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

FABRIZIO PORFIRIO GUEDES DA COSTA

MATRIZ DE FLUORETO DE ESTRÔNCIO DOPADA COM Nd^{3+}:SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES LUMINESCENTES.

Juazeiro-BA
2016

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FABRIZIO PORFIRO GUEDES DA COSTA

MATRIZ DE FLUORETO DE ESTRÔNCIO DOPADA COM Nd^{3+}:SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES LUMINESCENTES.

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 a obtenção do título de Mestre em Ciência dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

Juazeiro-BA
2016

	Costa, Fabrizio Porfírio Guedes da.
C837m	Matriz de fluoreto de estrôncio dopada com Nd^{3+}: síntese, caracterização e propriedades luminescentes. / Fabrízio Porfírio Guedes da Costa. -- Juazeiro, BA, 2016.
	XIV : 114f. : il. ; 29 cm.
	Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2016.
	Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez.
	1. Óptica não-Linear. 2. Terras Raras. 3. Materiais Luminescentes. I. Título. II Gomez Rakov, Nikifor. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco
	CDD 535.2

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF
Bibliotecário: Renato Marques Alves

PGCM PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS UNIVASF

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA
Tel/Fax: (74)21027645, www.univasf.edu.br/~cpgcm
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Matriz de Fluoreto de Estrôncio dopada com Nd^{3+}: Síntese, Caracterização e Propriedades Luminescentes por

Fabrízio Porfirio Guedes da Costa

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 25 de novembro de dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez
(CPGCM-UNIVASF)

Prof. Dr. Wagner de Assis Cangussu Passos
(CPGCM-UNIVASF)

Prof. Dr. Bruno Gomes da Costa
(If-Sertão Pernambucano)

A causa da derrota, não está nos obstáculos, ou no rigor das circunstâncias, está na falta de determinação e desistência da própria pessoa.

BUDA.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a DEUS por toda dádiva concedida. A minha mãe, Prof. Romelita Porfírio, que foi a base fundamental do caminho percorrido até agora. A toda minha família pelo incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez, pela oportunidade dada mesmo quando os caminhos pareciam se fechar, pela paciência, pelos conselhos, onde o mesmo foi mais que um orientador.

A Professora Dra. Raquel Aline, aos Professores Dr. Télio Nobre Leite, Dr.Marcos Irmão, Dr. Wagner Passos, Dr. Bruno Gomes.

A secretária Denise Miranda, por guiar-me nos caminhos da burocracia e pelas receitas culinárias.

Aos meus Irmãos de CPGCM, Francisco Matias, Carlos Nunes, Abel Garcia, Silvio, André Romão , Michel e Jorge Maurício.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

As propriedades espectroscópicas relacionadas as matrizes de fluoreto dopadas com íons trivalentes de terras raras vem sendo estudadas a muito tempo devido as singularidades luminescentes apresentadas pelo material. Para o respectivo trabalho, o íon terra rara usado foi o (Neodímio), cujas particularidades especiais levaram a escolha do mesmo.

Neste trabalho será exposto a forma de síntese da matriz estudada (*Fluoreto de Estrôncio dopada com* Nd^{3+}*),* que foi efetuada através do método de combustão, tendo como ativador da técnica a glicina, e como um dos participantes uma pequena fração de alumínio, já que o mesmo contribui na cristalização da fase cúbica simples. Também serão apresentados os resultados de sua caracterização estrutural e óptica , que foram feitos por métodos clássicos como: Difração de Raio-X ; Microscopia eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia dispersiva.

Da mesma forma ,foram feitas análises da dinâmica temporal para as transições($^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) a 590nm e para ($^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{5/2}$) a 800 nm. Sendo assim , utilizando-se do conhecimento sobre transições eletrônicas, os valores para os parâmetros relacionados as bandas de energia (*band gaps)* , serão encontrados , com finalidade de uma posterior análise da taxa de decaimento multifonônica mais direta , sem a necessidade da abordagem matemática individual para cada transição. Sendo esse o principal objetivo deste trabalho.

Além disso, será realizada uma análise da sensitividade térmica do material através da teoria da razão da intensidade da fluorescência (RIF) , afim de indicar se o mesmo funciona como um bom sensor de térmico.

Palavra chave: Terras Raras, matrizes de fluoreto, luminescência, sensoriamento térmico, decaimento multifonônico..

ABSTRACT

The spectroscopic properties related to fluoride matrix doped with trivalent ions of rare earths, have been studied for a long time due to the peculiarities of the luminescent material. For their work, the rare earth ion used was the (Neodymium), whose special characteristics have led to the same choice.

In this work will be exposed to form the synthesis of the studied matrix *(strontium fluoride doped with Nd^{3+}),* which was carried through combustion method, having as an activator of glycine technique, and as a participant a small fraction of aluminum as it contributes in the crystallization of simple cubic phase. Also the results of its structural and optical characterization will be presented, which were made by classical methods such as X-ray diffraction; Scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.

Likewise, the temporal dynamics analyzes were made for transitions and ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) at 590nm and ($^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{5/2}$) at 800 nm Thus, using the knowledge of electronic transitions, the values for the parameters related to the energy bands (band gaps) are found, with the purpose of subsequent analysis multifonons decay rate most directly, without the need for mathematical approach individual for each transition. It is the main objective of this work.

Furthermore, an analysis of the thermal sensitivity of the material through the fluorescence intensity ratio of theory will be performed (RIF) in order to indicate the material as a good temperature sensor.

Keyword: Rare Earth, fluoride matrices, luminescence, thermal sensing, multifonons decay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tabela Periódica onde se tem em destaque os elementos terras raras[5]. 13
Figura 2 - Níveis de energia dos íon terras raras e suas emissões. 17
Figura 3 - Gráfico da relação entre blindagem e o número de elétrons da camada 4f 18
Figura 4 - Desdobramento de níveis. 20
Figura 5 - 5(a) Sistema de três níveis , 5(b) Sistema de 4 níveis. 22
Figura 6 - Níveis de energia do neodímio excitado a 514nm. 23
Figura 7 - ilustração de um material luminescente 27
Figura 8- Estrutura de fluoreto dopada com o íon trivalente de neodímio. 30
Figura 9 - a) absorção e b) emissão 33
Figura 10 - a) emissão espontânea e b) emissão estimulada 34
Figura 11 - Esquema de uma transição não radiativa. 38
Figura 12 - a) Transferência não radiativa ressonante b) transferência não radiativa assistida por fônons .....**Erro! Indicador não definido.**
Figura 13 – Processo de migração (a). Processo de aniquilamento (b) 42
Figura 14 - a) Absorção Sequencial b) Absorção Simultânea 46
Figura 15 - Geração de Segundo Harmônico 47
Figura 16 - Transferência de energia por adição de fótons. 48
Figura 17 - Sensibilização Cooperativa. 49
Figura 18 - Luminescência Cooperativa. 50
Figura 19 - Esquema de CAE não ressonante. 51
Figura 20 - Down Shifting. 53
Figura 21 - Mecanismo Quantum Cutting 54
Figura 22 - Esquema simples de um sensor óptico 56
Figura 23-Composição de um material. 66
Figura 24 - Ilustração de um microscópio eletrônico de varredura. 67
Figura 25 - MEV TM1000 Hitachi. 68
Figura 26 - Esquema teórico da difração. 69
Figura 27 - Medição da massa dos reagentes. 75
Figura 28 - Adição de Fluoreto de Amônia e agitação. 75
Figura 29 - Tratamento térmico e produto final. 76
Figura 30 - Difratograma do fluoreto de estrôncio dopado com neodímio. 77
Figura 31 - EDX do Fluoreto de estrôncio dopado com neodímio. 78
Figura 32 - MEV do fluoreto de estrôncio dopado com neodímio. 79
Figura 33 - Espectro de fluorescência e seus respectivos níveis. 80
Figura 34 - Gráfico do tempo de decaimento para a transição em análise. 81
Figura 35 - Gráfico do tempo de decaimento para a transição em análise. 87
Figura 36- Diagrama de níveis de energia simplificado para o Nd^{3+} da amostra SrF_2: Nd^{3+}, excitada em 532 nm. 91
Figura 37 - Espectro de luminescência do SrF_2:Nd^{3+} ,tratado termicamente a 700°C, a 25°C e a 300°C 92
Figura 38 - Espectro de luminescência do SrF_2:Nd^{3+} de 25°C a 300°C, com variações de 50°C,a partir de 50°C. 92
Figura 39 - Curva da RIF do pó cerâmico de SrF_2:Nd^{3+} em função da temperatura. 94

Figura 40 - Monolog da curva FIR para o inverso da temperatura.....87
Figura 41 - Curva de Sensitividade térmica do $SrF_2:Nd^{3+}$. 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração eletrônica dos terras raras 16
Tabela 2 - Lista de emissores forte e fracos.....21
Tabela 3- Materiais utilizados 65
Tabela 4 - Tabela referente transição 1. 86
Tabela 5 - Tabela referente a transição 2 87
Tabela 6 - Valores para transição 1 89
Tabela 7 - Valores para transição 2. 89

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....11

CAPÍTULO 1- TERRAS RARAS.....12

1.1 INFORMAÇÕES E UM BREVE HISTÓRICO.....13

1.2 PROPRIEDADES.....15

1.2.1 DESDOBRAMENTO DE NÍVEIS.....19
1.2.2 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.....21

1.3 NEODÍMIO......22

1.4 APLICAÇÕES BÁSICAS......24

1.5 MATERIAIS LUMINESCENTES.....26

1.5.1 NANOCRISTAIS.....28
1.5.2 INTERAÇÕES NANOSCÓPICAS.....28
1.5.3 MATRIZES DE FLUORETO DOPADAS COM TR^{3+}.....29

CAPÍTULO 2- TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS.....31

2.1 INTRODUÇÃO.....32

2.2 TRANSIÇÕES RADIATIVAS......33

2.2.1 TEORIA DE JUDD-OFELT.....35

2.3 TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS OU MULTIFONÔNICAS.....38

2.3 RELAXAÇÃO CRUZADA.....42

CAPÍTULO 3- CONVERSÕES DE ENERGIA.....43

3.1 INTRODUÇÃO.....44

3.2 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA.....45

3.2.1 ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO (AEE).....46

3.3 PROCESSOS COOPERATIVOS......48

3.3.1 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA POR ADIÇÃO DE FÓTONS(ETU).....48
3.3.2 SENSIBILIZAÇÃO COOPERATIVA.....49
3.3.3 LUMINESCÊNIA COOPERATIVA.....50

3.4 CAE NÃO RESSONANTE......51

3.5 CONVERSÃO DESCENDENTE DE ENERGIA......52

3.5.1 MECANISMO DOWNSHIFTING.....53
3.5.2 MECANISMO QUANTUM CUTTING.....54

CAPÍTULO 4- SENSORIAMENTO ÓPTICO.....55

4.1 INTRODUÇÃO **56**

4.2 APLICAÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS **57**

4.2.1 MEDIÇÃO DE DISTÂNCIA 58
4.2.2 SENSORIAMENTO DE TEMPERATURA 60

4.3 RIF – RAZÃO DA INTENSIDADE DA FLUORESCÊNCIA **61**

CAPÍTULO 5- MATERIAIS, TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E MÉTODO DE SÍNTESE **63**

5.1 INTRODUÇÃO. **64**

5.2 MATERIAIS UTILIZADOS. **65**

5.3 TÉNICAS DE CARACTERIZAÇÃO. **66**

5.3.1 MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA). 67
5.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. 69

5.4 METODOLOGIA. **71**

CAPÍTULO 6- RESULTADOS E DISCUSSÃO **73**

6.1 INTRODUÇÃO **74**

6.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE SRF_2 : ND^{3+} ,VIA COMBUSTÃO. **75**

6.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DO PÓ CERÂMICO DE SRF_2 : ND^{3+} **76**

6.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X. 77
6.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOX DOS PÓS CERÂMICOS DE SRF_2: ND^{3+}. 78
. 78
6.3.4MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. 78

6.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA **80**

6.5 DINÂMICA TEMPORAL **81**

6.6 CÁLCULO DAS CONSTANTES RELACIONADAS AO *GAP* ENERGÉTICO. **88**

6.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EMISSÃO FLUORESCENTE EM PÓS CERÂMICOS DE SRF_2:ND^{3+}(0,5)AL(10). **90**

CAPÍTULO 7- CONCLUSÃO **89**

APÊNDICE A **92**

APÊNDICE B **95**

APÊNDICE C **98**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 100

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve um significativo avanço com as pesquisas na área de materiais nano-cristalinos que são dopados com terras raras em sua forma iônica. Devido sua variabilidade aplicativa, os nano-cristais têm sido muito visados já que sua empregabilidade vai desde do uso em displays ópticos á materiais luminescentes em células solares , marcadores , sistemas biológicos e sensores térmicos, aplicação essa , que é o foco desse trabalho.

O íon terra rara escolhido para a dopagem da matriz, foi o de *neodímio* ***(Nd^{3+})***, cuja as propriedades são de extrema importância no processo de conversão de energia, que com a ajuda da técnica FIR(*razão de intensidade de fluorescência*), será possível analisar o acoplamento térmico entre os níveis energéticos desejados e estudar numericamente o comportamento fluorescente do material devido a diferentes estímulos térmicos .

O objetivo do trabalho é o estudo luminescente, através de conversão de energia, da matriz de ***fluoreto de estrôncio (SrF_2)*** dopada com ***(Nd^{3+})*** **,** tendo como finalidade o cálculo dos parâmetros de rede e será finalizado com uma análise para o seu suposto uso como sensor de temperatura.

A dissertação apresenta em seu *capítulo 1*, o proposto teórico dos **terras raras** e suas propriedades básicas e a análise teórica sobre **materiais luminescentes** . No *capítulo 2*, serão mostrados os **processos de transição eletrônica**, bem como, seus principais conceitos teóricos. Em seguida, no *capítulo 3*, será apresentada os tipos de **conversão de energia** relacionadas as transições eletrônicas .Seguindo, no *capítulo 4,* será visto um proposto básico sobre **sensoriamento óptico**, incluindo algumas aplicações. Além disso, insere-se também nesse contexto da teoria da razão da intensidade da fluorescência. Em seu *capítulo 5*, tem-se a apresentação dos materiais e métodos utilizados, assim como, as principais técnicas de caracterização. No *capítulo 6* serão apresentados os resultados e discussões e no *capítulo 7* a respectiva conclusão juntamente com uma proposta perspectiva de continuação de análises.

CAPÍTULO 1

TERRAS RARAS E MATERIAIS LUMINESCENTES

Neste capítulo, será mostrado um pouco do histórico relacionado aos elementos terras raras, bem como, suas propriedades e algumas aplicações. Além da visão teórica dos materiais luminescentes.

1.1 INFORMAÇÕES E UM BREVE HISTÓRICO

A denominação ***terras raras*** ou ***metais de terras raras***, é dada a um agrupamento de 17 elementos, que existem em baixa quantidade mas com uma distribuição relativamente uniforme pela crosta terrestre. Alguns pesquisadores criticam o termo dado *terra rara,* já que os lantanídeos não são tão raros, exceto o *promécio* que não se encontra naturalmente. Nos Estados unidos da América (E.U. A), na Austrália, na China e na Índia, é onde se encontram as maiores reservas desses elementos. (Jha, 2014)

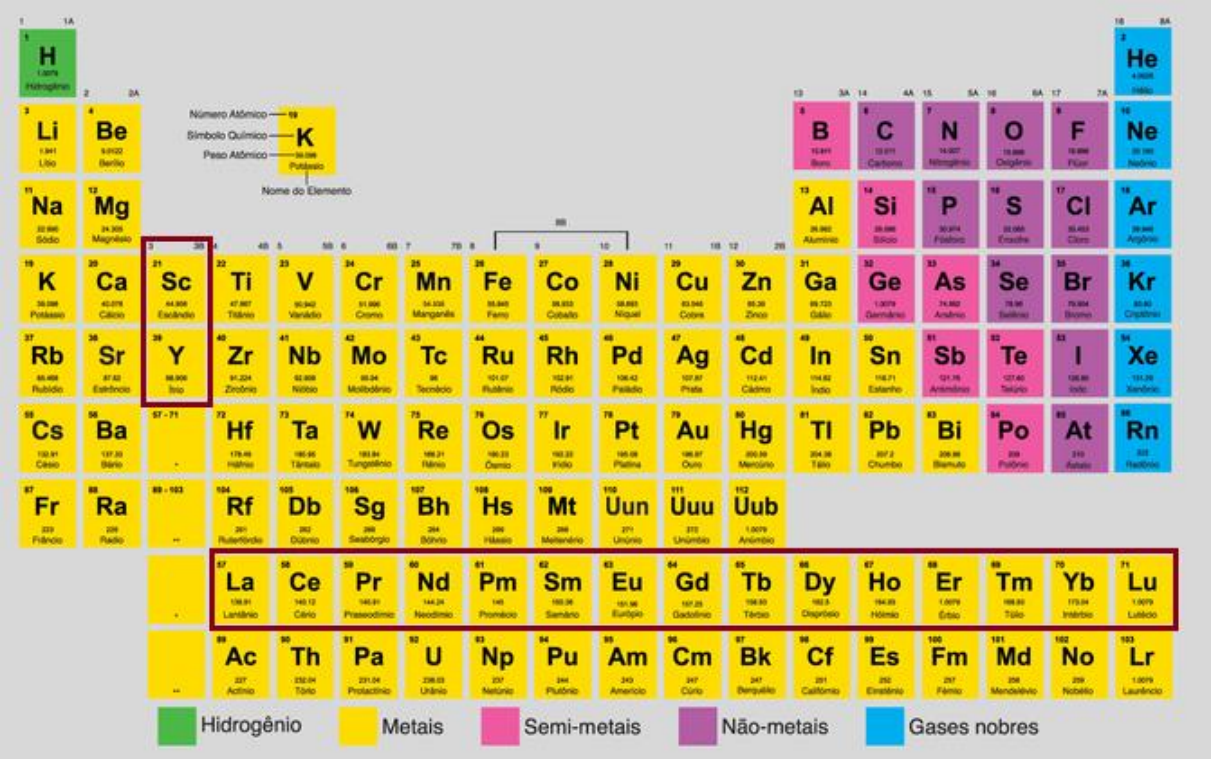

Figura 1 - Tabela Periódica onde se tem em destaque os elementos terras raras[5].

De acordo com alguns especialistas o *Cério* foi o primeiro elemento *terra rara* a ser encontrado, feito esse realizado pelo químico e mineralogista sueco *Axel Fredrik Cronstedt,* por volta de 1751.Fato esse contestado por outros, que afirmam que o inicio de tudo deu-se com *Carl Axel Arrhenius* outro químico e mineralogista sueco, que descobriu a chamada *Iterbita* ,conhecida também como *Gadolinita*. Como esses elementos foram encontrados em minerais de cunho raro , foram denominados *terra raras*. (Jha, 2014)

Mais adiante, no século 19, outro químico sueco chamado *Carl Gustaf Mosander* , descobriu mais quatro elementos com a mesma características dos anteriores, que são

: didímio , érbio , térbio e lantânio. Após alguns anos, nesse mesmo período, o *samário, o praseodímio, o neodímio e o européio*, foram obtidos a partir do *óxido de Didímio.*

No início do século XX, os números atômicos dos elementos descobertos foram determinados, devido ao uso dos raios – X no estudo da difração em cristais por um físico britânico chamado *Henry Gwyn Jeffreys Moseley*, onde a partir daí se determinou que haveriam 15 elementos pertencentes a família dos lantanídeos .Além disso o uso dessa técnica , mostrou que o *háfnio* que foi descoberto por *Dirk Coster e Georg von Hevesy* , não se enquadra como "terra rara" e o suposto elemento com número atômico 71 não existia (Isolani, 2005) (American Chermistry , Concil and Aplications).

Em relação a área da óptica, o primeiro a utilizar os metais de terras raras foi o físico francês *Jean Becquerel* ao fazer experiências utilizando sais destes elementos, descobriu que as linhas de absorção dos íons terras-raras ficam bastante finas a baixas temperaturas, por volta de 85K. A partir daí foi possível relacionar linhas do espectro de absorção em cristais dopados com terras raras com transições ópticas intraconfiguracionais. Com o advento da mecânica quântica, muitas outras aplicações foram surgindo em relação as propriedades ópticas das terras raras, como por exemplo , o entendimento de como se comportavam as terras raras quando inseridas em cristais, o *efeito quenching* , dentre outros. Logo após essas descobertas, o processo de transferência de energia envolvendo íons de terras raras foi muito analisado, estudos esses impulsionados devido a produção de emissão Anti – Stokes. Esse é conhecido como *conversão ascendente de energia*, onde íons são excitados por fotons de baixa energia e emitem fótons de energia mais alta (Jha, 2014).

Devido a alta eletropositividade desses metais, seus compostos são comumente iônicos, e são classificados como *óxidos, halogenetos, carbonetos fosfatos e silicatos.* Na atualidade, avanços com o estudo desses elementos, na sua maioria, são voltados para a produção de equipamentos com aplicabilidade em *fotônica*, já que os mesmos , quando colocados em um isolante sólido e excitados com a fonte luminosa ideal ,emitem luminescência de diferentes formas. (Jha, 2014)

1.2 PROPRIEDADES

As propriedades gerais atribuídas a esses elementos advém principalmente de sua configuração eletrônica, que são mostradas na tabela (1) ,além disso , podem ter, alto brilho, alta condutividade elétrica, estão juntos a outro minerais e podem ser encontrados com materiais não metálicos comumente no estado de oxidação tipo III. Mesmo assim, boa parte pode ter oxidação do tipo II e IV, sendo que esses, não possuem uma estabilidade tão favorável em relação aos do tipo III, onde é nesse estado que os terras raras são aplicados em equipamentos ópticos. Uma característica muito peculiar a esses elementos, é a chamada *contração lantanídica*, que ocorre devido ao efeito eletrostático ligado com o aumento de carga nuclear blindada, causando assim, uma diminuição no tamanho iônico e atômico com um certo aumento no numero atômico. O formato espacial dos íons trivalentes dos elementos terras raras é muito diferente dos outros metais. Sendo os mesmos maiores, acaba ocorrendo uma variação no número de coordenação de 6 a 12, onde em sua normalidade varia entre 8 e 9 (MARTINS & ISOLANI, 2005)

Os Lantanídeos adotam as configurações $[Xe]\ 4f^{n}\ 6s^{2}$ ou $[Xe]\ 4f^{n-1}\ 5d^{1}6s^{2}$. Em relação aos terras raras que não possuem a camada 4f ou a tem só que completamente preenchida, não é possível estimular processos de emissão ou absorção, justamente por não se dispor de níveis energéticos para isso. Esses podem ser observados na tabela (1). Quando os TR's são usados como elementos dopantes , as matrizes que os recebem, apresentam características ópticas melhores que outros materiais oticamente ativos, além disso, seus níveis de energia continuam bem estabelecidos ,sofrendo poucas alterações do campo cristalino da matriz. Os íons de terras raras são muito utilizados no processo de dopagem de vidros e cristais ,para que os mesmos sejam usados como ativos em lasers que funcionam no visível e próximo do infravermelho. Além disso, podem ser usados em sensores ou em amplificadores ópticos. (MARTINS & ISOLANI, 2005)

Em relação ao preenchimento de seus orbitais, o que irá determina-los será a regra de Aufbau, onde a mesma afirma que o preenchimento deve ocorrer sucessivamente, na ordem crescente de energia, obedecendo a quantidade de elétrons possíveis em cada nível. (WEMPLE, 1973). Os íons trivalentes dos terras

raras podem ser classificados como paramagnéticos, exceto o ítrio, o lantânio e o lutécio, que são classificados como diamagnéticos .

Tabela 1- Configuração eletrônica dos terras raras .

Elemento	***N° Atômico***	***Configuração eletrônica***	***Configuração Eletrônica (3+)***	***Tipos de Oxidação***
Escândio (Sc)	21	$[Ar]3d^1 4s^2$		3
Ítrio(Y)	39	$[Kr]4d^1 5s^2$		3
Lantânio(La)	57	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0$	2 , 3
Cério(Ce)	58	$[Xe]4f^2 6s^2$	$[Xe]4f^1$	2 , 3 , 4
Praseodímio(Pr)	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^2$	2 , 3
Neodímio(Nd)	60	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^3$	3
Promécio(Pm)	61	$[Xe]\ 4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^4$	2 , 3
Samário(Sm)	62	$[Xe]\ 4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^5$	2 , 3
Európio (Eu)	63	$[Xe]\ 4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^6$	2 , 3
Gadolínio(Gd)	64	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$	2 , 3 , 4
Térbio(Tb)	65	$[Xe]\ 4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8$	2 , 3
Disprósio(Dy)	66	$[Xe]\ 4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^9$	2 , 3
Hólmio(Ho)	67	$[Xe]\ 4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	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	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	3

Em relação aos elétrons da camada 4f, para que haja a retirada dos mesmos do nível mencionado, é necessário praticamente a mesma energia usada para fazê-lo no nível 5d, assim há uma remoção de elétrons no nível 6s e 4f , onde os níveis 5s e 5p permanecem os mesmos ,tornando o resto dos elétrons do nível 4f protegidos de interferências externas. Um exemplo a citar, é o íon trivalente de neodímio que perde

três elétrons da camada 6s e um da 4f. Esse efeito será discutido com mais detalhes, no decorrer do capítulo. (Ohlweiler, 1971)

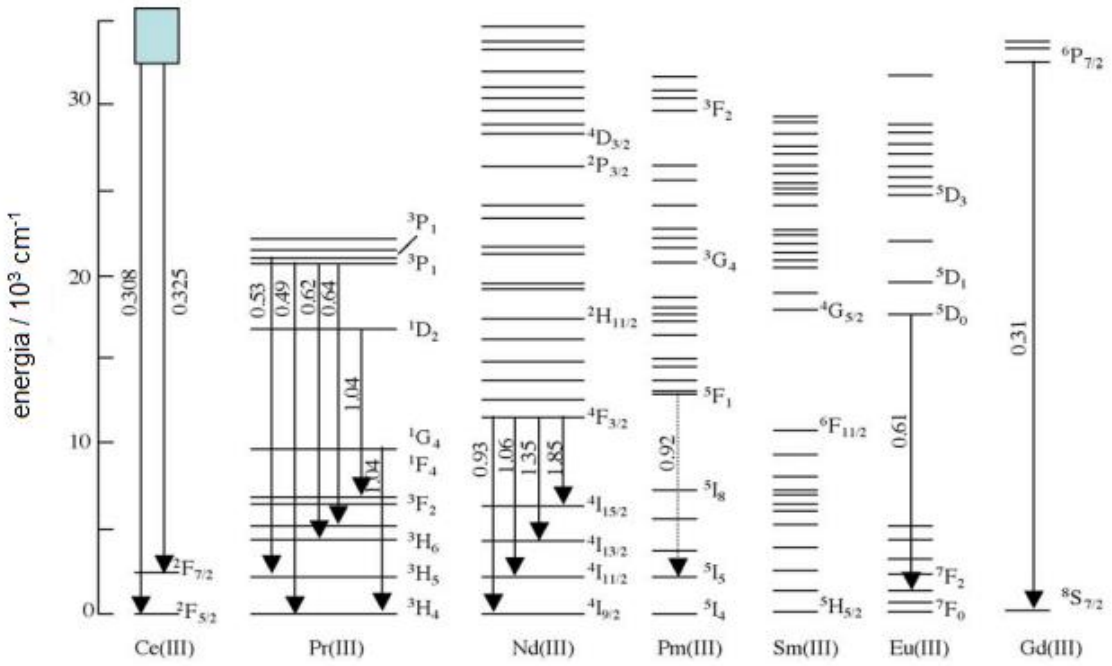

Figura 2 - Níveis de energia dos íon terras raras e suas emissões.

A figura acima ilustra os níveis de energia de alguns íons trivalentes de terras raras. Essas linhas, são representadas, uma por uma, por uma letra maiúscula que está ligada ao momento angular orbital(L) , um sobrescrito relacionado ao momento angular de spin(S) e um subscrito que representa o momento angular total(J). Sendo assim, a representação geral dada é definida pela forma : $^{2S+1}L_J$. (Ohlweiler, 1971)

Os íons terras raras, possuem a camada 4f protegida, ou seja , blindada e comprimida por uma camada vedada $5s^2\ 5p^6$, tendo assim como consequência , uma diminuição sensitiva nos níveis eletrônicos , relacionada ao campo cristalino da vizinhança , que perturbará de forma mínima o nível 4f. Sendo assim, o campo cristalino, gerado pelo hospedeiro, tem a mínima influência sobre os elétrons que estão abarcados pela camada $5s^2\ 5p^{6,}$ característica essa, de todos os íons terras raras (3+). Como eles são oticamente ativos, essa peculiaridade, não sofrerá tanta interferência devido a essa blindagem, que origina dois efeitos: o acoplamento fônon fraco – elétron,

devido a blindagem e o chamado *splitting*, transformando S, L e J em aceitáveis números quânticos. (LIBRANTZ, 2000)

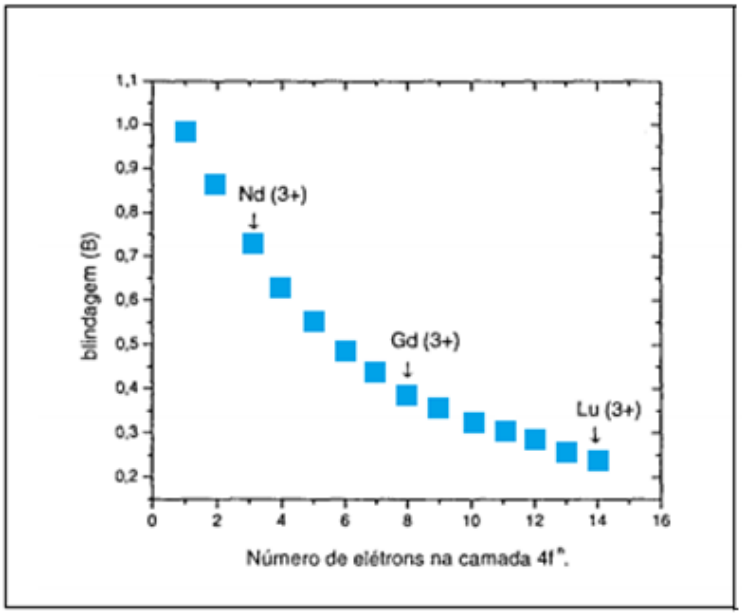

Figura 3 - Gráfico da relação entre blindagem e o número de elétrons da camada 4f **(LIBRANTZ, 2000)**

O gráfico acima mostra que quanto menos elétrons tiver a camada 4f, melhor será o efeito de blindagem. Outra propriedade dos TR's, é que , quando os mesmos são introduzidos em matrizes hospedeiras , seus níveis de energia continuam bem estabelecidos, sofrendo poucas alterações devido ao campo cristalino da matriz . Os íons de terras raras são muito utilizados no processo de dopagem de vidros e cristais, para que os mesmos sejam usados como ativos em lasers que funcionam no visível e próximo do infravermelho. Além disso, podem ser usados em sensores ou em amplificadores ópticos. A capacidade de armazenagem energética, devido a transições eletrônicas que acontecem numa ordem temporal na casa dos 10ms entre os subníveis, acaba sendo extremamente alta. Em relação as propriedades químicas dos lantanídeos, que por acarretamento de camadas externas completamente preenchidas , são de caráter similar , ou seja , possuem propriedades químicas iguais. As dissemelhanças começam a aparecer em suas propriedades físicas, magnéticas e de uma forma especial em suas propriedades ópticas. (LIBRANTZ, 2000)

1.2.1 DESDOBRAMENTO DE NÍVEIS

Alguns tipos de interações dentro do sistema causam o chamado desdobramento de níveis, e elas podem ocorrer devido a relação entre os elétrons e o núcleo do íon, na chamada interação de campo central ; em seguida a interação entre elétrons ,no chamado efeito Zeeman , onde se leva em consideração os momentos angulares orbital e de spin, e por último a relação definida como efeito Stark, onde a comunicação acontece entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira. (UDO, 2008).

O efeito Zeeman ocorre quando um átomo fica sujeito a um campo magnético externo, onde surge um torque que irá alinhar o momento de dipolo com o campo, sendo assim, aparecendo uma energia potencial de orientação linear. (SANTOS, 2006). Quando há interação entre o íon terra rara e o campo cristalino do hospedeiro, ou seja, há uma interação do campo elétrico externo e a distribuição de cargas, ocorre o chamado efeito Stark. (UDO, 2008) Se um íon de terra rara é inserido em um composto cristalino, a Hamiltoniana do sistema é dada pela equação abaixo:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H_{LIVRE}} + \boldsymbol{H_{CC}} \tag{1.1}$$

onde H_{LIVRE} é a Hamiltoniana do íon livre e H_{CC} é a Hamiltoniana relacionada a interação eletrônica no nível 4f. Devido as interações fracas no nível em questão, a Hamiltoniana do íon livre em uma matriz sólida pode ser dada por:

$$\boldsymbol{H_{LIVRE}} = \boldsymbol{H_O} + \boldsymbol{H_C} + \boldsymbol{H_{SO}} \tag{1.2}$$

sendo H_O a hamiltoniana do campo central , que está relacionada ao elétron orbitando ao redor do núcleo, H_C a Hamiltoniana da interação Coulombiana e o H_{SO} está relacionado ao acoplamento spin – órbita . A interação devido as forças Coulombianas, no íon livre, promove o desmembramento nos estados orbitais eletrônicos no nível 4f , tendo como resultado uma variabilidade de diferentes estados , com energias definidas pelo número quântico (L) e pelo spin (S). A figura (4) ilustra com mais detalhes os desdobramentos. (MARTINS V. M.)

A derradeira interferência sofrida por íons trivalentes de terras raras, é a do campo cristalino, onde cada nível relacionado a interação spin-órbita irá se subdividir em outros níveis denominados níveis Stark. O número de subníveis Stark dependerá da simetria do cristal e do momento angular total. As distancias comuns a esses subníveis é da ordem de aproximadamente 10^2 cm^{-1}, como ilustrado na figura abaixo. (MARTINS V. M.)

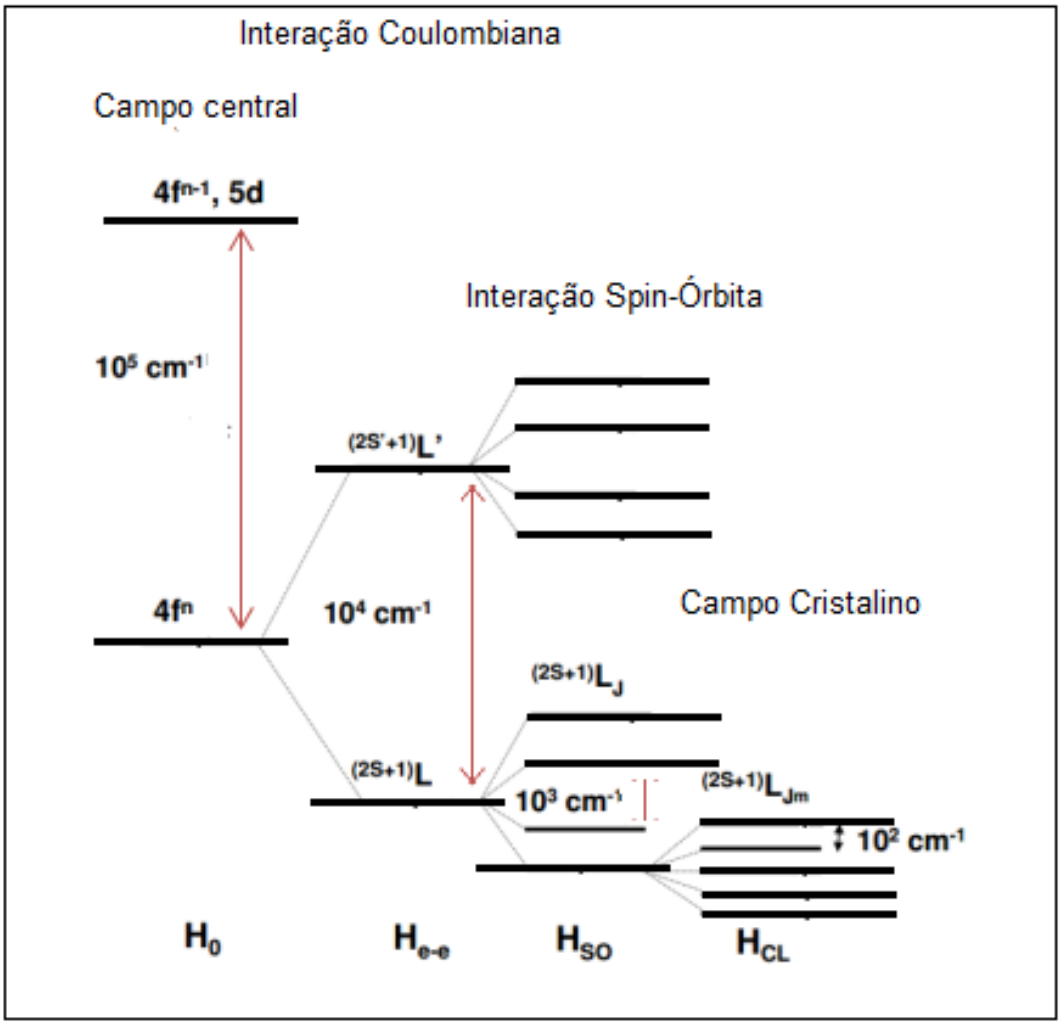

Figura 4 - Desdobramento de níveis.

1.2.2 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.

Em caráter geral, as propriedades espectroscópicas dos íons terras raras têm como base a absorção e a emissão ópticas. A absorção ocorre em bandas de energia muito estreitas e bem estabelecidas. As transições desse grupo são, pela regra de seleção do espectro atômico proibidas, pois possuem transição do tipo f-f. Mas, quando há uma alteração em sua simetria , a mesclagem de algum estado de paridade oposto torna as transições permitidas. Além disso, após a *complexação* desses íons com ligantes orgânicos, faz com que o espectro de absorção seja muito pouco perturbado devido a blindagem existente na camada 4f, como já explicado no tópico anterior. Em relação a emissão , os íons são divididos em emissores fortes , fracos e os que não exibem florescência .

A emissão ou absorção advém de transições de caráter de *dipolo elétrico, dipolo magnético*. Em relação a emissão , as mesmas se originam das transições ocorridas na camada 4f, onde as interações eletrônicas , ocorrendo ou não , podem ser de origem Coulombiana ou de Spin – Órbita. Já na absorção, o mecanismo ocorre em bandas definidas e afuniladas, as chamadas transições f-f, onde de acordo com as regras de seleção seriam sistematicamente proibidas. (Quirino, 2007)

Os emissores fortes possuem fluorescência na região do visível variando em seu comprimento de onda de 545nm até 643nm. Os emissores fracos que podem ser observados na tabela abaixo tem sua fraca emissão devido a proximidade dos níveis eletrônicos, o que favorece o aparecimento do processo de transição não radiativa. Nos que não emitem fluorescência, La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} **,** os níveis de tripleto do ligante usado ,estão na próxima página , a partir do primeiro estado excitado . (Quirino, 2007)

Tabela 2 - Lista de emissores fortes e fracos

EMISSORES FRACOS	EMISSORES FORTES
Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} , Er^{3+}, Pr^{3+}e Nd^{3+}	*$Tb^{3+,}$ Dy^{3+}, Sm^{3+}e Eu^{3+}*

1.3 NEODÍMIO.

O terra rara *Neodímio (gr. neo, novo, dydimos,gêmeo)*, na maioria das vezes , é localizado na sua forma iônica (**Nd^{3+}**) ,tem configuração eletrônica $[Xe]4f^4 6s^2$e numero atômico 60. A sua descoberta é atribuída *a* *Carl Auer von Welsbach*, em 1885 , que obteve o elemento a partir do dídimio usando técnicas espectroscópicas.

A condutividade elétrica do neodímio é 64μΩ-cm a temperatura ambiente e sua condutividade térmica é de 16,5 W/(m.K). Pesquisas atuais mostram que o neodímio é usado em analises espectroscópicas, o laser do composto (Nd-YAG) é usado como forma de diagnosticar glaucoma. Atribui-se ao íon 3+ de neodímio uma certa importância, dentre os demais, devido a sua emissão em 1060nm , que é bastante utilizado em lasers industriais e em várias áreas relacionadas a pesquisas cientificas. *L.F Jonson* foi o primeiro a desenvolver um laser com neodímio usando uma matriz hospedeira de tungstato de cálcio ($CaWO_4$) e a partir daí várias outras pesquisas foram sendo desenvolvidas mudando-se a matriz e observando suas respectivas propriedades espectroscópicas. .

Uma das particularidades do Nd^{3+} é o seu sistema de quatro níveis quando o mesmo é inserido em um cristal ou em um vidro. Em um sistema de três níveis, existe uma probabilidade de o fóton emitido ser reabsorvido entre o nível metaestável e seu estado fundamental, enquanto que para um sistema de quatro níveis a probabilidade de que isso ocorra é bem pequena, já que a relaxação acontece entre um nível metaestável e outro intermediário. A figura (5) apresenta um esquema desse processo. (MARTINS V. M.)

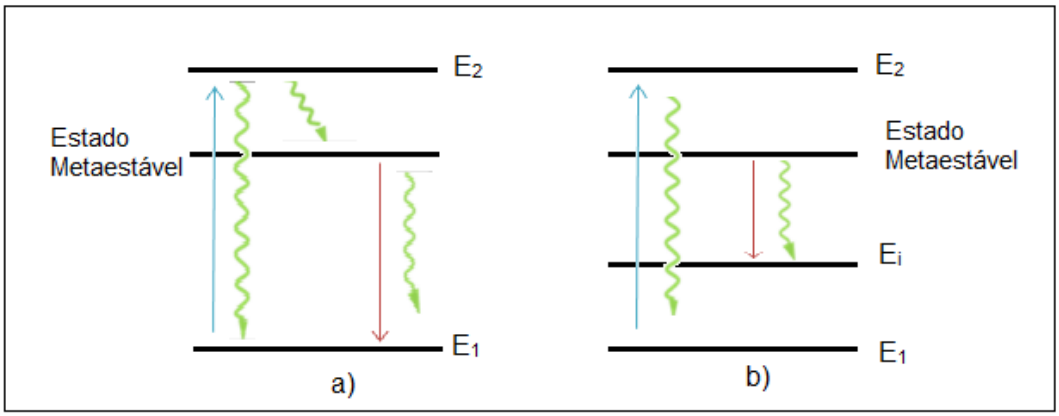

Figura 5 - 5(a) Sistema de três níveis , 5(b) Sistema de 4 níveis.

Para o íon de neodímio o estado fundamental E_1 corresponde ao nível $^4I_{9/2}$ e o nível dito metaestável corresponde ao $^4F_{3/2}$. Um nível metaestável, é aquele no qual a relaxação para os demais níveis de energia menor é bloqueada pela regra de transição do próprio sistema, isso faz com que o tempo de vida do nível metaestável seja maior do que o dos outros níveis .Em matrizes dopadas com Nd^{3+} as emissões ocorrem em comprimentos de onda de 880nm, 1060nm, 1340nm e 1850nm. A figura (6) ilustra os níveis relacionados com os comprimentos de onda citados.

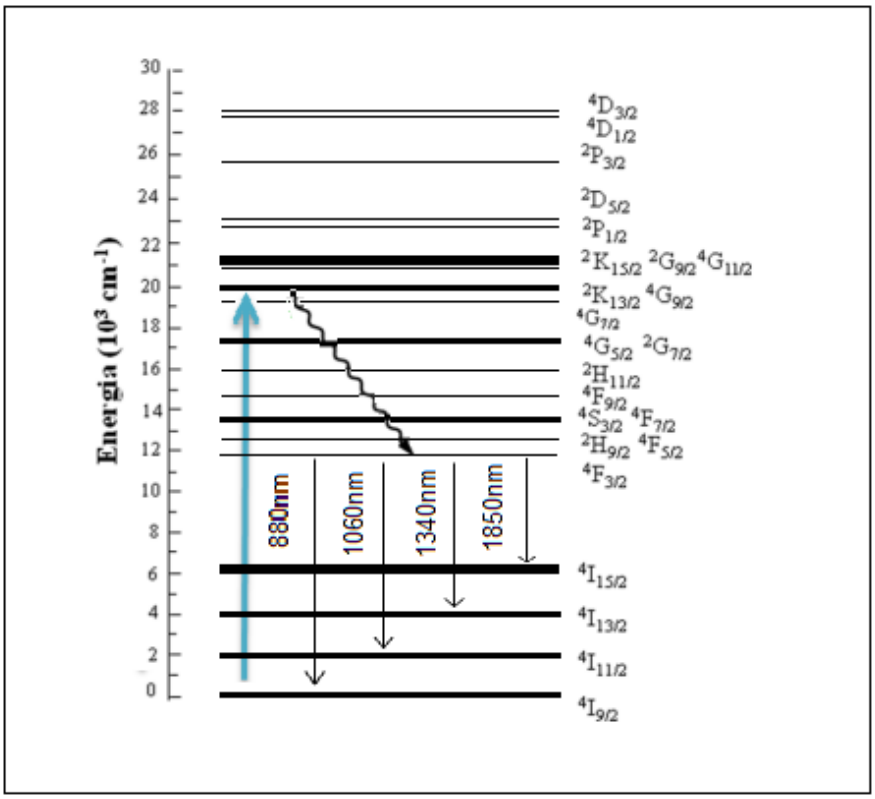

Figura 6 - Níveis de energia do neodímio excitado a 514nm.

Quando usados como dopantes em cristais, os íons de neodímio mostram uma ótima relaxação laser, permitindo assim, uma ação laser de onda contínua em temperatura ambiente. Por isso, o neodímio passou a ser mais analisado, e usado também em vidros, como já citado acima. (Powell, 1998)

Em relação as aplicações dadas ao neodímio, essas vão desde ao uso na fabricação de óculos com proteção a sais que fazem parte da composição de esmaltes e corantes. O imã de neodímio é outro exemplo muito importante de aplicação, já que o mesmo é de grande relevância na indústria. (Barbalace)

1.4 APLICAÇÕES BÁSICAS.

A primeira aplicação dada aos metais de terras raras é datada de 1885 na chamada *lâmpada de gás Welbasch*, onde são usados o nitrato de tório e nitrato de cério , que depois de aquecidos , transformam-se em óxidos e emitem luz. (MARTINS V. M.)

O mesmo responsável pelo invento descrito acima descobriu que quando se atrita uma liga de cério e ferro, faíscas são emitidas, dando começo a indústria dos isqueiros. Atualmente as aplicações vão desde a dessulfurizarão do aço utilizando compostos de terras raras com Silício a fósforos raios-X usando $Tb^{3+}:La_2O_2S$ *ou* $Tb^{3+}:Gd_2O_2S$, $Eu^{2+}:BaFCl$. Pode-se citar também o uso em tecnologia com materiais luminescentes.

Os Terras raras são indispensáveis em muitas áreas diferentes, de linhas aeroespaciais até manufaturas específicas. Os ímãs desses materiais são considerados extremamente fortes, onde alguns conservam suas propriedades magnéticas mesmo em altas temperaturas, tornando assim seu uso, ótimo na aplicação em aeronaves (American Chermistry , Concil and Aplications)

Na área médica, a força dos ímãs de terras raras é utilizada em dispositivos produtores de imagens para diagnósticos, como por exemplo, a ressonância magnética nuclear. Muitos são usados como *agentes de contraste* devido suas propriedades paramagnéticas que mudam os tempos de relaxação dos prótons da água dos tecidos onde os mesmos estão, e assim tornando-os de fácil localização. Hoje, muitos pesquisadores estão dando bastante foco a essa propriedade buscado terras raras que funcionem ainda melhor como agentes de contraste, já que o único elemento utilizado na RMN é o *Gadolínio(Gd).* Além disso, são usados em modernas máquinas cirúrgicas. O ítrio é usado em lasers e em drogas. (Jha, 2014)

Já na área energética, os íons terras raras podem ser utilizados em lâmpadas que consomem menos energia e em baterias de carros elétricos. Uma nova função que está sendo dada a esses materiais, é a chamada refrigeração magnética, que em algum tempo poderá otimizar o desempenho de refrigeradores domésticos.

Os elementos terras raras, são de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados , estão presentes em fones de ouvido , microfones , fibras ópticas, HDs e etc. Por isso esses elementos são importantíssimos para a evolução

tecnológica. Como citado, os terras raras, são utilizados para fins de redução de consumo energético, com isso , podendo também serem utilizados em automóveis com o mesmo intuito , onde são usados em conversores catalíticos com a intenção de diminuir a emissão e poluentes. Os catalizadores utilizados em automóveis são do tipo “three way”, onde o terra rara usado é o óxido de cério, devido suas propriedades oxi – redutora e estabilizadora (MARTINS & ISOLANI, 2005)

Na área de “vidros” , assim como na área de catalisação , o terra rara mais usado é o cério, onde o mesmo é usado , na sua forma de óxido, para polir e também pode ser usado no processo de descoloração. O mesmo é usado igualmente, na área de fabricação de lentes oftalmológicas devido sua boa absorção na região do ultravioleta. O óxido de lantânio (La_2O_3) é usado para a obtenção de vidros com excelência óptica, que são utilizados para a fabricação de lentes de alta precisão.

O óxido de neodímio é utilizado para produção de óculos de alta proteção, como por exemplo, para trabalhadores que usam a técnica de soldagem e fusão, já que o mesmo absorve a “luz” amarela emitida pelo sódio.

Além disso, são utilizados em refinação de petróleo e em ligas de metal para determinados fins. (Jha, 2014)

1.5 MATERIAIS LUMINESCENTES

Quando há o estímulo de um meio, e essa incitação resulta na origem de **luz**, dar-se o nome de *luminescência.* Existem algumas formas de incitação, como por exemplo, radioluminescência, eletroluminescência, fotoluminescência, quimiluminescência, mecanoluminescência e catodoluminescência.

O meio citado acima é denominado *matriz hospedeira*, onde o mesmo, é composto por *ativadores*, que são os íons luminescentes e as impurezas. Sendo assim, o mecanismo de luminescência funciona quando, exemplificando de forma fotoluminescente , a radiação penetra a matriz hospedeira e o íon que a compõem ,podendo ser TR ou metal de transição, é excitado, liberando fótons.

A fotoluminescência, no que diz respeito a aplicabilidade , é uma técnica muito usada, pois se tratando de íons de terras raras como Eu^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}, Tb^{3+}, que emitem em determinados comprimentos de onda , tem bastante utilidade na área de lasers , mostradores ópticos , luzes e etc. (PETELA, 2010)

Para que a matriz seja dada como utilizável, é necessário que ela tenha uma boa eficiência quântica, conceito esse discutido no capítulo 2, deve ser de fácil ativação , emitir na frequência desejada para a determinada aplicação ,e ser de fácil fabricação. Novos tipos de matrizes estão sendo pesquisadas, a fim de se ampliar a qualidade e a variedade de matrizes eficientes. (Orlovskii, 1996)

A figura 7 mostra um esquema de fotoluminescência, onde uma matriz hospedeira é estimulada por um feixe luminoso. Essa matriz é composta por íons ativadores que absorvem a energia de excitação e logo em seguida emitem luminescência, já que, com a absorção os mesmos migrarão para o seu estado excitado e em seguida retornam ao estado fundamental. Esse processo é chamado de transição radiativa.

Entretanto, nem toda energia que é absorvida é transformada em radiação, parte dela será liberada para a matriz, num processo definido como transição não radiativa. Ambos os processos serão detalhados no capítulo 2.

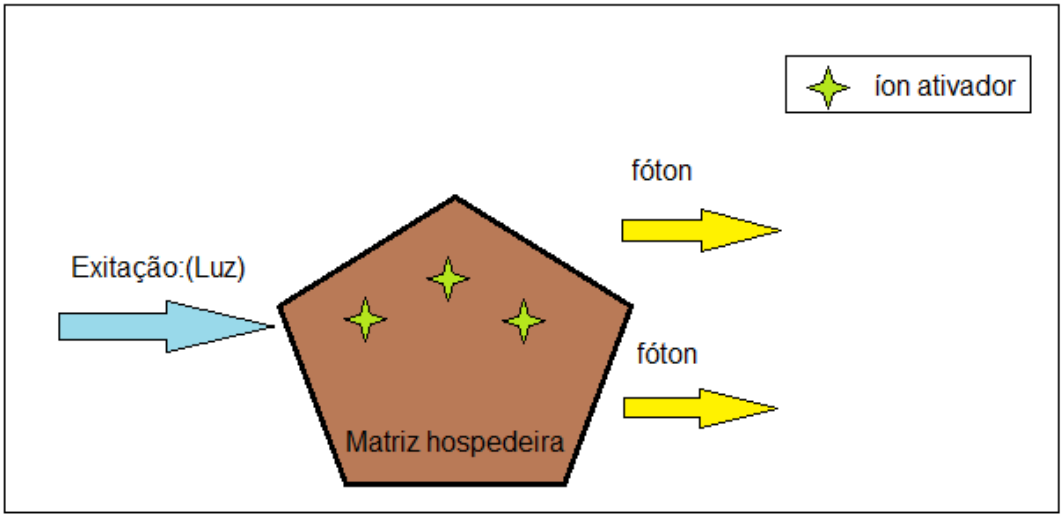

Figura 7 - ilustração de um material luminescente

Em outros casos, de característica mais complexas, o íon ativador não consegue absorver a energia de excitação. Nesse tipo de situação existe a necessidade de acrescentar um outro íon denominado sensibilizador, que terá a função de absorver a energia de excitação de forma mais eficiente e transferir ao íon ativador, fazendo com eu o mesmo alcance o seu estado excitado. (PETELA, 2010)

Em relação a sua aplicabilidade, uma função de cunho bastante importante para materiais luminescentes, é na área de termometria. Um revestimento, a base da matriz, é preparado para ser aplicado em uma superfície de interesse, onde esse "aparato" será utilizado, com fins de análise da luz emitida, quando o mesmo é submetido a ambientes com alta temperatura.

A termometria de fósforos, como é chamada essa técnica, tem emissão que é de natureza térmica sensível a *intensidade da florescência* e consequentemente a *taxa de intensidade da florescência*. Como o revestimento é considerado adaptável as formas da superfície, essa técnica é muito proveitosa para se fazer medições em locais de difícil acesso. (PETELA, 2010)

A aplicação desse material pode ser observada em varias vertentes como, por exemplo: Válvulas e Pistões de motores com combustão interna , Turbinas a gás , entre outras.

1.5.1 NANOCRISTAIS

Quando há mudança na escala do material estudado, suas características podem ser alteradas, como por exemplo, suas propriedades espectrais. Em escala macroscópica o termo utilizado para definir o material é o chamado *BULK.* Nanocristais tem sua eficiência maior do que os BULK's, justamente devido a mudança de escala. Isso se deve ao tamanho ou as dimensões que se tornam menores que a do raio de Bohr, fazendo com que sistemas cristalinos tenham caraterísticas exclusivas como, por exemplo, aumento de *gap* e aumento na probabilidade de transição se comparadas a análise do material em escalas macroscópicas.

A eficácia de nanocristais pode ser alterada, no caso discutido ela é diminuída, devido a desgastes mecânicos, fazendo com que haja uma mudança na forma física das partículas de maneira inesperada. Assim, dependendo de como se fabrica esse nanocristal, a dispersão óptica é minimizada justamente pelo tamanho da partícula.

Na busca pelo aumento na eficácia luminescente, ou seja , na melhora do efeito de luminescência , é que foi criada a técnica de dopagem .Onde a inserção de um terra – rara ou metal de transição , num nanocristal faz com que se altere a taxa de passagem de portadores da matriz para impureza não mudando os níveis eletrônicos internos.Com isso as variações na cromaticidade se tornam inexpressíveis . (Amaral, 2010)

1.5.2 INTERAÇÕES NANOSCÓPICAS

A física "comum" não dá cabo do dito mundo microscópico, escala com dimensões de 10^{-9}. Assim os tipos de interações que serão analisadas nesse tópico não terão uma análise de caráter quantitativo. A escala na qual o material é tratado pode influenciar na sua luminescência dependendo da forma de interação com o campo cristalino, entre os luminofósforos adjuntos e do acoplamento elétron – elétron.

Ao introduzir o mesmo dopante em matrizes diferentes, propriedades distintas são observadas devido a extrema dependência do dopante com o campo cristalino . Como pode ser observada, a cor emitida pelo íon ativador, depende muito da força do

campo cristalino. Esse evento está diretamente ligado ao local ocupado pelo íon luminescente, já que em cada local ou espaço no campo cristalino, a maneira de se agir é diferente. Assim, pode-se afirmar que as propriedades espectrais de um ativador vão depender diretamente da cristalografia da matriz que ele ocupa. Essa é a chamada *Interação com o campo cristalino*, que dependendo da simetria da cristalografia, o dopante pode "cair" numa zona de transição dipolo elétrica proibida, onde nessa situação , ocorreriam apenas transições de dipolo magnético. Para que isso ocorra é necessário que matriz tenha uma **simetria de inversão**. (MARTINS V. M.)

Quando há um acoplamento elétron-fônon, a luminescência do material é afetada de forma mais acentuada e o meio externo juntamente com os componentes da interface acabam funcionando com variáveis de interação.

Eventuais modificações no sistema podem causar variações nas formas de relaxação, como por exemplo , quando a uma modificação na linha de largura homogênea, há também uma mudança na relaxação da polarização da transição. Assim como, se houver uma interferência que provoque variações no tempo de vida, a relaxação da população dos estados excitados eletrônicos também se modificara. (AMARAL, 2010)

1.5.3 MATRIZES DE FLUORETO DOPADAS COM TR^{3+}

As propriedades relacionadas a matrizes de fluoreto dopadas com íons de terras raras vêm sendo estudadas a muito tempo. Experimentos com o intuito de desvendar o caráter estrutural desses materiais vêm sendo desenvolvidos com muito esforço, incluindo os avanços na área de espectroscopia no visível e no infravermelho, ressonância magnética nuclear, entre outros. (E. Brown, 2007)

Apesar de uma vasta gama de possibilidades de dopagem, o que levaria a uma análise mais profunda, nessa dissertação será dado ênfase a matrizes dopadas apenas com Nd^{3+}, que é o íon terra rara utilizado para os devidos objetivos deste trabalho. Em comparação com três matrizes básicas de fluoreto, que são: SrF_2 (Fluoreto de Estrôncio), CaF_2 (fluoreto de Cálcio) e BaF_2 (Fluoreto de Bário), os íons de terras raras trivalentes possuem uma unidade adicional de carga, tendo isso como

consequência , a origem de uma forma de compensação para se chegar a neutralidade elétrica da estrutura (E. Brown, 2007) .

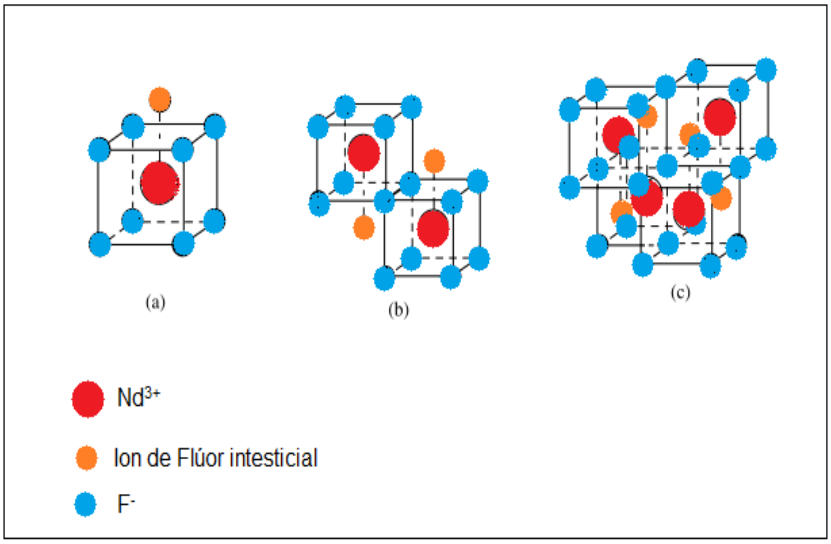

Figura 8- Estrutura de fluoreto dopada com o íon trivalente de neodímio.

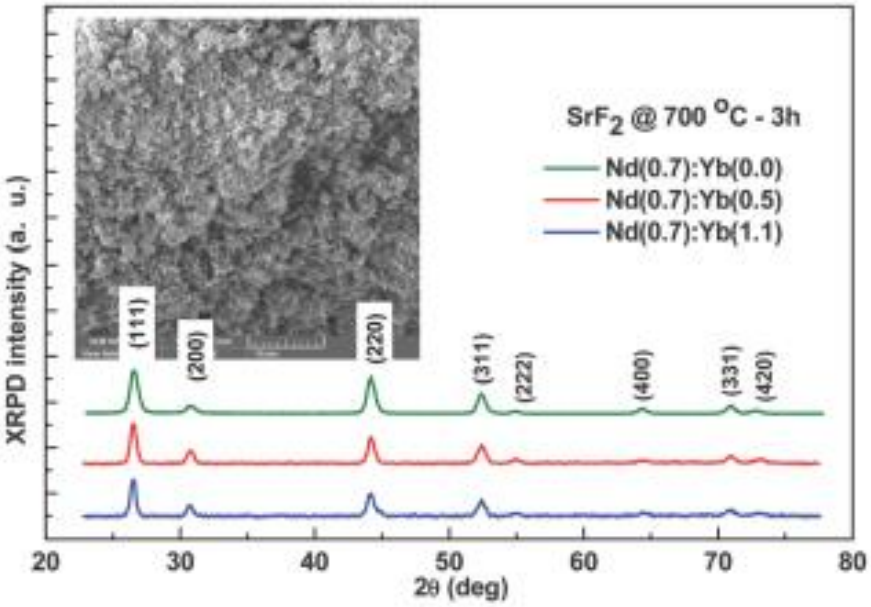

Figura 9- Exemplo de DRX das amostras de ***Nd(0.7):Yb(0.0)****,* ***Nd(0.5)Yb(0.5)****,* ***Nd(0.7)Yb(1.1)****.* (Rakov, 2012)

Como ilustrado, na figura 8 os íons de F^- ocupam os vértices da estrutura enquanto os cátions de Nd^{3+}, se localizam no centro de cada célula, e dessa forma , devido aos locais ocupados , a estrutura está em equilíbrio elétrico. Quando um íon de Nd^{3+}(ou qualquer outro terra rara) é inserido no sistema , a compensação elétrica faz com que o íon F^- se desloque para o centro. (Orlovskii, 1996)

CAPÍTULO 2

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Neste capítulo serão apresentados os tipos de transições eletrônicas e as respectivas teorias que as embasa.

2.1 INTRODUÇÃO

Íons de terras raras são capazes de emitir ou absorver radiação, efeitos esses, resultado da relaxação eletrônica dos elétrons da camada 4f, sendo isso permitido devido a mutualidade entre o campo cristalino de um *hospedeiro sólido* e os íons de terras raras. Em relação à emissão, os íons vão se encontrar em estados excitados, e quando houver um decaimento, ou seja, a transição de um estado de excitação maior para um menor, haverá emissão de florescência, deslocando energia dos íons vizinhos ou excitando modos vibracionais da rede hospedeira(*fonôns) .*

A forma de interação da luz com a matéria foi proposta pela primeira vez por Niels Borh, que afirmou que *os átomos têm níveis de excitação discretos,* ou seja, a absorção e a emissão ocorrem em quantidades determinadas de energia.

Porém o modelo proposto Borh, não explicava a forma como variava as transições em função do tempo. Sendo assim, por volta de 1917 Albert Einstein, propõem o conceito de emissão estimulada e espontânea , e estabelece as coeficientes A e B , que definem os citados processos. Ambos serão explicados com mais detalhes no decorrer do capítulo. (H.ZAPPE, 2004)

Entretanto, de acordo com mecânica quântica, tais transições no nível 4f, deveriam ser proibidas, ou seja, seguindo a regra de seleção de paridade para as transições intraconfiguracionais, a dinâmica óptica relacionada aos íons terras raras não deveria ocorrer. Sendo assim, por determinada regra de seleção, existem formas de o processo ocorrer. As transições eletrônicas podem ser de três tipos: ***Transições radiativas****,* processo esse onde há emissão ou absorção de luz, ***Transições não radiativas****,* modo esse que ocorre quando há excitação vibracional da rede hospedeira, ou seja, há o envolvimento de fônons. O terceiro tipo é a chamada ***Transição por relaxação cruzada***, onde a interação entre os íons com fótons e fônons. (H.ZAPPE, 2004)

2.2 TRANSIÇÕES RADIATIVAS.

Para se entender os mecanismos de absorção e emissão de energia é necessário que se visualize primeiramente sistemas atômicos de dois níveis não interagentes. De acordo com a ilustração abaixo, o nível mais energético terá energia $\mathbf{E_2}$(estado excitado) e o nível menos energético terá energia $\mathbf{E_1}$ (estado fundamental). Além disso, para analisar quantitativamente o número de átomos por unidade de volume que compõe o sistema, utiliza-se uma variável definida com *população* $\boldsymbol{N_i}$. (AMARAL, 2010)

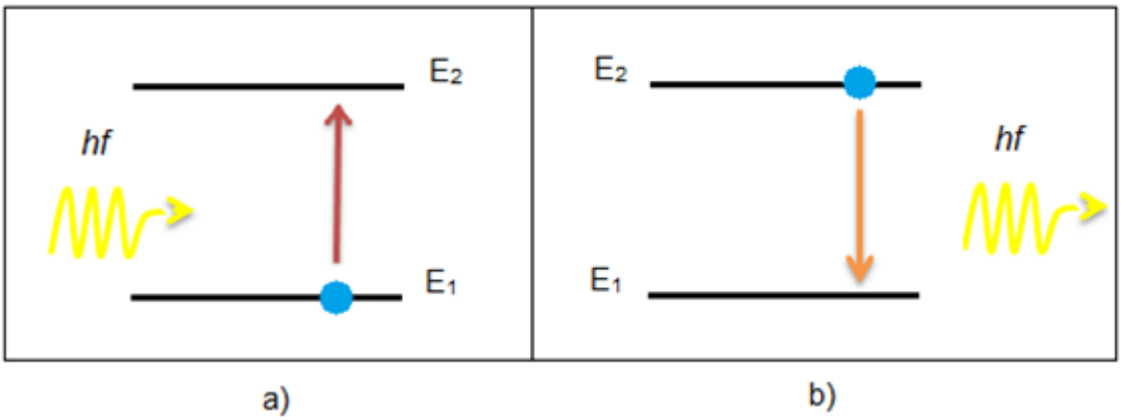

Figura 10 - a) absorção e b) emissão

A população de um determinado nível decresce exponencialmente com o aumento da energia ou com a diminuição da temperatura, ou seja, no caso de uma absorção os elétrons saem do seu estado fundamental e vão para o estado excitado. Da mesma forma, os elétrons, podem sair do seu estado excitado e irem para o seu estado fundamental, ou seja, passarem de um estado de maior energia para um estado de menor energia. A energia do fóton emitido ou absorvido é dada por:

$$(\boldsymbol{E_2} - \boldsymbol{E_1}) = \boldsymbol{hf_{12}} \qquad (2.1)$$

sendo *h* a constante de Planck e f_{12} a frequência de E_1 para E_2.

As emissões podem ser divididas em duas vias: a emissão espontânea e a emissão estimulada. Albert Einstein introduz a esse assunto os coeficientes relacionados a cada tipo de emissão, onde os mesmos são definidos como

probabilidades por unidade de tempo. (AMARAL, 2010) A figura 11 ilustra os dois tipos de processo.

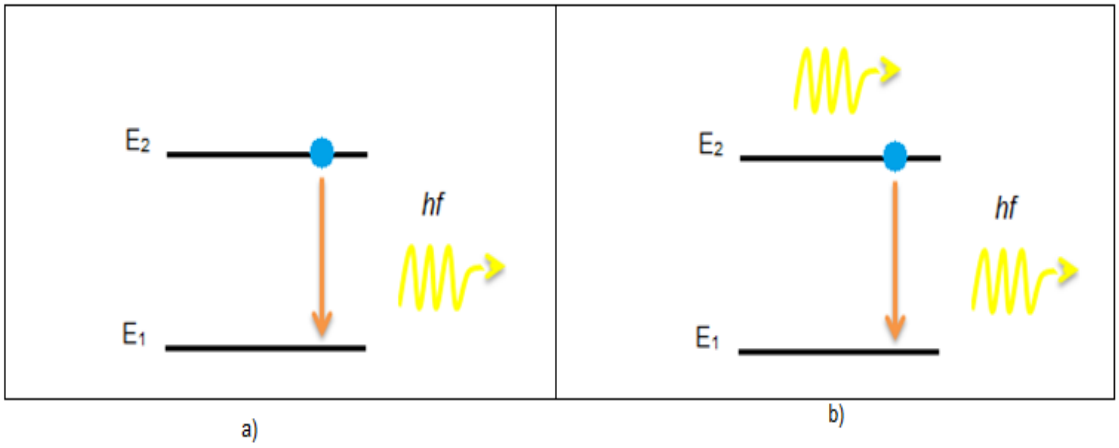

Figura 11 - a) emissão espontânea e b) emissão estimulada

O coeficiente de emissão espontânea e o coeficiente de emissão estimulada são representados respectivamente por A_{21} e B_{21}. Para as variações de população em relação ao tempo, tem-se as duas equações abaixo:

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 \qquad \frac{dN_1}{dt} = B_{21}N_2\rho(\nu) \tag{2.2}$$

(a) (b)

onde e equação 2(a) esta relacionada a densidade populacional para uma emissão espontânea e a equação 2(b) a densidade populacional para uma emissão estimulada. O termo $\rho(\nu)$ é a radiância espectral. Para uma absorção a densidade populacional é dada como o inverso da equação 2(b) $\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1\rho(\nu)$.

Após algumas manipulações matemáticas, obtém-se uma equação que relaciona os tipos de processos, levando-se em consideração que o número de emissões é igual ao número de absorções.

$$B_{12}N_1\rho(\nu) = A_{21}N_2 + B_{21}N_1\rho(\nu) \tag{2.3}$$

Quanticamente, as transições no nível 4f são proibidas devido a regra de seleção de paridade. Isso quer dizer que as transições referentes a íons terras raras não deveriam acontecer. Como o principal processo analisado nesse trabalho é em relação a mecanismos de interação de dipolo elétrico, as transições são determinadas pela regra de *Laporte*, onde a mesma determina que se as autofunções (final e inicial) tiverem paridades diferentes à relaxação deve ocorrer (MAURO L.B, 1999)

2.2.1 TEORIA DE JUDD-OFELT

Em 1962 George S. Ofelt, fez um estudo buscando as intensidades das linhas de emissão, enquanto Brian R. Judd , estava analisando as intensidades das linhas de absorção. Unindo os dois estudos tem-se a chamada teoria de Judd – Ofelt, que será usada para calcular a taxa de emissão espontânea, no caso dos íons terras raras . A teoria citada acima leva em consideração a colaboração das estruturas de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado. Em relação ao dipolo magnético, as transições, por paridade, entre os estados *f* puros, são permitidas, enquanto que, para o mecanismo de dipolo elétrico, não são permitidas . Sendo assim, para ocorrer transições via dipolo elétrico forçado, é necessário que haja uma combinação das funções de onda dos estados da configuração $4f^{n}$ com os estados da configuração$4f^{n-1}$ 5d. (Dexter, 1957)

Em termos quantitativos, pode- se obter a partir da teoria de Judd-Ofelt, a probabilidade de emissão espontânea, via dipolo elétrico, que é dada por:

$$\boldsymbol{A(\alpha, J, \alpha', J') = \frac{64\,\pi^4 f^3}{3hc^3(2J+1)}\,\chi\,\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda\,|\langle \alpha J|U|\alpha' J'\rangle|^2} \qquad (2.4)$$

onde α são os números quânticos , c é a velocidade da luz no vácuo , f é a frequência de transição , Ω_λ são os parâmetros de intensidade de Judd – Ofelt ou parâmetros fenomenológicos e $U^{\lambda}_{\alpha,J,\alpha',J'}$ é um conjunto de valores chamados elementos de matriz, nos qual são obtidos a partir do manual de *Carnall*, que encontra-se no apêndice A. Os

parâmetros de intensidade ou fenomenológicos , por motivo do tipo de campo cristalino, tem determinados valores que estão ligados ao tipo de íon terra rara usado, assim como da matriz hospedeira (AMARAL, 2010). O χ é o chamado fator de correção de Lorentz, no qual, a forma de calcula-lo depende da forma de transição analisada. O fator é dado em função do índice de refração do meio hospedeiro $\boldsymbol{n}$:

$$\boldsymbol{\chi_{ems}} = \frac{\boldsymbol{n(n^2+2)^2}}{\boldsymbol{9}} \text{ e } \boldsymbol{\chi_{abs}} = \frac{\boldsymbol{(n^2+2)^2}}{\boldsymbol{n}} \tag{2.5}$$

Além disso, podem-se encontrar duas unidades ligadas com a taxa de emissão. Uma é o *tempo de vida radiativo*, e a outra é *a razão de ramificação da florescência*. Na maioria das ocasiões, o tempo de vida radiativo teórico é igual ou maior que o tempo de vida calculado via método experimental, pois não há transferência de energia.

Como a equação (2.4) é direcionada a transições do tipo dipolo elétrico, George S. Ofelt, obteve a expressão para transições do tipo dipolo magnético, fazendo a mudança no operador de dipolo elétrico. Com isso obteve a seguinte expressão:

$$\boldsymbol{A_{(\alpha J\,,\alpha' J')}} = \frac{\boldsymbol{64\pi^4 f^3 {\mu_B}^2}}{\boldsymbol{3hc^3(2J+1)}}\boldsymbol{\chi_{dm}}\langle \boldsymbol{\alpha J|L+2S|\alpha' J'}\rangle \tag{2.6}$$

o fator de correção de Lorentz, para TR do tipo dipolo magnético, segue o mesmo raciocínio . As funções abaixo determinam seus valores de acordo com a forma de transição.

$$\boldsymbol{\chi_{em}} = \boldsymbol{n^3} \;\; \boldsymbol{e} \;\; \boldsymbol{\chi_{ab}} = \boldsymbol{n} \tag{2.7}$$

As funções que fornecem a taxa de emissão ou absorção, tanto para dipolo elétrico como para dipolo magnético expõe apenas uma transição. Sendo assim para

que se obtenha a taxa de transição radiativa total, todas as transições, do que se está sendo analisado, devem ser somadas . (VICENTE, 1995)

$$\boldsymbol{A_{rad}} = \sum_{\alpha,J} \boldsymbol{A(\alpha,J\,;\,\alpha'J')} \tag{2.8}$$

onde a partir da função (9) , assegura-se o valor do tempo de vida radiativo , que é definido como o inverso da taxa radiativa total.

$$\boldsymbol{\tau_{rad}} = \boldsymbol{A_{rad}}^{-1} \tag{2.9}$$

além disso, a chamada seção de choque tanto de absorção com de emissão pode ser obtida. Outra variável a ser analisada é a chamada razão de ramificação da florescência é a probabilidade de um sistema efetuar uma transição, decaindo de forma espontânea. Essa variável é dada por:

$$\boldsymbol{\beta_{rad}} = \boldsymbol{\tau_{ij} A_{ij}} \tag{2.10}$$

sendo que a soma sobre todos os possíveis caminhos devem obedecer a condição de normalização.

Outra variável a ser considerada é a eficiência quântica de uma determinada transição, onde são considerados os efeitos radiativos é não radiativos, efeito esse, que será analisado no próximo tópico. A eficiência é dada por:

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{\boldsymbol{\tau_{ij}}}{\boldsymbol{\tau_{rad}}} \tag{2.11}$$

2.3 TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS OU MULTIFONÔNICAS

O tipo de transição que ocorre quando há emissão ou absorção de fônons da rede na qual o íon está inserido , é chamada de *transição não radiativa.* Fica claro a diferença entre a transição anterior, já que a mesma acontece quando a absorção de fótons. A figura 12 mostra uma transição não radiativa.

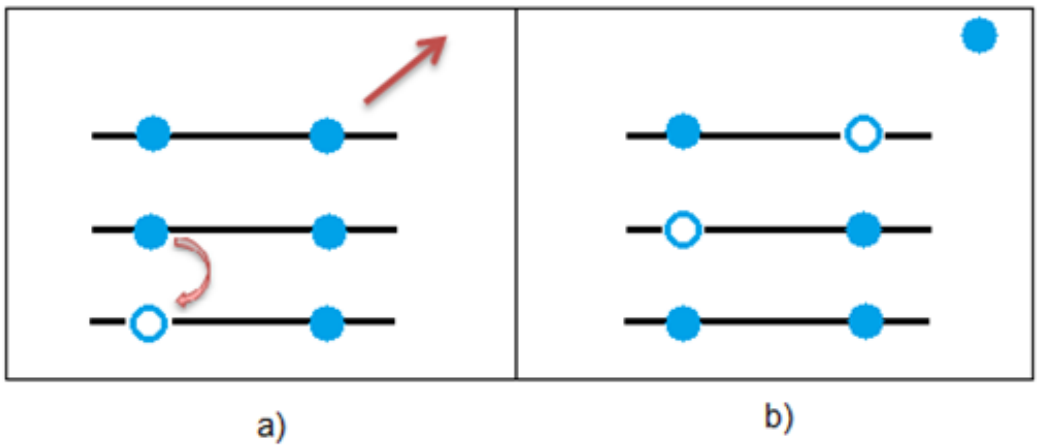

Figura 12 - Esquema de uma transição não radiativa.

O processo de transição não radiativa é de extrema importância para a área de lasers e materiais luminescentes, vários trabalhos em relação a esse método vêm sendo publicados desde anos 50. Geralmente, os processos de transições não radiativas resultam na origem de uma energia adicional devido a impurezas, falhas ou defeitos no cristal que está sendo usado. Esse tipo de transição se sujeita a interferência do gap de energia e da temperatura que se submete o sistema.

Vale ressaltar que a transferência de energia em TNR's, depende muito da concentração do terra rara usado na matriz hospedeira. Processos multifonônicos ajudam no surgimento de transições eletrônicas, especialmente quando não há a devida ressonância entre as energias da fonte de excitação e da referida transição.

Sendo assim, a fim de potencializar a fluorescência, a á necessidade de se melhorar o processo radiativo no material, já que, a certa relação competitiva entre as transições radiativa e não radiativa. A equação (2.12) representa as transições não radiativas em termos de sua dinâmica. (LIBRANTZ, 2000)

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} - \frac{N_2}{\tau_{nr}} \quad (2.12)$$

onde N_2 é a população do segundo nível , A_{21} é o coeficiente de Einstein e τ_{nr} é o tempo de vida da transição não radiativa. A equação acima é chamada equação de taxa já que mostra a taxa com que a população varia em função do tempo.

A relação entre o tempo de transição radiativo e não radiativo é dada pela equação abaixo. Além disso, a diminuição do processo radiativo, faz com que temperatura aumente devido ao ganho extra de energia.

$$\tau = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.13)$$

A taxa de emissão para o processo não radiativo é dada em função do nível energético, sendo escrita na forma abaixo, para temperaturas baixas dentro dos limites desejáveis.

$$W_{nr} = \alpha e^{-\beta p} \quad (2.14)$$

onde, p é o número de fônons envolvidos no processo, e θ e φ são constantes relacionados ao tipo de material que compõem a matriz que hospedeira . O número mínimo de fônons p é calculado pela expressão $p = {}^{\Delta E}/_{\hbar\omega}$ sendo, ΔE a diferença de energia entre os níveis e $\hbar\omega$ é a energia dos fônons.

Se a temperatura for maior do que a desejável (ΔE < kt), os efeitos dos fônons térmicos devem ser levados em consideração. Em transições multifonônicas a temperatura do sistema é de extrema importância , pois o processo não radiativo aumenta, quando a mesma também aumenta, causando uma redução significativa no tempo de vida . Além disso, ainda pode haver uma possível anulação do processo de emissão radiativa, o chamado *quenching de temperatura.* (AMARAL, 2010)

Quando a energia do fônon é menor do que a diferença de energia entre os níveis envolvidos tem-se uma transição multifonônica, já que vários fônons são estimulados

com a finalidade de conservação energética. A equação (2.15) representa a taxa de decaimento multifonônica.

$$\boldsymbol{W_{MPR} = \alpha\, e^{-\beta \Delta E}\, [\, 1 - e^{-(\hbar\omega/kt)}\,]^{-p}} \qquad (2.15)$$

onde W_{MPR} é a taxa de decaimento multifônonico, ΔE é o gap de energia , $\hbar\omega$ é a energia máxima do fônon , p é o número de fônons emitidos e α e β são constantes integradas ao tipo de matriz hospedeira usada, no caso desta dissertação ,os valores serão para a matriz de fluoreto de estrôncio SrF_2. (E. Brown, 2007)

Sua relação com o tempo de vida experimental e o previsto pela teoria de Judd-Ofelt é dado por :

$$\boldsymbol{W_{MPR} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}}} \qquad (2.16)$$

Como já mencionado, quando um íon ativador não consegue absorver a energia de excitação para alcançar o seu estado excitado, há a necessidade de um sensibilizador, onde haverá uma transferência de energia do mesmo para o íon ativador. Em relação a transferência de energia para esse tipo de mecanismo , o mesmo pode-se dividir em duas formas, a *transferência não radiativa ressonante* e a *transferência não radiativa assistida por fônons*. Na primeira, tem-se uma interação entre os níveis do doador e do recebedor , na segunda , não existe uma relação direta entre a energia que se doa e que se recebe , ou seja , a energia não é suficiente para que a transição ocorra , sendo assim , é necessário a assistência de fônons para que o processo aconteça. A figura 13 ilustra os processos de transferência citados. (E. Brown, 2007)

A energia de fônon da matriz está diretamente ligada a probabilidade de ocorrer esse tipo de processo. Na medida em que a energia aumenta, também aumenta a probabilidade de transição multifonônica. Esse processo não é bem vindo para aparatos ópticos já que ele pode sobrepor a emissão de radiação. (E. Brown, 2007)

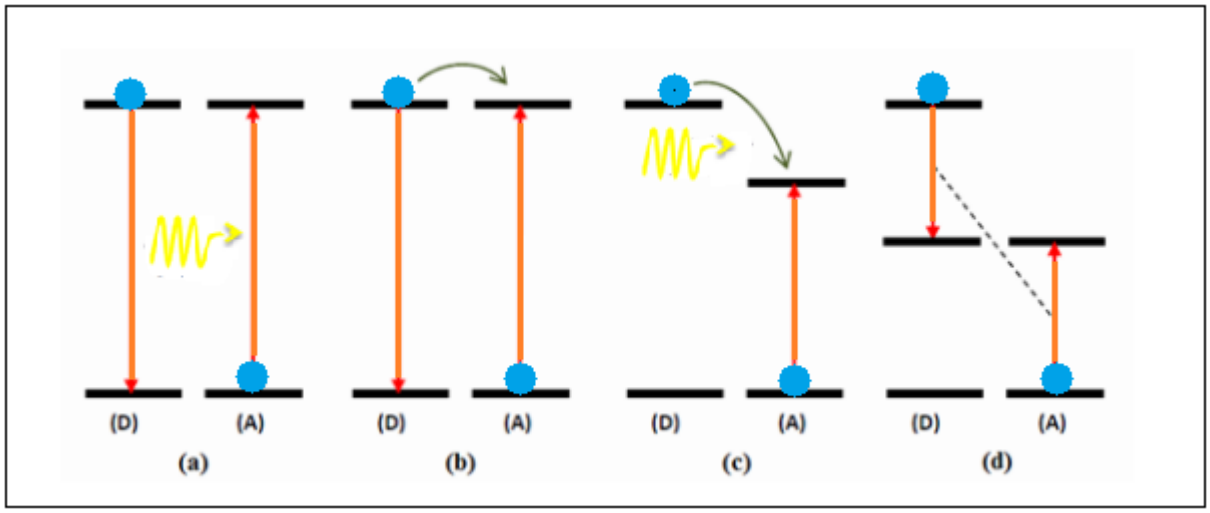

Figura 13- Processos de Transferência de energia.

A figura 13 ilustra os processos de transferência de energia, onde 13(a) representa o processo de *transferência radiativa,* visto que nesse tipo de processo o sensibilizador emite radiação que é reabsorvida pelo íon ativador. Na 13(b) o processo é definido como *transferência não radiativa*, nesse caso, haverá interação entre os níveis eletrônicos no sensibilizador e o íon ativador, não existindo emissão de radiação. O processo descrito por 13(c), é definido como *transferência não radiativa assistida por fônons,* já que existe a necessidade da complementação energética cedida por um fônon, já que a energia transferida pelo sensibilizador não foi suficiente para o íon ativador alcançar o estado excitado. Seguindo para 12(d), o processo de transferência é definido como relaxação cruzada, essa forma será discutida com mais detalhes no próximo tópico. (ZHANG & HUANG, 2010)

Os processos citados acima são ditos ressonantes, porém algumas situações podem fazer com que haja uma quebra nessa ressonância, fazendo com que o processo de transferência de energia diminua. Nesse caso há uma grande dependência da existência de uma grande quantidade de fônons que irão manter o equilíbrio energético. (AUZEL, 1976)

2.3 RELAXAÇÃO CRUZADA

Quando não há participação de fônons ou fótons nos processos de transição, esse é definido como *relaxação cruzada*, onde quem participa integralmente do sistema são os níveis de energia, ou seja, a transição é efetuada entre os níveis de energia. Nesse processo o íon no seu estado excitado, transfere parte dessa sua excitação para o íon vizinho (VICENTE, 1995).

O mecanismo de relaxação cruzada pode ser dividido em dois processos: um definido com ***migração ou difusão*** e o outro como ***aniquilamento.*** No primeiro, há uma saída(migração) de energia de excitação de um íon para o outro ,por chamados saltos , ou seja , a relaxação ocorre porque um íon transfere energia para o outro que irá mudar de estado . No aniquilamento, o que ocorre é um processo de partição de energia de excitação, que será compartilhada entre os íons vizinhos. Esse é o real processo definido como ***relaxação cruzada*****,** já que existe um decaimento de maneira cruzada. Esses dois meios podem ser estudados usando o modelo de Foster-Dexter. A figura 14 ilustra os dois processos. Vale ressaltar que nas transferências energéticas entre íons iguais, que é o caso da relaxação cruzada, os parâmetros que serão citados no capitulo três, são calculados baseados nas mesmas expressões usadas em processos de transferência de energia não radiativa. (Henrique, 2007)

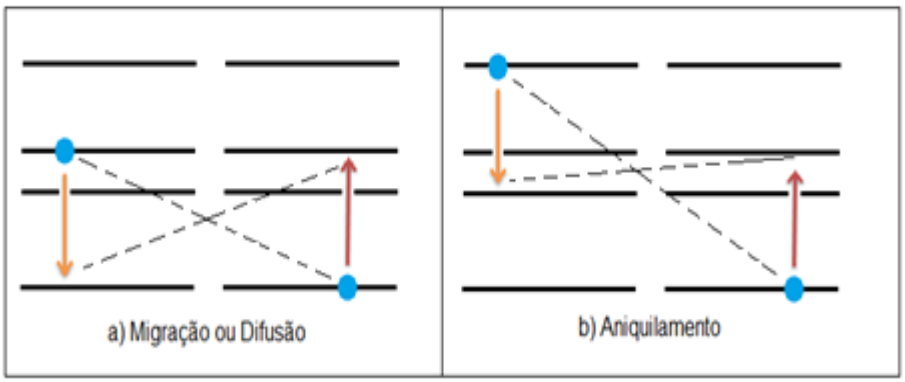

Figura 14 – Processo de migração (a). Processo de aniquilamento (b)

CAPÍTULO 3

PROCESSOS DE CONVERSÃO DE ENERGIA

Neste capítulo, serão mostrados os tipos de conversões de energia entre os íons lantanídeos.

3.1 INTRODUÇÃO

Os processos de transferência de energia podem se dá por duas vias distintas. A chamada conversão ascendente de energia (CAE) e a conversão descendente de energia (CDE).

O processo de conversão ascendente de energia ou *up conversion* está relacionado a emissões mais energéticas em comparação com a energia de excitação, já que o comprimento de onda da luz que foi emitida é menor que o que foi absorvido inicialmente. As análises desse tipo de conversão ganharam credibilidade após os resultados de Auzel e Ovsyanki, onde foram observadas as emissões liberadas pelas amostras de Yb^{3+} e Er^{3+} ,que foram excitadas com luz infravermelha. Daí, a partir das conclusões, foi visto o principio da conservação da energia. Este processo pode se dar por via de absorção de estado excitado ou por transferência de energia, ambos os processos serão discutidos neste capítulo. Este tipo de conversão pode ocorrer também por excitação do tipo não linear, onde essas formas são classificadas como processos não cooperativos (AUZEL, 1976)

Por outro lado, a conversão descendente de energia ou *down conversion*, é um processo no qual um determinado fóton com certa energia será dividido em outros dois com energias menores. O pioneiro no estudo deste processo foi Dexter, onde sua ideia principal era obter rendimentos quânticos superiores a 100%, quando se divide um fóton em dois com baixas energias. Esse processo pode ser classificado como *quantum cutting e down shifting,* ambos serão analisados com mais detalhes nesse capítulo. (GALLEANI, 2013)

Sendo assim, neste capítulo, serão analisados os dois tipos de conversão de energia, bem como suas subclassificações que dependerão da quantidade de íons estudados.

3.2 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

O estudo sobre a luminescência causada por transições eletrônicas, começa por volta da metade do século XX, onde se é mostrado que a redução da população dos elétrons ocorria por via de característica não tão complexa , já que pensava-se que o processo era único . Entretanto, como já mostrado no capítulo 2 , as transições podem ocorrer de duas maneiras. (UDO, 2008)

Um fóton de bombeamento, pode originar outro fóton com uma energia maior, ou seja , quando um sistema físico produz outro com uma energia maior que aquele que o originou , denomina-se esse processo como *conversão ascendente de energia (CAE)* , também conhecido como processo anti – Stokes. Esse processo não infringiu a lei de conservação devido a participação cooperativa de muitos fótons. Existe a necessidade do envolvimento de dois ou mais fótons de excitação para se ter a emissão de um fóton com energia maior, sendo assim , esse processo dito como não linear. Nos processos onde apenas um íon é envolvido, grau de luz originado pode ser calculado por:

$$\boldsymbol{I_{CAF}} \propto \boldsymbol{I^n} \tag{3.1}$$

sendo *I* a intensidade de excitação e n o numero de fótons que surgiram por número de fótons absorvidos . Assim se n = 2,3,4,5 ...tem-se a absorção de 2,3 ,4,5..... fótons

Há uma vasta aplicabilidade funcional em relação a esse processo, como modelo pode-se citar a difusão de informações pelo meio de níveis eletrônicos com alta energia. Toda via, onde mais aproveita-se do processo é em áreas onde se usa lasers de estado sólido compacto, já que a via em relação a outros meios é mais eficiente [2] . Uma das vantagens do uso mecanismo, é que a matriz hospedeira se consome de forma mais lenta, isso quando o processo é motivado por fotoionizalçao.

Os mecanismos de CAE podem ser divididos em dois tipos principais: a *absorção de estado excitado (AEE)* processo esse que envolve apenas um íon e a *CAE por transferência de energia (ETU)*. (MARCIEL, 1994)

3.2.1 ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO (AEE).

O processo (AEE) foi proposto em 1959 pelo físico neozelandês *Nicolaas Bloembergen,* tendo como princípio a construção de um contador quântico de fótons infravermelho. O mecanismo AEE pode ocorrer de três formas : absorção sequencial , absorção simultânea e geração de segundo harmônico. ***Na absorção sequencial***, um determinado íon A, absorve a energia de um fóton e desloca-se de seu estado fundamental E_1 para o estado mais excitado E_I. Logo após, o mesmo íon A, absorve a energia de outro fóton, mudando do estado excitado E_I para o estado excitado E_2, como ilustra a figura 15.

No processo de ***absorção simultânea***, um determinado íon A, vai absorver no mesmo instante, ou seja, simultaneamente, a energia de dois fótons, mudando-se do seu estado fundamental E_1 para o estado excitado E_2. Dessa forma, haverá emissão de um fóton do estado excitado para o estado fundamental, com energia igual a soma do que foi absorvido pelo íon ou com o dobro da energia. O esquema da absorção simultânea pode ser observado na figura 15

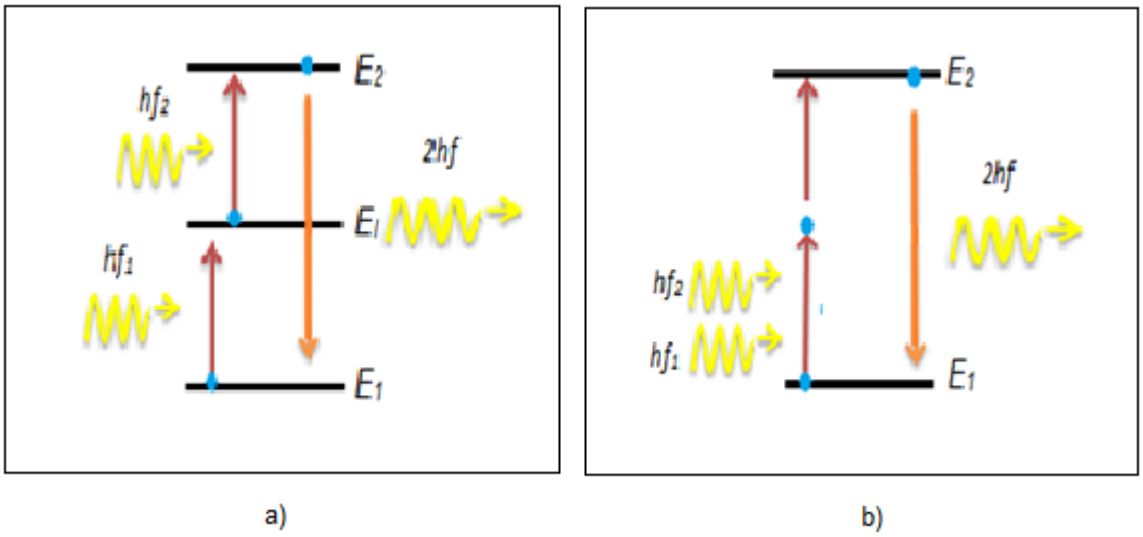

Figura 15 - a) Absorção Sequencial b) Absorção Simultânea

Os processos citados acima são ditos, processos lineares de propagação. Entretanto , quando há um aumento na intensidade luminosa, a interação da mesma, com o material utilizado.

Na ***geração do segundo harmônico***(GSH) , há a interação de um íon com dois fótons em um meio onde não há linearidade , e sendo assim , a luz originada terá o dobro da frequência. Esse procedimento é usado quando se quer obter luz coerente com alta frequência, ou seja, com pequeno comprimento de onda, onde sua eficiência depende do material utilizado, da "ligação" das fases e do poder da radiação incidida sobre o material usado.

Um feixe principal incide sobre o material de natureza não linear , e após a passagem pelo mesmo se obtém um feixe com as mesmas características do primeiro juntamente com o seu segundo harmônico. Em relação a polarização para o caso linear , que é aplicado a absorção sequencial e a absorção simultânea , tem a seguinte equação:

$$\boldsymbol{P(t) = \varepsilon_0 \,.\, \mathcal{X}^{(1)} . E(t)} \tag{3.2}$$

onde pode-se observar que a polarização depende linearmente do campo elétrico $E(t)$, da permissividade ε_0 , e da susceptibilidade elétrica $\mathcal{X}^{(1)}$. Como o processo de geração de segundo harmônico é de cunho da óptica não linear tem-se a seguinte equação :

$$\boldsymbol{P(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_0 \,.\, \mathcal{X}^{(1)} . E(t) + \varepsilon_0 \,.\, \mathcal{X}^{(2)} . E^2(t) \ldots\right]} \tag{3.3}$$

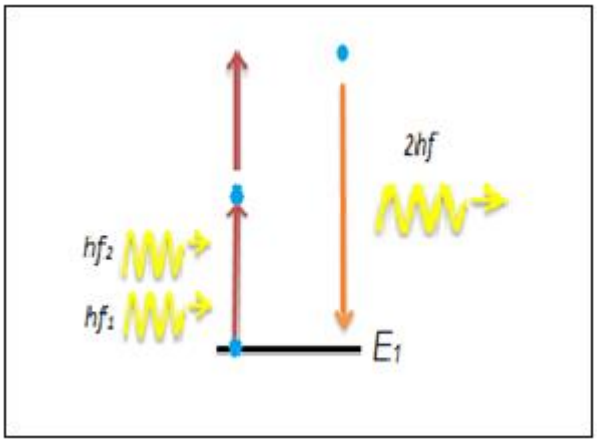

Figura 16 - Geração de Segundo Harmônico

3.3 PROCESSOS COOPERATIVOS.

Quando há o envolvimento de mais de um íon nos processos CAE, esses são ditos *processos cooperativos*, já que os íons estão a um alcance relativamente pequeno um em relação ao outro. Além disso, há um acoplamento dos níveis de energia dos íons vizinhos, onde sua eficiência irá depender da concentração iônica. Os fótons são compartilhados entre os íons por emissão ou por absorção. Essa modalidade é dividida em três partes: *Transferência de energia por adição de fótons (ATU), sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa.*

3.3.1 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA POR ADIÇÃO DE FÓTONS(ETU).

Quando um íon é retirado do seu estado fundamental E_1 e levado a um estado intermediário E_I e logo após para o respectivo estado excitado E_2 devido a consecutivas transições de íons da vizinhança, havendo um compartilhamento de um fóton, esse processo é chamado de transferência de energia por adição de fótons (*energy transfer upconversion – ETU)*, onde os íons doadores acabam voltando ao seu estado fundamental. A figura () mostra um simples esquema do processo.

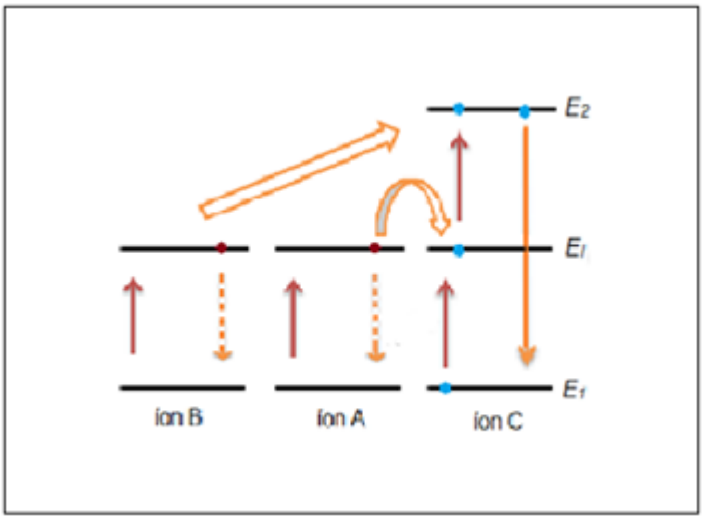

Figura 17 - Transferência de energia por adição de fótons.

Nesse tipo de processo a transferência não precisa ser sincrônica. A taxa de emissão para esse sistema é dada por:

$$W_{G,E_1N_G} = 2\gamma N_{E_1}^2 + \frac{N_{E_1}}{\tau_{E_1}} \tag{3.4}$$

onde γ é o coeficiente de taxa da conversão ascendente , N_{E_1} é a densidade de população e τ_{E_1} é o tempo de vida do processo.

3.3.2 SENSIBILIZAÇÃO COOPERATIVA

Nessa forma de conversão, o íon receptor passa para do seu estado fundamental E_1 **,** para seu estado fundamental E_2, recebendo sincronicamente energia de dois fótons sem passar por um estado intermediário como no caso anterior. A figura () ilustra de forma simples um dos possíveis processos.

Esse processo foi analisado primeiramente por (Livanova, 1969) , em matrizes de fluoreto de estrôncio (SrF_2) e fluoreto de cálcio (CaF_2) , co-dopadas com íons de itérbio (Yb^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) , respectivamente. A sensibilização cooperativa foi estudada de forma detalhada igualmente por (Miyakawa & Dexter, 1970). Devido a conservação da energia , a energia absorvida tem que ser igual a energia emitida , princípio esse já comentado em tópicos anteriores.

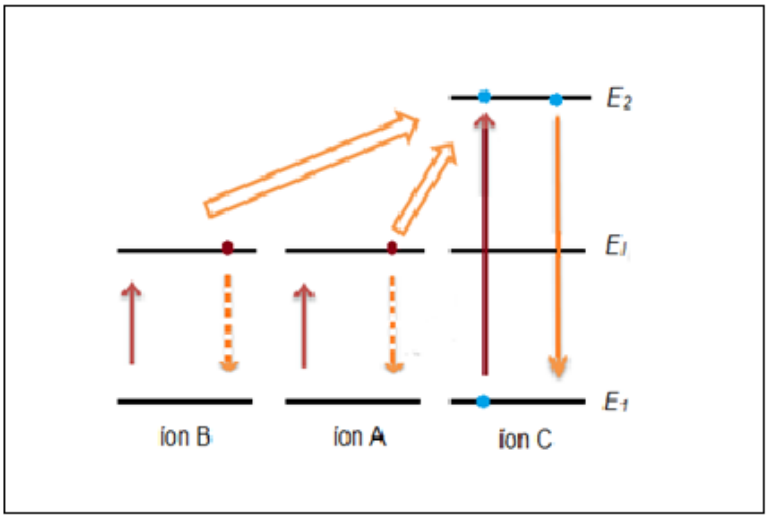

Figura 18 - Sensibilização Cooperativa.

3.3.3 LUMINESCÊNIA COOPERATIVA.

O mecanismo de luminescência cooperativa, é definido como um processo no qual há emissão de um fóton, devido a comunicação de natureza colombiana , entre dois íons que estão em seu estado excitado ,ou seja , os íons A e B decaem simultaneamente para os seus respectivos estados fundamentais , gerando um fóton com energia maior que a inicial de cada íon.

A figura 18 mostra de forma simplória um esquema de CAF por luminescência cooperativa. Esse processo ocorre com íons do mesmo elemento ou com íon de elementos diferentes. O mesmo foi observado por Nakazawa e Shionoya em 1970.

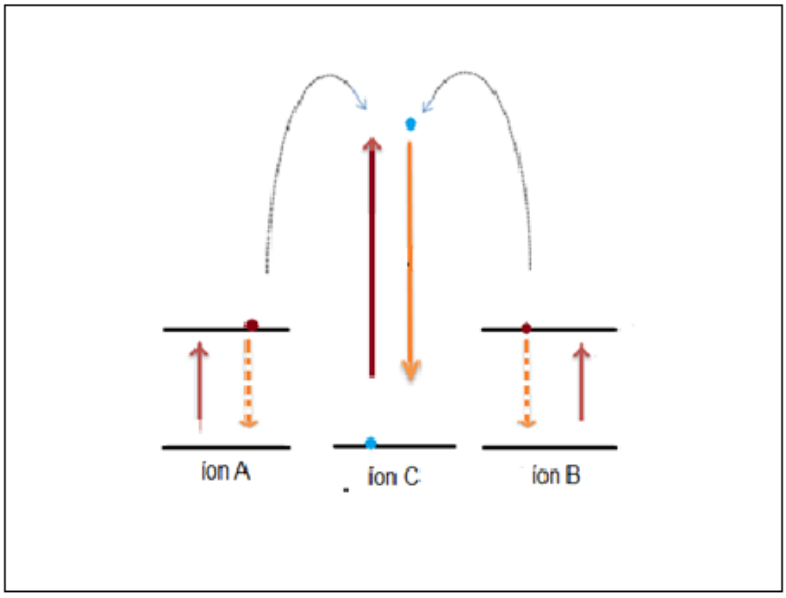

Figura 19 - Luminescência Cooperativa.

3.4 CAE NÃO RESSONANTE.

Quando há um alargamento dito não homogêneo nos níveis de energia iônicos, os casos de conversão são ditos não ressonantes, isso faz com que cada íon fique com uma característica única. Nesses processos, a energia é obtida através da absorção ou da emissão de fônons, ou seja, sendo assistido pela própria rede. Sendo assim, o valor da população de fônons, que são denominados fônons ópticos, é de extrema importância. Dessa forma, a polarização final dos íons é o resultado da interação da luz e da nuvem de elétrons. (RAKOV, 1997)

A figura 20 mostra um exemplo de dois esquemas de absorção de fótons que tem ajuda de fônons.

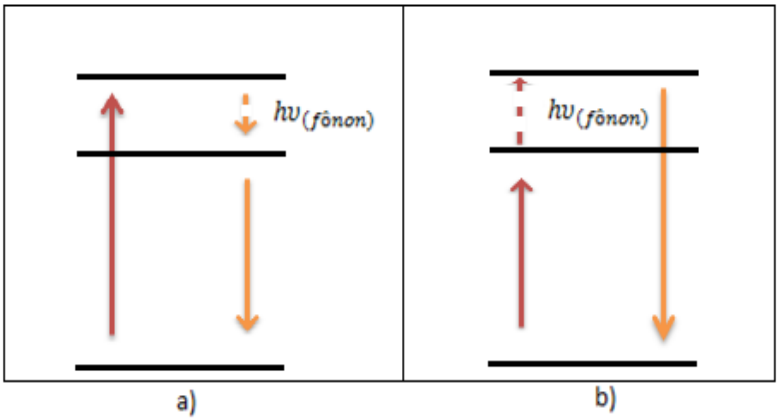

Figura 20 - Esquema de CAE não ressonante.

Na realidade, a complexidade para a analise de um sistema não ressonante é muito maior, já que, pode ocorrer mais de um processo de conversão ascendente de forma simultânea.

No século XX, (Miyakawa & Dexter, 1970), mostraram uma forma de obter a probabilidade de transferência de energia e o micro parâmetro de transferência de energia não ressonante. Alguns anos depois a forma proposta foi modificada em detrimento de uma mas avançada.

3.5 CONVERSÃO DESCENDENTE DE ENERGIA.

O processo de conversão descendente de energia ,que também é conhecido como deslocamento Stokes , teve como inicio de análise a década de 1950 no século 20 por Dexter. Esse mecanismo pode ser visto em metais de transição e em íons de terras raras. O processo é definido quando um fóton de energia alta é dividido em dois com energia mais baixa. Ele acontece com a participação exclusiva de apenas um íon ou com a adequação de centros, por transferência energética. (Dexter, 1957)

O mecanismo de conversão descendente de energia é dividido em duas vertentes : O *down shifting e o Quantum cutting* , onde o primeiro está relacionado a quando um fóton de alta energia é transformado em um de baixa energia , e o segundo é quando um fóton de alta energia é transformado em dois ou mais de baixa energia .

Essa via de conversão é atualmente estudada no uso em dispositivos como células solares, onde íons terras rara são usados no processo. Por exemplo, o íon de Tb^{3+} tem um ótimo grau de sensibilidade para conversões descendentes. Como já citado , em relação a sua utilização em células fotovoltaicas , é uma ótima escolha, pois há uma perda muito pequena de energia em relação a outros terras raras. (LIMA, 2015)

Para esse processo, a escolha do tipo de matriz a ser usada é muito importante, já que a intenção é que ela possua baixa energia de vibração , e sendo assim , as interferências de transições não radiativas ,são as mínimas possíveis para o sistema . As matrizes que tem essa característica singular são: matrizes de fluoreto , matrizes de calcogenetos e matrizes de teluretos . As matrizes vítreas possuem a mesma caraterística, e além do mais são de baixo custo para produção. (LIMA, 2015)

Os próximos tópicos irão explicar com mais detalhes os meios já citados acima, que são: *down shifting e o quantum cutting.*

3.5.1 MECANISMO DOWN SHIFTING.

O *down shifting,* pode ocorrer tendo em parte uma transferência de energia ou não, onde o que determina essa transferência será a existência de um íon co- dopante. A figura abaixo ilustra o processo.

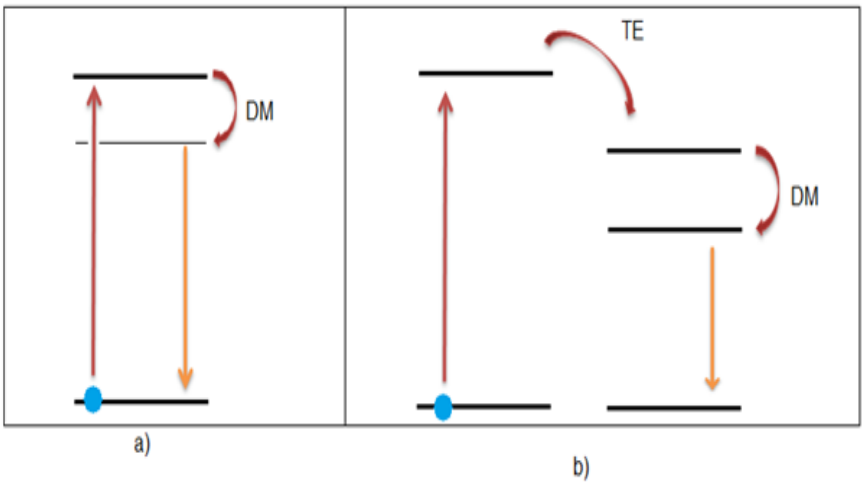

Figura 21 - Down Shifting.

Quando o sistema é dopado com apenas um íon, esse sofre uma determinada excitação para migrar de um nível energético menor para um maior, ou seja , sai do seu estado fundamental para o estado excitado, de acordo com a figura (a) o processo de conversão descendente ocorre seguido de um decaimento multifônon, onde há emissão de um fôton com caráter energético menor do que o usado para o processo de excitação, o decaimento multifonôn já foi discutido no capítulo 2. No caso da figura (b), que representa a conversão em materiais co-dopados, logo após a excitação , pode ocorrer primeiro uma transferência energética do estado excitado para um intermediário entre os íons ou entre o íon e a matriz hospedeira . E como visto no processo com um único íon , nesse tipo também ocorre em seguida ao processo de transferência de energia um decaimento multifônon. (VELAZQUEZ, 2012)

A primeira vez que se viu essa via de conversão, foi no estudo de matrizes dopadas com Eu^{3+} e co-dopodas com Sm^{3+} - Eu^{3+}. Esse mecanismo pode ser classificado como tendo baixa eficiência, já que boa parcela da energia do processo é perdida na fase de decaimento multifonônico. (VELAZQUEZ, 2012)

3.5.2 MECANISMO QUANTUM CUTTING

Esse tipo de processo foi estudado pela primeira vez em meados de 1974 por dois cientistas, Piper e Sommerdijk, em uma matriz de YF_3 dopada com Pr^{3+} , onde a partir daí foi sendo analisado com outros íons terras raras. As principais formas de conversão podem ser observadas na figura 19. (BORRERO GONZÁLEZ & NUNES, 2012)

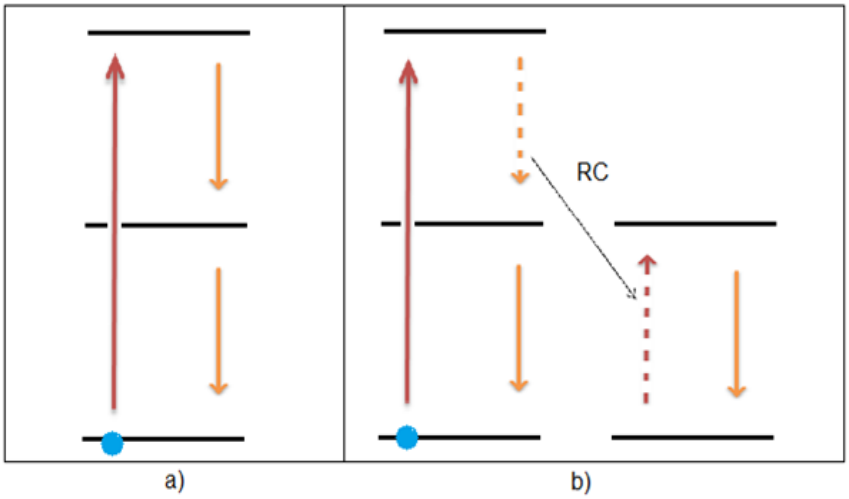

Figura 22 - Mecanismo Quantum Cutting

Quando o material é dopado com apenas uma espécie iônica , o que ocorrerá após a excitação é a emissão em sequencia de dois fótons , podendo essa energia de saída ser igual ou menor a energia usada para excitar o íon. A figura 19 (a) ilustra esse processo. Já o processo descrito pela parte (b) da figura 19, representa um material codopado , onde nesse mesmo processo ocorre uma relaxação cruzada(RC) entre o doador e o receptor .Esse tipo de mecanismo é mais comumente visto em espécies dopadas com Er^{3+} e co-dopadas com Nd^{3+} - Yb^{3+}.

Outra forma de se observa o quantum cutting , é quando existe uma transferência de energia em duas etapas , onde na primeira etapa acontece uma transferência de energia por RC de um íon para outro , e ainda assim o íon que forneceu a energia para a primeira fase continua com uma certa carga energética,

CAPÍTULO 4

SENSORIAMENTO ÓPTICO

Neste capítulo será mostrado algumas técnicas de sensoriamento , com ênfase em sensores de temperatura e a técnica usada para analisa-la .

4.1 INTRODUÇÃO

Em resumo, um sensor óptico, é um aparelho que capta um dado físico e o transforma em um sinal óptico que será avaliado por um computador ou detector como mostra a figura 23, onde as principais vantagens do mesmo em relação a sensores elétricos são o tempo de resposta, que é mais rápido, o seu uso a consideráveis distancias em relação ao que se está sendo medido, a sua alta sensibilidade e a pouca interferência por ele sofrida devido a condições ambientes, como por exemplo, *temperatura.* (Haus, 2011)

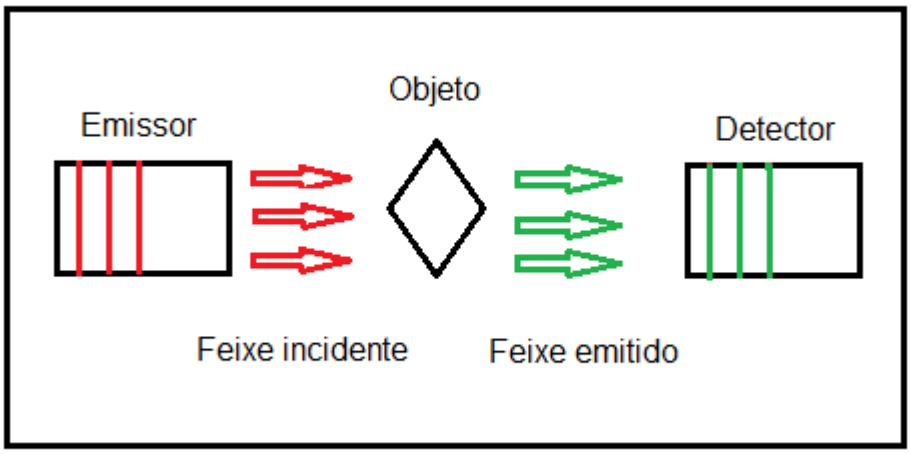

Figura 23 - Esquema simples de um sensor óptico

A evolução, nos equipamentos de medição, vem sendo cada dia a mais visualizada devido a necessidade de se acompanhar o desenvolvimento no ramo tecnológico em geral, já que as informações coletadas nos diversos ramos da ciência , precisam ser cada vez mais precisas. Nessa área ,algumas técnicas de sensoriamento são mais proeminentes , como por exemplo , sensores baseados em espalhamento Brillouin ou Raman , interferometria , além da própria análise de fluorescência .Tem-se notado um grande progresso na fabricação de sensores cujo o funcionamento é fundamentado na técnica de fluorescência onde é explorado o seu tempo de vida e a razão da intensidade da fluorescência(RIF). (Haus, 2011)

O processo de sensoriamento óptico é de extrema importância para diversas áreas , como por exemplo : telefonia móvel , tecnologia em câmeras digitais , mouses ópticos , dentre outros. Além disso, a uma certa busca em tornar os sensores cada vez menores , para que se possa adaptá-los a microchips. Mesmo assim, antes de a

tecnologia desenvolver formas de sensoriamento óptico , a natureza a milhares de anos já havia desenvolvido um sensor natural , que são os olhos dos organismos biológicos. (ROMÃO, 2011)

O sensoriamento óptico, se mostra mais viável que o método formal de detecção, apesar de alguns empecilhos causados por uma soma de efeitos , por sua maior *multiplexação* , ou seja, por sua maior eficácia em se integrar com qualquer dispositivo. Pode citar também , a redução de custos que se tem em usar esse tipo de dispositivo , já que nos convencionais há a necessidade de uso de uma cadeia de sensores, o que não é preciso quando se usa os ópticos ,pois não é necessário a conversão de sinal eletrônico em fotônico. (ROMÃO, 2011)

4.2 APLICAÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS

Uma aplicação dada a um sensor óptico, é a determinação da tensão de stress, substituindo os chamados extensômetros elétricos, que convertem sinal mecânico em elétrico. O sensor usado é o chamado (FBG) *extensor de fibra de grade de Bragg*. Ele é formado por um componente que tem sensibilidade na região do ultravioleta numa fibra de quartzo dopada com germânio. Geralmente são fibras de SiO_2 (sílica), dopadas com germânio como foi citado anteriormente. Quando os mesmos são expostos de forma demorada a radiação ultravioleta a um aumento da refletividade devido a um efeito chamado *fotosensitividade da fibra*. (Cunha, 2007) Assim, ocorre uma variação no índice de refração.

Um outro tipo de sensoriamento é o de chuva, que tem aplicação em vários ramos tecnológicos. Sua principal utilização é no ramo da indústria de automóveis, onde é utilizado para estimular o start do limpador de para-brisa. As bases teóricas para o seu funcionamento são as mudanças nas condições de reflexão interna. Outra aplicação bastante relevante , é o uso dos sensores para a indicação do pH em fluidos , baseado na absorção e na transmissão luminosa, onde o mesmo pode ser usado para os mesmos fins na parte interna de tecidos , seja animal ou vegetal . Nos tópicos abaixo serão mostrados com mais detalhes alguns tipos de aplicação , como: Medição de distância ; Sensoriamento de temperatura e Medição da tensão de stress. (ROMÃO, 2011)

4.2.1 MEDIÇÃO DE DISTÂNCIA.

Quando se há o interesse na medição de posições relativas entre dois entes concretos , usa-se o chamado sensor óptico de distância . Seu funcionamento é de caráter com intermediária complexidade, já que, devido a dinâmica luminosa , o aparato eletrônico que o compõem , precisa ter grau de processamento muito rápido para que as resoluções espaciais sejam as desejadas.

Um feixe luminoso que parte do emissor ou do aparelho, deve ser direcionado ao objeto refletor, e percorre uma certa distancia “D” e volta o mesmo valor até o aparelho para que o mesmo processe a devida informação . Portanto, para descrever o que foi descrito tem-se :

$$\boldsymbol{D} = \frac{\boldsymbol{c\Delta t}}{\boldsymbol{2}} \tag{4.1}$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo (cerca de $3 \cdot 10^8$ m/s) e Δt o tempo que o feixe leva para percorrer o trecho indo e voltando. Quando o intervalo de tempo citado é muito curto é necessário que se faça uma correção, ou uma modulação na frequência do feixe emitido. (ROMÃO, 2011)

Além do uso desses sensores para medir a velocidade média de veículos automotivos , existem também os que funcionam como assistentes em sistemas de navegação para identificar a posição lateral , onde o mesmo tem um alcance de aproximadamente 200m e um grau de erro de mais ou menos 1%. Um método bastante inovador que usa essa técnica determinada como *LIDAR*, é o chamado *método de mistura de fótons* que se utiliza de um aparelho chamado dispositivo de mistura de fótons . Para a utilização desse método, é necessário que o feixe usado seja modulado. Com uma tecnologia específica, esse aparelho acaba trabalhando como um sensor 3D ,isso devido a uma combinação integrada de sinal.

Uma aplicação de fácil visualização, é nos dispositivos de acionamento de *airbag’s inteligentes*, já que o aparelho “interpreta” a posição e a distância do ocupante do veículo em relação a um dado referencial determinado pelos ajustes feitos . Qualquer variação causada por um acidente o dispositivo é imediatamente acionado (ROMÃO, 2011)

4.2.2 SENSORIAMENTO DE TEMPERATURA

Quando sensores usuais não podem ser usados para os seus determinados fins , devido a fatores que atrapalhem seu normal funcionamento, como por exemplo , locais com alta interferência eletromagnética, os sensores ópticos ganham destaque por não sofrerem com as intercadências acometidas aos convencionais. As principais técnicas de sensoriamento óptico são as fundamentadas em*: Interferometria, Fluorescência e nos Espalhamentos Raman e Brillouin .* (Cunha, 2007)

O sensor é baseado na técnica de fluorescência, onde as variáveis são a *razão da intensidade da fluorescência (RIF) e do tempo de vida da fluorescência.* Para que o sensor tenha uma boa eficiência, sendo compatível com sua finalidade é necessário que o material que o compõem tenha níveis de energia que sejam acoplados com o seu estado fundamental e que possuam uma mínima taxa de transição não radiativa , onde o terra rara utilizado nesse trabalho(**Neodímio**) satisfaz exatamente as condições descritas. No próximo tópico deste capítulo a teoria relacionada a RIF será mais detalhada.

Exemplo de sensores eficientes, são aqueles a base de vidros dopados com o íons terras raras que atendem os requisitos já citados acima, além de sensores de fibra óptica . Apesar dos vidros dopados serem mais sensíveis para o uso no sensor, os sensores de fibra óptica são mais proveitosos por funcionarem pelas duas técnicas. (ROMÃO, 2011)

Mesmo as vibras ópticas tendo uma certa vantagem por uso das duas técnicas , vidros dopados com íons de terras raras podem ser aplicados em locais de risco eletromagnético , térmico e químico. Sendo assim podem ser melhorados e diretamente aplicados em minas de carvão, sistemas que detectam incêndio , estações de energia elétrica, dentre outros. Um dos principais pontos para se construir um material com essa finalidade, é a escolha do elemento terra rara que servirá como dopante, já que a base para o detector é a florescência emitida pelo determinado terra rara dopante.

4.3 RIF – RAZÃO DA INTENSIDADE DA FLUORESCÊNCIA

De acordo com o processo de transição radiativa que acorre em níveis de energia que estejam próximos, o cálculo da razão da intensidade das emissões fluorescentes é que da base a técnica RIF(Razão da Intensidade da fluorescência). (Rakov, 2012) Sendo assim, os níveis de energia devem está obedecendo as regras de distribuição de Maxwell. Analisando dois níveis de energia acoplados termicamente tem-se a seguinte expressão:

$$\boldsymbol{RIF = \frac{N_2}{N_1} = Cexp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]} \tag{4.2}$$

onde N2 e N1 são valores correspondentes a quantidade de íons , ΔE é o gap de energia entre os níveis termicamente acoplados , k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. O termo "C" é uma combinação de outras variáveis, onde ele se dá por:

$$\boldsymbol{C = \frac{g_2\sigma_2\omega_{2j}}{g_1\sigma_1\omega_{1j}}} \tag{4.3}$$

sendo $g_i\sigma_i\omega_{ij}$, a degenerescência dos níveis , a seção de choque de emissão e do dado nível superior ao inferior , que no caso vai do i=2 e do j = 1 a frequência angular das transições. A particularidade sensorial térmica será indicada pelo cálculo da sensibilidade, que é determinada pela taxa de variação da razão da intensidade da fluorescência em relação a temperatura. (Rakov, 2012) A equação que a descreve é dada abaixo.

$$\boldsymbol{S = \frac{d[RIF]}{dT} = \frac{d}{dT}\left\{Cexp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right]\right\} = \frac{C\Delta E}{kT^2}exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right]} \tag{4.4}$$

Para calcular o valor da sensibilidade máxima, é necessário determinar a taxa de variação da sensibilidade descrita na equação acima, em função da temperatura obtendo assim a equação:

$$\frac{dS}{dT} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{-2C\Delta E}{kT^3}\ exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] + \frac{C}{T^2}\left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right)exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] = 0 \tag{4.5}$$

$$-2T + \frac{\Delta E}{k} \longrightarrow \boldsymbol{T_{máx}} = \frac{\boldsymbol{\Delta E}}{\boldsymbol{2k}} \tag{4.6}$$

Quando a equação (4.6) for introduzida na equação (4.4) obtém-se a expressão para a sensibilidade térmica máxima:

$$\boldsymbol{S_{máx}} = \frac{\boldsymbol{4kC}}{\boldsymbol{\Delta E}} \mathbf{exp}(\mathbf{-2}) \tag{4.7}$$

CAPÍTULO 5

MATERIAIS,TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E MÉTODO DE SÍNTESE.

5.1 INTRODUÇÃO.

Para a fabricação do pó cerâmico de fluoreto de estrôncio dopado com neodímio(SrF_2:Nd^{3+}), ou outro qualquer tipo de material, é de extrema importância a qualidade da matéria prima usada, bem como a escolha do método de processamento da amostra, para que se tenha um produto com a capacidade mínima de realizar sua principal função. No processo de fabricação, existe a necessidade de um rigor em relação ao controle de temperatura, bem como na escolha dos compostos químicos que serão manuseados.

Sendo assim, a escolha do método de síntese do composto é muito importante, pois tendo em vista um baixo custo e certa eficiência na fabricação do material, a determinação da via de síntese é crucial. Um método que une as duas características é a síntese por combustão, que é uma forma de produção de materiais muito utilizada, pois a interação entre o combustível e os reagentes que irão gerar a amostra é bastante eficiente.

Dessa forma, visando compreender as diferentes características de um determinado material fabricado, como por exemplo, fase cristalina, massa molecular e número de oxidação, é que pesquisadores se utilizam das técnicas de caraterização de materiais. Essas tendem a mostrar características relacionadas a propriedades físicas e químicas, que por consequência são informações importantíssimas que auxiliam na determinação da aplicabilidade do composto preparado.

Portanto, neste capítulo serão apresentadas algumas técnicas de caracterização de materiais como por exemplo, MEV(microscopia eletrônica de varredura), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X , espectroscopia Raman e difração de raio-X , além disso serão mostrados os métodos de fabricação dos materiais usados neste trabalho. Além disso, serão mostrados os reagentes usados, bem como os equipamentos necessários para a fabricação do pó cerâmico de fluoreto de estrôncio dopado com neodímio e será discutido com mais detalhes o método de síntese por combustão.

5.2 MATERIAIS UTILIZADOS.

Para a síntese do pó cerâmico de fluoreto de estrôncio dopado com neodímio foram utilizados os seguintes reagentes **:**

Tabela 3- Materiais utilizados

Nitrato de Aluminío	*$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma, 99%*
Nitrato de Estrôncio	*$Sr(NO_3)_2$, Fluka, P.A*
Fluoreto de Amônio	*NHF, Sigma P.A*
Glicina	*$NH_2CH_2CO_2H$, Sigma, 99,5%*
Nitrato de Neodímio	*$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 99,9%*

Todos os reagentes, no momento em que foram manuseados, tiveram sua massa medida de acordo as regras de estequiometria definidas por (JAIN, 1981), além disso, como pode ser visto, o grau de pureza dos mesmos estão entre 99% e 100%. Para a preparação do pó cerâmico, a escolha dos equipamentos depende do que se pretende obter como produto final. Sendo assim os equipamentos utilizados para esse trabalho estão listados abaixo.

- ***Balança eletrônica*** – ACCULAB;
- ***Forno 1200 °C*** – QUIMIS, JUNG;
- ***Chapa aquecedora*** *com controlador de temperatura IKAC-MAG H7;*
- ***Agitador*** *THOMSON;*
- ***Deionizador***; QUANTUM™ Ex Ultrapure Organex Cartridge MILLIPORE,
- ***Laser UV pulsado*** – Quantel Brio; Filtros ópticos;
- ***Fibras ópticas***;
- ***Sensor de temperatura*** - Pirômetro óptico;
- ***Espectrofotômetro*** - Ocean Optics USB4000;
- ***Monocromador*** na região do UV-visível;
- ***Osciloscópios*** – Tektronics TDS 2012B;
- ***Computador.***

5.3 TÉNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

Devido a necessidade de se ter o conhecimento dos detalhes estruturais e propriedades do material no qual se está trabalhando, é indispensável ter a noção de como caracterizar os materiais. De acordo com a definição, ***"A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular"***. (MANSUR, 2010)

A caracterização de materiais acaba sendo uma atividade muito complexa e trabalhosa ,dependo do que se está analisando , sendo assim, uma amostra é particionada em quatro entes:

- Superfície;
- Recobrimento;
- Interface;
- Volume.

a figura 24 mostra de forma mais clara essa composições da amostra que serão caracterizadas.

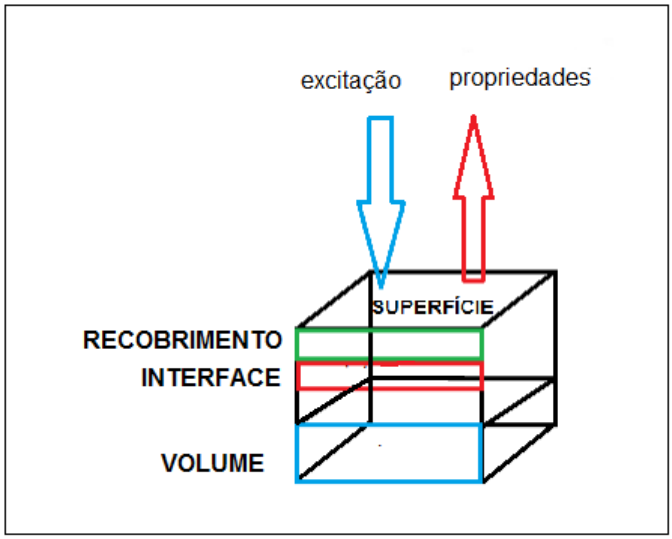

Figura 24-Composição de um material.

Nos próximos subtópicos serão analisados os principais métodos ou técnicas de caracterização de materiais. (MANSUR, 2010)

5.3.1 MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA).

De forma geral, os métodos de microscopia tem como finalidade a criação de imagens aumentadas do que se está analisando, apesar de se ter um determinado limite de resolução de observação, para que não se entre em um campo chamado “ampliação vazia”. (MANSUR, 2010)

As técnicas de microscopia podem ser divididas em *microscopia de luz, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de alta resolução.* Neste trabalho será dada mais ênfase a microscopia eletrônica de varredura. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual um feixe de elétrons, advindo de um filamento de tungstênio, é emitido e incide diretamente na amostra, onde indícios, devido a interação do feixe de elétrons com o material, são emitidos. Esses indícios, ou sinais, são devidamente captados e irão fornecer informações próprias do material em análise como por exemplo , cristalografia ,composição e topografia da superfície. As radiações emitidas devido a interação e que geram as informações sobre a amostra são , fótons ,raios –X ,elétrons retroespalhados e secundários. (MANSUR, 2010)

A figura 25 mostra o que compõe e como funciona um microscópio eletrônico de varredura.

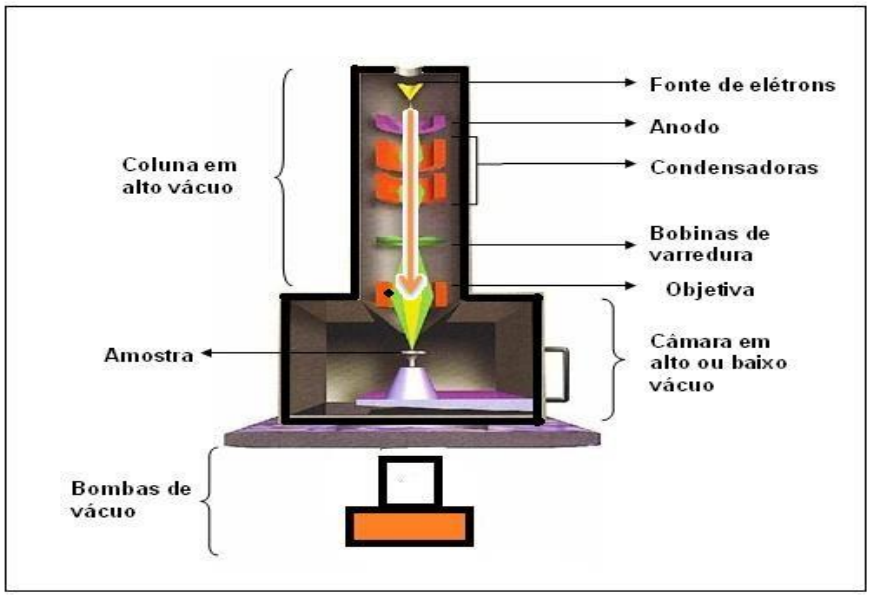

Figura 25 - Ilustração de um microscópio eletrônico de varredura.

Se a emissão é do tipo *elétron secundário*, isso indica que elétrons são emitidos pela amostra oriundos da interação dos elétrons emitidos pelo filamento de tungstênio com a amostra. As imagens emitidas são classificadas como de alta resolução, pois estão entre 3nm e 5nm, além disso, os elétrons são considerados como de baixa energia .Nos aparelhos convencionais de MEV, apenas os elétrons secundários originados na superfície são percebidos. (MURR, 2009)

Nesse tipo há um contraste de tensão, originário do efeito de retardamento e repulsão dos elétrons secundários. Sendo assim, quando se há uma polarização positiva as áreas aparecem de forma escura , do contrário irão aparecer de forma clara. (Barbaroto, 2010)

Quando a radiação emitida pela amostra é do tipo *elétron retroespalhado*, indica que ocorreu uma mudança na trajetória do elétron, mas sem haver uma modificação significativa na sua energia cinética. Sendo assim a emissão varia energeticamente entre a energia primaria do elétron e 50 eV .Um dado a ser analisado advindo desse modo é o coeficiente de reflexão , que está ligado diretamente com como o numero atômico médio do material. (Barbaroto, 2010).

Havendo emissão fotônica, tem-se a chamada *técnica de espectroscopia de energia dispersiva.* Nesse método a intenção é o reconhecimento do raio -X advindo do resultado da comunicação entre a amostra e o feixe e os dados baseados nessa interação , geram informações no âmbito quantitativo e qualitativo ,em relação as características químicas do material analisado. (MALISKA, 2008)

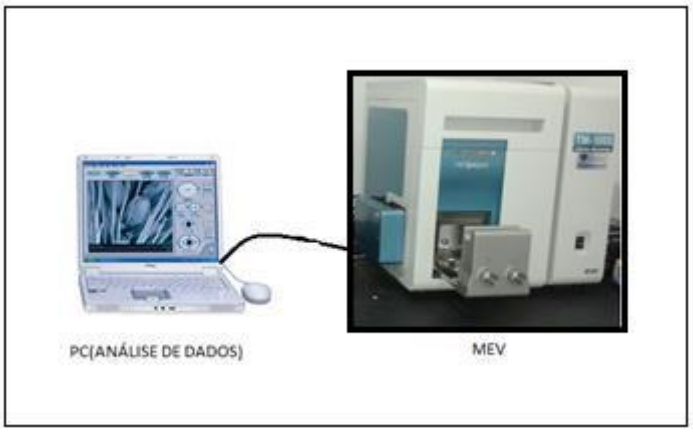

Figura 26 - MEV TM1000 Hitachi.

5.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

O raios-X foi descoberto em 1895, pelo físico alemão *Wilhelm Conrad Röntgen*, e isso permitiu que cientistas analisassem a estrutura cristalina dos materiais a nível atômico. Duas vertentes são averiguadas, a “impressão digital do material” e sua estrutura. A técnica é baseada na incidência de raios-X sobre a amostra , onde seus fótons irão se chocar com os elétrons do material e vão mudar seu curso sem perder energia . O intuído é analisar o espalhamento dos raios, já que, se o material tem um arranjo cristalino bem estabelecido, o processo irá resultar numa interferência construtiva, permitindo que as consequências da difração possam ser investigadas para certos ângulos. Outro ponto a ser destacado é a lei de difração de Bragg, que retrata os conceitos básicos da técnica de difração. Como já foi citado, a base da técnica é o espalhamento elástico em relação a rede cristalina , como mostra a figura 27. (PRISCILLA, 2014)

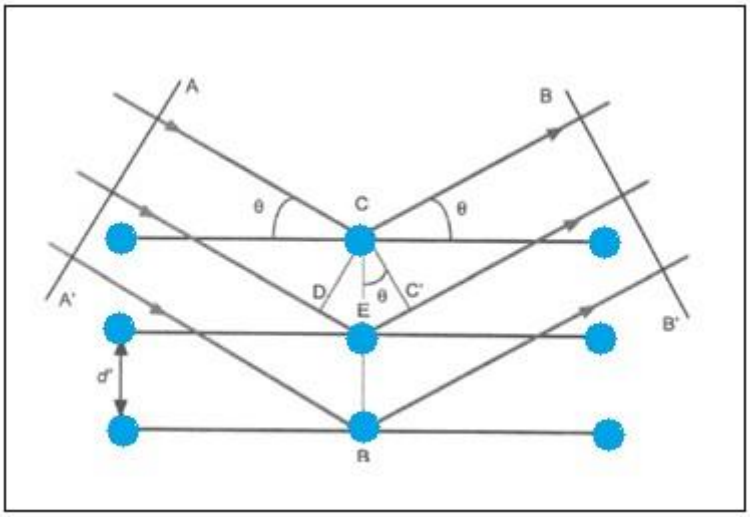

Figura 27 - Esquema teórico da difração.

A equação (5.1) descreve a teoria citada acima, onde n é um número (inteiro) que indica a ordem da difração, λ é o comprimento de onda e d é a distância interplanar que está relacionada aos índices de Miller.

$$\boldsymbol{n.\lambda = 2.d.sen\theta} \tag{5.1}$$

a interferência construtiva já citada , pode ser observada na figura 27 , já que nota-se a diferença de caminho dos raios incidentes. (PRISCILLA, 2014)

O método de difração de raio – X pode ser feito pelos seguintes métodos*: Método pó , Método Laue e Método Ritveld* .As vantagens que se tem ao utilizar o método de difração de raio – X , é a sua simplicidade , rapidez e a confiabilidade das informações obtidas. (Albers, 2002)

No método pó , como o próprio nome sugere , a amostra é preparada em formato pó , afim de que , exista uma orientação igualitária entre algumas partículas e os feixes de raio – X. Nesse método se faz necessário a comparação de um difratograma padrão com um difratograma do material analisado.

No método Laue, o direcionamento é para monocristais, onde os feixes que sofrem difração são captados por um filme. A forma como os pontos são acometidos no filme é que fornece a informação sobre a simetria do material além do que esse método é muito usado para orientar cristais. (Albers, 2002)

No chamado método Rietveld , que foi desenvolvido por *Hugo Rietveld a* analise é feita de ponto em ponto usando o método dos mínimos quadrados .

Da mesma forma como no método pó, é necessária a análise de um difratograma onde são vistos: ***a altura dos picos*** que mostra a cristalinidade do material , a ***intensidade dos picos*** que está relacionado ao número de planos com o mesmo espaço , a ***intensidade absoluta*** que está ligada ao o numero de elétrons do material e as ***posições dos picos*** que está ligada as distâncias interplanares. Para um melhor detalhamento do método de Rietveld, recomenda-se a referência. Além dos métodos de difração de raio-X citados , existe uma forma de medir o diâmetro médio das partículas , usando a chamada ***lei de Scherrer,*** que é descrita pela equação () abaixo. (PRISCILLA, 2014)

$$\boldsymbol{d} = \frac{\boldsymbol{k\lambda}}{\boldsymbol{\beta cos\theta}} \qquad (5.2)$$

sendo d o diâmetro médio das partículas β é a largura máxima , λ é o comprimento de onda , k é uma constante cujo o valor é 0,9 ,se for considerado que a partícula tenha um formato esférico e θ é o ângulo de Bragg.

5.4 METODOLOGIA.

Uma boa técnica para produzir materiais micro e nanocristais é o chamado ***método de combustão***, pela vantagem de se obter óxidos multifásicos ou monofásicos com um grau de pureza muito bom**,** a baixo custo e com um rendimento excelente. Como a mistura do reagente acontece a nível molecular e em uma solução, então, o resultado final do esperado é obtido no formato poroso extremamente homogêneo, levando-se em conta, que enquanto acontece a combustão, impurezas existentes acabam evaporando. (Andrea Civera, 2003)

Os principais iniciadores do processo são o redutor e o oxidante, que são respectivamente o combustível, que no respectivo trabalho, foi usado a glicina e os nitratos do metal. Um dos prós desse método é o proveito da própria energia liberada na reação para obtenção do material. (Andrea Civera, 2003)

A reação irá ocorrer, no caso da glicina, a iniciais 300°C , que para o sistema, é considerada uma temperatura relativamente baixa. Sendo assim ,haverá decomposição , desidratação e inflamação num intervalo de aproximadamente 5minutos ,obtendo consequentemente o produto desejado com um certo grau de porosidade. O produto final é homogêneo, tem um ótimo grau de pureza como já citado, e comparado ao método cerâmico, tem um tamanho de área superior. Certas regras de cunho geral devem ser seguidas para a preparação das amostras, como por exemplo, a estequiometria certa do combustível, mostrada abaixo, em função dos oxidantes, com o intuito de se obter o pico de energia disponibilizada. Outro ponto é o cálculo das valências oxidantes e redutoras, que irá fornecer a proporção exata entre o combustível e o nitrato. (MIMANI, 2000)

$$(1-x)Sr(NO_3)_2 + xR(NO_3)_3 + (2+x)SrF_2 \rightarrow Sr_{1-x}R_xF_{2+x} \downarrow +(2+x)HNO_3$$

ou

$$(1-x-y)Sr(NO_3)_2 + xR(NO_3)_3 + (2+x-y)NH_4F + NH_2CH_2CO_2H \rightarrow Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y} \downarrow +(2+x-2y)NH_4NO_3$$

Como básico de produtos propelentes tem-se N_2, CO_2 e H_2O, sendo C e H elementos com caráter redutor e o O_2 com caráter oxidante e o N_2 com valência neutra.(Rozhnova,2014)

Para a fabricação das amostras de $SrF_2:Nd^{3+}$ (Fluoreto de estrôncio dopado com neodímio), são seguidas algumas etapas que serão mostradas no próximo capítulo. Tem-se como método para fabricação, o método de síntese por combustão. .

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 INTRODUÇÃO

Estudos relacionados a cristais de fluoreto, principalmente CaF_2 e SrF_2, dopados com terras raras trivalente ,estão sendo desenvolvidos a muito tempo , por suas particularidades em relação as propriedades espectroscópicas. Essas características, acabam possibilitando o seu uso em várias áreas. Para que a estrutura funcione da forma desejada, e sirva para o seu devido fim, há a necessidade de que os fônons do hospedeiro tenham baixa energia, mas precisamente da ordem de 350 cm^{-1}. A consequência de fônons com energia baixa é uma diminuição da transição multifonônica ou não radiativa.

Sendo assim, uma das utilizações desse tipo de material é na área de sensoriamento de temperatura, onde novos métodos ópticos estão em desenvolvimento tendo como base propriedades luminescentes. As vantagens em relação a sensores análogos elétricos são: estão livres de interferência eletromagnéticas, mostram uma ampla faixa de uso principalmente por suportarem altas temperaturas e geralmente não precisam da utilização de circuitos para o seu funcionamento. Além disso, para que sirva como um bom sensor é necessário altas intensidades de fluorescência, uma potência baixa de excitação do laser, para que não aja interferência térmica devido os seus efeitos e a concentração certa de dopante com fins de otimização da emissão luminosa.

O método de fabricação dos pós de $SrF_2 : Nd^{3+}$, como já mencionado no capítulo anterior, foi o método de combustão que foi escolhido devido as suas respectivas vantagens. Além disso, foi feito a analise estrutural do material utilizando-se de algumas técnicas de caracterização, como por exemplo : microscopia de eletrônica de varredura, para se observar como se mostra a estrutura física da matriz dopada, a espectroscopia de energia dispersiva e a difração de raio-X.

Sendo assim, nesse capítulo serão analisadas as características fluorescentes da matriz de $SrF2:Nd^{3+}$, através do decaimento radiativo entre os níveis energéticos $^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e $^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, observando como se desenvolve sua dinâmica temporal, com fins de calcular as constantes relacionadas ao gap de energia e também será analisada a influência da temperatura na emissão fluorescente através da técnica RIF.

6.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE $SrF_2 : Nd^{3+}$,VIA COMBUSTÃO.

Para a preparação da amostra de $SrF_2:Nd^{3+}$ foram seguidos estágios pré-determinados que serão ilustrados desde a pesagem inicial dos reagentes ao produto final. O processo de obtenção da amostra inicia – se com a pesagem dos reagentes, figura 28, onde os valores base de massa são obtidos através de cálculos estequiométricos.

Figura 28 - Medição da massa dos reagentes.

Após a pesagem dos reagentes, o processo segue, figura 29, com a mistura dos mesmos, onde uma solução de Fluoreto de Amônio(NH4F) com concentração de 0,025g/mL é acrescentada a mistura de forma vagarosa , gota por gota . Essa etapa dura aproximadamente cinco minutos e deve ser feita em temperatura ambiente com agitação ininterrupta .

Figura 29 - Adição de Fluoreto de Amônia e agitação.

Em seguida, o preparado permanece em agitação por aproximadamente trinta minutos, até que atinja a homogeneização desejada. Sendo assim, surge uma solução viscosa com uma aparência leitosa, que é colocada em um recipiente (cadinho de porcelana) e é posicionado em um forno a 500°C.O produto final é obtido após tratamento térmico a 700°C por 4 horas com aquecimento de 50°C/h e resfriamento de 100°C/h.

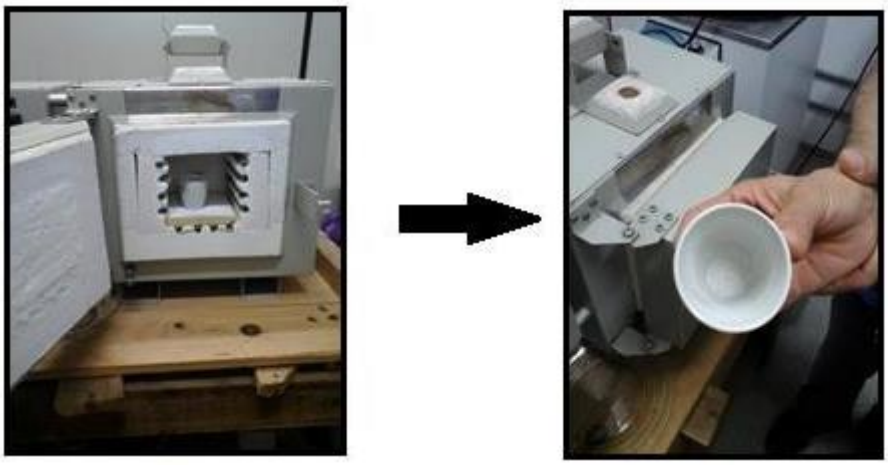

Figura 30 - Tratamento térmico e produto final.

6.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DO PÓ CERÂMICO DE $SrF_2 : Nd^{3+}$

O estudo da estrutura da amostra foi feita de acordo com três técnicas, que são: *Microscopia eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raios-X(DRX) e a Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X(EDX).*

6.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X.

Logo em seguida a preparação da amostra, aplicou-se a técnica de DRX(Difração de raio X). De acordo com o gráfico DRX da figura 31, em relação as amostras do pó cerâmico de SrF_2 tratadas termicamente, pode-se concluir , que em relação a cristalização , há total integralidade cristalina. Os picos de difração sugerem que a estrutura é cubica de fase centrada (*space group Fm3m*), onde foi usado a base de dados padrão(JCPDS no. 06-0262).

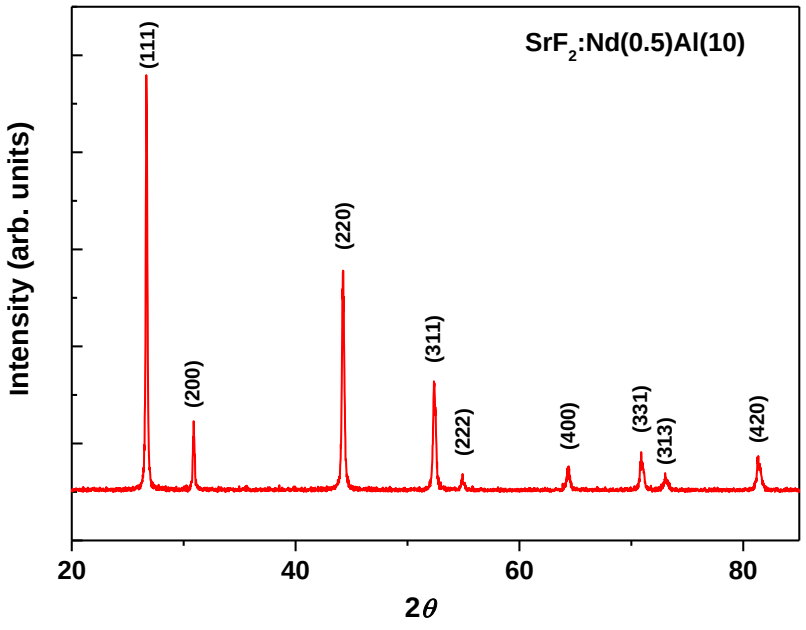

Figura 31 - Difratograma do fluoreto de estrôncio dopado com neodímio.

De acordo com os cálculos, o valor do parâmetro reticular é da ordem de 5,79Å. Levando-se em consideração que o valor padrão da amostra preparada sem alumínio é da ordem de 5,80Å, pode-se concluir que há uma pequena diminuição na célula unitária devida o uso de alumínio na preparação da amostra. Para definir a

média do diâmetro dos cristalitos, utilizou-se a fórmula de Scherrer, onde o valor encontrado foi de aproximadamente 48nm

6.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO X DOS PÓS CERÂMICOS DE SrF_2: Nd^{3+}.

A presente técnica mostra os elementos químicos que estão compondo a amostra. É uma entre a diversidade de formas de espectroscopia de fluorescência, onde o que será observado é a emissão de raios-X liberados pela amostra, quando a mesma for atingida por uma fonte de excitação, que será um feixe de alta energia de partículas carregadas. O gráfico 32 expõe as informações para a matriz SrF_2:Nd^{3+} que revelam as concentrações de cada componente do composto. Demais elementos com tenuidade acentuada, que por intuição sabe-se que compõem a amostra, não aparecem no EDX devido a qualidade do equipamento medidor.

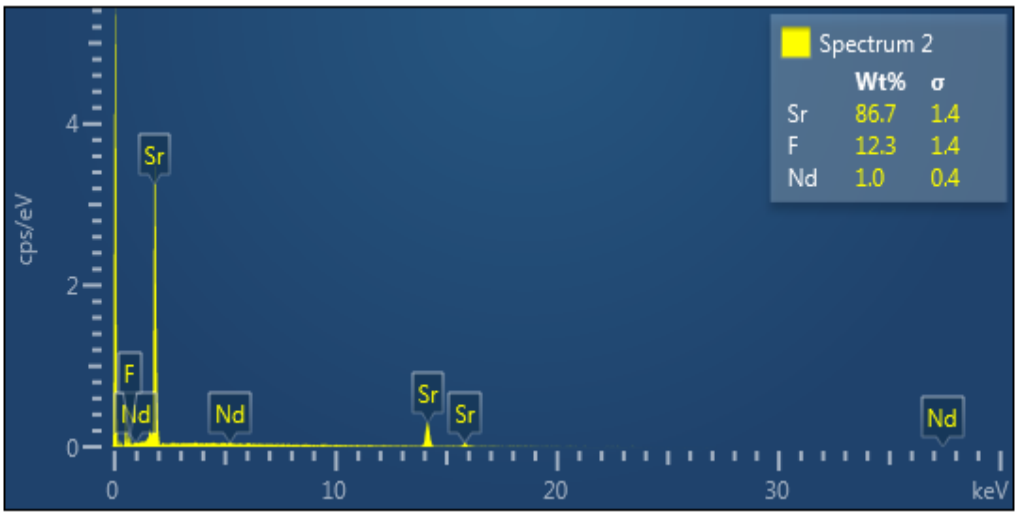

Figura 32 - EDX do Fluoreto de estrôncio dopado com neodímio.

São de natureza óbvia, e os elementos **Sr(estrôncio), F (Flúor) e Nd (Neodímio)**, são facilmente identificados através dos picos observados.

.

6.3.4MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Como já foi citado, o microscópio eletrônico de varredura, promove informações rápidas sobre o caráter morfológico de uma amostra no seu estado sólido. Sendo assim, seu uso é imprescindível, na área da biologia, química, engenharia, física dentre outros.

Mediante a respectiva técnica, foi-se capaz analisar morfologicamente a amostra, figura 33, onde se pode notar a variabilidade de tamanhos das partículas formadas como consequência da técnica usada para a fabricação da amostra , já que o método de síntese por combustão é bastante exotérmico. Outro ponto a ser destacado, é a presença de corpúsculos menores agrupados sobre os de maior tamanho.

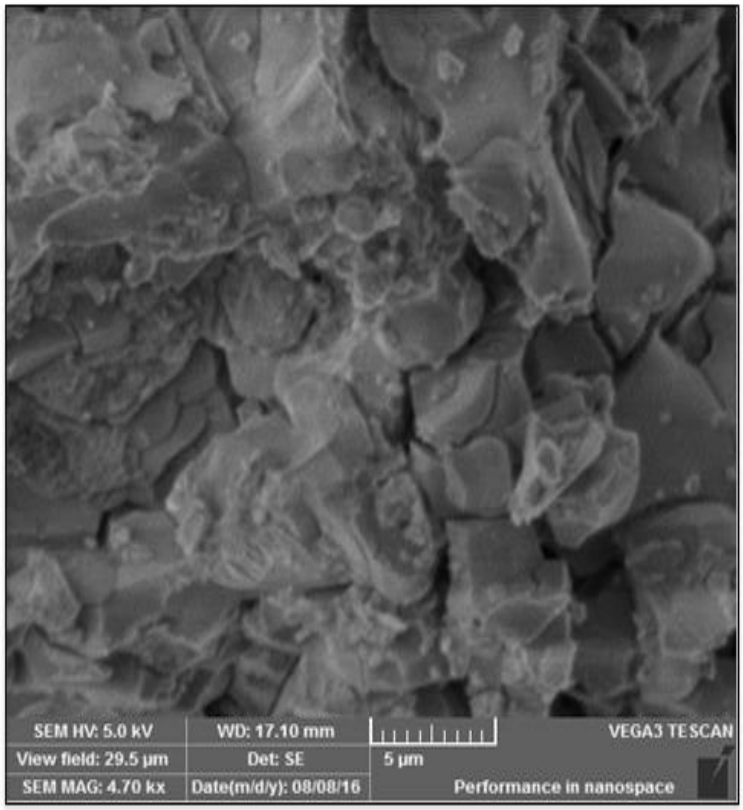

Figura 33 - MEV do fluoreto de estrôncio dopado com neodímio.

6.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

O interesse por materiais que mostram sua respectiva luminescência por emissão, tem crescido muito nos últimos anos , devido sua aplicabilidade variável na área de fotônica. Essas estruturas podem ser aplicadas desde lasers a leitura óptica de dados. A figura 34, mostra os respectivos níveis energéticos com seus determinados comprimentos de onda. Como pode ser visto o nível $^4G_{5/2}$ tem fluorescência num comprimento de 590nm. A análise temporal será feita das transições $^4G_{5/2}$ para $^4I_{9/2}$ e do nível $^4F_{5/2}$ para o nível $^4I_{9/2}$.

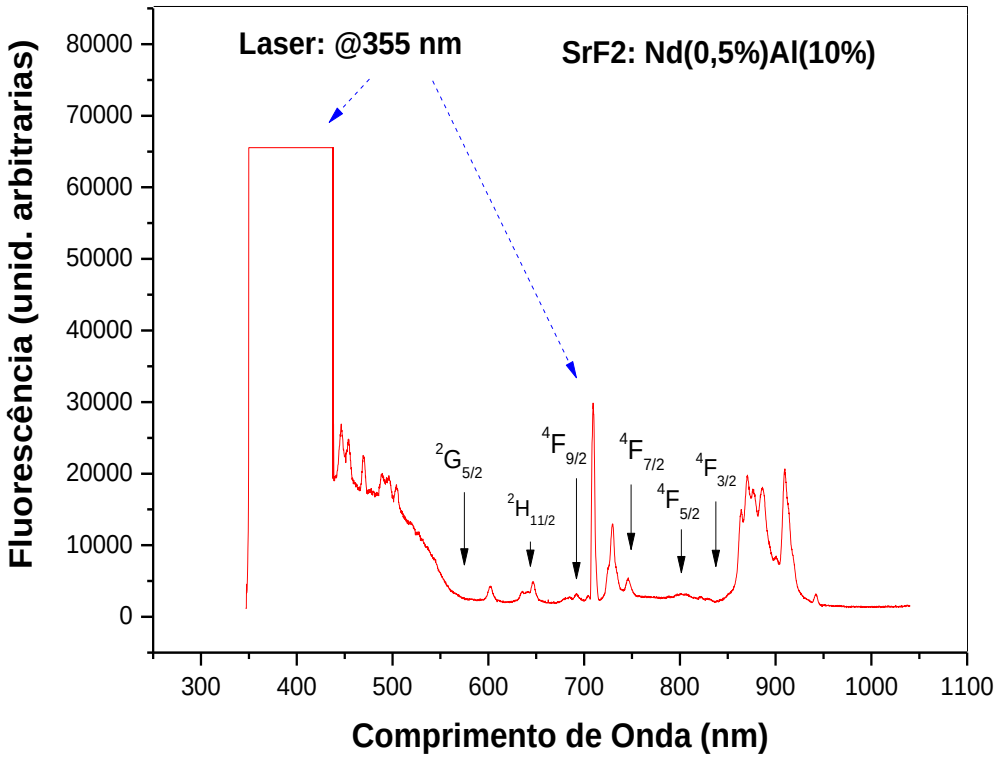

Figura 34 - Espectro de fluorescência e seus respectivos níveis.

Os picos relacionados aos comprimentos de onda entre aproximadamente 350nm e 440nm e 700nm, são pertinentes a grade de difração ligada ao uso do laser com comprimento de 355nm.

6.5 DINÂMICA TEMPORAL.

Transição λ($^4G_{5/2}$ → $^4I_{9/2}$) 590nm.

Nesse tópico será analisado o tempo de decaimento experimental para a transição em questão, juntamente com o seu análogo teórico usando a equação de Judd-Ofelt, com a finalidade de calcular a taxa de decaimento multifonônico (W_{mpr}).

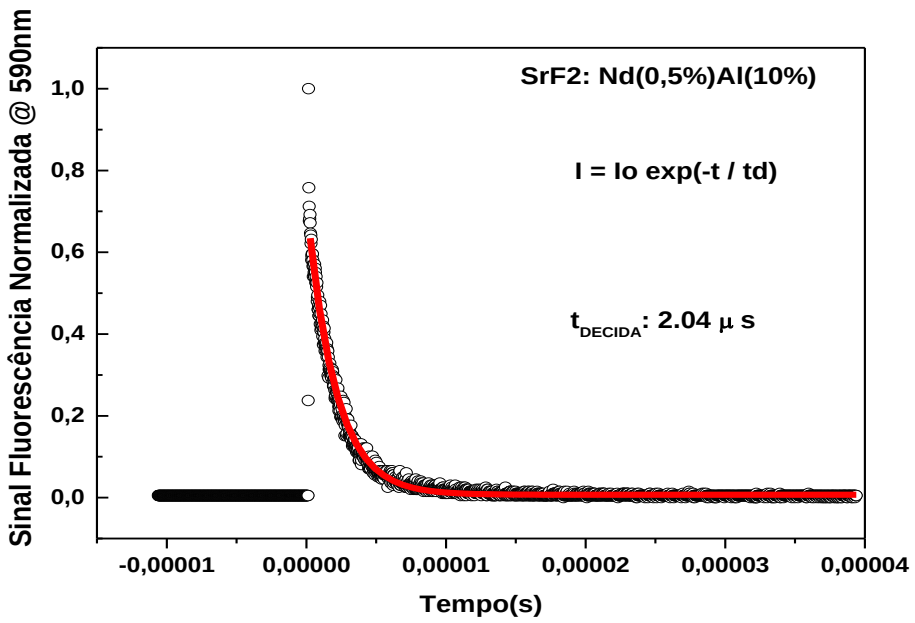

Figura 35 - Gráfico do tempo de decaimento para a transição em análise.

Como observado na figura 35, a amostra preparada com 10% de alumínio, correspondente a 590nm, apresenta um tempo de vida de decaimento para a transição analisada na ordem de 2,04µs. Uma vez que já apresentada no capítulo 2, a equação abaixo será usada para o calculo da taxa multifonônica utilizando-se do valor do tempo de decaimento obtido experimentalmente e teoricamente. Sendo assim tem-se:

$$\boldsymbol{W_{590nm}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\tau_{exp}}} - \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\tau_{rad}}} \tag{6.1}$$

como o valor de τ_{exp} já é conhecido, o próximo passo é encontrar o valor de τ_{rad} ,sabendo que:

$$\boldsymbol{A_{rad}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\tau_{rad}}} \tag{6.2}$$

Para encontrar o valor da taxa de decaimento total A_{rad} da transição observada na amostra de SrF_2: Nd^{3+} , é necessário calcular o valor da taxa de decaimento individualmente saindo do nível $^4G_{5/2}$ até o estado fundamental $^4I_{9/2}$ ou seja de $^4G_{5/2}$ para os níveis: $^4H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$. A partir disso, usando a equação :

$$\boldsymbol{A_{ij}} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{8{,}01\,.10^7.n}{2j+1}\ (n^2+2)^2\ (\Omega_2 U_2 + \Omega_4 U_4 + \Omega_6 U_6)\right] \qquad (6.3)$$

como exemplo, para a primeira transição $^4G_{5/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$ tem-se:

$$A = (17{,}4.\ 10^5)^3.\ [1{,}90\ .\ 10^7\ .\ (1{,}43^2 + 2)^2.\ (2{,}518\ .\ 10^{-26})]$$

$$A = 1118\ s^{-1}$$

As demais são calculadas da mesma forma. Serão calculadas em seguidas as outras transições.

a) $\lambda(^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{9/2})$.

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{9}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\ .\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2 U_2 + \Omega_4 U_4 + \Omega_6 U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\ .\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0026 + 1{,}24\,.10^{-24}.0{,}0070 + 1{,}72\,.10^{-24}\,.0{,}1303)\right]$$

$$A_{rad} = 236{,}35\ s^{-1}$$

b) $\lambda(^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2})$

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{7}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0382\right.$$

$$\left. +\,1{,}24\,.10^{-24}.0{,}1047+\,1{,}72\,.10^{\,-24}.0{,}1626\,)\right]$$

$$A_{rad} = 328{,}94\ s^{-1}$$

c) $\lambda(^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2})$

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{5}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0462\right.$$

$$\left. +\,1{,}24\,.10^{-24}.0{,}0218+\,1{,}72\,.10^{\,-24}.0{,}0\,)\right]$$

$$A_{rad} = 23{,}81\ s^{-1}$$

d)λ ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$)

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{3}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0612 + 1{,}24\,.10^{-24}.0{,}0 + 1{,}72\,.10^{-24}\,.0{,}0\,)\right],$$

$$A_{rad} = 7{,}16\ s^{-1}$$

e)λ ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{15}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0 + 1{,}24\,.10^{-24}.0{,}0 + 1{,}72\,.10^{-24}\,.0{,}0046)\right]$$

$$A_{rad} = 5{,}6\,.10^{-4}\ s^{-1}$$

f) λ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$)

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{13}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0 + 1{,}24\,.10^{-24}.0{,}342 + 1{,}72\,.10^{-24}\,.0{,}0485)\right]$$

$$A_{rad} = 10^{-2}\ s^{-1}$$

g) $\lambda(^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2})$

Emissão a partir de $j = \frac{5}{2}$ para o estado final $j = \frac{11}{2}$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}0\right.$$

$$\left. + 1{,}24\,.10^{-24}.0{,}2867 + 1{,}72\,.10^{-24}\,.0{,}0961\,)\right]$$

$$A_{rad} = 1{,}5\,.10^{-3}\,s^{-1}$$

h) $\lambda(^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2})$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)n}{(2.j+1)}\,.\frac{(n^2+2)^2}{1}.(\Omega_2U_2+\Omega_4U_4+\Omega_6U_6)\right]$$

$$A_{rad} = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right).\left[\frac{(8{,}01\,.10^7)1{,}43}{(2.j+1)}\,.\frac{(1{,}43^2+2)^2}{1}.(0{,}24\,.10^{-24}\,.0{,}8975\right.$$

$$\left. + 1{,}24\,.10^{-24}.0{,}4126 + 1{,}72\,.10^{-24}\,.0{,}0346\,)\right]$$

$$A_{rad} = 3{,}18\,.10^{-6}s^{-1}$$

De acordo com os valores obtidos, uma tabela foi montada para organizar os dados com os parâmetros e os elementos de matriz.

Tabela 4 - Tabela referente transição 1.

$\Omega_2(m^2)$	$\Omega_4(m^2)$	$\Omega_6(m^2)$
0,24 . 10 $^{-24}$	1,24 . 10 $^{-24}$	1,72 . 10 $^{-24}$

TRANSIÇÃO	A_{ij} (s^{-1})	U_2	U_4	U_6
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	1118	0,0	0,0002	0,0145
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	236,35	0,0026	0,0070	0,1303
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	328,94	0,0382	0,1047	0,1626
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	23,81	0,0462	0,0218	0,0
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	7,16	0,0612	0,0	0,0
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$5{,}6.10^{-4}$	0,0	0,0	0,0046
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	10^{-2}	0,0	0,342	0,0485
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	$1{,}5.10^{-3}$	0,0	0,2867	0,0961
$^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	$3{,}18.10^{-6}$	0,8975	0,4126	0,0346

Como o A_{rad} total é calculado por: $A_{rad} = \sum A_{ij}$, tem-se que A_{rad} = 1,714. $10^3 s^{-1}$

Sendo assim, o valor para a taxa de decaimento multifônico para essa transição é da ordem de :

$$W_{590nm} = 5{,}0.10^5 - 1{,}714.10^3 = 4{,}98\,.10^5\ s^{-1}$$

Transição λ($^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) 800nm

Para a transição analisada nesse tópico que tem como correspondente 800nm, os cálculos serão feitos da mesma forma que no anterior. O gráfico abaixo mostra o tempo de vida da transição obtido de forma experimental.

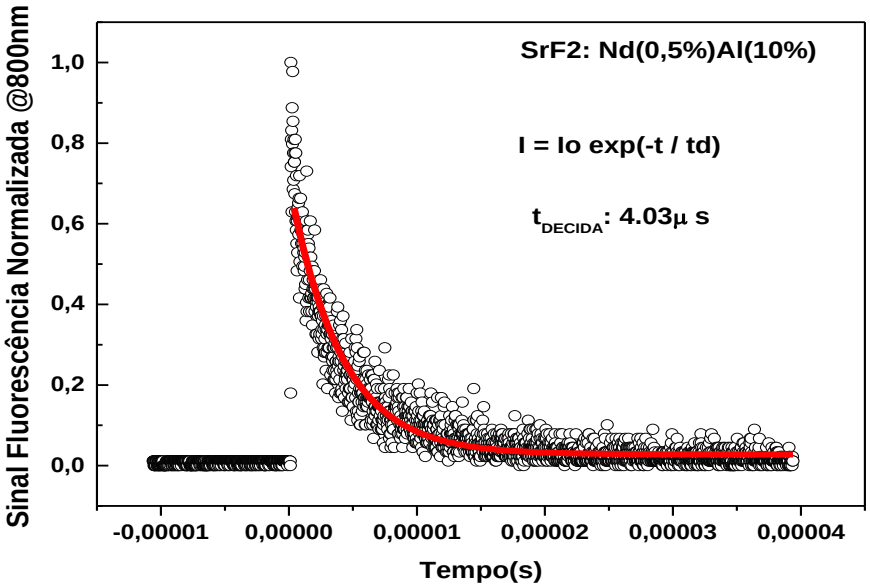

Figura 36 - Gráfico do tempo de decaimento para a transição em análise.

O tempo de vida da respectiva transição é de 4,03μs, o que mostra ser mais demorada em comparação com a transição anterior. Esse valor será usado para o calculo da taxa de decaimento multifonônico. Da mesma forma que o seguido na transição anterior, obtém-se uma tabela com os valores do A_{rad} para cada transição individualmente.

Tabela 5 - Tabela referente a transição 2

$\Omega_2(m^2)$	$\Omega_4(m^2)$	$\Omega_6(m^2)$
0,24 . 10 $^{-24}$	1,24 . 10 $^{-24}$	1,72 . 10 $^{-24}$

TRANSIÇÃO	A_{ij} (s^{-1})	U_2	U_4	U_6
$^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	0,5	0,0022	0,0033	0,0
$^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	369	0,0	0,0	0,2300
$^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	107	0,0	0,1817	0,04010
$^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	854	0,0	0,0030	0,0239
$^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	359	0,0105	0,0508	0,1091

Dessa forma o valor da taxa de decaimento radiativo para essa transição é da ordem de A_{rad} = 5,89.10^{3}s^{-1} . Então, o valor da taxa de decaimento multifonônica é dada por:

$$W_{800nm} = 2{,}5.10^5 - 5{,}89.10^3 = 2{,}44.10^5\ s^{-1}$$

Como pode ser visto, nas duas transições, o valor da taxa de decaimento multifonônica é aproximadamente o valor do inverso do tempo calculado experimentalmente. Dessa forma a equação (6.1) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\boldsymbol{W_{mpr}} \cong \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\tau_{exp}}} \qquad (6.4)$$

A partir desse ponto, serão encontrados os valores das constantes α e β , que são parâmetros que dependem da característica da matriz hospedeira , usando os valores encontrados das respectivas taxas para as devidas transições analisadas acima.

6.6 CÁLCULO DAS CONSTANTES RELACIONADAS AO *GAP* ENERGÉTICO.

De acordo com a equação (2.15) as constantes α e β, são valores que estão relacionados ao gap de energia característico da matriz hospedeira, que no caso deste trabalho, é o fluoreto de estrôncio (SrF_2).

$$\boldsymbol{W_{MPR}} = \boldsymbol{\alpha\, e^{-\beta\Delta E}}\,[\,\mathbf{1} - \boldsymbol{e^{-(\hbar\omega/kt)}}\,]^{-\boldsymbol{p}}$$

Para determinar os respectivos parâmetros para o SrF_2:Nd^{3+}, serão analisados as taxas de decaimento multifonônico para as transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e $^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. As tabelas abaixo mostram os valores que serão usados para o cálculo mencionado acima para encontrar os valores almejados.

Transição 1- ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$)

Tabela 6 - Valores para transição 1

ΔE	1650 cm^{-1}
p	5
T	298K
$\hbar\boldsymbol{\omega}$	360 cm^{-1}

Transição 2- ($^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$)

Tabela 7 - Valores para transição 2.

ΔE	1540 cm^{-1}
p	4
T	298K
$\hbar\boldsymbol{\omega}$	360 cm^{-1}

Para a transição 1,usando as equação (2.14) e (2.16) para o calculo do número de fônons e o valor da taxa de transição multifonônica calculada no tópico anterior tem-se:

$$5.10^5 = \alpha e^{-1650\beta}(1 - e^{-1,73})^{-5} \longrightarrow 5.10^5 = \alpha e^{-1650\beta}.2,7$$

$$\alpha e^{-1650\beta} = 1,85.10^5 \longrightarrow \alpha = 1,85.10^5.e^{1650\beta} \qquad (6.5)$$

A mesma lógica usada na resolução acima será utilizada para o cálculo na transição 2, onde o valor de α será substituído pelo termo encontrado na equação (), assim segue:

$$2,5.10^5 = 1,85.10^5.e^{1650\beta}.e^{-1540\beta}(1 - e^{-1,73})^{-4} \longrightarrow 1,35 = e^{115\beta}.2,21$$

$$e^{115\beta} = 0,610 \longrightarrow 110\beta\ln(e) = |\ln 0,610| \longrightarrow \boldsymbol{\beta \cong 4,54.10^{-3}\ cm} \qquad (6.6)$$

para encontrar o valor de α o valor de $\boldsymbol{\beta}$ será substituído na equação (6.5), sendo assim tem-se:

$$\boldsymbol{\alpha = 1,85.10^5.e^{1650.(4,54.10^{-3})} = 3,33.10^8 s^{-1}} \qquad (6.7)$$

Os valores encontrados dos parâmetros relacionados ao gap energético é o principal objetivo deste trabalho, pois torna os cálculos das taxas de transição ligadas ao pó cerâmico de fluoreto de estrôncio mais simples, sendo que, com o conhecimento desses valores não há a necessidade do uso de toda a metodologia inicial. (Schuurmans, 1983)

6.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EMISSÃO FLUORESCENTE EM PÓS CERÂMICOS DE SrF_2:Nd^{3+}(0,5)Al(10).

Como já é de conhecimento, nano-cristais dielétricos dopados com íons de terras raras, mostram particularidades muito interessantes no que diz respeito a emissão de luz. Por isso, esses materiais são de grande utilidade na geração de dispositivos ópticos.

Uma de suas possíveis aplicações, utilizando suas propriedades luminescentes, é na fabricação de dispositivos de sensoriamento térmico. Estes sensores examinam as mudanças induzidas termicamente na natureza espectral da luz emitida pelos íons, tais como a intensidade, fase, polarização, comprimento de onda, tempo de vida e forma da banda de emissão. Sendo assim, as observações das características espectrais são necessárias para se obter a informações almejadas.

Portanto, neste tópico serão analisados os efeitos da temperatura na emissão fluorescente dos pós-cerâmicos de SrF_2 por meio da luminescência do íon Nd^{3+}, e a investigação das propriedades de sensitividade térmica dos nano-cristais de SrF_2: Nd^{3+}, através da avaliação dos parâmetros de luminescência das transições termicamente acopladas, utilizando o método RIF discutido no capítulo 4.

As características luminescentes foram analisadas através da medição da luminescência dos pós preparados pelo método de síntese via combustão. Os pós-cerâmicos de SrF_2 dopados com Nd^{3+} são excitados com laser de diodo continuo (CW) com um comprimento de onda de 532nm, onde as linhas de emissão podem ser vistas na figura(36).

Para entender a dinâmica envolvida no processo de emissão da fluorescência na amostra SrF_2: Nd^{3+}, recorremos ao diagrama simplificado de níveis de energia

relevantes do íon Nd^{3+}, assim mostrado na figura 37. O mecanismo da fluorescência é descrito da seguinte forma:

Os íons de neodímio são excitados através do processo de absorção de um fóton do laser de excitação a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$. Neste processo, um fóton do laser de excitação 532nm é absorvido, promovendo a transição de um íon do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para o estado excitado $^4G_{5/2}$. A partir desse estado intermediário, o íon pode relaxar não radiativamente para o nível inferior $^2H_{11/2}$. O íon então decai não radiativamente para os níveis inferiores subsequentes, que posteriormente relaxam não radiativamente para os níveis $^4F_{5/2}$ e $^4F_{3/2}$ e a partir destes níveis, relaxa para o estado fundamental, emitindo a luminescência com os comprimentos de onda observados.

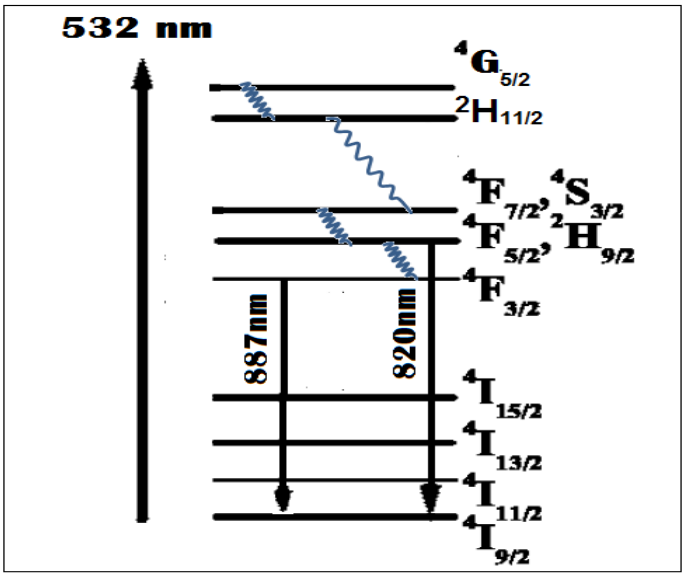

Figura 37- Diagrama de níveis de energia simplificado para o Nd^{3+} da amostra SrF_2: Nd^{3+}, excitada em 532 nm..

O espectro é composto por uma série de picos bem determinados, em aproximadamente 820 nm e 887 nm, que são atribuídas a transições $^4F_{J/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (J = 5 e 3), respectivamente. Estas linhas de emissão podem revelar muito sobre o ambiente do local onde estão hospedados os íons Nd^{3+}, quando expostas a diferentes temperaturas de excitação, por serem níveis termicamente acoplados.

Os espectros de emissão dos pós cerâmicos de fluoreto de estrôncio dopados com Nd^{3+} indicados nas figuras 38 e 39, mostram notáveis emissões nas

transições nos níveis mencionados correspondentes aos comprimentos de onda de aproximadamente 887nm e 820nm

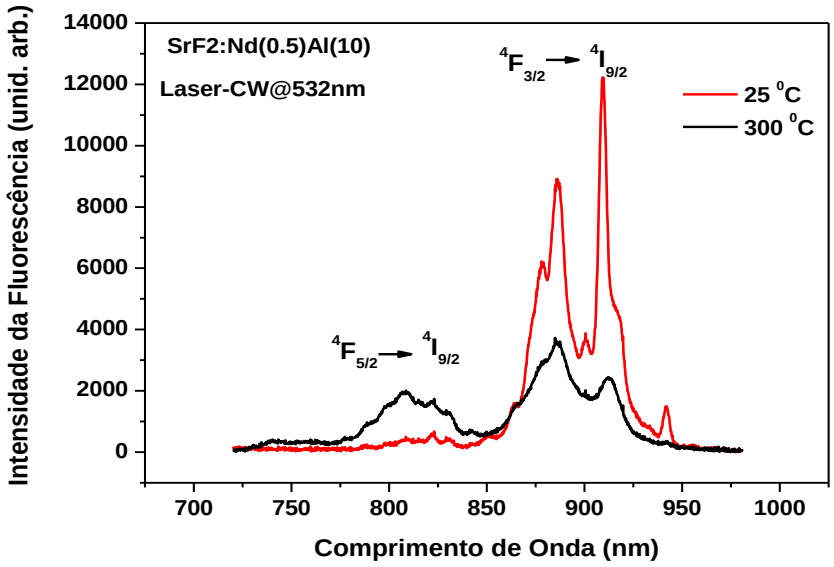

Figura 38 - *Espectro de luminescência do $SrF_2:Nd^{3+}$,tratado termicamente a 700°C, a 25°C e a 300°C*

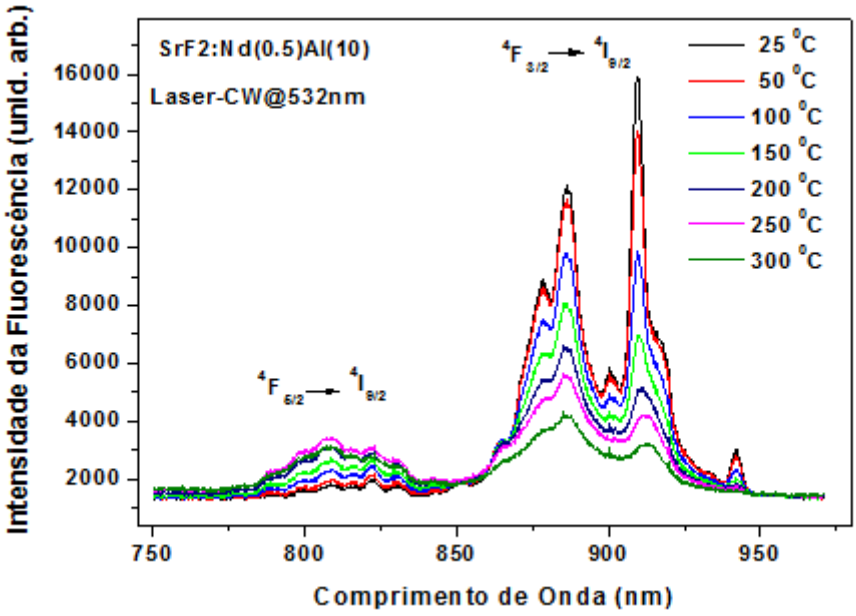

Figura 39 - *Espectro de luminescência do $SrF_2:Nd^{3+}$ de 25°C a 300°C, com variações de 50°C,a partir de 50°C.*

A figura mostra a intensidade da florescência emitida pelo decaimento entre os níveis já mencionados quando os mesmos são submetidos as temperaturas de 25°C e 300°C, enquanto a figura 39 mostra o espectro de emissão para intervalos de variação de 50°C, partindo de 50°C. Nota-se variação na emissão quando há mudança de temperatura, devido o aumento do fornecimento de energia térmica, que ocasiona um aumento na probabilidade de transições não radiativas. Dessa maneira, a razão da intensidade de fluorescência aumenta a proporção que a temperatura aumenta.

A teoria RIF, como já citado no capítulo 4, relaciona as intensidades de dois níveis excitados em termos de suas emissões, já que os mesmos estão termicamente acoplados obedecendo à regra de distribuição de Maxwell – Boltzmann. Sendo assim, para os níveis já mencionados, usando ajuste exponencial, tem-se que:

$$\boldsymbol{RIF} = \frac{\boldsymbol{I_{820nm}}}{\boldsymbol{I_{887nm}}} = \boldsymbol{c.exp}\left[\frac{\boldsymbol{\Delta E}}{\boldsymbol{kT}}\right] \tag{6.8}$$

onde c está relacionado ao ajuste, ou seja, é o parâmetro de ajuste e o valor de $\frac{\Delta E}{k}$ será calculado, como mostra abaixo, usando os comprimentos de onda referentes aos estados excitados.

$$\boxed{E_1 = \frac{1}{887} \,.\; 10^7 = 11273{,}9\; cm^{-1}} \tag{6.9}$$

$$\boxed{E_2 = \frac{1}{820} \,.\, 10^7 = 12195{,}1\; cm^{-1}} \tag{6.10}$$

a partir daí temos que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 12195{,}1 - 11273{,}9 = 922 cm^{-1} \tag{6.11}$$

utilizando k = 0,695 cm^{-1}, obtém-se o valor de $\frac{\Delta E}{k} \cong 1327 cm^{-1}$.

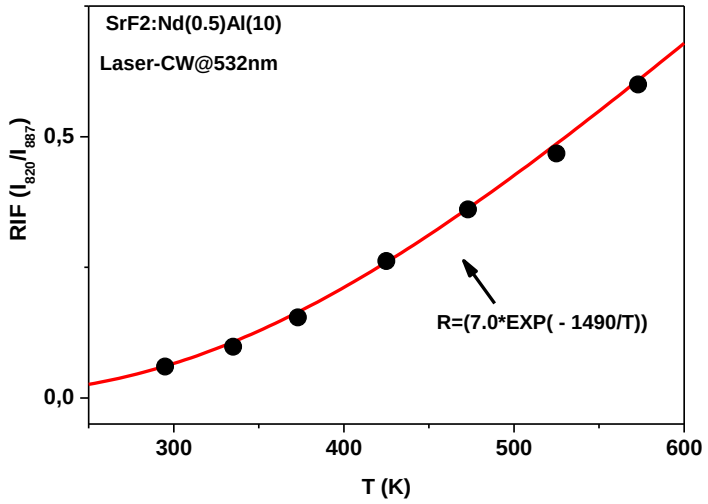

Figura 40 - *Curva da RIF do pó cerâmico de SrF_2:Nd^{3+} em função da temperatura.*

Como pode ser visualizado, de acordo com o gráfico 40, a RIF está diretamente relacionada com o valor da temperatura. O mesmo indica que para a amostra de SrF_2 a RIF aumenta a medida que a temperatura aumenta. Além disso, tem-se o valor do ajuste "c", que tem o valor igual a 7.

De acordo com a teoria em questão, a razão das intensidades de ambas as emissões discutidas foi calculada, sendo esse ponto da análise a base principal da técnica de sensoriamento térmico. Outro detalhe a ser observado é que o gráfico respeita uma ordem exponencial de equação, onde a uma necessidade de se colocar a curva em uma escala determinada para que haja uma visualização linear com fins de uma observação mais simples, onde o mono-log dos dados experimentais terá uma relação com o inverso da temperatura como pode ser observado na equação abaixo.

$$\boldsymbol{ln[RIF]} = -\left(\frac{\boldsymbol{\alpha}}{\boldsymbol{T}}\right) + \boldsymbol{\beta} \tag{6.12}$$

a mesma pode ser reescrita como:

$$\boldsymbol{ln[RIF]} = -(\boldsymbol{\alpha x}) + \boldsymbol{\beta} \tag{6.13}$$

onde $x = \frac{1}{T}$ e α e β são os parâmetros de ajuste.

De acordo com o que já foi visto $\alpha = {}^{\Delta E}/_{k}$, onde dessa forma tem-se $\alpha \cong 1327\ cm^{-1}$ e o fator de ajuste $\beta = 1.9$, como indica o gráfico abaixo.

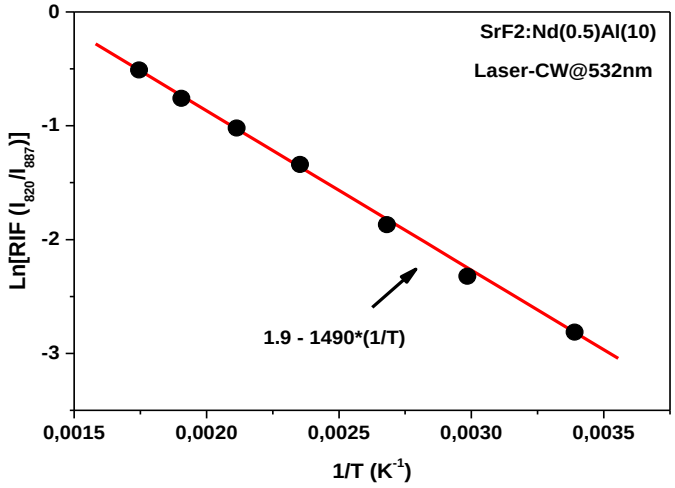

Figura 41 - Monolog da curva FIR para o inverso da temperatura

A partir daí, uma analise da taxa de variação da razão da intensidade da fluorescência (RIF) em função da temperatura é feita. Essa taxa para cada configuração de sensor, é definida como a sensitividade do material, como já foi mencionado no capítulo 4. O gráfico abaixo mostra essa característica térmica do SrF_2: Nd^{3+}.

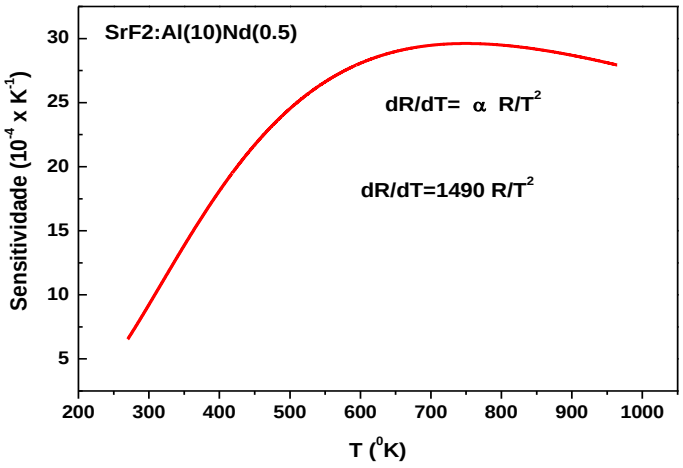

Figura 42 - Curva de Sensitividade térmica do SrF_2:Nd^{3+}.

De acordo com o gráfico, nota-se que a sensibilidade a altas temperaturas é maior para o estímulo do laser CW devido ao efeito de aquecimento óptico que eleva a temperatura interna das partículas acima da temperatura da placa quente. Isto é devido ao mau contacto entre as partículas que são prejudiciais para a dissipação térmica. (Rakov, 2012)

A sensitividade é um objeto de análise que está diretamente ligado com os termos da constante “c”, que são a degenerescência dos níveis energéticos “g”, a frequência angular “w” e a seção de choque σ .

Dessa forma, de acordo com a equação 4.6, que descreve a sensitividade máxima, tem-se para o pó cerâmico de SrF_2:Nd^{3+} a seguinte expressão:

$$S_{máx} = \frac{4kc}{\Delta E}\exp\left[-\frac{\Delta E}{k}\,.\frac{2k}{\Delta E}\right] = \frac{4\,.7.0{,}695\,.0{,}135}{922} = 28{,}5\,.\,10^{-4}K^{-1} \qquad (6.14)$$

para o valor da $T_{máx}$, usa-se a equação 4.5, que está relacionada com o valor da diferença de energia e a constante de Boltzmann.

$$T_{máx} = \frac{\Delta E}{2k} = \frac{922}{2\,.0{,}695} = 663{,}3K \qquad (6.15)$$

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

7.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O proposto por esse trabalho foi sintetizar pós cerâmicos de fluoreto de estrôncio dopado com neodímio, caracterizá-lo de forma adequada e analisar suas propriedades luminescentes, tendo como objetivo principal o cálculo das constantes ligadas a gap's de energia e uma observação final relacionada ao seu uso como sensor de temperatura.

Portanto pode-se concluir que:

1) A matriz de Fluoreto de Estrôncio dopada com neodímio (SrF_2:Nd^{3+}) foi sintetisada com sucesso, através do uso do método de síntese por combustão.
2) A caracterização estrutural, utilizando a técnica de raio-x, mostrou a cristalinidade dos pós de SrF_2:Nd^{3+}, mostrando a eficiencia da técnica de sítese por combustão no processo de fabricação de matrizes fluoradas. Da mesma forma através da técnica MEV, definiu-se a formação morfológica dos pós cerâmicos.
3) Com ajuda do espectro de absorção foi possível determnar algumas bandas de absorção do terra rara neodímio na amostra de SrF_2:Nd^{3+}. A caraterização óptica, com laser pulsado, em 355nm, permitiu obtermos tanto o espectro da fluorescência assim como a análise da dinamica temporal de algumas linhas de emissão.
4) Através do uso da teoria de Judd-Ofelt, teoria de transição multifonônica e a teoria de band-gap, foi póssivel encontrar os valores das constantes α e β . Os valores encontrados das constantes $\boldsymbol{\alpha = 3,33\,.\,10^{8} s^{-1}}$ e $\boldsymbol{\beta \cong 4,54\,.\,10^{-3}\,cm}$ relacionados aos gaps de energia, tornam os cálculos das taxas de transição multifônonica para a matriz de fluoreto de estrôncio dopada com neodímio muito mais simples.
5) Usando laser contínuo em 532nm, estudou-se a influência da temperatura na propriedades fluorescentes da matriz SrF_2:Nd^{3+}. Através do uso da técnica RIF, utilizada para sistema de monitoramento térmico, caracterizamos e analisamos a matriz de SrF_2:Nd^{3+}, como um possível sistema de monitoramento térmico, obtendo o valor da sensitividade : $28{,}5\,.\,10^{-4} K^{-1}$.O

valor obtido indica que a matriz de $SrF_2:Nd^{3+}$ pode ser usada como um potencial candidato para a aplicação em monitoramento térmico.

Sendo assim, essa dissertação acrescenta conhecimento a área de ciência dos materiais, principalmente na área de fotônica. Portanto, as perspectivas futuras são de que esse trabalho sirva como inicio para uma análise mais detalhada do composto, afim de melhorar ainda mais o seu entendimento.

Apêndice A

TABELA DE CARNALL.

TABLE 1A
ND+3:LAF3 CENTERS OF GRAVITY

CALC CENTER	STATE
235	4I 9/2
2114	4I11/2
4098	4I13/2
6148	4I15/2
11621	4F 3/2
12660	4F 5/2
12768	2H 9/2
13619	4F 7/2
13691	4S 3/2
14899	4F 9/2
16105	2H11/2
17428	4G 5/2
17469	4G 7/2
19293	4G 7/2
19709	4G 9/2
19785	2K13/2
21425	2D 3/2
21714	4G11/2
21780	2K15/2
23458	2P 1/2
24004	2D 5/2
26424	2P 3/2

J1	IEVEL 1	J2	LEVEL 2	(U2)*2	(U4)*2	(U6)*2
5/2	12660	9/2	14899	0.0105	0.0508	0.1091
5/2	12660	9/2	19709	0.1912	0.0995	0.0022
5/2	12660	11/2	2114	0.0	0.1698	0.0369
5/2	12660	11/2	16105	0.0	0.0030	0.0239
5/2	12660	11/2	21714	0.0	0.0611	0.1976
5/2	12660	13/2	4098	0.0	0.1817	0.4010
5/2	12660	13/2	19785	0.0	0.0026	0.0048
5/2	12660	15/2	6148	0.0	0.0	0.2300
5/2	12660	15/2	21780	0.0	0.0	0.0051
5/2	17428	5/2	17428	0.0024	0.1883	0.0
5/2	17428	5/2	24004	0.0014	0.0008	0.0
5/2	17428	7/2	13619	0.0382	0.1047	0.1626
5/2	17428	7/2	17469	0.0002	0.1321	0.0845
5/2	17428	7/2	19293	0.0000	0.2391	0.0571
5/2	17428	9/2	235	0.8975	0.4126	0.0346
5/2	17428	9/2	12768	0.0012	0.0134	0.0018
5/2	17428	9/2	14899	0.0026	0.0070	0.1303
5/2	17428	9/2	19709	0.0000	0.1035	0.2477
5/2	17428	11/2	2114	0.0	0.2867	0.0961
5/2	17428	11/2	16105	0.0	0.0002	0.0145
5/2	17428	11/2	21714	0.0	0.0094	0.0914
5/2	17428	13/2	4098	0.0	0.0342	0.0485
5/2	17428	13/2	19785	0.0	0.0018	0.0077
5/2	17428	15/2	6148	0.0	0.0	0.0046
5/2	17428	15/2	21780	0.0	0.0	0.0051
5/2	24004	5/2	24004	0.2977	0.0045	0.0
5/2	24004	7/2	13619	0.0005	0.0171	0.0064
5/2	24004	7/2	17469	0.0064	0.0688	0.1756
5/2	24004	7/2	19293	0.0003	0.0481	0.0558
5/2	24004	9/2	235	0.0000	0.0002	0.0017
5/2	24004	9/2	12768	0.0078	0.1994	0.0791
5/2	24004	9/2	14899	0.0003	0.0110	0.0132
5/2	24004	9/2	19709	0.0000	0.0077	0.0064
5/2	24004	11/2	2114	0.0	0.0001	0.0029
5/2	24004	11/2	16105	0.0	0.2523	0.0184
5/2	24004	11/2	21714	0.0	0.0314	0.0006
5/2	24004	13/2	4098	0.0	0.0037	0.0169
5/2	24004	13/2	19785	0.0	0.0033	0.1828
5/2	24004	15/2	21780	0.0	0.0	0.4889
7/2	13619	7/2	13619	0.1525	0.0082	0.1033
7/2	13619	7/2	17469	0.1267	0.0589	0.0104
7/2	13619	7/2	19293	0.1747	0.0732	0.0023
7/2	13619	9/2	235	0.0011	0.0406	0.4272
7/2	13619	9/2	12768	0.0056	0.0344	0.0040
7/2	13619	9/2	14899	0.0934	0.0912	0.0783
7/2	13619	9/2	19709	0.5548	0.0001	0.0825
7/2	13619	11/2	2114	0.0009	0.2335	0.3076

J1	LEVEL 1	J2	LEVEL 2	(U2)*2	(U4)*2	(U6)*2
3/2	13691	11/2	21714	0.0	0.3245	0.0004
3/2	13691	13/2	4098	0.0	0.0	0.3295
3/2	13691	15/2	6148	0.0	0.0	0.3306
3/2	13691	15/2	21780	0.0	0.0	0.0030
3/2	21425	3/2	21425	0.0161	0.0	0.0
3/2	21425	3/2	26424	0.0052	0.0	0.0
3/2	21425	5/2	12660	0.0038	0.0000	0.0
3/2	21425	5/2	17428	0.0002	0.0039	0.0
3/2	21425	5/2	24004	0.1744	0.0011	0.0
3/2	21425	7/2	13619	0.0025	0.0001	0.0
3/2	21425	7/2	17469	0.0104	0.0839	0.0
3/2	21425	7/2	19293	0.0206	0.0418	0.0
3/2	21425	9/2	235	0.0	0.0202	0.0001
3/2	21425	9/2	12768	0.0	0.0259	0.0872
3/2	21425	9/2	14899	0.0	0.0003	0.0139
3/2	21425	9/2	19709	0.0	0.0023	0.0325
3/2	21425	11/2	2114	0.0	0.0016	0.0326
3/2	21425	11/2	16105	0.0	0.1078	0.1807
3/2	21425	11/2	21714	0.0	0.0300	0.0003
3/2	21425	13/2	19785	0.0	0.0	0.0860
3/2	21425	15/2	6148	0.0	0.0	0.0083
3/2	21425	15/2	21780	0.0	0.0	0.3482
3/2	26424	3/2	26424	0.0838	0.0	0.0
3/2	26424	5/2	12660	0.0022	0.0033	0.0
3/2	26424	5/2	17428	0.0058	0.0000	0.0
3/2	26424	5/2	24004	0.0074	0.0001	0.0
3/2	26424	7/2	13619	0.0003	0.0007	0.0
3/2	26424	7/2	19293	0.0063	0.0052	0.0
3/2	26424	9/2	235	0.0	0.0010	0.0005
3/2	26424	9/2	12768	0.0	0.0100	0.0813
3/2	26424	9/2	14899	0.0	0.0527	0.0578
3/2	26424	9/2	19709	0.0	0.0601	0.0647
3/2	26424	11/2	2114	0.0	0.0159	0.0005
3/2	26424	11/2	16105	0.0	0.0194	0.0136
3/2	26424	11/2	21714	0.0	0.0043	0.0000
3/2	26424	13/2	4098	0.0	0.0	0.0098
3/2	26424	13/2	19785	0.0	0.0	0.2319
3/2	26424	15/2	6148	0.0	0.0	0.0029
3/2	26424	15/2	21780	0.0	0.0	0.0076
5/2	12660	5/2	12660	0.0462	0.0218	0.0
5/2	12660	5/2	17428	0.2671	0.1301	0.0
5/2	12660	5/2	24004	0.0005	0.0006	0.0
5/2	12660	7/2	13619	0.0655	0.0540	0.0872
5/2	12660	7/2	17469	0.2504	0.0075	0.0750
5/2	12660	7/2	19293	0.2569	0.0009	0.1195
5/2	12660	9/2	235	0.0006	0.2337	0.3983
5/2	12660	9/2	12768	0.0062	0.0308	0.0052

Apêndice B

Demonstração da teoria de Judd-Ofelt.

O momento de dipolo de um sistema com α elétrons é dado por:

$$\boxed{P = e\sum_{\alpha} r\alpha}$$

onde o vetor posição em relação aos harmônicos esféricos é dado por:

$$r = |r|\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\left[Y_{11}\frac{-1}{\sqrt{2}}(i+ij) + Y_{1-1}(i+ij) + Y_{10}K\right]$$

sendo assim, o dipolo pode se reescrito como:

$$\boxed{P = e\sum_{\alpha}|r\alpha|\left(C_q^{(1)}\right)\alpha}$$

onde $\left(C_q^{(1)}\right)\alpha = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1q}(\varphi\alpha, \theta\alpha)$.

A força f de um oscilador de uma linha espectral é dada por:

$$\boxed{f = \chi\left[\frac{8\pi^2 mc\nu}{h}\right]\left|\langle A|D_q^{(1)}|B\rangle\right|^2}$$

onde os auto vetores *A e B* são:

$$|A\rangle = \sum_{M}\alpha_M\left|f^N\Psi JM\right\rangle \qquad |B\rangle = \sum_{M'}\alpha'_{M'}\left|f^N\Psi' J'M'\right\rangle$$

M e M' são números quânticos relacionados a projeção na direção z de J e J' e ψ representa outros números quânticos.

Considerando a interação com o campo cristalino tem-se as equações para os seguintes estados já citados:

$$|A\rangle = \sum_{M} \alpha_M \left| f^N \Psi J M \right\rangle + \sum_{k,M} \alpha M \langle n' l \psi'' J'' M'' | V | f^N \Psi J M \rangle * | n' l \psi'' J'' M'' \rangle \left[E(4 f^N \psi J) - E(n' l \psi'' J'') \right]^{-1}$$

$$|B\rangle = \sum_{M'} \alpha'_{M'} \left| f^N \Psi' J' M' \right\rangle + \sum_{k,M'} \alpha' M' \langle n' l \psi'' J'' M'' | V | f^N \Psi' J' M' \rangle * | n' l \psi'' J'' M'' \rangle \left[E(4 f^N \psi' J') - E(n' l \psi'' J'') \right]^{-1}$$

como a força de dipolo de transição é dada por $D = e^2 \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle^2$, então tem-se que:

$$D = \left\{ e \sum_{k,t,p,M,M'} \alpha M \alpha' M' A_{tp} \left[\langle f^N \Psi J M | D_q^{(1)} | n' l \psi'' J'' M'' \rangle * \langle n' l \psi'' J'' M'' | D_p^{(t)} | f^N \Psi' J' M' \rangle \left[E(4 f^N \psi J) - E(n' l \psi'' J'') \right]^{-1} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \langle f^N \Psi J M | D_p^{(t)} | n' l \psi'' J'' M'' \rangle \langle n' l \psi'' J'' M'' | D_q^{(1)} | f^N \Psi' J' M' \rangle \left[E(4 f^N \psi J) - E(n' l \psi'' J'') \right]^{-1} \right] \right\}^2$$

Após algumas considerações de caráter matemático pode-se reescrever a equação de dipolo de transição da seguinte forma:

$$D = \left\{ e \sum_{t,p/par} (-1)^{p+q} A_{tp} (2\lambda + 1) E(t,\lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} * \left[\langle f^N \Psi J M | U^{(\lambda)}_{-q-p} | f^N \Psi' J' M' \rangle \right] \right\}^2$$

sendo *E(t,λ)* dado por:

$$E(t,\lambda) = 2 \sum_{n',1} (-1)^{f+1} (2f+1)(2l+1) \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} * \begin{pmatrix} f & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle 4f | r | n' l \rangle \langle n' l | r^t | 4f \rangle \Delta E(\psi'')^{-1}$$

Após algumas operações usando o teorema de Wigner – Eckart tem-se que a força de dipolo é dada por:

$$f = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c \nu}{h} \right] * \left[\sum (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & -p-q & M \end{pmatrix} E(t,\lambda) \langle f^N \Psi J | U^{(\lambda)} | f^N \Psi' J' \rangle \right]^2$$

Após análise realizada de acordo com a regra de seleção tem-se que:

$$f_{de} = \sum_{\lambda=2,4,6} \nu\tau\lambda \frac{1}{2j+1} \left\langle f^N \Psi J \left| U^{(\lambda)} \right| f^N \Psi' J' \right\rangle \quad \text{onde} \quad \tau\lambda = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{3h} \right] (2j+1) \sum_{t,p} \frac{\left| A_{tp} \right|^2 E^2(t,\lambda)}{2t+1}$$

Tomando $\Omega_\lambda = (2j+1) \sum_{t,p} \frac{\left| A_{tp} \right|^2 E^2(t,\lambda)}{2t+1}$, tem-se que :

$$f_{de} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{3h} \right] \nu \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2j+1} \left\langle f^N \Psi J \left| U^{(\lambda)} \right| f^N \Psi' J' \right\rangle^2$$

Sendo assim a probabilidade de transmissão espontânea é dada por :

$$A(\alpha J, \alpha' J')_{de} = \chi \left[\frac{64\pi^4 e^2}{3h} \right] \nu^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2j+1} \left\{ \left\langle f^N \Psi J \left| U^{(\lambda)} \right| f^N \Psi' J' \right\rangle \right\}^2$$

onde o fator de correção de Lorentz χ é dado de acordo com processo:

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

Apêndice C

Geração de Segundo harmônico.

Para a analise da geração de segundo harmônico(GSH), dito um fenômeno relacionado a óptica não linear , foi observado com mais detalhe por Franken e Hill. O componente de polarização não linear é dado por:

$$\boxed{\frac{dE_{3j}}{dz} = -i\omega\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}}\, d'_{jik} E_{1i} E_{1k} e^{i\Delta kz}}$$

onde : $\omega = \omega_1 = \frac{\omega_3}{2}$

$$\Delta k = k_3^{(j)} - k_1^{(i)} - k_l^{(k)}$$

$$\boxed{E_{3j}(L) = -i\omega\, 2\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}}\, d'_{jik} E_{1i} E_{1k} \frac{e^{\Delta kL} - 1}{i\Delta k}}$$

O poder de emissão para o segundo harmônico $P^{(2\omega)}$ pode ser expresso pela relação:

$$\frac{P^{(2\omega)}}{A} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu_0}}\, E_{3j} E_{3j}^*$$

a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{P^{(2\omega)}}{A} = 2\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}}\, \omega^2 (d'_{jik})^2 E_{1i}^2 E_{1k}^2 L^2 \frac{sin^2\,(\Delta kL/2)}{(\,{}^{\Delta kL}/_{2})^2}$$

onde a eficiência da conversão pode ser dado por:

$$\frac{P^{(2\omega)}}{P^{(\omega)}} = 8\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} \frac{\omega^2 (d'_{jik})^2 L^2}{n^3} \left(\frac{P^{(\omega)}}{A}\right) \frac{sin^2\,(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2}$$

Para o específico $\varepsilon_1 \cong \varepsilon_3 = \varepsilon_0 n^2$

Referências bibliográficas.

(S.d.). Acesso em 05 de 07 de 2106, disponível em american chermistry , concil and aplications: http://www.rareearthtechalliance.com/applications

Albers, a. P. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x.

Amaral, d. F. (2010). Uso da luminescencia do eu 3+ no estudo da vizinhaça local e da transferencia de energia yb 3+ a eu 3+ em nanocristais óxidos.(tese de mestrado).

Andrea civera, m. P. (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. Catalysis today. V. 83, p. 199-211.

Auzel, f. (1976). Multiphonon-assisted anti-stokes and stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. Journal of luminescence.

Barbalace, k. L. (s.d.). Environmental chemistry.com. Acesso em 08 de 10 de 2016, disponível em http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/nd.html

Barbaroto, p. R. (2010). Microscopio eletônico de varredura .

Cunha, j. R. (2007). Modelo teórico de sensores ópticos baseados em fibras com grade de bragg - tese de mestrado.

Dexter, d. (1957). Possibility of luminescet quantum yields greater than unity.

E. Brown, a. G. (2007). Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride.

Galleani, g. (2013). Conversão descendente de energia envolvendo ions lantanideos .vidros emissores de luz na região de 1000nm.

H.zappe. (2004). Laser diode microsystems.

Haus, j. (2011). Optical sensors: basics and applications.

Henrique, f. (2007).] estudo dos processos de transferência de energia de er3+ e ho3+ para os ions de nd3+ , tb3+ e eu3+.

Isolani, t. S. (2005). Terras raras: aplicações industriais e biológicas.

Jain, s. R. (1981). A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel oxid misture.

Jha, a. (2014). Rare earth materials: properties and applications .

Librantz, a. F. (2000). Estudo comparativo das emissões do nd(3+) nas configurações 4f2-5d e 4f3 induzidas pela excitação multifononica em cristais de ylf, glf e llf, dissertação de mestrado, ipen.

Lima, b. C. (2015). Estudo da conversão descendente de frequencias com ions de tb3+/yb3+ , eu3+ e er3+ ,para aplicações fotovoltaicas.

Livanova, l. S. (1969). Summation processes for quanta in caf2 and srf2 single crystals activated with tb3+ and yb3+ ions.

Maliska, a. M. (2008). Apostila- microscopia eletrônica de varredura. Laboratório de materiais- labmat, pontifícia universidade católica do rio grande do sulpucrs. .

Mansur, h. S. (2010). Técnicas de caracterização de materiais .

Marciel, g. (1994). Conversão ascendente de frequência via efeito de avalanche de fótons em fibras ópticas de silica dopados com íon de pr3+.

Martins, t. S., & isolani, p. C. (2005). Terras raras: aplicações industriais e biológicas. Química nova, são paulo, vol. 28.

Martins, v. M. (s.d.). Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras raras de nd(iii),er(iii) e pr(iii) e de pontos quanticos coloidais cdse/zns. Tese de doutorado.

Mimani. (2000). Microwave synthesis of alumina powders, am. Ceram. Soc. Bull. P. 63-67.

Miyakawa, t., & dexter, d. L. (1970). Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalente rare-earth ions yb3+ - sensitized crystals.

Murr, l. (2009). Materials characterization; 60:397; .

Ohlweiler, o. A. (1971). Quimica inorganica. São paulo: edgard blucher.

Orlovskii, y. V. (1996). Site-selective measurements of 4g5/2;4g7/2 nonradiative relaxation rate in nd:srf2,nd:la:srf2, and nd:sr:laf3 lasers crystals.

Petela, r. (2010). Engineering thermodynamics of thermal radiation: for solar power utilization. Mcgraw hill, 2010. 399 isbn 978-0-07-163962-0. .

Powell, r. C. (1998). Physics of solid-state laser materials. New york: springer.

Priscilla, q. (2014). Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de srf2 dopados com er+3 preparados via síntese por combustão. -queli priscilla souza silva pag 59.

Quirino, w. (2007). Produção e caracterização de dispostivos orgânicos eletroluminescentes (oleds) baseados em complexos β-dicetonados de terras raras, dissertação de doutrado.

Rakov. (1997). Avalanche de fótons em vidros fluoroindatos dopados com er3+, dissertação de mestrado.

Rakov, n. (2012). Three-photon upconversion and optical thermometry characterization of er 3+:yb 3+, co-doped yttrium silicate powders.

Romão, r. (2011). Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados com er3+.

Santos, e. .. (2006). Estudos espectroscópicos de lantanídeos livres e em matrizes vítreas. 115p – dissertação de mestrado, universidade federal de sergipe, são cristóvão.

Schuurmans, j. M. (1983). On the non radiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare - earth ions.

Udo, p. T. (2008). Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio.

Velazquez, j. (2012). Photon down shifting by energy transfer fron sm to eu ions in sol gel sio-laf3 nano glass ceramics for photovoltaics.

Vicente, l. (1995). Estudos espectroscopicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser do hólmio no cristal er:tm:ho:ylf.

Wemple, s. H. (1973). Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glasses.

Zhang, q. Y., & huang, x. Y. (2010). Recent progress in quantum cutting phosphors.