materiais luminescentes. Procurando um aumento na qualidade no processo óptico em diferentes matrizes, com dopantes diferentes de íons terres raras; a fim de diversificar as aplicações em lâmpadas frias, dispositivos óptico, sensores, entre outros.

## Apêndice: Teoría de Judd-Ofelt

Van Vleck foi a primeira pessoa que tentou explicar o origem das estreitas linhas espectrais de absorção dos íons terras-raras. Não era conhecido que as transições intraconfiguracionais  $4f$ , alegando que a natureza dessas transições tinha contribuições de dipolo elétrico e, também, do tipo dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Suas conclusões foram criticadas por Broer e Gortrand Hoogschagen, os quais perceberam que as amplitudes observadas experimentalmente na maioria das vezes eram muito intensas para serem explicadas através desses dois mecanismos (JUDD, 1962). Eles também demonstraram que as transições de dipolo elétrico poderiam ser suficientemente fortes para corresponderem às intensidades observadas experimentalmente.

Para explicar estas observações, Judd e Ofelt propuseram que tais emissões seriam observadas devido ao fato das transições (que supostamente aconteceriam entre estados de mesma paridade), ocorrerem entre estados de paridade indefinida. A hipótese foi que tais estados não possuiriam a mesma paridade, apesar de pertencerem à mesma configuração ( $4f^n$ ) e isto ocorreria devido à influência de estados da configuração  $4f^{n-1}5d$ , resultando numa mistura de estados e tornando a paridade indefinida, principalmente, devido à influência de parte do potencial do campo cristalino sobre os estados de energia dos íons terras-raras. Este tratamento é atualmente conhecido como Teoria de Judd-Ofelt e os detalhes da teoria podem ser consultados nas referências (JUDD, 1962).

Em seu trabalho, Judd obteve uma nova expressão para a força de oscilador  $f_{de}$ , agora denotada por dipolo elétrico forçado, de uma linha espectral devido a uma transição de dipolo elétrico originalmente "proibida", onde os estados conectados não têm mesma paridade. Com este resultado, ele pôde expressar a taxa de emissão espontânea ou absorção de Einstein para transições de dipolo elétrico forçado como,

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \chi_{de} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \{ \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | \alpha' J' \rangle \}^2 \quad (43)$$

onde  $\alpha J$  e  $\alpha' J'$  representam os estados inicial e final.

O termo  $\chi_{de}$  é o fator de correção de Lorentz e, para as transições de dipolo elétrico forçado assume, para absorção e emissão, respectivamente:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \quad (44)$$

e

$$\chi_{emis} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \quad (45)$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio.

Os parâmetros  $\Omega_\lambda$  são chamados de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e  $U^{(\lambda)}$  é um operador que conecta os estados  $f^N$ . Os elementos de matriz reduzidos da equação foram tabelados a partir de medidas em amostras de  $LaF_3$  (Carnall *et al.*, 1977) e, devido à blindagem sobre os elétrons  $4f$  pelas camadas  $5s$  e  $5p$ , seus valores praticamente não se alteram com a mudança da matriz hospedeira, de modo que podemos considerar que os elementos de matriz da força do oscilador são valores conhecidos e independentes do meio externo aos íons.

Já os parâmetros de intensidade variam com os íons terras-raras, bem como com a matriz hospedeira, devido ao campo cristalino e podem ser obtidos a partir da comparação entre as expressões da força de oscilador teórica e a experimental, dada por,

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE \quad (46)$$

onde “ $c$ ” é a velocidade da luz, “ $m$ ” e “ $e$ ” são a massa e a carga do elétron, respectivamente,  $\rho$  é a concentração de íons terras-raras em  $cm^{-3}$  e  $E$  é a energia em  $cm^{-1}$ . O fator  $\int k(E) dE$  corresponde à absorvância integrada relativa a cada banda, obtida do espectro de absorção da amostra a temperatura ambiente.

Ofelt (1962) também calcula a força de oscilador para uma transição de dipolo magnético, utilizando as mesmas aproximações empregadas por Judd, apenas substituindo o operador dipolo elétrico pelo operador de dipolo magnético. A expressão obtida por ele para as taxas de emissão por dipolo magnético é dada por:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3 \mu_B^2}{3hc^3(2J+1)} \chi_{dm} \langle \alpha J | L + 2S | \alpha' J' \rangle \quad (47)$$

onde  $\chi_{dm}$  é o fator de correção de Lorentz, dependente do índice de refração do meio, análogo ao da equação (47), tal que, seus valores para absorção e emissão, são respectivamente:

$$\chi_{abs} = n \quad (48)$$

e

$$\chi_{emis} = n^3 \quad (49)$$

A taxa radiativa total corresponde à soma das taxas radiativas por dipolo elétrico e por dipolo magnético e, decorrente da Teoria de Judd-Ofelt, as regras de seleção para as transições para os íons TR, tornam-se:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta L \leq 6, \Delta J \leq 6 \quad (50)$$

para as transições via dipolo-elétrico e,

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1 \quad (51)$$

para transições via dipolo magnético.

Ressalta-se, novamente, que as transições de dipolo magnético, apesar de serem permitidas dentro da configuração  $4f^n$ , são normalmente de pequena intensidade quando comparadas com as de dipolo elétrico e podem ser negligenciadas no tratamento da maioria das transições. Há, ainda, contribuições de transição de quadrupolo elétrico, mas em magnitudes bem menores que as anteriores, sendo comumente desprezada (LIMA FREJ, 2010).

Também vale lembrar que as expressões (43) e (47) referem-se a uma única transição, de modo que, se forem consideradas todas as relaxações radiativas possíveis a partir de um estado excitado  $|\alpha J\rangle$ , a taxa de transição radiativa total será:

$$A(\alpha J)_{Rad} = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha J; \alpha' J') \quad (52)$$

somada sobre todos os estados terminais possíveis ( $\alpha' J'$ ) e considerando as taxas por dipolo elétrico e magnético.

O tempo de vida radiativo de um dado nível emissor ( $\alpha J$ ) será,

$$\tau_{Rad} = \frac{1}{A(\alpha J)_{Rad}} \quad (53)$$

E, ainda, é possível obter as seções de choque de emissão e absorção de uma transição com o formalismo de Judd-Ofetl, através da relação (LIMA FREJ, 2010):

$$\sigma(\alpha J, \alpha' J') = \frac{\lambda^4 A(\alpha J, \alpha' J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} \quad (54)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda característico da transição e  $\Delta\lambda$  é a largura de banda associada à transição.

## Referencia

ALFAYA, Antonio A. S. e KUBOTA, Lauro T. **A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores**. Quim Nova, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.

AMJAD, R. J.; e colab. **Spectroscopic Investigation of Rare-Earth Doped Phosphate Glasses Containing Silver Nanoparticles**. Acta physica polonica A, v. 123, n. 4, p. 746–749, 2013.

ANDRADE KOBAYASHI, Renata; e JAKUTIS NETO, Jonas; e URSUS WETTER, Niklaus; **O efeito cooperativo em amostras vítreas de TeO<sub>2</sub>-ZnO dopadas com Yb<sup>3+</sup>**. Boletim técnico da faculdade de tecnologia de São Paulo, v. 20, p. 3–5, 2006.

ANINA DEDAVID, Berenice e ISSE GOMES, Carmem e MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. 2007.

ARROYAVE F., Mauricio. **La microscopia de Barrido por Sonda: herramienta básica en las nanociencias**. Universidad EAFIT, 2008. , v. 44, p. 68–83.

AUZEL, F. **Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions**. Physical Review B, 1976.

BECHTEL, J. H. e SMITH, W. L. **Two-photon absorption in semiconductors with picosecond laser pulses**. Physical Review B, v. 13, n. 8, p. 3515–3522, 1976.

BENVENUTTI, Edilson V e colab. **Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel**. Quim Nova, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.

BLASSE, G e GRABMAIER, B C. **Luminescent Materials**. 1ra. ed. [S.I.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.

BLOEMBERGEN, N. **Solid state infrared quantum counters**. Physical Review

Letters, 1959.

BOYD, Robert W. **Nonlinear Optics**. 3ra. ed. Philadelphia: Academic Press, 2008.

CALLISTER, William D. **Materials science and engineering: An introduction**. 7ma. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. Disponível em: <[http://sinnott.mse.ufl.edu/Syllabus\\_abet\\_3010\\_2007\\_v02.pdf](http://sinnott.mse.ufl.edu/Syllabus_abet_3010_2007_v02.pdf)>.

CANTELAR, E e colab. **Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> energy transfer in LiNbO<sub>3</sub>**. Journal of Physics-Condensed Matter, 1998.

CULLITY, B. D. e STOCK, Stuart R. **Elements of X-ray diffraction**. 3ra. ed. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2014.

EISBERG, Robert e RESNICK, Robert. **Física Quântica**. 9na. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 1994.

FEYNMAN, Richard. **There's Plenty of Room at the Bottom**. Engineering and science, p. 22, 1960.

FILIPPE C., Bernardino e colab. **Estudo das propriedades ópticas de vidros borossilicatos dopados com íons de Itérbio em função da concentração**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 36, p. 19–28, 2015.

GAFT, Michael e REISFELD, Renata e PANCZER, Gerard. **Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. 2da. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.

GONZÁLEZ, Federico e BARRERA-CALVA, Enrique. **Adaptación del espectro solar mediante materiales para incrementar la eficiencia de celdas fotovoltaicas**. 2009.

GSCHNEIDNER, K. A. e EYRING, L. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.l.]: North Holland, 1987. v. 9.

HONG LIAN, Song e colab. **Microstructural , mechanical and optical properties research of a carbon Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, p. 1–6, 2017.

INSTAN BALLESTEROS, Alvaro. **Caracterisacion optica de vidrios no oxidos dopados con Er<sup>3+</sup>**. 2006. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, 2006.

JAGOSICH, Fábio Henrique e colab. **Investigação dos processos de transferência de energia que viabilizam a operação laser (cw) em cristais de Ho:YLF e Er:YLF na região de 3 micrometro**. Exacta, v. 4, n. 1, p. 185–190, 2006.

JUDD, B. R. **Optical absorption intensities of rare-earth ions**. Physical Review, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

KAISER, W. e GARRETT, C. **Two-Photon Excitation in CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>**. Physical Review Letters, 1961.

KITAI, Adrian. **Luminescent Materials and Applications**. 1ra. ed. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008. v. 53.

LI, C e WYON, C e MONCORGC, Richard. **Spectroscopic Properties and Fluorescence Dynamics of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>**. JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, v. 28, n. 4, p. 1209–1221, 1992.

LIMA FREJ, Milena. **Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros Calcogenetos ( Ga 10 Ge 25 S 65 ) dopados com Er<sup>3+</sup>**. 2010. 2010.

LOZANO, W. e ARAÚJO, Cid B. De e MESSADDEQ Y. **Transferencia de energía entre iones de Er<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> estudiado por conversión ascendente de frecuencia en un vidrio fluorindato**. Revista de Investigación de Física, p. Vol. 4, No 1, 43–50, 2001.

LUCAS, Jacques e colab. **Rare Earths Rare Earths Production and Use**. 1ra. ed.

[S.I.]: Elsevier, 2014.

LUO, Yixiu e colab. **Theoretical Predictions on Elastic Stiffness and Intrinsic Thermal Conductivities of Yttrium Silicates**. The American Ceramic Society, v. 97, n. 33730, p. 945–951, 2014.

MIYAKAWA, Toru e DEXTER, D. L. **Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids**. Physical Review B, 1970.

MORA, M. B. de La e colab. **Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges**. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 165, n. October 2016, p. 59–71, 2017.

MOSSINO, P. **Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis**. Ceramics International 30, v. 30, p. 311–332, 2004.

R.C., Ropp. **Luminescence and the Solid State**. 2da. ed. [S.I.]: Elsevier Science, 2004.

RAKOV, Nikifor e colab. **Europium luminescence enhancement in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> powders prepared by direct combustion synthesis**. Journal of Applied Physics, 2007.

RIVERA, V. a. G. e FERRI, F. a. e JR., E. Marega. **Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions**. Plasmonics – Principles and Applications, n. August 2016, p. 285, 2012.

RIVERA-LÓPEZ, F. e colab. **Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped phosphate glasses used for an efficient 1.5 μm broadband gain medium**. Optical Materials, 2012.

SCHWEIZER, T e colab. **Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Er:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>**. Optics Communications, 1995.

SOUSA, Dione Fagundes. **Estudo Espectroscópico de Vidros Fluoretos e Óxidos Dopados com Er<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>Ho<sup>3+</sup>**.pdf. 2000. Universidade de São Paulo (USP), 2000.

SUGANO, Satoru e KOJIMA, Norimichi. **Magneto-Optics**. 1ra. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

THIBAUT, F. **Diode-pumped waveguide lasers and amplifiers based on highly doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Yb epitaxial layers**. Journal of the Optical Society of America B, 2007.

VIRIDIANA DEL VALLE G., Alma e MERTÍNEZ C., José Ignacio. **Las tierras raras: un sector estratégico para el desarrollo tecnológico de China**. , Centro de Estudios China-México., n° 6. México: [s.n.], 2014.

WEGH, R. T. e colab. **Visible quantum cutting in Eu<sup>3+</sup>-doped gadolinium fluorides via downconversion**. Journal of Luminescence, v. 82, n. 2, p. 93–104, 1999.

ZHANG, Q. Y. e HUANG, X. Y. **Recent progress in quantum cutting phosphors**. Progress in Materials Science, v. 55, n. 5, p. 353–427, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.10.001>>.

Henríquez, Bruno. **La luz sin llamas: breve historia de La luminiscencia**. <http://www.cubasolar.cu>, 2007. Disponível em: <<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia14/HTML/articulo07.htm>>. Acesso em: 27/3/2017.

Helmenstine, Todd. **Imprimible Tabla Periodica de los Elementos – Blanco y Negro – 2015 Spanish Periodic Table**. <http://sciencenotes.org>, 2015. Disponível em: <<http://sciencenotes.org/imprimible-tabla-periodica-de-los-elementos-blanco-y-negro-2015-spanish-periodic-table>>. Acesso em: 17/4/2017.