



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Dayanne Fernandes Amaral

**USO DA LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+} NO ESTUDO DA VIZINHANÇA
LOCAL E DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $Yb^{3+} - Eu^{3+}$ EM
NANOCRISTAIS ÓXIDOS**

Niterói
2010

Dayanne Fernandes Amaral

**USO DA LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+} NO ESTUDO DA VIZINHANÇA
LOCAL E DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $Yb^{3+} - Eu^{3+}$ EM
NANOCRISTAIS ÓXIDOS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para obtenção do Título
de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Glauco Santos Maciel

Niterói
2010

*Aos meus pais
Gilberto Gomes Amaral e
Maria da Penha Fernandes Amaral
Dedico este trabalho*

Agradecimentos

Agradeço ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Ao orientador Prof. Dr. Glauco Santos Maciel.

Aos professores que participaram direta e indiretamente na realização deste trabalho. Em particular ao Prof. Dr. Nikifor Rakov, pela preparação das amostras, realização dos experimentos para a obtenção dos dados analisados e pela receptividade no Laboratório de Fotoluminescência dos Materiais, na Universidade Federal do Vale de São Francisco (UNIVASF).

Aos funcionários da secretaria da pós-graduação que sempre de maneira, simpática e competente resolveram todas as questões necessárias a este mestrado.

Agradeço à Deus.

Aos meus pais Gilberto Gomes Amaral e Maria da Penha Fernandes Amaral, familiares e amigos que participaram dos momentos difíceis e gloriosos.

Ao meu namorado Vitor Lara por todo apoio, cumplicidade e companheirismo em todas as horas.

Aos amigos do IF-UFF, em particular ao Bernardo Coutinho e o Victor Monteiro que me salvaram em muitas etapas deste projeto. E a todos que ao longo desses anos compartilharam angústias, frustrações, alegrias, realizações...

Aos que acreditaram na realização deste trabalho, muito obrigada.

Resumo

Este trabalho se concentra basicamente em duas partes, a primeira no estudo das propriedades ópticas de nanocristais dielétricos preparados pelo método de síntese de combustão Y_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2SiO_5 e Gd_2SiO_5 dopados com íon trivalente de terra rara, európio (Eu^{3+}). O espectro de luminescência de tais amostras apresenta picos bem definidos, revelando informações sobre a vizinhança local do íon dopante e permitindo o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, ainda não encontrado na literatura para as matrizes Y_2SiO_5 e Gd_2SiO_5 . A segunda parte se dedica a observação e análise do efeito de conversão ascendente de energia (CAE) cooperativa, nas amostras de Y_2SiO_5 codopadas com itérbio trivalente (Yb^{3+}) e Eu^{3+} , a concentrações distintas, um mecanismo puramente dependente das concentrações de Yb^{3+} e Eu^{3+} . As dinâmicas da luminescência dessas amostras foram registradas e a taxa de transferência de energia entre pares de Yb^{3+} e Eu^{3+} , servindo de parâmetro de ajuste num sistema de equações de taxas acopladas, foi estimado para amostras com diferentes concentrações.

Abstract

This work consists basically of two parts. The first involves the study of the optical properties of dielectric nanocrystals Y_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2SiO_5 and Gd_2SiO_5 doped with rare earth trivalent ion, europium (Eu^{3+}), prepared by the combustion synthesis method. Luminescence spectra of these samples shows well defined peaks that reveals information about the local neighborhood of the doping ion and allows the calculation of Judd-Ofelt parameters not yet found in the literature for Y_2SiO_5 and Gd_2SiO_5 matrices. The second part is devoted to observing and analyzing the effect of cooperative energy upconversion in samples of Y_2SiO_5 codoped with trivalent ytterbium (Yb^{3+}) and Eu^{3+} in different concentrations, a mechanism purely dependent on the concentration of Yb^{3+} and Eu^{3+} . The dynamics of the luminescence of these samples were recorded and the energy transfer rate between pairs of Yb^{3+} and Eu^{3+} , used as a fitting parameter in a system of coupled rate equations, was estimated for samples with different concentrations.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | ii |
| Abstract | iii |
| Lista de Figuras | ix |
| Lista de Tabelas | x |
| Introdução | 1 |
| 1 Terras Raras | 3 |
| 1.1 História | 3 |
| 1.2 Propriedades Gerais | 4 |
| 1.2.1 Átomos Multieletrônicos | 7 |
| 2 Relaxação Eletrônica | 13 |
| 2.1 Radioativa | 13 |
| 2.1.1 Teoria de Judd-Ofelt | 16 |
| 2.2 Não-Radioativa | 25 |
| 2.2.1 Transições Multifonônicas | 25 |
| 2.2.2 Transferência de Energia | 26 |
| 2.3 Tempo de vida total | 29 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3 | Conversão Ascendente de Energia (CAE) | 30 |
| 3.1 | Processos CAE envolvendo um único íon: | 31 |
| 3.2 | Processos Cooperativos de CAE: | 32 |
| 3.3 | Processos Não Ressonantes | 34 |
| 3.4 | Processos CAE mais prováveis | 35 |
| 3.4.1 | Absorção de Estado Excitado- ESA | 35 |
| 3.4.2 | Conversão Ascendente por Transferência de Energia- ETU | 36 |
| 4 | Materiais Luminescentes | 40 |
| 4.1 | Nanocristais | 41 |
| 4.1.1 | Interações Nanoscópicas | 44 |
| 5 | Estudo da Luminescência do Európio em pós óxidos | 51 |
| 5.1 | O Európio | 51 |
| 5.2 | Pós Óxidos dopados com Európio | 53 |
| 5.2.1 | Preparação das amostras: síntese de combustão | 56 |
| 5.2.2 | Caracterização das amostras: difração de raio-x | 58 |
| 5.3 | Cálculos dos pós óxidos dopados através da luminescência do Eu^{3+} | 62 |
| 6 | Estudo da CAE do Európio em pó de Y_2SiO_5 | 73 |
| 6.1 | Dinâmica Temporal | 74 |
| 6.2 | Resultados e Discussões do mecanismo CAE | 75 |
| 6.2.1 | Análise da Luminescência: no Infravermelho Próximo | 76 |
| 6.2.2 | A Impureza | 81 |
| 6.2.3 | Tempo de subida da emissão CAE | 82 |
| | Conclusão e Perspectivas | 87 |
| | Apêndice | 89 |
| | Referências Bibliográficas | 93 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | <i>Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s para o Gd^{3+}, densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x) [4].</i> | 6 |
| 1.2 | <i>Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos (eixo y) em função da frequência (eixo x): (a) Numa rede regular (largura de linha homogênea) e (b) Numa rede amorfa (largura de linha inhomogênea) [7].</i> | 7 |
| 1.3 | <i>I- Níveis de energia do Er^{3+}. A energia do estado 4f da teoria de Hartree, a) é corrigida pelas interações: b) Coulombiana residual e c) interação spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é $^4I_{15/2}$. II- Efeito Stark [10].</i> | 10 |
| 1.4 | <i>Níveis de Energia dos Íons Trivalentes Lantanídeos em cristal de $LaCl_3$ [3].</i> | 12 |
| 2.1 | <i>Emissão Espontânea</i> | 14 |
| 2.2 | <i>Emissão Estimulada</i> | 14 |
| 2.3 | <i>Absorção</i> | 15 |
| 2.4 | <i>Gráfico monolog da dependência da transição multifonônica espontânea com o gap de energia normalizado para diversas matrizes vítreas com energia de fônons distintos.</i> | 27 |
| 3.1 | <i>Processos CAE envolvendo um único íon: (a) Absorção sequencial de dois fótons, (b) Geração de segundo harmônico e (c) Absorção simultânea de dois fótons</i> | 31 |
| 3.2 | <i>Processos cooperativo de CAE: (a) APTE, (b) Sensibilização cooperativa e (c) Luminescência cooperativa</i> | 33 |
| 3.3 | <i>Processos não ressonantes</i> | 34 |
| 3.4 | <i>Diagrama de Energia ESA</i> | 36 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.5 | <i>Esquema de transferência por migração de energia.</i> | 37 |
| 3.6 | <i>Alguns esquemas de transferência energia: (a) ETU seguida de ESA, (b) Transferência de energia sucessiva e (c) CAE por relaxação cruzada.</i> | 38 |
| 3.7 | <i>Sensibilização Cooperativa.</i> | 38 |
| 3.8 | <i>Dinâmica da luminescência normalizada para a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} em pós de Al_2O_3. (a) Laser pulsado (sinal de referência); (b) amostra dopada com Tb^{3+}; (c) amostra codopada com Tb^{3+} e Ce^{3+}. O comprimento de onda de excitação é 355 nm [44].</i> | 39 |
| 4.1 | <i>Espectro da Luminescência UCL (Luminescência de conversão ascente com excitação=980nm) e PL(Fotoluminescência com excitação=380nm) da matriz não estequiométrica $Lu_{1.88}Yb_{0.1}Er_{0.002}O_3$ em nanocristais e bulk [25].</i> | 42 |
| 4.2 | <i>Esquema do processo de relaxação em nanocristais:(a)sem impurezas, (b) com impurezas [29].</i> | 43 |
| 4.3 | <i>Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: $ZnS : Mn^{2+}$ e Direita: $Y_2O_3 : Tb^{3+}$[30].</i> | 44 |
| 4.4 | <i>Espectro de Luminescência à temperatura ambiente do (a)$Al_2O_3 : Eu^{3+}$ e (b)$Al_2O_3 : Eu^{2+}$ [31].</i> | 46 |
| 4.5 | <i>Tempo de vida radioativo do nível 5D_0 do Eu^{3+} em função do índice de refração médio do meio, à temperatura $T=295$ K, no sítio C, no sítio A e curva teórica [35].</i> | 49 |
| 5.1 | <i>Reticulado Cristalino: Cúbico de Corpo Centrado-CCC [46][47].</i> | 52 |
| 5.2 | <i>Síntese de Combustão.</i> | 58 |
| 5.3 | <i>Ilustração da Lei de Bragg [9].</i> | 59 |
| 5.4 | <i>Difratograma da amostra Y_2O_3.</i> | 61 |
| 5.5 | <i>Difratograma da amostra Al_2O_3.</i> | 61 |
| 5.6 | <i>Difratograma da amostra Y_2SiO_5.</i> | 62 |
| 5.7 | <i>Difratograma da amostra Gd_2SiO_5.</i> | 62 |
| 5.8 | <i>Espectro de Luminescência da amostra $Y_2O_3 : Eu^{3+}$.</i> | 63 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.9 | <i>Espectro de Luminescência da amostra $Al_2O_3 : Eu^{3+}$.</i> | 63 |
| 5.10 | <i>Espectro de Luminescência da amostra $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$.</i> | 64 |
| 5.11 | <i>Espectro de Luminescência da amostra $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$.</i> | 64 |
| 5.12 | <i>Esquema do aparato experimental. Fonte de excitação: Laser de diodo infravermelho ou lâmpada ultravioleta, L: lente, A: amostra, F: filtro, FO: fibra óptica, PC: computador. Chopper e osciloscópio utilizados apenas nas medidas de dinâmica temporal.</i> | 66 |
| 5.13 | <i>Dinâmica Temporal do tempo de vida do nível 5D_0.</i> | 69 |
| 5.14 | <i>Ajuste do tempo de decaimento da amostra $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, Intensidade X tempo, com y e x sendo os offsets de intensidade e tempo, respectivamente.</i> | 70 |
| 5.15 | <i>Ajuste do tempo de decaimento da amostra $Al_2O_3 : Eu^{3+}$, Intensidade X tempo, y e x sendo os offset de intensidade e tempo, respectivamente.</i> | 71 |
| 5.16 | <i>Ajuste do tempo de decaimento da amostra $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$, Intensidade X tempo, y e x sendo os offsets de intensidade e tempo, respectivamente.</i> | 71 |
| 5.17 | <i>Ajuste do tempo de decaimento da amostra $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$, Intensidade X tempo, y e x sendo os offsets de intensidade e tempo, respectivamente.</i> | 72 |
| 6.1 | <i>Esboço da Dinâmica Temporal: (a) Laser modulado, (b) Luminescência de conversão descendente (bombeamento direto) e (c) Luminescência CAE, Intensidade X tempo.</i> | 75 |
| 6.2 | <i>Diagrama de níveis de energia do mecanismo de transferência de energia entre pares de itérbio $Yb^{3+} - Yb^{3+}$ e európio Eu^{3+} [73].</i> | 76 |
| 6.3 | <i>Espectros da Luminescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada à excitação de 975nm e a amostra dopada à excitação de 256nm.</i> | 77 |
| 6.4 | <i>Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com 1 wt.% de Yb^{3+} e 1 wt.% de Eu^{3+}.</i> | 77 |
| 6.5 | <i>Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com 2 wt.% de Yb^{3+} e 1 wt.% de Eu^{3+}.</i> | 78 |
| 6.6 | <i>Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com 3 wt.% de Yb^{3+} e 1 wt.% de Eu^{3+}.</i> | 78 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.7 | <i>Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com concentrações distintas de Eu^{3+} e fixa de Yb^{3+}, onde x é concentração.</i> | 80 |
| 6.8 | <i>Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com concentrações distintas de Yb^{3+} e fixa de Eu^{3+}, onde x é concentração.</i> | 80 |
| 6.9 | <i>Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 dopada com concentrações distintas de Yb^{3+}, onde x é concentração.</i> | 81 |
| 6.10 | <i>Vários espectros da matriz Y_2SiO_5, contendo dopantes diferentes, Yb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+} e Tm^{3+} em distintas combinações.</i> | 82 |
| 6.11 | <i>Espectro de Fluorescência de duas amostras de Y_2SiO_5, uma contendo (2.0:1.0:0.1 wt.%) de $Yb^{3+} : Eu^{3+} : Er^{3+}$ e outra apenas com $Yb^{3+} : Eu^{3+}$.</i> | 83 |
| 6.12 | <i>Tempo de subida da dinâmica temporal das amostras variando a concentração de Itérbio</i> | 83 |
| 6.13 | <i>Tempo de subida da dinâmica temporal das amostras variando a concentração de Itérbio</i> | 84 |
| 6.14 | <i>Diagrama de níveis ilustrando a evolução temporal descrita por um sistema de equações de taxas acopladas.</i> | 85 |
| 6.15 | <i>Ajuste do modelo teórico (linha preta) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência da CAE para amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 1\% - 1\%$</i> | 86 |
| 6.16 | <i>Ajuste do modelo teórico (linha preta) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência da CAE para amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 2\% - 1\%$</i> | 86 |
| 6.17 | <i>Tela do editor Wolfram Mathematica 6.0, para as curvas teórica (pontilhado) e experimental (em vermelho) da amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 1\% - 1\%$</i> | 91 |
| 6.18 | <i>Tela do editor Wolfram Mathematica 6.0, para as curvas teórica (pontilhado) e experimental (em verde) da amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 2\% - 1\%$</i> | 92 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Configuração eletrônica dos Lantanídeos | 5 |
| 2.1 | Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, em unidades 10^{-20} cm^2 , para lantanídeos trivalentes em alguns sólidos [16]. | 24 |
| 3.1 | Processos CAE por dois fótons e suas respectivas eficiências em determinados materiais [39]. | 35 |
| 5.1 | Primeiros Níveis de Energia do Európio (estrutura: $LaF_3 : Eu^{3+}$) [50]. | 53 |
| 5.2 | Matrizes usadas neste trabalho e seus precursores. | 54 |
| 5.3 | Índice de Refração das amostras e suas referências. | 68 |
| 5.4 | Valores obtidos através do espectro de luminescência. | 68 |
| 5.5 | Coefficientes de emissão espontânea. | 68 |
| 5.6 | Parâmetros de intensidade experimental. | 69 |
| 5.7 | Parâmetros espectroscópicos. | 70 |
| 6.1 | Valores obtidos através do espectro de fluorescência da amostra de $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} : Eu^{3+}$ em três concentrações diferentes, 1.0:1.0; 2.0:1.0; 3.0:1.0 wt.%. | 78 |
| 6.2 | Coefficientes de emissão espontânea e tempo de vida radioativo das amostras de $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} : Eu^{3+}$ em três concentrações diferentes, 1.0:1.0; 2.0:1.0; 3.0:1.0 wt.%. | 79 |
| 6.3 | Parâmetros de intensidade experimental das amostras de $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} : Eu^{3+}$ em três concentrações diferentes, 1.0:1.0; 2.0:1.0; 3.0:1.0 wt.%. | 79 |
| 6.4 | Valores das grandezas utilizadas na constante G. | 85 |

Introdução

Os avanços tecnológicos são essenciais ao progresso científico, em particular das ciências naturais, onde se encontram a física, química, biologia entre outros. Especificamente a nanotecnologia vem assumindo um papel importante nessas áreas, a partir de novos materiais em escala microscópica, que apresentam comportamento diferente, no que diz respeito as propriedades físicas e químicas, de materias de mesmas substâncias, porém em escala macrométrica.

Este presente trabalho descreve materiais dielétricos dopados com íons de terras raras, os quais nos permitem estudar efeitos ópticos lineares e não lineares, como conversão ascendente de energia cooperativa e estimar parâmetros espectroscópicos. Sendo assim, uma nova classe de materiais luminescentes surge com esses dopantes, levando nossos primeiros capítulos, a se dedicarem a descrever os terras raras, seu comportamento em redes hospedeiras e suas propriedades físicas, junto a um breve histórico; a teoria de Judd-Ofelt, que permitiu justificar transições radioativas provenientes desses íons em meio cristalino ou amorfo e materias luminescentes em nanoescala, suas aplicações e importância para o mundo científico e por fim nossa experiência, resultados e conclusões sobre alguns desses materiais.

Ganha-se destaque nos dois últimos capítulos, quando são relatados os cálculos e interpretações sobre os fenômenos ópticos obtidos de quatro redes cristalinas dopadas com európio trivalente, mas especificamente, a ítria (Y_2O_3), a alumina (Al_2O_3), o oxioortosilicato de ítrio (Y_2SiO_5) e de gadolínio (Gd_2SiO_5) e o mecanismo de conversão ascendente de energia (CAE) produzido pela matriz Y_2SiO_5 codopada com íons de itérbio Yb^{3+} e európio Eu^{3+} , a concentrações diferentes, que neste caso é um mecanismo cooperativo, com a partipação de um par de itérbio e um íon de európio.

Através de dados experimentais uma análise da luminescência é feita sobre materiais e esti-

mativas dos parâmetros espectroscópicos, tais como coeficiente de emissão espontânea, tempo de vida radioativo, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, simetria de inversão, foram realizadas a partir dos espectros da fluorescência. A luminescência CAE cooperativa foi observada e analisada nas amostras codopadas sob excitação no infravermelho próximo. A evolução temporal da luminescência também foi registrada e utilizada no ajuste teórico descrito por um sistema de equações de taxa acopladas, para as populações dos estados eletrônicos do Yb^{3+} e Eu^{3+} . A partir deste procedimento calculamos a taxa de transferência de energia CAE cooperativa entre pares de Yb^{3+} e Eu^{3+} .

Capítulo 1

Terras Raras

Neste capítulo será apresentado um breve histórico sobre a origem dos terras raras, além de informações sobre propriedades gerais, com ênfase nas espectroscópicas, afim de justificar o crescimento da sua importância em mecanismos luminescentes em materiais cristalinos e amorfos para aplicações ópticas.

1.1 História

A denominação “terra rara” foi dada aos elementos, que constituem hoje basicamente o grupo dos lantanídeos; foram chamados de “terra” porque foram encontrados em forma de óxidos, designação genérica dada aos óxidos. Por apresentarem propriedades muito similares, serem de difícil separação e encontrados apenas em minerais, na época raros, foram considerados “raros”, terminação ainda hoje utilizada. Apesar do nome sugestivo, os terras raras não são raros e compõem em grande abundância a crosta terrestre, sendo o cério (Ce) o mais abundante e o túlio (Tm) o mais raro, que ainda assim é mais abundante que metais como a prata e o mercúrio [1].

As dificuldades impostas pela semelhança nas propriedades físicas e químicas destes elementos impossibilitaram um avanço mais rápido na identificação de novos terras raras. Com a espectroscopia foi permitido grandes progressos na separação desses óxidos, através de padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos misturados.

Por volta de 1950 a 1960 foi possível conseguir esses elementos em sua forma mais pura,

devido ao desenvolvimento de técnicas de separação de alto rendimento e um maior esforço teórico direcionado a uma identificação mais precisa das propriedades físico-químicas dos terras raras [2].

1.2 Propriedades Gerais

Os terras raras são constituídos pelo escândio (Sc) e ítrio (Y) do grupo IIIB e pelos lantanídeos, do lantânio (La) ao lutécio (Lu). Esses elementos, em sua maioria, apresentam a camada 4f incompleta e tal motivo torna seu espectro complexo, pois transições intrabandas levam a um espectro de várias linhas adicionais. A maioria dos espectros atômicos é obtida vaporizando o elemento, excitando o vapor por uma descarga elétrica e desse modo obtendo o espectro de emissão de íons livres ou átomos neutros. Íons de terras raras podem ser inseridos em hospedeiros, tais como redes cristalinas ou vidros, mantendo seus níveis de energia bem definidos a menos de pequenas modificações causadas pelo campo cristalino. Um estudo nessa área, é comparar o espectro de emissão dos íons de terra raras livres com os espectros destes íons no cristal. Essa comparação em determinadas condições é capaz de obter o cálculo exato da influência do campo cristalino nos níveis de energia do sistema íon de terra rara/rede cristalina [3].

Os íons de terras raras em sólidos apresentam o estado de oxidação trivalente (3+) como sendo o mais comum, o que significa três elétrons de valência a menos do que o da sua configuração neutra, no entanto, alguns íons apresentam estados 2+ e 4+. Os elétrons de valência que ainda permanecem ligados, participam do processo de excitação óptica e assim são denominados elétrons opticamente ativos (EOA). Assim é importante conhecer o comportamento dos EOA para obter espectros ópticos dos íons de terras raras com mais clareza.

A Tabela 1.1 mostra as configurações eletrônicas da série dos Lantanídeos. O número atômico dos elementos terra rara cresce, adicionando sucessivamente na sua configuração eletrônica um elétron na camada 4f, ou seja, um preenchimento progressivo da camada 4f com N elétrons ($[Xe]4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$ onde $N=0,1...14$), com exceção do Gadolínio e Lutécio, os quais contêm um elétron 5d em vez de um 4f. Os dois elétrons na camada 6s são facilmente removidos, sendo 5d e 6s as camadas que participam das ligações do elemento. Além disso a camada

4f, que em geral é incompleta, é blindada pelos orbitais 5s e 5p, como indicado na figura 1.1, isto porque a função de distribuição de probabilidade radial dos elétrons do orbital 4f apresenta raio médio menor do que as distribuições das camadas 5s e 5p.

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

Tabela 1.1: Configuração eletrônica dos Lantanídeos

A blindagem das camadas mais externas à 4f, ou seja, o preenchimento total das camadas 5s e 5p, torna as propriedades químicas dos lantanídeos muito semelhantes. As diferenças estão nas propriedades físicas e dentre estas, nosso principal interesse é nas propriedades ópticas. Os íons terras raras apresentam algumas vantagens, tais como alta solubilidade, uma grande janela no espectro de absorção e emissão, que vai do infravermelho ao ultravioleta. Seus espectros tem uma fraca dependência com o hospedeiro, sendo mínimas as alterações em seus níveis de energia (deslocamentos da ordem de 1 a 500 cm^{-1}) e os tempos de vida de alguns estados são muito longos (da ordem de 10ms), comparados com outros meios opticamente ativos como as moléculas orgânicas que tem tempos de vida na faixa de ns-ps.

As transições dos íons de terras raras trivalentes (TR^{3+}) são basicamente de natureza dipolo elétrico, porém transições intraconfiguracionais f^n são proibidas, pela regra de Laporte, a qual afirma que as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade. Para explicar a observação experimental das transições intraconfiguracionais dos íons

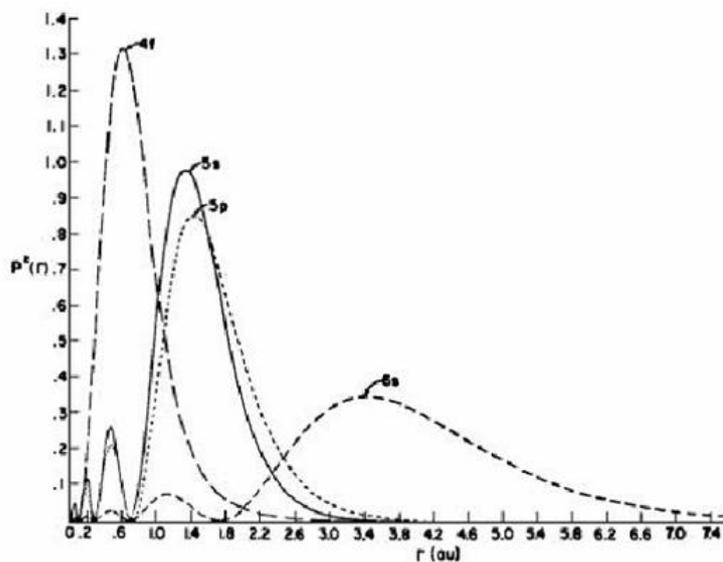


Figura 1.1: Distribuição Radial dos elétrons $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ para o Gd^{3+} , densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x) [4].

trivalentes de terras raras, B. Judd [5] e G. Ofelt [6], independentemente mostraram que basta o campo cristalino não apresentar centros de inversão locais para que a teoria esteja de acordo com o experimento. Eles consideraram que as transições dos TR^{3+} podem ser alcançadas através de uma mistura de estados da configuração $4f^n$ com o de configurações opostas, como $4f^{n-1}5d$. Assim surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e essa teoria passa a ser conhecida como teoria de Judd-Ofelt e será detalhada no próximo capítulo.

As transições intraconfiguracionais apresentam força do oscilador¹ pequena quando comparadas com transições do tipo dipolo elétrico. A largura de linha, na frequência medida experimentalmente, mostra o comportamento de muitos átomos, considerando que os átomos interagem entre si e com a vizinhança. Íons de terras raras em redes amorfas têm largura de linha maior do que em redes regulares, isto porque cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, quando somadas expandem a largura de linha. No caso em que os íons são dopados em redes cristalinas, o efeito sentido pelos íons é o mesmo, devido a semelhança da vizinhança local de cada íon, como representado na figura (1.2).

¹A força de oscilador expressa a força, ou melhor, a amplitude de transição de um átomo ou molécula capaz de efetuar uma transição eletrônica.

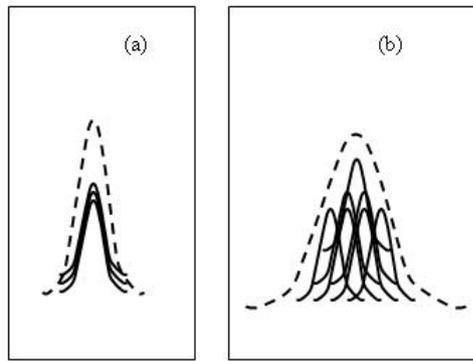


Figura 1.2: *Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos (eixo y) em função da frequência (eixo x): (a) Numa rede regular (largura de linha homogênea) e (b) Numa rede amorfa (largura de linha inhomogênea) [7].*

1.2.1 Átomos Multieletrônicos

Faz-se necessário neste capítulo, uma revisão teórica sobre átomos multieletrônicos, quando comparados com sistemas monoelétrônicos são bastante complicados, porém é possível tratá-los de forma razoável usando sucessivas aproximações.

Teoria de Hartree

Um átomo multieletrônico é constituído de um número Z de elétrons de carga $-e$ envolvendo um núcleo $+Ze$. Deve-se considerar a interação coulombiana entre cada um dos Z elétrons e o núcleo e as interações coulombianas entre cada elétron e todos os outros elétrons no átomo. Porém não existe solução da equação de *Schrödinger* para esse sistema. Cada elétron passa a ser tratado independentemente interagindo com um potencial efetivo $V(r)$, esfericamente simétrico, sendo r a coordenada radial do elétron, relativa ao núcleo. Este potencial é a soma do potencial coulombiano atrativo, esfericamente simétrico devido ao núcleo, com um potencial repulsivo, esfericamente simétrico, que representa o efeito médio das interações coulombianas, repulsivas entre um elétron e os demais $Z-1$ elétrons. Próximo ao centro do átomo, o comportamento do potencial efetivo que age sobre o elétron é parecido com o potencial coulombiano do núcleo $+Ze$, visto que nessa região as interações dos elétrons tendem a se cancelar, enquanto que muito afastado do centro, o comportamento do potencial efetivo é parecido com o potencial de Coulomb devido a uma carga resultante $+e$, que representa a carga nuclear $+Ze$, blindada pela carga $-(Z-1)e$ dos demais elétrons. A *teoria de Hartree* propõe resolver a equação de *Schrödinger* estacionária para um só elétron movendo-se independentemente dentro do poten-

cial efetivo.

O potencial efetivo é a priori desconhecido, porém este potencial efetivo pode ser estimado da seguinte maneira:

$$V(r) = \frac{-Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

Onde $Z(r) \rightarrow Z$ quando $r \rightarrow 0$ e $Z(r) \rightarrow 1$ quando $r \rightarrow \infty$, em acordo com as ideias propostas pela *teoria de Hartree* e lembrando o potencial de um átomo monoelétrônico, que é representado por um núcleo carregado positivamente e um elétron negativo movendo-se sob a influência de um potencial de atração coulombiana mútua. O operador hamiltoniano H de um átomo monoelétrônico, desprezando-se termos relativísticos é:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1.2)$$

e as autofunções associadas ao autovalor de energia são

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) (m_s) \quad (1.3)$$

Para um átomo multieletrônico, pela teoria de Hartree, suas autofunções $\Psi(r, \theta, \phi)$, estão rotuladas pelos mesmos números quânticos n, l, m_l, m_s que os de átomos monoelétrônicos. A autofunção de spin (m_s), é exatamente a mesma para átomos monoelétrônicos e multieletrônicos. Além disso, como o potencial efetivo é esfericamente simétrico, as funções que descrevem a dependência angular para um átomo multieletrônico, $\Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$ são as mesmas que para um átomo monoelétrônico. Já as funções radiais são diferentes, porque a dependência radial dos dois tipos de átomos não é semelhante. A densidade de probabilidade radial $P(r)$, calculada pela teoria de Hartree é aquela mostrada na figura (1.1), para o Gd^{3+} . Dos resultados da teoria de Hartree, temos que os elétrons de um átomo multieletrônico numa camada identificada por n , podem ser tratados como se estivessem submetidos a um potencial Coulombiano:

$$V(r) = \frac{-Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.4)$$

com Z_n sendo o Z efetivo para cada camada.

No átomo de hidrogênio, os autovalores de energia são degenerados com respeito ao número quântico l , apresentando dependência somente com n . Num átomo multieletrônico isto não acontece, sofrendo dependência com l , devido a dependência radial desses átomo ($Z(r)/r$). Consequentemente é conveniente considerar cada camada como composta de subcamadas, uma para cada valor de l . A identificação das subcamadas é feita pela notação espectroscópica nl , onde os valores de $l = 0,1,2,3,4,\dots$ são representados pelas letras s,p,d,f,g,... [8][9].

Interação Coulombiana Residual e Acoplamento L-S

Como correções à teoria de Hartree consideraremos agora outras interações: a interação coulombiana residual (interação elétron-elétron), que é originada pela interação entre os elétrons da mesma camada e a interação spin-órbita, que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital. Na interação coulombiana, olhamos para os momentos angulares de spin de cada elétron, s_i , interagindo entre si para formar o momento angular de spin total $S = \sum s_i$ e separadamente os momentos angulares orbitais, l_i , acoplando-se para formar o momento angular orbital total, $L = \sum l_i$, para somente então L e S se acoplarem num J ($J = S+L$). Este tipo de compensação é menor para átomos de número atômico maior, visto que o raio atômico aumenta, aumentando assim a distância entre os elétrons, por consequência reduzindo a interação entre eles, em contrapartida, favorece a contribuição da interação spin-órbita, tendo mais elétrons participando do interação entre os seus momentos angulares de spin e orbital. Os vários níveis energéticos são rotulados segundo a notação espectroscópica, ou seja, um dado nível é representado por $^{(2S+1)}L_J$, apresentando $(2S+1)$ de degenerescência. Por convenção, os valores de $L = 0,1,2,3,\dots$ são representados pelas letras S,P,D,F... respectivamente.

A interação spin-órbita, acopla os vetores S e L, que pode ser representada pelo termo $\sum_i^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i$, formando o momento angular total J, sendo ξ^{r_i} o parâmetro de acoplamento spin-órbita. Este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de multipletos $^{2S+1}L_J$. No acoplamento L-S o estado de menor energia é aquele que tem os valores de S e L máximos. A disposição energética desses níveis obedecem a regra de Hund, a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo está dado pelo $J = J_{MAX} = S_{MAX} + L_{MAX}$ e caso contrário $J = J_{MIN} = |S_{MAX} - L_{MAX}|$ [8].

Efeito Stark

O campo eletrostático externo (E), gerado pela matriz cristalina, atua como uma perturbação no elemento dopante, levantando parcialmente a degenerescência dos níveis J num multipletto que chega a $g=2J+1$, subníveis Stark. A energia de interação deste campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é representada como um termo adicional, $H_e = e\vec{E}\cdot\vec{r}$ no Hamiltoniano do sistema. Esta energia de interação é muito menor que a energia do íon isolado $H_e \ll H$, podemos determinar H_e como uma perturbação e utilizar teoria da perturbação, neste caso de segunda ordem já que o efeito do campo elétrico em primeira ordem é nulo, para calcular os níveis de energia. As distâncias típicas entre os subníveis Stark são de centenas de cm^{-1} enquanto que entre os multipletos é da ordem de 10000 cm^{-1} .

A figura (1.3), ilustra os níveis de energia do Er^{3+} , através da teoria de Hartree, considerando a interação coulombiana, spin-órbita e o efeito Stark.

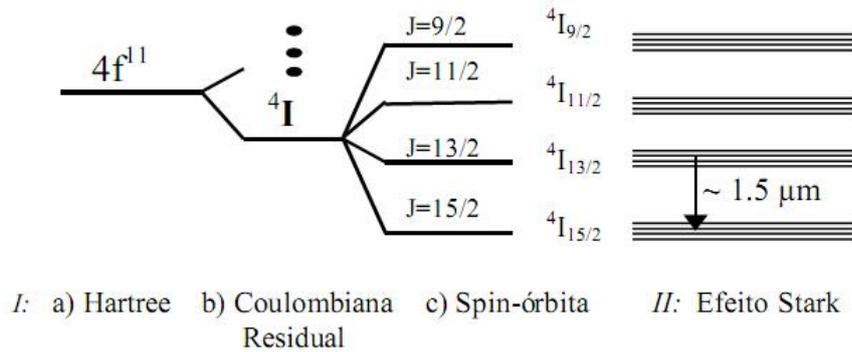


Figura 1.3: I- Níveis de energia do Er^{3+} . A energia do estado $4f$ da teoria de Hartree, a) é corrigida pelas interações: b) Coulombiana residual e c) interação spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é ${}^4I_{15/2}$. II- Efeito Stark [10].

Uma abordagem mais completa sobre os níveis de energia dos terras raras, é mostrada na figura (1.4). Cada íon trivalente apresenta um estado fundamental muito abaixo do seu primeiro estado excitado, com exceção apenas do Samário Sm^{3+} e o Európio Eu^{3+} , que possuem seus respectivos primeiro estado excitado suficientemente próximo do fundamental, podendo estar populados por elétrons à temperatura ambiente. Como a influência do campo cristalino é perturbativa, a estrutura dos níveis de energia dos terras raras não se altera significativamente em redes hospedeiras distintas, podendo a figura (1.4) ser referência nos valores dos níveis de energia dos terras raras.

Os íons terras raras podem ser divididos em três grupos [11]:

1) Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} são emissores *fortes*. Todos esses íons tem fluorescência na região visível (Tb^{3+} : 545 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$; Eu^{3+} : 614 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; Dy^{3+} : 573 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$; Sm^{3+} : 643 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6_{11/2}$).

2) Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} são emissores fracos no infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. Para o íon Érbio, ainda existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e outra em 1.55 μm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), a mais importante delas, devido às suas aplicações comerciais, como por exemplo, o uso de fibras ópticas dopadas com Érbio em amplificadores de luz.

3) La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

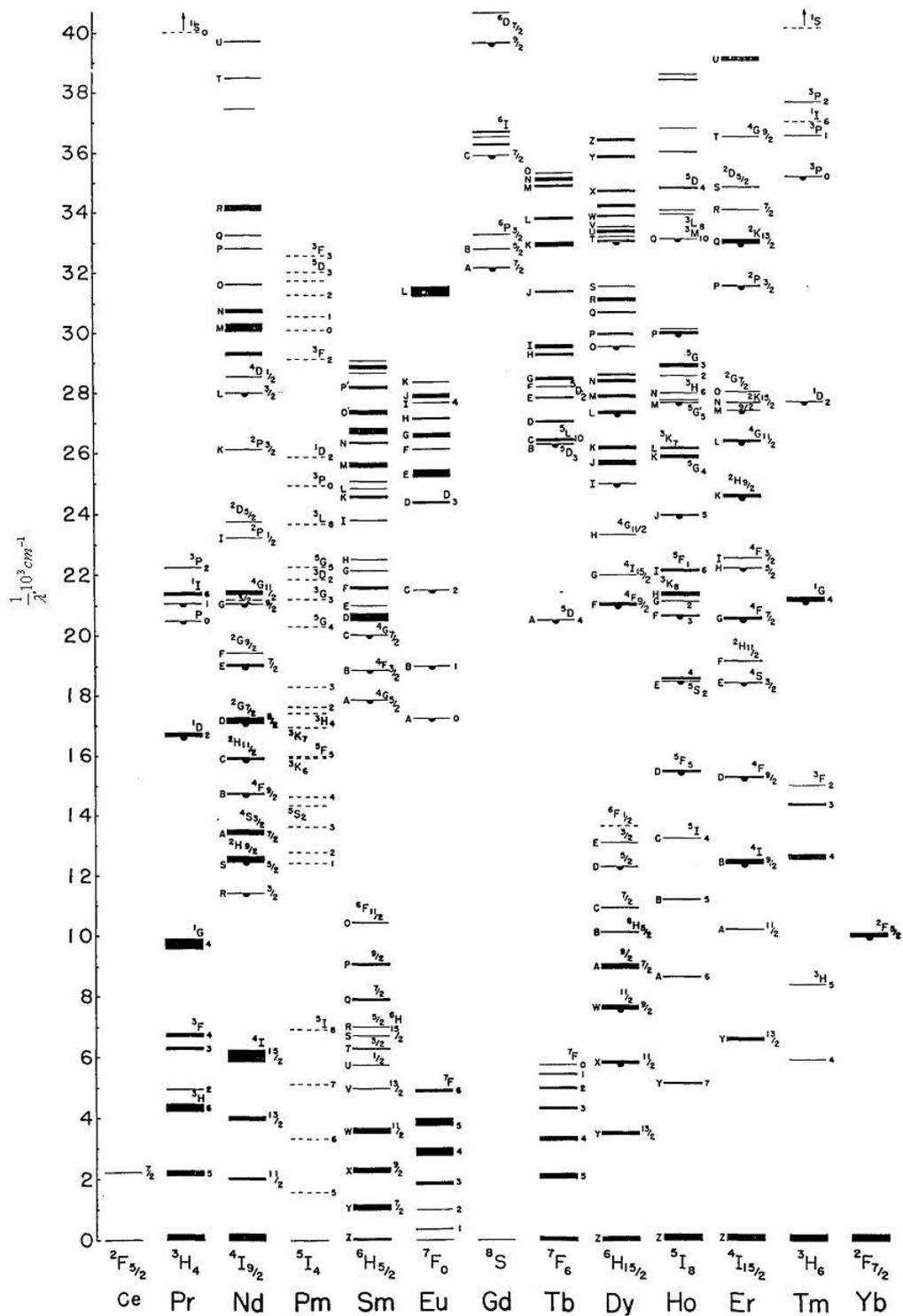


Figura 1.4: Níveis de Energia dos Íons Trivalentes Lantanídeos em cristal de LaCl_3 [3].

Capítulo 2

Relaxação Eletrônica

Íons que se encontram em estados excitados (configurações energeticamente mais elevadas), podem sofrer relaxação eletrônica, ou seja, voltar ao seu estado inicial (configuração menos energética) de duas maneiras: emitindo fluorescência, o que significa dizer que o íon sofreu um decaimento radioativo ou excitando modos vibracionais da rede hospedeira, ou ainda transferindo energia aos íons vizinhos, muitas vezes por processos cooperativos, os quais envolvem dois ou mais íons. Estes processos serão descritos neste capítulo.

2.1 Radioativa

Um átomo que se encontra num estado excitado E_2 com população N_2 , pode decair para um estado de menor energia E_1 com população N_1 emitindo um fóton de energia $h\nu_{21} = E_2 - E_1$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência característica do fóton.

Eisntein introduziu os coeficientes de emissão espontânea A_{21} , que é a probabilidade por unidade de tempo de que a transição ocorra espontaneamente, o B_{21} que representa a probabilidade por unidade de tempo para uma emissão estimulada (também conhecida como emissão induzida), que ocorre ao passar um fóton com energia idêntica $E_2 - E_1$ próximo ao átomo excitado e B_{12} denota a probabilidade por unidade de tempo para ocorrer uma absorção. O três processos estão representados nas figuras (2.1), (2.2) e (2.3) respectivamente.

A variação na densidade populacional do estado 1 (representado pela energia E_1) por unidade

de tempo devido a emissão espontânea é:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}N_2 \quad (2.1)$$

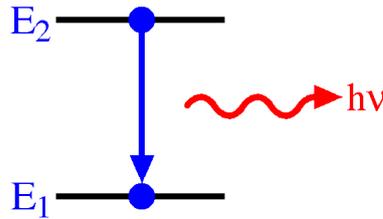


Figura 2.1: *Emissão Espontânea*

Enquanto que a variação na densidade populacional do estado 1, dada pela emissão estimulada é definida por:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{21}} = B_{21}N_2\rho(\nu), \quad \rho(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \quad (2.2)$$

onde $\rho(\nu)$ é radiância espectral referente à frequência de transição, que é dado pela lei de Planck da radiação de corpo negro.

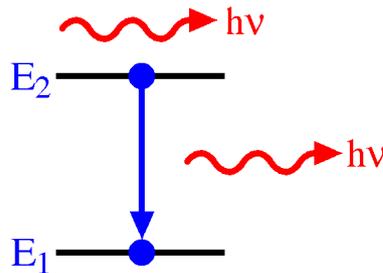


Figura 2.2: *Emissão Estimulada*

Desta forma, a variação da densidade do estado 1 devido à absorção é descrita da seguinte maneira:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{12}} = -B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (2.3)$$

No equilíbrio, o balanceamento detalhado mostra que a mudança populacional no estado 1

é nula, sendo o número de átomos absorvidos igual ao número dos átomos emitidos, portanto:

$$0 = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu) - B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (2.4)$$

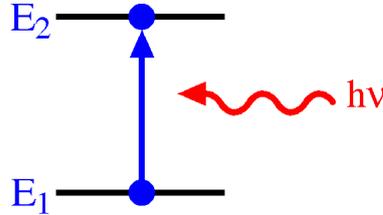


Figura 2.3: Absorção

Junto com o balanceamento detalhado, a distribuição de energia de equilíbrio dos átomos, a distribuição de Maxwell-Boltzmann e a distribuição dos fótons de equilíbrio, como indicado na Lei de Planck da radiação de corpo negro podemos obter relações entre os coeficientes de Einstein.

Da distribuição de Maxwell-Boltzmann, temos que:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}}, \quad (2.5)$$

onde g_1 e g_2 são as degenerescências dos estados E_1 e E_2 respectivamente.

Substituindo a expressão da radiância espectral na equação de equilíbrio 2.4, temos:

$$B_{12}g_1 e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{F(\nu)}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} = A_{21}g_2 + B_{21}g_2 \frac{F(\nu)}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \quad (2.6)$$

Chegamos as seguintes relações:

$$B_{21}g_2 = B_{12}g_1 F(\nu), \quad A_{21} = B_{21}F(\nu) \quad (2.7)$$

Broer[12] relacionou a expressão da probabilidade de transição radioativa de um estado multieletrônico αJ para outro estado multieletrônico $\alpha' J'$ com a força do oscilador $f(\alpha, J; \alpha', J')$, da seguinte maneira:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 \cdot e^2 \cdot \nu^2}{m \cdot c^3} f(\alpha, J; \alpha', J') \quad (2.8)$$

No caso dos Terras Raras é necessário uma matemática mais sofisticada que será dada através da Teoria de Judd-Ofelt, isso porque as transições eletrônicas ocorrem em nível intraconfiguracional violando, *a priori*, regras de seleção da Mecânica Quântica. Todo o processo será detalhado na subsecção a seguir.

2.1.1 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria nos fornece uma descrição completa das transições $4f^n$ de dipolo elétrico dos íons lantanídeos, que em uma primeira aproximação são proibidas. Tal descrição foi dada por Judd e Ofelt independentemente em 1962 e é usada na análise quantitativa das transições desses íons junto à determinação de suas propriedades radioativas em matrizes diversas. Ao formalizar a teoria, Judd e Ofelt obtiveram expressões relativas a cerca de dipolo elétrico forçado para força do oscilador [5][6].

Apenas com o artigo de Van Vleck[13] em 1937, publicado num tempo em que configurações envolvidas em transições espectrais não tinham sido devidamente estabelecidas, foi possível identificar que as linhas estreitas do espectro dos íons trivalentes dos lantanídeos eram provenientes de transições dentro da configuração $4f^n$ e que segundo Van Vleck tinham natureza do tipo dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Mais tarde sua conclusão foi criticada por Broer, Gorter e Hoogschagen, que através de cálculos semi-quantitativos disseram que transições do tipo f-f, cujas intensidades são extremamente altas, eram predominantemente do tipo dipolo elétrico forçado [12].

Somente com Judd e Ofelt, ao calcularem as forças de oscilador intraconfiguracionais, ficou definido que transições $4f^n$ tem natureza em sua maioria de dipolo elétrico forçado e que a dificuldade na estimativa destas transições vem da necessidade de haver uma mistura entre a camada $4f^n$ e funções de onda de paridade oposta. O problema está no fato do operador dipolo elétrico ser ímpar e desta forma só é possível obter elementos de matrizes diferentes de zero se conectados a estados de paridades distintas. O campo cristalino da rede hospedeira é introduzido como um termo perturbativo estático, levando em conta a existência de estados

combinados da configuração $4f^n$ com o de paridade oposta da $4f^{n-1}5d$. Contudo, é necessário que sejam conhecidas todas energias, auto-funções e termos do campo cristalino responsável pela mistura em questão.

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

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{h} \right) \cdot |\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle|^2, \quad (2.9)$$

onde χ é a correção de campo local, m a massa do elétron, ν a frequência relativa a transição, h a constante de Planck, q um índice relativo a polarização da luz incidente e $D_q^{(1)}$ é, grosso modo, o operador dipolo elétrico. De forma mais geral temos:

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j), \quad (2.10)$$

onde

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.11)$$

e $Y_{kq}(\theta_j, \phi_j)$ são os harmônicos esféricos.

Mas sabemos que:

$$\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} \quad (2.12)$$

ou

$$\vec{r} \equiv |\vec{r}| \cos(\theta) \sin(\phi)\hat{x} + |\vec{r}| \sin(\theta) \sin(\phi)\hat{y} + |\vec{r}| \cos(\phi)\hat{z} \quad (2.13)$$

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

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos(\theta), Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin(\theta) \exp(\pm i\phi) \quad (2.14)$$

Após algumas manipulações algébricas, temos:

$$\vec{r} \equiv |\vec{r}| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(Y_{1,1} \frac{-1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y}) + Y_{1,-1} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y}) + Y_{1,0} \hat{z} \right) \quad (2.15)$$

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

$$\vec{P} = e \sum_j \vec{r}_j \quad (2.16)$$

Usando a equação 2.15 podemos escrever o momento de dipolo da seguinte forma:

$$\vec{P} = e \sum_j |\vec{r}_j| \vec{C}_j^{(1)}, \quad (2.17)$$

onde $\vec{C}_j^{(1)} = (C_q^{(1)})_j \cdot \hat{e}_q$, sendo

$$(C_q^{(1)})_j = \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{1,q}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.18)$$

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

Da equação 2.10, o termo de primeira ordem é $D_q^{(1)} = \sum_j r_j \cdot C_q^{(1)}$ e portanto podemos escrever:

$$\vec{P} = e D_q^{(1)} \cdot \hat{e}_q \quad (2.19)$$

Uma boa interpretação para $D_q^{(1)}$ é que tal termo faz papel de uma distância efetiva entre duas distribuições de carga (uma positiva e outra negativa).

Podemos escrever os estados $\langle A|$ e $|B\rangle$ na expressão da força de oscilador 2.9 em primeira aproximação como uma combinação linear de uma base de sub-espço descrita pelos números

quânticos J e ψ :

$$\langle A| = \sum_M a_M \langle 4f^n \psi J M | \quad (2.20)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'} b'_{M'} |4f^n \psi' J' M'\rangle, \quad (2.21)$$

onde J e M são momento angular total e sua projeção na direção z respectivamente. O símbolo ψ representa números quânticos adicionais necessários para definir um nível único. Da forma como estão escritos estes estados, levam o elemento de matriz da equação 2.9 à zero, já que são estados de mesma configuração para um operador ímpar. Entretanto o potencial do campo cristalino atua como um termo perturbativo, podendo escrever esses estados como uma mistura entre outros de paridade oposta. Para tal, temos que a forma do potencial do campo cristalino é [5]:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^t, \quad (2.22)$$

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

$$\langle A^*| = \langle A| + \sum_k \frac{\langle A|V|K\rangle}{E_A - E_K} \langle K| \quad (2.23)$$

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle, \quad (2.24)$$

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

gurações excitadas.

Assim para os novos estados, temos que:

$$\begin{aligned} \langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle &= \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle + \sum_k \frac{\langle K | V | B \rangle}{E_B - E_K} \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle + \sum_k \frac{\langle A | V | K \rangle}{E - E_{KA}} \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle \\ &+ \sum_{k,k} \frac{\langle A | V | K \rangle \langle K | V | B \rangle}{(E_A - E_K)(E_B - E_K)} \langle K | D_q^{(1)} | K \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

Sendo o primeiro e o último termos nulos, por apresentarem funções de onda de mesma paridade para um operador ímpar, então:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_k \frac{\langle K | V | B \rangle}{E_B - E_K} \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle + \frac{\langle A | V | K \rangle}{E_A - E_K} \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle \quad (2.26)$$

Vamos considerar agora a seguinte aproximação:

$$E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta E(n', l'), \quad (2.27)$$

que significa dizer que a diferença de energia entre os níveis da configuração $4f^N$ e entre os da $4f^{(N-1)}(n', l')$ são bem menores do que a diferença de energia de um estado $4f^N$ para um estado $4f^{(N-1)}(n', l')$. Assim a expressão 2.26, reorganizado o segundo termo, fica:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_k \frac{\langle A | V | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | V | B \rangle}{\Delta E(n', l')} \quad (2.28)$$

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

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

$$\left. \langle 4f^{N-1} n' l' \psi'' J'' M'' | D_q^{(1)} | 4f^N \psi' J' M' \rangle + \langle 4f^N \psi_{JM} | D_q^{(1)} | 4f^{N-1} n' l' \psi'' J'' M'' \rangle \times \right.$$

$$\left\langle 4f^{N-1}n'l'\psi''J''M'' | D_p^t | 4f^N\psi'J'M' \right\rangle \quad (2.29)$$

Judd utilizou a seguinte relação de fechamento do artigo do Griffith [14] para dar continuidade a seus cálculos:

$$\begin{aligned} \sum_K \left\langle 4f^N\psi J M | D_p^{(t)} | K \right\rangle \left\langle K | D_q^{(1)} | 4f^N\psi' J' M' \right\rangle = \\ \sum_\lambda (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \left\langle nl | r | n'l' \right\rangle \left\langle nl | r^t | n'l' \right\rangle \\ \times \left\langle l | C^{(1)} | l' \right\rangle \left\langle l | C^{(t)} | l' \right\rangle \left\langle 4f^N\psi J M | U_{p+q}^{(\lambda)} | 4f^N\psi' J' M' \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde:

- os termos entre () e {} são os símbolos 3-j e 6-j, respectivamente [15];
- os números quânticos n e l , referente à $4f$, $n=4$;
- n' e l' são números quânticos das configurações excitadas ($n' > n$);
- os demais termos são resultados de operações tensoriais envolvendo $D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j)$, resultando em $\langle nl | r^k | n'l' \rangle$ que é a parte radial da função de onda de um elétron, $U^{(\lambda)}$ é a soma dos tensores $(u^{(\lambda)})^1$ sobre todos os elétrons, atuando da seguinte maneira $\langle l | u^{(\lambda)} | l' \rangle = \delta_{ll'}$.

Mais uma relação é usada para facilitar o cálculo da equação (2.29):

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \cdot \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -(p+q) & q \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Substituindo as equações (2.30) e (2.31) na (2.29), temos que o lado direito se anula em sua maior parte se $1 + \lambda + t$ for ímpar, para que isto não aconteça, λ tem que ser par, pois como já foi visto anteriormente devido à teoria da perturbação t só pode ser ímpar.

¹tensor de acoplamento intermediário entre dois estados

Usando:

$$\langle l' || C^{(k)} || l \rangle = (-1)^{l-k} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Obtemos:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{p,t,\lambda(par)} (2\lambda+1)(-1)^{p+q} A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t' \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \times \langle A | U_{p+q}^{(\lambda)} | B \rangle \Xi(t, \lambda), \quad (2.33)$$

sendo,

$$\begin{aligned} \Xi(t, \lambda) &= 2 \sum_{n',l'} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n',l' \rangle}{\Delta(n',l')} \end{aligned} \quad (2.34)$$

A equação acima demonstra tamanha complexidade que limita suas aplicações, podendo ser manipulada sem tantos problemas em sistemas que envolvem apenas um par de níveis. Entretanto, para o cálculo da força de oscilador de uma linha espectral as integrais e os parâmetros A_{tp} devem ser estimados e os somatórios realizados. Para isso, Judd necessitou de mais uma aproximação: supor que todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem populados e são indistinguíveis. O erro associado a esta aproximação é de todo desprezível, visto que terras raras em hospedeiros cristalinos apresentam largura de linha do estado fundamental cerca de $\Delta\nu = 250cm^{-1}$, levando a razão entre as maiores e menores probabilidades de ocupação ao valor de 0.3, isso à temperatura ambiente. Assim sendo a equação 2.9 pode ser reescrita na forma da equação (2.35)²:

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3h(2J+1)} \right) \cdot \sum_{q,A^*,B^*} |\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle|^2, \quad (2.35)$$

²O somatório é feito sobre todos os multipletos do estado fundamental A^* e o excitado B^*

Substituindo a equação (2.33) na equação anterior, chegamos a:

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3h} \right) \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2j+1} \left\langle 4f^N \psi_j \parallel U^{(\lambda)} \parallel 4f^N \psi'_{j'} \right\rangle^2 \quad (2.36)$$

com

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda)}{2t + 1} \quad (2.37)$$

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

E de acordo com a equação (2.8) finalmente podemos escrever a probabilidade de transição radioativa par o caso terras raras:

$$A(\alpha, J; \alpha', J')_{dip.el.} = \left(\frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2J+1} \left\langle \alpha, J \parallel U^{(\lambda)} \parallel \alpha', J' \right\rangle^2, \quad (2.38)$$

sendo χ a correção de campo local:

$$\chi_{abs.} = \frac{(n^2 + 2)^2}{n}; \chi_{emis.} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (2.39)$$

e n o índice de refração da rede hospedeira.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ variam tanto com o terra rara quanto com o hospedeiro, pois são funções das equações de ondas radiais e dos campos ligantes, podendo ser experimentalmente estimados (ver tabela (2.1)). Enquanto que os elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ praticamente não se alteram com a presença do campo cristalino, devido à blindagem sofrida pela camada 4f, tornando-se assim tabelados para cada tipo de terra rara.

No caso de transições do tipo dipolo magnético (as quais são permitidas entre estados de mesma paridade) temos [6]:

$$f(\alpha, J; \alpha', J')_{dip.mag.} = \chi \left(\frac{2\pi^2 \nu}{3hmc^2} \right) \frac{\langle \alpha, J \parallel L + S \parallel \alpha', J' \rangle}{2J + 1}, \quad (2.40)$$

| Lantanídeos trivalentes | Material hospedeiro | Ω_2 | Ω_4 | Ω_6 |
|-------------------------|---------------------|------------|------------|------------|
| Eu | Y_2O_3 | 6.31 | 0.66 | 0.48 |
| Pr | Y_2O_3 | 17.21 | 19.8 | 4.88 |
| Eu | $YAlO_3$ | 2.66 | 6.32 | 0.80 |
| Pr | $YAlO_3$ | 2.0 | 6.0 | 7.0 |
| Eu | LaF_3 | 1.19 | 1.16 | 0.39 |
| Pr | LaF_3 | 0.12 | 1.77 | 4.78 |

Tabela 2.1: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, em unidades 10^{-20} cm^2 , para lantanídeos trivalentes em alguns sólidos [16].

onde

$$\chi_{abs.} = n; \chi_{emis.} = n^3 \quad (2.41)$$

e o operador dipolo magnético é descrito da seguinte maneira:

$$M = -\frac{e}{2mc} \sum_j L_j + 2S_j \quad (2.42)$$

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

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

$$A(\alpha, J)_{rad} = \sum_{\alpha', J'} A(\alpha, J; \alpha', J') \quad (2.43)$$

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

$$\tau = \frac{1}{A(\alpha, J)_{rad}} \quad (2.44)$$

Após os cálculos estabelecidos para a força do oscilador, podemos obter as seguintes regras de seleção para as transições via [17]:

1. dipolo elétrico forçado; $|\Delta L| \leq 6, \Delta S = 0, |\Delta J| \leq 6$, a menos que J ou $J' = 0$
 $\rightarrow |\Delta L| = 2, 4, 6$

2. dipolo magnético; $\Delta S = \Delta L = 0$ e $|\Delta J| \leq 1$

3. quadrupolo elétrico; $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$

2.2 Não-Radioativa

A relaxação não-radioativa implica em considerar a interação dinâmica entre o íon e rede cristalina e a interação íon-íon, podendo este ser de mesmo elemento terra rara ou não. Nosso interesse é nas transições multifonônicas, as quais envolvem somente um íon e na transferência de energia, a qual ocorre entre dois ou mais íons. Tais transições têm dependência com a temperatura e o intervalo de energia entre os níveis onde ocorre a transição, causando relaxações mais rápidas e reduzindo os tempos de vida dos níveis de energia. Por sua vez podem ser tratadas separadamente, visto que emissões multifônicas não ocorrem facilmente a baixas temperaturas de mesmo modo que transferência de energia só é relevante a concentrações elevadas de terras raras. Desta forma os processos de relaxação eletrônica dos estados excitados quase sempre envolvem uma combinação de probabilidades para todas as possíveis transições de carácter radioativo ou não.

2.2.1 Transições Multifonônicas

A ativação de fônons tem uma dependência com a separação entre os níveis em questão (gap de energia), a qual é usada na criação de um fônons de mesma energia. Porém fônons tem energia limitada e esse valor é característico da rede. Assim, quando a diferença de energia dos níveis envolvidos no decaimento é maior do que a energia do fônons, são necessárias ativações de mais de um fônons para que haja conservação de energia (transição multifonônica). A eficiência na relaxação não-radioativa aumenta conforme diminui-se o gap de energia, pois para gaps pequenos são necessários um ou dois fônons na transição. As taxas de relaxação multifonônica aumentam com o crescimento da temperatura e esta dependência é forte.

Temos que n descreve o número de ocupação de Bose-Einstein para um determinado estado no equilíbrio térmico:

$$n = \frac{1}{\exp\left(\frac{W}{K_B T}\right) - 1}, \quad (2.45)$$

sendo K_B a constante de Boltzman, T a temperatura e W a energia dos fônons ($W = h\nu$). O número de fônons que são emitidos para conservar a energia durante a transição, com ΔE sendo a separação de energia entre os níveis de energia da transição, é dado por:

$$p = \frac{\Delta E}{W} \quad (2.46)$$

Utilizando a teoria de *Riseberg-Moos* [18] para descrever uma expressão para a taxa de relaxação não-radioativa multifonônica, chegamos a:

$$W_{MF} = B(n + 1)^p \exp(-\alpha\Delta E) \quad (2.47)$$

onde:

- B e α são parâmetros característicos do material hospedeiro;
- ΔE é o gap de energia;
- n a distribuição de Boltzman;
- p o número de fonôns emitidos.

Definindo $C = B(n + 1)^p$, reescrevemos a equação (2.47):

$$W_{MF} = C \exp(-\alpha\Delta E) \quad (2.48)$$

Desta forma simplificada é possível calcular as taxas de relaxação multifonônica em função do ΔE através *Lei do Gap de Energia*, figura (2.4). Entretanto, deve-se notar que o parâmetro C depende da temperatura, como está expresso na equação (2.47). A partir da energia máxima fonônica os parâmetros C e A são calculados por um ajuste das medidas das taxas de emissão não-radioativas para diferentes intervalos de energia ΔE .

2.2.2 Transferência de Energia

O estudo da transferência de energia de excitação eletrônica entre íons ou moléculas em sólidos foi objeto de pesquisas no passado, aumentando bastante nos últimos anos em virtude

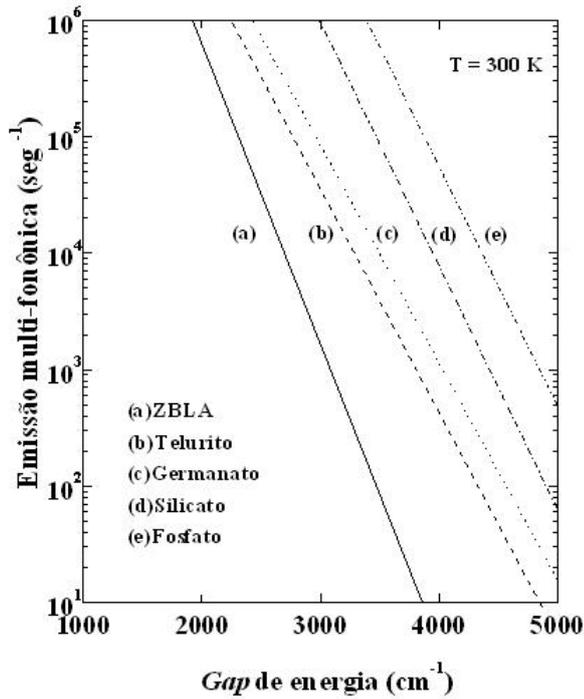


Figura 2.4: Gráfico monolog da dependência da transição multifonônica espontânea com o gap de energia normalizado para diversas matrizes vítreas com energia de fônons distintos.

da grande aplicação em laser. Tendo como uma das vantagens aumentar a eficiência quântica luminescente dos íons ativos nos materiais (processo APTE), a transferência de energia pode também causar diminuição da luminescência (relaxação cruzada) como será discutido no próximo capítulo. Entre as décadas de 40 à 60 do século passado, Förster e Dexter introduziram técnicas quantitativas para formular a teoria da transferência de energia direta, desenvolvida para explicar transferência de energia não-radioativa e ressonante, que logo após em 1980 foi aplicada em íons de terras raras trivalentes em sólidos [19], [20], [21]. Primeiramente Förster descreveu tal processo para uma interação dipolo-dipolo, obtendo-se uma probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador (W_{D-A}), dada por:

$$W_{D-A}^{TE} = \frac{C_{D-A}}{R^6}, \quad (2.49)$$

onde C_{D-A} é a constante de transferência de energia e R a distância radial de separação entre os íons aceitador e doador.

C_{D-A} é tratado como um parâmetro microscópico, pois estamos olhando para interação íon-

íon, apresenta dimensão de $[cm^6/s]$, podendo ser obtido pela seguinte expressão:

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D}, \quad (2.50)$$

sendo R^6 o raio crítico de interação, o qual representa uma distância em que a transferência de energia entre o doador e o aceitador e a desexcitação espontânea do doador são equiprováveis, o τ_D é o tempo de vida total do nível do doador. A equação (2.51)³ define o raio crítico de interação.

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \left(\int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \right) \quad (2.51)$$

sabendo que:

- c é velocidade da luz;
- n é o índice de refração do material;
- g_{abaixo}^D é a degenerescência do nível inferior do doador;
- g_{acima}^D é a degenerescência do nível superior do doador

Para a transferência de energia não ressonante, inicialmente Förster e Dexter falharam ao explicar este processo, quando se tratavam de amostras que detinham um alargamento não homogêneo, isso porque o alargamento não homogêneo destrói a ressonância fazendo com que o valor da integral de superposição diminua. Mais tarde, outros autores, visaram um mecanismo de transferência de energia assistida por fônons, onde tal modelo consistia em abordar a transferência não ressonante como uma simples transição não-radioativa entre os estados dos íons em questão. Sendo assim, podemos escrever a expressão da transferência de energia não ressonante da mesma forma que escrevemos para as emissões multifonônicas, como indicada na equação (2.48), para o caso de temperatura constante, temos então:

$$W_T = C \exp(-\alpha \Delta E), \quad (2.52)$$

onde C e α são constantes características do material

³A integral representa a superposição dos espectros das secções de choque dos íons.

2.3 Tempo de vida total

Após descrevermos algumas possíveis transições, tanto em nível radioativo quanto não-radioativo, deve-se computar no cálculo do tempo de vida do nível a relaxar a combinação de probabilidades para as variadas formas de relaxação. Seja A a probabilidade para o decaimento radioativo, W^{MF} a probabilidade para o decaimento não-radioativo via transições multifonônicas e W^{TE} o correspondente via transferência de energia, temos que para tais transições entre um estado i e um estado j a equação (2.53)⁴ nos fornece o tempo de vida total no nível i :

$$\frac{1}{\tau_t} = \sum_j A_{ij} + \sum_j W_{ij}^{MF} + \sum_j W_{ij}^{TE} \quad (2.53)$$

Por fim, define-se a eficiência quântica η como a contribuição radioativa da taxa total de relaxação de um nível de energia dado, sendo uma propriedade importante para lasers e aplicações de amplificação:

$$\eta = \tau_t A \quad (2.54)$$

⁴O somatório é sobre todos os estados finais j .

Capítulo 3

Conversão Ascendente de Energia (CAE)

A conversão ascendente de energia (CAE), ou *Upconversion* em inglês, refere-se ao processo de geração de radiação isotrópica, luminescência, com energia maior que a energia dos fótons absorvidos pela fonte de excitação óptica. São necessários dois ou mais fótons absorvidos pelo mesmo íon para se obter a emissão de um único fóton mais energético, ou seja, $\lambda_{emis} < \lambda_{exc}$ [37][38]. No entanto, a energia envolvida no sistema é conservada e a intensidade da luz emitida I_{CAE} é proporcional a intensidade de cada fóton que está sendo bombeado na amostra, I elevado a n , onde n é o número de fóton absorvido por fóton gerado, sendo $n > 1$:

$$I_{CAE} \propto I^n, \quad (3.1)$$

assim se $n = 2, 3, 4, \dots$, temos a absorção de 2, 3, 4... fótons respectivamente por fóton gerado.

O interesse no entendimento da CAE, foi inicialmente em busca de minimizar perdas em *lasers* ou amplificadores. Porém os mecanismos da CAE mostraram ter maiores aplicações, além de dar informação sobre níveis eletrônicos de altas energias, que são em suma dificilmente bombeados diretamente. *Lasers* compactos de estados sólido emitindo em comprimento de onda curtos, tornou-se a maior área de aplicação da CAE, por apresentar melhor eficiência sobre outras técnicas. Sobre a técnica de excitação direta com ultravioleta (UV), com frequência de saídas menores do que de entrada (*downconversion*), a CAE se mostra mais vantajosa por reduzir a degradação do hospedeiro induzida pela fotoionização, no caso de técnicas como geração de segundo harmônico (GSH), a CAE se sobressai por não ser necessário casamento

de fase, potência de pico alta, podendo ser utilizados *lasers* de baixa potência (contínuo), além de serem de baixo custo e factível. Diferentes processos de excitação não linear podem dar origem à fótons da CAE, sejam eles criados por um único íon, ou por agregados, os quais são caracterizados por processos cooperativos. Todos esses processos podem ser ressonantes ou não (quando é preciso envolver fônons da rede) para que o sistema satisfaça o equilíbrio energético.

3.1 Processos CAE envolvendo um único íon:

Nesta seção e na seguinte vamos esquematizar processos CAE ressonantes, ou seja, aqueles os quais absorção e emissão de luz são feitas diretamente de níveis eletrônicos condizentes com o comprimento de onda em questão. Aqui como o próprio nome já diz, só envolvemos um íon durante o processo.

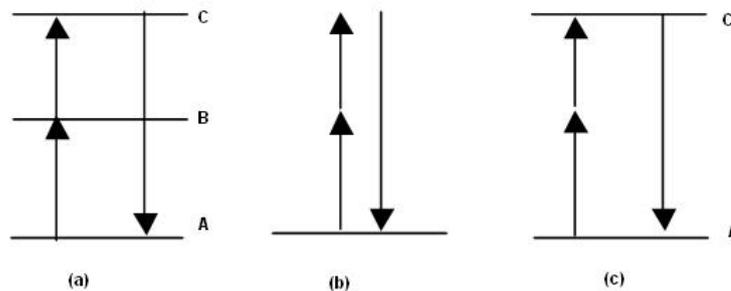


Figura 3.1: *Processos CAE envolvendo um único íon: (a) Absorção sequencial de dois fótons, (b) Geração de segundo harmônico e (c) Absorção simultânea de dois fótons*

Cada processo aqui citado apresenta uma eficiência quântica usual η , que por sua vez é definida em termos percentuais, tendo vista que estamos lidando com mecanismos não lineares, enquanto tal eficiência apresenta dependência linear com a intensidade do fluxo de excitação, não demonstrando assim qualquer significado, desta forma é preciso normalizá-la pra o fluxo incidente. η é definida em unidade de $[cm^2/W]$ quando se trata de processos envolvendo absorção de 2 fótons, para casos onde há absorção de n fótons, a eficiência é dada em $[cm^2/W]^{n-1}$. Por exemplo, a eficiência quântica da absorção sequencial de dois fótons é maior do que para absorção simultânea, em virtude da ressonância intermediária existente no primeiro caso[39].

Absorção Sequencial de dois fótons

Absorção sequencial de dois fótons ou ESA, do inglês *Excited State Absorption*, ocorre quando dois fótons incidentes promovem o íon a um estado excitado **C** após passar por um estado intermediário **B** e relaxar do nível **C** para o fundamental **A** emitindo um fluorescência anti-Stokes, ou seja, o comprimento de onda do fóton emitido é menor do que o comprimento de onda dos fótons absorvidos [39], como mostrado no item (a) da figura (3.1).

Geração de Segundo Harmônico- GSH

No caso da geração de segundo harmônico um íon interage com dois fótons e transfere essa energia para o vácuo, emitindo luz no dobro da frequência incidente. Um processo completamente dependente da não linearidade do material e que não exibe transição eletrônica (absorção) como mostrado no item (b) da figura (3.1).

Absorção Simultânea de fótons

Dois fótons são absorvidos simultaneamente para levar um íon que se encontra em seu estado fundamental **A** a um estado excitado **C**, já que a energia de apenas um fóton não é suficiente para excitar o íon o qual não apresenta uma ressonância intermediária. Esquematizado no item (c) da figura (3.1).

3.2 Processos Cooperativos de CAE:

Os processos cooperativos de CAE tornam-se possíveis à medida que a interação entre os íons vizinhos é capaz de acoplar seus níveis de energia. Para tal, a distância entre estes é de suma importância e por sua vez a concentração dos mesmos também, caracterizando assim suas eficiências [40]. Nestes processos os fótons são compartilhados entre os íons vizinhos, seja num processo de absorção ou emissão. Entre os processos cooperativos, que originam conversão ascendente de energia, podemos citar:

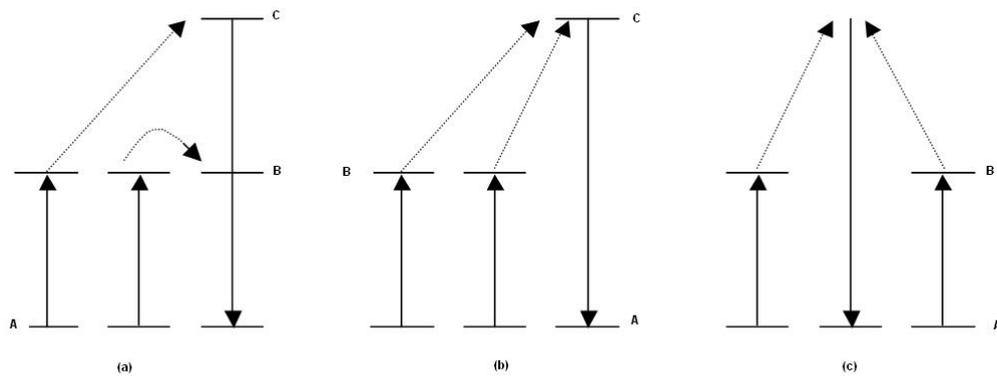


Figura 3.2: *Processos cooperativo de CAE: (a) APTE, (b) Sensibilização cooperativa e (c) Luminescência cooperativa*

Transferência de energia por adição de fótons- APTE

APTE, do francês *Addition de Photons par Transferts d'Énergie*, ou ETU, do inglês *Energy Transfer upconversion* ocorre quando duas ou mais transições sucessivas levam um íon para o estado excitado **C**, passando pelo estado excitado intermediário **B**, através de dois ou mais íons que se encontram em seus estados excitados. Os íons doadores voltam ao seu estado fundamental **A** no momento em que o íon receptor foi promovido ao seu estado de maior energia **C**. Aqui não é necessário a transferência simultânea das energias dos doadores. O processo está representado no item (a) da figura (3.2).

Sensibilização Cooperativa

É o processo o qual envolve dois íons excitados transferindo suas respectivas energias simultaneamente à um terceiro íon, levando este para o seu nível excitado **C**, como mostra o item (b) da figura (3.2).

Luminescência Cooperativa

Neste processo dois íons em seus respectivos estados excitados **B** interagem e decaem simultaneamente para o estado fundamental **A**, emitindo um único fóton com o comprimento de onda menor do que o do fóton absorvido por um único íon. Este processo conta com a interação coulombiana e está esquematizado no item (c) da figura (3.2) [41].

3.3 Processos Não Ressonantes

Na prática os sistemas tornam-se mais complexos, podendo haver mais de um processo de conversão ascendente simultaneamente, ou seus efeitos podem ser gerados ou reforçados por outros mecanismos. Uma situação de grande ocorrência são os processos não ressonantes, já que os íons devido às diferentes simetrias do hospedeiro sofrem alargamento inhomogêneo, variando os níveis de energia de cada íon, sendo assim, para que haja uma ressonância perfeita é preciso que haja criação e aniquilação de fônons, pois a diferença de energia precisa para a transição ressonante é obtida através da rede. De fato, tais mecanismos demonstram uma forte dependência com a população de fônons da matriz hospedeira e são menos prováveis a baixas temperaturas, onde transições fonônicas são atenuadas.

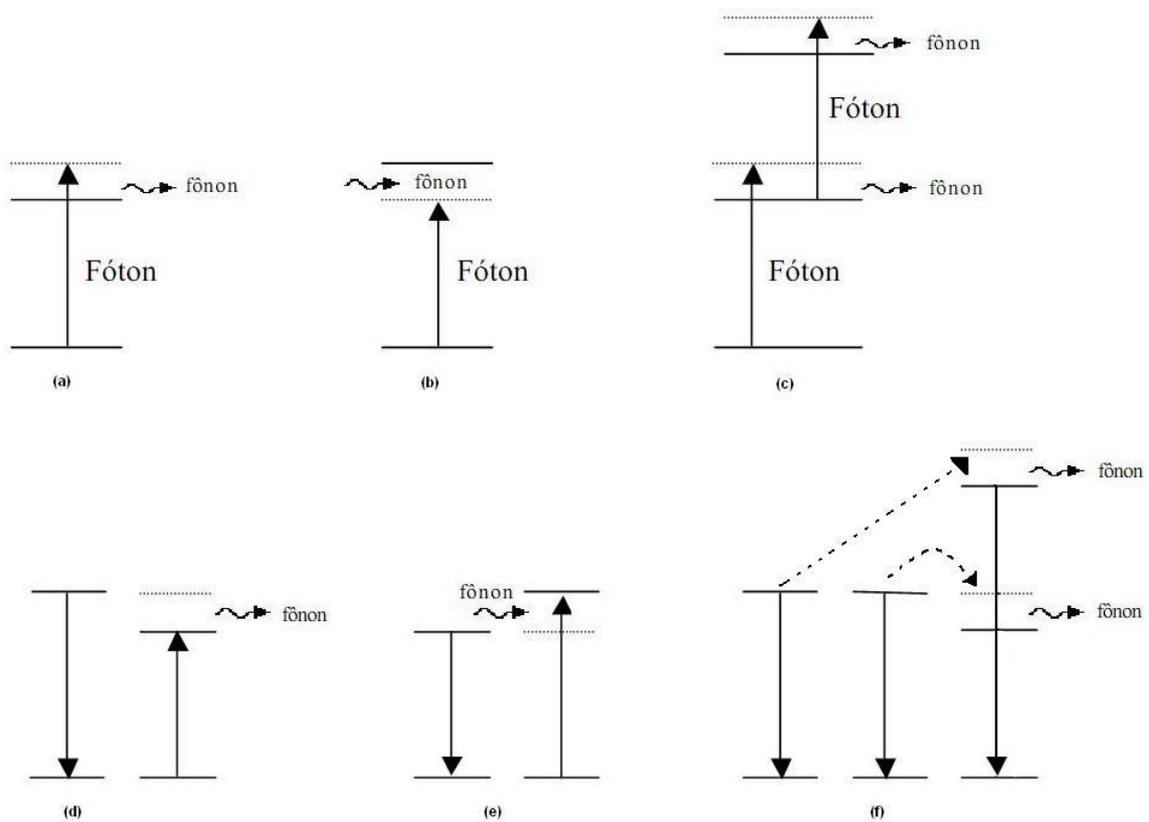


Figura 3.3: *Processos não ressonantes*

A figura (3.3) representa os processos de absorção de um fóton assistido por fônon, nos caso em que o fóton tem energia maior,(a) e menor,(b) que o *gap* de energia; a absorção sequencial de dois fótons, permitida somente com a criação de dois fônons, no item (c); transferência de energia assistida por fônons nos dois itens (d) e (e) e APTE com fônons.

3.4 Processos CAE mais prováveis

A tabela (3.4) mostra processos de conversão ascendente por dois fótons com suas respectivas eficiências e matrizes exemplares. Uma análise dos regimes de energia retrata a diferença, a priori, destes processos devido às ressonâncias envolvidas com os fótons de entrada e saída, para as eficiências mais altas os fótons interagem com o meio por um tempo maior, o qual é obtida praticamente na existência de ressonâncias. Como mostrado, os mecanismos APTE e ESA são os mais eficientes, pois estão mais próximos do caso de ressonância completa. Portanto nas seções a seguir serem apresentadas algumas considerações importantes no que diz respeito a esses processos.

| Processos CAE por dois fótons | Eficiência Relativa $\eta [W/cm^2]$ | Matrizes |
|--------------------------------|--|-------------------|
| APTE | 10^{-3} | $YF_3 : Yb : Er$ |
| ESA | 10^{-5} | $SrF_2 : Er$ |
| Sensibilização Cooperativa | 10^{-6} | $YF_3 : Yb : Tb$ |
| Luminescência Cooperativa | 10^{-8} | $YbPO_4$ |
| GSH | 10^{-11} | KDP |
| Abs. Simultânea de dois fótons | 10^{-13} | $CaF_2 : Eu^{2+}$ |

Tabela 3.1: Processos CAE por dois fótons e suas respectivas eficiências em determinados materiais [39].

3.4.1 Absorção de Estado Excitado- ESA

O mecanismo ESA é bastante conhecido e foi estudado primeiramente no final da década de 50 quando Bloembergen [42] se utilizou da idéia para construir um contador de estado sólido para o infravermelho e desde então outros autores vem utilizando a técnica de absorção sequencial de mais de um fóton para aumentar frequências de excitação. Detalhando o processo, temos um fluxo incidente Φ_1 que, contendo fótons com energia ressonante entre os estados fundamental **A** e o excitado **B**, com uma grande parte destes sendo absorvidos, em seguida, fótons do fluxo Φ_2 incidente ressonantes com a diferença entre os níveis excitados **B** e **C** podem ser absorvidos por um dos íons no estado **B**, como indicado na figura(3.4). Excitando o sistema com um *laser* contínuo, ou em inglês *continuous wave (c.w.)*, sem que haja saturação do nível **B** a fluorescência emitida pelo nível **C** será proporcional à $\Phi_1\Phi_2$, particularizando para o caso

onde os *gaps* de energia entre **B-A** e **C-B** são idênticos, a radiação emitida será proporcional à Φ^2 , podendo ser influenciada pela razão entre as taxas de bombeamento óptico R_1 e R_2 [43]. De forma geral, se n absorções são necessárias no processo a fluorescência torna-se proporcional à Φ^n .

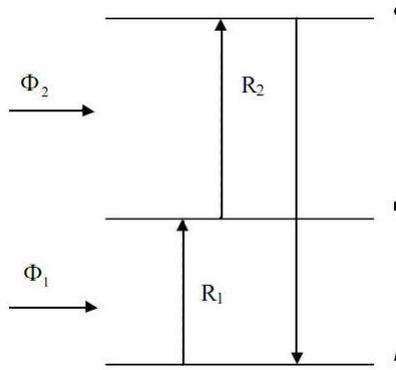


Figura 3.4: *Diagrama de Energia ESA*

O decaimento da fluorescência anti-Stokes nos dá informação somente da relaxação do estado **C**, a qual é idêntica a uma medida excitando diretamente o estado. Para os casos onde as transições ressonantes não tem o mesmo *gap* de energia, são necessários mais de um laser para bombear diretamente em cada nível excitado ressonante, para superar esta desvantagem necessita-se de uma perfeita coincidência entre essas duas energias de transição, podendo ser dada pela criação ou aniquilação de fônons.

3.4.2 Conversão Ascendente por Transferência de Energia- ETU

De forma parecida com que ocorreu com mecanismos ESA, a ETU foi inicialmente estudada para fins de melhor eficiência de contadores quânticos no infravermelho e foi estendida e aprimorada por outros autores. Este efeito pode estar contido em processos cooperativos ou não. A transferência de energia pode ser usada para aumentar a eficiência de bombeamento dos íons ativos como também pode causar a diminuição da fluorescência através das interações que reduzem o tempo de vida, denominada “*quenching*”, causadas por relaxação cruzada, por constituir um outro canal de decaimento para o estado fundamental. Alguns tipos de processos ETU serão esquematizados. A figura (3.5) mostra um processo simples de transferência de energia por migração de energia. É um processo que ocorre geralmente entre íons idênticos, ou

seja, quando sensitizador=ativador, ou a energia que passa de um sensitizador a um ativador é igual, a energia da transição entre o estado fundamental **A** e o excitado **B** do ativador.

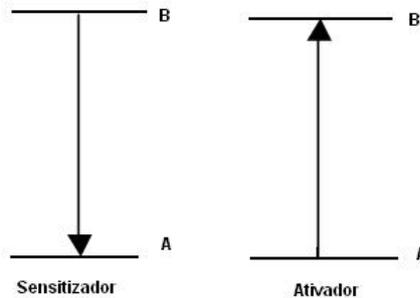


Figura 3.5: *Esquema de transferência por migração de energia.*

Existem diversos processos de ETU e alguns dos aqui detalhados encontram-se bastante citados na literatura, como por exemplo transferência de energia seguida de ESA, que é o caso onde o sensitizador em seu estado excitado transfere energia ao ativador em seu estado fundamental **A**, promovendo-o ao estado excitado **B**, em seguida ocorre ESA a partir deste estado **B** do íon aceitador elevando-o ao estado excitado mais alto **C**, como indicado no item (a) da figura (3.6). A transferência de energia sucessiva, é quando somente o sensitizador absorve fótons do fluxo incidente Φ e transfere energia ao ativador levando-o primeiramente ao seu estado excitado **B**, logo após promove-o ao estado excitado **C** por uma segunda transferência de energia, como se segue no item (b) da figura (3.6). O item (c), esquematiza o processo de conversão ascendente de energia por relaxação cruzada. Se o sensitizador e o ativador são íons idênticos, os fótons do fluxo incidente Φ são absorvidos pelos dois levando-os ao estado excitado **B**. Então, uma transferência de energia coloca o ativador em seu estado **C** e o sensitizador decai a seu estado fundamental. Nestes casos além da promoção de níveis devido à transferência de energia, os ativadores podem ser promovidos a níveis mais altos por outros tipos de interações.

Um caso que será tratado em capítulos posteriores é o de sensibilização cooperativa, onde temos a interação entre três íons, dois que estão em seus estados excitados transferem energia em conjunto para um terceiro possibilitando-o chegar a seu nível excitado e assim emitir fluorescência anti-Stokes, são casos onde o íon 3 não tem níveis sensíveis a radiação de excitação, necessitando mais de um sensitizar para intermediar o processo. Para todos os processos

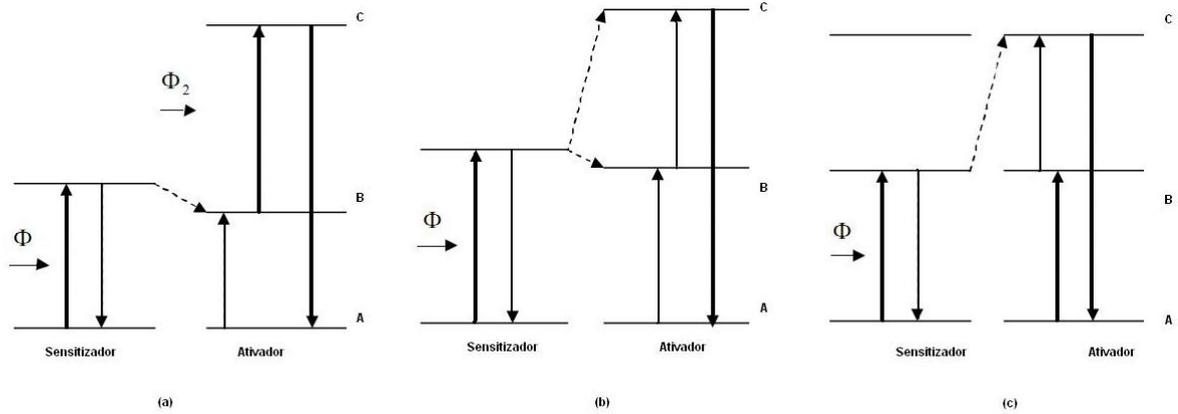


Figura 3.6: Alguns esquemas de transferência energia: (a) ETU seguida de ESA, (b) Transferência de energia sucessiva e (c) CAE por relaxação cruzada.

a intensidade da emissão anti-Stokes I_{a-S} é proporcional ao fluxo de excitação envolvido no processo, nos caso onde são necessários mais de um fluxo incidente, a intensidade é proporcional ao produto dos fluxos, $I_{a-S} \propto \Phi_1 \Phi_2$.

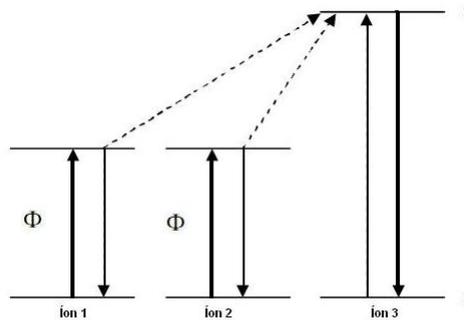


Figura 3.7: Sensibilização Cooperativa.

Uma das formas de diferenciar processos ESA de ETU está no comportamento temporal do sistema, para o caso de absorção sequencial de estados excitados, o tempo de subida (tempo de excitação) é praticamente “instântaneo”, coincidindo com ao tempo de excitação de bombeamento de um laser pulsado, enquanto que no ETU essa dinâmica é mais lenta, tendo em vista que este processo depende da transferência de energia de outros íons excitados, como indicado na figura (3.8). 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, facilitando o aparato experimental. Para ETU devemos considerar que as concentrações de terras raras devem ser suficientemente altas ($\geq 1\% \text{Mol.}$) para que a interação íon-íon satisfaça o mecanismo.

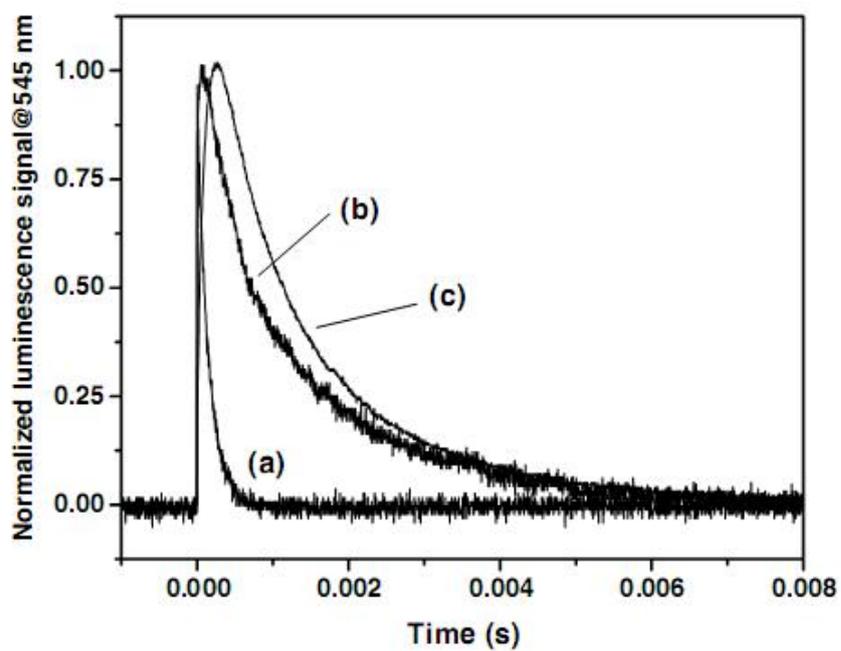


Figura 3.8: Dinâmica da luminescência normalizada para a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} em pós de Al_2O_3 . (a) Laser pulsado (sinal de referência); (b) amostra dopada com Tb^{3+} ; (c) amostra codopada com Tb^{3+} e Ce^{3+} . O comprimento de onda de excitação é 355 nm [44].

Capítulo 4

Materiais Luminescentes

Luminescência é definida como a geração de luz obtida em um meio através de um estímulo. Neste âmbito tem-se várias formas de estímulo, tais como fotoluminescência, gerada por excitação óptica, quimiluminescência resultando de uma reação química, eletroluminescência em resposta a uma corrente elétrica, radioluminescência via radiação ionizante, catodoluminescência por feixes de elétrons, mecanoluminescência referente a uma excitação mecânica e assim por diante.

Um material luminescente é também conhecido como fósforo. Em geral esses materiais constituem uma matriz hospedeira contendo impurezas, íons luminescentes, denominados ativadores. Ativadores típicos são metais de transição e íons de terras raras. O sistema hospedeiro + ativador funciona de forma tal que a rede é transparente à radiação incidente e o íon é excitado podendo emitir fótons. Sensibilizadores são úteis se o íon ativador não sente a excitação, por não ter um nível energético adequado, sendo assim, a energia é absorvida pelo sensibilizador e posteriormente transferida ao ativador.

Em termos de importância técnica o material luminescente deve ser facilmente ativado pela excitação fornecida e apresentar alta eficiência quântica. Ainda há a concorrência com processos não radioativos, como o caso em que a energia de estímulo é utilizada para excitar modos vibracionais da rede (fônons). Desta forma é necessário criar técnicas afim de suprimir este processo. Além disso o fósforo deve emitir numa frequência útil, ser facilmente fabricado, porém sua síntese exige altas temperaturas e alta pureza na preparação dos novos materiais. Outras ciências, mais sofisticadas, estão sendo utilizadas na fabricação destes dispositivos, tais como

tecnologia de filmes finos e suspensão química [22].

As aplicações baseadas na fotoluminescência de íons de terras raras têm alcançado posições importantes na sociedade. Por exemplo, os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} que emitem no vermelho, verde e azul estão sendo usados em iluminação, lasers, tubos de raios catódicos, mostradores ópticos, etc. Estes íons apresentam propriedades fotofísicas singulares exibindo espectros com bandas extremamente estreitas e seus complexos apresentam alto rendimento quântico tornando-se promissores na aplicação como marcadores ópticos e sondas. Novos materiais contendo íons terras raras estão sendo preparados formando uma grande diversidade de compósitos com maior versatilidade nas aplicações de suas propriedades ópticas [23]. Inclusive síntese de combustão tem sido um método antigo utilizado para caracterizar fósforos a base de ativadores de terras raras e que ainda vem apresentando grande sucesso [24].

4.1 Nanocristais

Uma nova física vem surgindo quando se vai à escalas nanométricas, levando à efeitos distintos aos esperados em *bulk* (análogo macroscópico volumar), como representado na figura 4.1, a qual propriedades espectrais se modificam com a mudança de escala. Notar que o nanocristal é mais eficiente do que o *bulk*. Isso porque ao tratar de sistemas cristalinos que apresentam dimensão menores do que o raio de *Bohr do exciton* eles demonstram características muito especiais, como aumento do *gap* (semicondutores) de energia e aumento da probabilidade de transição radiativa. Algumas das vantagens de se trabalhar com materiais cristalinos estão no fato de possuírem uma alta seção de choque de absorção óptica ou uma melhor condutividade térmica. E no caso de materiais em escala nano, onde o tamanho das partículas é muito menor do que o comprimento de onda da luz visível ocorre a redução do espalhamento interno de luz. Além disto, os mecanismos de relaxação radiativa e não radiativa são fortemente afetados para esses nanomateriais pela recombinação não radiativa, que está relacionada com o domínio da superfície quando o diâmetro da partícula D é menor que o raio de Bohr a_B ($D < 2 a_B$), o que leva à desvantagem de uma eficiência quântica baixa.

Nanocristais podem formar-se em novas fases e podem apresentar melhores propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Materiais nanocristalinos também servem como modelos para

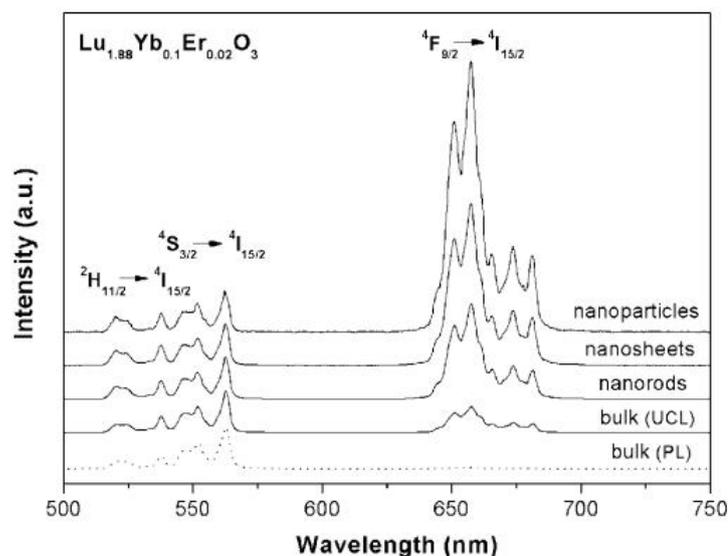


Figura 4.1: Espectro da Luminescência UCL (Luminescência de conversão ascendente com excitação=980nm) e PL(Fotoluminescência com excitação=380nm) da matriz não estequiométrica $Lu_{1.88}Yb_{0.1}Er_{0.002}O_3$ em nanocristais e bulk [25].

o uso da espectroscopia de luminescência ao estudo da estrutura de superfície e química e defeito em superfícies interiores de materiais em escalas maiores, do tipo *bulk* [26]. A eficiência de nanocristais luminescentes diminui consideravelmente como um resultado destes processos mecânicos, devido aos danos causados na superfície, onde a morfologia das partículas é alterada de forma imprevisível. Dependendo do método utilizado na fabricação dessas nanopartículas torna-se difícil alcançar um elevado grau de uniformidade de composição [27]. Neste meio, o pequeno tamanho do grão se faz necessário para a diminuição da dispersão óptica [28].

Para eliminar a contribuição não radioativa desses materiais e assim aumentar a luminescência do mesmo, foi introduzido a técnica de dopagem com tais fins, por Bhargava [29]. Onde inclui-se uma impureza em uma estrutura confinada quanticamente, desta forma 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. A maior vantagem de colocar um ativador de terra-rara ou metal de transição num nanocristal semiconductor é modificar a taxa de transferência de portadores do hospedeiro para a impureza sem alterar os níveis eletrônicos internos, figura (4.2). Isto

permite melhorar a eficiência sem mudanças significativas na cromaticidade ¹ [30]. Materiais nanocristalinos isolantes dopados com íon de terra rara ou metais de transição, apresentam propriedades ópticas significativamente diferentes da maior parte dos materiais. Tais diferenças são esperadas devido a:

- efeitos de confinamento sobre os espectros vibracionais dos nanocristais;
- aumento do papel das impurezas na superfície, modificando as propriedades ópticas em virtude da desordem superficial;
- alteração das bandas eletrônicas da matriz hospedeira.

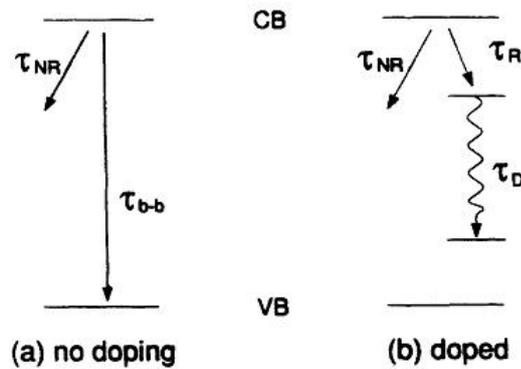


Figura 4.2: Esquema do processo de relaxação em nanocristais:(a)sem impurezas, (b) com impurezas [29].

Esta taxa de transferência tem uma forte dependência com o tamanho do nanocristal, uma grande importância dessa relação é que a eficiência quântica cresce com o decréscimo do tamanho da partícula, como ilustrado na figura (4.3) do artigo de Bhargava [30] com dois sistemas distintos, $ZnS : Mn^{2+}$ e $Y_2O_3 : Tb^{3+}$.

Para o processo de recombinação mostrado na figura 4.2, a eficiência interna é dada por:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nr}}, \quad (4.1)$$

onde A_{rad} e A_{nr} são as taxas de relaxação radiativa e não-radiativa respectivamente. O termo τ_{b-b} (figura (4.2)) é a taxa de recombinação interbanda, que não aparece quando o material

¹Cromaticidade é uma especificação objetiva da qualidade de uma cor, independentemente de sua luminosidade

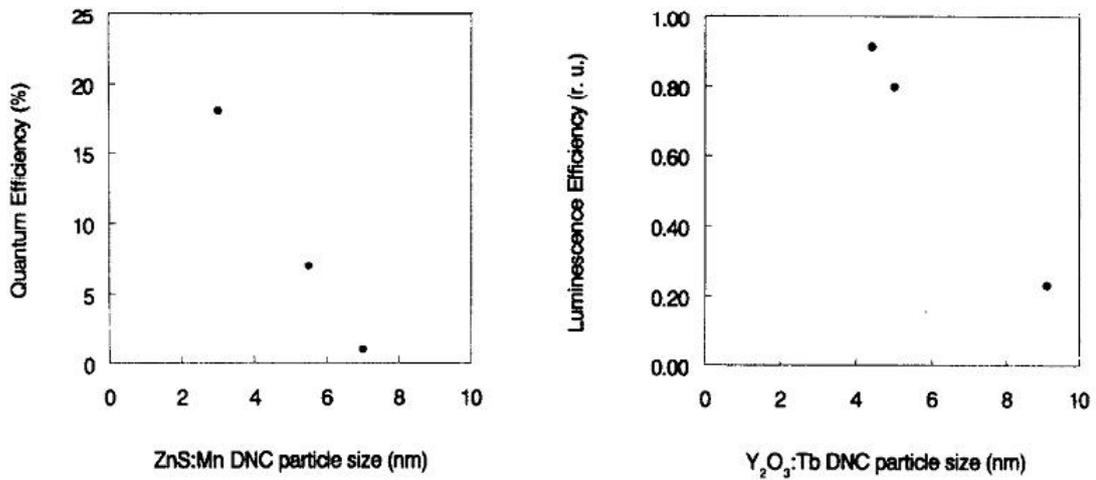


Figura 4.3: *Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: ZnS : Mn²⁺ e Direita: Y₂O₃ : Tb³⁺ [30].*

é dopado porque é pequena, sendo desprezível já que a relaxação não-radiativa é dominante. A taxa de relaxação não-radiativa 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 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 temos:

$$\eta = \frac{1}{1 + \beta D^2}, \quad (4.2)$$

onde β é igual a $\frac{A_{rad}}{A_{nrad}}$.

A equação acima reafirma a forte dependência da eficiência luminescente com o tamanho do cristal.

4.1.1 Interações Nanoscópicas

Interações em dimensão *nano*(10^{-9}), como dito anteriormente, levam a um outro olhar da Física que não o da Física convencional. Tais interações são capazes de modificar a luminescência do material via interações com o campo cristalino, acoplamento elétron-fonôn e interações entre luminóforos vizinhos. Vamos detalhar melhor essas relações.

Interação com campo cristalino:

Ao considerar ativadores em matrizes diferentes observa-se diferentes propriedades ópticas, refletindo a dependência com o campo cristalino, levando à mudanças do estado de oxidação e modificações de ressonâncias eletrônicas. Por exemplo, a força do campo cristalino é responsável por definir a cor na qual o ativador emite, ou seja, determina qual a posição espectral de cada transição óptica. Isto está ligado qualitativamente com o sítio o qual o íon luminescente ocupa, fazendo ele sentir intensidades do campo cristalino distintas, possuindo transições ópticas com valores de energia distintos levando a emissão de outras cores. Sendo assim, a estrutura cristalina define qual posição o íon ocupa e mais a qual simetria cada íon está sendo exposto. Lembrando que para TR^{3+} as transições 4f não dependem fortemente do campo cristalino, como foi visto no capítulo 2.

É importante ressaltar que nem todas as matrizes apresentam mesma simetria envolvendo cada centro ativador, ou seja, apresentam cristalografia dos sítios idênticas, existem matrizes que apresentam sítios cristalográficos com diferentes simetrias, fazendo com que íons presentes em sítios distintos apresentem propriedades espectrais diferentes. Além do que, se um íon raro ocupar um sítio na estrutura cristalina que apresente simetria de inversão, este cai na zona proibida de transições ópticas de natureza dipolo elétrico, podendo somente ocorrer transições do tipo dipolo magnético, mas se não há simetria de inversão podemos tratar essas transições como mostra a *Teoria de Judd-Ofelt* de forma a torná-las permitidas. Desta forma íons de terra rara que estão em sítios com considerável simetria de inversão, predomina as transições de dipolo-magnético, enquanto que quando não há simetria de inversão a probabilidade maior é de que ocorra transições do tipo dipolo-elétrico forçado. Portanto ao mudar o hospedeiro, estamos condicionados à mudanças da estrutura cristalográfica e portanto há uma série de variações no que diz respeito às características luminescentes dos íons ativadores.

Um outro exemplo diz respeito ao estado de oxidação do ativador. A figura (4.4) demonstra o caso do Eu^{3+} e do Eu^{2+} , que mesmo sendo o mesmo elemento, apresentam propriedades luminescentes distintas. O primeiro emite no vermelho e suas transições ocorrem dentro da camada 4f, ou seja, de natureza de dipolo elétrico forçado, estando numa estrutura γ da alumina, enquanto que o segundo emite no verde-azul, tem transições 4f-5d, que são de natureza

dipolo elétrico permitida, estando os estados $5d$ fracamente blindados do campo cristalino pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$, a função de onda $5d$ tem extensão larga, além disso o Eu^{3+} foi reduzido à Eu^{2+} após um tratamento térmico com NH_3 junto a mudança da estrutura γ para α da alumina, que por sua vez são diferentes, sendo a última mais estável.

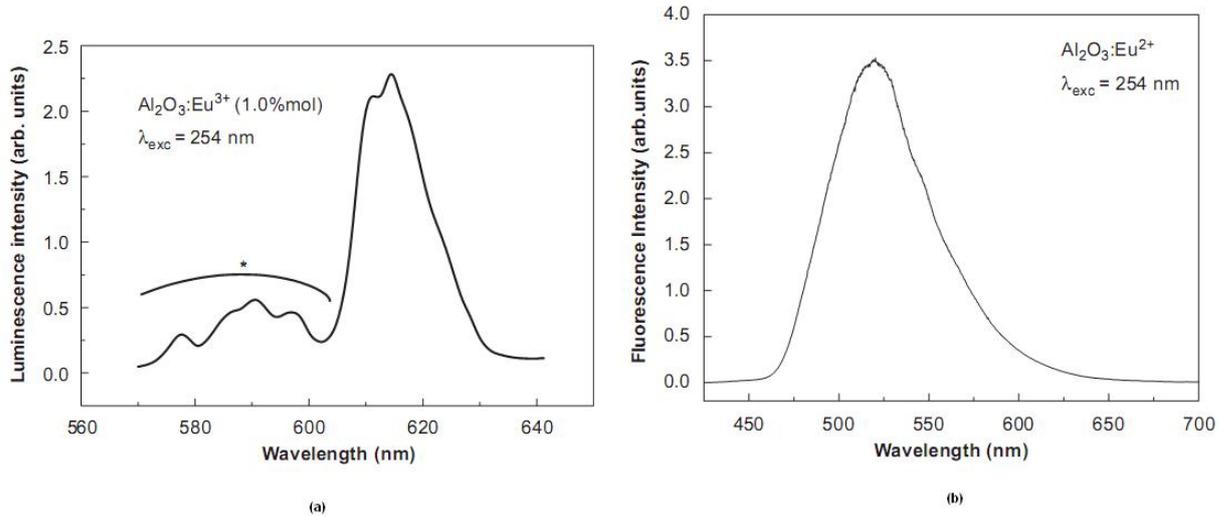


Figura 4.4: Espectro de Luminescência à temperatura ambiente do (a) $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ e (b) $Al_2O_3 : Eu^{2+}$ [31].

Acoplamento Elétron-fônon:

O acoplamento elétron-fônon interfere de forma direta na luminescência do material. A estrutura cristalina leva à mudança da intensidade do acoplamento, o qual varia de sítio à sítio. A geometria, constituintes da interface e do meio externo também funcionam como variáveis de interação elétron-fônon. Tais mudanças podem influenciar a relaxação da polarização da transição eletrônica através da modificação da largura de linha homogênea e a relaxação de população dos estados excitados eletrônicos ao modificar os tempos de vida.

Para conseguir uma melhor luminescência, ou seja, a supressão dos efeitos térmicos, é necessário conhecer bem o hospedeiro, para que se possa manipular a energia dos fônons, ter controle do tamanho dos nanocristais para modificar os espectros dos mesmos e dominar as interações interfaciais.

Matematicamente, é possível estabelecer uma relação entre o acoplamento elétron-fônon e a função de onda localizada para o elétron, através de um pequeno deslocamento atômico,

levando à variações nos autovalores de energia λ_n do Hamiltoniano H , segundo o teorema de Hellmann-Feynman [32]:

$$\frac{\partial \lambda_n}{\partial R_\alpha} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial R_\alpha} \right| \psi_n \right\rangle \quad (4.3)$$

onde $\langle \psi_n |$ são os autovetores do Hamiltoniano H , ∂R_α ($\alpha=x,y,z$) deslocamento linear na rede para o modo normal do fônon de frequência ω e α é o índice de deslocamento vibracional. Assim para pequenas distorções da rede, temos:

$$\delta \lambda_n \approx \sum_{\alpha=1}^{3N} \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial R_\alpha} \right| \psi_n \right\rangle \delta R_\alpha \quad (4.4)$$

Das vibrações clássicas chegamos às flutuações térmicas nos autoestados de energia:

$$\langle \delta \lambda_n^2 \rangle \approx k_B T \sum_{\omega \neq 0} \frac{\Xi_n^2(\omega)}{\omega^2}, \quad (4.5)$$

onde o acoplamento elétron-fônon é dado por:

$$\Xi_n(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial R_\alpha} \right| \psi_n \right\rangle \chi_\alpha(\omega), \quad (4.6)$$

sendo $\chi_\alpha(\omega)$ a amplitude do modo normal de vibração.

Em sistemas *bulk*, a densidade de estados de fônons apresentam uma faixa contínua, enquanto que, em nanocristais isolados, isto não é observado, mas sim um espectro discreto, que se dá ao fato de ocorrerem mudanças na densidade de estados dadas pelo efeito de tamanho finito. Estudos sobre cristais em micro (10^{-6}) e nano (10^{-9}) escalas mostram as mudanças na forma da evolução temporal da emissão e a redução drástica das taxas de decaimento quando se vai para a menor escala. O mecanismo exato responsável por uma relaxação eletrônica residual em nanomateriais é objeto de uma investigação contínua [34]. Pesquisas sobre diferenças entre materiais que tem dependência de suas propriedades com o tamanho finito, ou seja, materiais em escalas muito pequenas, como as retratadas acima, mostram que a redução das taxas de decaimento e portanto o aumento do tempo de vida dessas amostras não pode ser explicado, na maioria dos casos, por reabsorção múltipla de fótons pelo íon ativador, pois o coeficiente de absorção é muito baixo. Também não é provável que tal efeito seja explicado pela densidade

de estados fotônicos devido à periodicidade, como ocorre em materiais de *bandgap* fotônico, porque a estrutura periódica desses materiais não tem comprimento na ordem do comprimento de onda da luz. O que leva a diferença significativa dos tempos de vida radiativos de amostras nano e microcristalinas, são as mudanças produzidas pelo meio circundante a nanopartícula. Quando as partículas possuem tamanho menor do que o comprimento de onda local do campo elétrico atuante sobre o íon ativador, os efeitos esperados são determinados por efeitos combinados do meio interno e externo à nanopartícula, ou seja, o meio contido pela nanopartícula e o meio que preenche os vazios [35]. Meltzer [35], a fim de examinar o papel do meio envolvendo nanopartículas de $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, comparou medidas do tempo de vida da fluorescência do estado 5D_0 do Eu^{3+} cercado por ar, que possuem índice de refração $n=1$, e em demais líquidos com diferentes índices de refração, um forte efeito do meio circundante sobre o tempo de vida médio foi observado, de forma que o tempo de vida diminuía conforme aumentava o índice de refração.

O tempo de vida radioativo de uma transição eletrônica de um íon incrustado num meio é dada por [36]:

$$\tau = \frac{1}{f_{dip.el.}} \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2 + 2)\right]^2 n}, \quad (4.7)$$

onde $f_{dip.el.}$ é a força de oscilador de uma transição do tipo dipolo elétrico, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo e n o índice de refração.

A dependência do tempo de vida radioativo com o índice de refração surge a partir da mudança da densidade de estados de fótons (em meios, os quais diminuem a velocidade da luz) e modificação na polarizabilidade do meio envolvente. É necessário introduzir um índice de refração efetivo (n_{eff}) para o meio, que considera a proporção de nanopartículas no meio e seu índice de refração e o índice de refração médio dos meios comunicantes (n_{med}). Definido por Meltzer [35] como:

$$n_{eff} = x.n_{Y_2O_3} + (1 - x).n_{med}, \quad (4.8)$$

sendo x a representação da fração do espaço ocupado pelas nanopartículas, no caso de Y_2O_3 .

Assim para nanopartículas substituímos na equação (4.7) n por n_{eff} . Esse procedimento é válido quando o tamanho das nanopartículas é muito inferior ao comprimento de onda da luz. A

figura (4.5) mostra a dependência do tempo de vida radioativo de um nível em função do índice de refração do meio.

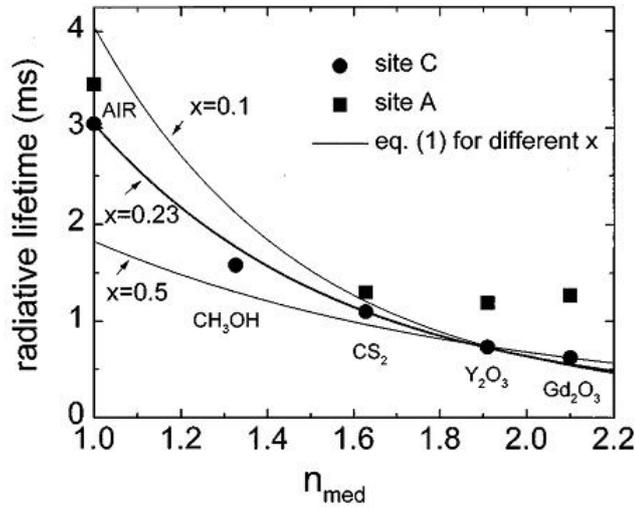


Figura 4.5: Tempo de vida radioativo do nível 5D_0 do Eu^{3+} em função do índice de refração médio do meio, à temperatura $T=295$ K, no sítio C, no sítio A e curva teórica [35].

Interação entre luminóforos vizinhos:

Da interação entre luminóforos vizinhos surgem os novos processos cooperativos, tais como transferência de energia cooperativa. Uma grande importância dessa interação é o espaçamento entre os luminóforos, que podem ser átomos, íons ou moléculas, assim modificações na nanoestrutura podem levar à mudanças na separação entre luminóforos e portanto modificações surgem a cerca da probabilidade da transferência de energia.

Vamos considerar a interação eletrostática entre dois luminóforos vizinhos, o seu Hamiltoniano pode ser descrito da seguinte maneira [16]:

$$H_{int} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{K \left| \left(\vec{r}_{A,i} - \vec{R} - \vec{r}_{B,j} \right) \right|^3}, \quad (4.9)$$

onde K é a constante dielétrica, $\vec{r}_{A,i}$ é a coordenada do elétron i , \vec{R} é separação nuclear e $\vec{r}_{B,j}$ é a coordenada do elétron j , o somatório é feito sobre todos os elétrons de A e B . Vários termos multipolares aparecem em forma de expansão em série de potências do denominador. Tal expansão foi expressa por Kushida[19] em termos de operadores tensoriais e nela considera-se transferência de energia induzida por dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo.

Fazendo uso da teoria de Judd-Ofelt no caso dos terras raras para transições do tipo dipolo elétrico forçado. Sendo assim a probabilidade de transferência expressa em termos de sua dependência radial:

$$P_{AB} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots, \quad (4.10)$$

sendo $\alpha^{(6)}$, $\alpha^{(8)}$ e $\alpha^{(10)}$ contribuições de dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente.

Outros processos cooperativos surgem, como avalanche de fótons [17], a qual é a não linearidade da fluorescência induzida por um feixe de bombeio acima de uma potência de corte. O efeito não linear é atribuído à existência de relaxação cruzada entre pares de íons vizinhos, mas para que o processo de avalanche seja auto-sustentável é necessário que a taxa de relaxação cruzada seja maior que a taxa de relaxação natural, já que ambas competem entre si.

Capítulo 5

Estudo da Luminescência do Európio em pós óxidos

Nanocristais dopados com íons de terras raras demonstram um grande potencial como fósforo. Para tal é necessário uma alta eficiência quântica luminescente, a qual é conseguida manipulando tamanho, concentração de íons e tipo do nanocristal. Apresentam vantagens tais como: não são tóxicos e não sofrem fotodegradação, fatores importantes que limitam o uso de semicondutores de pontos quânticos e moléculas orgânicas em meios biológicos e são ótimos conversores de energia (CAE). Em termos macroscópicos, onde podemos falar do estudo coletivo (*Ensembles*, em inglês) de nanopartículas, estas são dispersas em matrizes poliméricas para aplicação em lâmpadas frias, sensores, mostradores ópticos entre uma infinidade de dispositivos.

Neste sentido, novos fósforos vem sendo testados para uma melhor eficiência no que diz respeito a luminescência de tais dispositivos, além de estudos sobre quais íons e suas concentrações são mais importantes para que tipo de efeito queremos atingir. Neste capítulo vamos dar ênfase ao terra rara európio e seu comportamento em redes do tipo óxidos.

5.1 O Európio

O európio, foi inicialmente encontrado por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran em 1890, num concentrado de samário e gadolínio, que apresentavam linhas espectrais que não correspondiam

a nenhum deles, porém foi em 1896 com Eugène-Anatole Demarçay, que o európio, até então um elemento desconhecido foi identificado em amostras de samário e apenas em 1901 foi isolado. O novo elemento foi denominado európio, originado do continente europeu. É um metal que não se encontra puro na natureza, além de ser difícil de ser isolado, geralmente as fontes mais conhecidas de európio são os materiais bastnasita e monazita. À temperatura ambiente, o európio é sólido e apresenta aparência branco-prateado, sendo bastante dúctil¹, extremamente reativo, oxidando rapidamente com o ar [45].

Como todo terra rara, o európio também possui raio atômico médio aproximado de 10^{-10} m, encontrando-se em estados de oxidação² $3+$ e $2+$. A estrutura cristalina do európio puro é cúbica de corpo centrado (CCC), como indicado na figura(5.1) [46] [47].

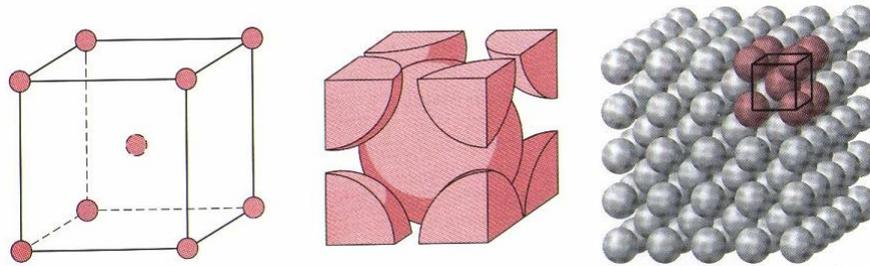


Figura 5.1: *Reticulado Cristalino: Cúbico de Corpo Centrado-CCC* [46][47].

Íons trivalentes de európio (Eu^{3+}) são eficientes emissores no vermelho, enquanto que divalentes Eu^{2+} emitem na região verde-azulada, os trivalentes são mais comumente utilizados em estudos fotoluminescentes devido sua emissão ser de carácter de banda muito estreita e de alta intensidade, suas transições ocorrem do nível 5D_0 para os níveis 7F_J ($J=0,1,2,3,4,5$ e 6) dentro da camada 4f. Na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ambos os estados não são degenerados, já que $J=0$ eles não sofrem efeito *Stark* pronunciado pelo campo cristalino, tal natureza sugere que o íon ocupe sítios de simetria idênticos facilitando informações de seus dados espectrais e fornecendo suspeitas sobre uma eventual existência de mais de uma simetria local ocupada pelo íon Eu^{3+} . Outras duas grandes vantagens do íon trivalente de európio é que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é usada como transição de referência, apresentando natureza dipolo magnético, por consequência não sofre intervenções do campo cristalino em sua intensidade, enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de carácter dipolo elétrico forçado, portanto hipersensível ao ambiente

¹Um material dúctil é aquele que se deforma sob tensão cisalhante, não se rompe sem sofrer grande deformação.

²Indica o número de elétrons que um átomo ou íons ganha ou perde para atingir estabilidade química.

do campo cristalino ao redor do íon, de tal forma a fornecer informação sobre a influência da vizinhança ao íon, caracterizando-se assim em uma sonda experimental para o estudo de ambientes cristalinos[48] [49]. Os primeiros estados do Eu^{3+} e suas respectivas energias encontram-se na tabela (5.1), ressaltando que esses valores não mudam com a matriz hospedeira.

| Energia do centro de Gravidade [cm^{-1}] | Estado |
|--|---------------|
| 0 | 7F_0 |
| 372 | 7F_1 |
| 1026 | 7F_2 |
| 1866 | 7F_3 |
| 2823 | 7F_4 |
| 3849 | 7F_5 |
| 4907 | 7F_6 |
| 17293 | 5D_0 |
| 19027 | 5D_1 |

Tabela 5.1: Primeiros Níveis de Energia do Európio (estrutura: $LaF_3 : Eu^{3+}$) [50].

5.2 Pós Óxidos dopados com Európio

A procura de uma matriz mais eficiente para a geração de luz para determinados fins ópticos, leva a pesquisa de variados hospedeiros com distintos dopantes. Aqui apresentaremos dados sobre taxa de relaxação radiotiva e não radioativa, tempo de vida, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e simetria de inversão de quatro matrizes diferentes contendo o íon trivalente de európio Eu^{3+} .

As redes aqui trabalhadas foram óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ítrio (Y_2O_3), oxior-tosilicato de ítrio (Y_2SiO_5) e oxior-tosilicato de gadolínio (Gd_2SiO_5), codopadas com európio trivalente Eu^{3+} , onde seus precursores encontram-se na tabela (5.2). A substituição do Al^{3+} por TR^{3+} no óxido de alumínio não é trivial devido à diferença de tamanho dos íons (o raio iônico do íon de alumínio é o dobro do raio iônico do íon do TR). Porém a técnica de combustão tem se mostrado eficiente neste processo de substituição talvez devido à natureza drástica da reação. No caso do óxido de ítrio dopado com TR^{3+} , um excelente conversor ascendente de energia, a substituição é trivial, visto que neste caso o raio iônico é praticamente o mesmo. Em busca de materiais luminescentes de alta eficiência e que apresentem um amplo espectro de aplicação

(material multifuncional), amostras levemente modificadas do ponto de vista da composição dos elementos químicos formadores envolvidos, mas pouco exploradas, como o oxitortosilicato de ítrio e de gadolínio foram também preparados pela técnica de combustão. Essas quatro matrizes foram dopadas com európio trivalente na expectativa de utilizar a luminescência deste TR como sonda local para estudar e caracterizar as propriedades fisicoquímicas destes materiais. A matriz Y_2O_3 dopada com terra rara já vem sendo estudada há décadas, por apontar ótimas propriedades ópticas e mecânicas, tais como alta eficiência luminescente, alto grau de pureza, uma boa resistência química, estabilidade térmica, alta eficiência quântica, incluindo uma janela de transmissão de largura variando de 250 nm para 8 μm , no entanto, apesar da ítria ter muitas vantagens em relação a outros materiais tipo laser, o seu elevado ponto de fusão (2430-C) e uma mudança de fase à alta temperatura (2280-C) torna muito difícil crescer monocristais deste material [28] [51]. Normalmente, difração de raio-x mostra a ítria em sua fase usual, cúbica com dois sítios cristalográficos para o Y^{3+} , porém algumas vezes surgem fases do tipo monoclinica com três sítios inequivalentes, rotulados como sítio A, B e C, dois desses sítios, B e C, são cristalograficamente similares, diferindo-se somente o A, assim sendo, serão ocupados por terras raras trivalentes, levando à emissões diferentes [26] [52].

| Matrizes | Precursores |
|-----------------------|---|
| $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ | Nitrato de Ítrio ($Y(NO_3)_3 \cdot 6 \cdot H_2O$, 99.9% Aldrich), nitrato de európio ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5 \cdot H_2O$, 99.9% A.) |
| $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ | Nitrato de Alumínio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9 \cdot H_2O$, 99.9% A.), nitrato de európio ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5 \cdot H_2O$, 99.9% A.) |
| $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | Nitrato de Ítrio ($Y(NO_3)_3 \cdot 6 \cdot H_2O$, 99.9% A.), nitrato de európio ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5 \cdot H_2O$, 99.9% A.), sílica (<i>Sigma</i> – SiO_2) |
| $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | Nitrato de Gadolínio ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6 \cdot H_2O$, 99.9% A.), nitrato de európio ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5 \cdot H_2O$, 99.9% A.), sílica (<i>Sigma</i> – SiO_2) |

Tabela 5.2: Matrizes usadas neste trabalho e seus precursores.

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é uma matriz tecnologicamente importante, visto que apresenta uma janela larga de transparência que vai desde o ultravioleta ao infravermelho próximo, além de possuir excelentes propriedades mecânicas e uma boa estabilidade química [44][53]. Isto a faz conveniente para o uso como material hospedeiro de íon de terra rara, apesar do alumínio possuir raio atômico cerca de 0.5 Å, enquanto que os terras raras estão entorno de 0.9 Å[54]. Algumas fases estruturais da alumina são bas-

tante conhecidas, como as desordenadas γ , δ , θ e a fase termodinamicamente estável α -(Al_2O_3). A fase α por ser a mais regular, torna-se ineficiente no sentido de acomodar impurezas em seus centros regulares, no entanto os íons de terras raras quando se encontram neste meio apresentam alta eficiência luminescente. Já as fases irregulares γ , δ , θ , possuem vacâncias, facilitando a dopagem, mas como possuem alta irregularidade em sua estrutura, as transições eletrônicas de tais íons sofrem larga inhomogeneidade, tornando-se menos eficiente em termos de luminescência. Para driblar essas desvantagens, iniciamos a dopagem em fases desordenadas e logo em seguida submetemos a amostra a um tratamento térmico no qual ela evoluirá para a fase α [31].

As matrizes formadas por oxiortosilicatos (R_2SiO_5), onde R é um elemento químico trivalente positivo, dopadas com íons de terras raras são bem conhecidas em termos de materiais luminescentes por sua catodoluminescência. O Y_2SiO_5 dopado com TR tem sido pouco estudado como conversor ascendente, mas é muito conhecido por outras aplicações como em armazenamento de informação óptica e processamento não-linear de imagens. Em particular o (Y_2SiO_5) apresenta dois sítios inequivalentes, que produzem espectros luminescentes distintos quando ocupados por Eu^{3+} . Oxiortosilicato de ítrio dopado com európio tem demonstrado alta eficiência quântica e produção de CAE, além de serem candidatos promissores em aplicações de memória óptica [55]. Quando $R=TR$, terra rara, estes silicatos demonstram grande importância dentro dos compostos inorgânicos, que quando dopados com íons ativadores da luminescência, ou seja, outras terras raras, podem ser aplicados como meio ativos de laser, lâmpadas fluorescentes, telas intensificadoras de raio x, dispositivos cintiladores, entre outros. O gadolínio, Gd, é um ótimo elemento para constituir uma boa matriz com aplicações laser, por aumentar a luminescência do terra rara dopante, já que Gd se comporta como um sensibilizador no ultravioleta e portanto doador de excitação, além do que por ser um terra rara apresenta raio atômico aproximadamente igual ao dopante, facilitando a substituição dos íons [56]. É uma matriz que tem um leque enorme de aplicações e uma janela de transparência que cobre toda a região do visível e do infravermelho. O oxiortosilicato de gadolínio (Gd_2SiO_5) apresenta propriedades estruturais e espectroscópicas bem conhecidas, é caracterizado por uma estrutura monoclinica, com os íons Gd^{3+} igualmente distribuídos em dois diferentes sítios cristalográficos.

ficos de baixa simetria, que para o íon dopante, o qual substitue esses cátions, é interessante pela possibilidade de haver aumento das forças de oscilador das transições e portanto obter maiores probabilidades de transição [57]. Além de serem vantajosos devido ao seu baixo custo, alta eficiência de absorção em algumas regiões do espectro e alta estabilidade química [58]. O $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ também é usado como detetor de radiação gama, quando dopado com o TR cério. No entanto, $(Gd_2SiO_5 : Eu^{3+})$ não são tão investigados, particularmente para o caso da preparação da sílica hidrotermicamente, apesar de silicatos de terras raras pertencerem aos fósforos importantes, que têm aplicações extensas [59].

5.2.1 Preparação das amostras: síntese de combustão

As amostras foram preparadas via processo de síntese de combustão, no Laboratório de Fotoluminescência dos Materiais, na Universidade Federal do Vale de São Francisco (UNIVASF), em 2009, pelo professor Doutor Nikifor Rakov. O referido método, tem se mostrado bastante promissor na obtenção de pós nanoestruturados, com controle de características como pureza, homogeneidade química, forma e tamanho da partícula, além de apresentar um aparato experimental simples, é um processo de curto tempo e baixo custo. Basicamente, este método compõe-se da combinação de seus reagentes em um meio aquoso. Neste processo são utilizados os nitratos metálicos como materiais de partida utilizando um agente que atua como combustível, tal como a uréia. A mistura é aquecida até sofrer a ignição autosustentável em uma rápida reação de combustão. Deste evento resulta um produto seco, frequentemente cristalino e desaglomerado. No processo de combustão, qualquer que seja o tipo de queimador utilizado, há sempre produção de gases como NO , CO_2 , O_2 , N_2 . A liberação desses gases no processo de reação favorece a desagregação do produto final, aumentando sua porosidade. No entanto, a quantidade de energia que está associada à liberação dos gases a temperaturas elevadas é uma das principais perdas energéticas inerentes ao processo. A energia desprendida da reação entre os nitratos e o combustível é capaz de aquecer rapidamente o sistema, levando-o a elevadas temperaturas que podem chegar a 2000 K, garantindo um produto puro e cristalino. Os parâmetros que influenciam a reação, são o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, temperatura de ignição, quantidade de água contida na mistura precursora [24].

De acordo com cálculos estequiométricos, ver item (a) da figura (5.2), deve-se levar em conta a quantidade adequada dos grãos (neste trabalho, nitrato metálicos hidratados) e combustível. Após obtidos valores específicos da massa de cada componente (a), estes são levados a uma balança de alta precisão (b) e são misturados a água deionizada até virar um líquido homogêneo (c), em seguida são destinados a um forno pré aquecido à $\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d). O combustível usado em todas amostras foi uréia [$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$] que apresenta vantagens por ser de baixo custo e gerar a mais alta temperatura no meio reacional [60], levando a um tipo de combustão flamejante, porém durante o processo há formação de carbono (impureza) nas amostras. Após a mistura ir ao forno passa-se alguns poucos minutos para a reação ocorrer. Tal reação possui carácter exotérmico³, sendo a exotermicidade controlada pela natureza do combustível e razão combustível-oxidante. O processo evolui da seguinte maneira: a amostra se decompõe, desidratando e inflamando, há a liberação de gases e a amostra se transforma em flocos brancos com regiões pretas (correspondentes ao carbono), como mostra a figura (5.2)(e). Depois é levada a um segundo forno para sofrer tratamento térmico à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ no período de 2 h, o qual tem o objetivo de evaporar as impurezas, tais como carbono e ordenar a fase cristalina do material, que significa os cristais buscarem a sua fase mais estável, todos buscando uma direção bem definida e regular, transformando-se em pós brancos, como indicado na figura (5.2)(f). Como exemplo, a alumina Al_2O_3 inicia-se o processo usando nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) formando fases cristalinas de alumina em sua maioria desordenadas, tais como fases β e γ , as quais após o tratamento térmico se redefinem em uma fase dominante, a α , a mais ordenada. Ao dopar as amostras com o európio e passar pelo mesmo processo de síntese de combustão, na reação outras fases que não a esperada podem aparecer, sejam elas estequiométricas ou não, para isso fazemos a caracterização por difração de raio-x e verificamos as fases existentes e as suas proporções.

Podemos também verificar a composição química das fases por diversas técnicas, tais como, espectroscopia de massa e análise elemental. Quantidade, tamanho, morfologia, distribuição das fases e defeitos cristalinos podem ser estudadas com auxílio de microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. Neste trabalho foram feitas apenas difração de raio-x.

³Reação exotérmica é aquela que libera calor, ou seja, a energia do produto é menor do que a dos reagentes.



Figura 5.2: *Síntese de Combustão.*

5.2.2 Caracterização das amostras: difração de raio-x

Para estudar estruturas cristalinas é necessário que se use comprimentos de onda proporcionais as distâncias interatômicas, para que a partir desta condição ocorra o fenômeno de difração. Os feixes incidentes podem ser fótons, elétrons e neutrons. Para o caso do raio-x, lembramos que sua energia é descrita na forma $E = h\nu$ e que sua produção pode ocorrer de duas maneiras. Jogando um feixe de elétrons num alvo metálico, temos um processo de natureza contínua, onde o raio x é gerado pela desaceleração de elétrons no alvo, visto que não é possível a existência de cargas dentro do metal, o elétron ao passar pelo metal interage com o campo coulombiano que encontra-se na superfície e é desacelerado, seu espectro é contínuo pois para cada valor de desaceleração existe uma perda de energia correspondente, que define um ponto no espectro de raio-x. A outra maneira é de carácter discreto, produzido por desexcitação eletrônica, quando o feixe de excitação arranca um elétron de uma camada interna, um outro elétron do átomo com energia mais elevada, ocupa a vacância e emite um raio-x característico.

A base da difração de raio-x é descrita pela *Lei de Bragg*, a qual é estruturada no espalhamento elástico de raio-x por uma rede periódica, só ocorrendo para $\lambda \leq 2d$, onde d é a distância entre os planos cristalinos, ou seja, quando um feixe monocromático atinge a amostra,

ao penetrar o raio é difratado pela rede periódica de acordo com [61]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (5.1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de incidência.

A figura (5.3), a qual ilustra a *Lei de Bragg*, nos diz que a diferença de caminho entre dois raios incidentes em planos vizinhos, sofrem interferência construtiva, por isso a equação (5.1) é definida de tal maneira.

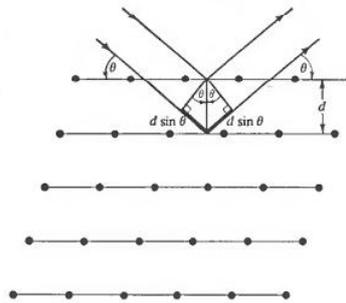


Figura 5.3: Ilustração da Lei de Bragg [9].

Para a detecção da difração de raio-x em meio cristalino, são necessários alguns métodos experimentais, tais como:

Método de Laue → é um método aplicado a monocristal, sob ação de um espectro contínuo de raio-x, seleciona λ de acordo com os parâmetros θ e d da *Lei de Bragg*, onde os feixes difratados são recebidos por um filme. Assim a disposição dos pontos na figura de difração indicará o tipo de simetria do cristal. Esse método é bastante utilizado para orientação de cristais.

Método do Pó → é usual para grãos policristalinos, submetidos a uma radiação monocromática. Os raios serão difratados pelos grãos que estejam orientados casualmente formando um ângulo θ que satisfaça a *Lei de Bragg* para o λ incidente.

No processo de identificação da substância é necessário comparar o difratograma da amostra, com um padrão difratométrico⁴, onde será possível retirar informações a cerca da estrutura cristalina e analítica dos materiais. Este mecanismo comparativo é conhecido como **Método**

⁴Conjunto de picos individuais que apresentam características de altura, posição, largura, forma e área dependentes do tipo de átomos e sua posição no cristal.

de Rietveld e é feito ponto a ponto, ajustando as diferenças encontradas pelo método dos mínimos quadráticos. O modelo estrutural adaptado pelo Rietveld inclui parâmetros de estrutura cristalina (indicam as coordenadas dos átomos na célula unitária, a densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões e ângulos das células, deformações e tamanhos dos cristalitos), de perfil das reflexões (englobam a largura das reflexões e a forma do pico), globais (ligados a radiação de fundo e absorção) e de intensidade (ajuste da altura das reflexões do padrão difratométrico com às do difratograma) [62].

As informações as quais o difratograma está ligado é de interesse para a estrutura cristalina da amostra e são em suma:

- posições dos picos- estão relacionadas com as distâncias interplanares;
- intensidades dos picos- ligadas ao número de planos com mesmo espaçamento;
- intensidade absoluta- depende do número de elétrons de cada material (quanto maior a densidade eletrônica dos átomos, mais eficiente é a difração dos raios-x);
- largura dos picos- indicam a cristalinidade (quanto mais cristalina a amostra mais estreita é a largura do pico).

Os difratogramas, através da *Lei de Scherrer*[63] permitem também estimar uma importante característica dos nanomateriais, que é o diâmetro médio das partículas:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (5.2)$$

onde d é o diâmetro da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios-x, β é a largura máxima (em radiano) para a metade da intensidade máxima, k é uma constante (0.9 para partículas esféricas) e θ é o ângulo de *Bragg*.

A estrutura cristalina das amostras deste trabalho, foram investigadas via difração de raio x em pó, usando um difratômetro operando em Bragg-Bretano θ/θ , o qual utilizou radiação de uma alvo de cobre ($CuK_{\alpha 1\alpha 2}$) com 40kV e 40mA, sendo os parâmetros de radiação coletados em geometria plana, com passos de 0,02 graus e um tempo de acumulação de 30 segundos por passo. Os difratogramas de cada amostras encontram-se nas figuras (5.4) a (5.7), garantindo

que estamos realmente trabalhando com amostras que esperávamos e indicando suas fases que se apresentam em maior proporção. Quando analisamos os difratogramas percebemos que as amostras cristalizam nas fases de interesse, porém são identificadas fases secundárias que aparecem em menor proporção. O surgimento dessas fases secundárias ocorre no processo de síntese, em virtude da drasticidade de tal processo, permanecendo devido a ineficácia do tratamento térmico na eliminação destas fases. Esta caracterização não foi realizado por nós.

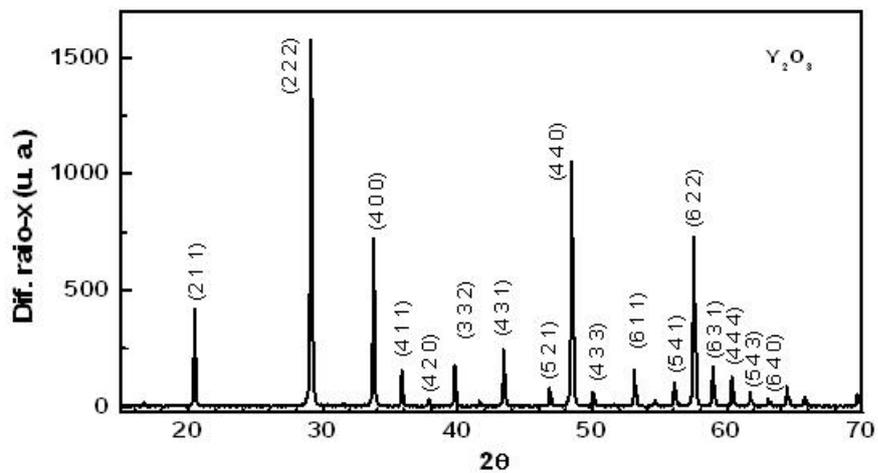


Figura 5.4: *Difratograma da amostra Y_2O_3 .*

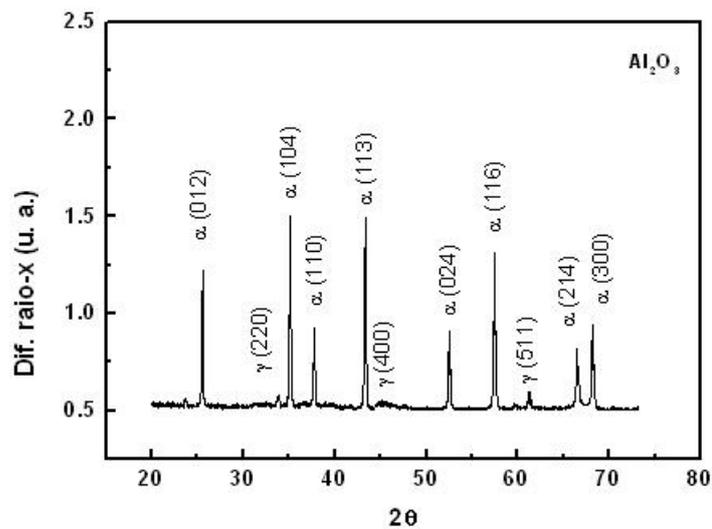


Figura 5.5: *Difratograma da amostra Al_2O_3 .*

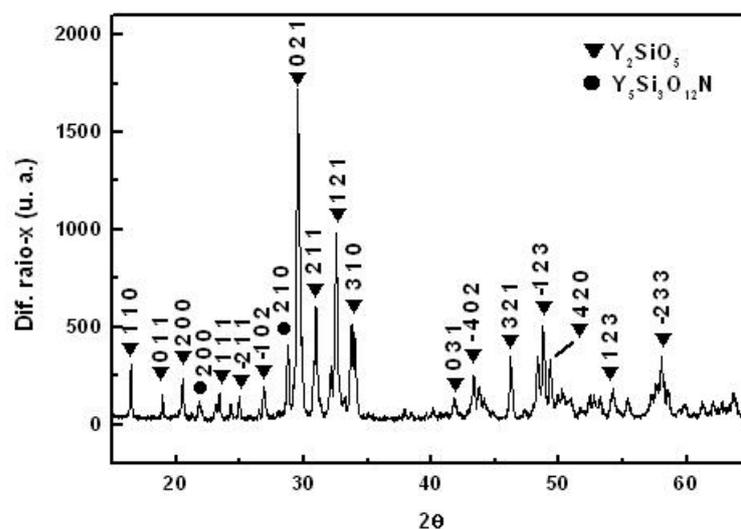


Figura 5.6: Difratoograma da amostra Y_2SiO_5 .

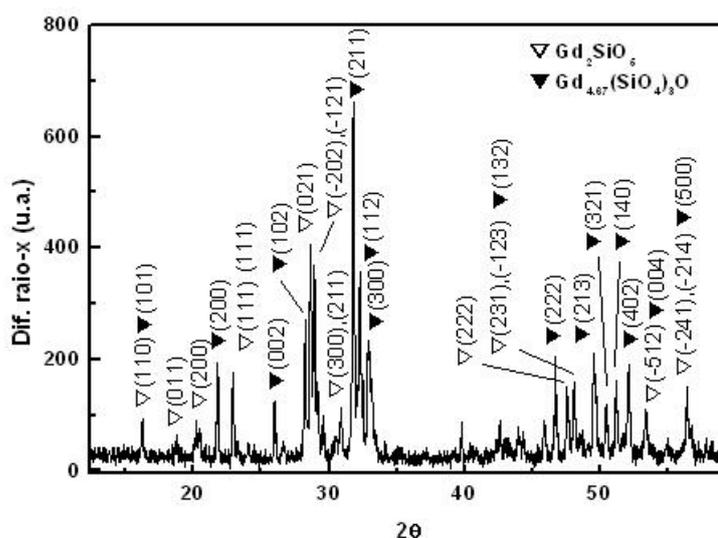


Figura 5.7: Difratoograma da amostra Gd_2SiO_5 .

5.3 Cálculos dos pós óxidos dopados através da luminescência do Eu^{3+}

As propriedades de cada amostra dopada com 1% da concentração estimada por peso de európio trivalente, foram investigadas através da medição da fotoluminescência (FL) quando excitadas com uma lâmpada ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 255 nm, como mostram as figuras (5.8)-(5.11). Os espectros são atribuídos basicamente à quatro picos, que são referenciados pelas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1,2,3,4$), onde a transição correspondente ao

$J=3$ não tem importância em nossos cálculos, assim as linhas correspondentes as demais transições podem revelar muito sobre o ambiente local onde estão hospedados os íons trivalentes de európio. Aqui vamos relatar alguns parâmetros espectroscópicos como taxa de relaxação espontânea, razão de assimetria, tempo de vida do nível 5D_0 e eficiência quântica, todos podendo ser obtidos através dos parâmetros de Judd-Ofelt. Tais parâmetros, definidos anteriormente, nos ajudam no detalhamento da natureza do comportamento da luminescência de íons que sofrem transições intraconfiguracionais, proibidas por regras de seleção, isso também pode ser dito de forma tal que o tal íon ocupa um sítio com simetria de inversão. Eles podem ser estimados teoricamente por dados estruturais ou experimentalmente via espectro de emissão ou absorção [5],[64], [65], [66].

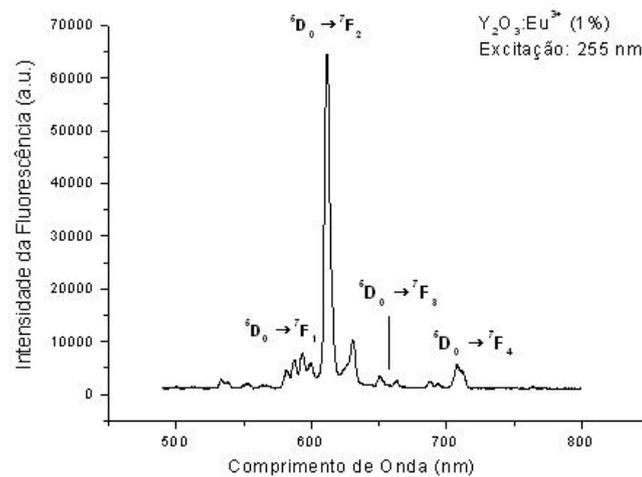


Figura 5.8: *Espectro de Luminescência da amostra Y₂O₃ : Eu³⁺.*

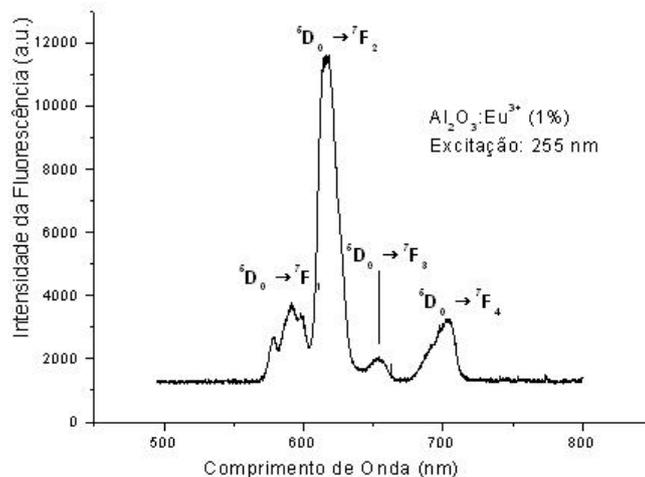


Figura 5.9: *Espectro de Luminescência da amostra Al₂O₃ : Eu³⁺.*

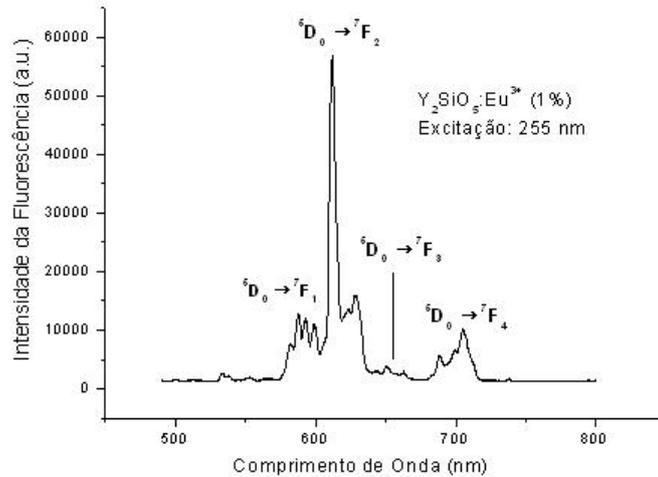


Figura 5.10: *Espectro de Luminescência da amostra $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$.*

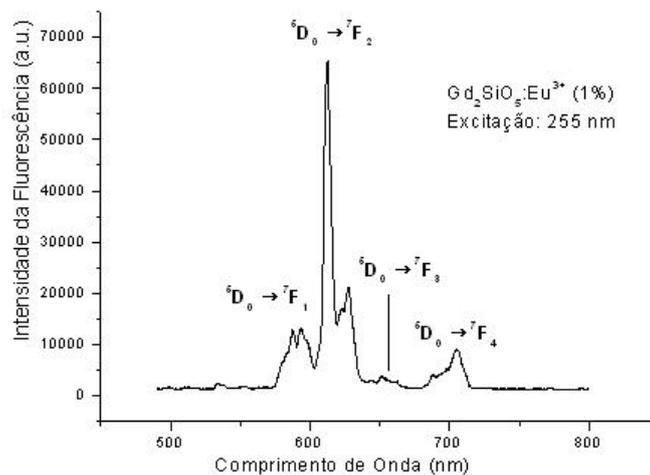


Figura 5.11: *Espectro de Luminescência da amostra $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$.*

A razão de assimetria, ou razão de intensidades, é definida como medida do grau de distorção de simetria de inversão do ambiente onde o íon está inserido na rede. No caso do európio, essa razão é simples, é dada pela razão das intensidades, no espectro de FL, das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1,2$), já que uma ($J=2$) é hipersensível à ação do campo cristalino e a outra ($J=1$) não sofre qualquer influência do campo. Isto fica claro, já que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é do tipo dipolo elétrico forçado e portanto é necessário a teoria de Judd-Ofelt e por consequência o uso da teoria de Perturbação, a qual inclui uma dependência com o campo cristalino, para a permissão de tal transição. Enquanto que a outra é permitida por dipolo magnético [54].

Os cálculos a seguir serão feitos para uma dada amostra, seguindo o método descrito em Hreniak[65] e Monteiro[66] e considera-se o mesmo procedimento para as demais.

Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ)

Para dar prosseguimento ao cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, é necessário olhar para o coeficiente de emissão espontânea radioativo de transições entre estados multi-elétrônicos ($J - J'$). Os parâmetros de intensidade Ω_λ dessas transições contém contribuições de dipolo elétrico forçado e mecanismos de acoplamento dinâmico. O seu significado físico ainda hoje é um assunto de controvérsias. Alguns autores consideram que tais parâmetros relatam a interação entre o campo ligante e o íon terra rara, enquanto outros negam qualquer significado físico. Ainda assim a maioria dos autores usam os parâmetros de intensidade para relatar propriedades ópticas, atribuindo variações nos valores desses parâmetros à mudanças no ambiente químico ao redor do íon terra rara [67]. Desta forma sua dependência com o material hospedeiro existe e é devido à variações de acordo com a simetria da rede, integrais radiais dos estados envolvidos na transição e contribuições perturbativas. Por exemplo o Ω_2 indica o grau de assimetria local, a qual o íon ativador está submetido, já que neste processo trabalhamos com intensidades de transições de dipolo elétrico forçado, dependentes de termos ímpares do campo cristalino enquanto Ω_4 e Ω_6 estão relacionados com a ligação covalente na proximidade dos íons de terras raras, assim como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ está diretamente relacionada com Ω_4 , sua intensidade pode indicar alteração do grau de covalência.

Para a análise dos dados deste trabalho, as amostras (pós) foram submetidas à uma fonte excitação contínua (lâmpada ultravioleta $\lambda=255$ nm). A luminescência da amostra foi coletada por uma fibra óptica anexada à janela de saída da amostra e enviada a um espectrômetro modular, o *Ocean Optics*, o qual inclui uma rede de difração, que separa os comprimentos de onda e um arranjo de CCD⁵, onde cada detector permite colher a intensidade do sinal em seu comprimento de onda específico, formando o espectro de uma determinada vez, varrendo desde 200 a 1100 nm. Desta forma, é otimizado para melhorar a sensibilidade espectral em determinadas zonas de comprimento de onda. Na amostra é anexado um filtro óptico, que tem como função absorver a luz do laser, para não haver saturação do sinal e deixar passar apenas o sinal de interação do laser com a amostra.

Para a dinâmica temporal do tempo de vida do nível 5D_0 do Eu^{3+} , usa-se um chopper entre

⁵CCD- Dispositivo de Carga Acoplada, uma matriz de capacitores capaz de transferir carga um ao outro captando imagens, as quais tem sinal intensificado por LED-Diodo Emissor de Luz.

o laser e a lente colimadora, numa frequência de 23 Hz e bem próximo ao laser para pegar sua menor cintura e um monocromador uma fotomultiplicadora, a qual amplifica o sinal que será enviado ao computador. A figura (5.12) ilustra o aparato experimental⁶ realizado para a obtenção dos dados analisados.

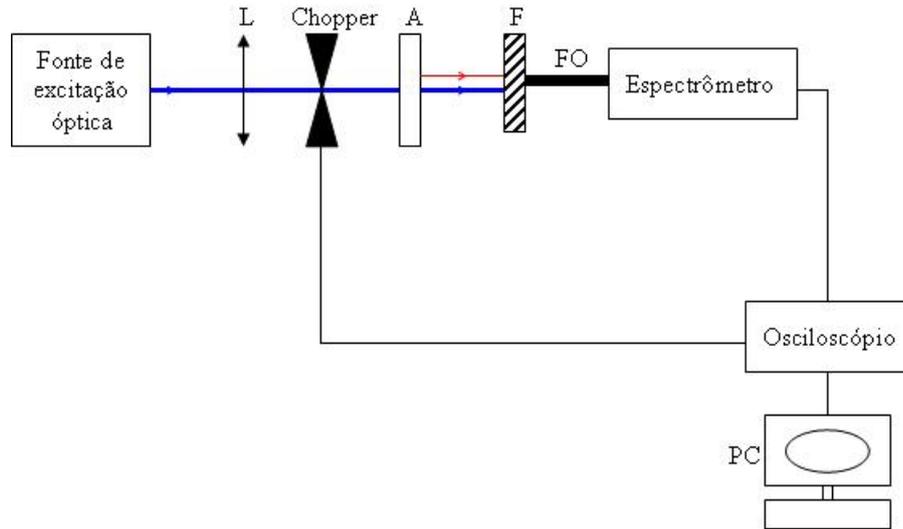


Figura 5.12: Esquema do aparato experimental. Fonte de excitação: Laser de diodo infravermelho ou lâmpada ultravioleta, L: lente, A: amostra, F: filtro, FO: fibra óptica, PC: computador. Chopper e osciloscópio utilizados apenas nas medidas de dinâmica temporal.

Através dos espectros da fluorescência das amostras, estimamos a probabilidade de emissão espontânea e assim os parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) podem ser encontrados. Neste trabalho, somente serão feitas considerações para Ω_2 e Ω_4 , já que transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não foram observadas e portanto $\lambda = 6$ não tem como ser incluído nos cálculos. Consideramos dados espectrais à temperatura ambiente usando as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do íon Eu^{3+} para determinar tais parâmetros fazendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de referência, teremos:

$$A_{0-\lambda} = \left(\frac{64\pi^3 e^2}{3hc^3 4\epsilon_0} \right) \nu_\lambda^3 \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^7F_J \right\rangle^2 \quad (5.3)$$

onde $\nu = \frac{c}{\lambda}$, com c sendo a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda do seu respectivo emissor.

Como os elementos de matriz da equação acima não variam de rede a rede, dependendo somente do íon terra rara, podemos utilizar para todas as amostras os seguintes valores para o

⁶Experimento realizado no Laboratório de Fotoluminescência dos Materiais, na Universidade Federal do Vale de São Francisco (UNIVASF), em 2009, pelo professor Doutor Nikifor Rakov.

íon de európio[50]:

$$\left\langle {}^5D_0 \left| U^{(2)} \right|^7 F_2 \right\rangle^2 = 0.0032, \left\langle {}^5D_0 \left| U^{(4)} \right|^7 F_4 \right\rangle^2 = 0.0023 \quad (5.4)$$

e χ é a correção de campo local de lorentz de emissão:

$$\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (5.5)$$

A intensidade da emissão, $I = h\nu AN$ é expressa em termos da área abaixo a curva de emissão (cálculo da intensidade integrada), onde $h\nu$ é a energia de transição, N é população do nível de emissão 5D_0 e A é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein. Fazendo a razão entre as intensidades das transições J=2 e J=4 por J=1 para N e comparando-as, podemos escrever:

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J} h\nu_{0-1}}{I_{0-1} h\nu_{0-J}} \quad (5.6)$$

Assim comparando as equações (5.6) e (5.3) e isolando os Ω_λ temos:

$$\sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\|^7 F_J \right\rangle^2 = A_{01} \frac{I_{0J} h\nu_{01}}{I_{01} h\nu_{0J}} \frac{3hc^3 4\epsilon_0}{64\pi^3 e^2} \frac{1}{\nu_\lambda^3 \chi} \quad (5.7)$$

onde

- e = carga do elétron $\rightarrow 1.6 \times 10^{-19}$ C;
- h = constante de Planck $\rightarrow 6.626 \times 10^{-34}$ J.s;
- ϵ_0 = constante de permissividade do vácuo $\rightarrow 8.85 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m²
- c = velocidade da luz $\rightarrow 3 \times 10^8$ m/s.

As intensidades experimentais para o cálculo dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 foram determinadas a partir das bandas atribuídas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do íon Eu^{3+} .

Para tais cálculos é necessário o índice de refração de cada matriz dado na tabela a seguir.

| Amostra | Índice de refração [n] | Referência |
|-------------|---------------------------|------------|
| Y_2O_3 | 1.92 | [68] |
| Al_2O_3 | 1.77 | [69] |
| Y_2SiO_5 | 1.80 | [70] |
| Gd_2SiO_5 | 1.89 | [71] |

Tabela 5.3: Índice de Refração das amostras e suas referências.

Do espectro de luminescência retiramos alguns valores úteis para o cálculo, como o comprimento de onda (λ_i) e a intensidade integrada (I_i), com $i=1,2,4$, das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, mostrados na tabela (5.4).

| Amostras | λ_1 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) nm | λ_2 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) nm | λ_4 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) nm | I_1 | I_2 | I_4 |
|-----------------------|--|--|--|-----------|-----------|-----------|
| $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ | 593.51 | 611.47 | 707.60 | 109083.93 | 423379.26 | 48538.49 |
| $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ | 591.51 | 616.04 | 704.13 | 48130.73 | 172413.16 | 37207.33 |
| $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 587.91 | 611.87 | 705.28 | 203572.39 | 553236.32 | 142909.23 |
| $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 593.71 | 612.46 | 704.71 | 216264.79 | 662215.27 | 118180.09 |

Tabela 5.4: Valores obtidos através do espectro de luminescência.

Substituindo esses valores na equação (5.6) e usando o valor de A_{01} como $50 s^{-1}$ para todas as matrizes hospedeiras, já que a transição correspondente é de natureza dipolo magnético, não sofrendo influência do campo cristalino [72], temos os coeficientes A_2 e A_4 e dividindo a intensidade I_2 da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pela I_1 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ temos a razão de assimetria (I_2/I_1) (tabela (5.5)).

| Amostras | A_2 [s^{-1}] | A_4 [s^{-1}] | I_2/I_1 |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ | 199.9 | 26.5 | 3.9 |
| $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ | 186.5 | 46.0 | 3.6 |
| $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 141.4 | 42.1 | 2.7 |
| $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 157.9 | 32.4 | 3.0 |

Tabela 5.5: Coeficientes de emissão espontânea.

Utilizando os valores das tabelas anteriores e substituindo na equação (5.7) chegamos aos parâmetros de intensidade experimental em unidades de $[pm]^2$, lembrando que $p \rightarrow 10^{-12}$:

Analisando as tabelas (5.5) e (5.6), nota-se que a razão de assimetria dada por I_2/I_1 é maior para as amostras Y_2O_3 e Al_2O_3 , sendo 3.9 e 3.6 seus valores, respectivamente. Porém, a tabela

| Amostras | Ω_2 [pm] ² | Ω_4 [pm] ² |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ | 2.71 | 0.76 |
| $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ | 3.44 | 1.76 |
| $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 2.41 | 1.53 |
| $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 2.27 | 0.98 |

Tabela 5.6: Parâmetros de intensidade experimental.

(5.6) mostra que o parâmetro de intensidade Ω_2 , que indica o grau de assimetria local é maior para Al_2O_3 do que para o Y_2O_3 . A diferença pode estar no fato de que no parâmetro Ω_2 , há contribuições das frequências dos níveis envolvidos e do índice de refração da rede, como indica a equação (5.7).

Através de um outro esquema experimental foram feitas medidas da dinâmica temporal do tempo de vida do nível 5D_0 de cada amostra, com a mesma lâmpada de UV à 255 nm, de onde foram retirados os espectros de luminescência das nossas amostras. A figura (5.13) mostra o perfil da dinâmica temporal do nível 5D_0 da amostra Y_2O_3 , as demais amostras seguem o mesmo padrão.

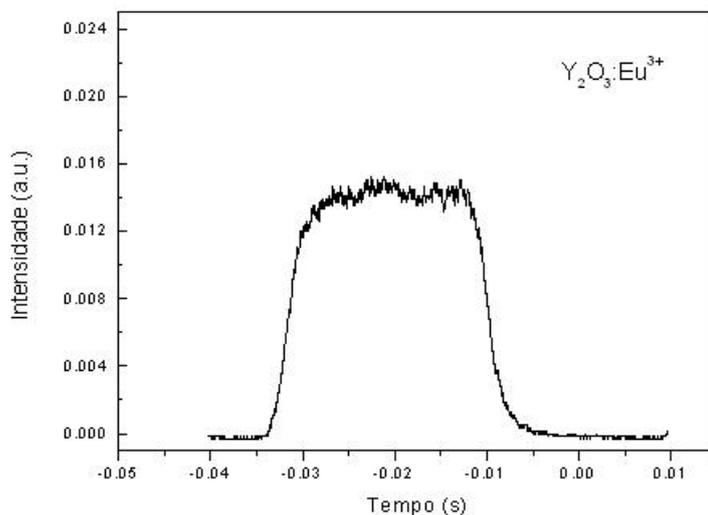


Figura 5.13: Dinâmica Temporal do tempo de vida do nível 5D_0 .

De posse do valor experimental do tempo de vida e do A_{rad} obtido da soma:

$$A_{rad} = A_1 + A_2 + A_4, \quad (5.8)$$

que são as únicas transições radioativas capazes de contribuir para o processo. Podemos

estimar a taxa de relaxação não radioativa da equação (2.53), da seguinte maneira:

$$A_{nrad} = W^{TM} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad (5.9)$$

O valor experimental do tempo de vida do nível 5D_0 das amostras foi conseguido através de um ajuste na descida da curva da dinâmica temporal deste nível, com programa Origin versão 5.0, como indicado nas figuras (5.14)-(5.17). Ajustado através de um decaimento exponencial de primeira ordem, com y e x sendo os *offsets* de intensidade e tempo, respectivamente. A precisão experimental é limitada pela resolução temporal do *chopper* na ordem de 0.1 ms.

Os valores do tempo de vida, taxa de relaxação radioativa e não radioativa e da eficiência quântica, que é dada pelo produto do tempo de vida do nível com a taxa de relaxação (equação(2.54)) encontram-se na tabela (5.7).

| Amostras | τ [ms] | $1/\tau$ [ms] ⁻¹ | A_{rad} [S] ⁻¹ | A_{nrad} [S] ⁻¹ | η_{EQ} |
|-----------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------|
| $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ | 1.46 | 684.9 | 276.4 | 408.5 | 0.40 |
| $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ | 0.70 | 1428.6 | 282.50 | 1146.1 | 0.19 |
| $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 2.10 | 476.20 | 233.50 | 242.70 | 0.49 |
| $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ | 1.82 | 549.45 | 240.3 | 309.15 | 0.43 |

Tabela 5.7: Parâmetros espectroscópicos.

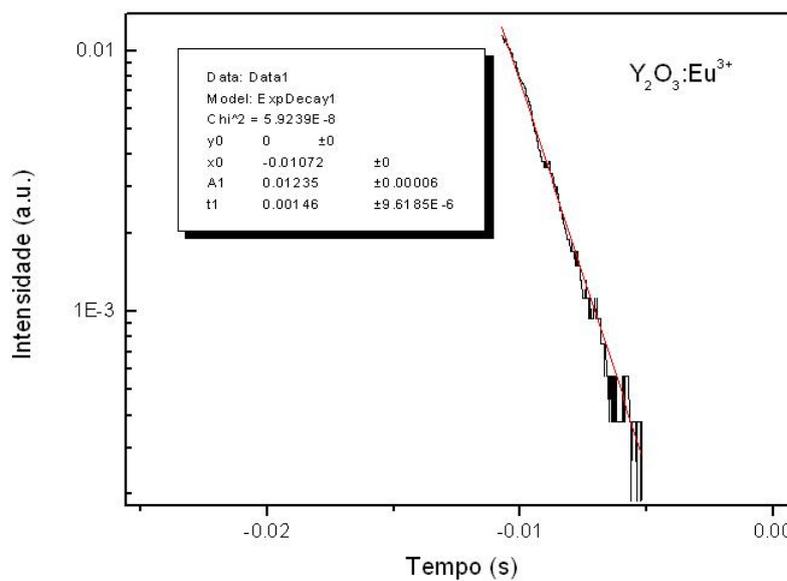


Figura 5.14: Ajuste do tempo de decaimento da amostra $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, Intensidade X tempo, com y e x sendo os *offsets* de intensidade e tempo, respectivamente.

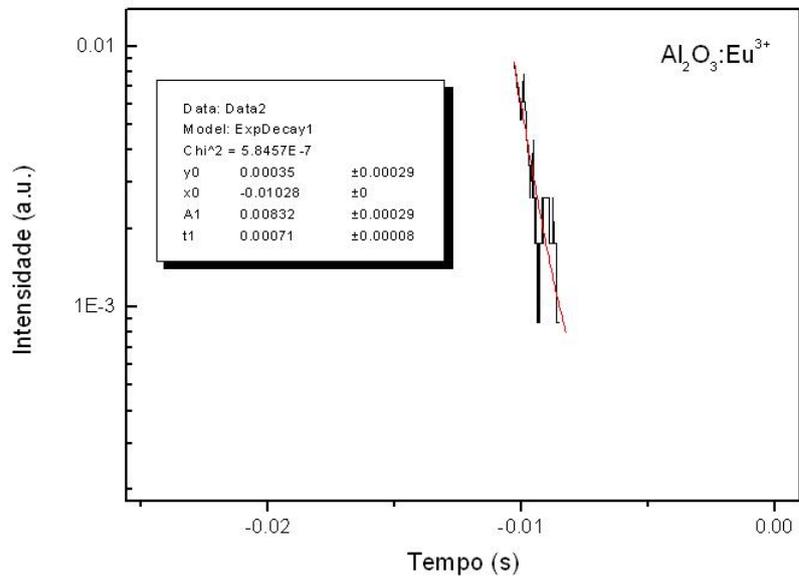


Figura 5.15: Ajuste do tempo de decaimento da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, Intensidade X tempo, y e x sendo os offset de intensidade e tempo, respectivamente.

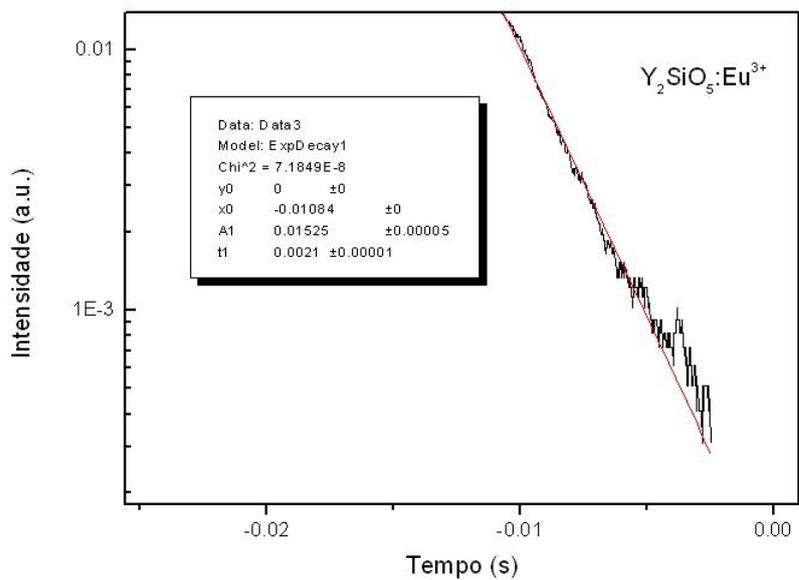


Figura 5.16: Ajuste do tempo de decaimento da amostra $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{3+}$, Intensidade X tempo, y e x sendo os offsets de intensidade e tempo, respectivamente.

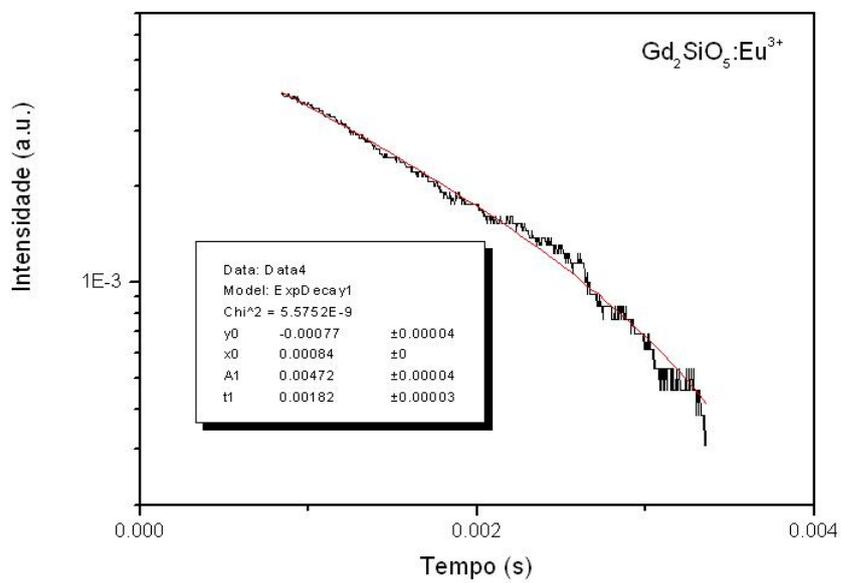


Figura 5.17: Ajuste do tempo de decaimento da amostra $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$, Intensidade X tempo, y e x sendo os offsets de intensidade e tempo, respectivamente.

Capítulo 6

Estudo da CAE do Európio em pó de

Y_2SiO_5

O processo óptico conhecido como conversão ascendente de energia, CAE, pode ser produzido em matéria condensada via processos ressonantes ou paramétricos, que basicamente são governados por teoria da perturbação, ressonantes envolvendo teoria da perturbação de primeira ordem e paramétricos de segunda. Nanomateriais dielétricos dopados com íons de terra rara (TR) são fortes candidatos ao primeiro tipo de processo, sendo decorrentes de absorção multifotônica de estados das camadas 4f e 5d. O CAE de íons de TR surge principalmente a partir de transições intrabanda da camada 4f, com natureza de dipolo elétrico forçado. O objetivo principal perseguido por muitos grupos de pesquisa é a otimização de parâmetros como o tempo de vida de luminescência e eficiência CAE. Neste caso, fonôns de baixa energia são mais interessantes para diminuir perdas radioativas (taxa de emissão multifotônica baixa), bastando apenas uma escolha criteriosa dos constituintes hospedeiros. De acordo com resultados encontrados no capítulo anterior, resolvemos investigar a matriz Y_2SiO_5 .

Neste capítulo estudamos o fenômeno CAE em nanocristais de oxiortosilicato de ítrio (Y_2SiO_5) codopados com íons de európio Eu^{3+} e itérbio Yb^{3+} , porque o Eu^{3+} não produz CAE no infravermelho próximo. Foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda no infravermelho próximo ($\lambda = 975$ nm) onde emissões luminescentes no vermelho foram observadas e atribuídas à transições de níveis do európio, tais como $Eu^{3+} : ^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Tal luminescên-

cia só foi obtida devido à pares de itérbio que transferem simultaneamente energia para o íon de európio, podendo a taxa de transferência de energia ser estimada ajustando um modelo de equações de taxa com a dinâmica luminescente da CAE. O papel desempenhado pelo Yb^{3+} é de um sensibilizador no infravermelho, devido à sua grande seção de choque de absorção entorno de $1 \mu m$, em comparação com outras terras raras, sendo também um doador eficiente de excitação para outros íons de terras raras.

O processo CAE envolve um par de itérbio Yb^{3+} para cada íon de európio Eu^{3+} próximo. Por apresentarem nível ressonante no infravermelho, os dois itérbios absorvem a excitação em $\lambda = 975 \text{ nm}$ e transferem a energia absorvida simultaneamente ao íon de európio mais próximo, que ao receber tal energia emite no vermelho entorno de $\lambda = 611 \text{ nm}$, fechando o processo de conversão ascendente de energia cooperativo [73].

As amostras aqui utilizadas, assim como as do capítulo anterior, também foram preparadas via síntese de combustão, processo já explicado neste trabalho e também foram feitas difração de raio X para caracterização. As análises espectral e temporal também foram realizadas, à temperatura ambiente e serão aqui relatadas. As amostras apresentam as seguintes concentrações estimadas por peso % 1.0:1.0, 2.0:1.0, 3.0:1.0, 1.0:2.0, 1.0:3.0 de $Yb^{3+} : Eu^{3+}$.

Para a análise óptica, os pós foram pressionados e mantidos fixos entre duas placas de vidro¹ que foram usadas como suporte da amostra, a fonte de excitação contínua (laser diodo de $\lambda = 975 \text{ nm}$), foi colocada anterior a uma lente colimadora e amostra colocada no foco desta lente. A luminescência da CAE foi coletada por uma fibra óptica anexada à janela de saída da amostra e enviada a um espectrômetro modular, o *Ocean Optics*. A dinâmica temporal do tempo de vida do nível 5D_0 também foi registrada, ambos procedimentos experimentais estão descritos no capítulo 5, mudando apenas a fonte de excitação.

6.1 Dinâmica Temporal

Para um laser contínuo com chopper, temos um comportamento modulado, o qual está indicado no item (a) da figura (6.1), sem luz quando a lâmina corta o feixe e com luz quando o feixe passa direto. Com a amostra o comportamento passa ter o perfil dos itens (b) ou (c) da

¹O uso do vidro é importante pois não absorve no infravermelho.

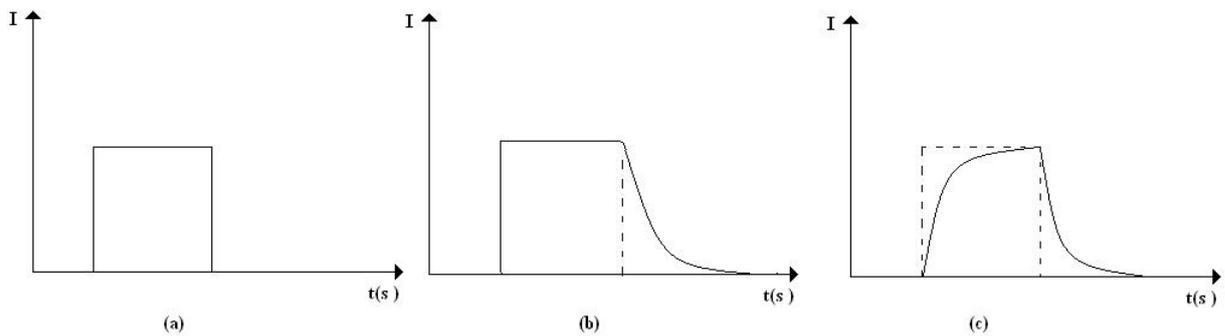


Figura 6.1: *Esboço da Dinâmica Temporal: (a) Laser modulado, (b) Luminescência de conversão descendente (bombeamento direto) e (c) Luminescência CAE, Intensidade X tempo.*

figura (6.1). O item (b) ilustra o comportamento da luminescência da conversão descendente com bombeamento direto, mostrando que a subida da dinâmica temporal da luminescência corresponde a dinâmica do laser, visto que se trata de um processo ressonante, onde a energia de excitação atinge o nível luminescente diretamente. A descida da dinâmica temporal identifica o tempo de vida do nível. O item (c) descreve a luminescência CAE, um mecanismo que apresenta uma subida na dinâmica temporal mais lenta, a medida que é preciso interação com níveis intermediários na geração de luminescência com energia maior que a de excitação.

Neste capítulo vamos analisar a subida da dinâmica temporal das amostras codopadas e simular esta evolução através de um mecanismo de sensitização cooperativa, representado por quatro equações de taxas acopladas descrevendo a população de cada nível.

6.2 Resultados e Discussões do mecanismo CAE

Nesta seção vamos falar sobre a luminescência das amostras codopadas quando submetidas à excitação de $\lambda = 975$ nm, mostrando resultados e discutindo sobre os possíveis fenômenos envolvidos no processo CAE cooperativo. Primeiramente analisando os espectros de luminescências de cada amostra e posteriormente estudando a dinâmica temporal, mais especificamente, o tempo de subida da evolução temporal de determinadas amostras, levando-nos à conclusões razoáveis a cerca do mecanismo de conversão ascendente de energia para amostras de Y_2SiO_5 codopadas com Yb^{3+} e Eu^{3+} na região de excitação do infravermelho próximo.

6.2.1 Análise da Luminescência: no Infravermelho Próximo

A observação da luminescência devido a CAE do Eu^{3+} não seria possível utilizando excitação de infravermelho próximo, já que há uma grande lacuna de energia entre os estados eletrônicos 7F_J e 5D_0 , onde o 7F_6 , o estado mais próximo ao 5D_0 apresenta energia em torno de 6000 cm^{-1} , enquanto que 5D_0 encontra-se em torno de 17000 cm^{-1} , de maneira que as fontes de excitação contendo fótons de comprimentos de onda na faixa 950-1500 nm, não seriam absorvidas. Demonstrou-se que neste caso, quando codopagem com Yb^{3+} , por exemplo, é feita a

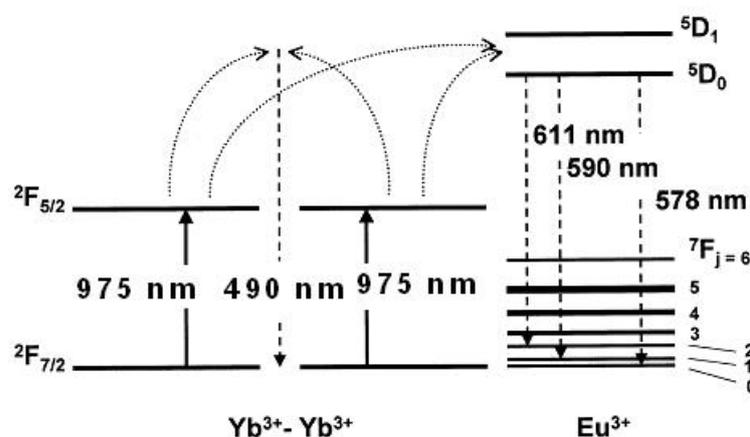


Figura 6.2: Diagrama de níveis de energia do mecanismo de transferência de energia entre pares de itérbio $Yb^{3+} - Yb^{3+}$ e európio Eu^{3+} [73].

luminescência da CAE do Eu^{3+} pode ser alcançada. É um processo que envolve CAE cooperativo, onde um par de Yb^{3+} absorve fótons da excitação no infravermelho próximo e transfere para um íon de Eu^{3+} próximo, mostrado na figura (6.2).

Através da figura (6.3) podemos verificar a luminescência do Eu^{3+} no vermelho pelo processo cooperativo CAE, de uma amostra contendo 3 wt.% de Eu^{3+} e 1 wt.% de Yb^{3+} comparado com a luminescência de pós $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ com excitação em $\lambda=256\text{ nm}$. Desta comparação obtemos interpretações razoáveis a cerca da luminescência no vermelho, que é devida ao európio em parceria com íons de itérbio, tendo em vista que sem este segundo terra rara, não era possível obter a emissões específicas de íons de európio. Observa-se no entanto que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ encontra-se suprimida no espectro da CAE.

O CAE cooperativo foi observado em pós de $Y_2SiO_5 : Eu^{3+} : Yb^{3+}$, com diferentes concentrações de dopantes. Com espectros na excitação no ultravioleta, indicados nas figuras

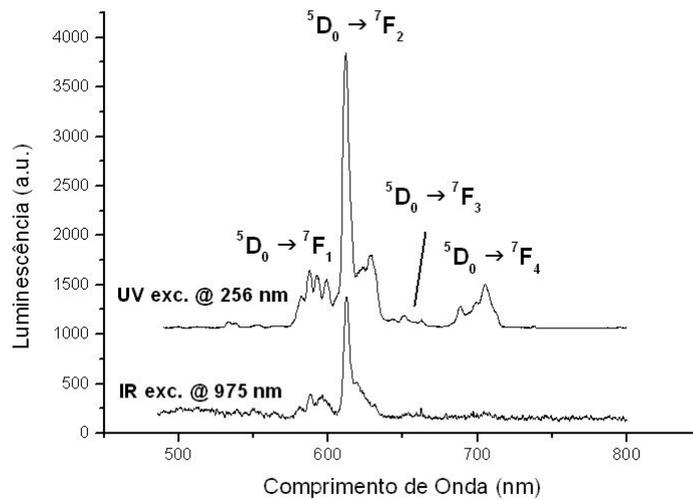


Figura 6.3: Espectros da Luminescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada à excitação de 975nm e a amostra dopada à excitação de 256nm.

(6.4) a (6.6), estimamos taxas de decaimento radioativas, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e tempo de vida radioativo, utilizando o mesmo processo do capítulo anterior, segundo Hreniak[65] e Monteiro[66].

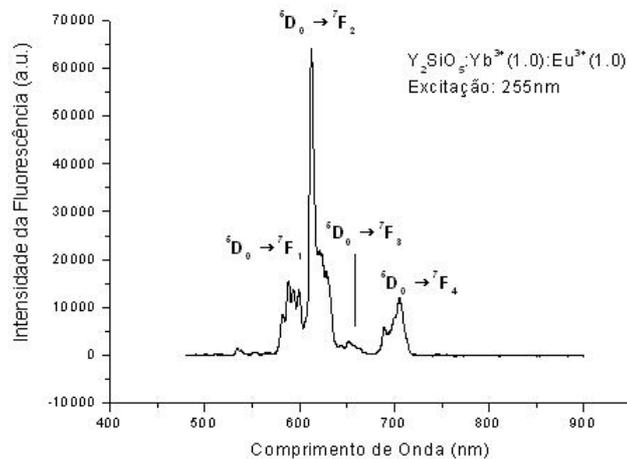


Figura 6.4: Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com 1 wt.% de Yb^{3+} e 1 wt.% de Eu^{3+} .

Os resultados estão dispostos nas tabelas anteriores; com esses valores e a equação (5.3), chegamos aos parâmetros de intensidade experimental em unidades de $[pm]^2$:

Analisando a tabela (6.3) podemos ver que ao aumentar a concentração de itérbio de 1 para 2 (wt.%) a assimetria local diminui (indicada pelo Ω_2), porém ao aumentar novamente esta concentração (2-3 wt%), percebemos um aumento na assimetria local. É razoável esperar que

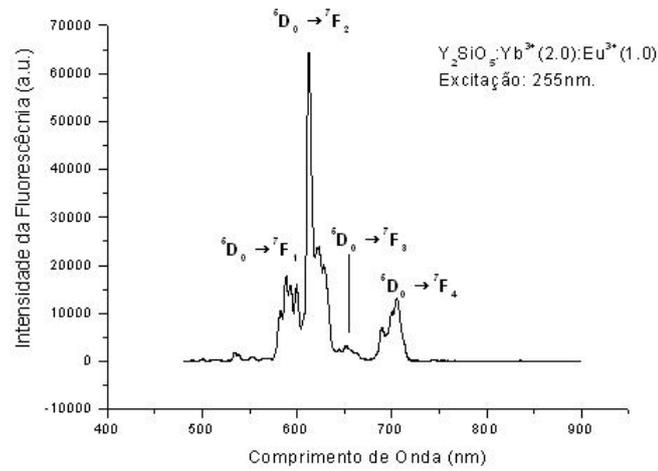


Figura 6.5: Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com 2 wt.% de Yb^{3+} e 1 wt.% de Eu^{3+} .

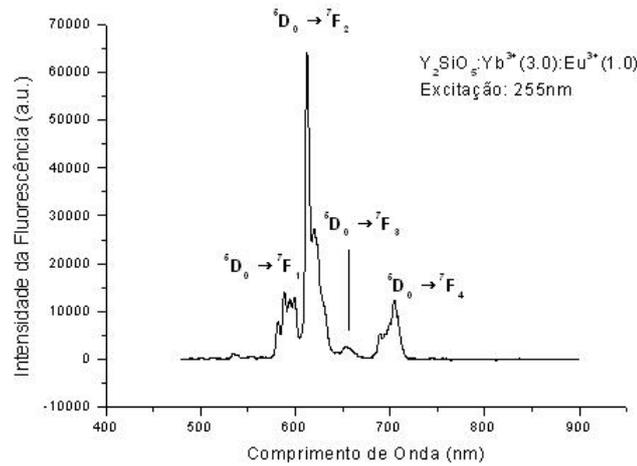


Figura 6.6: Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com 3 wt.% de Yb^{3+} e 1 wt.% de Eu^{3+} .

| Concentração de $Yb^{3+} : Eu^{3+}$ (wt.%) | λ_1 (${}^5D \rightarrow {}^7F_1$) nm | λ_2 (${}^5D \rightarrow {}^7F_2$) nm | λ_4 (${}^5D \rightarrow {}^7F_4$) nm | I_1 | I_2 | I_4 |
|--|--|--|--|-----------|-----------|-----------|
| 1.0:1.0 | 588.71 | 612.46 | 705.09 | 270448.60 | 720611.33 | 196900.82 |
| 2.0:1.0 | 588.71 | 612.46 | 705.09 | 316140.92 | 776343.86 | 230256.36 |
| 3.0:1.0 | 588.71 | 612.46 | 704.13 | 247720.01 | 686641.10 | 189833.06 |

Tabela 6.1: Valores obtidos através do espectro de fluorescência da amostra de $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} : Eu^{3+}$ em três concentrações diferentes, 1.0:1.0; 2.0:1.0; 3.0:1.0 wt.%.

a assimetria local aumente com a concentração de dopante, ou impureza, principalmente se o defeito for intersticial.

Com a excitação no infravermelho próximo sobre as amostras codopadas, obtivemos espec-

| Concentração de $Yb^{3+} : Eu^{3+}$ (wt.%) | A_2 [s ⁻¹] | A_4 [s ⁻¹] | A_{rad} [s ⁻¹] | $\tau_r = 1/A_{rad}$ [ms] |
|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 1.0:1.0 | 138.5 | 43.6 | 232.1 | 4.3 |
| 2.0:1.0 | 127.7 | 43.61 | 221.3 | 4.5 |
| 3.0:1.0 | 144.1 | 45.82 | 239.9 | 4.1 |

Tabela 6.2: Coeficientes de emissão espontânea e tempo de vida radioativo das amostras de $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} : Eu^{3+}$ em três concentrações diferentes, 1.0:1.0; 2.0:1.0; 3.0:1.0 wt.%.

| Concentração de $Yb^{3+} : Eu^{3+}$ (wt.%) | Ω_2 [pm] ² | Ω_4 [pm] ² |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| 1.0:1.0 | 2.37 | 1.58 |
| 2.0:1.0 | 2.18 | 1.58 |
| 3.0:1.0 | 2.46 | 1.65 |

Tabela 6.3: Parâmetros de intensidade experimental das amostras de $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} : Eu^{3+}$ em três concentrações diferentes, 1.0:1.0; 2.0:1.0; 3.0:1.0 wt.%.

tros da CAE para concentrações como indicado nas figuras (6.7) e (6.8). Analisando a figura (6.7), onde estamos variando a concentração de európio, de 1 wt.% para 2 wt.% e depois para 3 wt.%, podemos observar que ao aumentar a concentração de európio, não verificamos uma mudança na intensidade em torno de $\lambda=611$ nm, correspondente a emissão do európio, o que nos garante dizer que não ocorre transferência de energia entre estes íons e também não há aumento na intensidade próxima à $\lambda=550$ nm, sendo mais intensa na menor concentração de európio, nos permitindo assumir que tal emissão é devida à uma suposta impureza, que não são próprias do európio, caso contrário, teriam aumentado ao aumentar sua concentração.

A figura (6.8), onde variamos a concentração do itérbio da mesma forma que a figura anterior, reafirma a hipótese de que a suposta impureza não está relacionada com o európio, mas sim com o itérbio, tendo em vista que aumentando sua concentração, aumentamos a intensidade em torno de $\lambda=550$ nm, além de aparecer outra aproximadamente em $\lambda=480$ nm. É perceptível que ao olhar para estes espectros, verificamos mais distinções do que os espectros nos quais aumentávamos a concentração de európio e deixávamos fixa a de itérbio, assim, torna-se mais relevante variar a concentração de itérbio, onde além da análise anterior, podemos perceber que ao passar da concentração de 1wt.% para 2wt.% de Yb^{3+} há uma intensificação na luminescência do Eu^{3+} .

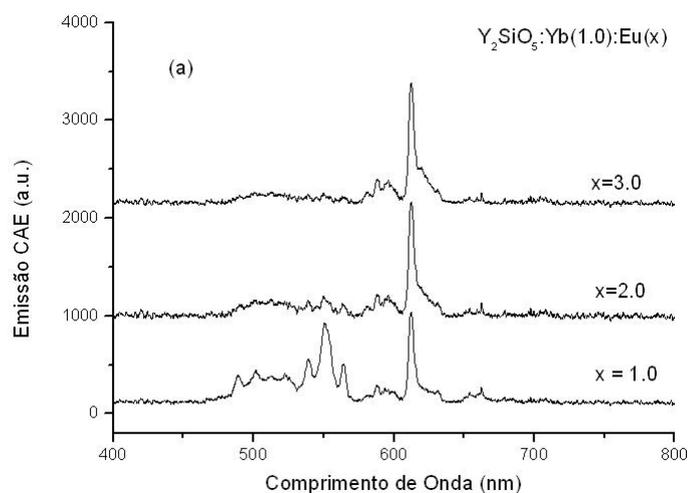


Figura 6.7: Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com concentrações distintas de Eu^{3+} e fixa de Yb^{3+} , onde x é concentração.

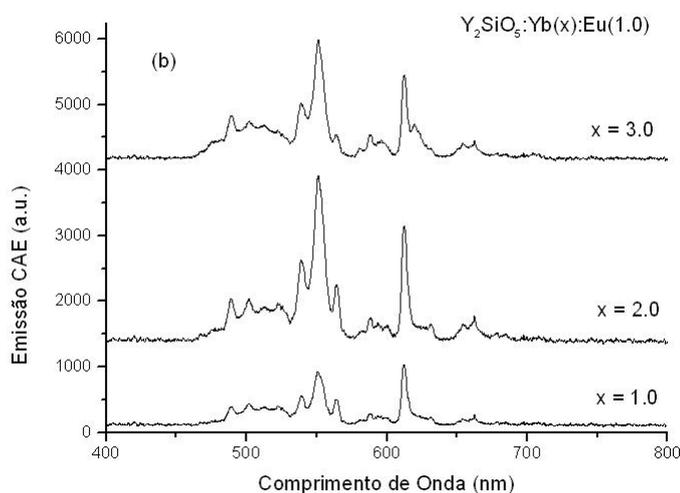


Figura 6.8: Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 codopada com concentrações distintas de Yb^{3+} e fixa de Eu^{3+} , onde x é concentração.

Mudar a concentração do itérbio, leva a mudanças nas intensidades da luminescência da impureza e do európio, o que implica dizer que o itérbio transfere energia tanto para o európio, como para a impureza. Portanto, existe uma competição entre o íon de európio e a impureza, pela transferencência de energia dada pelo itérbio, a impureza ganha ao aumentar a concentração de itérbio, já que surgem mais impurezas, quanto mais itérbio for colocado na amostra. A intensidade da luminescência do európio é suprimida devida à competição com a impureza na concentração de 3 wt.% de Yb^{3+} , além de outros processos que serão explicados mais à frente.

6.2.2 A Impureza

A figura (6.9) nos mostra que a impureza tem origem no componente Yb^{3+} . Uma amostra de Y_2SiO_5 só contendo itérbio, com variadas concentrações, emite predominantemente em ≈ 480 nm e ≈ 550 nm, ao aumentar a concentração de 1 para 2 wt.% e de 2 para 3 wt.% verificamos o aumento da intensidade desses dois picos, nas duas variações, o que indica que há cooperatividade entre íons de itérbio e impureza. A emissão em ≈ 480 nm poderia ocorrer somente devido ao itérbio, sem a presença da impureza, pelo processo de absorção de dois fótons para um nível não real, onde ele absorveria dois fótons de $\lambda = 975$ nm e emitiria no verde, porém este processo é menos eficiente do que transferir energia para uma impureza que apresente um nível ressonante muito próximo à 480 nm, já que estamos tratando de níveis não reais para a transição.

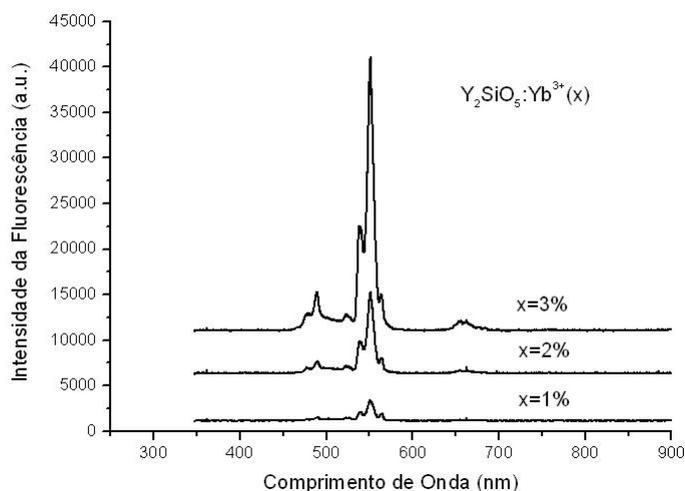


Figura 6.9: Espectro da Fluorescência da amostra de Y_2SiO_5 dopada com concentrações distintas de Yb^{3+} , onde x é concentração.

A impureza, ou melhor, as impurezas, estão indentificadas na figura (6.10). Através da utilização de uma amostra referência de Y_2SiO_5 triplamente dopada com Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , é possível denominar a impureza responsável pela emissão em torno do 480 nm e a responsável pela emissão em ≈ 550 nm. A primeira emissão é devido ao terra rara trivalente túlio Tm^{3+} e a segunda ao érbio Er^{3+} . O espectro também nos permite concluir que a luminescência de tais impurezas, são originadas de processos cooperativos do íon de itérbio Yb^{3+} , ao olhar para espectro azul que contém apenas Yb^{3+} , vemos picos específicos do túlio e érbio, que são

intensificados no espectro verde, o qual contém Yb^{3+} , Tm^{3+} e Er^{3+} [74][75].

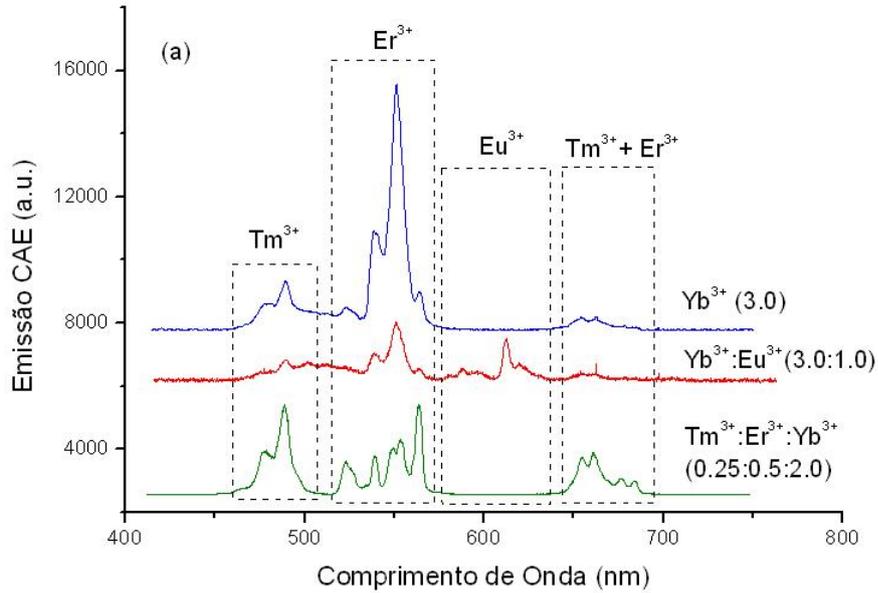


Figura 6.10: Vários espectros da matriz Y_2SiO_5 , contendo dopantes diferentes, Yb^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} em distintas combinações.

Uma outra hipótese ainda não levantada, era se a impureza poderia também fornecer energia ao európio. Olhando para a figura (6.11), temos em vermelho uma amostra de Y_2SiO_5 codopada com Yb^{3+} e Eu^{3+} e em preto, o mesmo hospedeiro contendo (2.0:1.0:0.1 wt.%) Yb^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Podemos observar que ao acrescentar o érbio sua luminescência claramente aumenta e a do európio diminui, o que indica que a luminescência do európio compete com a do érbio e portanto a CAE do Eu^{3+} é devido somente à pares de itérbio, eliminando qualquer participação do érbio neste processo.

6.2.3 Tempo de subida da emissão CAE

As figuras (6.12) e (6.13) mostram o tempo de subida da dinâmica temporal da luminescência da CAE em $\lambda=611$ nm da amostra com európio fixo à 1 wt.% e concentrações variadas de itérbio e da amostra com itérbio fixo à 1wt.%, variando a concentração de európio, respectivamente. A primeira figura indica que o tempo de subida cresce quando a concentração de itérbio vai de 1 para 2 wt.%, porém quando aumentamos esta concentração de 2 para 3 wt.% ela se apresenta menor do que a anterior.

Isto nos permite dizer que o európio pode estar devolvendo energia para pares de itérbio ou

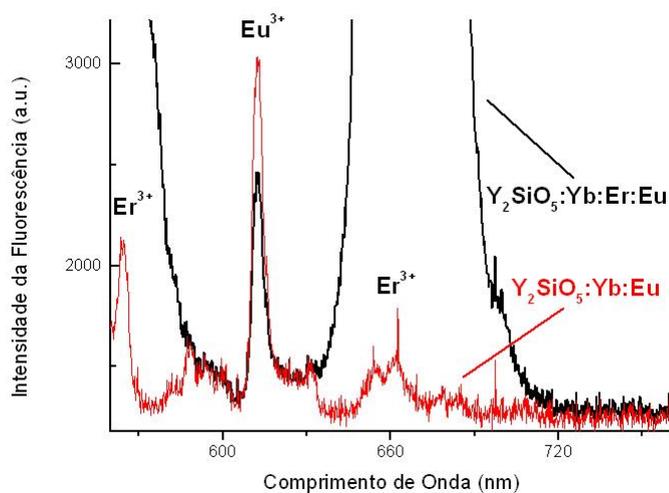


Figura 6.11: *Espectro de Fluorescência de duas amostras de Y_2SiO_5 , uma contendo (2.0:1.0:0.1 wt.%) de $Yb^{3+} : Eu^{3+} : Er^{3+}$ e outra apenas com $Yb^{3+} : Eu^{3+}$.*

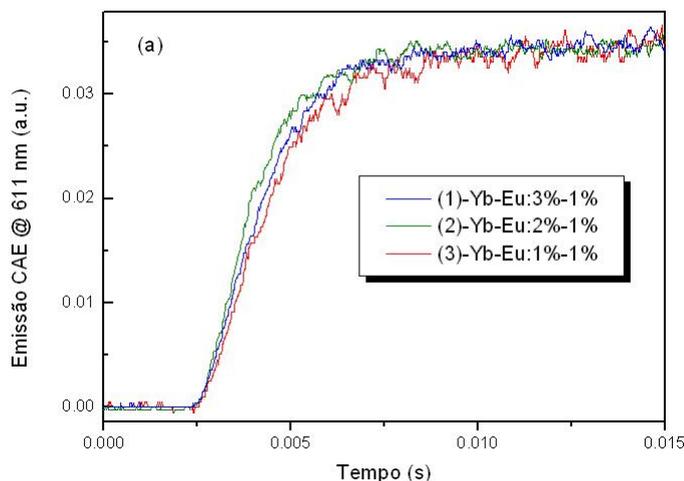


Figura 6.12: *Tempo de subida da dinâmica temporal das amostras variando a concentração de Itérbio*

itérbios podem estar transferindo energia entre si, além do que já foi comentado anteriormente, as impurezas aumentam com o aumento de itérbio e prevelecem na competição por transferência de energia deste terra rara, fazendo com que itérbios forneçam energia as inúmeras impurezas. Todos esses processos diminuem a população do nível 5D_0 do európio.

Para o caso de variarmos apenas a concentração do európio, percebemos que sua dinâmica temporal é praticamente a mesma, respeitada dentro de nossas limitações experimentais. A diferença entre as duas figuras pode ser explicada, através de um conjunto de equações de taxas acopladas, considerando um sistema em que a taxa de transferência de energia depende do quadrado da concentração de itérbio, devido a contribuição de pares deste terra rara, enquanto

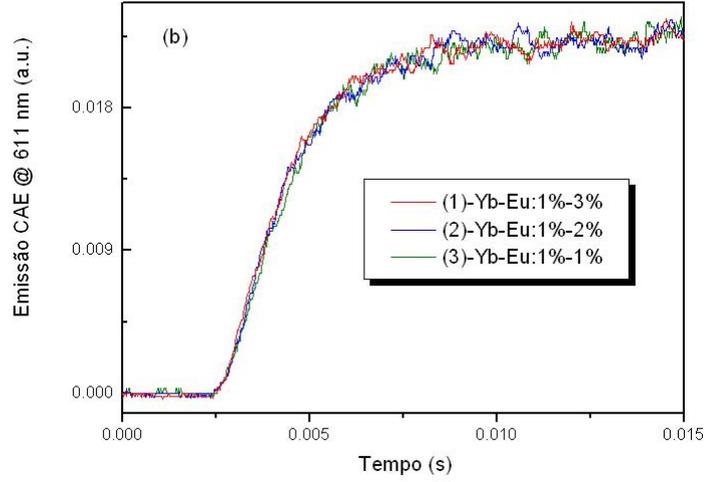


Figura 6.13: *Tempo de subida da dinâmica temporal das amostras variando a concentração de Itérbio*

que varia linearmente com a concentração de európio, (equação (6.1)). Portanto, variar a concentração de itérbio é mais sensível ao nosso sistema, levando a mudanças mais drásticas da dinâmica da luminescência.

O parâmetro de transferência de energia pode ser obtido a partir de uma simulação da evolução temporal, através de equações de taxas acopladas, definindo a população de quatro níveis envolvidos no processo da luminescência em torno de 611 nm do európio, tais como:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_0}{dt} &= -GN_0 + \frac{N_1}{\tau_1} + 2k_{CS}N_1^2N_2 \\
 \frac{dN_1}{dt} &= GN_0 - \frac{N_1}{\tau_1} - 2k_{CS}N_1^2N_2 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= \frac{N_3}{\tau_3} - k_{CS}N_1^2N_2 \\
 \frac{dN_3}{dt} &= -\frac{N_3}{\tau_3} + k_{CS}N_1^2N_2
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

onde N_0 , N_1 , N_2 e N_3 são populações envolvidas nos processos cooperativos da CAE e são designadas aos estados ${}^2F_{7/2}(Yb^{3+})$, ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$, ${}^7F_J(Eu^{3+})$ e ${}^5D_0(Eu^{3+})$, respectivamente. G é a taxa de bombeamento, dado por $G = \frac{\sigma I}{\hbar\omega} = \frac{\sigma I\lambda}{\hbar 2\pi c} = 2.95 \times 10^5 [s]^{-1}$, obtida após a substituição dos valores da tabela abaixo.

A seção de choque de absorção dita acima, está associada à transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , os tempos de vida $\tau_1 = 0.9ms$, tirado da referência [77], $\tau_3 = 2.1ms$, estimado em

| Grandezas | Valores |
|--|---------------------------------|
| Secção de choque absorção σ [76] | 2.3×10^{-20} cm^2 |
| Intensidade do laser I | 2.6×10^6 W/cm^2 |
| Comprimento de onda do laser λ | 975 nm |

Tabela 6.4: Valores das grandezas utilizadas na constante G.

ossos experimentos (capítulo 5), referem-se aos estados $^2F_{5/2}$ e 5D_0 do itérbio e európio trivalentes, respectivamente. K_{CS} é o parâmetro de transferência de energia do processo CAE cooperativo. A figura (6.14) ilustra o processo descrito pelas equações de taxas acopladas para melhor entendimento.

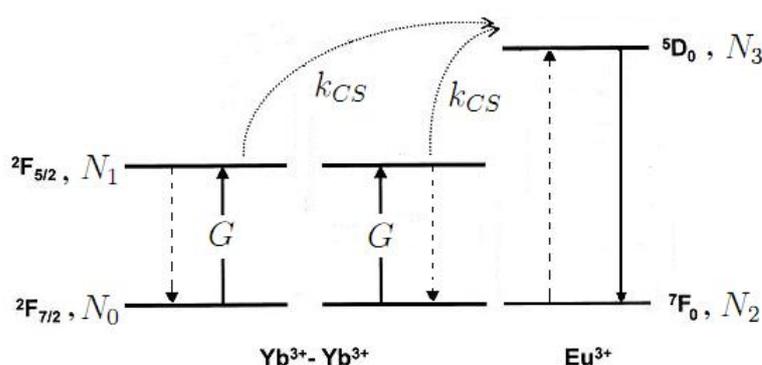


Figura 6.14: Diagrama de níveis ilustrando a evolução temporal descrita por um sistema de equações de taxas acopladas.

A figura (6.12), como dito anteriormente, mostra os dados experimentais da subida populacional do nível 5D_0 , para tal, um *chopper* mecânico com frequência de 23 Hz, foi utilizado no aparato experimental e a dinâmica da luminescência por volta de 611 nm foi registrada. K_{CS} foi utilizada como um único parâmetro de ajuste, nas equações de taxa resolvidas no programa *Wolfram Mathematica* 6.0, com as seguintes condições iniciais: $t=0$ s, $N_0[0] = 1$, $N_1[0] = 0$, $N_2[0] = 1$ e $N_3[0] = 0$ (ver apêndice).

Os dados experimentais do tempo de subida da luminescência, para os casos que não envolvem volta da transferência de energia do Eu^{3+} para o Yb^{3+} , ou seja, para as amostras com 1 e 2 wt.% de concentração de itérbio, foram ajustados com as equações de taxa acopladas. Por conseguinte valores de K_{CS} foram obtidos, sendo $700 [s]^{-1}$ para concentrações de 1 wt.%

de Yb^{3+} e $850 [s]^{-1}$ para 2 wt.% de Yb^{3+} , como indicado nas figuras (6.15) e (6.16), que mostram o ajuste do modelo teórico, em linha preta, com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência CAE para amostra ditas anteriormente, em vermelho para concentração 1 wt.% de Yb^{3+} e verde para concentração 2 wt.% de Yb^{3+} .

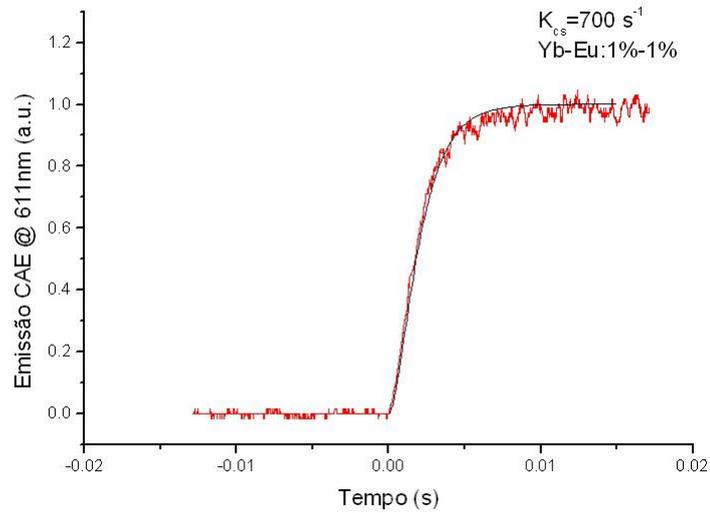


Figura 6.15: Ajuste do modelo teórico (linha preta) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência da CAE para amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 1\% - 1\%$

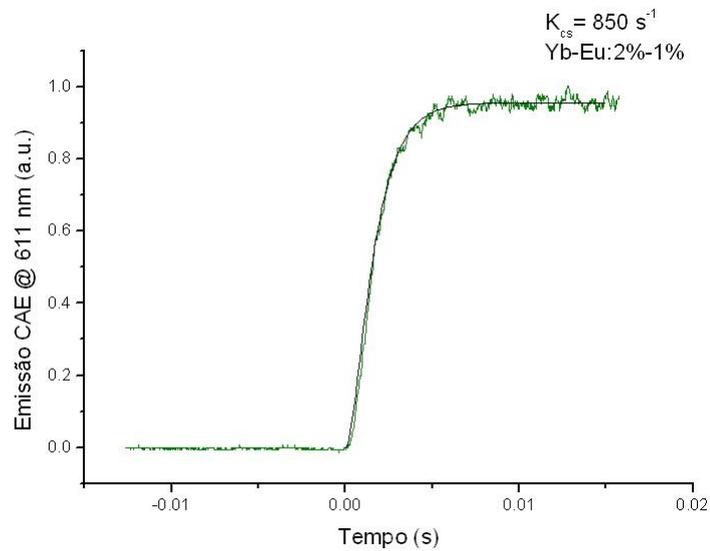


Figura 6.16: Ajuste do modelo teórico (linha preta) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência da CAE para amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 2\% - 1\%$

Conclusão e Perspectivas

Nesta dissertação chegamos a resultados interessantes sobre propriedades ópticas de quatro matrizes, Y_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2SiO_5 , Gd_2SiO_5 dopadas com európio Eu^{3+} , estimamos o coeficiente de emissão espontânea, a razão de assimetria, a taxa de emissão não radioativa e o tempo de vida radioativo, através dos espectros de fluorescência, com base na luminescência do európio, em três picos bem definidos, em proximadamente 590 nm, 612 nm e 705 nm, originados das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, com $J=1,2$ e 4. Parâmetros de Judd-Ofelt, tais como Ω_2 e Ω_4 também foram cálculos, o Ω_6 não aparecem em nossos cálculos, visto que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não foi observada. Para matrizes, Y_2SiO_5 e Gd_2SiO_5 esses cálculos se mostram como pioneiros, já que ainda não são encontrados na literatura. O tempo de vida total dessas amostras também foram registrados.

Mecanismo de conversão ascendente de energia (CAE), em amostras de Y_2SiO_5 codopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} , a concentrações distintas, com base na transferência de energia entre estes íons foi observado. Nosso processo CAE tem fundamentação em efeitos cooperativos, onde um par de itérbio transfere excitação óptica para um íon de európio, levando a luminescência CAE. Com a concentração de itérbio fixa e variadas concentrações de európio 1, 2 e 3 wt.%, não houve muita mudança no perfil da luminescência. Quando a concentração de itérbio é variada, também em 1, 2 e 3 wt.%, com a concentração de európio fixa, o sistema se mostra mais sensível, visto que existe dependência ao quadrado com a população de itérbio no termo de transferência de energia nas equações de taxas utilizadas. A dinâmica temporal também foi registrada e o parâmetro de transferência de energia CAE cooperativo foi estimado via ajuste entre dados experimentais e sistema de equação de taxas acopladas, que se mostra bem eficiente para as amostras com 1 e 2 wt.% de itérbio, não valendo para a amostra com 3 wt.% de itérbio,

pois ocorrem outros processos, como volta de transferência de energia do európio para o itérbio e transferência entre itérbios. Impurezas são detectadas e identificadas, sendo elas túlio Tm^{3+} e érbio Er^{3+} , que aumentam quando aumentamos a concentração de itérbio, concluindo que estas impurezas se encontram na preparação do itérbio.

Essas observações e estimativas, se mostram importantes quando tentamos entender as propriedades ópticas desses materiais luminescentes e direcionar a novas aplicações, como sensores e dispositivos ópticos, lâmpadas frias e entre outros, com materiais de baixo custo, não degradáveis e não tóxicos, privilegiando a natureza.

Estes mesmos estudos podem ser feitos em novos hospedeiros, visando identificar processos ópticos e otimizar concentrações de dopantes como Eu^{3+} , entre outros íons de terras raras, para que se tenha matrizes cada vez mais eficientes, no que diz respeito a luminescência, direcionada as aplicações descritas acima. Além do interesse no estudo das propriedades ópticas de novos materiais.

Apêndice

O *software* utilizado para os cálculos do sistema de equações de taxas acopladas foi o *Wolfram Mathematica 6.0.*

Primeiro passo:

Arquivos de dados experimentais são chamados no editor do *Wolfram*, os quais foram denominados **data1**, **data2** e **data3**, correspondente as amostras com concentrações 1-1 wt.%, 2-1 wt.% e 3-1 wt.% de $Yb^{3+}-Eu^{3+}$.

Segundo passo:

Em seguida, usamos um comando **NDSolve**, que encontra uma solução numérica para equações diferenciais parciais, onde descrevemos nosso sistema de equações de taxas acopladas e definimos K_{CS} um parâmetro de ajuste.

Terceiro passo:

Indicamos as condições iniciais: para $t=0$ s (t =tempo), temos $N_0[0] = 1$, $N_1[0] = 0$, $N_2[0] = 1$ e $N_3[0] = 0$. E o intervalo de tempo, de interesse correspondendo a 0.015 s.

Quarto passo:

Por fim *plotamos* a curva teórica, sobrepondo-a ao resultado experimental, com a flexibilidade de ajuste da curva teórica com a experimental dada pelo valor de K_{CS} melhor sobreponha as duas curvas.

No primeiro caso, como indicado na figura (6.17), sobrepomos aos dados da amostra de 1-1 wt.% de $Yb^{3+}-Eu^{3+}$, curva em amarelo, solução numérica, curva em pontilhado. E ajustando o K_{CS} até casarem as duas curvas, obtivemos $K_{CS} = 700s^{-1}$.

Para o segundo caso, figura (6.18) 2-1 wt.% de $Yb^{3+}-Eu^{3+}$, repetimos o mesmo procedimento e obtivemos $K_{CS} = 850s^{-1}$.

O terceiro caso, 3-1 *wt.%* de Yb^{3+} - Eu^{3+} , não foi realizado, porque tais equações de taxa acopladas não descrevem este sistema, por haver outros efeitos físicos, onde seria necessário introzir novos termos ao sistema de equações utilizado neste trabalho.

```

data1 := ReadList["C:\\Documents and Settings\\Dayane\\Meus documentos\\Data1.DAT", Number, RecordLists -> True];
data2 := ReadList["C:\\Documents and Settings\\Dayane\\Meus documentos\\Data2.DAT", Number, RecordLists -> True];
data3 := ReadList["C:\\Documents and Settings\\Dayane\\Meus documentos\\Data3.DAT", Number, RecordLists -> True];
Kcs = 700;
G = 2.9 * 10^ (5);
tau1 = 1 / (0.9 * 10^ (-3));
tau3 = 1 / (2.1 * 10^ (-3));
s = NDSolve[{
  n0'[t] == -G * n0[t] + n1[t] / tau1 + 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n1'[t] == G * n0[t] - n1[t] / tau1 - 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n2'[t] == n3[t] / tau3 - Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n3'[t] == -n3[t] / tau3 + Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n0[0] == 1, n1[0] == 0, n2[0] == 1, n3[0] == 0}, {n0, n1, n2, n3}, {t, 0, 0.015}];
g = Plot[Evaluate[{{(n3[t] / n3[0.015])^2} /. s}], {t, 0, 0.015}, PlotStyle -> {Red, Dashed}];
g1 = ListPlot[data1, PlotStyle -> {PointSize[0.01], Yellow}];

Show[g1, g]

```

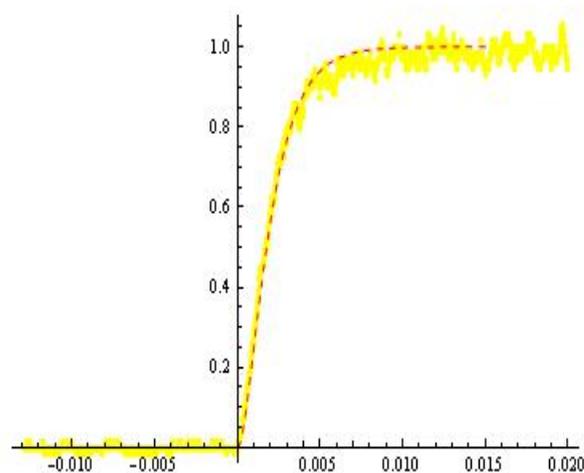


Figura 6.17: Tela do editor Wolfram Mathematica 6.0, para as curvas teórica (pontilhado) e experimental (em vermelho) da amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 1\% - 1\%$

```

data1 := ReadList["C:\\Documents and Settings\\Dayane\\Meus documentos\\Data1.DAT", Number, RecordLists -> True];
data2 := ReadList["C:\\Documents and Settings\\Dayane\\Meus documentos\\Data2.DAT", Number, RecordLists -> True];
data3 := ReadList["C:\\Documents and Settings\\Dayane\\Meus documentos\\Data3.DAT", Number, RecordLists -> True];
Kcs = 850;
G = 2.9 * 10^ (5);
tau1 = 1 / (0.9 * 10^ (-3));
tau3 = 1 / (2.1 * 10^ (-3));
s = NDSolve[{
  n0'[t] == -G * n0[t] + n1[t] / tau1 + 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n1'[t] == G * n0[t] - n1[t] / tau1 - 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n2'[t] == n3[t] / tau3 - Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n3'[t] == -n3[t] / tau3 + Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t],
  n0[0] == 1, n1[0] == 0, n2[0] == 1, n3[0] == 0}, {n0, n1, n2, n3}, {t, 0, 0.015}];
g = Plot[Evaluate[{{(n3[t] / n3[0.015] / 1.023)^2} /. s}, {t, 0, 0.015}], PlotStyle -> {Red, Dashed}];
g2 = ListPlot[data2, PlotStyle -> {PointSize[0.01], Green}];
Show[g2, g]

```

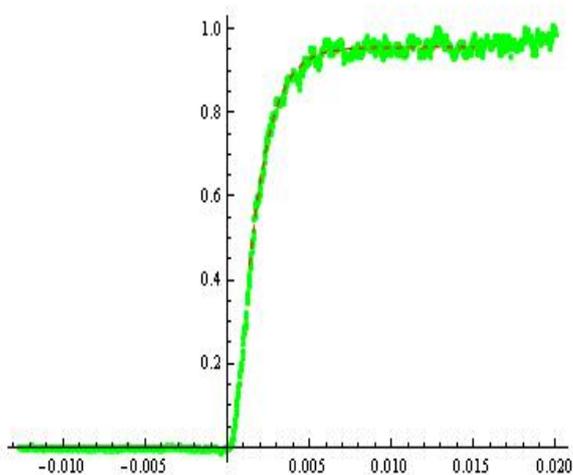


Figura 6.18: Tela do editor Wolfram Mathematica 6.0, para as curvas teórica (pontilhado) e experimental (em verde) da amostra $Y_2SiO_5 : Yb^{3+} - Eu^{3+} : 2\% - 1\%$

Referências Bibliográficas

- [1] Quirino W., *Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb³⁺*, Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- [2] Spedding F, Daane AH, **The Rare Earths**, John Wiley & Sons, 1961.
- [3] CROSSWHITE, H. M. and Dieke G.H. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**. v. 2, n. 7, p. 675-685. July 1963.
- [4] Hufner, Stefan, **Rare earth metal compounds- Spectra**, Academic Press, New York, 1978.
- [5] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750-761, August 1, 1962.
- [6] OFELT, G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- [7] Barreto, P. G., *Estudo da influência do Itérbio na conversão ascendente de frequências do Praseodímio em nanocristais com base em Óxido de Alumínio*, Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2009.
- [8] Eisberg R., Resnick R., **Física Quântica**, Ed. Campus, 1979.
- [9] Ashcroft N. W., Mermin N. D., **Solid State Physics**, Cengage Learning, 1976.
- [10] Calero A. C. I., *Influência do Oxigênio na Fotoluminescência do Er³⁺ em α -Si:H*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

- [11] Quirino, W., *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonados de Terras Raras*, Dissertação de Doutorado. Departamento de Física, PUC Rio, 2007.
- [12] BROER, L. J. F., Gorter C. J. and Hoogschagen J., **Physica**, v.11, p 231. 1945.
- [13] VAN VLECK J.H., The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **Journal Phys. Chem.**, v. 41, p. 67, 1937.
- [14] GRIFFITH, J. S., Some investigations in the theory of open-shell ions. **Molecular Physics**, v. 3, n. 5, p. 477-483, 1960.
- [15] Gottfried K., **Quantum mechanics**, W. A. Benjamin, New york, 1966.
- [16] Reisfeld R., Christisn K. J., *Lasers and Excited States of Rare Earths*. Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977, p.161.
- [17] Maciel G., *Avalanche de fótons em Fibras Ópticas com íons de Pr^{3+}* . Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 1994.
- [18] RISEBERG L. A. and Moos W. H., Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare earth ions in crystal. **Physical Review**, v.174, p. 429, 1968.
- [19] KUSHIDA, T., Energy transfer and cooperative optical transtions in rare-earth doped inorganic materials. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 43, n. 5, p. 1.318-1.326, Tóquio, 1973.
- [20] MOULTON, P., Adamkiewicz, E., Wright, S., Holmium laser cuts into medical applications. **Laser Focus World**, v.28,n.3,p.65-69, Tusa, 1992.
- [21] RENFRO, G. M., J. C. Windscheif, R. F. Belt and W. A. Sibley, Optical transition of Pr^{3+} and Er^{3+} ions in $LiYF_4$. **Journal of Luminescence**,v.22,n.1, p.51-68, Amsterdã, 1980.
- [22] Ronda C., Srivastava A., *Luminescence Science and Display Materials*.The Electrochemical Society Interface, Ed. Springer, 2006.

- [23] OLIVEIRA E., Nanomaterial Luminescente formado pelo complexo beta-dicetonato de európio mobilizado em sílica mesoporosa hexagonal. **Sociedade Brasileira de Química**.
- [24] Dalt, S., *Síntese por combustão em solução de $MgFe_2O_4$ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética*, Escola de Engenharia, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [25] YANPING L., Jiahua Zhang, Xia Zhang, Yongshi Luo, Xinguang Ren, Haifeng Zhao, Xiaojun Wang, Lingdong Sun and Chunhua Ya, Near-Infrared to Visible Upconversion in Er^{3+} and Yb^{3+} Codoped Lu_2O_3 Nanocrystals: Enhanced Red Color Upconversion and Three-Photon Process in Green Color Upconversion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 4413-4418, 2009.
- [26] WILLIAMS D. K., Huabiao Yuan and Brian M. Tissue, Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of $Eu^{3+} : Y_2O_3$ nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 83-84, p. 297-300, 1999.
- [27] KWON M. S., H. L. Park, T. W. Kim, Y. Huh, W. Choi and J. Y. Lee, Sol-gel Synthesis and Luminescence Property of Nanocrystalline Y_2O_3 : Eu Phosphor using Metal Nitrate Precursors. **Metals and Materials International**, v. 12, n. 3, p. 263-267, 2006.
- [28] EILERS H., Synthesis and characterization of nanophase yttria co-doped with erbium and ytterbium. **Materials Letters**, v. 60, p. 214-217, 2006.
- [29] BHARGAVA R. N., Gallagher D., Optical properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 3, p. 416, January 1994.
- [30] BHARGAVA R.N., The role of impurity in doped nanocrystals. **Journal of Luminescence**, p.46-48, 1997.
- [31] RAKOV N., Maciel G. S., Photoluminescence analysis of $\alpha - Al_2O_3$ powders doped with Eu^{3+} and Eu^{2+} ions. **Journal of Luminescence**, v. 127, p. 703-706, 2007.
- [32] RAYMOND A., Parthapratim Biswas and D. A. Drabold, Electron-phonon coupling is large for localized states. **Physical Review B**, v. 69, p. 245204-(1 a 5), 2004.

- [33] ALJISHI S., Cohen, J. David, Jin Shu and Ley Lothar, Band tails in Hydrogenated Amorphous Silicon and Silicon-Germanium Alloys. **Physical Review Letters**, v. 64, n. 23, p. 2811-2814, 1990.
- [34] YANG H., Hong K.S., Meltzer R.S., Dennis W.M., Feofilov S.P., and Tissue B.M., Electron-phonon interaction in rare earth doped nanocrystals. **Journal of Luminescence**, p. 139-145, 1999.
- [35] MELTZER R. S., Feofilov S. P., Tissue B. and Yuan H. B., Dependence of fluorescence lifetimes of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium. **Physical Review B**, v. 60, n. 20, p. R14012-R14015, 1999.
- [36] HENDERSON B. and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Ed. Oxford, 1989, p. 173.
- [37] **Encyclopedia of Laser Physics and Technology**, *Upconversion*. <http://www.rp-photonics.com/upconversion.html>, (12/01/2010)
- [38] ABBAS M.M., T. Kostiuk, and K. W. Ogilvie, Infrared upconversion for astronomical applications. **Applied Optics**, v. 15, n. 4, p. 961-970, 1976.
- [39] AUZEL F., Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Review**, v. 104, p. 139-173, 2004.
- [40] AUZEL F., Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. **Physical Review B**, v. 13, n. 7, p. 2809-2817, 1976.
- [41] SANTOS P.V., Vermelho M. V. D., Gouveia E. A., de Araújo M. T., Gouveia-Neto A. S., Cassanjes F. C., Ribeiro S. J. L. and Messaddeq, Y., Blue cooperative luminescence in YB^{3+} doped tellurite glasses excited at $1.064 \mu m$. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6772-6776, 2002.
- [42] BLOEMBERGEN N., Solid state infrared quantum counters. **Physical Review Letters**, v. 2, n. 3, p. 84-85, 1959.

- [43] GUY S., Joubert M. F., Jacquier B. and Bouzaoui M., Excited state absorption in $BaY_2F_8 : Nd^{3+}$. **Physical Review B**, v. 47, n. 17, p. 11001-11006, 1993.
- [44] RAKOV N., G. S. Maciel. Enhancement of luminescence efficiency of f-f transitions from Tb^{3+} due to energy transfer from Ce^{3+} in Al_2O_3 crystalline ceramic powders prepared by low temperature direct combustion synthesis. **Chemical Physics Letters**, v. 400, p. 553-557, 2004.
- [45] Los Alamos National Laboratory Europium. <http://periodic.lanl.gov/elements/63.html>, (15/01/2010).
- [46] Webelements Periodic Table of the Elements. http://www.webelements.com/europium/-crystal_structure.html, (22/03/2010).
- [47] HARRIS I. R. and G.V. Raynor, Some observations on the crystal structures of the rare-earth metals and alloys. **Journal of the Less Common Metals**, v. 17, n. 3, p. 336-339, 1969.
- [48] THIM G. P., Brito Hermi F., Silva Sandra A., Oliveira Maria A. S. and Felinto Maria C. F. C., Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 375-381, 2003.
- [49] BRITO H. F., O. L. Maltab and J. F. S. Menezes, Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303-304, p. 336-339, 2000.
- [50] W. T. Carnall, H. M. Crosswhite e H. Crosswhite, Spec. Rep., Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 1977.
- [51] RAKOV N., Whualkuer Lozano B, Glauco S. Maciel and Cid B. de Araújo, Nonlinear luminescence in Eu^{3+} - doped Y_2O_3 powders pumped at 355 nm. **Chemical Physics Letters**, v. 428, p. 134-137, 2006.
- [52] HONG K., Spectral hole burning in crystalline Eu_2O_3 and $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 768-77, p. 234-237, 1998.

- [53] MACIEL G. S., Nikifor Rakov, Michael Fokine, Isabel C. S. Carvalho, and Carlos B. Pinheiro, Strong upconversion from $Er_3Al_5O_{12}$ ceramic powders prepared by low temperature direct combustion synthesis. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 0811091-0811093, 2006.
- [54] VERODZZI C., D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, J. C. Barbour, and B. G. Potter, Unusual Structural Relaxation for Rare-Earth Impurities in Sapphire: *Ab Initio* Study of Lanthanum. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 25, p. 5615-5618, 1998.
- [55] DRAMICANIN M.D., B. Viana, Z. Andric, V. Djokovic and A.S. Luyt, Synthesis of $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ nanoparticles from a hydrothermally prepared silica sol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, p. 357-360, 2008.
- [56] HUANG H. H., Yan B., In-situ sol-gel synthesis of luminescent $Gd_2SiO_5 : Tb^{3+}$ nanophosphors derived from assembling hybrid precursors. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7 p. 595-597, 2004.
- [57] CAMARGO A. S. S., Jandira A. S., Marian R. D., Maria J. B. and Luiz A. O. N., Investigação de Er^{3+} nos dois sítios cristalográficos de Gd_2SiO_5 através da fotoluminescência resolvida no tempo. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 742-748, 2000.
- [58] CHEN Y., Bo Liu , Chaoshu Shi , Marco Kirm, Marcus True, Sebastian Vielhauer and Georg Zimmerer, Luminescent properties of Gd_2SiO_5 powder doped with Eu^{3+} under VUV-UV excitation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 1217-1224, 2005.
- [59] DRAMICANIN M.D., V. Jokanovic, B. Viana, E. Antic-Fidancev, M. Mitric and Z. Andric, Luminescence and structural properties of $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ nanophosphors synthesized from the hydrothermal obtained silica sol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, p. 213-217, 2006.
- [60] MIMANI T. and Patil K. C., Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites. **Materials Physics and Mechanics**, v. 4, p. 134-137, 2001.

- [61] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., 1996, p. 29.
- [62] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Ed. Oxford, 1995.
- [63] KLUG H. P., Alexander L. E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [64] KODAIRA C.A., H. F. Brito, O. L. Malta and O. A. Serra, Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 102, p. 11-21, 2003.
- [65] HRENIAK D., Strek W., Amami J., Guyot Y., Boulon G., Goutaudier C., Pazik R., The size-effects on luminescence properties of $BaTiO_3 : Eu^{3+}$ nanocrystallites prepared by the sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 348-351, 2004.
- [66] MONTEIRO M. A. F., Brito H. F., Felinto M. C. F. C. M., Brito G. E. S., Teotonio E. E. S., Vichi F. M., Stefani R., Photoluminescence behavior of Eu^{3+} ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 108, p. 237-246, 2008.
- [67] PECORARO E., Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd^{3+} . **Química nova**, v. 23, n. 2, p. 161-166, 2000.
- [68] DEBNATH R., Nayak A., Ghosh A., On the enhancement of luminescence efficiency of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ red phosphor by incorporating (Al^{3+}, B^{3+}) in the host lattice. **Chemical Physics Letters**, v. 444, p. 324-327, 2007
- [69] EGAN W. G., Polarimetric Detection of Land Sediment Runoff into the Ocean Using Space Shuttle Imagery. **Supplement to Applied Optics**, p. 8117-8119, 1994.
- [70] SZUPRYCZYNSKI P., Thermoluminescence and Scintillation Properties of Rare Earth Oxyorthosilicate Scintillators. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 51, n. 13, p. 1104-1110, 2004.

- [71] DUAN C., Reid M. F., Local field effects on the radiative lifetimes of Ce^{3+} in different hosts. **Current Applied Physics**, v. 6, p. 348-350, 2006.
- [72] SÁ G.F., O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva Jr., Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- [73] MACIEL G. S., A. Biswas and P. N. Prasad, Infrared-to-visible Eu^{3+} energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb^{3+} ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass. **Optics Communications**, v. 178, p. 65-69, 2000.
- [74] MARTÍN-RODRÍGUES R., R. Valiente, S. Polizzi, M. Bettinelli, A. Speghini and F. Piccinell, Upconversion Luminescence in Nanocrystals of $Gd_3Ga_5O_{12}$ and $Y_3Al_5O_{12}$ Doped with $Tb^{3+} - Yb^{3+}$ and $Eu^{3+} - Yb^{3+}$. **Journal Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12195-12200, 2009.
- [75] WANG H., Chang-kui Duan and Peter A. Tanne, Visible Upconversion Luminescence from $Y_2O_3 : E^{3+}, Yb^{3+}$. **Journal Physical Chemistry C**, v. 112, n. 42, p. 16651-16654, 2008.
- [76] THILBAULT F., Diode-pumped waveguide lasers and amplifiers based on highly doped $Y_2SiO_5 : Yb$ epitaxial layers. **Journal Optical Society of America**, v. 24, n. 8, p. 1862-1866, 2007.
- [77] THILBAULT F., Pelenc D., Chambaz B., Couchaud M., Petit J. and Viana, B., Growth and characterization of Yb^{3+} doped Y_2SiO_5 layers on Y_2SiO_5 substrate for laser applications. **Optical Materials**, v. 30, p. 1289-1296, 2008.