

ANDRÉ ROMÃO TERTO

ANÁLISE DA CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM
NANOPÓS DE Gd₂SiO₅ DOPADOS COM Er³⁺ E CODOPADOS COM
Yb³⁺

Juazeiro-BA



ANÁLISE DA CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM NANOPÓS DE Gd_2SiO_5 DOPADOS COM Er^{3+} E CODOPADOS COM 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



Mestre em Ciência dos Materiais, 2015
Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez
Bibliografia
1. Ótica. 2. Materiais Luminescentes. I. Título. II. Gomez, Nikifor Rakov. III. Universidade

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF



A todos aqueles que me apoiaram, acreditaram e torceram por mim na busca deste objetivo.



AGRADECIMENTOS

Ao Criador.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, me apoiaram e deram sua contribuição para a realização deste trabalho.



RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido utilizando a Síntese por Combustão como método de preparação dos pós cerâmicos de oxiortocilicatos de gadolínio (Gd₂SiO₅), codopados com os íons Terras Raras trivalentes érbio (Er³⁺) e itérbio (Yb³⁺), com a presença de ítrio (Y) e sem esse elemento. São mostrados estudos relativos às propriedades luminescentes destes materiais, bem como de algumas propriedades da matriz cristalina de Gd₂SiO₅.

É observada a luminescência, por meio do seu espectro, as emissões em torno de 523, 537, 548, 553 e 661 nm, característicos do verde; bem como nas faixas de 654, 660, 674 e 881 nm, característicos do vermelho; que são emitidos como resultado do fenômeno de conversão ascendente de energia (CAE). Entretanto, a emissão que mais nos interessa é a verde mais intensa, em torno de 561 nm, que diz respeito à transição do nível excitado ${}^4S_{3/2}$ para o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$, (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

É sugerido um modelo de equações de taxa que são capazes descrevem a variação populacional dos níveis energéticos dos íons dopantes, bem como um ajuste teórico-experimental do comportamento temporal da luminescência CAE emitida pelo material. Para tanto, são necessários cálculos de determinados parâmetros radiativos envolvidos no processo. Esses cálculos são feitos a partir de algoritmos desenvolvidos na interface do software "Wolfran Mathematica 7".

Palavras-chave: Ótica Não-linear. Terras Raras. Materiais Luminescentes.



ABSTRACT

This work presents the study on crystalline ceramic powders of gadolinium oxyorthosilicate (Gd_2SiO_5) codoped with rare earth ions (RE) erbium (Er^{3+}) and ytterbium (Yb^{3+}), were prepared using the method of combustion synthesis, and luminescence of these nanocrystals were investigated via energy transfer cooperative processes between these pairs of RE ions (Er^{3+} and Yb^{3+}). The morphology and structure of the powders were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The photoluminescence experiments were performed with samples co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} using a continuous wave infrared laser ($\lambda = 980 \ nm$). The analysis of the upconversion emission via cooperative energy transfer processes in the codoped samples $Gd_2SiO_5:Er^{3+}:Yb^{3+}$, was performed through the study of the dynamics of the luminescence of these samples using a system of coupled rate equations, being the energy transfer parameter between pairs of ions Er^{3+} and Yb^{3+} the adjusted parameter. The energy transfer parameter for samples with different concentrations of Er^{3+} and Yb^{3+} were estimated with the software interface "Wolfram Mathematica 7".

Key-words: Nonlinear Optics. Rare Earth. Luminescent Materials.



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Tabela periódica: em laranja estão os elementos Terras Raras [2].
- **Figura 1.2:** Camadas *4f*, *5s*, *5p* e *6s*, representados pela distribuição de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons [3].
- **Figura 1.3:** Níveis de energia dos principais íons TR, apresentados por *Carnall,1988* [5].
- **Figura 1.4:** Esquema da energia da camada *4f* do Er³⁺ que, pela teoria de Hartree é corrigida pelas interações: **a)** *Hartree;* **b)** Coulombiana residual; **c)** spin-órbita; **d)** Efeito *Stark*.
- **Figura 2.1:** Representação esquemática da Relaxação radiativa a partir da: *a)* Absorção, *b)* Emissão Estimulada e *c)* Emissão Espontânea.
- **Figura 3.1:** Representação de um Material Luminescente e de sua geração de Luminescência, com a consequente liberação de calor.
- **Figura 3.2:** Esquema representativo do alongamento simétrico [23].
- **Figura 3.3:** Esquema de coordenadas configuracionais. O estado fundamental E_1 tem a distância equilíbrio R_0 , com seus respectivos estados vibracionais. O estado excitado E_2 tem a distância equilíbrio R_0 ' e seus estados vibracional são v' = 1, 2,... [23].
- **Figura 3.4:** Representação das funções de onda para um nível vibracional mais baixo (v = 0) e para um nível vibracional mais elevado (v = n) [23].
- **Figura 3.5**: Esquema representando diagrama de coordenadas configuracionais no processo de absorção e emissão de energia. Após a absorção o sistema atinge elevados níveis vibracionais do estado excitado. Posteriormente ele relaxa para o nível vibracional V'= 0, a partir desse nível as emissões $E_2 \rightarrow E_2$ ocorrem em uma ampla faixa [15, 23].

- **Figura 4.1:** Esquema da luminescência CAE envolvendo um único íon: **a)** Absorção sequencial de dois fótons, **b)** Geração de segundo harmônico, e **c)** Absorção simultânea de dois fótons.
- **Figura 4.2** a) e b): Esquema representativo da processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor, respectivamente, que o "gap"; e em c) quando só é possível com a emissão de dois fônons:
- **Figura 4.2** *d)* e *e)*: Esquema representativo da representam processos de transferência de energia assistida por fônons;
- **Figura 4.2** *f)*: esquema representativo da transferência de dois fótons assistida por fônons.
- **Figura 4.3:** esquema representativo do processo de CAE por transferência de energia (ETU) entre dois íons.
- **Figura 4.4:** esquema representativo da Absorção de Estado Excitado.
- **Figura 5.1:** Esquema dos sítios de simetria e das distâncias interatômicas médias do Gd_2SiO_5 monoclínico pertencente ao grupo espacial $P2_{1/c}$. Em ambos os sítios, o íon Gd^{3+} é representado pelo círculo preenchido no centro das estruturas, O_1 , O_2 , O_3 e O_4 se referem aos íons O^{2-} pertencentes aos grupos silicatos, representados pelos tetraedros, e O_5 aos íons O^{2-} não pertencentes aos silicatos [11].
- **Figura 5.2:** Diagrama esquemático do processo de síntese e algumas imagens das amostras.
- Figura 5.3 a): esquema representativo da produção de Raios-X por ionização;
- Figura 5.3 b): esquema representativo da produção de Raios-X por frenagem.
- **Figura 5.4:** Difração de raios-X por um grupo de planos paralelos com espaçamento interplanar d.
- **Figura 5.5:** esquema representativo do aparato experimental para obtenção do espectro de absorção das amostras.

Figura 5.6: esquema representativo do aparato experimental utilizado para estudo da luminescência CAE.

Figura 6.1 a): DRX antes do tratamento térmico.

Figura 6.1 b): DRX depois do tratamento térmico a 1200 °C por quatro horas.

Figura 6.2 a): EDS da amostra de Gd₂SiO₅.

Figura 6.2 b): EDS da amostra de Gd₂SiO₅: Er³⁺ - Yb³⁺.

Figura 6.3 a): Imagens do MEV em escala de 5 e 10 μ m, das amostras dopadas: Gd₂SiO₅ : Er³⁺.

Figura 6.3 b): Imagens do MEV também em escala de 5 e 10 μ m, das amostras codopadas: Gd₂SiO₅: Er³⁺ – Yb³⁺.

Figura 6.4: Espectro de emissão de luminescência CAE emitida pelas amostras Gd_2SiO_5 : Er^{3+} (0.5).

Figura 6.5: Esquema de níveis de energia do Er³⁺ e as transições correspondentes as emissões do verde e do vermelho.

Figura 6.6: Intensidade da Luminescência CAE a 561 nm da amostra de Gd₂SiO₅: Er³⁺, em função da potência do laser.

Figura 6.7: Diagrama dos níveis de energia do Er³⁺, relevantes em nosso trabalho.

Figura 6.8 a): Ajuste teórico-experimental da dinâmica da luminescência emitida pelas amostras de Gd₂SiO₅: Er³⁺. Sendo a curva teórica tracejada em vermelho e a curva experimental contínua em verde.

Figura 6.8 b): Espectro de emissão de luminescência CAE emitida pelas amostras Gd₂SiO₅: Er³⁺ –Yb³⁺.

Figura 6.9: Intensidade da Luminescência CAE a 561 nm da amostra de Gd_2SiO_5 : Er^{3+} - Yb^{+3} , em função da potência do laser.

Figura 6.10: Diagrama dos níveis de energia dos elementos Er³⁺ e Yb³⁺, relevantes em nosso trabalho.

- **Figura 6.11:** Dinâmica temporal da luminescência CAE emitida pelas amostras codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺.
- **Figura 6.12:** Ajuste teórico-experimental da dinâmica da luminescência emitida pelas amostras Gd₂SiO₅: Er³⁺ Yb³⁺. Sendo a curva teórica tracejada em vermelho e a curva experimental contínua em verde.
- **Figura 6.13:** Comparação entre os resultados dos ajustes do comportamento da luminescência em função tempo, para as amostras de Gd_2SiO_5 : Er^{3+} e Gd_2SiO_5 : Er^{3+} -Yb³⁺.



LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1: Valores obtidos a partir do espectro de luminescência das amostras.

Tabela 6.2: Parâmetros de intensidade [46].

Tabela 6.3: Parâmetros de transição radiativa de absorção [5].

Tabela 6.4: Parâmetros de transição radiativa de emissão [46].

Tabela 6.5: Seções de choque de absorção.

Tabela 6.6: Taxas de bombeamento.



SUMÁRIO

Introdu	ução	16
CAPÍT	ULO 1	17
Terras	Raras	17
1.1-	História	18
1.2-	Propriedades dos TR	19
1.3-	Átomos Multieletrônicos	22
1.3.1- I	Desdobramento dos Níveis Energéticos	24
1.4-	Absorção e Emissão de Energia pelos Íons TR ³⁺	24
1.5-	Propriedades Gerais dos Íons Er ³⁺ e Yb ³⁺	25
CAPÍT	ULO 2	28
Relaxa	ação Eletrônica	28
2.1-	História	29
2.2-	Relaxação Radiativa	29
2.3-	Relaxação Não-Radiativa	32
2.3.1-	Transições Multifonônicas	33
2.3.2-	Transferência de Energia	34
CAPÍT	ULO 3	35
Lumin	escência e Material Luminescente	35
3.1-	Luminescência	36
3.2-	Materiais Luminescentes	37
3.3-	Processos de Absorção e Emissão de Energia por um Material	
Lumin	escente	39

CAPÍTI	JLO 443
Conve	rsão Ascendente de Energia43
4.1-	O Fenômeno da Conversão Ascendente de Energia (CAE)44
4.3-	Absorção Sequencial de Dois Fótons46
4.3.1-	Geração de Segundo Harmônico (GSH)46
4.3.2-	Absorção Simultânea de Dois Fótons46
4.4-	Processos Não Ressonantes47
4.4.1-	Processo CAE por Transferência de Energia (ETU)48
4.4.2-	Absorção de Estado Excitado (ESA)49
,	
CAPÍTI	JLO 550
Materia	ais e Métodos50
5.1-	Matriz Hospedeira51
5.2-	Método de Síntese53
5.3-	Preparação das Amostras54
5.4-	Preparação das Amostras de Gd₂SiO₅ Dopadas com Er³+ e Codopada
com Y	o ³⁺ , com Y e sem Y na Sua Composição55
5.4.1-	Caracterização do Material57
5.4.2-	Difração de Raios-X (DRX)58
5.4.3-	Caracterização Ótica61
CAPÍTI	JLO 664
Resulta	ados e Discussão64
6.1-	Caracterização das Amostras por DRX e EDS65
6.2-	Morfologia através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)67
6.3-	Estudo da Luminescência CAE emitida por Gd₂SiO₅: Er³+ e por
Gd ₂ SiC	0 ₅ : Er ³⁺ -Yb ³⁺ 68
6.3.1-	Análise da Emissão do Er³+ nas Amostras de Gd₂SiO₅: Er³+69

6.3.2-	2- Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt						
6.3.3-	Diagrama de Níveos de Energia e Equações de Taxa						
6.3.4-	Calculo dos Parâmetros de Probabilidade da Transição Radiativa7						
6.3.5-	- Seção de Choque de Absorção e Taxa de Bombeamento						
6.4-	Dinâmica Temporal da Luminescência CAE7	5					
6.4.1-	Ajuste Teórico-Experimental das Amostras Dopadas - Gd₂SiO₅: Er³+7	6					
6.5-	Análise da Emissão Er³+ nas Amostras Gd ₂ SiO ₅ : Er³+-Yb³+7	7					
6.5.1-	Diagrama de Níveis de Energia e Equações de Taxa7	8					
6.6-	Dinâmica Temporal da Luminescência CAE8	0					
6.6.1- Yb ³⁺	Ajuste Teórico-Experimental das Amostras Codopadas - Gd ₂ SiO ₅ : Er ³⁺ 8						
CAPÍT	ULO 78	3					
Conclu	ısão e Perspectivas8	3					
7.1-	Conclusão8	4					
7.2-	Perspectivas8	5					
APÊNI	DICE A: Teoria de Judd-Ofelt8	6					
APÊNI	DICE B: Resolução das Equações de Taxa, Cálculo dos Parâmetros de						
Transi	ção Radiativa e Comparação dos Resultados Teóricos e Exper9	5					
REFER	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS11	2					



Introdução

São notáveis os avanços no mundo das ciências e, de modo particular, da Física, da Química e da Biologia, entre outras das chamadas ciências naturais. O desenvolvimento dessas ciências é fundamental para o crescimento tecnológico, principalmente no que se refere ao desenvolvimento da nanotecnologia. Os estudos em escala nanométrica tiveram início a partir do desenvolvimento de microscópios com maior resolução, como por exemplo, o Microscópio de Varredura por Tunelamento Eletrônico.

Materiais produzidos nessa escala apresentam comportamentos singulares em suas propriedades físicas e químicas. Em especial, nanopartículas luminescentes têm surgido como materiais promissores em diversas aplicações tecnológicas, com o objetivo de se obter dispositivos com alta resolução, alto brilho e longo tempo de funcionamento. Nesse contexto, destacam-se os materiais produzidos com os elementos químicos *Terras Raras (TR)* (ou lantanídeos).

Os compostos silicatos de TR (TR₂(SiO₄)) constituem um importante grupo de materiais inorgânicos que, quando dopados com alguns íons lantanídeos, podem ser utilizados como meios ativos de lasers, em iluminação por fluorescência, em dispositivos emissores de cintilação, etc. Portanto, neste trabalho, discutimos algumas das propriedades luminescentes do oxiortocilicato de gadolínio (Gd₂SiO₅) dopado com íons TR trivalentes érbio (Er³⁺) e itérbio (Yb³⁺). São estudados alguns dos efeitos não-lineares, dando ênfase ao processo de conversão ascendente de energia (CAE).

Com o intuito de entender melhor estes fenômenos é proposto um modelo com equações de taxa que descrevem a variação populacional dos níveis energéticos dos elementos dopantes, bem como o comportamento da luminescência no tempo, emitida pelo material via CAE. Utilizando o software "Wolfram Mathematica 7" é possível resolver as equações propostas, e também sobrepor os resultados experimentais aos teóricos e assim obter o ajuste do seu comportamento temporal.



CAPÍTULO 1

Terras Raras

Este capítulo apresenta um histórico breve sobre os elementos "terras raras", desde a origem, configurações eletrônicas, principais propriedades ópticas, até sua utilização como dopantes em algumas redes cristalinas específicas.

1.1- História

A história dos elementos químicos que compõem a série dos lantanídeos na família IIB da tabela periódica, conhecidos como Terras Raras, teve início no ano de 1787, quando o mineral de coloração escura chamado de *iterbita* (ou *gadolinita*) foi encontrado por *Carl Axel Arrhenius*. No entanto, entre os anos de 1839 e 1843, um colaborador de *Berzelius* chamado *Carl Gustav Mosander*, conseguiu isolar a terra (óxido) *ítria*, o que deu origem aos óxidos de térbio (Tb), de érbio (Er) e do próprio ítrio (Y) [1].

Os Terras Raras (TR), lantanídeos ou lantânios, são o escândio (Sc) de número atômico 21; o ítrio (Y) de número atômico 39, ambos pertencentes ao grupo 3B; e a série de 15 elementos: do lantânio (La) ao lutécio, de números atômicos entre 57 e 71, respectivamente. O fato de todos possuírem propriedades químicas e físicas parecidas às do lantânio justifica o nome de *lantanídeos* como são denominados. Estes elementos se encontram em destaque na Figura 1.1.

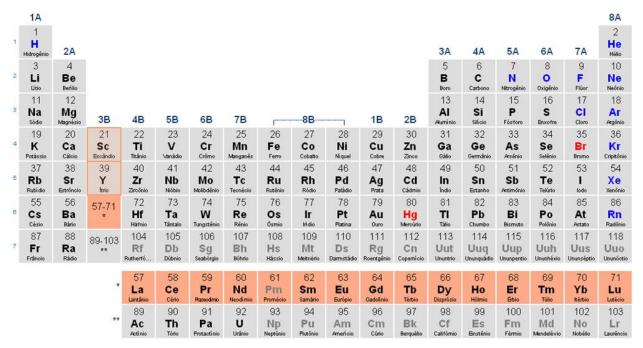


Figura 1.1: Tabela periódica: em laranja estão os elementos TR [2].

1.2- Algumas Propriedades dos TR

Parte das configurações eletrônicas dos TR é mostrada na Tabela 1.1. O número atômico destes elementos cresce a partir do preenchimento progressivo da camada 4f com N elétrons (N=1,..., 14). Essa configuração pode ter como base a configuração eletrônica do elemento xenônio ([Xe] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶), com exceção do Gadolínio e do Lutécio, que possuem um elétron 5d e não um 4f.

As camadas 5d e 6s são as que interagem nas ligações químicas. Além disso, a camada 4f, que em geral é incompleta, é blindada pelos orbitais 5s e 5p, isto porque a função de distribuição de probabilidade radial dos elétrons do orbital 4f apresenta raio médio menor do que as distribuições das camadas 5s e 5p. Conforme indicado na Figura 1.2

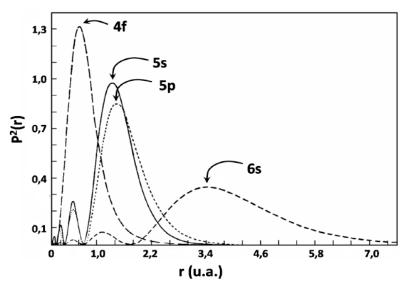


Figura 1.2: Camadas *4f*, *5s*, *5p* e *6s*, representados através da distribuição de probabilidade radial de se encontrar seus elétrons [3].

Tabela 1.1: Configuração Eletrônica dos TR [4].

Elemento	Nº Atômico (Z)	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln³+)	Oxidação
Lantânio (La)	57	{Xe}4f5d6s²	{Xe}4f	2,3
Cério (Ce)	58	{Xe}4f ² 6s ²	{Xe}4f ¹	2,3,4
Praseodímio (Pr)	59	{Xe}4f ³ 6s ²	{Xe}4f²	2,3,4
Neodímio (Nd)	60	{Xe}4f ⁴ 6s ²	{Xe}4f³	2,3
Promécio (Pm)	61	{Xe}4f ⁵ 6s ²	{Xe}4f ⁴	3
Samário (Sm)	62	{Xe}4f ⁶ 6s ²	{Xe}4f ⁵	2,3
Európio (Eu)	63	{Xe}4f ⁷ 6s ²	{Xe}4f	2,3
Gadolínio (Gd)	64	{Xe}4f ⁷ 5d6s ²	{Xe}4f ⁷	2,3
Térbio (Tb)	65	{Xe}4f ⁹ 6s ²	{Xe}4f ⁸	2,3,4
Disprósio (Dy)	66	{Xe}4f ¹⁰ 6s ²	{Xe}4f ⁹	2,3
Hólmio (Ho)	67	{Xe}4f ¹¹ 6s ²	{Xe}4f ¹	2,3
Érbio (Er)	68	{Xe}4f ¹² 6s ²	{Xe}4f ¹¹	2,3
Túlio (Tm)	69	{Xe}4f ¹³ 6s ²	{Xe}4f ¹²	2,3
Itérbio (Yb)	70	{Xe}4f ¹⁴ 6s ²	{Xe}4f ¹³	2,3
Lutécio (Lu)	71	{Xe}4f ¹⁴ 5d6s ²	{Xe}4f ¹⁴	3

As camadas 5s e 5p totalmente preenchidas provoca uma de "blindagem" na camada 4f. E esse fato caracteriza as semelhanças observadas nas propriedades químicas dos TR. Sendo que as principais diferenças entre eles se manifestam nas propriedades físicas, em destaque nas propriedades óticas. Como por exemplo, no espectro de absorção e de emissão, que pode variar do ultravioleta até o infravermelho.

Outra característica importante dessa classe de elementos é que a emissão ou a absorção de energia tem pouca dependência com o material hospedeiro. Isso significa um mínimo de interações entre seus níveis energéticos. O que leva a alguns estado energéticos possuírem tempos de vida por volta de 10 ms, que são

longos em comparação com meios opticamente ativos diferentes, como por exemplo, moléculas orgânicas. Estas apresentam tempos de vida variando de ns a ps. A maioria dos níveis energéticos dos TR estão esquematizados na Figura 1.2, apresentada por Carnall, 1988 [5]. Estão separados pela variação de energia entre cada estado.

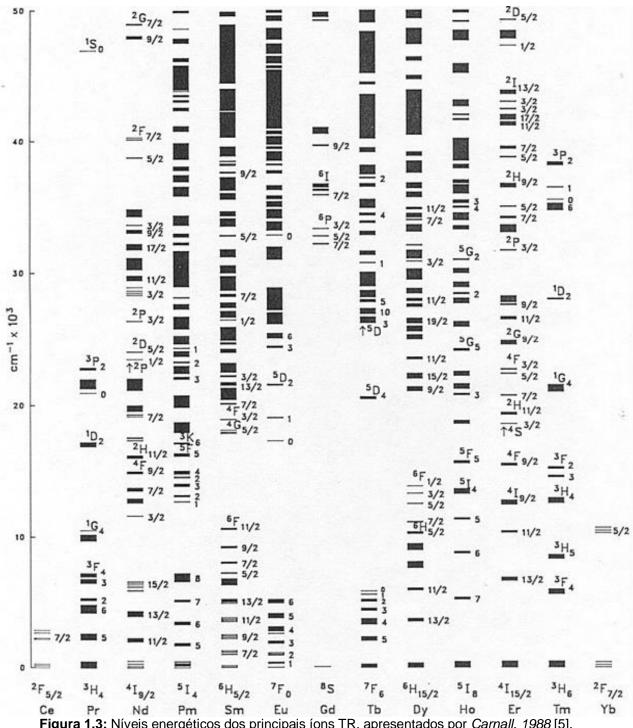


Figura 1.3: Níveis energéticos dos principais íons TR, apresentados por Carnall, 1988 [5].

Por conta da "blindagem" provocada na camada 4f pelas camadas 5s, 5p e 6s na maioria dos TR, as transições eletrônicas predominantes nestes elementos, observadas experimentalmente, são transições dentro da própria camada 4f. Chamadas transições intraconfiguracionais. Mas transições deste tipo são proibidas, pois, segundo a regra de *Laporte*, as transições entre níveis energéticos só são permitidas se envolverem mudanças de paridade.

No entanto, segundo os cientistas *B. Judd, 1962* [5] e *G. Ofelt, 1962* [6] as transições internas a própria banda se tornam possíveis quando o campo cristalino não possui centros de inversão local. Assim, eles consideraram que as transições quando há uma mistura de estados de uma configuração em específico com o estado de outra configuração oposta. Por exemplo, 4f ^{N-1} 5d. Este estudo caracteriza a *Teoria de Judd-Ofelt* [Apêndice A].

Em se tratando do alargamento de linha espectral observado nos íons TR³⁺, segundo *Dieke* e *Crosswhite*, 1963 [2], ocorre por que o campo cristalino consegue influenciar no sistema de níveis de energia dos íons. Em seu estudo montaram o espectro dos níveis 4f^N considerando a interação spin-órbita, e considerando a regra de *Hund* para distribuição dos níveis energéticos dentro da camada à qual os elétrons pertencem [64].

1.3- Átomos Multieletrônicos

Tentativas de comparação entre átomos multieletrônicos com sistemas monoeletrônicos podem gerar problemas bastante complicados. No entanto, *Douglas Hartree* e seus colaboradores desenvolveram estudos que, através do qual, possível tratar tais situações de forma razoável, usando aproximações sucessivas [6, 7].

Assim, na primeira aproximação, consideram-se somente as interações mais fortes, as quais os elétrons estão submetidos. Para tanto, devemos tratar os movimentos dos elétrons do átomo como se fossem independentes. Com isso, o comportamento de um elétron não dependeria dos outros elétrons.

E procede-se considerando um átomo multieletrônico com número atômico *Z*, considerando-se a interação coulombiana entre cada um dos elétrons de carga com seu respectivo núcleo de carga, além das interações coulombianas de cada elétron com todos os demais elétrons do átomo [4]. Chegando-se assim, a uma aproximação razoável que permite o estudo dos TR.

Com isso, fundamentando-se nas aproximações feitas por *Hartree*, existem vários níveis de energia degenerados que estão associados a cada configuração eletrônica. A maioria dessas degenerescências é removida quando interações mais fracas, que são desprezadas pela aproximação de *Hartree*, passam a ser levadas em conta.

As duas principais correções são: a *interação coulombiana residual* (elétron-elétron), entre os elétrons da mesma camada, para compensar o fato de que o potencial resultante de *Hartree* descreve apenas o efeito médio das interações coulombianas entre um elétron em específico e todos os demais elétrons oticamente ativos; e a *interação spin-órbita*, que produz o acoplamento entre os momentos angular e de spin com o momento angular orbital, que considera a interação magnética que acopla o momento angular de spin de cada elétron oticamente ativo com seu próprio momento angular orbital [8, 9].

Também existem correções relativísticas. São correções que consideram as interações entre os spins de dois elétrons oticamente ativos devido às interações magnéticas entre os momentos magnéticos associados. Essas associações são, no entanto muito pequenas e podem ser normalmente desprezadas [6].

A interação coulombiana residual faz com que o momento angular orbital tenda a um valor constante. Já o momento de spin de cada elétron é tendenciado pela interação spin-orbita a interagirem mutuamente e, em paralelo, os momentos angulares orbitais se ensamblam. Desta forma, estes vetores se mantêm constantes enquanto atuam em torno do vetor resultante do momento angula total.

1.3.1- Desdobramento dos Níveis Energéticos

A separação dos níveis energéticos é ocasionada pelas interações do núcleo do íon com os elétrons, entre os próprios elétrons, entre os momentos angulares orbitais e de spin e a interação entre os íons Terra Rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon [10]. A Figura 1.3 esquematiza algumas destas interações com o desdobramento da camada 4f do íon Er³+ em alguns de seus níveis.

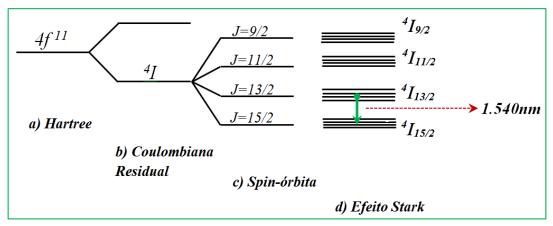


Figura 1.4: Esquema da energia da camada *4f* do Er³⁺ que, pela teoria de Hartree é corrigida pelas interações: **a)** *Hartree;* **b)** Coulombiana residual; **c)** spin-órbita; **d)** Efeito *Stark*.

O efeito Stark surge quando uma distribuição de carga interage com um campo elétrico externo ao íon. O que pode ocorrer entre o íon TR e o campo cristalino da matriz hospedeira. Esta cria um campo eletrostático externo, assim, o íon dopante sente um "perturbação" que provoca um crescimento parcial na degenerescência dos níveis J em um multipleto vai à g=2j+1 subníveis Stark.

1.4- Absorção e Emissão de Energia pelos Íons TR³⁺

Absorção: Estes íons sorvem energia em bandas bem definidas e estreitas, caracterizadas pelas transições intrabandas do tipo f - f. São transições proibidas segundo a regra de seleção. Assim, em um íon ou molécula centrossimétrica, são permitidas apenas transições que envolvem troca de paridade. Por exemplo, na

transição f - d, uma vez que os números quânticos secundários $s \in d$ são pares e os números quânticos secundários $p \in f$ são ímpares.

Emissão: Quanto à emissão, os TR³⁺ geralmente podem ser separados em três agrupamentos, em função de faixas emitidas:

- **1.** Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺: são elementos emissores fortes e apresentam fluorescência na faixa do visível. Por exemplo: Tb^{3+} : 545nm, ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{4}$; Dy^{3+} : 573nm, ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{6}H_{13/2}$; Eu^{3+} : 614nm, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$; Sm^{3+} : 643 nm, ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{11/2}$.
- 2. Er³+, Pr³+, Nd³+, Ho³+, Tm³+ e Yb³+: são fracos emissores. Isso em decorrência de que seus níveis eletrônicos se encontram muito próximos uns dos outros. O que favorece a ocorrência das transições não radiativas.
- 3. La³⁺, Gd³⁺ e Lu³⁺: são elementos que não exibem luminescência, pois possuem o primeiro nível excitado muito acima do nível dos tripletos da grande maioria das matrizes ligantes.

1.5- Propriedades Gerais dos Íons Er³⁺ e Yb³⁺

O érbio em sua configuração neutra (Er) é um metal que apresenta configuração eletrônica [Xe]4f¹²6s², entretanto quando se encontra em meio a impurezas ou em meio dielétrico assume, em geral, sua forma iônica trivalente e adquire a configuração [Xe]4f¹¹, como mostra a Tabela 1.1. O desdobramento de seus níveis energéticos segue o mesmo esquema descrito na figura 1.3.

Este elemento em sua configuração trivalente (Er^{3+}) tem uma importância tecnológica expressiva. A principal razão são suas transições eletrônicas e suas respectivas emissões, com comprimentos de onde de aproximadamente 1.500 nm, 2.800 nm, 660 nm e 550 nm, que correspondem às transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente. A Figura 1.4 representa o diagrama de níveis de energia e as principais transições do íon Er^{3+} , com as correspondentes emissões do verde e do vermelho.

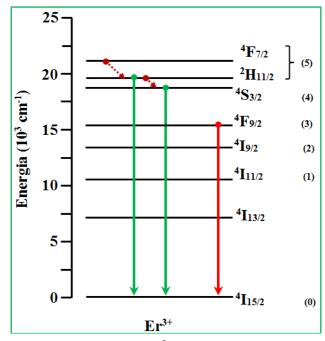


Figura 1.5: Esquema de níveis energéticos do Er³⁺ e as transições que geram a emissão do verde o do vermelho.

As emissões em torno de 550 nm e 660 nm, advindas das transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivamente, são bastante utilizados em lasers para armazenamento de dados e displays bombeados na região do infravermelho, também bastante utilizados atualmente em materiais geradores de luz branca [15, 16]. São estas transições que motivam nosso trabalho. *A. Polman,* [49], em uma publicação no ano de 2001, descreve com detalhes dez exemplos diferentes deste tipo de aplicação.

Já o elemento químico Itérbio (Yb) em sua configuração neutra apresenta a configuração eletrônica [Xe]4f¹⁴6s². No estado trivalente (Yb³+) apresenta a configuração eletrônica [Xe]4f¹³. É encontrado na forma sólida e de coloração branco-prateada. Sua propriedade mais interessante se dá por apresentar apenas dois níveis energéticos. Quando inserido como íon dopante em vidros aluminosilicatos, podem ser observada emissão laser em torno 1070 nm. Quando inserido em cristais óxidos esse íon proporcionou a observação do efeito de refrigeração óptico [50].

Entretanto, em nosso trabalho este íon é utilizado apenas como agente transferidor de energia para o íon Er³⁺, que em nosso experimento é responsável pela emissão de nosso interesse. A Figura 1.6 mostra um esquema de níveis de energia e suas

transições. Desde a absorção e transferência de energia até a emissão do verde e do vermelho esperados.

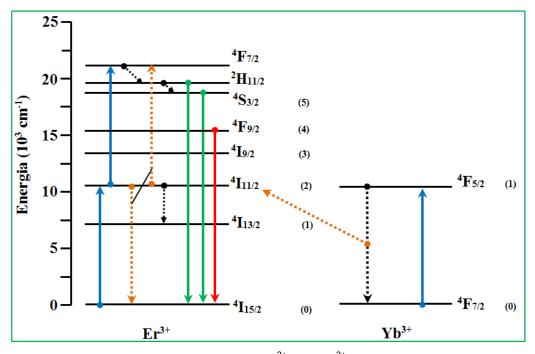


Figura 1.6: Esquema de níveis energéticos do Er³⁺ e do Yb³⁺ e suas transições energéticas que geram a emissão do verde o do vermelho.

.



CAPÍTULO 2

Relaxação Eletrônica

Neste capítulo serão descritas de forma sucinta as transições intraconfiguracionais do tipo f – f, tais como: a *relaxação radiativa* (descrita pela Teoria de Judd- Ofelt no Apêndice A), a *relaxação não-radiativa* e as *transições multifonônicas*.

2.1- História

Por volta da década de 1930, época em que as configurações eletrônicas envolvidas em transições espectrais não eram ainda devidamente conhecidas, *Van Vleck* em 1937, publicou estudos que possibilitaram compreender que o fato das linhas espectrais apresentadas pelo TR³⁺ serem bastante estreitas se dava em decorrência das transições internas a configuração 4f ^N [15].

Estas transições tinham natureza do tipo dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Mais tarde, em 1942, sua conclusão foi questionada por *Broer*, *Gorter* e *Hoogschagen*, que através de cálculos quantitativos disseram que transições do tipo f - f, cujas intensidades são extremamente altas, eram principalmente do tipo dipolo elétrico forçado [10, 54].

Já por volta de meados do Século XX, dois cientistas americanos: *Brian R. Judd*, da Universidade da Califórnia; e *George S. Ofelt*, estudante de Ph.D. da Universidade Johns Hopkins, estudando independentemente, produziram estudos similares que deram origem a atualmente conhecida *Teria de Judd-Ofelt* [Apêndice A]. Essa teoria descreve, de forma quantitativa, as transições óticas radiativas dos íons TR³⁺, e obtém expressões para as forças de oscilador referentes aos termos de dipolo elétrico forçado dentro das configurações eletrônicas destes íons [66], confirmando assim o questionamento de *Broer* e *Gorter*.

Em se tratando das transições não radiativas, na década de 60, os cientistas Riseberg e Moos, a partir de estudos com cristais contendo íons TR, conseguiram descrever a relaxação multifonônica [16, 55].

2.2- Relaxação Radiativa

Quando um determinado átomo encontra-se em um estado energético excitado, denominado de E_2 , com população eletrônica denominada N_2 , e átomo decai para um estado menos energético E_1 , com população N_1 , emitindo assim um fóton de energia $hv_{21} = E_2 - E_1$, sendo h é a constante de Planck e v a frequência da energia

característica deste fóton emitido. Diz-se que este átomo sofreu uma Relaxação Radiativa. A Figura 2.1 mostra o esquema para este fenômeno que pode ocorrer por meio de três processos: a) Emissão Espontânea; b) Emissão Estimulada e c) Absorção.

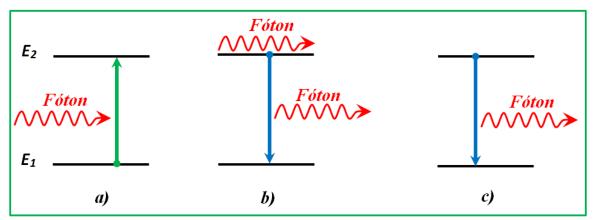


Figura 2.1: Esquema representativo da relaxação radiativa a partir da: *a)* Absorção, *b)* Emissão Estimulada e *c)* Emissão Espontânea.

Partindo desta perspectiva, *Einstein* definiu os seus respectivos coeficientes de probabilidade da relaxação radiativa:

 $A_{21} \rightarrow O$ coeficiente de emissão espontânea: que é a probabilidade por unidade de tempo de que a transição ocorra espontaneamente;

 $B_{21} \rightarrow \text{O}$ coeficiente de emissão estimulada: que representa a probabilidade por unidade de tempo para que ocorra a emissão estimulada. Esta emissão ocorre quando se estimula o átomo fazendo-se passar um fóton com energia idêntica a $E_2 - E_1$, próximo ao átomo excitado;

 $B_{12} o ext{O}$ coeficiente de absorção, que denota a probabilidade por unidade de tempo para ocorrer a absorção de um fóton.

Para a *Emissão Espontânea*, a densidade populacional N_1 do estado que possui energia E1, varia em função do tempo, devido à emissão espontânea é:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{A_{2,1}} = A_{2,1}N_2 \tag{2.1}$$

Já para o caso da *Emissão Estimulada*, a variação desta densidade populacional, é dada por:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{R21} = B_{21}N_2\rho(v)$$
 (2.2)

Sendo $\rho(v)$ é radiância que diz respeito à frequência de transição, que pela lei de *Planck* da radiação de corpo negro, é dada por:

$$\rho(v) = \frac{2hv^3}{c^2[e^{(hv/kT)} - 1]}$$
(2.3)

Onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do corpo negro na escala Kelvin, c a velocidade da luz no vácuo e h a constante de Planck.

Agora, em se tratando da *Absorção*, a variação daquela densidade populacional é descrita como a seguir:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B12} = -B_{12}N_1\rho(v)$$
 (2.4)

No equilíbrio, ou seja, quando a quantidade de elétrons absorvidos é igual a quantidade emitida, tem-se que a mudança populacional em cada estado de energia é nula, logo:

$$A_{21}N_2 + B_{21}N_1\rho(v) = B_{12}N_1\rho(v)$$
 (2.5)

Se fizermos a substituição das equações (2.3) em (2.5) podemos encontrar a seguinte expressão:

$$B_{12}g_1e^{(h\nu/kT)}\frac{f(\nu)}{(e^{(h\nu/kT)}-1)} = A_{21}g_2 + B_{21}g_2\frac{f(\nu)}{(e^{(h\nu/kT)}-1)}$$
(2.6)

Sendo f(v) a força de oscilador, g_1 e g_2 , pela distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_1}{g_2} e^{(hv/kT)}$$
 (2.7)

O que possibilita chegar às seguintes relações:

$$B_{21}g_2 = B_{12}g_1f(\nu), \quad A_{21} = B_{21}f(\nu)$$
 (2.8)

Tendo em vista os resultado estes resultados, *Broer*, 1945 [16, 54], definiu a relação da expressão da probabilidade de transição radioativa de um estado multieletrônico αJ com outro estado multieletrônico $\alpha' J'$, sendo $f(\alpha, J; \alpha', J')$ a força do oscilador.

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} f(\alpha, J; \alpha', J')$$
(2.9)

No entanto, tratando-se dos íons TR³⁺ se faz necessário o uso de um formalismo matemático mais elaborado. Esse formalismo está descrito na Teoria de Judd-Ofelt [Apêndice A]. Essa necessidade surge em decorrência das transições eletrônicas nestes íons ocorrem em nível intraconfiguracional o que viola, a princípio, a regra de *Laporte*.

2.3- Relaxação Não-Radiativa

Estes são processos que ocorrem levando-se em consideração a interação entre os íons em questão e a matriz hospedeira, além das interações entre os próprios íons. Incluindo assim, o caso em que as transições eletrônicas interagem com fônons da rede cristalina por meio da liberação ou absorção fônons:

- I o sistema "libera fônons" na ocasião em que, para que uma transição ocorra, seja necessário se dissipar uma quantidade de energia, que esteja em excesso, para a matriz hospedeira;
- II o sistema "absorve fônons" quando a matriz fornece uma quantidade de energia que é necessária para que aquela transição ocorra.

Sendo assim, este agrupamento de permuta energética pode acontecer de duas formas distintas. A primeira é a Transição Multifonônica e a segunda é Transferência de Energia.

2.3.1- Transições Multifonônicas

Este tipo de transições ocorre por meio da interação dos íons com fônons da rede cristalina, tendo assim, relação direta com a separação energética entre os níveis (gap de energia). Porém, os fônons possuem energia limitada característica da rede cristalina. Com isso, quando o gap de energia dos níveis envolvidos na transição é maior do que a energia do fônon é necessária a ativação de mais de um fônon para que se obedeça ao princípio da conservação da energia. Daí a denominação de *Multifonônica*.

Assim, pode-se concluir que a eficiência do processo de Relaxação Não-Radiativa cresce à medida que a energia do gap diminui. Há também um forte crescimento desta eficiência com o aumento da temperatura. A Relaxação Não-Radiativa Multifonônica é, segundo a teoria de Riseberg-Moos [16], é dada por:

$$W_{MF} = B(n+1)^p e^{(-\alpha \Delta E)}$$
 (2. 10)

onde, $B \ e \ \alpha$ características intrínseca ao material hospedeiro, ΔE é o gap de energia entre os níveis energéticos, p é o número de fônons emitidos, n é a distribuição de *Boltzman*, que descreve o número de ocupação de *Bose-Einstein* para o estado em questão, que está em equilíbrio térmico:

$$n = \frac{1}{e^{\left(\frac{W}{KT}\right)} - 1} \tag{2.11}$$

K é a constante de Boltzman, T a temperatura e $W=h\nu$ a energia de fônons. A quantidade de fônons emitidos p, necessários para a conservação da energia, com o gap de energia entre os níveis envolvidos na transição, ΔE , é dado por:

$$p = \frac{\Delta E}{W} \tag{2.12}$$

Se chamarmos o termo $B(n+1)^p$ da expressão (2.10) de A, temos:

$$W_{MF} = A e^{(-\alpha \Delta E)}$$
 (2.13)

(2.13) é a expressão para a taxa de Relaxação Não-Radiativa Multifonônica.

2.3.2- Transferência de Energia

Este é um processo que ocorre naturalmente com certa frequência entre moléculas, átomos ou íons excitados. E está, em geral, relacionado com o tempo de vida dos níveis energéticos dos íons envolvido.

Na segunda metade do Século XX, os cientistas *Förster* e *Dexter* introduziram técnicas quantitativas, desenvolvidas para explicar as transferências de energia não radioativas e ressonantes, que foram aplicadas em íons TR³⁺ em sólidos, como a teoria da transferência de energia direta, em 1980 [17, 18].

A interação dipolo-dipolo foi descrita por *Förster*, que obteve como Probabilidade de Transferência de Energia entre um íon doador e um receptor, a seguinte expressão:

$$W_{D-A}^{TE} = \frac{C_{D-A}}{R^6}$$
 (2.14)

Sendo R a distância de separação entre os íons doador e aceitador. E C_{D-A} a constate de transferência de energia com dimensão de $[cm^6/s]$ dada por:

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D}$$
 (2.15)

Onde τ_D é o tempo de vida do nível doador.

Quando a temperatura é constante, a equação da transferência de energia não ressonante pode ser escrita similarmente para às emissões multifonônicas, em temperatura constante:

$$W_{\rm MF} = A e^{(-\alpha \Delta E)}$$
 (2.16)



CAPÍTULO 3

Luminescência e Material Luminescente

Neste capítulo apresenta-se uma breve discussão acerca do fenômeno da Luminescência e dos Luminóforos. São apresentados alguns conceitos e também as principais características do fenômeno da Luminescência emitida pelos Materiais Luminescentes, além de algumas de suas aplicações.

3.1- Luminescência

A *Luminescência* é um fenômeno bastante comum no cotidiano das pessoas. Vários exemplos podem ser citados, tais como a luz emitida pelas lâmpadas fluorescentes, a luminosidade esverdeada dos ponteiros de alguns relógios e dos interruptores domésticos, bem como a luz de alguns insetos noturnos. Sendo assim, define-se a *Luminescência* como o fenômeno pelo qual os corpos emitem, sob condições específicas e determinadas formas de excitação, radiação luminosa com maior energia do que a da radiação térmica. A radiação térmica é emitida a partir de materiais aquecidos a altas temperaturas.

Na Física, a Luminescência só foi formulada conceitualmente no século XIX, mas a emissão de luz não relacionada com altas temperaturas já era objeto de interesse muitos séculos antes. Sua descrição foi feita pela primeira vez em 1603, pelo alquimista bolonhês *Vincenzo Cascariolo*, durante a observação do minério sulfeto de bário. Por volta de meio século depois, *Francesco Maria Grimaldi*, ao estudar as propriedades ópticas de certa substância diurética - *Lignum nephriticum*, obtida a partir da madeira de duas espécies de árvore - observou que essa substância emitia suave luminosidade azul quando exposta a raios de luz concentrados [19].

Karl Wilhelm Nose, em 1780, descobriu que as tinturas de Cássia e Sândalo apresentavam propriedades semelhantes. Sir David Brewster, alguns anos depois, percebeu o mesmo fenômeno na clorofila, no fluoreto de cálcio e em outras substâncias, tanto líquidas quanto sólidas. Entretanto, apenas em 1852, Sir George Stokes enunciou a lei reguladora do fenômeno da Luminescência, segundo a qual o comprimento de onda da luz emitida pelos corpos fotoluminescentes é sempre maior que o da radiação excitante, conhecida atualmente como a Lei de Stokes. Já em 1859, Alexandre Edmond Becquerel utilizou espectroscópio, moderno para a época, para mostrar as bandas de emissão de fosforescência de quinze sólidos diferentes [20].

Assim, o termo Luminescência é utilizado para descrever um processo geral, no entanto, este fenômeno pode ser classificado de acordo o tipo de energia usado para excitar o fósforo. Por exemplo, a fotoluminescência, que é produzida a partir da excitação por radiação eletromagnética; pode-se mencionar também a

eletroluminescência, produzida por choques de elétrons ou pela passagem de corrente elétrica por gases rarefeitos; a triboluminescência é aquela causada por uma ação mecânica brusca; a quimiluminescência produz-se durante algumas reações químicas; a bioluminescência, que compreende as radiações luminosas ligadas aos processos produzidas pelos seres vivos, tais como vagalumes e certas algas.

Há de se destacar também que a Luminescência divide-se em *Fluorescência* e *fosforescência*. A primeira, também chamada de *Fotoluminescência* - termo geral que designa a transformação de outros tipos de radiação em luz – se dá quando a emissão de luz termina imediatamente ao cessar o processo de excitação. São inúmeras as substâncias que apresentam fluorescência, dentre elas citam-se o material componente dos dentes, o petróleo e o papel. Já o termo *Fosforescência* designa o processo de emissão retardada de luz, ou brilho residual como ocorre, por exemplo, nos interruptores de luz domésticos. Os sulfatos alcalinos e alcalinoterrosos, e o sulfato de zinco são substâncias fosforescentes.

3.2- Materiais Luminescentes

Materiais Luminescentes, muitas vezes também chamados de Fósforos ou Luminóforos, são matérias capazes de converter determinados tipos de energia em radiação eletromagnética, ou seja, são capazes de imitir luminescência. Em geral, estes materiais são constituídos por uma matriz hospedeira que contem íons luminescentes, chamados de ativadores. Os metais de transição e íons de TR são considerados ativadores típicos. A matriz hospedeira geralmente é um material transparente a radiação de excitação, apenas o ativador se sensibiliza com aquela radiação que, depois de excitado, pode emitir fótons. Quando o íon ativador não é diretamente sensível a energia excitante, muitas das vezes por não possuírem níveis energéticos adequados, necessita-se da presença de sensibilizadores. Estes últimos absorvem a energia de excitação, e posteriormente, transfere ao ativador. A Figura 3.1 sintetiza o processo de excitação de um ativador e a consequente emissão de luminescência, bem como a produção de calor.

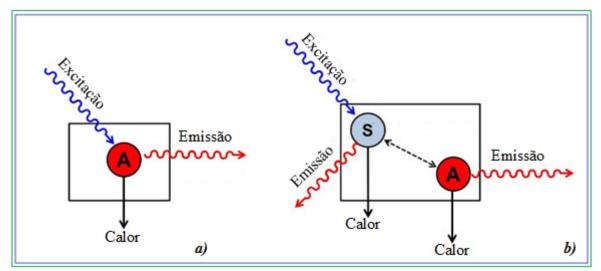


Figura 3.1: Representação de um Material Luminescente e de sua geração de Luminescência, com a consequente liberação de calor.

Espera-se que um luminóforo apresente eficiência quântica elevada e ainda seja de fácil sensibilização pela energia excitante fornecida. Também há a competição entre o processo de excitação com processos não radioativos. Neste ultimo caso, a energia de excitação é utilizada para ativação de fônons. Assim, surge a necessidade de se desenvolver novas técnicas de preparação de materiais com intuito de suprimir este processo. Contudo, o luminóforo deve emitir luminescência numa frequência desejável e ser de fácil fabricação. Entretanto, sua preparação exige técnicas sofisticadas, com temperaturas e pureza elevadas durante a preparação dos materiais novos, a exemplo do método de síntese por combustão [21].

As aplicações destes materiais, principalmente contendo íons de TR, têm crescido nos últimos anos. Por exemplo, os íons Eu³⁺, Tb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺, que emitem luminescência nas faixas do vermelho, do verde e do azul, têm sido utilizados em iluminação residencial, lasers, tubos de raios catódicos, mostradores ópticos, etc. Estes íons detêm propriedades ópticas singulares, bandas de energia bastante estreitas e, normalmente, apresentam eficiência quântica elevada, o que os torna fortes candidatos em aplicações tecnológicas. Novos materiais contendo íons TR permitem a se produzir uma variedade significativa de compósitos bastante versáteis em suas aplicações, principalmente em se tratando de aplicações ópticas [21, 22].

3.3- Processos de Absorção e Emissão de Energia por um Material Luminescente

Um Material Luminescente passa a emitir luminescência após absorver energia suficiente para ser excitado. Se levarmos em consideração um sistema vibracional tal que o íon ativador central esteja em repouso e, ao redor, os átomos ligantes, denominado alongamento simétrico esquematizado na Figura 3.2 [23]. A absorção e a consequente emissão óptica de uma determinada banda de energia, seja ela estreita ou larga, podem ser explicadas por meio de um diagrama de configurações de coordenadas que está esquematizado na Figura 3.3. São mostradas as curvas da energia potencial do íon ativador em função de uma configuração de coordenada. Estas coordenadas descrevem um dos modos vibracionais do íon envolvido no processo.

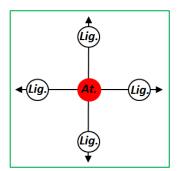


Figura 3.2: Esquema representativo do alongamento simétrico [23].

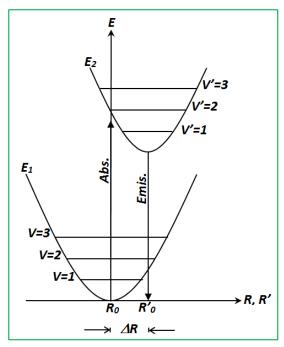


Figura 3.3: Esquema de coordenadas configuracionais. O estado fundamental E_1 tem a distância equilíbrio R_0 , com seus respectivos estados vibracionais. O estado excitado E_2 tem a distância equilíbrio R_0 ' e seus estados vibracional são v' = 1, 2,... [23].

Observa-se que o diagrama de configurações de coordenadas para este modo vibracional se reduz a apenas um gráfico da energia E em função da distância R do átomo ligante, uma vez que R é o único parâmetro estrutural variante durante a

vibração, conforme Figura 3.3. Sendo a primeira curva o estado fundamental, sua forma é parabólica, com um mínimo em R_0 . Esta parábola resulta da presunção de que a vibração comporta-se harmonicamente. Assim, o restabelecimento da força F é proporcional ao deslocamento: $F = -K(R - R_0)$. Esta força corresponde a uma energia potencial cuja dependência em R é parabólica: $E = \frac{K(R - R_0)^2}{2}$. O mínimo R_0 da parábola corresponde à distância de equilíbrio do estado fundamental.

Podemos perceber que esse problema se reduz ao Oscilador Harmônico. Assim para cada nível energético do nosso sistema temos que:

$$E_n = \left(V + \frac{1}{2}\right)h\nu\tag{3.1}$$

Onde V = 0,1,2,3 ... e ν é a frequência característica do oscilador. O sistema tende ao equilíbrio a medida que os níveis vibracionais diminuem até V = 0, enquanto que para V > 0 o sistema tem maior oscilação, Figura 3.4.

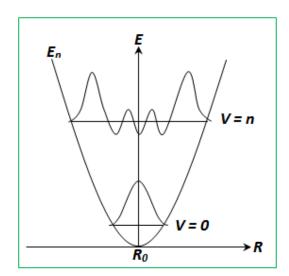


Figura 3.4: Representação das funções de onda para um nível vibracional mais baixo (v= 0) e para um nível vibracional mais elevado (v = n) [23].

Para o estado excitado, similarmente ao estado fundamental, o diagrama de E em função de R também tem forma parabólica, mas com valores diferentes para a distância de equilíbrio, que passa a ser R'_0 , e da constante de força, que passa ser K'. Estas diferenças são explicadas pelo fato de que, no estado excitado, as ligações

químicas são diferentes das do estado fundamental, sendo estas, muitas vezes mais fracas no estado excitado.

O íon ativador, quando absorve energia, é promovido de um estado fundamental para um estado de maior energia. No diagrama, estas transições ópticas ocorrem como transições verticais [23]. Sendo que o movimento dos elétrons bem mais rápido do que dos núcleos, a transição eletrônica tem maior probabilidade de ocorrer, o que implica em transições verticais no diagrama mostrado. A absorção óptica inicia a partir do nível vibracional mais baixo, V=0, e termina na ponta da parábola do estado excitado, uma vez que os níveis vibracionais deste estado têm a maior amplitude, correspondendo também ao máximo da banda de absorção.

A Figura 3.5 apresenta um esquema com o diagrama de configuração de coordenadas para o a emissão de luminescência. Antes que ocorra a emissão óptica propriamente dita, ocorre o processo de relaxação não radiativa, no qual o excesso de energia é liberado para o material, geralmente a uma taxa pequena. Por exemplo, em uma relação muito rápida a taxa de emissão é de aproximadamente $10^8 s^{-1}$ enquanto que a taxa vibracional é de aproximadamente $10^{13} s^{-1}$. Após liberar essa energia e atingir o mais baixo nível vibracional o sistema pode voltar ao seu estado fundamental, emitindo assim a radiação. Neste instante, logo após o decaimento para o estado fundamental, o sistema está em alto nível vibracional deste estado. Novamente, o sistema relaxa não radiativamente até o mais baixo nível vibracional do estado fundamental, atingindo seu o equilíbrio.

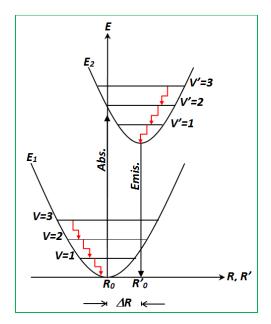


Figura 3.5: Esquema representando diagrama de coordenadas configuracionais no processo de absorção e emissão de energia. Após a absorção o sistema atinge elevados níveis vibracionais do estado excitado. Posteriormente ele relaxa para o nível vibracional V'= 0, a partir desse nível as emissões E₂ → E₂ ocorrem em uma ampla faixa [15, 23].

Conforme foi explicado no capítulo 1, uma das principais características dos íons TR é que eles possuem a camada 4f semipreenchida. Esta camada se encontra protegida no interior dos íons, pois sobre ela encontram-se os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ que estão completamente preenchidos, e dessa forma, estes orbitais atuam como uma blindagem aos elétrons do orbital 4f. Sendo assim, a influência que a matriz hospedeira exerce sobre as transições ópticas que ocorrem dentro da configuração $4f^N$ é pequena, entretanto fundamental.

Contudo, a regra de seleção de paridade proíbe fortemente a ocorrência de processos de absorção óptica dentro de uma mesma camada, ou seja, transições intraconfiguracionais. Contudo, grande parte dos óxidos de Terras Raras (TR_2O_3) emite luminescência próxima à luz branca, enquanto outros emitem um colorido específico, mesmo quando não há níveis energéticos na região do visível. Para explicar essa observação experimental, surge a Teoria de *Judd-Ofelt* (Apêndice A) com as transições de dipolo elétrico forçado [23].



CAPÍTULO 4

Conversão Ascendente de Energia

Este capítulo traz uma apresentação conceitual, de forma sucinta, bem como à discussão do fenômeno da Conversão Ascendente de Energia (CAE) em materiais luminescentes contendo íons Terra Rara.

4.1- O Fenômeno da Conversão Ascendente de Energia (CAE)

Em meados do século XX pesquisas sobre a emissão de fótons por determinados átomos, como causa da diminuição da população eletrônica de seus níveis energéticos, se dava a partir de mecanismos bastante simples. Tais como: absorção de fótons com energia ressonante, isto é, com energia de mesma ordem da transição em questão; ou através da colisão com partículas aceleradas. Nos dias de hoje, sabe-se que, conforme explicado no capítulo anterior, determinados íons no estado excitado, bem como no estado fundamental, podem sofrer o processo de relaxação radiativa ou não radiativa por meio de diferentes caminhos. Além de que o processo de promoção dos íons a estados mais energéticos pode se dá por meio de vários processos, inclusive levando-se em conta a interação com o meio em que esse íon está imerso.

Neste contexto, o fenômeno da CAE se refere à luminescência com uma característica em específico: a energia desta emissão é maior do que a energia de excitação do íon, ou seja, $v_{emis.} > v_{abs.}$, denominada emissão Anti-Stokes. Sendo assim, é necessário pelo menos dois fótons para excitar aquele íon e obter a emissão de um único fóton mais energético [35].

Em obediência ao princípio da conservação da energia, a energia envolvida no processo é conservada, assim, a luminescência CAE emitida tem intensidade proporcional à intensidade de cada fóton de excitação elevada à potência n. Onde n é a razão entre a quantidade de fótons absorvidos pela quantidade de fótons gerada.

Assim temos a proporção a seguir:

$$I_{CAE} \propto I^n \tag{4.1}$$

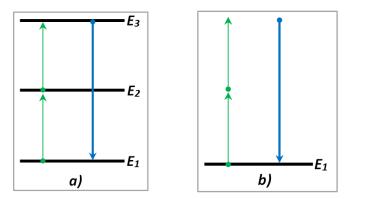
A busca pela compreensão do processo CAE iniciou-se motivada pelo interesse em reduzir as perdas energéticas em amplificadores ópticos e em lasers. A partir destes estudos descobriu-se uma grande gama de aplicações para o fenômeno CAE, como por exemplo, na transmissão de informações através de níveis eletrônicos de alta energia. Entretanto, uma das principais áreas de aplicação do fenômeno em questão é em *lasers de estado sólido compactos*, uma vez que a CAE apresenta maior eficiência em relação a outras técnicas, a exemplo da técnica de excitação direta

com radiação ultravioleta (UV) com frequência de saída menor do que a de entrada, a denominada emissão Stokes.

Uma vantagem significante nas aplicações da luminescência CAE é que, quando induzido pela fotoionização, este reduz a degradação do material hospedeiro. Por exemplo, na geração do segundo harmônico (GSH), no qual se necessita o casamento de fase, podendo ser utilizado lasers contínuos de baixa potência, e também tem custo bastante reduzido. Fótons CAE podem ser provenientes de diversos processos de excitação não linear. Sejam originados por um íon ou por um grupo de íons. São caracterizados por processos cooperativos, que podem ser ressonantes ou não ressonantes, que é ocaso envolvendo fônons para que o equilíbrio energético seja mantido [24].

4.2- CAE a Partir de um Único Íon

Se considerarmos que a absorção e a emissão de energia ocorrem a partir de níveis energéticos ressonantes com a energia de excitação, ou seja, que não haja a necessidade da ativação de fônons, podemos representar esquematicamente o processo CAE envolvendo um único íon. Conforme mostra os esquemas da Figura 4.1.



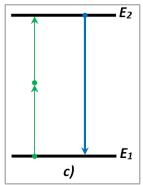


Figura 4.1: Esquema da luminescência CAE envolvendo um único íon: **a)** Absorção sequencial de dois fótons, **b)** Geração de segundo harmônico, e **c)** Absorção simultânea de dois fótons.

Na Figura 1, temos em a) o caso em que o íon absorve um fóton e é elevado do estado fundamental E_1 para o estado intermediário E_2 , logo após, absorve um

segundo fóton e passa ao estado excitado E_3 . Depois ele decai par o estado fundamental emitindo luminescência, caracterizando a absorção sequencial de dois fótons. Em b) temos a geração de segundo harmônico. Já em c) a absorção simultânea de dois fótons, na qual o íon no estado fundamental é elevado a um estado excitado a partir da absorção de dois fótons, uma vez que a energia de apenas um destes fótons não é suficiente para a excitação.

4.3- Absorção Sequencial de Dois Fótons

A Absorção Sequencial de Dois Fótons (ESA) – que deriva do inglês *Excited State Absorption* - ou absorção de estado excitado, ou ainda absorção sequencial ressonante de dois fótons, acontece quando, para excitar um determinado íon, são necessários dois fótons da fonte de excitação. Após absorver o primeiro fóton o íon vai do estado fundamental E_1 para um estado intermediário E_2 , em seguida absorve o segundo fóton e passa para o nível excitado E_3 . Após relaxar neste último nível, ele decai para o estado fundamental emitindo fluorescência anti-Stokes [24].

4.3.1- Geração de Segundo Harmônico (GSH)

Neste caso, um íon relaciona-se com dois fótons sucessivos. A energia dessa interação é transferida para "vácuo". Em seguida tem-se a luminescência no dobro da frequência de excitação. O GSH é um processo que depende completamente das propriedades não lineares do material e da não ocorrência do processo de absorção eletrônica.

4.3.2- Absorção Simultânea de Dois Fótons

Este processo objetiva elevar um íon do estado E_1 a um estado E_2 , sendo E_1 e E_2 o estado fundamental e o excitado, respectivamente. São absorvidos dois fótons que,

quando somadas as suas energias, tem-se uma ressonância com a variação de energia entre os níveis E_1 e E_2 .

4.4- Processos Não Ressonantes

Processos nos quais se necessita a ativação de fônos da matriz hospedeira são bastante comuns em situações reais. Os chamados processos não ressonantes, a Figura 4.2 mostra esquematicamente alguns destes processos. Em a) e em b) temos os casos em que a energia do fóton absorvido no processo de excitação é menor e maior, respectivamente, do que a energia de separação entre os níveis em questão. No entanto, os processos CAE mais prováveis de ocorrer são: CAE por Transferência de Energia e a Absorção de Estado Excitado, como são descritos a seguir.

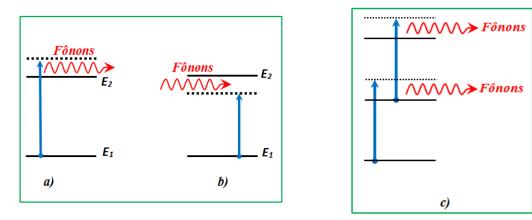


Figura 4.2 a) e b): Esquema representativo da processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor, respectivamente, que o "gap"; e em c) quando só é possível com a emissão de dois fônons;

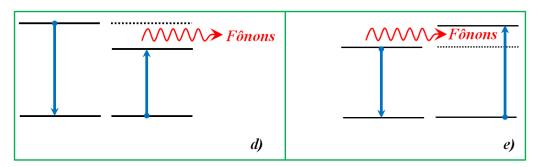


Figura 4.2 *d)* e *e)*: Esquema representativo da representam processos de transferência de energia assistida por fônons;

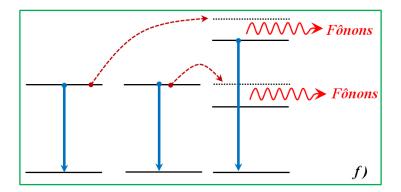


Figura 4.2 f): esquema representativo da transferência de dois fótons assistida por fônons.

4.4.1- Processo CAE por Transferência de Energia (ETU)

A sigla ETU vem do inglês *Energy Transfer Upconversion*. Neste processo envolvem-se dois íons distintos, sendo um doador e outro aceitador de energia. Cada um deles absorve um fóton de excitação separadamente e promovem-se a um estado intermediário. Posteriormente, o íon doador, por meio da relaxação cruzada, transfere energia para o íon aceitador, o qual é promovido ao estado excitado. Nem sempre a energia transferida de um íon para outro é idêntica a separação energética entre os níveis da transição, uma vez que a diferença pode ser compensada por fônos. Segue a representação esquemática na Figura 4.3:

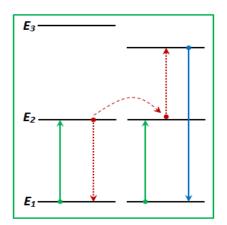


Figura 4.3: esquema representativo do processo de CAE por transferência de energia (ETU) entre dois íons.

4.4.2- Absorção de Estado Excitado (ESA)

No processo de Absorção de Estado Excitado (ESA), um único íon é envolvido e excitado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons. Sendo que o primeiro fóton eleva o íon a um estado intermediário e o segundo o promove a um nível emissor de maior energia [16], como mostra a Figura 4.4.

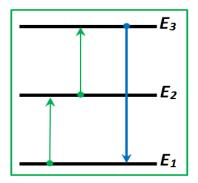


Figura 4.4: esquema representativo da Absorção de Estado Excitado.

Experimentalmente, é possível se apontar que em certos luminóforos pode se manifestar os dois processos CAE em simultaneidade: ESA e ETU. Sendo que em ESA o tempo de excitação é muito pequeno, coincidente com o tempo de bombeamento (*ns*) ao se utilizar um Laser pulsado, a exemplo do *Laser Q-switch*. Em ETU aquela variação de tempo é maior (µs) [16].



CAPÍTULO 5

Materiais e Métodos

No capítulo que se segue serão apresentados os materiais utilizados em nossos experimentos, o método de preparação das amostras, bem como uma breve discussão sobre as técnicas de caracterização destes materiais.

5.1- Matriz Hospedeira

Ao se observar experimentalmente certos íons luminescentes em diferentes matrizes hospedeiras, em geral, esses íons apresentarão propriedades distintas quando se encontra em cada um dos diferentes ambientes. Assim, é de grande interesse para o aperfeiçoamento de materiais luminescentes, compreender a dependência das propriedades desse centro ativador com sua matriz hospedeira.

Alguns parâmetros devem ser considerados, pois, podem influenciar nas propriedades espectroscópicas dos íons, a exemplo da covalência, que se caracteriza por compartilhar elétrons entre os átomos evolvidos, o que produz uma atração mútua entre eles. Assim, essa interação eletrônica varia de acordo com a separação dos orbitais. E também, a diferença de energia entre os níveis energéticos do íon varia com a covalência [26].

Outro fator importante é o campo cristalino. Este produz um campo elétrico em volta do íon, o que influencia a posição dos espectros de determinadas transições ópticas. Estes, dentre outros parâmetros, levam a pesquisa dos mais variados materiais hospedeiros dopados com diferentes íons ativadores que possam ter aplicações diversas. Aplicações tais como em lasers, em lâmpadas fluorescentes, mostradores ópticos, geradores de luz branca, entre outros sistemas luminescentes.

Já se sabe que as matrizes compostas pelos oxiortosilicatos ou silicatos de Terras Raras, $TR_2(SiO_4)O$, são bons materiais luminescentes [27]. Estes silicatos constituem-se por dois diferentes tipos de ânions: os íons *ortosilicato* [$(SiO_4)^4$] e os íons oxi [O^2], que estão ligados aos íons TR. Estes por sua vez, ocupam sítios cristalográficos de baixa simetria [25, 27]. Um dos destaques deste grupo de matrizes cristalinas é o oxiortosilicato de gadolínio, Gd_2SiO_5 , pois é um material hospedeiro que apresenta excelentes propriedades térmicas, químicas e luminescentes, quando dopados por diferentes ativadores TR³⁺, o que o torna um bom hospedeiro para sistemas laser e outros dispositivos geradores de luz branca [24, 28].

Para a realização deste trabalho foi utilizado o oxiortosilicato de gadolínio, Gd₂SiO₃, como matriz hospedeira, cujas propriedades espectroscópicas e estruturais já são

bem estudadas [11]. Este material é conhecido por possuir uma estrutura monoclínica, grupo espacial P2_{1/c}, e os íons Gd³⁺ distribuídos igualmente em dois sítios cristalográficos diferentes com baixa simetria, com números de coordenação (NC) sendo, respectivamente, 9 e 7, conforme esquema da Figura 5.1 [11].

No sítio cristalográfico onde NC vale 9 e a simetria aproximada é C_s , o íon Gd^{3+} se liga a um íon de oxigênio isolado e a seis íons tetraédricos SiO_4^{-4-} . Sendo que a ligação com os íons tetraédricos é feita por meio de dois átomos de oxigênio, em dois deles, e através de um átomo de oxigênio, nos quatros restantes. Em ambos, a distância média da ligação do Gadolínio com Oxigênio é aproximadamente 2,49 Å.

Já no sítio cristalográfico com NC igual a 7 e simetria aproximada de C_{3v} , os íons Gd^{3+} encontram-se ligados a três íons de oxigênio isolados e também a três íons tetraédricos do tipo SiO_4 ⁴. Essas ligações se dão por meio de dois átomos de oxigênio em um deles e por meio de um átomo de oxigênio nos outros dois deles, onde distância média da ligação Gd-O é aproximadamente 2,39 Å. Essas distâncias são menores onde o íon oxigênio é isolado [11].

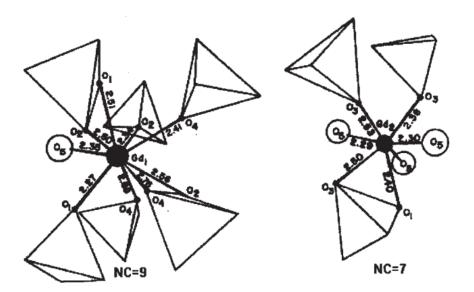


Figura 5.1: Esquema dos sítios de simetria e das distâncias interatômicas médias do Gd₂SiO₅ monoclínico pertencente ao grupo espacial P2_{1/c}. Em ambos os sítios, o íon Gd³⁺ é representado pelo círculo preenchido no centro das estruturas, O₁, O₂, O₃ e O₄ se referem aos íons O²⁻ pertencentes aos grupos silicatos, representados pelos tetraedros, e O₅ aos íons O²⁻ não pertencentes aos silicatos [11].

5.2- Método de Síntese

Nos tempos atuais em indústrias de materiais emissores de luz, a busca por alta eficiência luminosa e resistência a radiações, por exemplo, é uma busca constate, assim como a busca por novos materiais, o que requer o desenvolvimento de novos métodos de síntese, que favoreça a melhoria no desempenho dos fósforos.

São diversos 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. Com o conveniente de eliminar as reações incompletas. No entanto, materiais preparados por estes métodos requerem um tratamento térmico a altas temperaturas a fim de adquirirem a cristalinidade desejada e partículas pequenas.

Já a síntese hidrotérmica é um método de decomposição a baixa temperatura e alta pressão, o que permite conseguir pós finos e bem cristalizados; nas reações de estado sólido, onde são necessários altas temperaturas, por volta 1600 °C, obtém-se muitas vezes materiais indesejados presentes no produto final.

Dentre os muitos métodos, inclui-se também o processo de síntese por combustão [30]. Este 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.

A síntese por combustão permite conseguir pós altamente cristalinos e com tamanhos variados, que podem chegar à escala nanométrica. Também permite um bom controle de certas características importantes para o material sintetizado. Tais como a pureza, a homogeneidade química, a forma e o tamanho das partículas. Além de que o aparato experimental para sua realização é bastante simples. Também é um processo que requer pouco tempo de preparação [26]. Todos esses fatores tornam a síntese de combustão um método de baixo custo e muito interessante no desenvolvimento deste trabalho.

Em sua simplicidade este método constitui-se basicamente da mistura dos reagentes em solução aquosa. São utilizados os nitratos metálicos com um combustível, que pode ser a uréia ou a glicina, por exemplo. Aquecendo-se a

mistura provoca-se uma autoignição o que dá início a uma reação de combustão. Após essa reação, obtém-se como resultado um produto seco, normalmente bastante cristalino e não aglomerado. Independentemente da escolha do combustível, há sempre a liberação de gases durante a reação de queima, tais como NO, CO₂, O₂, N₂. E essa liberação gasosa favorece a obtenção de um produto final bem mais desaglomerado e poroso.

Esta liberação gasosa a altas temperaturas é responsável por perdas significantes de energia próprias deste processo de síntese. Esta energia, proveniente da reação dos nitratos com o combustível, aquece o sistema, levando-o rapidamente a temperaturas que podem se aproximar de 2000 K. Isso que garante a pureza e a cristalinidade do produto final. Alguns parâmetros que podem influenciar a reação devem ser levados em conta. São eles: a espécie do combustível, a razão combustível-oxidante, a temperatura do ponto de ignição e a quantidade de água da mistura precursora [26].

5.3- Preparação das Amostras

Ao se preparar amostras, devem ser feitas as seguintes considerações: a relação estequiométrica adequada entre a quantidade dos nitratos (oxidantes) com o combustível (redutores), com o objetivo de se obter o máximo de liberação energética para a reação; determinar a razão da mistura redox, ou seja, a relação das quantidades do combustível com os nitratos, de forma que possam reagir completamente. Isso pode ser feito tomando como base o cálculo das valências de redução e oxidação dos compostos da mistura [27, 13, 14, 15]. Usualmente, segundo a química dos propelentes, em uma reação de combustão, os produtos são CO₂, H₂O e N₂. Assim, podemos considerar o oxigênio e o nitrogênio como elementos oxidantes, com valências +4 e 0, respectivamente; o carbono e o hidrogênio como redutores, com valências +4 e +1, respectivamente.

Desse modo, combustíveis como a glicina (NH₂CH₂CO₂H) e a uréia (CH₄N₂O) possuem valências +9 e +6, respectivamente. Esses combustíveis se diferenciam em aspectos como a quantidade de gases liberados na reação, bem como no poder

de redução, o que pode afetar as características dos produtos da reação, uma vez que o calor dissipado aumenta proporcionalmente com a quantidade de gases liberada. No caso do uso da uréia, a reação de combustão gera uma chama flamejante que aumenta a temperatura do meio reacional [31].

5.4- Preparação das Amostras de Gd₂SiO₅ Dopadas com Er³+ e Codopada com Yb³+

Os pós de oxiortosilicato de gadolínio, preparados com Y e sem Y, dopado com Er³⁺ e codopado com Yb³⁺ foram preparados através do método de síntese por combustão. Os materiais iniciais utilizados foram o nitrato de érbio: Er(NO₃)₃ • 6H₂O, Aldrich, 99,9%; o nitrato de itérbio: Yb(NO₃)₃ • 6H₂O, Aldrich, 98%; o nitrato de gadolínio: Gd(NO₃)₃ • 6H₂O, Aldrich, 98%; o dióxido de silício SiO₂ (com diâmetro de 14 nm); e como combustível foi utilizado a uréia: CH₄N₂O, sigma, 99,5%. Sendo que o nitrato de itérbio foi utilizado apenas na preparação das amostras codopadas com aquele elemento.

Outros agentes também podem ser utilizados como combustível para a reação de combustão, tais como a glicina e o ácido cítrico. Entretanto, a sua escolha pode influenciar nas propriedades espectroscópicas do material, sobretudo na intensidade luminescente [16]. Essa variação se dá, principalmente, em decorrência da temperatura da reação associada a cada combustível. Em nosso caso, foi utilizada apenas a ureia, uma vez que se trata de um material de baixo custo de aquisição e, principalmente, por proporcionar uma maior temperatura no meio reacional, o que favorece a diminuição das impurezas bem como o aumento da cristalinidade do material. E estes são fatores que contribuem para a emissão da luminescência que buscamos.

Abaixo temos a equação química exotérmica, que ocorre a aproximadamente 500 °C. Esta equação representa o processo de produção das amostras de Gd₂SiO₅ puras. Assim, para o caso da produção das amostras codopadas acrescentou-se os nitratos dos respectivos elementos:

$$2Gd(NO_3)_3(aq.) + 1SiO_2 + 5CH_4N_2O (aq.) \rightarrow Gd_2SiO_5 (sol.) + 10H_2O(gas.) + 8N_2(gas.) + 5CO_2 (gas.)$$

Os materiais iniciais, que são os nitratos, o dióxido de silício e o combustível, foram dissolvidos em aproximadamente 25 ml de água deionizada. Após a mistura, a solução foi agitada constantemente por 10 minutos até se obter uma substância gelatinosa incolor homogênea. Em seguida a mistura foi a um forno pré-aquecido a 500 °C até a ignição e dá inicio a uma rápida reação de combustão, a mesma descrita acima, produzindo assim, como produto, um pó seco e desaglomerado. Durante essa etapa do processo as temperaturas são muito elevadas e também ocorre a liberação de gases como N₂, CO₂, NO e O₂. Estes gases se expandem rapidamente o que contribui para a desaglomerarão do material e para o aumento da porosidade deste produto final. O que é útil, pois resulta em pós bastante finos.

Inevitavelmente, em decorrência do processo da combustão, restam certos resíduos no produto final da reação. Objetivando eliminar esses resíduos, e para definir a fase cristalina do produto, foi realizado o tratamento térmico das amostras a uma temperatura de 1200 °C por quatro horas. Essa é a temperatura ideal para a formação da fase X1-Gd₂SiO₅, que é a fase esperada em nosso trabalho. Decorridas as quatro hora iniciou-se o processo de resfriamento das, a uma taxa 100 °C / hora. A Figura 6.2 representa o esquema do processo de fabricação, bem como algumas fotos das nossas amostras.

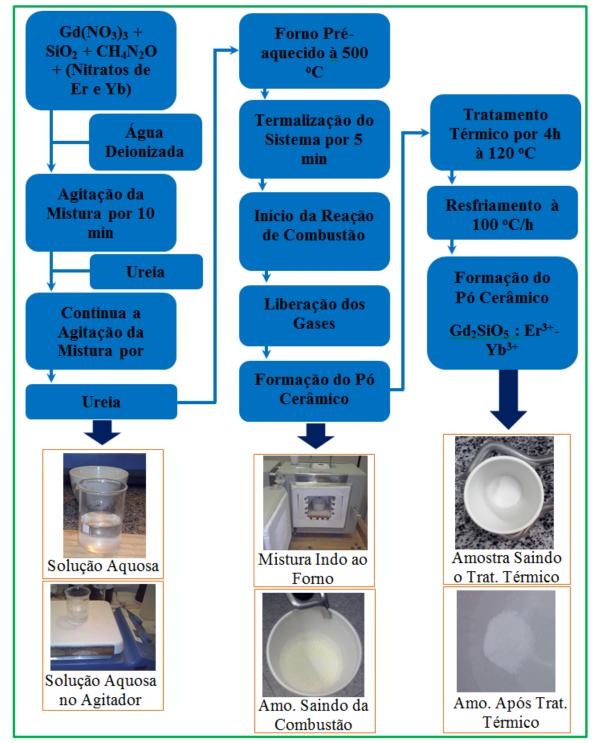


Figura 5.2: Diagrama esquemático do processo de síntese e algumas imagens das amostras.

5.4.1- Caracterização do Material

Em geral não se consegue apenas o produto desejado na síntese das amostras de um material. Surgem também outras composições químicas, além de fases cristalinas diversas, com características diferenciadas das desejadas. Portanto, técnicas complementares são necessárias para a caracterização desse material.

Para se determinar a estrutura cristalina de um material, normalmente se utiliza de técnicas de difração, como por exemplo, a difração de raios-x, de elétrons ou de nêutrons. Adicionalmente, a espectroscopia de massa e a análise elemental esclarecem a composição química de cada fase. Já as características físicas como o tamanho, a morfologia, a quantidade e a distribuição destas fases, bem como os defeitos cristalinos podem ser estudados através das microscopias óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão [32].

5.4.2- Difração de Raios-X (DRX)

Um dos pioneiros na utilização da técnica de difração de raios-X para caracterização de materiais cristalinos foi feita pelo físico alemão *Max Von Laue*, no início do século XX [33]. Os Raios-X utilizados nesta técnica são produzidos a partir de elétrons que interagem "muito violentamente" com os átomos do material em análise. Esta interação se dá, basicamente, de duas maneiras:

- I- Um elétron em alta velocidade retira do interior do átomo outro elétron, ionizando este átomo. Com isso, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar e preencher a vacância do elétron removido. Essa dinâmica eletrônica pode liberar energia na forma de raios-X (radiação Kα, Kβ, etc.), conforme esquema na Figura 5.3 *a*).
- Um elétron pode ser bruscamente desacelerado ao passar por um campo elétrico muito forte gerado pelo núcleo atômico. Essa desaceleração provoca a perda de energia, que é liberada na forma de Raios-X, esquematizado na Figura 5.3 b).

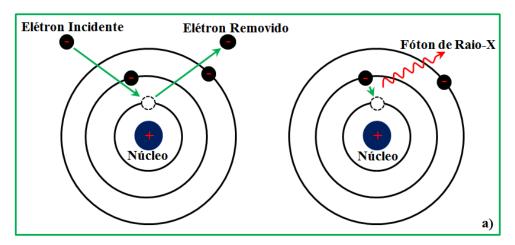


Figura 5.3 a): esquema representativo da produção de Raios-X por ionização;

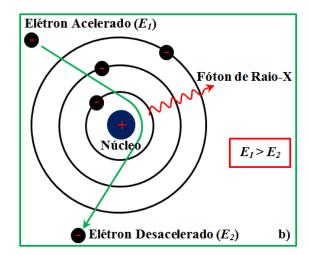


Figura 5.3 b): esquema representativo da produção de Raios-X por frenagem.

Sendo ambos os processos descritos anteriormente quânticos, o decaimento energético do elétron se dá por meio de fótons de Raios-X com frequência ν . Os Raios-X produzido independem da natureza dos átomos que o gera, possui certa dependência apenas com a máxima energia de bombardeamento dos elétrons [34, 35].

Grosso modo, um tubo de Raio-X, constitui-se de uma ampola de vidro selada a vácuo, que contem um filamento metálico. Este filamento, quando aquecido pela passagem de corrente elétrica, libera elétrons que são acelerados por um campo elétrico até atingirem o alvo (ou anodo). Os alvos mais comuns são constituídos de cobre, ferro, molibdênio ou outros metais capazes de produzir radiação com comprimentos de onda entre 0,5 *e* 2,5 Å [36].

Existem alguns métodos de detecção da difração de Raios-X em meio cristalino. No entanto, em nosso trabalho, essa detecção é feita pelo método do pó, que rotineiramente é utilizado para investigação de grãos policristalinos submetidos a uma radiação monocromática, a exemplo da $K\alpha$. Durante o processo os raios são difratados pelos grãos cuja orientação forma um ângulo θ em relação aos planos cristalinos do material. Esse ângulo satisfaça a *Lei de Bragg* para o comprimento de onda incidente.

A *Lei de Bragg* é utilizada como base para o método de caracterização por DRX. Segundo esta lei, a DRX depende do espalhamento elástico dos Raios-X em uma rede cristalina periódica. No esquema da Figura 3.4, um conjunto de planos cristalinos com distância interplanar *d* é atingido por um feixe de Raio-X, cujo ângulo de incidência é *θ*. A *lei de* Bragg diz que, se dois feixes paralelos incidirem sobre estes planos cristalinos, os feixes refletidos por dois destes planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Ou seja, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro do comprimento de onda incidente, ocorrerá superposição construtiva; caso contrário, haverá superposição destrutiva. Esta lei é expressa na equação 5.1 abaixo [33, 37]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{5.1}$$

Onde n é um número inteiro.

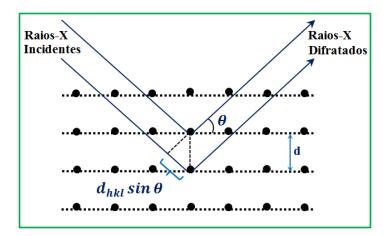


Figura 5.4: Difração de raios-X por um grupo de planos paralelos com espaçamento interplanar d.

Fazendo a análise do feixe de Raios-X difratado, é possível colher informações sobre o arranjo atômico do cristal, isto é, a simetria e as distâncias interatômicas que determinam à célula unitária. Assim, a análise do espectro de DRX das amostras requer um conhecimento prévio das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que compõem o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Estas estruturas podem ser classificadas como monoclínica, triclínica, ortorrômbica, tetragonal, hexagonal e cúbica. Partindo do *Método de Scherrer*, o tamanho médio dos cristalitos em uma determinada direção cristalográfica (*h,k,l*), também podem ser conferidos na largura a meia altura do pico de difração [37]. O diâmetro médio dos cristalitos é dado por:

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{5.2}$$

Onde λ é o comprimento de onda dos Raios-X, β é a largura máxima em radianos, da metade da intensidade máxima do Raio-X, k é uma constante característica da morfologia das partículas e θ o é o ângulo de Bragg.

5.4.3- Caracterização Ótica

Para a caracterização ótica das amostras foram preparadas pastilhas do pó prensado, com 3 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Estas pastilhas foram mantidas fixas entre duas finas placas de vidro transparente.

Inicialmente foram coletados os espectros de absorção das amostras. Para tanto, foi utilizado um aparato experimental constituído por uma lâmpada de tungstênio como fonte de excitação (Ocean Optics LS-1) incidente sobre o material, uma lente colimadora para focalizar o feixe incidente e uma fibra ótica para direcionar transmitir o sinal até um espectrofotômetro. E por fim, um computador para registrar o espectro de absorção das amostras. A Figura 5.5 a seguir mostra o aparato experimental descrito.

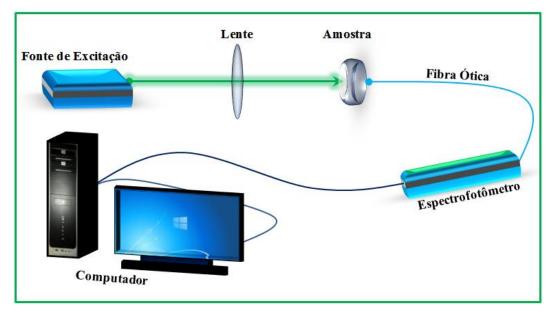


Figura 5.5: esquema representativo do aparato experimental para obtenção do espectro de absorção das amostras.

Para a obtenção dos espectros de luminescência CAE das amostras de oxiortosilicato de gadolínio dopadas com érbio e codopadas com itérbio, [Gd₂SiO₅: Er³⁺ - Yb³⁺], com concentrações estimadas em 5 % em peso Er³⁺ e 1 % em peso de Yb³⁺, quando preparadas com 1 % em peso de ítrio e sem ítrio, foi utilizado um aparato experimental ilustrado na Figura 5.6 abaixo.

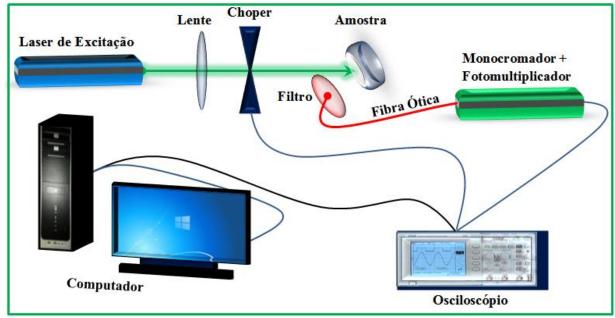


Figura 5.6: esquema representativo do aparato experimental utilizado para estudo da luminescência CAE.

O aparato é constituído por um laser de diodo contínuo como fonte de excitação, emitindo em 975 nm e intensidade $2.10^8 W/m^2$, calculada no Apêndice B. O diâmetro do feixe do laser foi focalizado na amostra usando uma lente de 10 cm de distância focal. O sinal óptico foi coletado por fibra óptica que se conecta a um espectrômetro compacto modular ($Ocean\ Optics\ USB\ 2000$) com uma fenda de entrada de largura de 200 µm e resolução de 6,7 nm, constituída por uma rede de difração e um arranjo de Dispositivo de Carga Acoplada (CCD). O que permite coletar o espectro de luminescência na faixa de 200 a 1100 nm, simultaneamente. Com o intuito de evitar a saturação do sinal coletado, foi utilizado um filtro de corte, que tem a função de absorver o sinal do laser.



CAPÍTULO 6

Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões sobre os experimentos realizados durante o trabalho. É analisada a luminescência CAE emitida pelo material produzido e, partindo dos dados experimentais coletados, são estimados os parâmetros radiativos, tais como os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, o tempo de vida da luminescência e os coeficientes de emissão espontânea. Estes resultados são comparados por meio de um ajuste teórico-experimental, que é feito utilizando um sistema de equações de taxa. Estas equações descrevem a evolução temporal da luminescência [Apêndice B]. Também são apresentados os resultados da caracterização ótica do material e o ajuste teórico experimental da luminescência CAE.

6.1- Caracterização das Amostras por DRX e EDS

Os difratogramas foram obtidos via DRX em pó, utilizando um difratômetro "INEL DIFFRACTOMETER EQUINOX 1000", com a radiação de um alvo de berílio, operado a 30 kV e 30 mA. Os padrões do DRX dos pós são apresentados nas Figuras 6.1 e mostram os picos característicos da fase cristalina X₂-TR₂SiO₅. Os dados foram coletados em geometria plana, com passos de 0.02 graus e com um tempo de acumulação de 30 segundos por passo. Os índices entre parênteses se referem aos índices de *Miller*. A análise foi feita em amostras de Gd₂SiO₅ dopada com 0,5 % em peso de Er³⁺ e também quando codopadas com 0,1 % em peso de Yb³⁺, produzidas por síntese de combustão a 500 °C e tratadas a 1200 °C por quatro horas.

A Figura 6.1 a) mostra o difratograma das amostras dopas e codopadas antes do tratamento térmico. Já na Figura 6.1 b) é mostrado o difratograma das mesmas amostras após passarem pelo tratamento térmico (TT). É possível, após o TT, observar um aumento na quantidade de picos, e também que estes picos são mais bem definidos. Isso indica que a cristalinidade do material obteve um aumento expressivo após as amostras passarem pelo TT, e isso se traduz em uma maior eficiência na emissão de luminescência CAE pelo material.

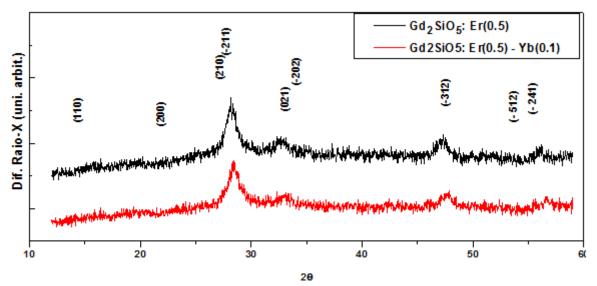


Figura 6.1 a): DRX antes do tratamento térmico

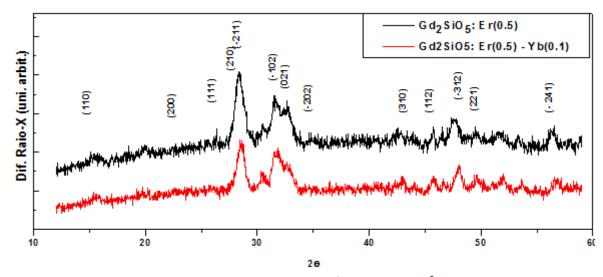


Figura 6.1 b): DRX depois do tratamento térmico a 1200 °C por quatro horas.

Os elementos químicos presentes na composição das amostras foram investigados por meio da técnica de EDS. Os resultados obtidos para os pós preparados utilizando uréia (CH_4N_2O) como combustível são mostrados na Figura 6.2. Em a) é possível se observar os picos associados aos elementos componentes das amostras: Gd, Si e o O. Em b) se observa também a presença do Er, além de alguns elementos como o Ge, caracterizado como impureza de difícil eliminação. O Yb não aparece, e sua ausência é atribuída à baixa concentração na amostra, apenas 0,1 % em peso.

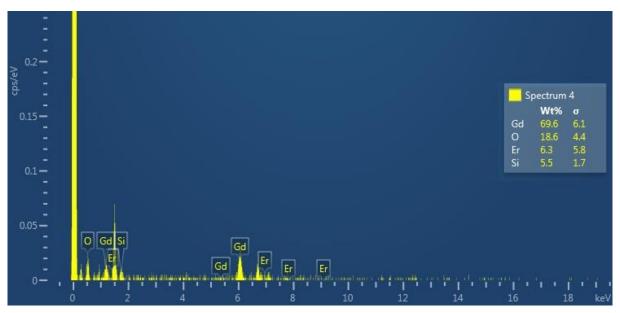


Figura 6.2 a): EDS da amostra de Gd₂SiO₅.

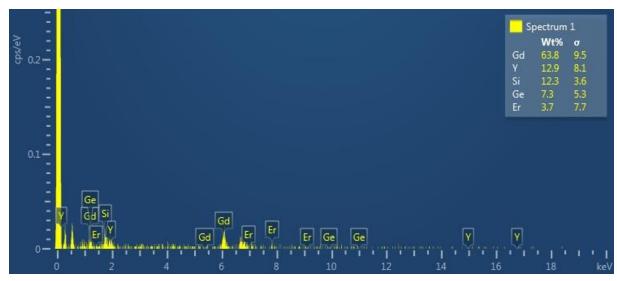


Figura 6.2 b): EDS da amostra de Gd₂SiO₅: Er³⁺ - Yb³⁺.

6.2- Morfologia através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica da Varredura (MEV) consegue produzir imagens tridimensionais com alta resolução, o que nos permite observar a maioria das propriedades morfológicas do material analisado. A Figura 6.3 mostra as imagens das nossas amostras, obtidas pela técnica de MEV em duas escalas: 5 μm e 10 μm.

É possível enxergar uma estrutura bastante irregular e com muita porosidade, típica do material na forma de pó. E principalmente, buscamos observar se a presença dos íons dopantes poderia alterar a morfologia do nosso material e, consequentemente, a estrutura cristalina de nosso interesse, X₂-TR₂SiO₅. Analisando as imagens podemos confirmar que a estrutura morfológica se manteve, mesmo quando o material foi dopado e codopados com Er³⁺ e Yb³⁺, respectivamente. E assim, podemos dizer que a estrutura cristalina também se manteve.

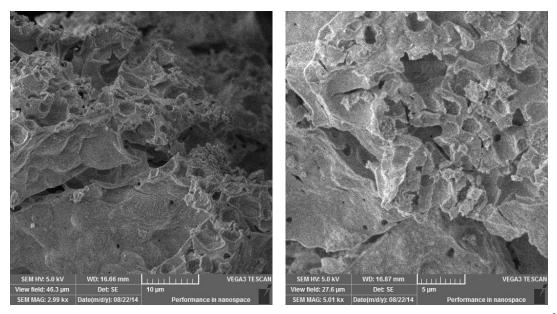


Figura 6.3 a): Imagens do MEV em escala de 5 e 10 μ m, das amostras dopadas: Gd₂SiO₅ : Er³⁺.

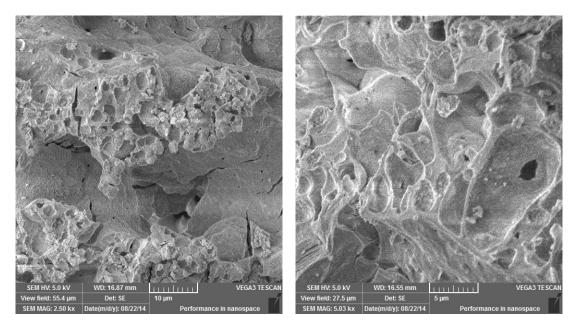


Figura 6.3 b): Imagens do MEV também em escala de 5 e 10 μ m, das amostras codopadas: Gd_2SiO_5 : $Er^{3+} - Yb^{3+}$.

6.3- Estudo da Luminescência CAE emitida por Gd₂SiO₅: Er³⁺ e por Gd₂SiO₅: Er³⁺-Yb³⁺

A Luminescência CAE, conforme descrito no capítulo 4, consiste na geração de luz com energia maior do que a energia da radiação de excitação. Com isso, em nosso experimento, o material foi excitado com laser de diodo com comprimento de onda

no infravermelho próximo, $\lambda = 975 \, nm$, com o objetivando promover as emissões características do íon ${\rm Er^{3+}}$, principalmente na faixa do verde. A emissão na faixa do vermelho também aparece, no entanto em menor intensidade. Essa emissão não é de nosso interesse.

6.3.1- Análise da Emissão do Er³+ nas Amostras de Gd₂SiO₅: Er³+

Foram estudados os espectros da emissão visível das amostras de Gd₂SiO₅, com concentração de 0,5 % em peso de Er³⁺, como dopante. Os resultados da luminescência CAE emitida por estas amostras são mostrados na Figura 6.4.

Podem ser observadas bandas de luminescência em torno de 523, 537 nm, correspondentes à transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, e 548, 553 e 561 nm, correspondentes à transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ característicos do verde; bem como nas faixas de 654, 660, 674 e 881 nm, correspondentes à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, característicos do vermelho. Entretanto, a emissão que mais nos interessa é a na cor verde mais intensa, próximo de 561 nm, que diz respeito à transição do nível excitado ${}^4S_{3/2}$ para o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , conforme esquematizado na Figura 6.5.

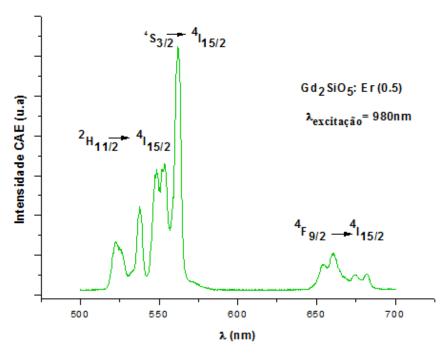


Figura 6.4: Espectro de emissão de luminescência CAE emitida pelas amostras Gd_2SiO_5 : Er^{3+} (0.5).

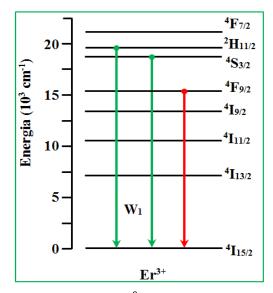


Figura 6.5: Esquema de níveis de energia do Er³⁺ e as transições correspondentes as emissões do verde e do vermelho.

Sabe-se que a intensidade da luminescência CAE, proporcional à intensidade do laser de excitação elevada à enésima, ou seja, $I_{CAE} \approx I^N$. Assim, o gráfico de $Ln[I_{CAE}]$ em função de Ln[I] nos fornece uma reta em escala logarítmica com inclinação n. Se n vale aproximadamente 2 significa que são absorvidos dois fótons de excitação para se gerar a luminescência CAE. Para as amostras dopadas com Er^{3+} a emissão na faixa de 553 nm, em função da potência do laser de excitação, onde n é a inclinação da curva, é mostrado na Figura 6.6. Esse é o comportamento não linear que se espera em um processo de excitação envolvendo mais de um fóton de excitação.

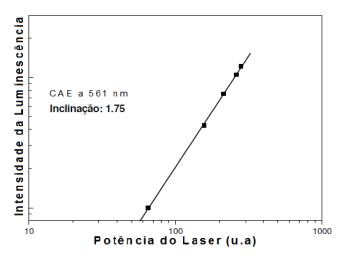


Figura 6.6: Intensidade da Luminescência CAE a 561 nm da amostra de Gd₂SiO₅: Er³⁺, em função da potência do laser em escala logarítmica.

6.3.2- Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt

Ainda há controvérsias com relação ao significado físico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Entretanto, muitos autores os relacionam com as mudanças no campo cristalino ao redor do íon TR em questão [47].

Se utilizarmos a probabilidade de emissão espontânea (ou coeficiente de *Einstein*) abaixo, conforme resolvida no Apêndice B, temos:

$$\gamma(aJ, A'J') = \chi \left(\frac{64 \pi^4 e^4 v^3}{3hc^3} \right) \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_{\lambda}}{2J+1} \langle aJ || U^{(\lambda)} || a'J' \rangle^2$$
 (6.1)

Sendo Ω os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, n o índice de refração da matriz hospedeira, que no caso da Gd_2SiO_5 vale 1.89, e χ é o fator de correção de campo de Lorentz dados por [48]:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad e \quad \chi_{emis} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$$
(6.2)

Assim, conforme os cálculos do Apêndice B, para todos os parâmetros de intensidade [46] têm-se os valores para os coeficientes de Einstein e seus respectivos comprimentos de onda de emissão mostrados na Tabela 6.2.

Utilizando o software "*Origin Pro 8*" foram obtidas as larguras de banda a meia altura das transições em questão. Seus respectivos valores são $\Delta\lambda_{02}=30~\mathrm{nm}$ e $\Delta\lambda_{24}=8~\mathrm{nm}$, corepondentes as transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, respectivamente. Este resultado é utilizado nos cálculos para estimar a seção de choque de absorção do Er^{3+} , que foram obtidos com o auxílio do software "*Wolfram Mathematica 7.0*" conforme mostrado no Apêndice B. A seção de choque de absorção do Yb³+ vem da literatura.

Tabela 6.1: Valores obtidos a partir do espectro de luminescência das amostras.

$\lambda_{60} = 553 \text{ nm}$	$\lambda_{50} = 561 \text{ nm}$	$\lambda_{40} = 660 \text{ nm}$
$\gamma_{40} = 1284 \mathrm{s}^{-1}$	$\gamma_{50} = 1284 \mathrm{s}^{-1}$	$\gamma_{40} = 1702 \text{ s}^{-1}$
n = 1,89	$\Delta\lambda_{02} = 30 \text{ nm}$	$\Delta\lambda_{24} = 8 \text{ nm}$

6.3.3- Diagrama de Níveis de Energia e Equações de Taxa

Para se entender melhor os mecanismos de emissão de luminescência CAE pelas nossas amostras, é proposto um modelo de equações de taxa [Apêndice B] que descrevem a taxa de variação populacional dos elétrons em cada nível energético que faz parte das transições em questão. Estas equações podem descrever desde a o processo de absorção do estado fundamental, passando pela absorção do estado excitado, até a relaxação não radiativa e, consequentemente, a emissão CAE correspondente ao comprimento de onda da luz visível de cor verde. Para tanto se faz necessário mostrar um modelo de níveis de energia do Re³+, como mostrado no esquema da Figura 6.7:

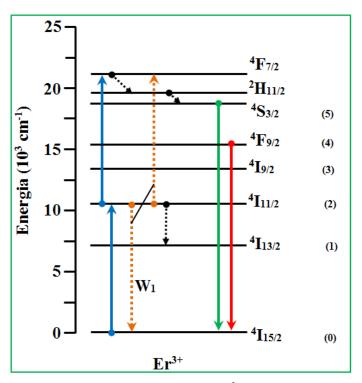


Figura 6.7: Diagrama dos níveis de energia do Er³⁺, relevantes em nosso trabalho.

O processo de excitação dos íons de Er³⁺, ou seja, o processo de população do nível ${}^4S_{3/2}$ do Er³⁺ se dá pela absorção sequencial de dois fótons. Por meio da excitação direta com comprimento de onde de 975 nm ocorre uma absorção do estado fundamental que popula o nível intermediário ${}^4I_{11/2}$, uma vez que este nível energético se encontra em ressonância com a energia de excitação. A partir dele pode ocorrer uma absorção do estado excitado - *ESA* (que vem do Inglês *Excited*

State Absortion), que popula o nível excitado ${}^4F_{7/2}$. Após sofrer relaxação não radiativa para os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, o nível ${}^4F_{7/2}$ emite a luminescência verde que buscamos em nosso estudo.

Entendido este diagrama, pode-se então escrever o modelo de equações de taxa que descrevem a variação da densidade populacional de cada nível energético. Estas equações são resolvidas no Apêndice B.

$$\frac{dN_0[t]}{dt} = -R_0N_0[t] + \gamma_{10}N_1[t] + \gamma_{20}N_2[t] + \gamma_{30}N_3[t] + \gamma_{40}N_4[t] + \gamma_{50}N_5[t] + W_1N_2[t]N_2[t]$$
(6.3)

$$\frac{dN_1[t]}{dt} = -\gamma_{10}N_1[t] + \gamma_{21}N_2[t] + \gamma_{31}N_3[t] + \gamma_{41}N_4[t] + \gamma_{51}N_5[t]$$
(6.4)

$$\frac{dN_2[t]}{dt} = -R_2N_2[t] - (\gamma_{21} + \gamma_{20})N_2[t] - 2W_1N_2[t]N_2[t] + R_0N_0[t]
+ \gamma_{32}N_3[t] + \gamma_{42}N_4[t] + \gamma_{52}N_5[t] + R_0N_0[t]$$
(6.5)

$$\frac{dN_3[t]}{dt} = -(\gamma_{32} + \gamma_{31} + \gamma_{30})N_3[t] + \gamma_{43}N_4[t] + \gamma_{53}N_5[t]$$
(6.6)

$$\frac{dN_4[t]}{dt} = -(\gamma_{43} + \gamma_{42} + \gamma_{41} + \gamma_{40})N_4[t] + \gamma_{54}N_5[t]$$
(6.7)

$$\frac{dN_5[t]}{dt} = -(\gamma_{54} + \gamma_{53} + \gamma_{52} + \gamma_{51} + \gamma_{50})N_5[t] + R_2N_2[t] + W_1N_2[t]N_2[t]$$
 (6.8)

Para se resolver as equações de taxa para as amostras dopadas Gd_2SiO_5 : Er^{3+} fizemos algumas considerações iniciais. No instante t=0, a densidade populacional de cada nível energético envolvido são tais que:

$$N_0[0] = 1$$
, $N_1[0] = 0$, $N_2[0] = 0$, $N_3[0] = 0$, $N_4[0] = 0$, $N_5[0] = 0$

6.3.4- Calculo dos Parâmetros de Probabilidade da Transição Radiativa

Em nossos cálculos foram utilizados os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 calculados por *Xiaodong Xu at all*, [46], como mostrado na Tabela 6.3:

Tabela 6.2: Parâmetros de intensidade [46].

Ω_2	Ω_4	Ω_6
$6,168.10^{-20}cm^2$	$1,878.10^{-20}cm^2$	$1,255.10^{-20}cm^2$

• Para a Absorção

Os parâmetros de transição radiativa de absorção são calculados no Apêndice B, e os valores de U_2 , U_4 e U_6 são obtidos no manual de *Carnall*, [5]. Segue a tabela 6.4 com seus respectivos valores:

Tabela 6.3: parâmetros de transição radiativa de absorção [5].

⁴ I _{15/2}	$_{2}$ \rightarrow $^{4}I_{11/2}$ (1	Er ³⁺)	⁴ I _{12/2}	\rightarrow $^4F_{7/2}$ (E	r ³⁺)	⁴ I _{15/2}	\rightarrow $^4I_{11/2}$ (Y	′b³+)
γ ₀₂	= 531,32	s^{-1}	$\gamma_{25} = 5971,47 s^{-1}$		$\gamma_{67} = 357,64 s^{-1}$			
<i>U</i> ₂	<i>U</i> ₄	U_6	U_2	<i>U</i> ₄	<i>U</i> ₆	U_2	U_4	<i>U</i> ₆
0,0276	0,0002	0,3942	0,0032	0,0053	0,1545	0,0276	0,0002	0,3942

Para a Emissão

Já os parâmetros de transição radiativa de emissão utilizados são calculados por *Xiaodong Xu at all*, [46], conforme a Tabela 6.4.

$^{4}I_{31/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{10} = 185 \text{ s}^{-1}$	$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{13/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{21} = 46 \text{ s}^{-1}$
$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{20} = 193 \text{ s}^{-1}$	$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{13/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{31} = 60 \text{ s}^{-1}$
$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{30} = 200 \text{ s}^{-1}$	${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{41} = 94 \text{ s}^{-1}$
${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{40} = 1702 s^{-1}$	${}^{\$}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{51} = 548 \text{ s}^{-1}$
${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{50} = 1284 s^{-1}$	$^{4}I_{9/2} \rightarrow ^{4}I_{11/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{32} = 4 \text{ s}^{-1}$
${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{43} = 7 \text{ s}^{-1}$	${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{42} = 80 \text{ s}^{-1}$
$^{4}S_{11/2} \rightarrow ^{4}I_{9/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{53} = 72 \text{ s}^{-1}$	${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{52} = 40 \text{ s}^{-1}$
${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}S_{3/2} (Er^{3+})$	$\gamma_{54} = 1 \text{ s}^{-1}$	-	-

Tabela 6.4): Parâmetros de transição radiativa de emissão [46].

6.3.5-Seção de Choque de Absorção e Taxa de Bombeamento

As seções de choque de absorção e as taxas de bombeamento, nas transições ${}^4I_{15/2}$ \rightarrow ${}^4I_{11/2}$ (Er³+), ${}^4I_{12/2}$ \rightarrow ${}^4F_{7/2}$ (Er³+) e ${}^4I_{15/2}$ \rightarrow ${}^4I_{11/2}$ (Yb³+) também são calculados no Apêndice B. Seus respectivos valores dados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5): Seções de choque de absorção.

$^{4}I_{15/2} \rightarrow ^{4}I_{11/2} (Er^{3+})$	$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}F_{7/2} (Er^{3+})$	${}^{4}F_{7/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2} (Yb^{3+})$
$\sigma_{02} = 5,94 \cdot 10^{-25} m^2$	$\sigma_{25} = 1.28 \cdot 10^{-25} m^2$	$\sigma_{01} = 1.83 \cdot 10^{-24} m^2$

Tabela 6.6): taxas de bombeamento.

$^{4}I_{15/2} \rightarrow ^{4}I_{11/2} (Er^{3+})$	$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}F_{7/2} (Er^{3+})$	${}^{4}F_{7/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2} (Yb^{3+})$
$R_2 = 23,81 W/J$	$R_4 = 51,63 W/J$	$R_0 = 73,36 W/J$

6.4- Dinâmica Temporal da Luminescência CAE

Na Figura 6.7 temos o gráfico da dinâmica temporal da luminescência CAE emitida pelas amostras dopadas com Er³⁺.

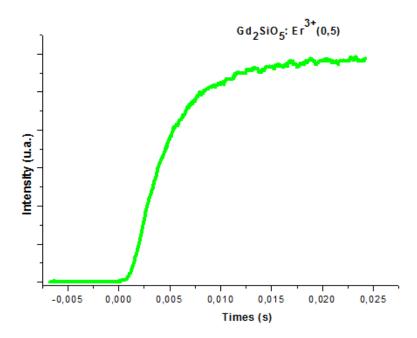


Figura 6.8: Dinâmica temporal da luminescência CAE emitida pelas amostras dopadas com Er³⁺ e codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺.

6.4.1- Ajuste Teórico-Experimental das Amostras Dopadas - Gd₂SiO₅: Er³⁺

Resolvendo o grupo de equações de taxa proposto acima (Apêndice B), com auxílio do software "Wolfran Mathematca 7", pode-se observar que a sobreposição dos gráficos teórico e experimental do comportamento da luminescência emitida pelas amostras em função do tempo, obtemos um ajuste teórico-experimental aceitável, tanto para as amostras dopadas como para as amostras codopadas. Conforme mostrado na Figura 6.8. Foi usada a taxa de transferência de energia W_{et} como parâmetro de ajuste. Para as amostras de Gd₂SiO₅: Er³⁺ W₁ vale 1800 s⁻¹.

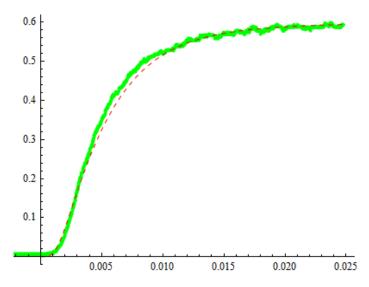


Figura 6.8 a): Ajuste teórico-experimental da dinâmica da luminescência emitida pelas amostras de Gd₂SiO₅: Er³⁺. Sendo a curva teórica tracejada em vermelho e a curva experimental contínua em verde.

6.5- Análise da Emissão Er³+ nas Amostras Gd₂SiO₅: Er³+-Yb³+

Também foram observados os espectros de emissão visível das amostras Gd₂SiO₅: Er³⁺ - Yb³⁺, com concentração de 0,5 % em peso de Er³⁺, como dopante, e 0,1 % em peso de Yb³⁺, como elemento codopante. A Figura 6.8 b) este espectro.

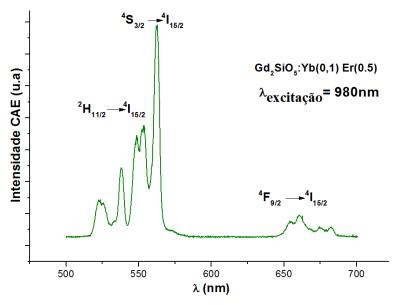


Figura 6.8 b): Espectro de emissão de luminescência CAE emitida pelas amostras Gd_2SiO_5 : Er^{3+} (0.5) – $Yb^{3+}(0,1)$.

A Figura 6.9 mostra o gráfico de $Ln[I_{CAE}]$ em função de Ln[I], e este gráfico, em escala logarítmica, nos fornece uma reta com inclinação n que vale aproximadamente 2, isso mais uma vez nos diz que são absorvidos dois fótons de excitação para se gerar um fóton de luminescência CAE. Essa emissão correspondente a faixa de 561 nm.

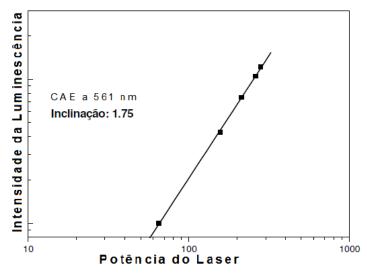


Figura 6.9: Intensidade da Luminescência CAE a 561 nm da amostra de Gd₂SiO₅: Er³⁺ - Yb⁺³, em função da potência do laser em escala logarítmica.

6.5.1- Diagrama de Níveis de Energia e Equações de Taxa

Assim como foi feito para as amostras dopadas, a fim de se entender melhor o mecanismo de emissão de luminescência CAE emitida pelas amostras codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺, é proposto um modelo de equações de taxa que descrevem a taxa de variação populacional dos elétrons em cada nível energético que faz parte das transições em questão, agora acrescidas das equações correspondentes aos níveis energéticos do íon Yb³⁺.

A Figura 6.10 mostra esquematicamente o diagrama dos níveis energéticos, bem como as transições que ocorrem no material.

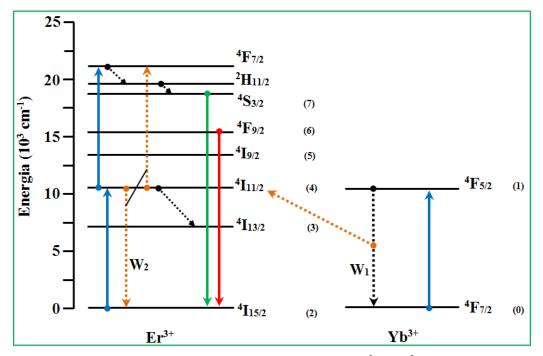


Figura 6.10: Diagrama dos níveis de energia dos elementos Er³⁺ e Yb³⁺, relevantes em nosso trabalho.

Neste caso em que as amostras são codopadas com elemento Yb³+, a absorção do estado excitado – *ESA* é assistida pela transferência de energia do nível ⁴F_{5/2} do Yb³+ para o nível intermediário ⁴I_{11/2} do Er³+, conforme esquematizado (seta laranja) na Figura 6.10. O que se acredita favorecer a diminuição no tempo de subida da luminescência CAE emitida pelo material. Com isso tem-se o acréscimo de mais duas equações ao conjunto de equações de taxa descrito acima. Estas equações são referentes à variação temporal da população eletrônica do Yb³+. Assim, tem-se o seguinte modelo de equações de taxa, que também são resolvidas no Apêndice B:

$$\frac{dN_0[t]}{dt} = -R_0N_0[t] + W_1N_1[t]N_4[t] + W_2N_1[t]N_3[t] + \gamma_{10}N_1[t]$$
 (6.9)

$$\frac{dN_1[t]}{dt} = +R_1N_1[t] - W_1N_1[t]N_4[t] - W_2N_1[t]N_3[t] - \gamma_{10}N_1[t]$$
(6. 10)

$$\frac{dN_2[t]}{dt} = -R_2N_2[t] + \gamma_{32}N_3[t] + \gamma_{42}N_4[t] + \gamma_{52}N_5[t] + \gamma_{62}N_6[t] + \gamma_{72}N_7[t]$$
 (6.11)

$$\frac{dN_3[t]}{dt} = -\gamma_{32}N_3[t] - W_2N_1[t]N_3[t] + \gamma_{43}N_4[t] + \gamma_{53}N_5[t] + \gamma_{63}N_6[t] + \gamma_{73}N_7[t]$$
(6. 12)

$$\frac{dN_4[t]}{dt} = -R_4N_4[t] - (\gamma_{43} + \gamma_{42})N_4[t] - W_1N_1[t]N_4[t] + \gamma_{64}N_6[t] + \gamma_{74}N_7[t] + R_2N_2[t]$$
(6. 13)

$$\frac{dN_5[t]}{dt} = -(\gamma_{54} + \gamma_{53} + \gamma_{52})N_5[t] + \gamma_{65}N_6[t] + \gamma_{75}N_7[t]$$
(6. 14)

$$\frac{dN_6[t]}{dt} = -(\gamma_{65} + \gamma_{64} + \gamma_{63} + \gamma_{62})N_6[t] + \gamma_{76}N_6[t] + W_2N_1[t]N_3[t]$$
(6. 16)

$$\frac{dN_7[t]}{dt} = -(\gamma_{76} + \gamma_{75} + \gamma_{74} + \gamma_{73} + \gamma_{72})N_7[t] + R_4N_4[t] - W_1N_1[t]N_4[t]$$
(3.16)

Mais uma vez, para resolução das equações taxa referentes às amostras codopadas Gd_2SiO_5 : $Er^{3+}-Yb^{3+}$ consideramos que inicialmente, em t=0, a densidade populacional de cada nível energético envolvido são tais que:

$$N_2[0] = 1$$
, $N_3[0] = 0$, $N_4[0] = 0$, $N_5[0] = 0$, $N_6[0] = 0$, $N_7[0] = 0$, $N_0[0] = 1$, $N_1[0] = 0$

6.6- Dinâmica Temporal da Luminescência CAE

A dinâmica temporal da luminescência CAE emitida pelas amostras de codopadas Gd₂SiO₅: Er³⁺-Yb³⁺ é mostrada na Figura 6.11.

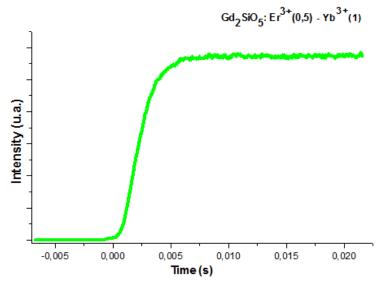


Figura 6.11: Dinâmica temporal da luminescência CAE emitida pelas amostras codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺.

6.6.1- Ajuste Teórico-Experimental das Amostras Codopadas - Gd₂SiO₅: Er³⁺ - Yb³⁺

Resolvendo o grupo de equações de taxa proposto acima (Apêndice B), com auxílio do software "Wolfran Mathematca 7", pode-se observar que a sobreposição dos gráficos teórico e experimental da dinâmica temporal da luminescência emitida pelas amostras codopadas com Er^{3+} e Yb³⁺. Obtemos um ajuste teórico-experimental bem aceitável, os parâmetros de ajuste são $W_1 = 45.000 \, s^{-1}$ e $w_2 = 1800 \, s^{-1}$. O ajuste é mostrado na Figura 6.12.

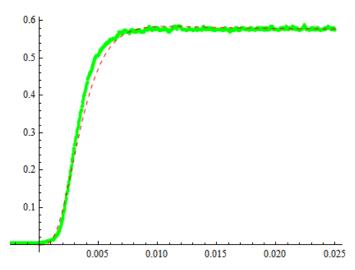


Figura 6.12: Ajuste teórico-experimental da dinâmica da luminescência emitida pelas amostras Gd_2SiO_5 : Er^{3+} - Yb^{3+} . Sendo a curva teórica tracejada em vermelho e a curva experimental contínua em verde.

Pode ser observado nas Figuras 6.8 a) e 6.12 que ao sobrepor os dados teóricos com os valores obtidos experimentalmente obtemos um ajuste teórico-experimental bastante aceitável para a emissão da luminescência CAE na faixa do verde.

Também podemos observar que, quando as amostras foram codopadas com Yb³⁺, a eficiência da luminescência CAE foi superior às amostras apenas dopadas com Eb³⁺ conforme esquema comparativo na Figura 6.13. Isso se deve a transferência de energia do íon Yb³⁺ para o íon Er³⁺. Essa transferência esta representada pelo parâmetro de ajuste W_1 , que no caso, vale $45.000 \, s^{-1}$. W_1 por sua vez, é muito maior do que a transferência de energia dentro do próprio íon Er³⁺ w_2 , que vale $1800 \, s^{-1}$.

Isso se deve a grande seção de choque de absorção do Yb³⁺, cerca de duas ordens de grandeza maior do que a do Er³⁺.

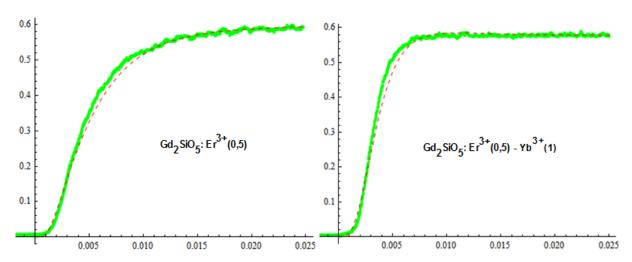


Figura 6.13: Comparação entre os resultados dos ajustes do comportamento da luminescência em função tempo, para as amostras de Gd₂SiO₅: Er³⁺ e Gd₂SiO₅: Er³⁺-Yb³⁺.

Observando o comportamento da luminescência emitida pelas amostras em função do tempo, na Figura 6.13, vemos que com a presença da taxa de transferência de energia do Yb³⁺, há uma redução significativa no tempo de subida da luminescência das amostras. Ou seja, o tempo necessário para que a emissão atinja a saturação é bem menor. E isso leva a uma emissão CAE com maior tempo de vida e, consequentemente, com maior eficiência.



CAPÍTULO 7

Conclusão e Perspectivas

7.1- Conclusão

Por meio da técnica de síntese por combustão foram produzidas as amostras de oxiortocilicato de gadolínio (Gd₂SiO₅) dopadas com o íon TR trivalente érbio (Er³⁺), a 0,5 % em peso deste dopante; e codopadas com o íon TR itérbio (Yb³⁺), a 0,1 % em peso deste elemento.

As amostras foram sintetizadas a temperatura de 500 °C. Após a produção, as amostras passaram pelo tratamento térmico a 1200 °C por quatro horas, a fim de se adquirir a cristalinidade desejada, a fase cristalina X₂-TR₂SiO₅, bem como eliminar as impurezas decorrentes das reação de combustão. Concluímos assim que o processo de produção do material foi bem sucedido, conforme a proposta inicial do trabalho.

Em se tratando da caracterização das amostras, conseguimos obter a composição do material através do EDS, observamos a sua morfologia com o uso do MEV, mesmo as características morfológicas dos pós não sendo tão relevantes, foram possíveis observa-las. Também obtivemos o espectro de DRX que nos garantiu a cristalinidade e pureza do material produzido. Quanto às características luminescentes das nossas amostras, observamos a fenômenos CAE em alguns comprimentos de onda, mas principalmente a emissão de luminescência verde (560 nm) que estudamos. Esta emissão corresponde à transição do estado excitado ⁴S_{3/2} para o estado fundamental ⁴I_{15/2}.

Conseguimos desenvolver um modelo de equações de taxa, bem como os algoritmos para resolvê-las utilizando o software "Wolfren Mathematica 7". Também foi possível obter os ajustes teórico-experimentais da dinâmica temporal da luminescência CAE emitida pelo material que desenvolvemos, bem aceitáveis. Para tanto, foi necessário calcular os parâmetros de transição radiativa para todas as possíveis transições energéticas nos íons dopante e codopante; as seções de choque de absorção do Er³+; as taxas de bombeamento na absorção de energia pelos íons de Er³+ e Yb³+; e a intensidade do laser utilizado para excitação das amostras. Todos estes cálculos são mostrados no Apêndice B.

7.2- Perspectivas

Fica como perspectivas futuras a aplicação do modelo apresentado neste trabalho, direcionado a estudos de novos materiais. Com intuito de aperfeiçoar os processos ópticos em diferentes matrizes hospedeiras, e com diferentes íons Terras Raras como dopantes. Objetivando desenvolver materiais mais eficientes para as mais diversas aplicações como, por exemplo, em sensores e dispositivos ópticos, lâmpadas frias dentre outros.



APÊNDICE A: Teoria de Judd-Ofelt

A *Teoria de Judd-Ofelt* fornece uma descrição completa das transições *4f* ^N de dipolo elétrico forçado dos íons Terras Raras (TR), que são transições, em uma primeira aproximação, proibidas, segundo a *Regra de Laporte*. Tal descrição foi dada por *Judd* e *Ofelt*, independentemente, por volta de 1962 e é usada na análise quantitativa das transições dos íons TR junto à determinação de suas propriedades radiativas em diferentes matrizes hospedeiras. Ao formalizar a teoria, *Judd* e *Ofelt* obtiveram expressões relativas à cerca das transições de dipolo elétrico forçado para força do oscilador.

A limitação da Regra de *Laporte* é superada mediante a influência do campo cristalino de forma perturbativa, pois o nível *4f* está blindado pelos níveis mais externos *5d* e *6s*. Isso que gera uma mistura entre as funções de onda do tipo *4f* ocom configurações de paridades opostas proibidas, mais comumente do tipo *4f* ocom configurações de paridades opostas proibidas, mais comumente do tipo *4f* ocom configurações possíveis. Entretanto, seria necessário conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações, o que pode ser impraticável. Desta forma, a teoria de Judd-Ofelt para transições radiativas de dipolo elétrico necessita de algumas aproximações.

A força de oscilador pode ser entendida como uma amplitude de transição eletrônica de uma linha espectral, devido a um sistema de dipolo elétrico correspondente de um nível fundamental A a um nível excitado B de um íon específico. No artigo do Judd, 1962 [40], é definida uma expressão teórica para a força de oscilador da seguinte maneira:

$$f_{dip.el} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot v}{h}\right) \cdot \left|\left\langle A \middle| D_q^{(1)} \middle| B \right\rangle\right|^2 \tag{A.1}$$

onde χ é a correção de campo local, m é a massa do elétron, v a frequência relativa a transição, h a constante de Planck, q um índice relativo a polarização da luz

incidente e ${\it D}_{\it q}^{(1)}$ é, grosso modo, o operador dipolo elétrico. De forma mais geral temos:

$$D_q^{(\kappa)} = \sum_j r_j^{\kappa} C_q^{(\kappa)} (\theta_{j,} \phi_j)$$
 (A.2)

Onde,

$$C_q^{(\kappa)}(\theta_j,\phi_j) = \left[\frac{4\pi}{2\kappa+1}\right]^{\frac{1}{2}} Y_{\kappa q}(\theta_j \phi_j)$$
(A.3)

e $Y_{\kappa q}(\theta_j \phi_j)$ são os harmônicos esféricos.

Mas sabe-se que o raio é dado por:

$$\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$$

Ou,

$$\vec{r} \equiv |\vec{r}| \cos(\theta) \sin \phi \,\hat{x} + |\vec{r}| \sin \theta \sin \phi \,\hat{y} + |\vec{r}| \cos \phi \,\hat{z} \tag{A.4}$$

É possível reescrever a equação anterior em função dos harmônicos esféricos de ordem 1, que são:

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos(\theta)Y_{1,\pm 1} = \pm \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\exp\left(\pm i\phi\right) \tag{A.5}$$

Após algumas manipulações algébricas, temos:

$$\vec{r} = |\vec{r}| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(Y_{1,1} \frac{-1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y}) + Y_{1,-1} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y}) + Y_{1,0} \hat{z} \right)$$
(A. 6)

Por outro lado temos que o momento de dipolo de um determinado sistema com *j* elétrons é definido como a soma sobre o momento de dipolo de cada elétron:

$$\vec{P} = e \sum_{i} \vec{r}_{j} \tag{A.7}$$

Usando a equação A.6 podemos escrever o momento de dipolo da seguinte forma:

$$\vec{P} = e \sum_{j} |\vec{r}_{j}| \, \vec{C}_{j}^{(1)} \tag{A.8}$$

Onde $\vec{C}_j^{(1)} = \left(C_q^{(1)}\right)_j \cdot \hat{e}_q$, sendo que:

$$\left(C_q^{(1)}\right)_j = \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{1,q}(\theta_j, \phi_j)$$
 (A.9)

E \hat{e}_q o versor que indica em que direção o campo incidente é polarizado, ou seja, $\hat{e}_0 = \hat{z} \ e \ \hat{e}_{+1} = (2)^{\frac{-1}{2}} (\ \overline{+}\hat{x} + i\hat{y}).$

Da equação A.2, o termo de primeira ordem é $D_q^{(1)} = \sum_j r_j$. $C_q^{(1)}$, portanto podemos escrever:

$$\vec{P} = eD_q^{(1)}.\hat{e}_q$$
 (A. 10)

Uma boa interpretação para $D_q^{(1)}$ é que tal termo faz o papel de uma distância efetiva entre duas distribuições de carga de sinais opostos.

Podemos escrever os estados $\langle A | e | B \rangle$ na expressão da força de oscilador A.1, em primeira, aproximação como uma combinação linear de uma base de subespaço descrita pelos números quânticos j e ψ :

$$\langle A| = \sum_{M'} b'_{M'} \langle 4f^n \psi' J' M' | \qquad (A. 11)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'} b'_{M'} |4f^n \psi' J' M'\rangle \tag{A.12}$$

Onde J e M são o momento angular total e sua projeção na direção Z, respectivamente. ψ representa os números quânticos adicionais necessários para definir um nível único. Da forma como estão escritos estes estados levam a zero o elemento de matriz da equação A.1, uma vez que são estados de mesma configuração para um operador ímpar. Entretanto o potencial do campo cristalino atua como um termo perturbativo, podendo escrever esses estados como uma

mistura entre outros de paridade oposta. Para tanto, a forma do potencial do campo cristalino é [40]:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_P^t (A. 14)$$

Onde $A_{t,p}$ são parâmetros de campo cristalino com p variando de -t a t. A necessidade de haver uma mistura entre estados de paridade oposta implica que apenas os termos ímpares do potencial cristalino vão ser relevantes. Aplicando a teoria de perturbação de primeira ordem para estados não degenerados, temos os estados perturbados $\langle A^* \mid e \mid B^* \rangle$ em função dos estados não perturbados $\langle A \mid e \mid B \rangle$:

$$\langle A^* | = \langle A | + \sum_{K} \frac{\langle A | V | K \rangle}{E_A - E_K} \langle K |$$
 (A. 15)

$$|B^*\rangle = |B\rangle \sum_{\kappa} \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle$$
 (A. 16)

Sendo E_A , E_B e E_K as energias dos estados $\langle A|, |B\rangle$ e $|K\rangle$ respectivamente. Definimos $|K\rangle$ como um estado da configuração $4f^{N-1}(n',l')$ representado por $|K\rangle = |4f^{N-1}(n',l'),\psi'',J'',M''\rangle$. O índice K do somatório é uma soma sobre l',ψ'',J'',M'' e n' é relativo aos estados de configurações excitadas.

Assim, para os novos estados, temos que:

$$\left\langle A^* \middle| D_q^{(1)} \middle| B^* \right\rangle = \left\langle A \middle| D_q^{(1)} \middle| B \right\rangle + \sum_{k} \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \left\langle A \middle| D_q^{(1)} \middle| K \right\rangle + \sum_{k} \frac{\langle A|V|K\rangle}{E - E_{KA}} \left\langle K \middle| D_Q^{(1)} \middle| B \right\rangle$$

$$+ \sum_{k,k} \frac{\langle A|V|K\rangle\langle K|V|B\rangle}{(E_A - E_K)E_B - E_K} \left\langle K \middle| D_q^{(1)} \middle| K \right\rangle$$

$$(A. 17)$$

Sendo os primeiro e último termos nulos, pois apresentam funções de onda de mesma paridade para um operador ímpar, assim:

$$\left\langle A^* \left| D_q^{(1)} \right| B^* \right\rangle = \sum_{k} \frac{\left\langle K | V | B \right\rangle}{E_B - E_K} \left\langle A \left| D_q^{(1)} \right| K \right\rangle + \sum_{k} \frac{\left\langle A | V | K \right\rangle}{E - E_{KA}} \left\langle K \left| D_Q^{(1)} \right| B \right\rangle \tag{A.18}$$

Considerando agora a seguinte aproximação:

$$E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta E(n', l') \tag{A.19}$$

O que significa dizer que a diferença de energia entre os níveis da configuração $4f^N$ e entre os da configuração $4f^{(N-1)}(n',l')$ são bem menores do que a diferença de energia de um estado $4f^N$ para um estado $4f^{(N-1)}(n',l')$. Assim, a expressão A.6, reorganizado o segundo termo, fica:

$$\left\langle A^* \left| D_q^{(1)} \right| B^* \right\rangle = \sum_{k} \frac{\langle A|V|K\rangle \left\langle K \left| D_Q^{(1)} \right| B \right\rangle + \left\langle A \left| D_q^{(1)} \right| K \right\rangle \langle K|V|B\rangle}{\Delta E(n', l')} \tag{A.20}$$

Explicitando o operador potencial cristalino e os estados $\langle A|, |B\rangle$ e $|K\rangle$, temos:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{t,p,M,M',K} \left(\frac{a_M b'_{M'} A_{t,p}}{\Delta E(N',L')} \right) \left\{ \left\langle 4 f^N \psi J M \middle| D_p^{(t)} \middle| 4 f^{N-1} N' L' \psi'' J'' M'' \right\rangle \right.$$

$$\times \left\langle 4 f^{N-1} N' L' \psi'' J'' M'' \middle| D_q^{(1)} \middle| 4 f^N \psi' J' M' \right\rangle$$

$$+ \left\langle 4 f^N \psi J M \middle| D^{(1)} \middle| 4 f^{N-1} n' l' \psi' J'' M'' \right\rangle$$

$$\times \left\langle 4 f^{N-1} n' l' \psi'' J'' M'' \middle| D_p^t \middle| 4 f^N \psi' J' M' \right\rangle$$

$$\times \left\langle 4 f^{N-1} n' l' \psi'' J'' M'' \middle| D_p^t \middle| 4 f^N \psi' J' M' \right\rangle$$

Judd, 1962 [44], tendo como base um artigo publicado por Griffith em 1960 [45], utilizou a seguinte relação de fechamento do para dar continuidade a seus cálculos:

$$\sum_{\lambda} \left\langle 4f^{N} J M \left| D_{p}^{(t)} \right| K \right\rangle \left\langle K \left| D_{q}^{(1)} \right| 4f^{N} \psi' J' M' \right\rangle =$$

$$\sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l' & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^{t}|n'l' \rangle$$

$$(A.22)$$

Onde:

- Os termos entre () e {} são os símbolos 3-j e 6-j, respectivamente [42];
- Os números quânticos n e l, referência a 4f, n = 4;
- n' e l' são números quânticos das configurações excitadas (n' > n);
- Os demais termos são resultados de operações tensoriais envolvendo $D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j,\phi_j), \text{ resultando em } \langle nl|r^k|n'l'\rangle \text{ que \'e parte radial da função}$

de onda de um elétron, $U^{(\lambda)}$ é a soma dos tensores $\left(U^{(\lambda)}\right)^1$ sobre todos os elétrons, atuando da seguinte maneira $\left\langle l \left| u^{(\lambda)} \right| l' \right\rangle = \delta_{u'}$.

Mais uma relação é usada para facilitar o cálculo da equação (A.19):

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -(p+q) & q \end{pmatrix}$$
 (A.23)

Substituindo as equações (A.20) e (A.21) na (A.19), temos que o lado direito se anula em sua maior parte se $1 + \lambda + t$ for ímpar, para que isto não aconteça, λ tem que ser par, pois como já foi visto anteriormente, devido à teoria da perturbação t só pode ser ímpar.

Usando:

$$\langle l' | | C^{(1)} | | l \rangle = (-1)^{l-k} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
 (A. 24)

Obtemos:

$$\left\langle A^* \middle| D_q^{(1)} \middle| B^* \right\rangle = \sum_{p,t,\lambda(par)} (2\lambda + 1)(-1)^{p+q} A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t' \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix}$$

$$\times \left\langle A \middle| U_{P+Q}^{(\lambda)} \middle| B \right\rangle \Xi(T,\lambda)$$

$$(A.25)$$

Sendo,

$$\Xi(T,\lambda) = 2\sum_{n',l'} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\times \frac{\langle nl|r|n'l'\rangle\langle nl|r^t|n'l'\rangle}{\Delta(n',l')}$$

A equação acima demonstra tamanha complexidade que limita suas aplicações, podendo ser manipulada sem tantos problemas em sistemas que envolvem apenas um par de níveis. Entretanto, para o cálculo da força de oscilador de uma linha espectral as integrais e os parâmetros A_{tp} devem ser estimados e os somatórios realizados. Para isso, Judd, 1962, necessitou de mais uma aproximação: supor que todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem populados e são indistinguíveis. O erro associado a esta aproximação é de todo

desprezível, visto que terras raras em hospedeiros cristalinos apresentam largura de linha do estado fundamental cerca de $\Delta \nu = 250~cm^{-1}$, levando a razão entre as maiores e menores probabilidades de ocupação ao valor de 0.3, isso à temperatura ambiente. Assim sendo a equação A.1 pode ser reescrita na forma da equação A.25. O somatório é feito sobre todos os multipletos do estado fundamental A^* e do excitado B^* :

$$f_{dip.el} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot v}{3h(2J+1)} \right) \cdot \sum_{q,A^*,B^*} \left| \left\langle A^* \middle| d_q^{(1)} \middle| B^* \right\rangle \right|^2$$
 (A. 27)

Substituindo a equação A.23 na equação anterior, chegamos a:

$$f_{dip.el} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot v}{3h}\right) \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_{\lambda}}{2j+1} \langle 4f^N \psi j | |U^{(\lambda)}| | 4f^N \psi' j' \rangle^2$$
 (A. 28)

Com:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{\left| A_{tp} \right|^2 \Xi^2(t,\lambda)}{2t+1}$$
(A. 29)

Vimos anteriormente, que λ deve ser par, porém sua limitação em $\lambda=2,4,6$ se deve ao fato do operador tensorial $U^{(\lambda)}$ obedecer a regra de seleção $|\Delta J| \leq 2l$, com l=3 para os terras raras (já que n=4).

E finalmente podemos escrever a probabilidade de transição radioativa par o caso terras raras:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} f(\alpha, J; \alpha', J')$$
(A.30)

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \left(\frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3}\right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_{\lambda}}{2J+1} \langle \alpha, J | U^{(\lambda)} | \alpha', J' \rangle^2 \tag{A.31}$$

Sendo χ a correção do campo local:

$$\chi_{abs.} = \frac{(n^2 + 2)^2}{n}; \qquad \chi_{emis.} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$$
(A. 32)

E *n* é o índice de refração da matriz hospedeira.

Os parâmetros de intensidade Ω_{λ} variam tanto com o TR quanto com o hospedeiro, pois são funções das equações de ondas radiais e dos campos ligantes, podendo ser experimentalmente estimados (ver tabela A.1). Enquanto que os elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ praticamente não se alteram com a presença do campo cristalino, devido à blindagem sofrida pela camada 4f, tornando-se assim tabelados para cada tipo de Terra Rara.

No caso de transições do tipo dipolo magnético (as quais são permitidas entre estados de mesma paridade) temos [43]:

$$A(\alpha, J; \alpha', J')_{dip.mag.} = \chi \left(\frac{2\pi^2 v}{3hmc^2}\right) \frac{\langle \alpha, J|L + S|\alpha', J'\rangle}{2J + 1}$$
(A. 33)

Onde:

$$\chi_{abs.} = n; \quad \chi_{emis.} = n^3$$
 (A. 34)

O operador dipolo magnético é descrito da seguinte maneira:

$$M = -\frac{e}{2mc} \sum_{j} L_j + 2S_j \tag{A.35}$$

Transições do tipo quadrupolo elétrico também são permitidas, porém são tão pequenas que na maioria dos casos são ignoradas prevalecendo as mais intensas, as do tipo dipolo elétrico forçado.

A probabilidade de relaxação radioativa é o somatório sobre os estados finais α', J' da probabilidade de transição $A(\alpha, J; \alpha', J')$:

$$A(\alpha, J)_{rad} = \frac{1}{\tau} \tag{A.36}$$

Sendo assim o tempo de vida radioativo de um estado α , J é tal que:

$$\tau = \frac{1}{A(\alpha, J)_{rad}} \tag{A.37}$$

Após os cálculos estabelecidos para a força do oscilador, podemos obter as seguintes regras de seleção para as transições via [44]:

- 1. Dipolo elétrico forçado; $|\Delta L| \le 6$, $\Delta S = 0$ e $|\Delta J| \le 6$, e menos que J ou $J' = 0 \to |\Delta L| = 2,4,6$.
- 2. Dipolo magnético; $\Delta S = \Delta L = 0, \ e \ |\Delta J| \le 1.$
- 3. Quadrupolo elétrico; $\Delta S=0$, $|\Delta L|$ e $|\Delta J|\leq 2$.



APÊNDICE B: Resolução das Equações de Taxa, Cálculo dos Parâmetros de Transição Radiativa e Comparação dos Resultados Teóricos e Experimentais

O conjunto de equações de taxa descreve a variação populacional nos processos que vão desde a absorção do estado fundamental, passando pela absorção do estado excitado, até a relaxação não radiativa e, consequentemente, a emissão CAE correspondente ao comprimento de onda da luz visível de cor verde. As equações de taxa são resolvidas utilizando-se o software "Wolfram Mathematica 7" e o gráficos teóricos da dinâmica temporal são plotados. Também é feita a comparação com os resultados experimentais. Fazendo o uso do software acima citado, se calcula todas as taxas necessárias para resolução das equações, tendo como base valores da literatura.

Assim como descreve *Rosas, 2009* [31], temos que os parâmetros da probabilidade de transição radiativa, para os processos de absorção e de emissão de energia, do material em análise são dados pelas equações B.1 e B.2 abaixo. Os cálculos desses parâmetros são feitos utilizando o software "*Wolfram Mathematica 7*", conforme são mostrados no decorrer deste apêndice. Estes cálculos são necessários para a resolução das equações de taxa que propomos no próximo tópico.

» Emissão

$$A_{\text{ems}} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right) \left[\left(\frac{8,01.10^7}{2j+1}\right) \left(n\frac{(n^2+2)^2}{1}\right) (\Omega_2 U_2 + \Omega_4 U_4 + \Omega_6 U_6) \right]$$
 (B. 1)

» Absorção

$$A_{abs} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right) \left[\left(\frac{72,09.10^7}{2j+1}\right) \left(\frac{(n^2+2)^2}{n}\right) (\Omega_2 U_2 + \Omega_4 U_4 + \Omega_6 U_6) \right]$$
 (B. 2)

Onde os fatores de correção são dados por:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad e \quad \chi_{emis} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$$
(B. 3)

A partir de agora em nossos cálculos, com o intuito de se adequar a linguagem utilizada no software, chamaremos A_{ij} de γ_{ij} .

Cálculo dos Parâmetros de Transição Radiativa do Gd₂SiO₅: Er³+ - Yb³+ no Processo de Absorção (Excitação)

Como exemplo, calculamos as taxas radiativas das amostras dopadas com Er^{3+} . Para tanto, foram usados os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 calculados por *Yuchong at all*, 2011 [45], já os valores de U_2 , U_4 e U_6 , bem como os valores das energias de cada nível energético encontrados por *Carnall, 1988* [5].

Tabela B.1: parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [45].

Ω_2	Ω_4	Ω_6	
$6,168.10^{-24} m^2$	$1,878 \cdot 10^{-24} m^2$	$1,255.10^{-24} m^2$	

Tabela B.2: parâmetros de transição radiativa [5].

${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	$^{4}I_{11/2} \rightarrow ^{4}F_{7/2}$
$U_2 = 0.0276$	$U_2 = 0.0032$
$U_4 = 0.0002$	$U_4 = 0,2653$
$U_6 = 0.3942$	$U_6 = 0.1545$

• Parâmetro de Transição Radiativa de Absorção na Transição 4 I_{15/2} $\rightarrow ^4$ I_{11/2} (A_{2-4} ou γ_{24}) do Er³⁺

```
"Cálculo do parâmetro de transição radiativa
   de absorção da transição 4I 15/2 → 4I 11/2"
Clear[\omega2, \omega4, \omega6, u2, u4, u6, j, \lambda, n];
n = 1.89;
\lambda = 975 * 10^{(-9)} * (m);
\omega 2 = 6.168 * 10^{(-24)} * (m^2);
\omega 4 = 1.878 * 10^{(-24)} * (m^2);
\omega 6 = 1.255 * 10^{(-24)} * (m^2);
u2 = 0.0276 * (m/s);
u4 = 0.0002 * (m/s);
u6 = 0.3942 * (m/s);
j = 15/2;
NDSolve
^{24} = \{1/(\lambda^{3})\} * \{(72.09*10^{(7)})/((2*j)+1)\} *
   \{(((n)^{(2)} + 2)^{(2)} / n\} *
   \{(\omega 2 * u2) + (\omega 4 * u4) + (\omega 6 * u6)\}
NDSolve
\gamma 24 = \left\{ \frac{531.32}{5} \right\}
```

Figura B.1: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo do Parâmetro de Transição Radiativa na transição ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2} (\gamma_{02})$.

• Parâmetro de Transição Radiativa de Absorção na Transição ${}^4 extsf{I}_{11/2} o {}^4 extsf{F}_{7/2}$ (A_{4-7} ou γ_{47}) do Er^{3+}

```
"Cálculo do parâmetro de transição radiativa
          de absorção da transição 4I 11/2 → 4F 7/2"
ln[13] = Clear[\omega 2, \omega 4, \omega 6, u 2, u 4, u 6, j, \lambda, n];
       n = 1.89;
       \lambda = 490 * 10^{(-9)} * (m);
       \omega 2 = 6.168 * 10^{(-24)} * (m^2);
       \omega 4 = 1.878 * 10^{(-24)} * (m^2);
       \omega 6 = 1.255 * 10^{(-24)} * (m^2);
       u2 = 0.0032 * (m/s);
       u4 = 0.2653 * (m/s);
       u6 = 0.1545 * (m/s);
       j = 11/2;
In[23]:= NDSolve
       \chi47 = {1 / (\lambda^3)} * { (72.09 * 10^(7)) / ((2 * j) + 1)} *
           \{(((n)^{(2)} + 2)^{(2)} / n\} *
           \{(\omega 2 * u2) + (\omega 4 * u4) + (\omega 6 * u6)\}
Out[23]= NDSolve
Out[24]= \%47 == \left\{ \frac{5971.47}{5} \right\}
```

Figura B.2: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo do Parâmetro de Transição Radiativa na transição ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2} (\gamma_{24})$.

• Parâmetro de Transição Radiativa de Absorção na Transição $^2{\sf F}_{7/2} o ^2{\sf F}_{5/2}$ (A_{0-1} ou γ_{01}) do Yb $^{3+}$

```
"Considerando que os níveis 4F 7/2 e 4F 11/2 do Yb3+ corresponde, em energia, aos níveis 4I 15/2 e e 4I 11/2, respectivamente, do Er3+ Da literatura temos: \sigma abs Yb3+ = 0.6*10^{\circ}(-24)*(m^{\circ}2)" Clear[\sigma10, \lambda, pi, n, \delta\lambda, c]; \lambda = 975*10^{\circ}(-9)*(m); pi = 3.14159265359; c = 3*10^{\circ}(8)*(m/s); n = 1.89; \delta\lambda = 20*10^{\circ}(-9)*(m); \sigma10 = 1.83*10^{\circ}(-24)*(m^{\circ}2); NDSolve  \gamma 10 = (\sigma 10*8*pi*\delta\lambda*c*(n^{\circ}2))/(\lambda^{\circ}4)  NDSolve  \gamma 10 = \frac{1090.81}{s}
```

Figura B.14: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo do parâmetro de trans. rad. da transição ${}^4F_{52} \rightarrow {}^4F_{72}$.

Seção de Choque de Absorção

De posse de todos os dados anteriores, agora podemos calcular as seções de choque de absorção, que são dadas pela seguinte equação:

$$\sigma_{abs} = \frac{\gamma \,\lambda^4}{8\pi \,\Delta\lambda \,c\,n^2} \tag{B.4}$$

Onde c é a velocidade da luz, n o índice de refração, $\Delta\lambda$ é a largura da banda de absorção a meia altura.

• Seção de Choque de Absorção da Transição $^4I_{15/2} o ^4I_{11/2}$ do Er^{3+}

```
"Cáculo do Seção de Choque de Absorção da Transição 4I 15/2 \rightarrow 4I \ 11/2"

In[34]:= Clear[\gamma24, \lambda, pi, n, \delta\lambda, c];

\gamma24 = 531.3204 * (s^ (-1));
\lambda = 975 * 10^ (-9) * (m);
pi = 3.14159265359;
c = 3 * 10^ (8) * (m/s);
n = 1.89;
\delta\lambda = 30 * 10^ (-9) * (m);

In[41]:= NDSolve
\sigma24 = {\gamma24 * (\lambda^ (4))} / {8 * pi * (n^2) * \delta\lambda * c}

Out[41]= NDSolve

Out[42]= \sigma24 = {5.9425 × 10<sup>-25</sup> m<sup>2</sup>}
```

Figura B.3: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo da Seção de Choque Absorção na transição ${}^4l_{15/2} \rightarrow {}^4l_{9/2} (\gamma_{02})$.

• Seção de Choque de Absorção da Transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ do Er^{3+}

```
"Cáculo do Seção de Choque de Absorção da Transição 4I 11/2 \rightarrow 4F \ 7/2"

In[52]:= Clear[\gamma 47, \lambda, pi, n, \delta \lambda, c];

\gamma 47 = 5971.4708 * (s^{(-1)});
\lambda = 490 * 10^{(-9)} * (m);
pi = 3.14159265359;
c = 3*10^{(8)} * (m/s);
n = 1.89;
\delta \lambda = 10*10^{(-9)} * (m);

In[59]:= NDSolve
\sigma 47 = {\gamma 47 * (\lambda^{(4)})} / {8*pi* (n^2) * \delta \lambda * c}

Out[59]= NDSolve

Out[60]= \sigma 47 = {1.27815 \times 10^{-24} m^2}
```

Figura B.4: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo da Seção de Choque Absorção na transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} (\gamma_{24})$.

Intensidade da Radiação Excitante

Com os valores das seções de choque de absorção encontrados anteriormente, podemos encontrar o valor da intensidade da radiação excitante *I*, como se segue:

Do nosso experimento temos os seguintes dados: $\lambda = 980 \, \mathrm{nm}, \ \mathrm{f} = 10 \, \mathrm{cm}, \ \mathrm{W} = 0.75 \, \mathrm{x} \, 10^{-3} \, m$, procedendo temos:

• Número de Onda do Laser

```
"Dados dos Aparatos Experimentais: \lambda = 980*10^{\circ}(-9) \, \text{m}, f = 10*10^{\circ}(-2) \, \text{m}, W = 0.75*10^{\circ}(-3), W = 0.75*10^{\circ}(-3), C = 10*10^{\circ}(-2)*(m); W = 10*10^{\circ}(-2)*(m); W = 10*10^{\circ}(-2)*(m); W = 10*10^{\circ}(-3)*(m); W = 10*10^{\circ}(-3)*(m); W = 10*10^{\circ}(-9)*(m); W = 10
```

Figura B.5: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo do Número de Onda do Laser, *k*.

• Raio da Mancha de Luz que Sai do Laser

```
"Cálculo de ω=Raio da Mancha de Luz
Saindo do Laser:
"

Clear[f, k, R];
f = 10 * 10^(-2) * (m);
R = 0.75 * 10^(-3) * (m);
k = 6.4114 * 10^(6) / (m);

r == (2 * f) / (k * R)
r == 0.0000415926 m
```

Figura B.6: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" durante o cálculo do raio da mancha de luz que sai do laser.

Área Irradiada pelo Laser na Amostra

```
"Área Irradiada da Amostra";
Clear[pi, r];
pi = 3.14159265359;
r = 0.000041592579883 * (m);
A = (pi) * (r^(2))
A = 5.43478 × 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>
```

Figura B.7: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" durante o cálculo da área da amostra irradiada pelo laser.

Intensidade de Bombeamento do Laser

```
"Intensidade de Bombeamento do Laser
A Potência do Laser é P=0.0108696 Wat";

Clear[A, P];

P = 0.0108696 * (Wat);
A = 5.43478 * 10^(-11) * (m^2);

Int == (P) / (A)

Int == \frac{2.00001 \times 10^8 Wat}{m^2}
```

Figura B.8: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" durante o cálculo da intensidade de bombeamento do laser.

Cálculo das Taxas de Bombeamento do Laser

As taxas de bombeamento R do laser são dadas pela equação B.5 abaixo, onde h é a constate de *Planck* ($6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{Kg s}^{-1}$):

$$R = I \cdot \frac{\sigma_{abs}}{h \cdot \left(\frac{c}{\lambda}\right)}$$
 (B. 5)

Também calculamos essas taxas usando o software "Wolfran Mathemática 7" conforme segue abaixo.

• Taxas de Bombeamento do Laser na Transição 4 I $_{15/2} \rightarrow ^4$ I $_{11/2}$ do Er^{3+} (R₂)

Figura B.9: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" durante o cálculo da Taxa de Bombeamento do laser na transição 4 I ${}_{15/2} \rightarrow {}^4$ I ${}_{11/2}$.

• Cálculo das Taxas de Bombeamento do Laser na Transição 4 I $_{11/2} \rightarrow \, ^4F_{7/2}$ do Er^{3+} (R4)

Figura B.10: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" durante o cálculo da Taxa de Bombeamento do laser na transição 4 I $_{11/2} \rightarrow \, ^4$ F $_{7/2}$.

• Cálculo das Taxas de Bombeamento do Laser na Transição $^2F_{7/2}$ \rightarrow $^2F_{5/2}$ (σ_{67}) do Yr³⁺ (R₀)

Figura B.15: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" durante o cálculo da taxa de bobeamento.

Parâmetros de Transição Radiativa do Gd₂SiO₅: Er³+ - Yb³+ no Processo de Emissão

Já os Parâmetros de Transição Radiativa de Emissão de energia pelo material em análise, A_{i-j} ou, como chamamos, γ_{ij} , são obtidos a partir de *Xiaodong* at all, 2007 [46]. Segue abaixo os valores:

$$\begin{split} \gamma_{32} &= 185 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{42} = 193 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{52} = 200 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{62} = 1702 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{72} = 1284 \text{ s}^{-1}; \\ \gamma_{43} &= 46 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{53} = 60 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{63} = 94 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{73} = 548 \text{ s}^{-1}; \\ \gamma_{54} &= 4 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{64} = 80 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{74} = 40 \text{ s}^{-1}; \\ \gamma_{65} &= 7 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{75} = 72 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{76} = 1 \text{ s}^{-1}; \, \gamma_{10} = 1090, 81 \text{ s}^{-1}. \end{split}$$

Onde os índices i e j correspondem à transição energética do nível inicial i para o final j.

• Ajuste Teórico-Experimental da Emissão do Verde das Amostras de Gd₂SiO₅: Er³⁺

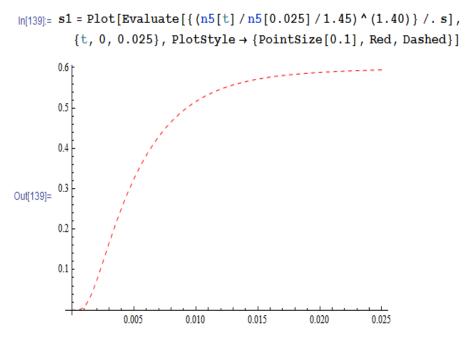


Figura B.16: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" com gráfico teórico da dinâmica temporal da Luminescência CAE para a emissão ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras de Gd_2SiO_5 : Er^{3+} .

Agora, podemos fazer a sobreposição dos gráficos teórico e experimental e obter nosso ajuste.

```
s2 :=
  ReadList[
   "C:\Users\Aluno\OneDrive\André Romão Terto - (NÃO MEXA POR
      FAVOR) \Mestrado \Ajustes \Er(0,5) Yb(1).txt", Number,
   RecordLists → True];
s3 = ListPlot[s2 + 0.0063, PlotStyle \rightarrow \{Green\}]
         0.6
         0.5
         0.4
         0.3
         0.2
         0.1
 -0.005
                   0.005
                            0.010
                                     0.015
                                             0.020
                                                      0.025
s4 = Show[s3, s1]
"Ajuste teórico-experimentaldo Gd2SiO5 codopado com Er3+ e Yb3+"
         0.6
         0.5
         0.4
         0.3
         0.2
         0.1
 -0.005
                   0.005
                                     0.015
                                                      0.025
                            0.010
                                             0.020
```

Figura B.17: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" com o ajuste teórico-experimental da dinâmica da luminescência CAE.

• Ajuste Teórico-Experimental da Emissão do Verde das Amostras de Gd_2SiO_5 : Er^{3+} - Yb^{3+}

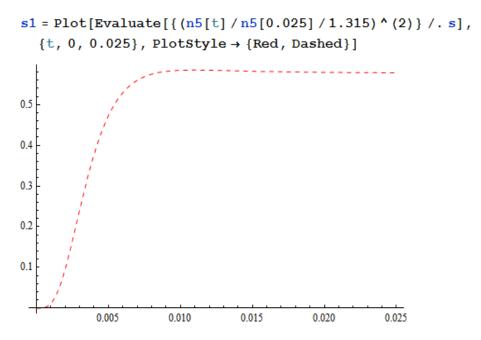


Figura B.18: captura da tela do "*Wolfran Mathematica 7*" com gráfico teórico da dinâmica temporal da Luminescência CAE para a emissão ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ das amostras de Gd_2SiO_5 : Er^{3+} - Yb^{3+} .

Mais uma, podemos fazer a sobreposição dos gráficos teórico e experimental e obter o ajuste.

```
s2 :=
  ReadList[
    "C:\Users\Aluno\OneDrive\André Romão Terto - (NÃO MEXA
      POR FAVOR) \Mestrado \Ajustes \Er(0,5).txt", Number,
    RecordLists → True];
s3 = ListPlot[s2 + 0.0058, PlotStyle \rightarrow \{Green\}]
         0.6
         0.5
         0.4
         0.3
         0.2
         0.1
-0.005
                   0.005
                             0.010
                                      0.015
                                                0.020
                                                          0.025
s4 = Show[s3, s1]
         0.6
         0.5
         0.4
         0.3
         0.2
         0.1
-0.005
                   0.005
                             0.010
                                      0.015
                                                0.020
                                                         0.025
```

Figura B.17: captura da tela do "Wolfran Mathematica 7" com o ajuste teórico-experimental da dinâmica da luminescência CAE.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. HAO, S. LING-DONG AND Y. CHUN-HUA. **Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions.** Nanoscale, 2013, 5, 5703.
- [2] http://consultaestudo.com/tabela-periodica/ 27/03/2015.
- [3] AMARAL, D. F. **Uso da Luminescência do Eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb³⁺ Eu³⁺ em nanocristais óxidos.** 113f Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2010.
- [4] HUFNER, S. Rare earth metal compounds- Spectra. Academic Press, New York, 1978.
- [5] W.T. CARNALL, G.L. GOODMAN, K. RAJNAK, R.S. RANA. A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃. Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 1988.
- [6] SANTOS, E. R. Estudos espectroscópicos de lantanídeos livres e em matrizes vítreas. 115p Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.
- [7] FELDMAN C.; JUSTEL T.; RONDA C. R.; SCHMIDT P. J. Inorganic Luminescent Material: 100 Years of Research and Application. Adv. Funct. Mater. 2003, 13 No. 7, July.
- [8] SANTOS, T. S. Emissão de Luz em matrizes policristalinas de H₃BO₃. 99f Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão. 2008.
- [9] EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1988.
- [10] L. J. F. BROER, C. J. GORTER, J. HOOGSCHAGEN. **ON THE INTENSITIES AND THE MULTIPOLE CHARACTER IN THE SPECTRA OF THE RARE EARTH IONS.** Physica XI, no 4. December 1945.

- [11] UDO, P. T. Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio. 134f Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [12] QIN, X. JU, Y. BERNHARD, S. **Materials Research Bulletin**, 42 (2007) 1440–1449.
- [13] SILVA, QUELI P. S. Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de SrF2 dopados com Er+3 preparados via síntese de combustão. Queli Priscilla Souza Silva. -- Juazeiro, BA, 2014.
- [14] POLMAN, A.. **Erbium as a probe of everything?** Physica B: Condensed Matter, Volume 300, Issues 1–4, 1 July 2001, Pages 78-90.
- [15] J. H. van Vleck. On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals. Phys. Rev. 52, 1178 Published 1 December 1937.
- [16] L. A. Riseberg e H. W. Moos. Rev. 174 (1968) 429.
- [17] KUSHIDA, T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rareearth doped inorganic materials. Journal of the Physical Society of Japan, v. 43, n. 5, p. 1.318- 1.326, Tóquio, 1973.
- [18] MOULTON, P.; ADAMKIEWICZ, E.; WRIGHT, S. Holmium laser cuts into medical applications. Laser Focus World, v.28,n.3,p.65-69, Tusa, 1992.
- [19] F. M. GRIMALDI, **Physico mathesis de lumine, coloribus, et iride, aliisque annexis libri duo**. Bologna, Italy: Vitorio Bonati, 1665.
- [20] HARVEY, E. N. A History of Luminescence: From the Earliest Times until 1900. The American Philosophical Society, Independence Square, Philadelphia, 1957.
- [21] DALT, S. Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética. Escola de Engenharia, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2008.

- [22] YANPING L.; Z. JIAHUA; Z. XIA; L. YONGSHI; R. XINGUANG; Z. HAIFENG; XIAOJUNWANG, S. LINGDONG; Y. CHUNHUA. Near-Infrared to Visible Upconversion in Er³⁺ and Yb³⁺ Codoped Lu₂O₃ Nanocrystals: Enhanced Red Color Upconversion and Three-Photon Process in Green Color Upconversion. Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 4413-4418, 2009.
- [23] G. BLASSE; B.C. GRABMAIER. **Luminescent Materials.** Ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg 1994.
- [24] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Producer for Polycrystalline and Amorphous Materials.** 2th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [25] SHMULOVICH, J.G.W; BERKTRESSER, C.D; BRANDELE, A. VALENTINO; Single-Crystal Rare-Earth-Doped Yttrium Orthosilicate Phosphors;.J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 3141.
- [26] NIKIFOR RAKOV; GLAUCO S. MACIEL; WHUALKUER LOZANO B; CID B. DE ARAÚJO. Europium luminescence enhancement in Al[sub 2]O[sub 3]:Eu[sup 3+] powders prepared by direct combustion synthesis. Journal of Applied Physics, v. 101, p. 036102, 2007.
- [27] COETSEE, E. **Faculty of Natural and Agricultural Sciences.** Tese de Doutorado, Department of Physics, University of the Free State Republic of South Africa, Maio 2010.
- [28] BOSZE, E. J, MCKITTRICK, J. HIRATA, G.A. Materials Science and Engineering, B97 (2003) 265-274.
- [29] LI, C. WYON, C. MONCORGE, R. IEEE J. Spectroscopic Properties and Fluorescence Dynamics of Er³⁺ and Yb³⁺ in Y₂SiO₅. IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 28. No. 4. April 1992.
- [30] CAMARGO, ANDREA S. S. DE, JANDIRA AP. SIMONETI, MARIAN R. DAVOLOS, MARIA JOSÉ V. BELL, LUIZ ANTONIO DE O. NUNES. Investigação de Er³+ nos dois sítios cristalográficos de Gd₂SiO₅ através da fotoluminescência

- **resolvida no tempo.** Quím. Nova, Dez 2000, vol.23, no.6, p.742-748. ISSN 0100-4042.
- [31] FELSCHE, J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. Rare Earths Struct. Bonding 1973, 13, 99.
- [32] J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Boszea. **The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis.** Department of Applied Mechanics and Engineering Sciences and Materials Science Program, University of California at San Diego, La Jolla, CA 92093-0411, USA b Sandia National Laboratory, Albuquerque, NM 87185, Mexico.
- [33] KANG, H.S. KANG. Y. C. PARK, H.D. SHUL, Y.G. Y₂SiO₅:Tb phosphor particles prepared from colloidal and aqueous solutions by spray pyrolysis. Applied Physics A, Volume 80, Issue 2, pp.347-351, 02/2005.
- [34] RAKOV, N. MACIEL, G.S. "Enhancement of luminescence efficiency of f-f transitions from Tb3+ due to energy transfer from Ce³⁺ in Al₂O₃ crystalline ceramic powders prepared by low temperature direct combustion synthesis," Chem. Phys. Lett. 400(4-6), 553–557 (2004).
- [35] ROSAS, M. A. Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com Érbio e codopada com Érbio-Itérbio. 93 f- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2009.
- [36] RAKOV, N. MACIEL, G.S. Near-infrared quantum cutting in Ce³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ doped yttrium silicate powders prepared by combustion synthesi. Journal of Applied Physics 110, 083519 (2011).
- [37] MONTEIRO, M. A. F. Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Paulo, 2005.
- [38] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à Difração de Raios X em Cristais. Universidade Federal do Ceará. 2000.

- [39] MACIEL, G. Avalanche de fótons em fibras ópticas com íons de Pr3+. Dissertação de mestrado. Departamento de física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1994.
- [40] ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-Ray Diffraction in Crystals.** Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
- [41] E. Pecoraro, L. A. de O. Nunes, J. A. Sampaio, S. Gama, M.L. Baesso; Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd3+. QÚIMICA NOVA, 23(2) (2000).
- [42] K. Binnemans, C. Görller-Walrand; Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses; J. Phhys: Condens Matter 10 L167 L170 (1998).
- [43] XIAODONG XU, GUANGJUN ZHAO, FENG WU, WENWEI XU, YANHUA ZONG, XIAODAN WANG, ZHIWEI ZHAO, GUOQING ZHOU, JUN XU. **Growth and spectral properties of Er:Gd₂SiO₅ crystal.** Received 15 August 2007; accepted 27 September 2007.
- [44] JUDD, B. R. **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions.** Physical Review, v. 127, n. 3, p. 750-761, August 1, 1962.
- [45] GRIFFITH, J. S., **Some investigations in the theory of open-shell ions. Molecular.** Physics, v. 3, n. 5, p. 477- 483, 1960.
- [46] Gottfried K., Quantum mechanics, W. A. Benjamin, New york, 1966.
- [47] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth lons. Journal of Chemical Physics, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- [48] MACIEL G. **Avalanche de fótons em Fibras Ópticas com íons de Pr**³⁺. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 1994.
- [49] D. Yuchong, Z. Guangjun, N. Yosuke, T. Taiju. **Spectroscopic investigation of** E^{r3+} doped $(Gd_{0.7}Y_{0.3})_2SiO_5$ single crystal for potential application in 1.5 μ m

laser. <u>Journal of Alloys and Compounds</u>, <u>Vol. 509</u>, <u>Issue 27</u>, 7 July 2011, Pages 7488–7492.

- [50] Frej, M L. Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos (Ga₁₀Ge₂₅S₆₅) dopados com Er³⁺. Recife: O Autor, 2010.
- [51] CHARLES, K. Introduction to Solid State Physics, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 29, 1996.
- [53] AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids. Chemical Review, v. 104, p. 139-173, 2004.

[54]

[55] H. Warren Moos. **Spectroscopic relaxation processes of rare earth ions in crystals.** Original Research Article, Journal of Luminescence, Volumes 1–2, 1970, Pages 106-121.