



**INSTITUTO DE FÍSICA**  
Universidade Federal Fluminense

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ITÉRBIO NA CONVERSÃO ASCENDENTE  
DE FREQUÊNCIAS DO PRASEODÍMIO EM NANOCRISTAIS COM BASE EM  
ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

**PÂMELLA GONÇALVES BARRETO**

**NITERÓI-RJ  
JUNHO / 2009**

PÂMELLA GONÇALVES BARRETO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ITÉRBIO NA CONVERSÃO ASCENDENTE  
DE FREQUÊNCIAS DO PRASEODÍMIO EM NANOCRISTAIS COM BASE EM  
ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao programa de  
Pós-graduação em Física da Universidade  
Federal Fluminense como requisito parcial  
para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Glauco Santos Maciel

NITERÓI-RJ  
JUNHO / 2009

MEMBROS DA COMISSÃO JULGARORA DA DISSERTAÇÃO  
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL  
FLUMINENSE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS  
FÍSICAS.

**Comissão Julgadora:**

---

Prof. Dr. Glauco Santos Maciel.  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Isabel C. S. Carvalho.  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

---

Prof. Dr. Renato B. Guimarães.  
Universidade Federal Fluminense

**Autora:**

---

Pâmella Gonçalves Barreto

NITERÓI-RJ  
JUNHO / 2009

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que tem colocado à minha frente.

Ao meu orientador, Professor Glauco Santos Macicel, por sua admirável dedicação e caráter.

Ao professor e coordenador Antônio Zelaquett Khoury pelo seu dinamismo e liderança, a quem muito respeito, admiro e sempre pude contar.

Aos secretários do Instituto de Física da UFF por serem prestativos e eficientes.

Aos professores Dante F. Franceschine (UFF) e Isabel Cristina S. Carvalho (PUC) por terem cedido seus respectivos laboratórios para que os experimentos fossem realizados.

Aos professores Nikifor Rakov (UNIVASF) e Renato Guimarães (laboratório de raios-x da UFF) pela preparação e caracterização estrutural das amostras estudadas.

A todos os professores e bolsistas do Instituto de Física da UFF, em especial ao professor Marcos Sérgio Figueira da Silva que contribuiu significativamente para minha formação.

À minha mãe, pela minha formação, pela confiança e pelo insubstituível apoio em todos os momentos da minha vida.

À minha irmã e minha sobrinha pelo amor e pelos momentos felizes.

Ao meu marido por compreender minha falta de paciência, pelo carinho e por estar sempre ao meu lado dando sentido a todas as coisas.

À minha família e aos meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente para a conquista dos meus objetivos.

Aos meus colegas de classe pelos momentos de descontração e pelo companheirismo.

Aos meus amados amigos Orahcio, Vladimir, Vitor, Thiago e Luiz Fernando pelas horas de estudos e descontração.

Agradeço ao CNPQ e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

Agradeço, também, a todas as pessoas que se propuseram a me ajudar para a concretização deste trabalho.

## Índice

Resumo .....	vi
Abstract .....	vii
1 Introdução .....	1
2 Objetivos .....	3
3 Terras-raras .....	4
3.1 Íons terras-raras .....	4
3.2 Aproximação de campo central .....	9
3.2.1 Termos radiais .....	10
3.2.2 Interação spin-órbita .....	13
4 Relaxação eletrônica .....	16
4.1 Radiativa .....	16
4.1.1 Propriedades Gerais .....	17
4.2 Não-radiativa .....	21
4.2.1 Transições Multifonônicas .....	22
5 Conversão ascendente de frequências .....	25
5.1 Absorção de estado excitado (“Excited State Absorption” - ESA) .....	28
5.2 Transferência de energia (“Energy Transfer” - ET) .....	30
5.2.1 Transferência de energia ressonante e não-ressonante .....	33
6 luminescencia em nanocristais semicondutores e isolantes .....	37
7 Nanocristais de óxido de alumínio em terras-raras .....	40
7.1 Síntese .....	41
7.2 Caracterização .....	42
7.2.1 Raios-x .....	42
8 Nanocristais de óxido de alumínio dopados com praseodímio e co-dopados com praseodímio e itérbio .....	46
8.1 Procedimento experimental .....	47
8.1.1 Preparação do material .....	47
8.1.2 Difração de raios-x .....	48
8.1.3 Medidas ópticas .....	49
8.2 Espectroscopia óptica: Conversão ascendente de frequências .....	51
8.2.1 Análise de raios-x .....	51
8.2.2 Espectro de absorção .....	56

8.2.3	Propriedades da CAF .....	58
9	Conclusão e Perspectivas.....	69
10	Apêndices .....	71
A	Geração de Segundo Harmônico.....	71
B	Teoria de Judd-Ofelt .....	73
11	Referências Bibliográficas.....	76

## Lista de Figuras

Figura 1 – Distribuição radial de cargas para o $Gd^{3+}$ .....	6
Figura 2 – Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea e (b) largura de linha não-homogênea.....	7
Figura 3 – Distribuição dos níveis de energia da banda 4f dos íons trivalentes lantanídeos em cristal de $LaCl_3$ .....	15
Figura 4 – Sistema básico de dois níveis (ilustração dos três processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria).....	17
Figura 5 – Gráfico monolog da dependência da transição multifonônica espontânea com o gap de energia normalizado para diversas matrizes vítreas com energia de fônons distintos.....	24
Figura 6 – Processos de CAF em um único íon (a, b, c). Processos cooperativos de CAF (d, e, f).....	26
Figura 7 – Processos Não Ressonantes .....	27
Figura 8 – Diagrama de energia relacionado com ESA .....	29
Figura 9 – Esquemas gerais relacionados com processos ETU .....	31
Figura 10 – Transferência não-ressonante como transição (relaxação) não radiativa do estado de par .....	35
Figura 11 – Representação esquemática do processo de relaxação em nanocristais dopados .....	37
Figura 12 – Luminescência dos íons de érbio dopados em um cristal <i>bulk</i> (vermelho) e em um nanocristal (verde) de $Y_2O_3$ (fonte: S. C. Rand, U. Michigan).....	39
Figura 13 – Processo de preparação de nanocristais pela técnica de combustão.....	41
Figura 14 – Produção de raios-x por desaceleração de elétrons .....	42
Figura 15 – Produção de raios-x por excitação de elétrons .....	43
Figura 16 – Interferência construtiva de ondas espalhadas por um arranjo periódico de átomos de planos de um cristal .....	44
Figura 17 – Esquema usado para medir o espectro de absorção .....	49
Figura 18 – Esquema usado para medir o espectro de emissão .....	50

Figura 19 (a) – DRXP da amostra com 1,0% de Pr <sup>3+</sup> .....	51
Figura 19 (b-c) – DRXP de amostras com (b) 1,0% de Pr <sup>3+</sup> e 0,5% de Yb <sup>3+</sup> e (c) 1,0% de Pr <sup>3+</sup> e 2,0% de Yb <sup>3+</sup> .....	52
Figura 19 (d) – DRXP de amostra com 12% de Pr <sup>3+</sup> .....	53
Figura 20 – Espectro de absorção na região do visível para duas das amostras estudadas (óxido de alumínio dopado com 12% Pr <sup>3+</sup> e com 1% de Pr <sup>3+</sup> e 2% de Yb <sup>3+</sup> ) .....	56
Figura 21 – Espectro de absorção na região próximo do infravermelho para duas das amostras estudadas (óxido de alumínio dopado com 1% Pr <sup>3+</sup> e com 12% de Pr <sup>3+</sup> e 2% de Yb <sup>3+</sup> ). .....	57
Figura 22 – Espectro de emissão da CAF da amostra co-dopadas com Pr <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> (1,0 e 0,5 %). $\lambda_{excitação} = 980nm$ ; $P_{excitação} = 250mW$ .....	59
Figura 23 – Espectro de emissão da CAF da amostra co-dopadas com Pr <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> (1,0 e 2,0 %). $\lambda_{excitação} = 980nm$ ; $P_{excitação} = 250mW$ .....	59
Figura 24 – Espectro de emissão na região próximo do infravermelho para duas das amostras estudadas com diferentes potências de excitação do laser. (a) óxido de alumínio dopado com 1% Pr <sup>3+</sup> e 2% de Yb <sup>3+</sup> e (b) óxido de alumínio dopado com 1% Pr <sup>3+</sup> e 0,5% de Yb <sup>3+</sup> .....	60
Figura 25 (a) – Gráfico log-log da intensidade do sinal como função da potência de excitação das linhas de emissão da CAF detectadas em amostras co-dopadas com Pr <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> . (1,0% de Pr <sup>3+</sup> e 0,5% de Yb <sup>3+</sup> ).....	61
Figura 25 (b) – Gráfico log-log da intensidade do sinal como função da potência de excitação das linhas de emissão da CAF detectadas em amostras co-dopadas com Pr <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> . (1,0% de Pr <sup>3+</sup> e 2,0% de Yb <sup>3+</sup> ).....	62
Figura 26 – Espectro de emissão da CAF para diferentes comprimentos de onda de excitação. (a) amostra dopada com 1,0% de Pr <sup>3+</sup> e 0,5% de Yb <sup>3+</sup> ; (b) amostra dopada com 1,0% de Pr <sup>3+</sup> e 2,0% de Yb <sup>3+</sup> .....	64
Figura 27 – Pares de Yb <sup>3+</sup> transferindo energia para uma vizinhança defeituosa e emitindo luminescência. ....	66
Figura 28 – Mecanismos envolvidos na produção da CAF em nossos pós de óxido de alumínio co-dopados com Pr <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> .....	68
Figura 29 – Processo de geração de segundo harmônico .....	72



## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ .....	5
Tabela 2 – O número indica o valor de $n$ e a letra indica o valor de $l$ .....	13
Tabela 3 – Resultados obtidos pela difratometria de raios-x.....	54

## Resumo

Este trabalho de mestrado foi concentrado na análise das propriedades estruturais e ópticas de nanocristais (NCs) dielétricos com base em óxido de alumínio dopados com os íons trivalentes de terras-raras praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) e itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) e preparados pela técnica de combustão. Estes íons são luminescentes em matrizes que apresentam transparência na região do infravermelho próximo até o ultravioleta. Nós estudamos a conversão ascendente de frequências (CAF) ópticas do infravermelho para o visível nos NCs utilizando amostras com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . A análise de difração de raios-x mostrou que as amostras são policristalinas com mudanças de fase do cristal com a concentração dos dopantes. O estudo da luminescência também demonstrou diferentes mecanismos de CAF com a concentração de dopantes. Estes mecanismos serão interpretados de acordo com os conceitos apresentados ao longo da dissertação.

## **Abstract**

This work of master's degree was concentrated in the analysis of the structural and optical properties of dielectric nanocrystals (NCs) based on aluminum oxide doped with rare-earths trivalent ions praseodymium ( $\text{Pr}^{3+}$ ) and ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) and prepared by combustion technique. These ions are luminescent in hosts that present a band-gap in the ultraviolet region. We studied the up conversion (UC) of optical frequencies from the infrared to the visible in these NCs using samples with different concentrations of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . The analysis of x-ray diffraction showed that the samples are polycrystalline with changes of the crystal phases with the doping concentration. The study of the luminescence also demonstrated different mechanisms of UC with the doping concentration. These mechanisms will be interpreted in accordance with the concepts presented along the dissertation.

## 1 Introdução

Neste trabalho iremos discutir a emissão anti-Stokes ou processo de Conversão Ascendente de Freqüências (CAF), no qual a energia de emissão do fóton é maior do que a energia de excitação do mesmo, em nanocristais dopados com íons de terras-raras. Diferentes mecanismos têm sido reconhecidos por envolverem CAF em íons isolados ou aglomerados, tais como: Absorção de estado excitado (“Excited State Absorption” - ESA), Transferência de energia (“Energy Transfer” - ET) e Avalanche de fótons (“Photon Avalanche” - PA).

Frequentemente a CAF em sólidos dopados com íons de terras-raras tem sido investigado intensivamente devido à possibilidade de fabricação de lasers compactos de estado sólido no visível ou ultravioleta (UV) bombeados por laser de baixa potência no infravermelho e também devido ao potencial em aplicações fotônicas, tais como: lâmpadas frias, displays, sensores, armazenagem óptica e aplicações médicas. Entre os íons de terras-raras, o praseodímio trivalente é um atraente ativador óptico de CAF devido ao fato de oferecer a possibilidade de emitir simultaneamente as cores azul, verde e vermelho sob excitação infravermelha.

Atualmente lasers compactos de estado sólido emitindo em comprimentos de onda curtos são uma das áreas mais ativas de pesquisa e desenvolvimento. Neste processo, a CAF oferece especial interesse comparado com outras técnicas. Uma vantagem sobre a técnica de excitação direta com UV é reduzir a fotodegradação do hospedeiro. Em comparação com outras técnicas não lineares como a geração de segundo harmônico (Apêndice A), o processo CAF não precisa de casamento de fase ou alta potência de pico. Além disso, o comprimento de onda de saída não é restrito a um só harmônico, é simples, barato e factível para sistemas laser compactos.

Devido a essas vantagens com relação à utilização do processo de CAF focalizaremos este trabalho na investigação deste processo não linear em amostras com base em óxidos de alumínio na forma de pó nanoestruturado preparado com a técnica de combustão. Esse material foi utilizado como matriz hospedeira, dopada e co-dopada com diferentes concentrações de praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) e itébio ( $\text{Yb}^{3+}$ ). O processo de CAF em amostras de óxidos

de alumínio dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  ou co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  ainda não foi investigado.

## 2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- Estudar a luminescência do sistema co-dopado  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  em pós de óxido de alumínio preparadas pela técnica de combustão;
- Identificar as fases presentes nas amostras decorrentes do processo de síntese;
- Identificar as transições eletrônicas ocorridas nas amostras estudadas;
- Analisar as conseqüências nas propriedades de CAF do dopante  $\text{Pr}^{3+}$  e do co-dopante  $\text{Yb}^{3+}$  em óxido de alumínio para diferentes concentrações dos íons de terras-raras;

### 3 Terras-raras

#### 3.1 Íons terras-raras

A descoberta do mineral iterbita, também chamado de gadolinita, por K. A. Arrhenius, em 1787, foi o começo do capítulo das terras-raras na história da ciência. As terras-raras são constituídas pelos lantanídeos, do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu), escândio (Sc) e ítrio (Y). Os íons dos elementos de terras-raras (TR) têm propriedades químicas bem similares, e a separação química deles, numa forma mais pura, foi feito somente muito tempo após o seu descobrimento. Entretanto, eles têm uma longa história em aplicações ópticas e magnéticas. Dentre elas, mecanismos de luminescência em cristais e vidros têm sido de particular importância.

Os íons terras-raras são aqueles cuja configuração eletrônica apresenta elétrons opticamente ativos na subcamada 4f. Tais íons possuem três elétrons de valência a menos do que sua configuração neutra, sendo este o estado de oxidação mais comum dos íons terras-raras em sólidos, o trivalente (3+).

Os TR<sup>3+</sup> têm importantes características que os distingue de outros íons opticamente ativos, eles apresentam alta solubilidade e uma série de linhas de absorção e emissão surpreendentemente estreitas desde o infravermelho até a região do ultravioleta. Além disso, as ressonâncias das transições eletrônicas na subcamada 4f dos TRs (3+) em sólidos não variam significativamente de hospedeiro para hospedeiro e os tempos de vida de alguns estados são muito longos (da ordem de 10ms). Todas essas propriedades resultam da natureza dos estados envolvidos nesses processos e conduzem a um excelente desempenho dos íons de TR em muitas aplicações ópticas, tais como as descritas no capítulo 1. É nesta classe em que se encontram os íons de Pr<sup>3+</sup> (Praseodímio) e Yb<sup>3+</sup> (Ítrbio), que foram o objeto de estudo desta tese. Sendo assim, a partir de agora, ao nos referirmos aos íons Terras-raras (TR), estaremos falando dos íons Lantanídeos de subcamada 4f parcialmente preenchida.

Os Lantanídeos (Ln) e os Actinídeos (Ac) são da família dos terras-raras, mas o fato dos Actinídeos serem elementos artificiais (com exceção do Plutônio) e radiativos explica as poucas pesquisas espectroscópicas desses terras-raras. A Tabela 1 mostra as configurações eletrônicas da série dos

Lantanídeos. Além dos dois elétrons 6s, que são removidos facilmente, os elementos de terras-raras contêm um número crescente de elétrons 4f. Esta regra só é violada pelo Lantânio, Gadolínio e Lutécio; os quais contêm um elétron 5d em vez de um 4f, porque este resulta em uma blindagem 4f vazia para o Lantânio, uma blindagem na metade 4f para o Gadolínio, e uma blindagem completa 4f para o Lutécio, que são mais estáveis do que a blindagem com mais um elétron ou com menos um elétron.

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica (Ln)	Configuração eletrônica (Ln <sup>3+</sup> )	Oxidação
Lantânio	La	57	{Xe} 4f <sup>0</sup> 5d6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>0</sup>	2,3
Cério	Ce	58	{Xe} 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>1</sup>	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	{Xe} 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>2</sup>	2,3,4
Neodímio	Nd	60	{Xe} 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>3</sup>	2,3
Promécio	Pm	61	{Xe} 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>4</sup>	3
Samário	Sm	62	{Xe} 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>5</sup>	2,3
Európio	Eu	63	{Xe} 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>6</sup>	2,3
Gadolínio	Gd	64	{Xe} 4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>7</sup>	2,3
Térbio	Tb	65	{Xe} 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>8</sup>	2,3,4
Disprósio	Dy	66	{Xe} 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>9</sup>	2,3
Hólmio	Ho	67	{Xe} 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>10</sup>	2,3
Érbio	Er	68	{Xe} 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>11</sup>	2,3
Túlio	Tm	69	{Xe} 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>12</sup>	2,3
Ítérbio	Yb	70	{Xe} 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>13</sup>	2,3
Lutécio	Lu	71	{Xe} 4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	{Xe} 4f <sup>14</sup>	3

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup>.



Os elétrons opticamente ativos são blindados eletrostaticamente pelas subcamadas que estão preenchidas  $5s^2$  e  $5p^6$  devido ao fato das funções de onda dos elétrons  $4f$  terem raio médio inferior ao das funções  $5s$  e  $5p$  conforme pode ser observado na figura 1. Como consequência, os estados eletrônicos associados à subcamada  $4f$  são fracamente afetados pela rede cristalina (vibrações de rede, etc.), o que explica a propriedade dos TR de ter seu espectro de energia praticamente independente do hospedeiro. Além disso, a blindagem impõe uma localização espacial à função de onda eletrônica e consequentemente às transições eletrônicas o que o torna um isolante (dielétrico). Conseqüentemente, mesmo em materiais sólidos ou em líquidos, os íons Lantanídeos em princípio se comportam aproximadamente como íons livres e a estrutura discreta dos níveis de energia são afetados moderadamente pelos átomos vizinhos.

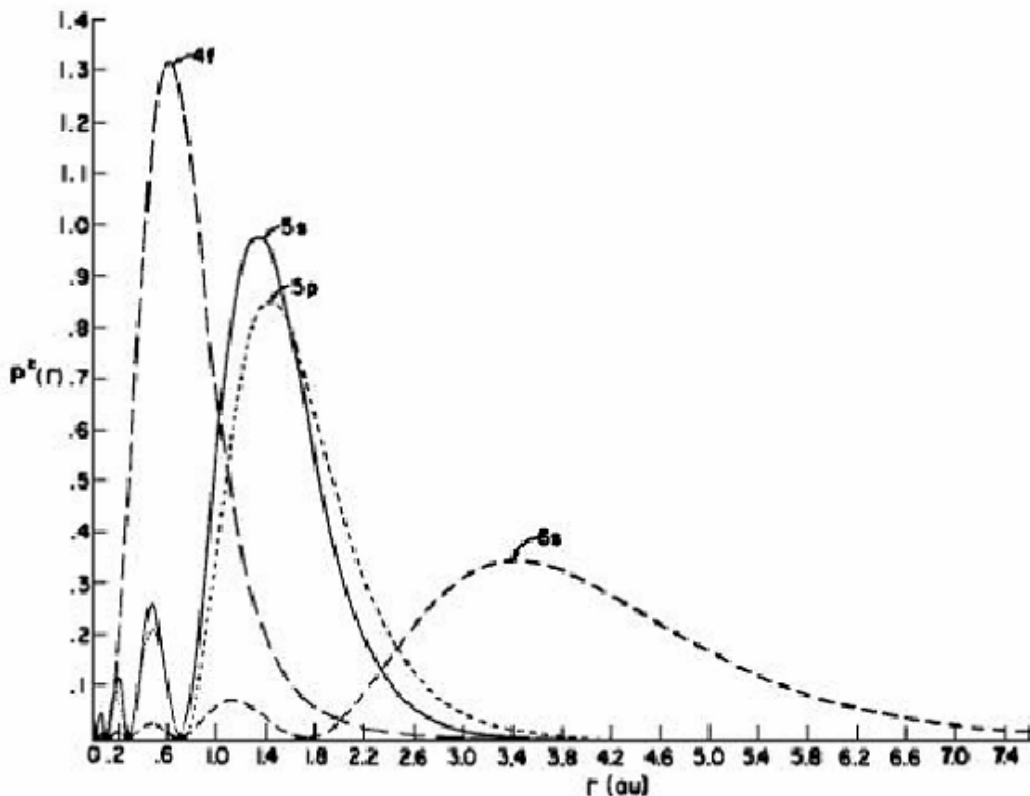


Figura 1: Distribuição radial de cargas para o  $Gd^{3+}$ . [1]

As transições intraconfiguracionais são proibidas pela regra de Laporte por não envolverem mudança de paridade, porém tais transições podem ocorrer quando o campo cristalino não apresenta centros de inversão locais tornando possíveis as transições dentro da banda  $4f$  [2,3]. Tais transições são caracterizadas por apresentarem pequena força do oscilador se comparadas com transições do tipo dipolo-elétrico natural.

A largura de linha reflete o comportamento de vários átomos, como eles interagem entre si e com a vizinhança. Numa rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro e por isso os íons terras-raras em redes hospedeiras amorfas possuem largura de linha maior do se os mesmos estivessem em um cristal (figura 2).

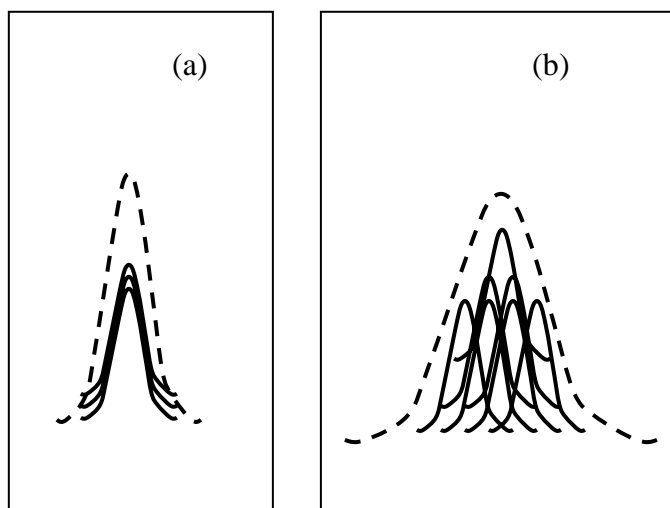


Figura 2: Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea e (b) largura de linha não-homogênea.

A principal influência do material hospedeiro é que a invariância rotacional, e a degenerescência  $M_J$  dos estados com momentum angular total  $J$ , é quebrada. Isto conduz a um desdobramento de cada estado de  $J$  em  $2J+1$  níveis, também chamados níveis Stark. Estas são linhas de absorção estreitas nos cristais, mas no caso dos vidros e líquidos se misturam em bandas da ordem de  $100-1000\text{cm}^{-1}$ . Mas se deve ter em mente que, em contraste com outros materiais do estado sólido, estas bandas pertencem ainda às

configurações localizadas dos elétrons opticamente ativos. O alargamento é apenas devido à distribuição aleatória dos vizinhos nos vidros e nos líquidos (“alargamento não-homogêneo”). Cada íon individual de terra-rara tem uma linha espectral estreita como em um cristal.

### 3.2 Aproximação de campo central

A distribuição radial de carga descrita na figura 1 é encontrada através de cálculos que envolvem o operador Hamiltoniano do sistema. Os níveis de energia de um íon com um operador Hamiltoniano  $H$  são definidos pelos autovalores  $E_k$  de  $H$ . Esta equação de autovalor é chamada equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \quad (1)$$

Para um íon com um núcleo de número de carga  $Z$  e  $N$  elétrons parcialmente blindados o Hamiltoniano é definido por [4]:

$$H' = -\sum_i^{N_T} \frac{P_i^2}{2m_e} - \sum_i^{N_T} \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (2)$$

com o operador momento  $P_i$  do elétron  $i$ , a massa eletrônica  $m_e$ , a carga eletrônica  $e$ , a constante dielétrica  $\epsilon_0$ , a distância  $r_i$  do elétron  $i$  até o núcleo, e a distância  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ , entre elétrons  $i$  e  $j$ . O primeiro termo descreve a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia de Coulomb dos elétrons no campo central do núcleo, e o terceiro termo leva em conta as forças de repulsão (tipo Coulomb) entre os pares de elétrons.  $\xi(r)$  é o parâmetro de acoplamento spin-órbita, o número total de elétrons é " $N_T$ " e  $N$  é o número de elétrons na subcamada  $4f$ , que varia de 1 a 13 dependendo do íon. A linha em  $H$  é para recordar que este não é o Hamiltoniano completo, já que (2) só contém termos de interação eletrostática que usualmente são os mais importantes. Para completar o Hamiltoniano é preciso agregar mais um termo perturbativo vindo do hospedeiro em que este íon se encontra. Desta forma temos:

$$H = H' + H_h \quad (3)$$

onde o  $H'$  é o Hamiltoniano do íon livre e  $H_h$  representa o termo de perturbação do hospedeiro, de forma que  $H' \gg H_h$ .

### 3.2.1. Termos radiais

É um fato bem conhecido que as soluções exatas para um sistema de  $N+1$  partículas (núcleo e elétrons) só existe para  $N=1$ , por exemplo, o átomo de Hidrogênio. O caminho usual para resolver os outros casos começa com uma aproximação de campo central, desprezando as interações dos elétrons no terceiro e quarto termo na equação (2) e tratando estes últimos termos através da teoria de perturbação.

Assim, considera-se um potencial central desconhecido e a seguinte equação tomada como aproximação de ordem zero do Hamiltoniano na equação (2):

$$H_0 = \sum_i \left[ \frac{P_i^2}{2m_e} + U(r_i) \right] \quad (4)$$

O Hamiltoniano  $H_0$  é a soma de operadores para hidrogenóides, que podem ser solucionados separadamente. A autofunção de cada operador hidrogenóide é [5]:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(r) = R_{nl}(r) Y_{m_l}^l(\theta, \phi) \chi_{m_s} \quad (5)$$

onde  $n$  é o número quântico principal,  $l$  o número quântico orbital,  $(m_l)$  o número quântico magnético e  $(m_s)$  a projeção de spin; com base ortonormal  $(\chi_{m_s} \cdot \chi_{m_s'} = \delta_{m_s m_s'})$ ; a função radial  $R_{nl}(r)$  e o harmônico esférico  $Y_{m_l}^l(\theta, \phi)$ . A importância fundamental da equação (5) está no fato que as partes angulares e radiais são separadas e só a parte radial depende do potencial desconhecido  $U(r)$ . A parte angular e de spin são completamente definidas pelos números quânticos  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$  do elétron. Tal potencial pode ser encontrado usando a Teoria de Hartree, que considera as interações mais fortes sofridas pelos elétrons, onde cada elétron é tratado como se estivesse movendo-se independentemente num potencial esfericamente simétrico que descreve a média de suas interações coulombianas com o núcleo e os demais elétrons. Esta teoria prevê a dependência da energia com relação aos números quânticos  $n$  e  $l$ , sendo que os elétrons situados em subcamadas mais internas

possuem energia mais negativa do que o elétron situado na subcamada mais externa. Isso se deve ao fato de que o elétron mais interno sente a presença do núcleo de carga  $[+Ze]$  e o elétron mais externo está quase que completamente blindado da carga nuclear pelas distribuições de cargas de todos os demais elétrons  $[-(Z-1)e]$  e por isso sente a distribuição de um núcleo de carga unitária  $[+e]$ , como no caso do átomo de hidrogênio.

As interações mais fracas as quais os elétrons oticamente ativos estão submetidos devem ser incluídas num tratamento dos estados excitados de baixa energia de átomos típicos. Podem ser consideradas como correções de efeitos ignorados na aproximação de Hartree. As duas correções mais importantes são:

- A interação coulombiana residual, uma interação elétrica que compensa o fato de que o potencial resultante de Hartree que age sobre cada elétron oticamente ativo descreve somente o efeito médio das interações coulombianas entre esses elétrons e todos os demais elétrons oticamente ativos.

- A interação spin-órbita, uma interação magnética que acopla o momento angular de cada spin oticamente ativo com seu próprio momento angular orbital.

Há também as correções relativísticas, correções que levam em conta as interações entre o spin de um elétron oticamente ativo e o spin de outro devido às interações magnéticas entre os momentos magnéticos associados, etc...; essas correções são no entanto muito pequenas e podem ser normalmente desprezadas <sup>[5]</sup>.

A diferença entre  $H'$  e  $H_0$  na equação é tratada através da teoria de perturbação. Como já foi mencionado, o espectro de emissão das TR é explicado através de transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f, e assim, faz-se necessário a existência de estados não degenerados relativo a esta subcamada. Percebe-se, entretanto, que os dois primeiros termos do Hamiltoniano são esfericamente simétricos, portanto são incapazes de remover esta degenerescência, em princípio, inerente a estes estados de "4f". Tal degenerescência é removida pelos dois últimos termos (repulsão coulombiana e interação spin-órbita). Como os termos de interação coulombiana residual e interação spin-órbita, são responsáveis pela estrutura de níveis das Terras

Raras, faz-se necessário um estudo sobre o comportamento destas interações e desdobramentos energéticos a elas atribuídos.

A interação coulombiana residual produz uma tendência de acoplar os momentos angulares orbitais dos elétrons opticamente ativos de modo que o módulo do momento angular orbital total  $L$  seja constante e a energia, em geral, menor para o estado no qual  $L$  é maior.

A interação spin-órbita produz uma tendência do momento angular de spin de cada elétron opticamente ativo se acoplar com seu próprio momento angular orbital de forma que os módulos desses vetores permaneçam constantes enquanto eles precessionam em torno de seu vetor momento angular total resultante que tem módulo constante  $J$ .

A interação coulombiana residual e as interações spin-órbita tendem a produzir efeitos opostos. Para átomos com número atômico  $Z$  pequenos ou intermediários a interação coulombiana residual tem mais importância do que a interação spin-órbita e para átomos com número atômico  $Z$  grande ocorre o inverso.

### 3.2.2 Interação spin-órbita

A interação spin-órbita é originada a partir da interação entre o campo magnético interno do átomo e o momento do dipolo magnético de spin. Este campo interno é consequência do momento angular orbital do elétron. Este mecanismo acopla estes dois momentos angulares de forma que gera um momento angular total  $J$ , dado por  $J = L+S$ .

Para elementos de número atômico pequeno ou intermediário, com mais de um elétron opticamente ativo, os efeitos relativos à repulsão coulombiana são muito maiores que os efeitos da interação spin-órbita. Sendo assim, os momentos angulares individuais de spin  $S_i$ , de cada elétron opticamente ativo, são forçosamente acoplados por este termo de repulsão coulombiana, constituindo um momento angular de spin total  $S'$ , onde  $S' = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_N$ . Os momentos angulares orbitais individuais  $L_i$ , também são acoplados formando um momento angular orbital total  $L'$ , tal que  $L' = L_1 + L_2 + L_3 + \dots + L_N$ . Para só então,  $L'$  e  $S'$  se acoplarem num  $J'$  de maneira que:  $J' = L' + S'$ . Neste regime, os vários níveis energéticos são rotulados segundo a notação espectroscópica, ou seja, um dado nível é batizado como  $^{(2S+1)}L_J$ . A disposição energética destes níveis é determinada pela regra de Hund, o nível de menor energia é aquele que tem maior “S” e “L” e menor (maior) “J” no caso da subcamada estar menos (mais) da metade preenchida.

Essas interações fornecem uma explicação muito satisfatória para as propriedades do estado fundamental e estados excitados de baixa energia de todos os átomos. As linhas espectrais de um átomo são transições entre os níveis de energia cujos números quânticos obedecem a uma regra de seleção. A notação espectroscópica para os números quânticos  $n$  e  $l$  pode ser visto na tabela abaixo <sup>[6]</sup>.

$l$	0	1	2	3	4	5	6	...
<b>Notação Espectroscópica</b>	s	p	d	f	g	h	i	...

Tabela 2: O número indica o valor de  $n$  e a letra indica o valor de  $l$ .



Com relação aos valores de energia destes diversos níveis, não se pode apresentar equações a partir das quais seja possível calcular todos eles. Entretanto, a dependência da energia com relação aos números quânticos  $S'$ ,  $L'$  e  $J'$  é dada por [6]:

$$\Delta E = k [j' (j' + 1) - l' (l' + 1) - s' (s' + 1)] \quad (6)$$

$$J'^2 = j' (j' + 1), \quad L'^2 = l' (l' + 1), \quad S'^2 = s' (s' + 1) \quad (7)$$

onde  $k$  tem o mesmo valor para todos os níveis de energia do que se chama um multiplete, isto é, para todos os níveis de energia de uma configuração com valores comuns de  $S'$  e  $L'$ . Podemos, portanto, calcular a separação relativa de energia entre os níveis de um determinado multiplete. Segundo a regra do intervalo de Landé essa diferença de energia é proporcional ao número quântico associado ao momento angular total do nível de energia mais alto, de forma que:  $\Delta E = \alpha \cdot J'$ , onde  $\alpha$  é constante para todos os níveis de um mesmo multiplete e  $J'$  é o número quântico do momento angular total do nível de energia mais alta. Por exemplo, no tripleto formado pelos níveis  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$  e  ${}^3P_2$ , supondo que a subcamada está menos da metade cheia, o nível de mais baixa energia é o  ${}^3P_0$ , porque tem menor  $J$  e os valores de  $S$  e  $L$  são os mesmos em todos os três níveis. A diferença de energia entre o  ${}^3P_0$  e o  ${}^3P_1$  é dada por  $\Delta E_1 = 1 \cdot \alpha$ , visto que, o valor de maior  $J$  é  $J = 1$  do nível  ${}^3P_1$ . A diferença de energia entre o  ${}^3P_1$  e o  ${}^3P_2$  é dada por  $\Delta E_2 = 2 \cdot \alpha$  pois o maior  $J$  é  $J = 2$  relativo ao nível  ${}^3P_2$ . Sendo assim, se pode concluir que o “gap” de energia entre os níveis  ${}^3P_1$  e  ${}^3P_2$  é duas vezes maior que o “gap” de energia entre  ${}^3P_0$  e  ${}^3P_1$ , ou seja,  $\Delta E_2 = 2 \cdot \Delta E_1$ .

Para elementos de número atômico muito grande temos o termo de interação spin-órbita bem mais forte que o termo de interação coulombiana residual. Desta maneira, o  $L_i$  e o  $S_i$  de cada elétron individual se acoplam num  $J_i$  (interação spin-órbita), de forma que  $J_i = L_i + S_i$ . E em seguida, os vários  $J_i$  se acoplam em um  $J'$ , tal que  $J' = J_1 + J_2 + J_3 + \dots + J_N$  (efeito da repulsão coulombiana). Esta forma de acoplamento é denominada de acoplamento JJ [6].

Em 1963 Dieke e Crosswhite estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons livres terras-raras em uma matriz de  $\text{LaCl}_3$  (cristal de cloreto de Lantânio). Eles mostraram o espectro dos níveis  $4f^n$

destes íons levando em conta a interação spin-órbita de cada elétron opticamente ativo [7] e os resultados encontrados são mostrados na figura 3.

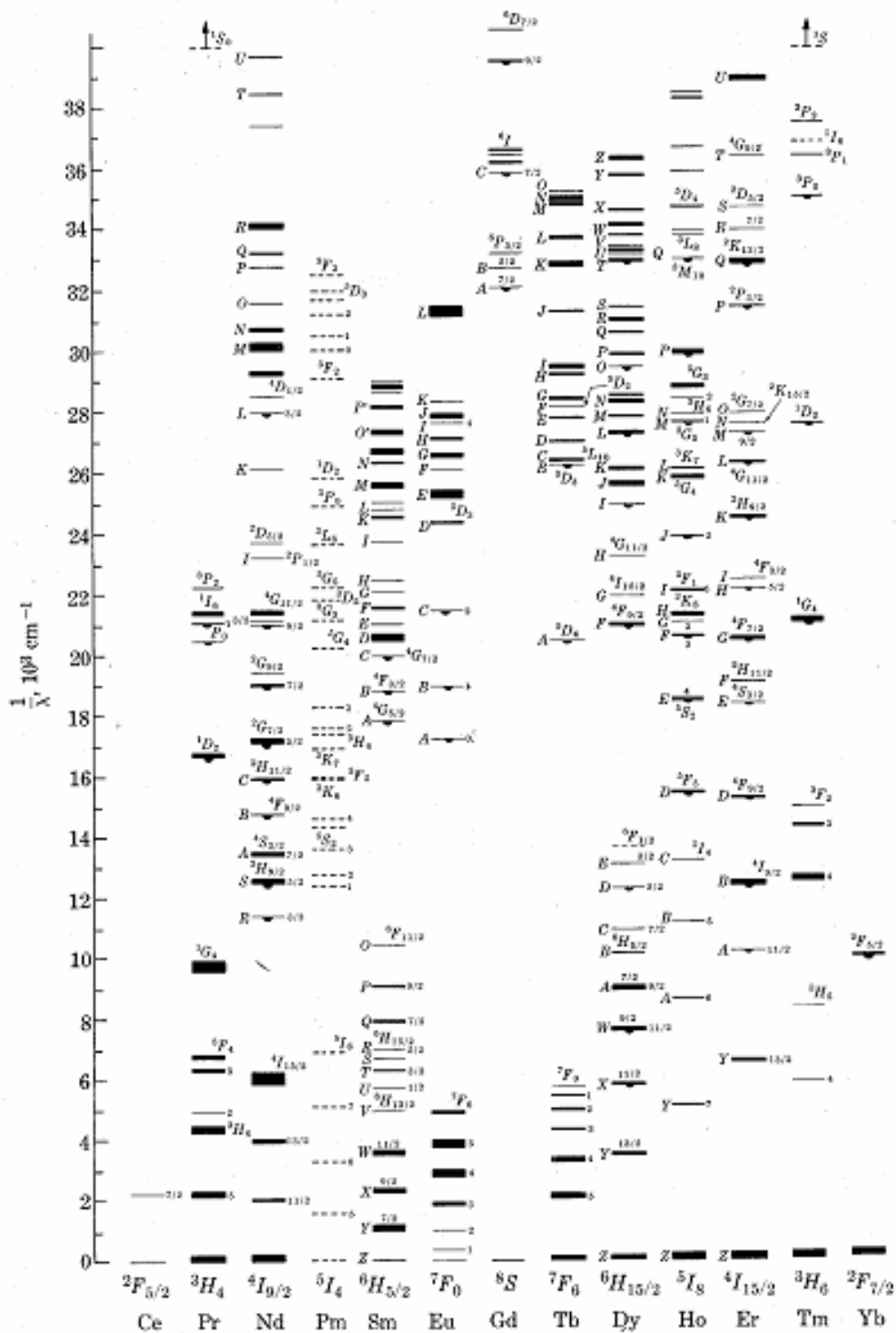


Figura 3: Distribuição dos níveis de energia da banda 4f dos íons trivalentes lantanídeos em cristal de LaCl<sub>3</sub> [7].

## 4 Relaxação eletrônica

Através da excitação óptica é possível efetuar transições dentro da banda 4f. Uma vez alcançando a uma configuração mais energética, o íon pode voltar ao seu estado inicial (configuração menos energética) de duas maneiras: emitindo fluorescência (decaimento radiativo) ou não emitindo fluorescência em processos cooperativos no qual a energia é transferida entre dois ou mais íons vizinhos na rede via interação multipolar de curto alcance e também através da excitação dos modos vibracionais do material hospedeiro (decaimento não-radiativo).

### 4.1 Radiativa

No início do século XX Van Vleck <sup>[8]</sup> conseguiu explicar a natureza das transições das terras-raras pela ordem de grandeza das transições. Sua conclusão era que somente as transições por dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico podem ser bastante fortes para serem comparadas com as forças de oscilador experimentais com valores da ordem de alguns  $10^{-6}$ . Nesse tempo não se conhecia muito da estrutura interna dos níveis eletrônicos de energia dos íons de terras-raras além dos números quânticos dos estados fundamentais. Depois Broer encontrou um pequeno erro nos valores dos cálculos feitos por Van Vleck e demonstrou que as transições por quadrupolo elétrico seriam demasiadamente pequenas para serem significativas nos espectros das terras-raras. A partir deste momento somente as transições por dipolo elétrico e magnético passaram a ser consideradas.

A descrição matemática das transições do dipolo elétrico como a contribuição principal às transições no sistema eletrônico de íons das terras raras é nomeada após a teoria Judd-Ofelt. Em 1962 ambos publicaram independentemente uma teoria destas transições em duas revistas diferentes <sup>[2,3]</sup>. O trabalho de Judd visava à determinação das intensidades de linhas de absorção, enquanto que Ofelt explicou a intensidade de linhas de emissão. Detalhes desta teoria serão mostrados na seção seguinte.

### 4.1.1 Propriedades Gerais

Transições ópticas entre diferentes níveis atômicos tendo energias  $E_2$  e  $E_1$  e populações  $N_2$  e  $N_1$  devem ocorrer por radiação eletromagnética espontânea ou estimulada na região de frequência apropriada. Sob condições para que a energia de interação entre o campo de radiação e o sistema atômico seja pequena o suficiente para que possa ser visto como uma perturbação na energia do sistema. O número de absorções do estado fundamental por unidade de tempo é escrito como  $B_{12}N_1\rho(\nu_{12})$  onde  $\rho(\nu_{12})$  é a densidade de energia da frequência correspondente  $\nu_{12} = (E_2 - E_1) / h$ . Do estado excitado os átomos devem retornar ao estado fundamental por emissão espontânea onde o número por unidade de tempo é  $A_{21}N_2$ , e por emissão estimulada onde é dada por  $B_{21}N_2\rho(\nu_{12})$ . Sob condições de equilíbrio o número por unidade de tempo de fótons absorvidos é igual ao número de fótons emitidos:

$$B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) \quad (8)$$

Esses três coeficientes  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  e  $A_{21}$  (coeficiente de absorção, emissão estimulada e emissão espontânea, respectivamente) descrevem um sistema de dois níveis com uma diferença de  $h\nu$  onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência (figura 4).

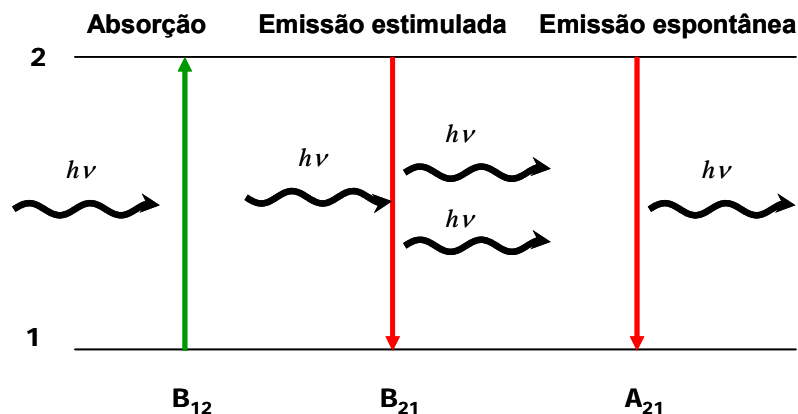


Figura 4: Sistema básico de dois níveis (ilustração dos três processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria).

A densidade da energia no equilíbrio térmico é dada pela Lei de Planck com a velocidade da luz no vácuo  $c$ , a constante de Boltzmann  $k_B$ , e a temperatura  $T$  [9]:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (9)$$

Além disso, a distribuição dos números de ocupação no equilíbrio térmico pode ser calculada pela estatística de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \quad (10)$$

onde  $g_i$  é a degenerescência do estado  $i$ . Introduzindo as equações (9) e (10) na equação (8), obtemos as relações entre os coeficientes de Einstein:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (11) \quad \frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \quad (12)$$

O coeficiente de Einstein  $A_{21}$  é a taxa da emissão espontânea do estado excitado. No caso dos íons terras-raras, ambos os níveis de energia consistem de  $g_i=2J_i+1$  níveis Stark, onde  $J_i$  é o número quântico do momento angular total do estado  $i$ .

No caso específico dos íons de terras-raras, a taxa da emissão espontânea pode ser calculada através da teoria de Judd-Ofelt [2,3] que introduz um formalismo matemático para transições eletrônicas intraconfiguracionais (Apêndice B). O resultado deste cálculo é justamente a probabilidade de transição radiativa (dipolo elétrico forçado) de um estado multieletrônico  $\alpha J$  para outro estado multieletrônico  $\alpha' J'$ :

$$A(\alpha, J; \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3 (2J+1)} \cdot \chi \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U_{\alpha J, \alpha' J'}^t|^2 \quad (13)$$

onde  $\chi$  é a correção de campo local:

$$\chi_{emis.} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}; \chi_{abs.} = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \quad (14)$$

onde  $\alpha$  representa os outros números quânticos (n,L,S),  $\nu$  é a frequência da transição,  $n$  é o índice de refração do hospedeiro,  $q$  é a carga eletrônica,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $h$  é a constante de Planck,  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e  $U^t_{\alpha J, \alpha' J'}$  é o tensor de acoplamento intermediário entre os dois estados. Os parâmetros  $\Omega_t$  variam de acordo com a simetria da rede, integrais radiais dos estados envolvidos na transição e contribuições perturbativas. Os cálculos detalhados encontram-se nas referências [2,3].

No caso de uma transição do tipo dipolo magnético, temos <sup>[9]</sup>:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \chi \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \langle \alpha J | \vec{L} + 2\vec{S} | \alpha' J' \rangle^2 \quad (15)$$

onde

$$\chi_{md} = n^3 \quad (16)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron.

A contribuição de dipolo magnético somente é relevante quando a transição de dipolo elétrico forçado de determinada transição é nula <sup>[9]</sup>.

Relacionadas com a taxa da emissão existem duas quantidades importantes. Uma é o tempo de vida radiativo  $\tau_i$  do nível de energia  $i$ , que é dado por:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad (17)$$

onde a soma é feita sobre todos os níveis  $j$  abaixo do nível  $i$ , e  $A_{ij}$  é a taxa da emissão espontânea da transição  $i \rightarrow j$ . Este tempo de vida é chamado tempo de vida radiativo, porque todas as contribuições não-radiativas ao tempo

de vida real não são consideradas. A outra quantidade é a razão de ramificação de fluorescência  $\beta_{ij}$  que é o peso ou a probabilidade estatística de um sistema excitado no estado  $i$  executar a transição  $i \rightarrow j$  para relaxar espontaneamente:

$$\beta_{ij} = \tau_i A_{ij} \quad (18)$$

onde a soma sobre todos os possíveis canais tem que satisfazer  $\sum_j \beta_{ij} = 1$ .

A equação (8) pode ser interpretada como a equação da taxa do estado estacionário no sistema de dois níveis definido por:

$$-N_1 B_{12} \rho_\nu + N_2 (B_{21} \rho_\nu + A_{21}) = \frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = 0 \quad (19)$$

Considerando apenas a absorção, o número de íons que deixam o estado 1 por unidade de tempo para o estado 2 é igual ao número de fótons absorvidos do campo de radiação. A constante de acoplamento deste processo de interação da radiação com a matéria é a seção de choque  $\sigma_{12}(\nu)$ , definida pela equação:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sigma_{12}(\nu) N_1 \Phi_\nu \quad (20)$$

onde  $\frac{dN_1}{dt}$  é o número de íons que deixam o estado 1 por unidade de tempo,  $N_1$  é o número de íons no estado 1 e  $\Phi_\nu$  é o fluxo de fótons (número de fótons por unidade de área e por unidade de intervalo de tempo).

## 4.2 Não-radiativa

Para mudar seu estado eletrônico, os íons das terras-raras nos sólidos não necessariamente absorvem ou emitem fótons, mas também podem efetuar uma variedade de transições não-radiativas devido ao acoplamento elétron-fônon, por exemplo. As mais importantes são as transições e processos multifonônicos, que envolvem um único íon, e processos de transferência de energia entre dois ou mais íons. Ambos os efeitos podem ser investigados separadamente, porque a transferência de energia é insignificante em baixas concentrações, e por outro lado as transições multifonônicas são muito reduzidas a baixas temperaturas (aqui, considera-se temperatura ambiente como uma temperatura baixa) e podem ser desprezadas em transições com grandes diferenças de energia.

A probabilidade de transição não radiativa depende da distância entre os níveis de energia envolvidos no decaimento (“gap” de energia) e também da energia de fônons do material hospedeiro. A taxa de decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos através da emissão de  $p$  fônons envolve cálculos complexos que levam em conta os modos vibracionais da rede e estados eletrônicos intermediários. Alternativamente, uma aproximação fenomenológica pode ser utilizada, na qual se considera que a razão entre o  $p$ -ésimo e o  $(p-1)$ -ésimo processo é caracterizado por uma constante de acoplamento que depende da rede hospedeira e não da estrutura eletrônica dos terras-raras [9]. Para temperaturas baixas ( $\Delta E > \hbar\omega_{\max}$ ) vale a relação:

$$W(0) = B e^{(-\alpha p)} \quad (21)$$

onde  $B$  e  $\alpha$  são característicos do material hospedeiro e  $p$  é o número de fônons envolvidos no decaimento.

O processo de emissão dominante requer um número mínimo de fônons, tal qual:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{\max}} \quad (22)$$

onde  $\hbar\omega_{\max}$  é a energia máxima dos fônons ópticos. Quando a temperatura da amostra é alta ( $\Delta E < \hbar\omega_{\max}$ ) a emissão estimulada de fônons térmicos deve ser levada em conta. Na verdade, mesmo para “gap” de energia da ordem de



milhares de  $\text{cm}^{-1}$  e para temperaturas de até 300K, ainda estaremos na região de validade da equação (21), como pode ser visto na figura 5.

#### 4.2.1 Transições multifonônicas

A interação dos elétrons  $f$  com modos de vibração da matriz do cristal hospedeiro permite que os níveis eletrônicos excitados relaxem através de vibrações da rede cristalina, onde os modos quantizados são chamados fônons.

Para um pequeno “gap” de energia da ordem de  $k_B T$ , com constante de Boltzmann  $k_B$  e a temperatura  $T$ , as transições ocorrem muito rapidamente em direções ascendentes e descendentes que levam à dependência de temperatura dos níveis eletrônicos envolvidos. Isto acontece especialmente para os níveis “Stark” dentro dos multipletos  $M_J$ . Nos casos onde alguns níveis  $J$  se encontram próximos é importante conhecer os números relativos de ocupação dos estados correspondentes. A distribuição de Boltzmann, para o número relativo de ocupação  $n_i$  do estado  $i$  no equilíbrio térmico é:

$$n_i = \frac{(2J_i + 1)e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_j (2J_j + 1)e^{\frac{-E_j}{k_B T}}} \quad (23)$$

onde  $E_i$  é o centro de massa da energia do estado  $i$ , e a soma é feita sobre todos os estados na vizinhança de  $i$ , incluindo o estado  $i$ . O tempo de vida radiativo comum de um acoplamento dos níveis de energia é, por exemplo:

$$\tau = \frac{1}{\sum_i n_i A_i} \quad (24)$$

onde  $A_i$  é a taxa radiativa de emissão espontânea .

No caso de transições não-radiativas para “gaps” de energia maiores do que a energia máxima  $E_{\text{max}} = h \nu_{\text{max}}$  de um fônon, são necessárias mais de um fônon, e portanto esta transição é conhecida como multifonônica. Estas transições são predominantes no sentido descendente e levam a elevadas

taxas de relaxação não-radiativas para “gaps” de energia pequenos, que necessitam somente de um ou dois fônons para a transição.

As taxas de relaxação multifonônica ( $W_{mp}$ ) aumentam com o crescimento da temperatura e reduzem os tempos de vida dos níveis eletrônicos.

$$\tau = \frac{1}{A_{rad} + W_{mp}} \quad (25)$$

Esta dependência da temperatura é forte, em particular, para os níveis que se encontram proxivamente espaçados ao nível mais baixo de energia devido a seu pequeno rendimento quântico. Na literatura, existem duas teorias principais que descrevem a dependência da temperatura e do “gap” de energia nas transições multifonônicas: a teoria de Huang-Rhys <sup>[10]</sup> e a teoria de Riseberg-Moos <sup>[11]</sup>.

**Teoria de Huang-Rhys:** Huang e Rhys <sup>[10]</sup> desenvolveram um modelo de configuração-simples-coordenado, baseado no princípio de Franck -Condon. Este modelo foi estendido ao oscilador parabólico e o “offset” parabólico por Struck e Fonger <sup>[12]</sup>. A partir desta teoria se obtém uma equação para a taxa de relaxação multifonônica que é dada aqui em uma aproximação válida para transições dentro da configuração  $4f^N$  dos íons da terra rara <sup>[13]</sup>:

$$W_{mp} = A \frac{[S_0(n_B + 1)]^p}{p!} e^{-S_0(2n_B+1)} \quad (26)$$

onde A é um fator empírico da ordem de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $S_0$  é o número de Huang-Rhys-Pekar <sup>[12]</sup>,  $n_B$  é o número da ocupação fonônico de Bose-Einstein:

$$n_B = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (27)$$

e p que é o menor número de fônons necessários para completar o “gap” de energia  $\Delta E$ . Em princípio, p deve ser um número inteiro, mas é utilizada geralmente a expressão  $p = \Delta E / \hbar\omega_{\max}$ . Nesta aproximação, Kiel <sup>[14]</sup> examinou o termo de primeira ordem da interação órbita-rede (interação elétron-fônon) e levou em conta os termos de ordens mais altas na teoria de perturbação dependente do tempo para descrever a emissão de muitos fônons. Baseado nesta aproximação, Riseberg e Moos <sup>[11]</sup> desenvolveram um modelo

fenomenológico para cristais, que foi aplicado aos vidros por Layne [12] analisando a relaxação multifonônica de íons TR em vidros óxidos.

**Teoria de Riseberg-Moos:** Neste modelo, a taxa multifonônica pode ser calculada por:

$$W_{mp} = B(n_B + 1)^p e^{-\alpha\Delta E} \quad (28)$$

onde B e  $\alpha$  são parâmetros dependentes do material hospedeiro,  $\Delta E$  é o “gap” de energia entre dois estados eletrônicos e  $n_B$  é o número da ocupação fonônico de Bose-Einstein. Para investigar as taxas de relaxação multifonônicas como uma função de  $\Delta E$ , a equação (28) é simplificada para:

$$W_{mp} = C e^{-\alpha\Delta E} \quad (29)$$

Tal dependência ficou conhecida por “Lei do Gap de Energia” (figura 5). Entretanto, deve-se notar que o parâmetro C depende da temperatura, como está expresso na equação (27). A partir da energia máxima fonônica os parâmetros C e  $\alpha$  são calculados por um ajuste das medidas das taxas de emissão não-radiativa para diferentes  $\Delta E$  na equação (29).

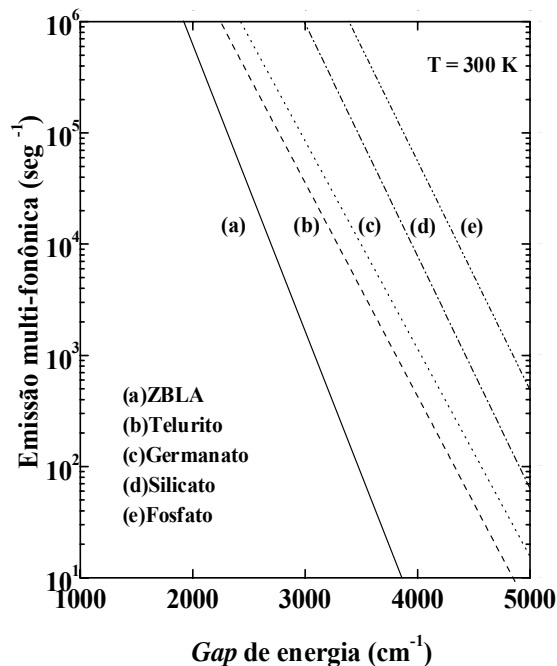


Figura 5: Gráfico monolog da dependência da transição multifonônica espontânea com o gap de energia normalizado para diversas matrizes vítreas com energia de fônons distintos.

## 5 Conversão ascendente de frequências

Neste capítulo descreveremos o fenômeno que ocorre em materiais capazes de converter radiação de comprimentos de onda maiores em radiação de comprimentos de onda menores. Este processo é chamado de Conversão Ascendente de Freqüência (“Up-conversion”) e pode ser dividido em duas classes principais: Absorção de estado excitado (“Excited State Absorption” - ESA) ou absorção seqüencial e Conversão Ascendente de Freqüências por transferência de energia (“Energy Transfer Upconversion” - ETU).

O processo de conversão ascendente de frequências (CAF) é definido como aquele que produz emissão radiativa isotrópica cuja energia é maior que a dos fótons absorvidos pela fonte de excitação óptica. Estes fótons são gerados através de processos não lineares, onde são necessários dois ou mais fótons da fonte de excitação para se obter a emissão de um fóton mais energético. Diferentes processos de excitação não-linear podem dar origem a fótons de CAF, sejam eles observados em íons isolados como absorção seqüencial de fótons por estados excitados, ou absorção de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários, ou em agregados como absorção cooperativa, luminescência cooperativa ou transferência de energia. Todos esses processos podem ser ressonantes ou não. Quando não-ressonantes é necessária a participação de fônons da rede para manter o processo de interação luz-matéria energeticamente equilibrado.

Os processos de CAF ressonantes podem ser classificados em duas classes; a primeira, formada pelos processos que envolvem um único tipo de íon; e a segunda, pelos processos que envolvem mais de um tipo de íon, onde tais íons são caracterizados como doadores ou aceitadores de excitação.

Uma comparação esquemática de CAF envolvendo dois fótons, é feita na Figura 6, onde APTE vem do francês “Addition de Photons par Transferts d’Energie”.

Quando se trabalha com processos não-lineares, a eficiência quântica usual, definida em termos percentuais para um fóton ( $\eta = I_{CAF} / I_{laser}$ ), não tem significado porque esta depende linearmente da intensidade da excitação. Os valores da eficiência quântica então são normalizados para o fluxo incidente e

definido em unidades de  $\text{cm}^2/\text{W}$  para um processo de dois fótons ( $\eta = I_{CAF} / I_{laser}^2$ ). Para processos de  $n$  fótons a eficiência é dada geralmente em  $(\text{cm}^2/\text{W})^{n-1}$ . As eficiências para cada um dos processos esquematizados estão indicadas na figura 6. Os valores de  $\eta$  foram determinados na referência [15].

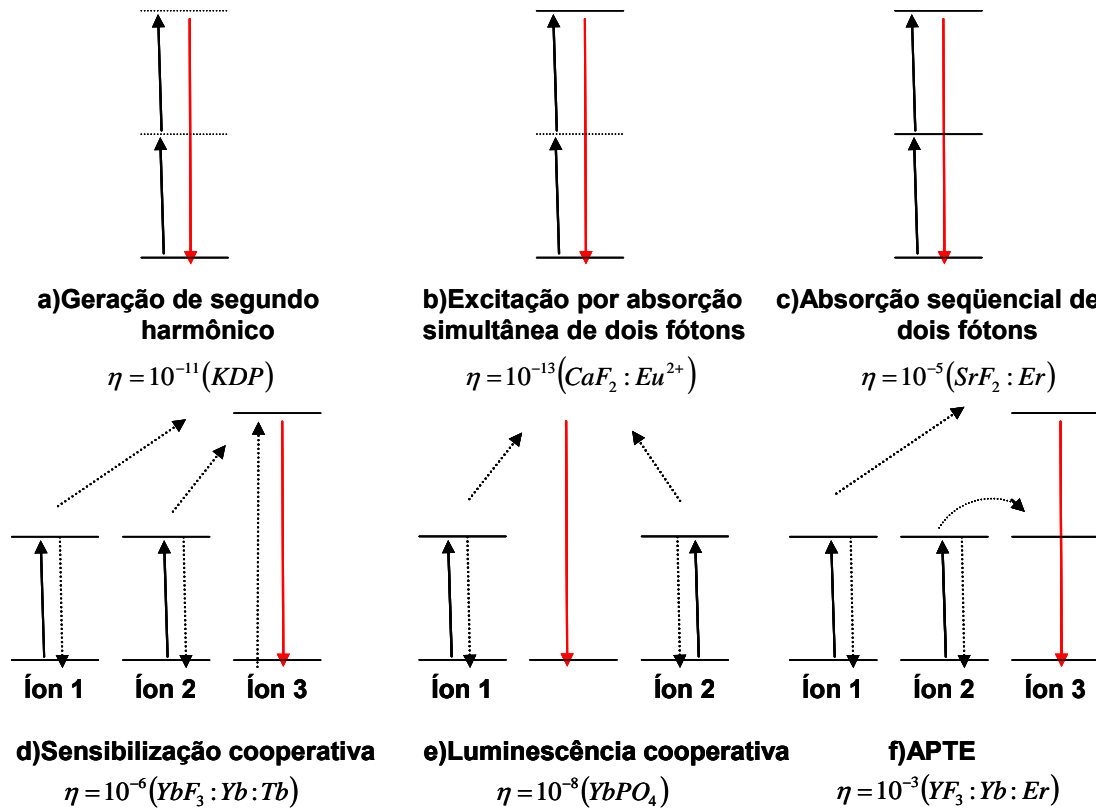


Figura 6: Processos de CAF em um único íon (a, b, c). Processos cooperativos de CAF (d, e, f).

Uma análise dos esquemas de energia mostra que estes diferem a primeira vista pelas ressonâncias envolvidas nos fótons absorvidos e emitidos: para as eficiências mais altas, os fótons têm que interagir com o meio por um tempo maior, que é obtido praticamente na presença de ressonâncias. Como se mostra, o efeito de APTE é o mais eficiente, porque é o mais próximo ao caso de ressonância completa.

Entretanto, a realidade não é às vezes assim tão simples e os diferentes processos de conversão ascendente podem existir simultaneamente ou seus efeitos podem ser gerados e ou reforçados por outros mecanismos. Por

exemplo, uma combinação simultânea de absorção de dois fótons e de absorção cooperativa foi investigada teoricamente [16].

Apesar de termos tratado apenas dos casos ressonantes, boa parte dos processos ocorre de modo não-ressonante. Um dos responsáveis por isso, é o alargamento não-homogêneo que modifica os níveis de energia dos íons, fazendo com que cada um deles tenha uma estrutura energética particular. Nestes casos, a diferença de energia para a obtenção da condição de ressonância perfeita, é conseguida através da ajuda da rede, onde, dependendo da situação, há emissão ou absorção de fônons. Assim, tais mecanismos dependem bastante da população de fônons na amostra, sendo bastante atenuados a baixas temperaturas principalmente aqueles que envolvem absorção fonônica. Na Figura 7, podemos visualizar nos desenhos (a) e (b) processos de absorção de um fóton assistido por fônons nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”; no desenho (c) a absorção seqüencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons e nos desenhos (d) e (e) são representados processos de transferência de energia assistida por fônons. Por último no desenho (f) temos APTE com fônons.

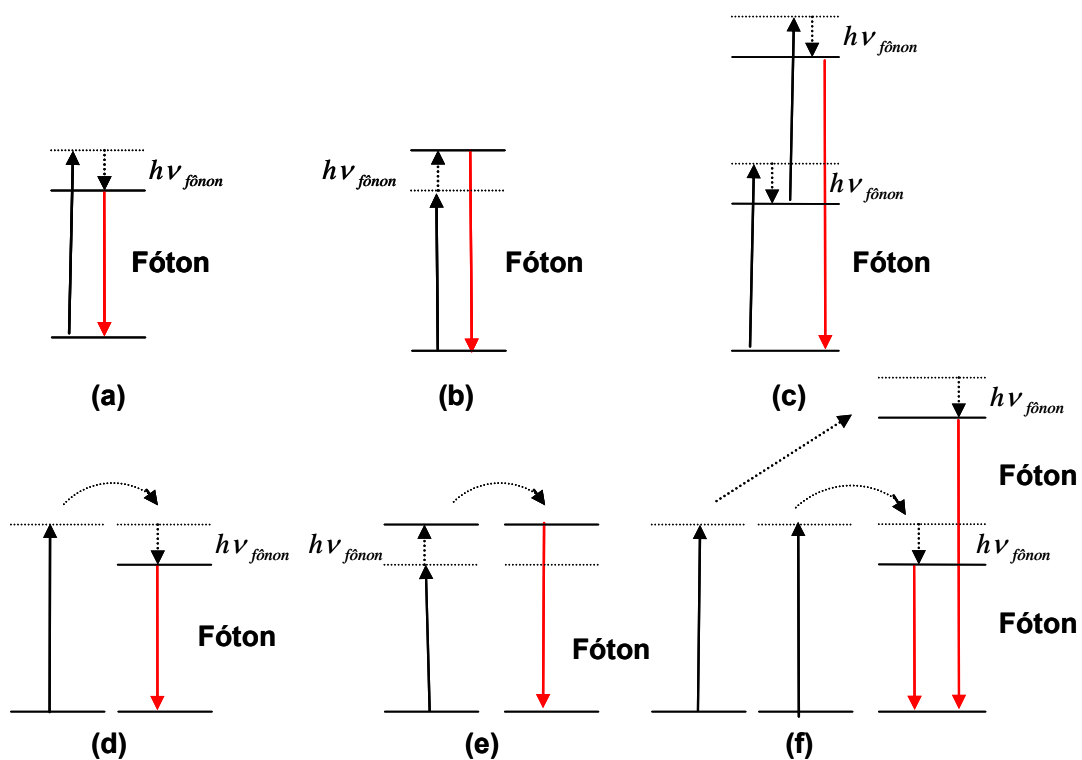


Figura 7: Processos não-ressonantes.

## 5.1 Absorção de estado excitado (“Excited State Absorption” - ESA)

O princípio da ESA foi proposto em 1959<sup>[17]</sup> com a idéia de construir um contador de fótons de estado sólido para infravermelho. Desde essa época, muitos autores usaram esta técnica de absorção multifotônica seqüencial pelo íon para gerar freqüências mais altas que a de bombeamento. O diagrama de energia relacionado com a absorção seqüencial de dois fótons é mostrado na figura 8. Primeiro, se os fótons do fluxo incidente  $\Phi_1$  têm energia ressonante com a transição entre o estado fundamental 1 e o estado excitado 2, alguns deles são absorvidos. Depois disso, fótons incidentes com energia ressonante com a transição entre o estado 2 e o estado excitado 3 podem ser absorvidos por um dos íons excitados anteriormente. Estas absorções são geralmente devido a transições eletrônicas, mas podem ser transições eletrônicas assistidas por fônons. Na figura 8,  $R_1$  e  $R_2$  são as taxas de bombeamento óptico. Como ESA é um processo de um único íon, este é independente da concentração de terra-rara no material. O modelo de equações de taxa é útil para descrever este processo. Excitando com laser sem ter saturação do estado 2, a fluorescência anti-Stokes a partir do nível 3 é proporcional ao produto  $\Phi_1 \Phi_2$  dos fluxos de fótons incidentes. No caso particular onde as duas transições 1→2 e 2→3 têm a mesma energia, só um feixe de excitação ( $\Phi$ ) é necessário e a fluorescência anti-Stokes é proporcional a  $\Phi^2$ , mas a relação  $R_1 / R_2$  pode influenciar esta dependência com a potência de excitação<sup>[18]</sup>. De forma geral, se  $n$  absorções sucessivas são requeridas, a fluorescência anti-Stokes é proporcional a  $\Phi^n$ .

Observando o mecanismo ESA como um processo de bombeamento laser por CAF, este revela que para a maioria de materiais dopados com terras-raras deveria ser necessário bombear com dois lasers, um ressonante com a transição absorvendo do estado base e outro ressonante com a segunda transição do ESA. Esta desvantagem pode ser superada se existir uma perfeita coincidência entre estas duas energias de transição, quando a diferença de energia é compensada por absorção ou emissão de fônons, quando as transições são alargadas por inhomogeneidades como no caso de materiais desordenados.

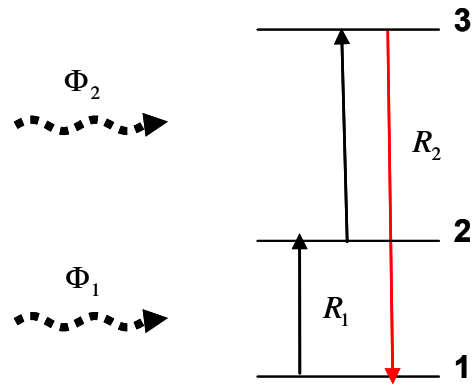


Figura 8: Diagrama de energia relacionado com ESA.



## 5.2 Transferência de energia (“Energy Transfer” - ET)

Até meados dos anos 60, todos os processos de transferência de energia (ET) considerados entre íons de terras-raras eram do tipo onde o sensibilizador (ou doador) estava em estados excitados e o ativador (ou aceitador) estava em seu estado fundamental. Então, devido à interação entre estes dois íons, a energia acumulada pelo sensibilizador é transferida para o ativador. Em 1966 foi proposto que uma ET promovendo o íon aceitador a um estado excitado seguido por absorção do estado excitado do fóton bombeado promovendo o aceitador a um estado excitado mais alto <sup>[19]</sup>, ou outro tipo de transferência de energia pode acontecer onde os íons sensibilizador e ativador estão em um de seus estados excitados antes da transferência de energia <sup>[20]</sup>, permitindo possíveis fluorescências a frequências mais altas que a frequência de excitação. Estes trabalhos foram feitos usando materiais co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ , respectivamente, com o objetivo de obter contadores quânticos mais eficientes no infravermelho. Independentemente, com o mesmo objetivo, outros autores desenvolveram experimentos análogos, mas eles sugeriram uma interpretação diferente envolvendo processos cooperativos <sup>[21]</sup>. A transferência de energia radiativa envolve a emissão de um fóton por um íon seguida da absorção do mesmo fóton por outro íon vizinho. Aqui serão tratados apenas os casos de transferência de energia não-radiativo, que ocorre via interação do tipo dipolo-dipolo.

Alguns tipos de processos ETU (“Energy Transfer Upconversion”) descritos na literatura <sup>[19, 22, 23]</sup> são esquematizados na figura 9. Os casos a, b, c da fig. 9 não envolvem efeitos cooperativos. O primeiro (fig. 9(a)) é uma ET convencional entre sensibilizador em seu estado excitado e o ativador em seu estado fundamental promovendo este a seu estado excitado 2, então, ESA acontece a partir do estado 2 do íon aceitador promovendo este ao estado excitado mais alto 3. O segundo (fig 9(b)) é chamado Transferência de Energia Sucessiva (“Successive Energy Transfer”). Neste caso, só o íon sensibilizador pode absorver fótons do fluxo incidente  $\Phi$ . Depois disto, o íon ativador é promovido a seu estado excitado 2 pela primeira ET, então é promovido ao estado excitado 3 pela segunda ET.

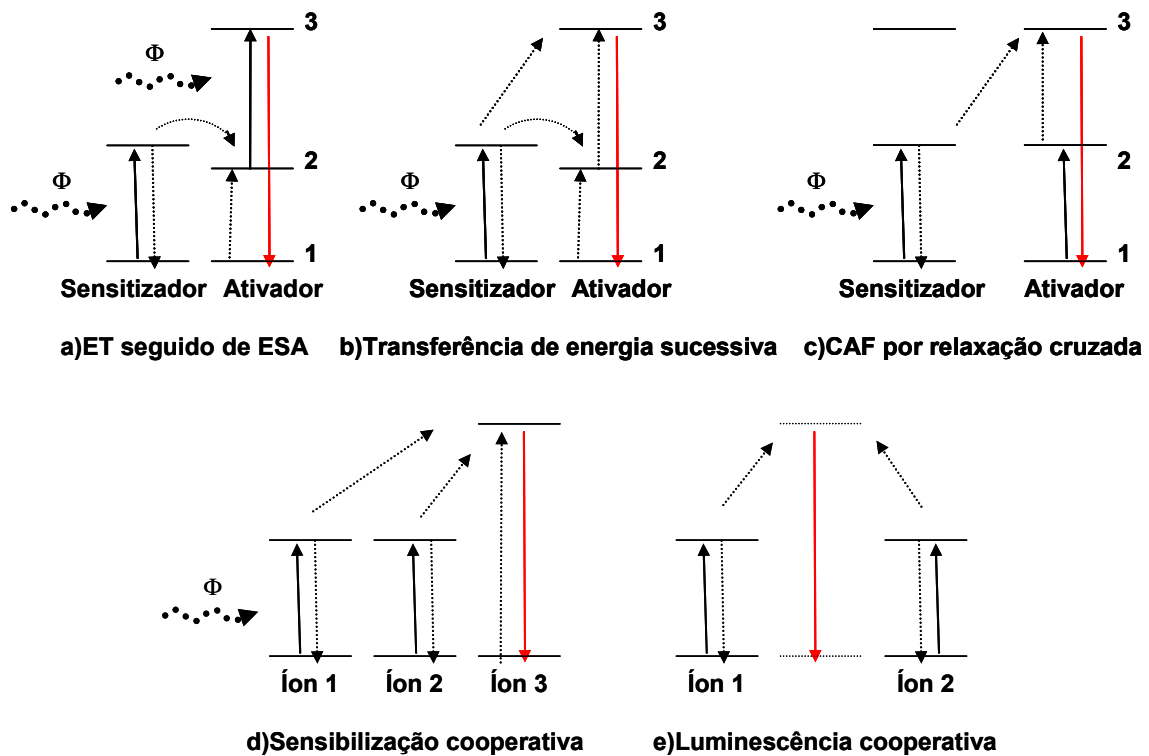


Figura 9: Esquemas gerais relacionados com processos ETU.

A fig. 9(c) esquematiza o processo de conversão ascendente de frequências por relaxação cruzada (“Cross Relaxation” – CR). Se o sensibilizador e o ativador são íons idênticos, os fótons do fluxo incidente  $\Phi$  são absorvidos pelos dois levando estes dois íons ao estado excitado 2. Então, uma ET promove o íon ativador a seu estado 3 e o sensibilizador decai a seu estado de energia mais baixo. Para estes três casos a, b e c, além da ET do sensibilizador para o ativador, pode-se popular níveis de energia mais altos do ativador.

Quando mais de um centro toma parte no processo elementar de sensibilização ou luminescência, podemos observar processos cooperativos. A fig. 9(d) mostra o caso de sensibilização cooperativa: nele a energia acumulada pelos dois íons excitados é transferida a um íon que é levado a um estado excitado de mais alta energia. Se tivermos emissão em um só processo de um fóton a partir da interação de dois íons excitados (fig. 9(e)), temos luminescência cooperativa.

Para todos estes processos, a intensidade de emissão anti-Stokes é proporcional ao produto dos fluxos de fótons incidentes ( $\Phi^2$ ) no processo. A dependência temporal da fluorescência anti-Stokes depende entre outros

parâmetros da taxa de relaxação dos estados intermediários e da probabilidade de ET. Como todos estes processos são devido à interação entre íons de terras-raras, eles dependem da concentração de íons no hospedeiro. Para compensar alguma diferença entre as energias do sensitizador e o ativador, fônons podem participar do processo. A dependência temporal assim como a dependência na concentração da fluorescência anti-Stokes nos permite distinguir entre ESA e ETU.

Observando a ETU como um processo de bombeamento laser, uma vantagem comparada com ESA é que para a maioria dos casos só um feixe de bombeamento é necessário. Isto leva a simples configurações de bombeamento. Devemos considerar que as concentrações de terras-raras devem ser suficientemente altas para que a interação íon-íon induza transferência de energia. ETU é um processo de bombeamento eficiente para laser por conversão ascendente de frequências dopadas com pelo menos 1% de íons ativos.

### 5.2.1 Transferência de energia ressonante e não-ressonante

As primeiras tentativas de explicar a transferência de energia, com base em uma teoria que pudesse dar respostas quantitativas, foram feitas por Förster e Dexter entre 1948 e 1965 [24-25]. Eles tratavam do caso mais simples, a transferência de energia ressonante. Seus trabalhos consistiram em introduzir, a largura finita dos níveis energéticos dos íons. Sendo assim, eles chegaram a uma expressão para a taxa de transferência de energia dada por:

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \left| \langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle \right|^2 \cdot \int g_A(\omega) g_B(\omega) d\omega \quad (30)$$

A integral acima é conhecida como integral de superposição (“overlap”), onde  $g_A(\omega)$  e  $g_B(\omega)$  representam as formas da linha relativa às transições  $|a_1\rangle \leftrightarrow |a_0\rangle$  e  $|b_1\rangle \leftrightarrow |b_0\rangle$ ;

$W_{AB}$  representa a taxa de transferência de energia do íon A para o íon B; e os estados  $|a_0, b_1\rangle$  e  $|a_1, b_0\rangle$  representam os estados do par AB (ver fig. 10), onde temos  $\langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle = U$ .

O operador hamiltoniano  $H_{ab}$  da interação entre íons na representação de coordenadas  $(\vec{x})$  é dado por:

$$H_{ab} = \frac{\vec{\mu}_a \cdot \vec{\mu}_b - 3(\hat{n} \cdot \vec{\mu}_a)(\hat{n} \cdot \vec{\mu}_b)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{x}_a - \vec{x}_b|^3} \quad (31)$$

onde  $\vec{\mu}$  é o momento de dipolo elétrico e  $\hat{n}$  é o vetor unitário na direção  $|\vec{x}_a - \vec{x}_b|$ .

Podemos reescrever a expressão (30) como:

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot U^2 \cdot \int g_A(\omega) g_B(\omega) d\omega \quad (32)$$

Na teoria de Dexter, somente são consideradas as larguras homogêneas das transições eletrônicas. Desta maneira, supondo que as formas de linha,  $g_A(\omega)$  e  $g_B(\omega)$ , são dadas por duas distribuições lorentzianas normalizadas, do tipo:

$$g_A(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta\omega_A}{4.(\omega - \omega_A)^2 + \Delta\omega_A^2}; \quad g_B(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta\omega_B}{4.(\omega - \omega_B)^2 + \Delta\omega_B^2} \quad (33)$$

de forma que  $\Delta\omega_A$  e  $\Delta\omega_B$  representam as larguras das respectivas distribuições, e  $\omega_A$  e  $\omega_B$  as posições em que elas são centradas. Teremos então, ao resolvermos a integral, que:

$$W_{AB} = \frac{4U^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\Delta\omega_T}{2.(\omega_B - \omega_A)^2 + \Delta\omega_T^2}; \quad \Delta\omega_T \equiv \Delta\omega_A + \Delta\omega_B \quad (34)$$

Observa-se que a taxa de transferência vai a zero quando  $|\omega_B - \omega_A| \gg \Delta\omega_T$ , que corresponde a situação de formas de linhas estreitas e afastadas. Por outro lado, para o caso particular, em que a condição de ressonância é satisfeita, ou seja,  $\omega_B - \omega_A = 0$ , teremos:

$$W_{AB} = \frac{4U^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\Delta\omega_T} = \frac{U^2}{\pi.\hbar^2} \cdot \tau_c; \quad \tau_c \equiv (2.\pi) \cdot \frac{2}{\Delta\omega_T} \quad (35)$$

A expressão acima coloca em evidência o tempo de coerência  $\tau_c$ , ou tempo de correlação. Este é o tempo médio para o qual o par evolui de modo coerente, ou seja, o tempo durante o qual a relação de fase entre os estados localizados se conserva. Na condição de ressonância este tempo é inversamente proporcional à largura homogênea média das linhas. Os estudos da transferência não-ressonante de energia tiveram como ponto de partida o fato que, ao ser comparado com resultados experimentais, em amostras detentoras de alargamento não homogêneo, a teoria de Förster/Dexter se mostrou falha em relação às taxas de transferência de energia observadas. Estas eram maiores que as calculadas por algumas ordens de grandeza. Tal discrepância ocorria porque o alargamento não homogêneo destrói a ressonância fazendo com que o valor da integral de superposição diminua. Desta forma, em 1961, Orbach <sup>[26]</sup> propôs um mecanismo de transferência de energia assistida por fônons visando explicar o processo de transferência de

energia não-ressonante. Tal modelo consistia em abordar a transferência não-ressonante como uma simples transição (relaxação) não radiativa do estado de par, ou seja,  $|a_1, b_0\rangle \rightarrow |a_0, b_1\rangle$ :

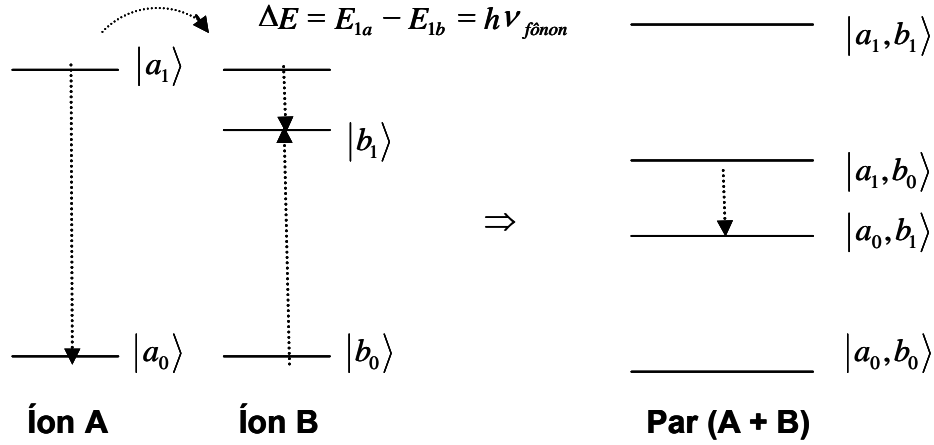


Figura 10: Transferência não-ressonante como transição (relaxação) não-radiativa do estado de par.

Desta maneira, a expressão para a taxa de transferência não-ressonante de energia pode ser escrita da mesma forma que a equação usada no modelo fenomenológico de emissão multifonônica desenvolvido pelo Riseberg e Moos [11]. E sendo assim, teremos:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \left[ \frac{e^{\frac{h\omega}{k_B T}}}{e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{h\omega}} \quad (36)$$

Considerando todas as transições radiativas dos estados excitados, transições multifonônicas, e transferências de energia que ocorrem simultaneamente, o tempo de vida  $\tau$  consiste de três termos de acordo com:

$$\tau = \frac{1}{A_{rad} + W_{mp} + W_{et}} \quad (37)$$

onde  $A_{rad}$  é a taxa de relaxação radiativa total,  $W_{mp}$  e  $W_{et}$  são as taxas das transições multifonônicas e as transferências de energia, respectivamente. A eficiência quântica de luminescência  $\eta$  é definida como a contribuição radiativa

da taxa total de relaxação de um nível de energia dado, sendo uma propriedade importante para lasers e aplicações de amplificação:

$$\eta = \tau A_{rad} \quad (38)$$

## 6 Luminescência em nanocristais semicondutores e isolantes

O aparecimento de uma nova física e química de materiais na escala nanométrica promete revolucionar a tecnologia deste século. Os cristais semicondutores quando têm dimensões pequenas (tipicamente alguns  $10^{-9}\text{m}$ ) apresentam características muito especiais como aumento do “gap” de energia e aumento da probabilidade de transição radiativa. Várias aplicações com os materiais cristalinos são preferidas por razões como uma alta seção de choque de absorção óptica ou uma melhor condutividade térmica. O uso destes materiais levou, por exemplo, a uma nova geração de displays emissivos com alta resolução, brilho e contraste <sup>[27]</sup>. Atualmente, vários sistemas de partículas nanocristalinas têm sido estudadas em forma de pó, ou embebidas numa matriz.

Para eliminar a contribuição não-radiativa dos estados superficiais é necessário diminuir a densidade de fônons na superfície e tal diminuição se obtém introduzindo uma impureza no hospedeiro. Isto foi feito pela primeira vez por Bhargava em 1994 <sup>[27]</sup>. Incluindo uma impureza em uma estrutura semicondutora que apresente confinamento quântico da função de onda eletrônica, a rota de recombinação dominante pode ser transferida dos estados superficiais para os estados da impureza. Se a transição induzida pela impureza pode ser localizada como no caso de metais de transição ou elementos de terras-raras, a eficiência radiativa da emissão induzida pela impureza aumenta significativamente.

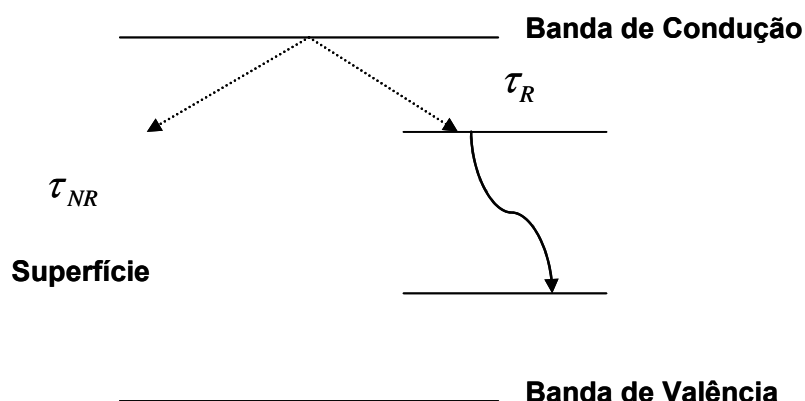


Figura 11: Representação esquemática do processo de relaxação em nanocristais contendo impurezas.



A maior vantagem de colocar um ativador de terra-rara ou metal de transição num nanocristal semiconductor, é que a taxa de transferência de portadores do hospedeiro para a impureza pode ser modificada sem alteração dos níveis eletrônicos internos <sup>[17]</sup>. Isto permite melhorar a eficiência sem mudanças significativas na cromaticidade. Em nanocristais semicondutores dopados com impurezas, espera-se uma transferência de energia eficiente do par elétron-buraco para a impureza a qual deverá depender do tamanho do nanocristal. No caso do alto confinamento quântico, observamos um alto incremento da eficiência com a diminuição do tamanho do nanocristal. Para o processo de recombinação mostrado na figura 11, a eficiência interna é dada por:

$$\eta = \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}} \quad (39)$$

onde  $\tau_R^{-1}$  e  $\tau_{NR}^{-1}$  são as taxas de relaxação radiativa e não-radiativa respectivamente. A taxa de recombinação interbanda é pequena e é omitida já que a relaxação não-radiativa é dominante. A taxa de relaxação não-radiativa  $\tau_{NR}^{-1}$  deve depender do número de átomos superficiais por unidade de volume, o qual é inversamente proporcional ao tamanho da partícula ( $D$ ). A taxa de relaxação radiativa  $\tau_R^{-1}$  é proporcional a densidade de impurezas dentro do nanocristal, então, é inversamente proporcional ao volume do nanocristal ( $D^3$ ) para o caso de um íon da impureza dentro de um nanocristal. Então a eficiência interna pode ser expressa como:

$$\eta = \frac{1}{1 + \beta \cdot D^2} \quad (40)$$

onde  $\beta$  é relacionado com  $\tau_R / \tau_{NR}$  e  $D$  é o diâmetro da partícula. No caso de recombinação não radiativa relacionada com a superfície temos que  $D \rightarrow \infty$ ,  $\eta \rightarrow 0$ ; e no limite  $D \rightarrow 0$ , a eficiência interna tende a um <sup>[28]</sup>. Podemos concluir então que a taxa de transferência de portadores depende fortemente do

confinamento quântico, ou seja, do tamanho do nanocristal. Uma consequência importante desta taxa de transferência depender do tamanho é que a eficiência quântica aumenta quando o tamanho do nanocristal diminui.

No hospedeiro deve-se prestar atenção ao “gap” de energia, estabilidade química e sua disponibilidade em pó ou filme. Os ativadores devem emitir em vermelho, verde e azul, preferivelmente, com transições localizadas que permitam uma alta taxa de captura e, portanto altas eficiências. Os ativadores de terras-raras satisfazem estes requerimentos.

Em nanocristais isolantes, a excitação da impureza é feita diretamente (não existem elétrons livres nem distribuição de bandas). Vale salientar que não ocorrem efeitos de confinamento quântico da função de onda eletrônica dos elétrons opticamente ativos dos íons de terras-raras (elétrons ligados) visto que as transições intraconfiguracionais são localizadas dentro do raio iônico. Porém, a densidade de fônons pode variar com o tamanho da nanopartícula modificando a eficiência quântica das transições eletrônicas dentro da subcamada 4f, como ilustra a figura 12.

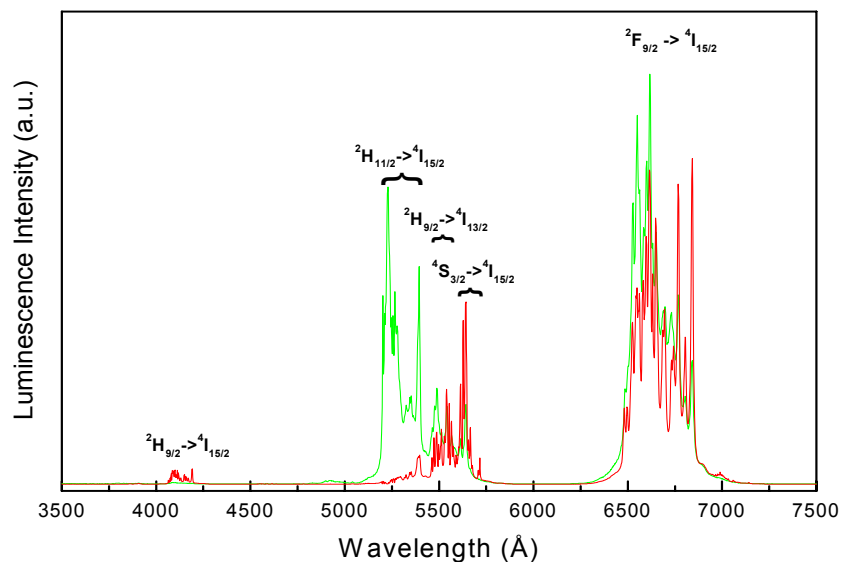


Figura 12: Luminescência dos íons de érbio dopados em um cristal *bulk* (vermelho) e em um nanocristal (verde) de  $Y_2O_3$  (fonte: S. C. Rand, U. Michigan).

## 7 Nanocristais de óxido de alumínio em terras-raras

Uma das aplicações mais interessantes para nanocristais dopados com íons de terras-raras é como fósforos. Neste caso é importante que o material tenha alta eficiência quântica luminescente (maximizar a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos). A otimização da eficiência quântica luminescente pode ser alcançada através da manipulação do tamanho do nanocristal, da concentração de íons de terras-raras, da co-dopagem e da escolha do material hospedeiro <sup>[29]</sup>. As aplicações são as mais diversas. Do ponto de vista macroscópico (ensemble de nanocristais), as nanopartículas podem ser dispersas em matrizes poliméricas e assim serem utilizadas como fósforos em lâmpadas de iluminação “fria” (as lâmpadas “frias” convencionais contêm mercúrio, que é um agente contaminante do meio ambiente), em mostradores ópticos, etc. Do ponto de vista microscópico (nanocristal individual), como marcadores em imagens de sistemas biológicos (imagem em microscópio óptico da fluorescência de células e tecidos), por exemplo.

A procura por novos fósforos tem conduzido a investigações da luminescência dos terras-raras dopado em óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é um material de significado tecnológico importante porque ele oferece uma grande janela de transparência desde o ultravioleta até o infravermelho próximo e têm excelentes resistências mecânicas, além de uma boa estabilidade química <sup>[30]</sup>. Isto faz do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conveniente para uso como material hospedeiro de íons terras-raras. Algumas fases estruturais do óxido de alumínio são conhecidas, mas a fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  é a única termodinamicamente estável.

O óxido de alumínio, por exemplo, foi investigado do ponto de vista teórico como um conveniente hospedeiro de íons terra-rara apesar da diferença atômica radial entre o íon de alumínio ( $\sim 0.5\text{Å}$ ) e os íons terra-rara ( $\sim 0.9\text{Å}$ ) <sup>[31]</sup>. O óxido de alumínio tem uma fase termodinâmica estável bem conhecida, a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que é difícil ser manipulada para acomodar impurezas terra-rara em centros regulares. Fases desordenadas do óxido de alumínio, entretanto, tais como  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam sítios de vacância e tem mais chance de serem dopadas com íons terra-rara, porém os íons dopados com terra-rara

nesse meio apresentam baixa eficiência de luminescência e geralmente uma larga inhomogenedade das transições eletrônicas [32].

## 7.1 Síntese

Existem vários métodos na literatura para preparo de pós com terras-raras como métodos sol-gel, hidrotermal, pirólise, etc. Um dos métodos mais simples e baratos utilizados para se obter o óxido de alumínio dopado com terra-rara é a síntese por combustão [30].

Nesta técnica, os precursores (nitratos metálicos hidratados e o comburente) são dissolvidos em água e postos em agitação. A solução se transforma em um gel que posteriormente é colocado em uma vasilha apropriada (fig.13a) e levada a um forno a uma temperatura fixa em torno de 500°C (fig.13b). Após alguns minutos ocorre a combustão do sistema (fig.13c) resultando em um produto final (pó). Após tratamento térmico para eliminar resíduos do processo de queima, o produto final é apresentado como um pó de alta eficiência luminescente (fig.13d). Maiores detalhes serão dados no capítulo 8.

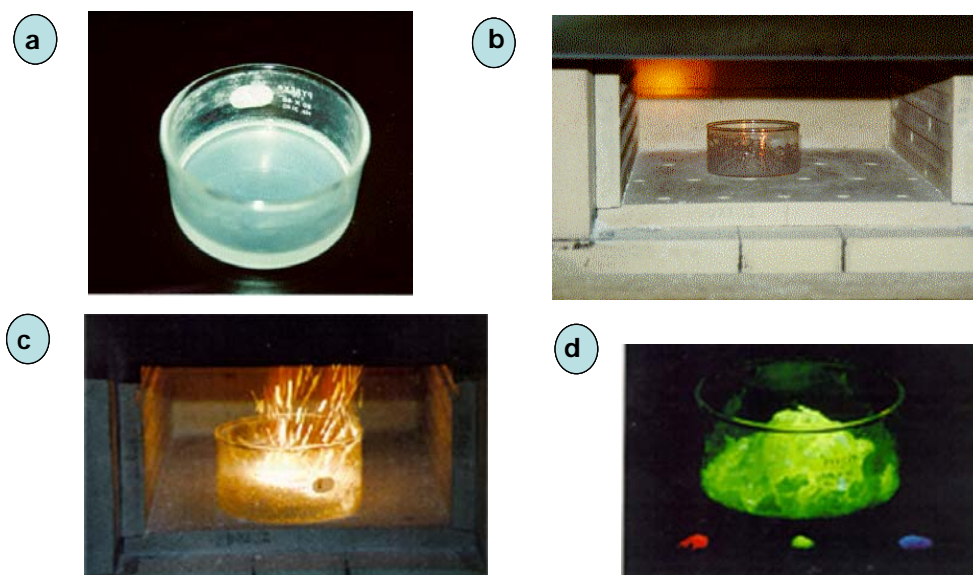


Figura 13: Processo de preparação de nanocristais pela técnica de combustão (figura doada pelo professor Nikifor Rakov da Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF).

## 7.2 Caracterização

As espécies presentes nos pós apresentam características bastante diferenciadas e exigem um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização. A determinação da estrutura cristalina normalmente envolve a utilização de técnicas de difração, tais como difração de raios-x, elétrons ou nêutrons. A composição química das fases pode ser estudada por diversas técnicas, como por exemplo, espectroscopia de massa e análise elemental. A quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e defeitos cristalinos são estudadas com auxílio de microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. Em nossas amostras, utilizamos a técnica de difração de raios-x para o estudo da estrutura cristalina.

### 7.2.1 Raios-x

Os raios-x são produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerados por uma diferença de potencial, atingem um alvo metálico. Os raios-x são produzidos tanto por colisão (espalhamento) dos elétrons no alvo metálico quanto pela excitação dos elétrons dos átomos do alvo.

Na produção por colisão (espalhamento) o elétron interage com o campo colombiano do núcleo transferindo momento e provocando a emissão de um fóton de raios-x. Produz um espectro contínuo e largo (tipo radiação de corpo negro).

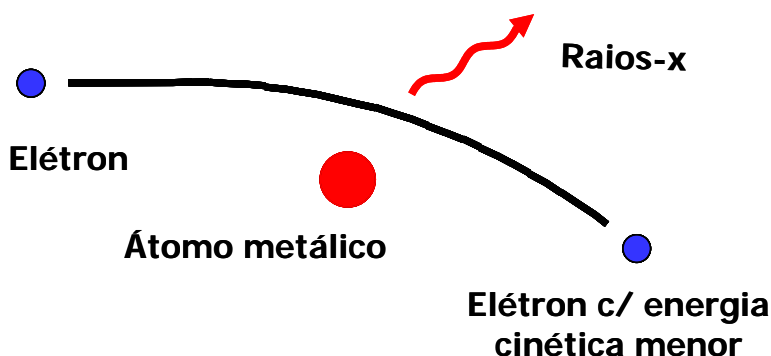


Figura 14: Produção de raios-x por desaceleração de elétrons.

Na produção por excitação os elétrons do feixe colidem com os elétrons das camadas internas dos átomos do alvo. Quando a colisão arranca um elétron de uma camada interna um outro elétron do átomo de energia mais elevada ocupa a vacância e emite um fóton de raios-x.

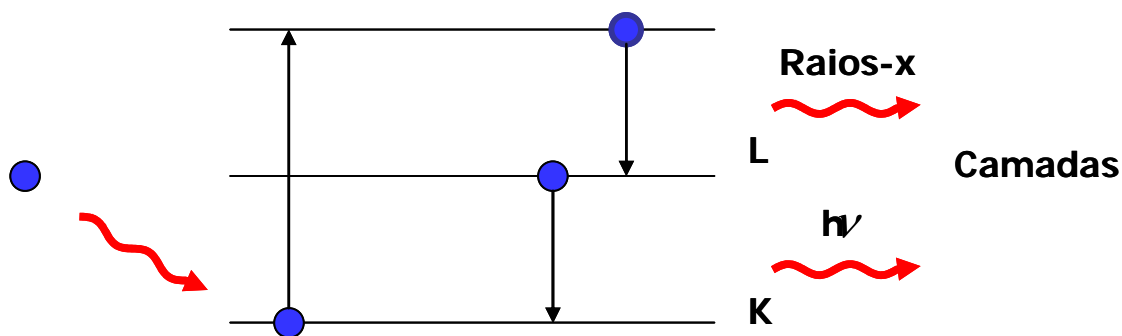


Figura 15: Produção de raios-x por excitação de elétrons.

A técnica de difração de raios-x possibilita a identificação da estrutura, determinação das posições dos átomos e dos respectivos ângulos entre ligações de uma estrutura cristalina nova.

A difração de raios-x (DRX) é muito usada para caracterizar a forma cristalina de nanopartículas e para estimar o tamanho delas. Em 1996 Langford e Louer descreveram a DRX de nanopartículas em forma de pó, que é frequentemente utilizada <sup>[30]</sup>.

A difração de raios-x de um material cristalino é baseada no princípio de espalhamento elástico de raios-x por uma rede periódica caracterizada por uma ordenação de longo alcance. Este é um método baseado no espaço recíproco (isto é, ganha-se informação sobre os tipos de periodicidades presentes no material, ao invés do espaço real da distribuição de átomos individuais), e isto dá a informação média de um ensemble numa estrutura cristalina e o tamanho da partícula de um material nanoestruturado. Quando o feixe de raios-x monocromático incide na amostra, o raio penetra na amostra e é difratado pela rede periódica do material cristalino de acordo com a lei de Bragg (fig. 16):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (41)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $d$  é o espaço entre os planos cristalinos dando origem a um feixe particular difratado, e  $\theta$  é o ângulo incidente.

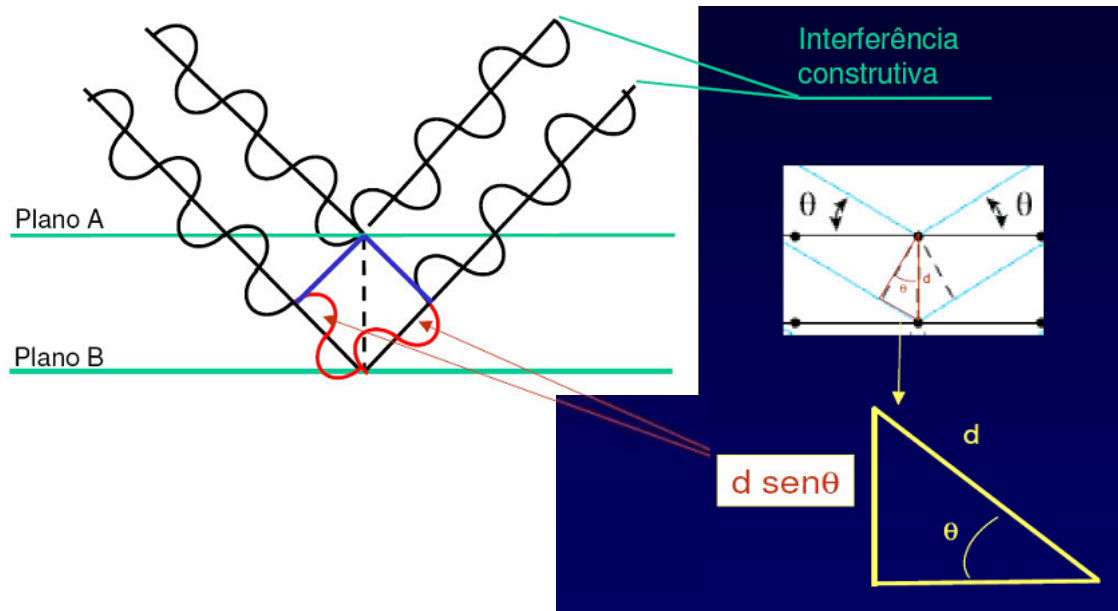


Figura 16: Interferência construtiva de ondas espalhadas por um arranjo periódico de átomos de planos de um cristal.

O padrão de difração gerado por interferência construtiva do espalhamento dos raios-x fornece informações cristalográficas dos materiais. No caso de nanocristais, a amostra pode ser em forma de pó ou um filme fino ao qual é exposto por um feixe de raios-x, onde o ângulo de incidência é variado. Para amostras consistindo de materiais policristalinos (pó), o difratograma de raios-x possui uma série de linhas de difração que obedecem à lei de Bragg.

Os parâmetros do difratograma de raios-x estão sempre ligados a uma informação, tais como:

- Posições das linhas de difração → estão relacionadas com as distâncias entre os planos;
- Intensidades das linhas de difração → estão relacionadas com o número de planos com mesmo espaçamento;

- Intensidade absoluta → depende do número de elétrons de cada material. Quanto maior for a densidade eletrônica dos átomos com mais eficiência os raios-x são difratados;

- Largura das linhas de difração → então relacionadas com a cristalinidade. Quanto mais cristalina for a amostra menor será a largura do pico (mais estreito será o pico).

Nanopartículas, menores que aproximadamente 100nm de tamanho, mostram linhas de difração com larguras apreciáveis no espectro de difração de raios-x. A largura observada pode ser usada para estimar o tamanho médio dos nanocristais (ou domínios cristalinos). No simples caso de partículas livres acentuadas (“stress-free particles”), o tamanho pode ser estimado através de um único pico da difração. O tamanho da partícula (grão),  $D$ , é encontrado usando a fórmula de Scherrer <sup>[29]</sup>:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (42)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  é a largura máxima (em radiano) para a metade da intensidade máxima. Nos casos onde o stress está presente, um método mais rigoroso envolvendo alguns picos de difração é requerido. Entretanto, a fórmula de Scherrer deve ser usada somente como um guia para o tamanho da partícula.



## 8 Nanocristais de óxido de alumínio dopados com praseodímio e co-dopados com praseodímio e itérbio

Íons terras-raras dopados em meio dielétrico apresentam luminescência característica que são importantes para a fotônica [29,33-34]. Particularmente, nanocristais dopados com terra-rara (NCDTR) tem sido investigado como fósforos para aplicações práticas tal como em lâmpadas e imagens biológicas (imagem em microscópio óptico da fluorescência de células e tecidos) [35-36]. NCDTR não são tóxicos e não sofrem fotodegradação, dois fatores importantes que limitam o uso de pontos quânticos semicondutores e moléculas orgânicas em meios biológicos. Além disso, NCDTR são excelentes produtores de fótons de alta energia via absorção de vários fótons de baixa energia. O íon praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) é um terra-rara que apresenta CAF do infravermelho até o visível principalmente quando co-dopado com o íon itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ). O  $\text{Yb}^{3+}$  é importante para este uso porque age como um sensibilizador infravermelho ( $\lambda \sim 1\mu\text{m}$ ) devido a uma seção de choque de absorção que é maior do que a de outros terras-raras por um fator de até 10 vezes, e possui grande eficiência na transferência de excitação para outro íon terra. O CAF do infravermelho ao visível em  $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  tem sido demonstrado em uma grande quantidade de sistemas [37-40] e mais recentemente, CAF tem sido pesquisado em nanocristais [41]. NCDTR tem sido preparado usando diferentes técnicas e uma das características básicas observadas é que a eficiência de emissão da CAF deve mudar com o tratamento térmico e com a concentração de dopantes em amostras policristalinas. Recentemente, CAF foi observado em amostras de pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  tratadas termicamente e preparadas por um método sol-gel não aquoso [42]. Entre várias técnicas, a síntese de combustão (SC) tem sido usada para produzir NCDTR de óxido de alumínio devido a sua simples preparação, baixo custo e grande quantidade de material produzido [43]. Pós policristalinos luminescentes de óxido de alumínio com terras-raras foram produzidos usando a SC [30,44] e o tratamento térmico da amostra mostrou-se eficaz para aumentar a luminescência de íons terra-rara nesses materiais [45]. Até agora, CAF não tem sido investigado em nanocristais de óxido de alumínio contendo  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Daí, o interesse em investigar as propriedades da CAF do  $\text{Pr}^{3+}$  em óxido de alumínio em pó preparado por SC devido ao potencial

deste sistema para aplicações em fotônica. Analisaremos as características da CAF do  $\text{Pr}^{3+}$  e do co-dopante  $\text{Yb}^{3+}$  e estudaremos a influência desses íons terra-rara na formação de diferentes fases durante o processo de síntese.

## 8.1 Procedimento experimental

### 8.1.1 Preparação do material

As amostras foram preparadas pelo professor Nikifor Rakov da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF).

O método de SC é adotado neste experimento para preparar o óxido de alumínio em pó dopado com os íons trivalentes itérbio e praseodímio. Os materiais utilizados como reagentes foram o nitrato de praseodímio [ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], nitrato de itérbio [ $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], nitrato de alumínio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] e uréia [ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ] todos com pureza superior a 98%. Usamos uréia como combustível para induzir a combustão. No sistema nanocristalino de alumina dopado com praseodímio e itérbio, duas composições de  $[(\text{Al}_{1-n}\text{Pr}_{n1}\text{Yb}_{n2})\text{O}_3]$  ( $n=n1+n2$ ) foram preparados. O processo é descrito como segue: os nitratos metálicos (0,018 mol cada) e a uréia (0,1 mol) foram misturados em uma quantidade mínima de água ionizada (~25ml). A solução foi conservada sob constante agitação até se transformar num gel viscoso transparente. Então, o gel precursor resultante foi colocado num forno pré-aquecido em 500°C. Depois de alguns minutos a reação de combustão acontece. Finalmente, o pó preparado foi aquecido (sinterização) em 1200°C por duas horas em ar ambiente numa taxa de aquecimento de 200°C por hora e taxa de resfriamento de 100°C por hora para eliminar resíduos superficiais.

Foram preparadas quatro amostras com base em óxido de alumínio dopadas com: 1% de  $\text{Pr}^{3+}$ , 12% de  $\text{Pr}^{3+}$ , 1 % de  $\text{Pr}^{3+}$  e 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  e 1 % de  $\text{Pr}^{3+}$  e 2% de  $\text{Yb}^{3+}$  (as concentrações são em peso percentual).

### 8.1.2 Difração de raios-x

As medidas de difração de raios-x foram realizadas no laboratório de raios-x da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelo professor Dr. Renato B. Guimarães.

As fases cristalinas presentes em nossas amostras foram investigadas por difração de raios-x em pó (DRXP) usando um difratômetro Bruker AXS D8 Advance operando na configuração Bragg-Brentano com radiação  $K_{\alpha 1\alpha 2}$  do alvo de Cu (40KV e 40mA). A óptica do difratômetro consistiu de uma fenda Soller que fica depois da fenda fixa divergente (1,0mm), uma fenda para radiação espalhada (0,6mm), uma segunda fenda Soller, uma fenda receptora e um monocromador de grafite antes do detector. A difração padrão foi coletada em geometria plana com medida de 0,02 graus e um tempo acumulado de 30 segundos por passo.

### 8.1.3 Medidas ópticas

As amostras consistem de pós compactados. O pó foi pressionado e mantido fixo entre duas placas finas de vidro utilizando uma pasta de silicone. A fonte de luz usada para medir a absorção óptica das amostras foi uma lâmpada de tungstênio (Ocean Optics LS-1) enquanto que para o experimento de excitação de CAF a fonte usada foi um laser contínuo de Ti:Safira sintonizável no infravermelho (Coherent Mira 900B) e bombeado por um laser de Argônio (Coherent Innova Sabre). Um filtro giratório de densidade neutra variável (Newport) foi usado para atenuar a potência de excitação do laser na amostra. O laser com diâmetro de feixe de aproximadamente 3mm foi focalizado na amostra usando uma lente de 5cm de distância focal. O sinal óptico transmitido foi coletado usando uma fibra óptica conectada a um espectrômetro compacto (Ocean Optics USB 2000) com uma fenda de entrada de largura de 200 $\mu$ m (resolução de 6,7nm) e detecção sensível entre 350-1100nm. O sinal de luz do laser foi rejeitado utilizando um filtro de corte (Schott glass KG-3). Todo o experimento foi realizado em temperatura ambiente. A montagem experimental de absorção e luminescência estão descritas nas figuras 17 e 18.

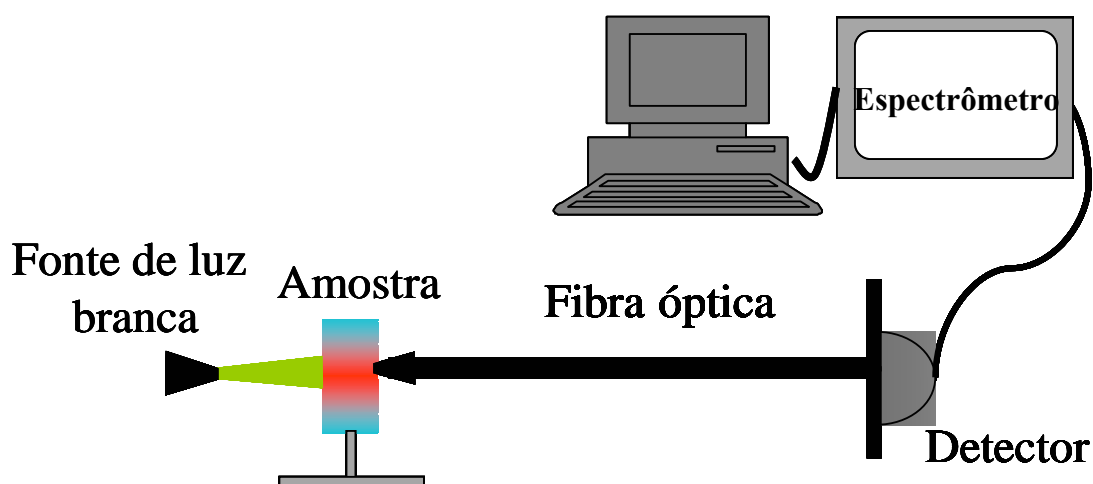


Figura 17: Esquema usado para medir o espectro de absorção.

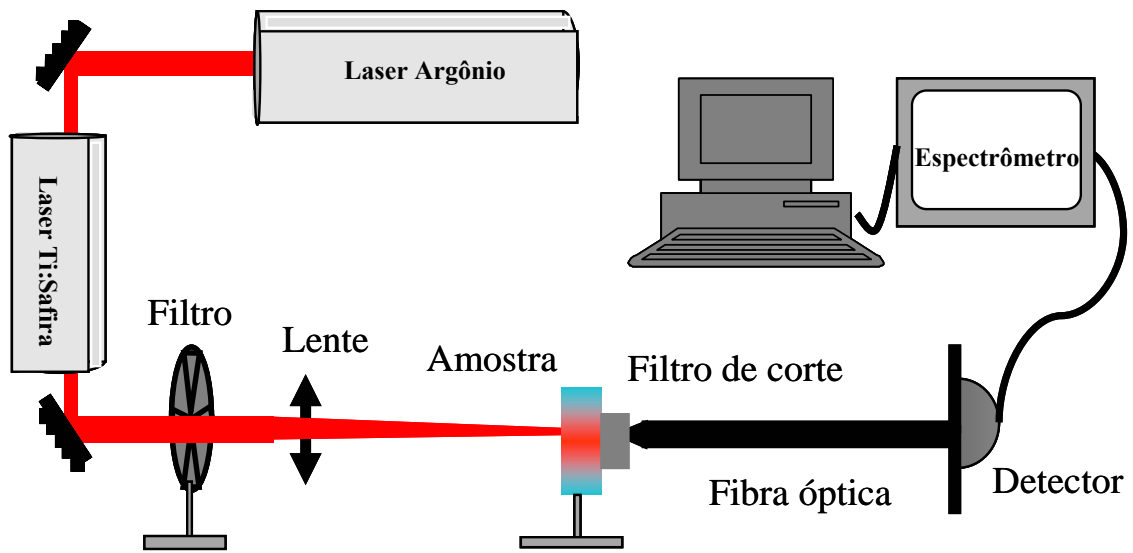


Figura 18: Esquema usado para medir o espectro de emissão (luminescência).

## 8.2 Espectroscopia óptica: Conversão ascendente de frequências

### 8.2.1 Análise de raios-x

O padrão obtido pela difração de raios-x em pó (DRXP) das amostras estudadas são mostradas nas figuras 19 (a)-(d). Note que as amostras contendo somente  $\text{Pr}^{3+}$  apresentam completa cristalização e o grau de cristalização (relacionado com a largura das linhas de difração) aparentemente decresce com o aumento da concentração do  $\text{Yb}^{3+}$ .

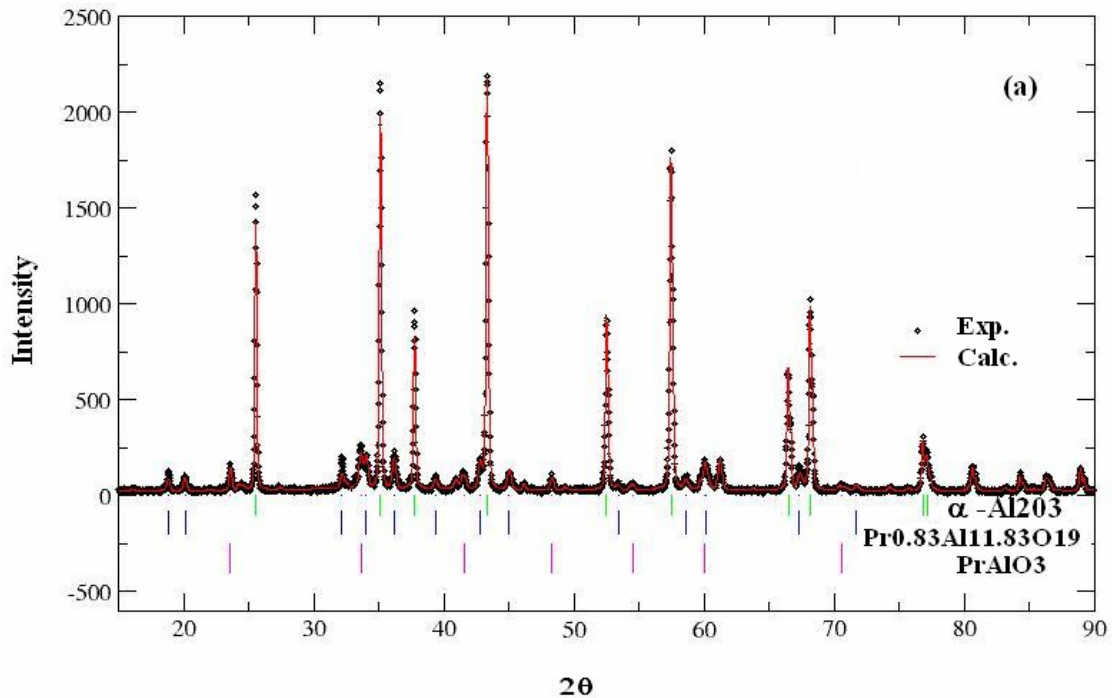


Figura 19 (a): DRXP da amostra com 1,0% de  $\text{Pr}^{3+}$ .

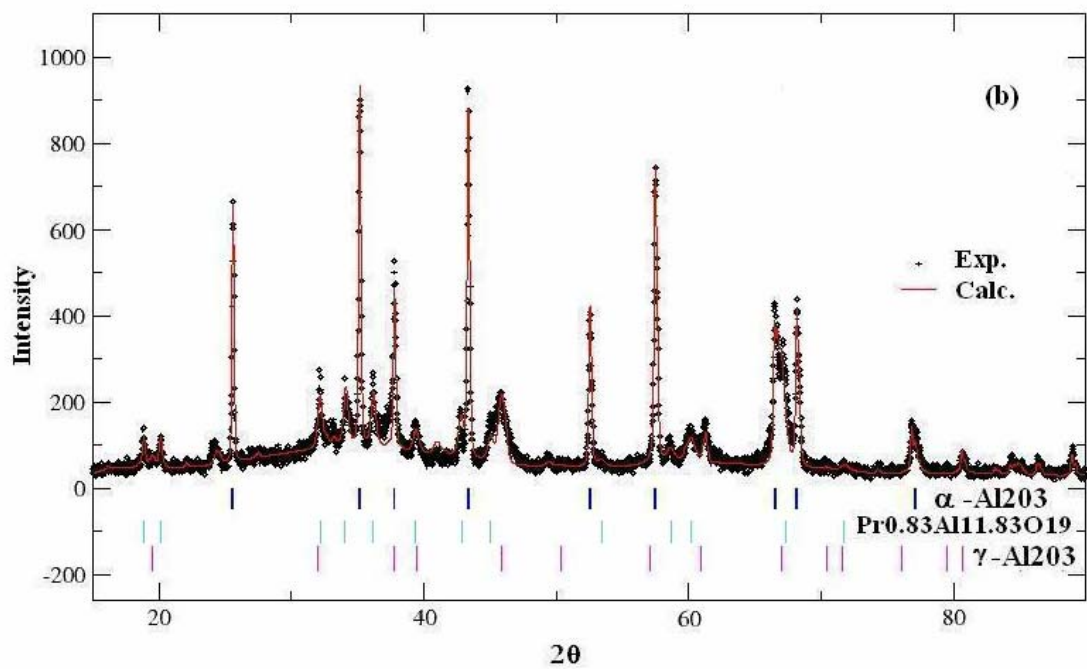


Figura 19 (b): DRXP da amostra com 1,0% de Pr<sup>3+</sup> e 0,5% de Yb<sup>3+</sup>.

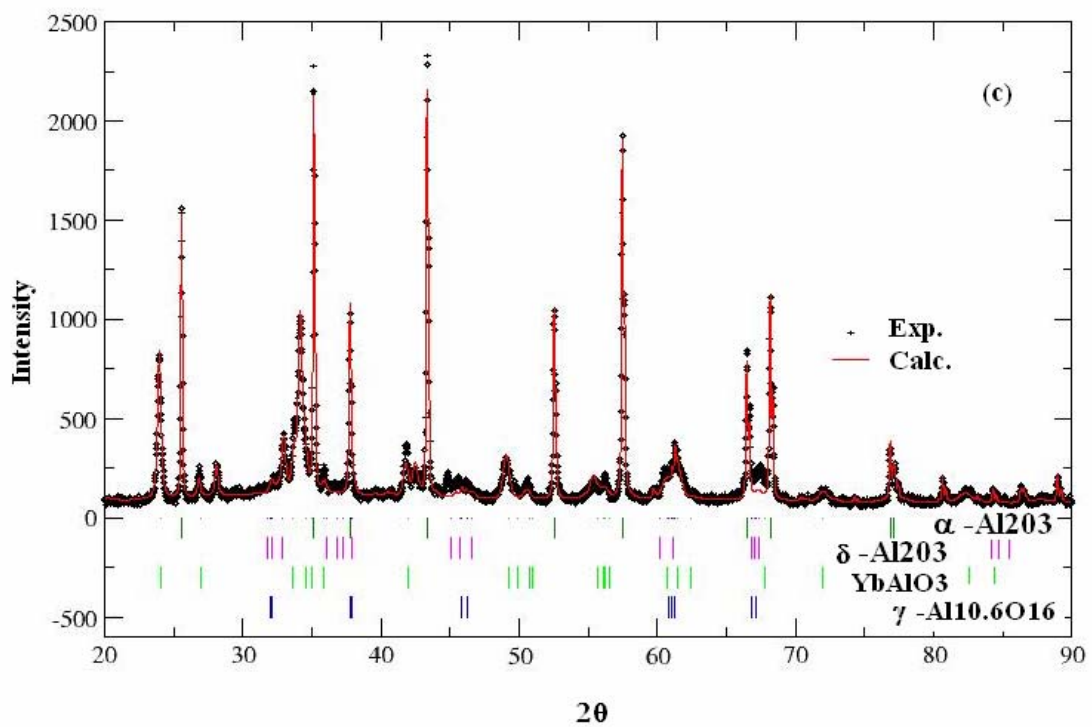


Figura 19 (c): DRXP da amostra com 1,0% de Pr<sup>3+</sup> e 2,0% de Yb<sup>3+</sup>.

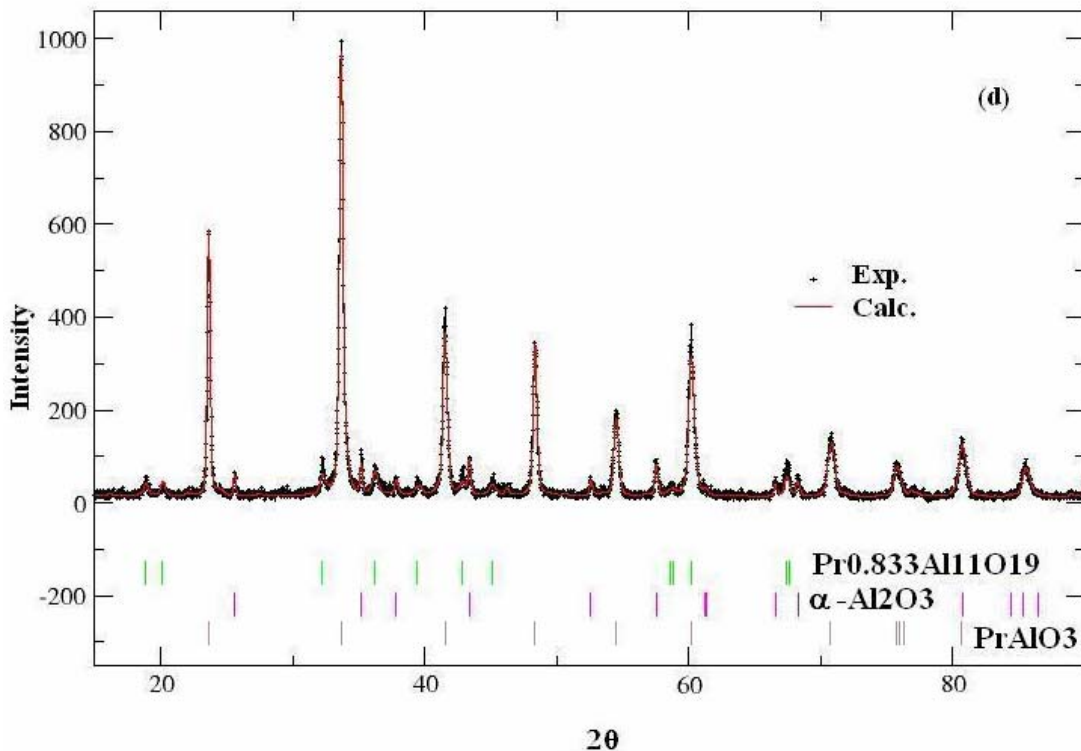


Figura 19 (d): DRXP da amostra com 12% de  $\text{Pr}^{3+}$ .

As fases cristalinas foram identificadas com a ajuda dos dados base da International Centre for Diffraction Data (ICDD). A estrutura das amostras contendo somente  $\text{Pr}^{3+}$  tem basicamente a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 10-0173), a estrutura peroviskita  $\text{PrAlO}_3$  (JPCDS 82-1069) e a fase não-estequiométrica do hexa-aluminato de praseodímio  $\text{Pr}_{0.83}\text{Al}_{11.83}\text{O}_{19}$  (JPCDS 82-0327) que tem o mesmo grupo espacial de  $\beta$ -alumina da fase estequiométrica  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  [46]. A inclusão de 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  implicou numa pequena redução da quantidade da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  em relação a amostra com 1,0% de  $\text{Pr}^{3+}$  e a detecção da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 75-0921) indicando que a presença do  $\text{Yb}^{3+}$  impede a completa evolução estrutural  $\gamma\text{-}\delta\text{-}\theta\text{-}\alpha$ . É observado que a presença do  $\text{Yb}^{3+}$  também aumenta a quantidade de praseodímio na fase hexa-aluminato nesta amostra. Uma maior concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , 2,0%, implicou num aumento da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  junto com a formação das fases de óxido de alumínio ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )<sub>5,333</sub> (JPCDS 46-1131) e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 80-0956) não-estequiométrica. Surpreendentemente, a fase hexa-aluminato não foi detectada nesta amostra. A formação dessas duas fases não-estequiométricas devem ser atribuídas, por



exemplo, a entalpia do processo dispersivo que não pode ser controlado devido a drástica natureza da reação química. Adicionalmente, a estrutura  $\text{YbAlO}_3$  (JPCDS 24-1399) foi detectada com uma simetria diferente da fase  $\text{PrAlO}_3$  encontrada nas amostras contendo somente  $\text{Pr}^{3+}$ .

<b>Amostra Pr/Yb (%)</b>	<b>Fase Simetria Grupo espacial</b>	<b>Fração</b>
<b>1.0/0.0</b>	<b><math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Romboédrico R-3c (167)</b>	<b>89</b>
	<b><math>\text{Pr}_{0.83}\text{Al}_{11.83}\text{O}_{19}</math> Hexagonal P63/mmc (194)</b>	<b>10</b>
	<b><math>\text{PrAlO}_3</math> Romboédrica R-3m (166)</b>	<b>1</b>
<b>1.0/0.5</b>	<b><math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Romboédrica R-3c (167)</b>	<b>59</b>
	<b><math>\text{Pr}_{0.83}\text{Al}_{11.83}\text{O}_{19}</math> Hexagonal P63/mmc (194)</b>	<b>23</b>
	<b><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> Cúbica Fm-3m (225)</b>	<b>16</b>

Tabela 3: Resultados obtidos pela difratometria de raios-x.

<b>Amostra Pr/Yb (%)</b>	<b>Fase Simetria Grupo espacial</b>	<b>Fração</b>
<b>1.0/2.0</b>	<b><math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Romboédrica R-3c (167)</b>	<b>71</b>
	<b><math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tetragonal P4-m2 (115)</b>	<b>15</b>
	<b>YbAlO<sub>3</sub> Ortorrômbica Pbnm (62)</b>	<b>9</b>
	<b><math>\gamma</math>-Al<sub>10.66</sub>O<sub>16</sub> Tetragonal I41/amd (141)</b>	<b>4</b>
<b>12.0/0.0</b>	<b>Pr<sub>0.83</sub>Al<sub>11.83</sub>O<sub>19</sub> Hexagonal P63/mmc (194)</b>	<b>43</b>
	<b>PrAlO<sub>3</sub> Romboédrica R-3m (166)</b>	<b>35</b>
	<b><math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Romboédrica R-3c (167)</b>	<b>17</b>
	<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cúbica Fd-3m (227)</b>	<b>4</b>

Tabela 3: Resultados obtidos pela difratometria de raios-x.

## 8.2.2 Espectro de absorção

O espectro de absorção assume um papel de grande importância para a identificação das transições eletrônicas, pois ele mostra em que comprimento de onda a amostra absorve melhor. É neste comprimento de onda que, o laser responsável pela excitação da amostra, deve ser sintonizado. Desta forma, a amostra terá uma luminescência maior. As figuras abaixo mostram os espectros de absorção mais relevantes em nosso estudo. As estruturas observadas na região do visível correspondem às transições 4f-4f entre o estado fundamental e estados excitados do íon  $\text{Pr}^{3+}$ . A banda com três picos à esquerda representa as transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_J(J=0,1)$  e a banda à direita corresponde à transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ .

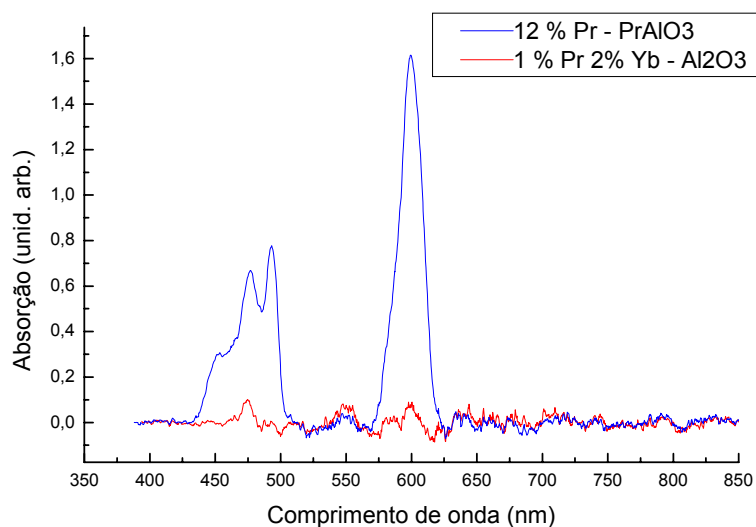


Figura 20: Espectro de absorção na região do visível para duas das amostras estudadas (óxido de alumínio dopado com 12%  $\text{Pr}^{3+}$  e com 1% de  $\text{Pr}^{3+}$  e 2% de  $\text{Yb}^{3+}$ ).

A figura 21 mostra o espectro de absorção no infravermelho. Apenas uma banda centrada em  $\lambda \sim 980\text{nm}$  aparece correspondente à absorção a partir do estado fundamental do itérbio (veja que nada aparece na amostra com 12% de  $\text{Pr}^{3+}$ , o que demonstra que a seção de choque de absorção da transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  deve ser pequena). Essa transição ( ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ ) pode ser acessível

com laser infravermelho (980nm) e induzir CAF no  $\text{Pr}^{3+}$ . Assim, escolhemos esse comprimento de onda para excitação das amostras.

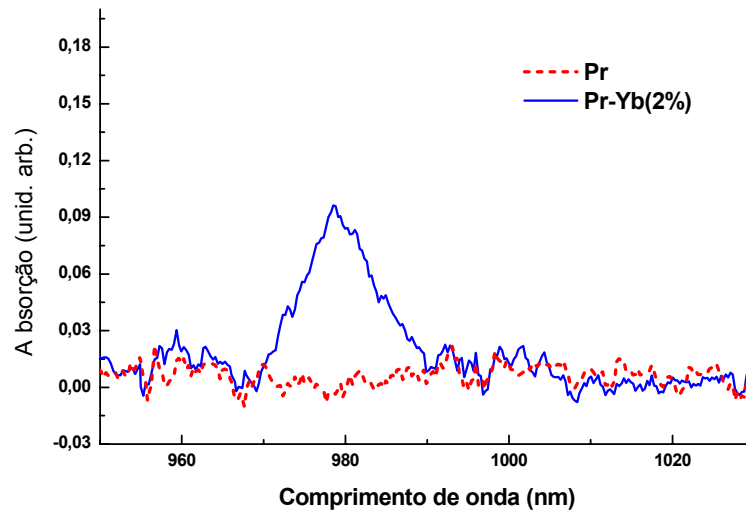


Figura 21: Espectro de absorção na região próximo do infravermelho para duas das amostras estudadas (óxido de alumínio dopado com 12%  $\text{Pr}^{3+}$  e com 1% de  $\text{Pr}^{3+}$  e 2% de  $\text{Yb}^{3+}$ ).

### 8.2.3 Propriedades da CAF

As amostras contendo somente  $\text{Pr}^{3+}$  (1 e 12%) não mostraram nenhuma luminescência da CAF enquanto que as amostras co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  mostram diferentes perfis. As figura 22 e 23 mostraram o espectro de luminescência em temperatura ambiente das amostras contendo  $\text{Yb}^{3+}$  sob a irradiação do laser infravermelho ( $\lambda = 980\text{nm}$ ). Cada uma das amostras mostra linhas largas de bandas de emissão no infravermelho próximo entre 825 e 925nm. A luminescência laranja-vermelhada entre 600 e 675nm é observada somente nas amostras contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  enquanto que a luminescência azul-esverdeada entre 450-575nm é observada em cada uma das amostras contendo  $\text{Yb}^{3+}$ . A emissão no infravermelho próximo tem dois picos ( $\sim 845$  e  $\sim 869\text{nm}$ ) na amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  e três picos ( $\sim 845$ ,  $\sim 869$  e  $\sim 900\text{nm}$ ) na amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$ . A diferença na luminescência azul-esverdeada no perfil das amostras ainda é mais dramática. A amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  tem uma banda centrada em aproximadamente 525nm com três picos ( $\sim 497$ ,  $\sim 525$  e  $\sim 550\text{nm}$ ) enquanto que a amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  tem uma banda com apenas um pico em aproximadamente 507nm. A luminescência laranja-vermelhada observada somente na amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  tem dois picos em aproximadamente 620 e 650nm.

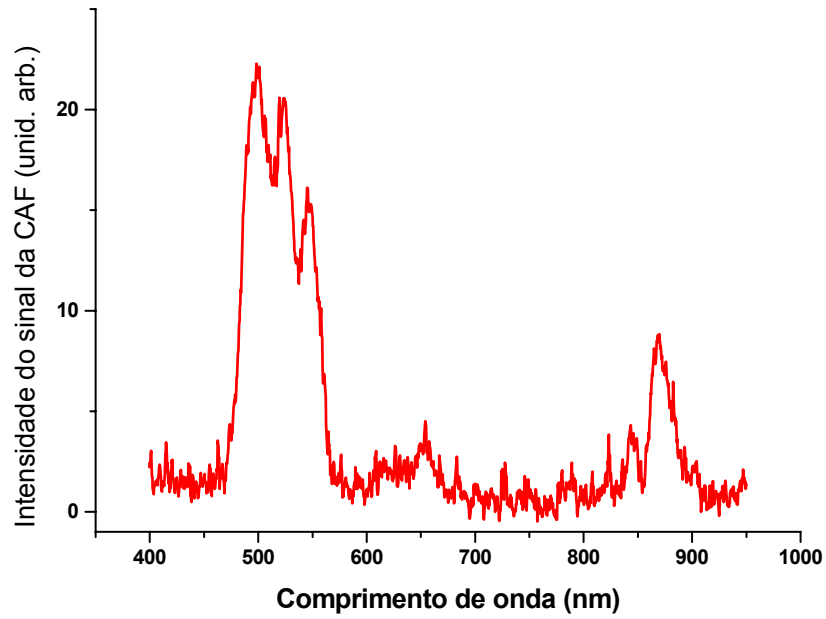


Figura 22: Espectro de emissão da CAF da amostra co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (1,0 e 0,5 %).  $\lambda_{\text{excitação}} = 980\text{nm}$ ;  $P_{\text{excitação}} = 250\text{mW}$ .

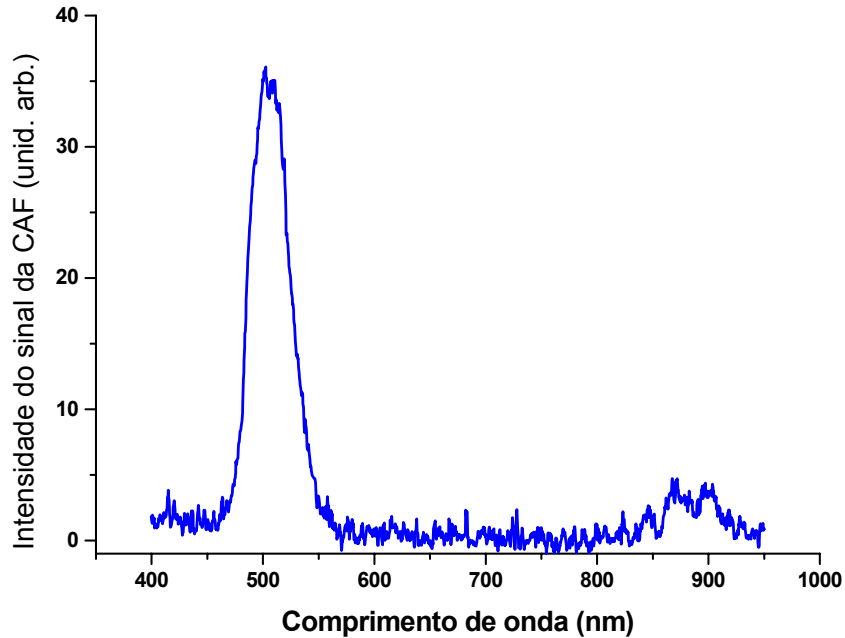


Figura 23: Espectro de emissão da CAF da amostra co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (1,0 e 2,0 %).  $\lambda_{\text{excitação}} = 980\text{nm}$ ;  $P_{\text{excitação}} = 250\text{mW}$ .

A luminescência foi analisada através do estudo da mudança da intensidade de luminescência ( $I_L$ ) com a potência do laser de excitação ( $P_E$ ) como mostrado na figura 24. CAF é um mecanismo de muitos fótons e espera-se que  $I_L$  mostre uma dependência não-linear com  $P_E$ , visto que,  $I_L \sim (P_E)^n$ , onde  $n$  é o número de fótons do feixe de excitação envolvidos no processo de CAF. Este estudo foi feito para cada uma das linhas de emissão e os resultados estão mostrados na figura 25.

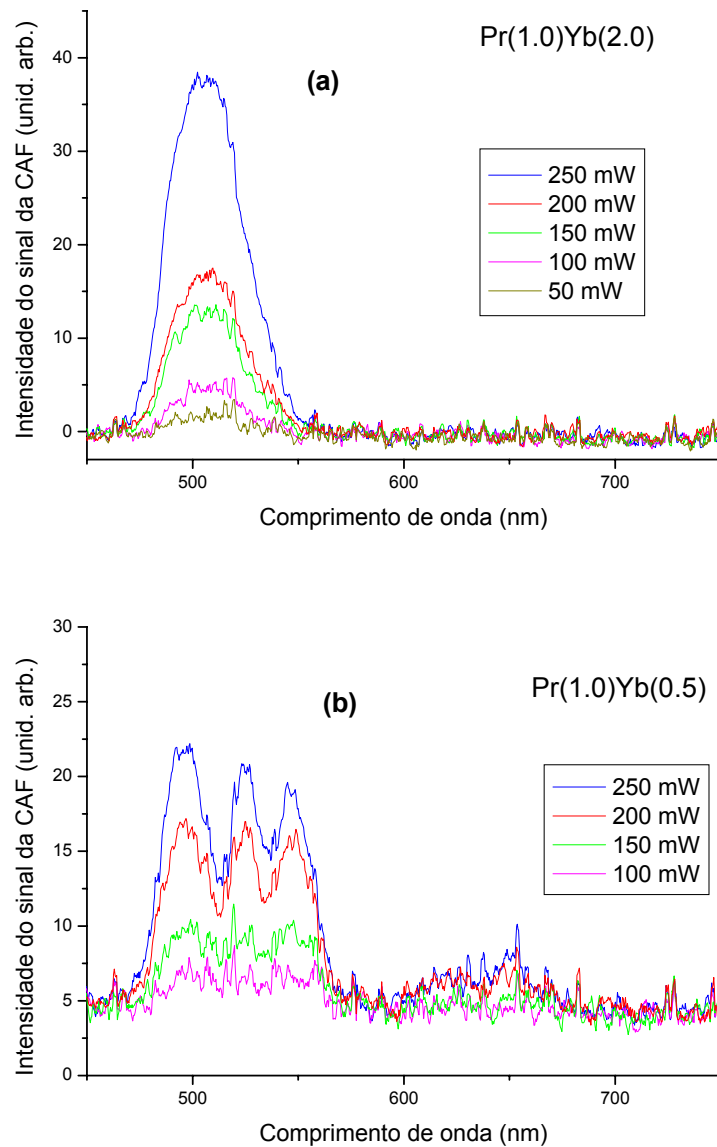


Figura 24: Espectro de emissão para as amostras co-dopadas com diferentes potências de excitação do laser. (a) 1% Pr<sup>3+</sup> e 2% de Yb<sup>3+</sup> e (b) 1% Pr<sup>3+</sup> e 0,5% de Yb<sup>3+</sup>.

As figuras 25(a) e 25(b) mostram, em escala logarítmica da luminescência de CAF, a intensidade do sinal em função da potência de excitação das linhas de emissão mostradas nas figuras 22-24. Note que as linhas de emissão azul-esverdeado (450-575nm) e laranja-vermelhado (600-675nm) tem um melhor ajuste de inclinação para  $n$  aproximadamente igual a 2, indicativo do processo de dois fótons. Para o infravermelho próximo os dados possuem linha de emissão com pico em 900nm (amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$ ) que apresenta uma inclinação de aproximadamente 2 e todas as outras linhas de emissão nessa faixa espectral possuem inclinação de aproximadamente 1.

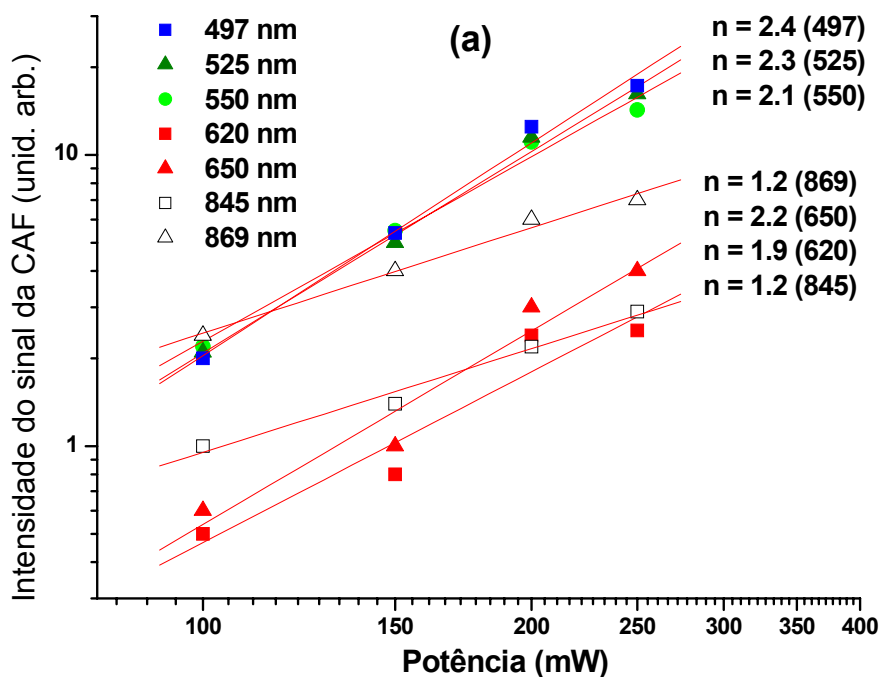


Figura 25 (a): Gráfico log-log da intensidade do sinal como função da potência de excitação das linhas de emissão da CAF detectadas em amostras co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (1,0% de  $\text{Pr}^{3+}$  e 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$ ).



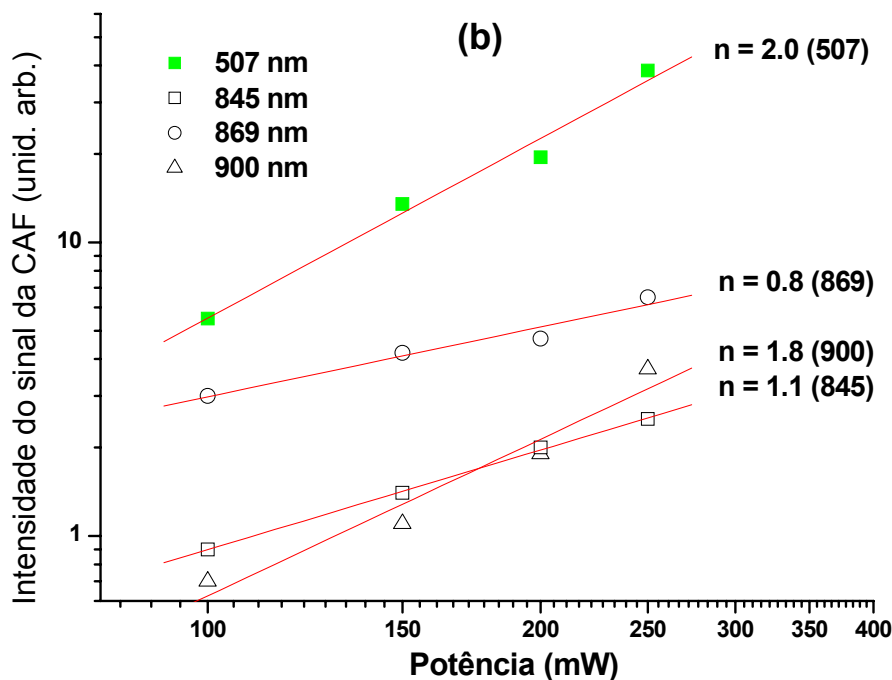


Figura 25 (b): Gráfico log-log da intensidade do sinal como função da potência de excitação das linhas de emissão da CAF detectadas em amostras co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (1,0% de  $\text{Pr}^{3+}$  e 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$ ).

O perfil da emissão de CAF das amostras contendo 0,5% e 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  será analisado separadamente. Primeiro, consideraremos as linhas de emissão com inclinação de aproximadamente 2. A amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  teve cinco linhas de emissão nesta categoria e elas estão relacionadas com as transições eletrônicas da banda 4f-4f do  $\text{Pr}^{3+}$ . As transições nos comprimentos de onda de aproximadamente 497, 525, 550, 620 e 650nm são associadas aos estados excitados de relaxação  ${}^3P_J (J = 0,1)$ , mais especificamente,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ,  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$  e  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ , respectivamente, na fase  $\text{PrAl}_{11}\text{O}_{18}$  [47]. A amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  teve somente duas linhas de emissão com inclinação de aproximadamente 2. Estas linhas de emissão não estão presentes na amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$ , e elas provavelmente possuem uma origem diferente. Acreditamos que a origem da linha de emissão com o pico de aproximadamente 507nm deve ser devido ao CAF cooperativo entre pares excitados  $\text{Yb}^{3+}$  [48-50]. O sinal observado entre 730nm e 830nm, que aparece em ambas as amostras contendo itérbio, se

deve a sujeira do laser (ver fig. 26). A linha de emissão com o pico próximo de 900nm poderia ser devido à transição  $^3P_0 \rightarrow ^1G_4$  do  $\text{Pr}^{3+}$ , mas essa transição não ocorre na amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$ , por isso ela é descartada. Existem duas linhas de emissão no infravermelho próximo com picos em torno de 845 e 869nm que possuem inclinação de aproximadamente 1. Acreditamos que a origem dessas linhas de emissão se deve a ocasional presença de defeitos intrínsecos da rede. Esses defeitos podem ser de diferentes tipos: Schottky ou Frenkel. O defeito Schottky, também chamado de vacância (ou pares de vacâncias em sólidos iônicos), são sítios que são usualmente ocupados por um átomo, mas que estão desocupados. Se um átomo vizinho se move para ocupar o sítio de vacância, a vacância se move na direção oposta para que o sítio usado seja ocupado pelo átomo que se moveu. A estabilidade do meio estrutural cristalino garante que os átomos não irão simplesmente colapsar ao redor da vacância. Intersticiais são átomos que ocupam um sítio na estrutura cristalina onde usualmente não existe nenhum átomo. Eles estão geralmente em níveis de energia mais altos, porém pequenos átomos em alguns cristais podem ocupar interstícios com energia mais baixa. Quando existir um par formado por uma vacância e um interstício próximos um do outro chamamos esse par de defeito Frenkel (ou par Frenkel). Para corroborar a idéia da presença de defeitos na rede, serão mostrados os dados das figuras 26(a) e 26(b) com o espectro de CAF estudado em função do comprimento de onda do laser de excitação e com a mesma potência de excitação (250mW).

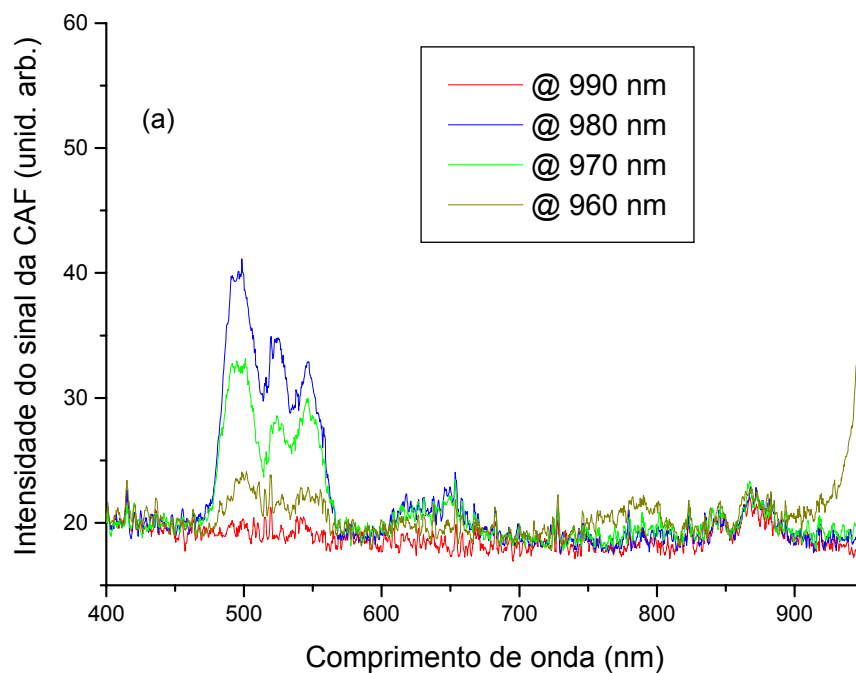


Figura 26: Espectro de emissão da CAF para diferentes comprimentos de onda de excitação. (a) amostra dopada com 1,0% de  $\text{Pr}^{3+}$  e 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$ .

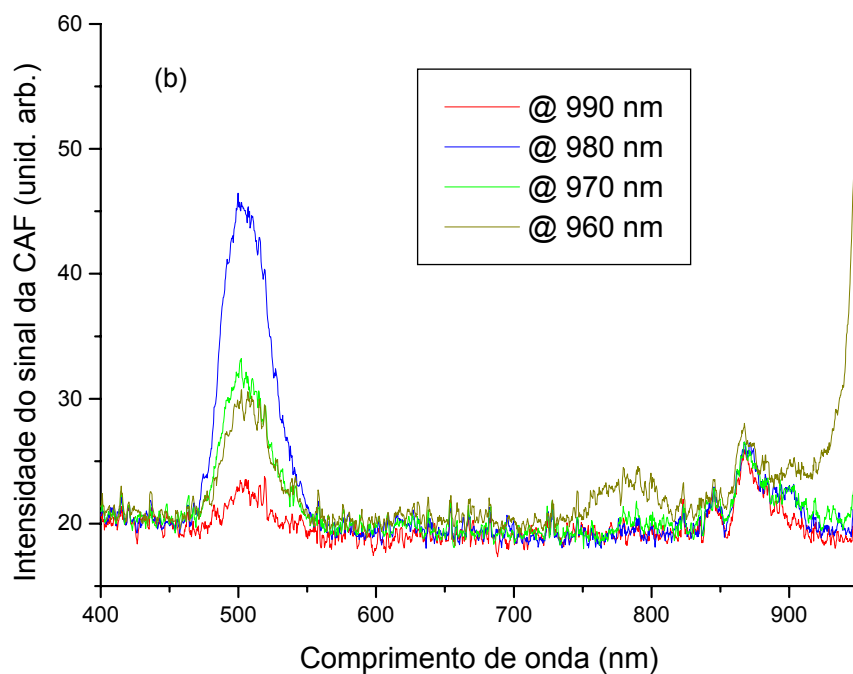


Figura 26: Espectro de emissão da CAF para diferentes comprimentos de onda de excitação. (b) amostra dopada com 1,0% de  $\text{Pr}^{3+}$  e 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Note que as linhas de emissão com inclinação próximas de 2 são fortemente dependentes do comprimento de onda de excitação, enquanto que as linhas de emissão com inclinação próximas de 1 em aproximadamente 845 e 890nm são completamente insensíveis. Além disso, essas linhas de emissão não estão presentes na amostra dopada somente com  $\text{Pr}^{3+}$  e, portanto, foram atribuídas a presença de defeitos provocados pela incorporação do  $\text{Yb}^{3+}$ . O fato da intensidade das linhas de emissão da CAF no infravermelho próximo não serem mudadas quando o laser é sintonizado fora de ressonância da banda de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  mostra que esses defeitos devem ser excitados diretamente pelo laser e eles devem produzir luminescência anti-Stokes, que teria uma dependência linear com a potência do laser (figura 25). Mencionamos anteriormente no texto que a linha de emissão com inclinação próxima de 2 em 900nm poderia ter origem na transição  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  no  $\text{Pr}^{3+}$ . Mas essa transição não foi observada na amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  (figura 26). Além disso, as outras transições do nível  ${}^3\text{P}_0$  observadas na amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  não foram observadas na amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  (figuras 26). Entretanto, descartamos a linha de emissão próxima de 900nm como relaxação eletrônica do  $\text{Pr}^{3+}$ . Nossa hipótese é que a linha de emissão em 900nm é também um defeito cristalino, porém diferente das linhas de emissão em 845 e 869nm (linhas de emissão no infravermelho próximo com inclinação próxima de 1), este tipo de defeito não pode ser diretamente ligado ao laser, por ter uma dependência com a potência do laser de inclinação 2. Além do que, a emissão desaparece quando o laser não é sintonizado em ressonância com o  $\text{Yb}^{3+}$  (figura 26(b)). Acreditamos que pares de  $\text{Yb}^{3+}$ , assumidos estar presente na amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$ , transferem energia para uma vizinhança defeituosa e antes de submetidos à relaxação interna (não-radiativa) este emite próximo ao infravermelho (figura 27).

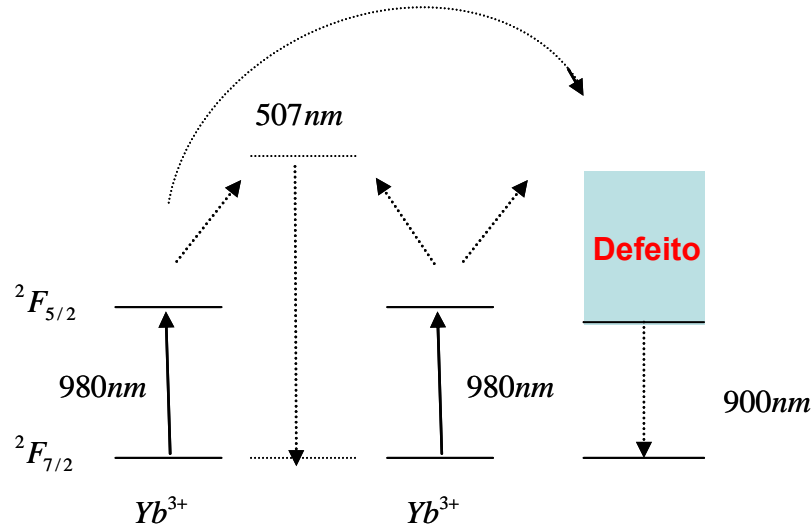


Figura 27: Pares de  $\text{Yb}^{3+}$  transferindo energia para uma vizinhança defeituosa e emitindo luminescência.

Resumimos nossa análise de CAF na figura 28 que mostra os detalhes da trajetória do mecanismo de excitação e relaxação em nossas amostras. Primeiro, o laser promoveu a absorção de íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  para os estados excitados  ${}^2F_{5/2}$  e  ${}^1G_4$ , respectivamente. Então, um segundo fóton do laser pode ser absorvido por íons  $\text{Pr}^{3+}$  populando níveis mais altos  ${}^3P_{0,1}$ . Posteriormente, o decaimento radiativamente do nível  ${}^3P_{0,1}$  produz luminescência de CAF. A amostra dopada com somente  $\text{Pr}^{3+}$  não mostrou nenhuma luminescência de CAF. Portanto, a população inicial carregada no nível  ${}^1G_4$  é muito pequena nesta amostra. Aparentemente, a população carregada do nível  ${}^1G_4$  foi eficiente na amostra contendo a mesma concentração de  $\text{Pr}^{3+}$  (1,0%) e co-dopada com  $\text{Yb}^{3+}$  (0,5%) porque a emissão de CAF foi observada (figura 22). Note que o sinal da figura 21 em  $\lambda \sim 980\text{nm}$  é altamente melhorado com a incorporação de  $\text{Yb}^{3+}$ . Como esperado, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  atua como um sensibilizador (a seção de choque de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  é uma ordem de grandeza maior do que a do  $\text{Pr}^{3+}$  em 980nm) transferindo excitação para o  $\text{Pr}^{3+}$  e aumentando a população carregada no nível  ${}^1G_4$ . Como consequência, a taxa de população dos níveis  ${}^3P_{0,1}$  torna-se mais eficiente e posteriormente decaem radiativamente produzindo luminescência de CAF (figura 28). O espectro de

emissão da amostra contendo  $\text{Pr}^{3+}$  (1,0%) e quatro vezes mais  $\text{Yb}^{3+}$  (2,0%) mostrou um perfil de emissão diferente (figura 23). A banda de emissão de CAF observada deve ser associada a diferentes mecanismos de CAF. O mecanismo de CAF envolvido nesta amostra também compete com o processo de transferência de energia  $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$  descrito no texto. A emissão no visível associada aos pares  $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  é um processo cooperativo de CAF (ver figura 28). Primeiro, a excitação dos fótons em 980nm são absorvidos por íons individuais e daí eles, pela interação dipolo-dipolo entre a vizinhança de íons excitados de  $\text{Yb}^{3+}$  e pares de  $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  dão origem a emissão em 507nm. Isto explica as diferenças entre os dois espectros de emissão observados na figuras 22 e 23. Baseado nos resultados mostrados na tabela 3 pode-se especular qual a fase é o centro da emissão de CAF. Fases diferentes aparecem devido à mudança de concentração do itérbio. Isto não está ligado com a emissão originada do íon terra-rara (TR) em alguma fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porque estes substituem íons  $\text{Al}^{3+}$  ocasionalmente na rede e isto faria com que a probabilidade de transferência de energia fosse muito pequena, devido a aleatoriedade da substituição. Entretanto, na amostra contendo a razão 2:1 de  $\text{Pr}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  a fase  $\text{Pr}_{0,83}\text{Al}_{11,83}\text{O}_{19}$  pode conter uma pequena quantidade de  $\text{Yb}^{3+}$ , não detectável com o experimento de raios-x. Na amostra contendo a razão 1:2 de  $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  a fase  $\text{YbAl}_2\text{O}_3$  prevê a alta probabilidade de formação do par  $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ . Daí, diferentes meios explicam a dramática diferença entre o espectro de emissão de CAF encontrado nessas amostras.

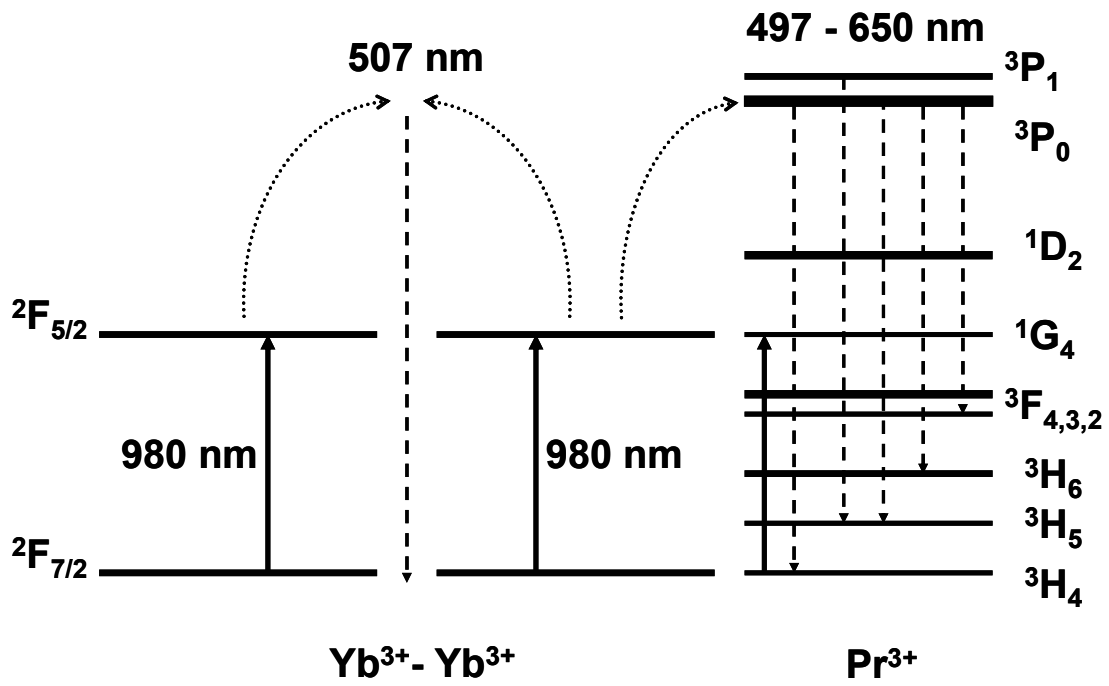


Figura 28: Mecanismos envolvidos na produção da CAF em nossos pós de óxido de alumínio co-dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

## 9 Conclusões e Perspectivas

Pós com base em óxido de alumínio dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foram preparados por síntese de combustão. As análises de raios-x mostram que a estrutura cristalina dos pós muda com a concentração do dopante  $\text{Yb}^{3+}$ . Encontramos que o pó contendo somente  $\text{Pr}^{3+}$  (1,0%) teve basicamente as fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (~89%) e hexa-aluminato de praseodímio  $\text{Pr}_{0,83}\text{Al}_{11,83}\text{O}_{19}$  (~10%). A inclusão de 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  implica em redução da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e aumento da fase  $\text{Pr}_{0,83}\text{Al}_{11,83}\text{O}_{19}$ . Além disso, a incorporação do  $\text{Yb}^{3+}$  (2,0%) implica na formação de outras fases de alumina junto com a formação da fase peroviskita  $\text{YbAl}_2\text{O}_3$  (~9%). O efeito do  $\text{Yb}^{3+}$  na emissão da CAF do  $\text{Pr}^{3+}$  sob excitação no infravermelho próximo em 980nm foi investigado e nossos resultados mostraram que a emissão da CAF muda drasticamente com a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . Enquanto que amostras contendo somente  $\text{Pr}^{3+}$  (1 e 12%) não apresentaram nenhum sinal da CAF, os padrões de emissão da CAF das amostras contendo 0,5% e 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  são completamente diferentes. A amostra contendo 0,5% de  $\text{Yb}^{3+}$  possui cinco linhas de emissão no visível com os picos em aproximadamente 497, 525, 550, 620 e 650nm associados às transições 4f-4f do  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$  e  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ , respectivamente, na fase hexa-aluminato de praseodímio. A amostra contendo 2,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  possui somente uma linha de emissão no visível com o pico em aproximadamente 507nm que acreditamos ter origem na emissão da CAF cooperativa devido à presença de pares excitados de  $\text{Yb}^{3+}$  na fase  $\text{YbAlO}_3$ . Cada amostra apresenta linhas de emissão da CAF no infravermelho próximo que são relacionadas com defeitos intrínsecos da rede.

Parte deste trabalho de tese foi aceito para publicação no periódico de circulação internacional *Optical Materials*. Eu pretendo fazer um estudo mais detalhado sobre esse sistema no doutorado, tal como calcular: o tempo de vida, a eficiência quântica e a taxa de transição multifonônica. Estimar a taxa de transferência de energia do íon itérbio para o íon praseodímio e identificar as concentrações otimizadas dos íons de itérbio e praseodímio para que ocorra a máxima eficiência de emissão de CAF nas amostras de óxido de alumínio. Pretendo também fazer esse estudo detalhado em outros hospedeiros para



verificar a dependência dos parâmetros mencionados com a mudança dos constituintes da rede.

## 10 Apêndices

### Apêndice A: Geração de Segundo Harmônico

A geração de segundo harmônico (“Second Harmonic Generation” – SHG) é um processo óptico não linear, em que fótons interagem com materiais não lineares de modo a se combinarem eficientemente para formar novos fótons com o dobro da frequência, e conseqüentemente, metade do comprimento de onda dos fótons incidentes.

A SHG é um processo atualmente utilizado para produzir luz coerente de pequenos comprimentos de onda (altas frequências). A taxa de conversão de SHG pode atingir, por exemplo, 50% para um laser Nd<sup>3+</sup>:YAG atravessando um cristal de KTP (KTiPO<sub>4</sub>). O processo de SHG pode ser entendido como um campo monocromático  $E$  de frequência  $\omega$ , suficientemente intenso, que induz uma componente não linear de segunda ordem na polarização do meio oscilando na frequência  $2\omega$ :

$$P_{nl}(z, t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad (1A)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $\chi^{(2)}$  é susceptibilidade dielétrica de segunda ordem do meio não linear.

Como indica a figura abaixo, este processo produz um novo campo na frequência  $2\omega$ . Partindo das equações de Maxwell, é possível escrever uma relação entre os campos e a susceptibilidade não linear de segunda ordem do meio como <sup>[51]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dz} &= -i\alpha A_2^* A_3 e^{-i\Delta kz} \\ \frac{dA_2^*}{dz} &= +i\alpha A_1 A_3^* e^{i\Delta kz} \\ \frac{dA_3}{dz} &= -i\alpha A_1 A_2 e^{i\Delta kz} \end{aligned} \quad (2A)$$

onde a constante de acoplamento é dada por  $\alpha = \chi^{(2)} / 2c_0 \sqrt{\omega_1 \omega_2 \omega_3 / n_1 n_2 n_3}$  e a amplitude é dada por  $A_j = (n_j / \omega_j)^{1/2} \varepsilon_j$  com  $\varepsilon_j$  sendo a amplitude do campo elétrico  $E_j$ ,  $n_j$  o índice de refração,  $c_0$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\omega_j$  a frequência do campo.

Analisamos esta situação no caso particular onde  $A_1 = A_2$ , e as frequências  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ . Isto cria uma componente de amplitude  $A_3$  de frequência  $\omega_3 = 2\omega$ . Ele pode ser interpretado como aniquilação de dois fótons de frequência  $\omega$  acompanhado da criação de um fóton de frequência  $2\omega$ .

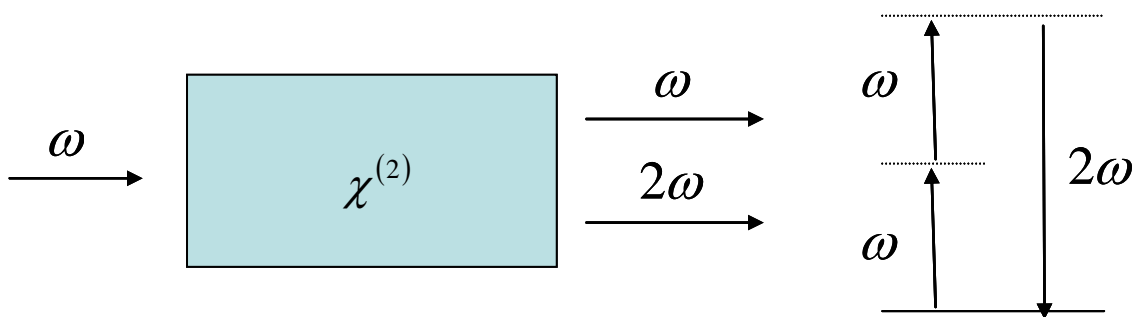


Figura 29: Processo de geração de segundo harmônico.

Quando a interação é fraca podemos considerar o bombeamento adquirindo um valor constante no meio, em primeira aproximação. A propagação de  $A_3(z)$  é então dada por:

$$\frac{dA_3}{dz} = -\frac{i}{2} \alpha A_1(0)^2 e^{i\Delta k z} \quad (3A)$$

onde a variação do vetor de onda vale  $\Delta k = k_3 - 2k_1$  e  $\alpha = \chi^{(2)} \omega \sqrt{\omega_3 / n_3} / 2c_0 n_1$ .

Supomos agora que o campo da frequência  $2\omega$  seja nulo na entrada do cristal,  $A_3(0) = 0$ , ou seja, ele é totalmente produzido no interior do cristal pela polarização não linear. Assumindo que o bombeamento guarda uma amplitude constante:  $A_1(z) = A_1(0)$ , a solução de (3A) calculada na saída de um meio não linear de comprimento  $L$ , é dada pela expressão:

$$A_3(L) = -\frac{i}{2} \alpha A_1^2 L \operatorname{sinc}(\Delta k L / 2) e^{i \Delta k L / 2} \quad (4A)$$

onde  $\operatorname{sinc}(\Delta k L / 2) = \frac{\sin(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)}$ .

O rendimento de conversão, dado por  $\rho$ , mede a razão entre as intensidades  $I(2\omega) = \varepsilon_0 c \omega |A_3|^2$  do sinal  $A_3(L)$  e  $I(\omega) = \varepsilon_0 c \omega |A_1|^2 / 2$  de bombeamento:

$$\rho = \frac{I(2\omega)}{I(\omega)} = \frac{\alpha^2}{\varepsilon_0 c \omega} L^2 I(\omega) \operatorname{sinc}^2(\Delta k L / 2) \quad (5A)$$

De acordo com a equação acima, em presença de um desacordo de fase ( $\Delta k \neq 0$ ), a potência de saída oscila em função de  $L$  e se anula periodicamente por interferência destrutiva. Ou seja, se aumentarmos  $L$  não otimizaremos o rendimento de conversão. Note que a energia não é guardada na forma de inversão de população entre dois níveis de energia como em um laser. Aqui, é o campo incidente que fornece energia para o campo de frequência  $2\omega$ . Para  $\Delta k = 0$ , a amplitude é máxima e  $\rho$  cresce com  $L$ .

## Apêndice B: Teoria de Judd-Ofelt

Transições do tipo **dipolo elétrico** são zero entre estados de mesma paridade (regra de Laporte). Portanto, espera-se que transições intraconfiguracionais não sejam possíveis. Isto é,

$$\langle a | \hat{D} | b \rangle = 0 \quad (1B)$$

onde  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  são auto-estados com mesma paridade e  $\hat{D}$  é o operador dipolo elétrico.

No ano de 1962, em trabalhos independentes, Judd [2] e Ofelt [3] desenvolveram uma teoria para explicar observações experimentais de Van Vleck [8] e outros que acenavam para a existência de transições intraconfiguracionais nos íons de terras-raras. A teoria de Judd-Ofelt se baseia em tratar as transições intraconfiguracionais como predominantemente de dipolo elétrico “forçado”, onde as funções de onda dos estados contidos na sub-camada 4f são “misturadas” com funções de onda de estados com paridade oposta à 4f contidos em outra sub-camada mais externa. Tal mistura pode ser obtida mediante a expansão do potencial do **campo cristalino** mantendo apenas os termos ímpares da série e teoria de perturbação de 1ª ordem. Assim, podemos escrever:

$$|\tilde{a}\rangle = |a\rangle + \sum_{\alpha} \frac{\langle \alpha | \hat{V} | a \rangle}{\Delta E_{a,\alpha}} |\alpha\rangle \quad (2B)$$

onde  $|\alpha\rangle$  é um estado com paridade oposta ao estado  $|a\rangle$ ,  $\hat{V}$  é o operador que representa a expansão do potencial do campo cristalino e  $\Delta E_{a,\alpha}$  é a diferença de energia entre os estados  $|\alpha\rangle$  e  $|a\rangle$ . Uma equação idêntica pode ser escrita para o estado perturbado  $|\tilde{b}\rangle$ , trocando-se  $a$  por  $b$  na equação 2B, ficando fácil mostrar que para os estados perturbados temos:

$$\langle \tilde{a} | \hat{D} | \tilde{b} \rangle \neq 0 \quad (3B)$$

Define-se **força do oscilador** como uma grandeza adimensional que representa a “intensidade” de uma transição de um estado quântico a outro

estado quântico, através da absorção (ou emissão) de fótons. Podemos escrever a força do oscilador como <sup>[52]</sup>:

$$f_{ab} \propto \left| \langle \tilde{a} | \hat{D} | \tilde{b} \rangle \right|^2 \quad (4B)$$

A força de oscilador pode ser estimada experimentalmente através da medida da **seção de choque** de absorção (ou emissão) de uma transição eletrônica <sup>[9]</sup>. Como a seção de choque da transição pode ser escrita em termos dos três coeficientes de Einstein (ver equações 19 e 20 desta Dissertação), podemos escrever para a taxa de emissão espontânea:

$$A(a;b) \propto f_{ab} \propto \left| \langle \tilde{a} | \hat{D} | \tilde{b} \rangle \right|^2 \quad (5B)$$

O lado direito da equação 5B pode ser desenvolvido utilizando a equação 2B e a expressão para  $\hat{V}$  <sup>[2,52]</sup> resultando na relação encontrada nesta Dissertação (seção 4.1.1):

$$A(a;b) \propto \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| U_{a,b}^t \right|^2 \quad (6B)$$

Os termos de simetria ímpar da expansão do potencial do campo cristalino, denominadores da expansão perturbativa e integrais radiais estão contidas nos parâmetros  $\Omega$ ; os elementos  $U$  são tensores unitários calculados pela aproximação de acoplamento intermediário <sup>[2,52]</sup>.

## 11 Referências Bibliográficas

- [1] S.Hüfner. (Academic Press, New York, 1978).
- [2] B. R. Judd. Phys. Rev. 127, (1962) 750.
- [3] G. S. Ofelt. J. Chem Phys. 37 (1962) 511.
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë. Quantum Mechanics. (Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1977), volume 2.
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë. Quantum Mechanics. (Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1977), volume 1.
- [6] R. M. Eisberg, Fundamentals of Modern Physics. (Wiley and Sons, New York, 1961).
- [7] G.H. Dieke e H.M. Crosswhite. Appl. Opt. 2 (1963) 675.
- [8] Diego José Rátiva Millán. “Conversão Ascendente de Energia em Vidros Fluoroindatos co-dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ”. Tese de mestrado. Recife – PE, Brasil (2004).
- [9] R. Reisfeld e C. K. Jorgensen, “Lasers and Excited States of Rare-Earths” (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977).
- [10] K. Huang e A. Rhys. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 204 (1951) 406.
- [11] L. A. Riseberg e H. W. Moos. Rev. 174 (1968) 429.
- [12] C. W. Struck e W. H. Fonger. J. Lumin, 10 (1975) 1.
- [13] W. H. Fonger e C. W. Struck. J. Lumin, 17 (1978) 241.
- [14] A. Kiel , pages 765-772. (Columbia University Press, New York, 1964). volume 1.
- [15] F. Auzel. Chem. Rev. 2004, 104, 139-173.
- [16] J.R. Rios Leite e Cid B. de Araujo. Phys. Lett. 73. (1980) 71.
- [17] Luis Arturo Gómez Malagón. “Conversão Ascendente de Freqüências em Nanocristais de Zirconia dopados com  $\text{Er}^{3+}$ ”. Tese de mestrado. Recife - PE, Brasil (2004).
- [18] S. Guy, M. F. Joubert, B. Jacquier e M. Bouazaoui. Phys. Rev. B 47 (1993) 11001.
- [19] F. Auzel. C.R. Acad. Sci. Paris 262 (1966) 1016.
- [20] F. Auzel. C.R. Acad. Sci. Paris 263 (1966) 819.
- [21] V.V. Ovsyankin e P.P. Feofilov. Sov. Phys. JETP Lett. 4 (1966) 317.

- [22] F. Auzel. Proceedings of the IEEE 61 (1973) 758.
- [23] F. Auzel. In Radiationless Processes, Di Bartolo , B. Goldberg, V., Eds. Plenum Publishing Co. New York (1980) 213.
- [24] D. L. Dexter. J. Chem. Phys. 21 (1953) 836.
- [25] D. L. Dexter. T. Forster, R. S. Knox. Phys. Status Solidi 34 (1969)K159.
- [26] R. Orbach. Proc. R. Soc. A264 (1961) 458.
- [27] R.N. Bhargava e D. Gallagher. Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 416.
- [28] R.N. Bhargava e D. Gallagher, T. Welker. J. Lumin. 60-61 (1994) 275.
- [29] P. N. Prasad, "Nanophotonics" (Wiley, New York, 2004).
- [30] N. Rakov e G. S. Maciel. Chemical Physics Letters 400 (2004) 553–557.
- [31] C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, J. C. Barbour e B. J. Porter, Phys. Rev. Lett. 80, 5615 (1998).
- [32] S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, A. B. Kulinkin, A. B. Kutsenko, T. N. Vasilevskaya e R. I. Zakharchenya, J. Sol-Gel Sci. Tech. 21, 135 (2001).
- [33] G. Blasse e B. C. Grabmaier, Luminescent Materials (Springer, Berlin, 1994).
- [34] Ver por exemplo, J. Evans-Freeman, P. Goldner, T. Kimura e P. Ruterana (Eds.) The Proceedings of the European Materials Research Society 2007, Symposium C: "Rare Earth Ion Doping for Photonics: Materials, Mechanisms and Devices", Mater. Sci. Engineer. 146, 1 (2008).
- [35] V. Mahalingam, F. Mangiarini, F. Vetrone, V. Venkatramu, M. Bettinelli, A. Speghini, e J. A. Capobianco, J. Phys. Chem. C 112, 17745 (2008).
- [36] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah e Y. Zhang, Biomater. 29, 937 (2008).
- [37] J. Y. Allain, M. Monerie e H. Poignant, Electron. Lett. 27, 012 (1991).
- [38] T. R. Gosnell, Electron. Lett. 33, 191 (1997).
- [39] R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda e M. Al-Saleh, Phys. Rev. B 68, 165101 (2003).
- [40] A. S. L. Gomes, E. B. da Costa, L. A. Bueno e S. J. L. Ribeiro, Opt. Mat. 26, 271 (2004).
- [41] X. X. Luo, W. H. Cao, J. Alloy Compd. 460, 529 (2008).
- [42] B. Dong, C. R. Li e M. K. Lei, J. Lumin. 126, 441 (2007).
- [43] G. A. Hirata, F. Ramos, R. Garcia, E. J. Bosze, J. McKittrick, O. Contreras e F. A. Ponce, Phys. Stat. Sol. A 188, 179 (2001).



- [44] N. Rakov, F. E. Ramos, G. Hirata e M. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* 83, 272 (2003).
- [45] N. Rakov, G. S. Maciel, W. Lozano B. e C. B. de Araújo, *J. Appl. Phys.* 101, 036102 (2007).
- [46] J. G. Park e A. N. Cormack, *J. Euro. Ceram. Soc.* 19, 2249 (1999).
- [47] ] D.A. Pawlak, K. Kolodziejak, K. Rozniatowski, R. Diduszko, M. Kaczkan, M. Malinowski, M. Piersa, J. Kisielewski e T. Lukasiewicz, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1243.
- [48] E. Nakasawa e S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.* 25, 1710 (1970).
- [49] M. P. Hehlen e H. U. Güdel, *J. Chem. Phys* 98, 1768 (1993).
- [50] G. S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor e P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1978 (2000).
- [51] D. Dangoisse, D. Hennequin e V. Zehnlé-Dhaoui, “*Les Lasers*” (Dunod, Paris, 1998).
- [52] Glauco Santos Maciel, “*Avalanche de Fótons em Fibras Ópticas com íons de Pr<sup>3+</sup>*”. Tese de mestrado. Recife – PE, Brasil (1994).