



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

JADERSON DE ARAUJO BARROS BARBOSA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS EM
NANOMATERIAIS DE *LaOF* DOPADO COM Eu^{3+} E CODOPADO
COM $Eu^{3+} - Yb^{3+}$.**

**JUAZEIRO – BA
2012**



**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
– CPGCM - UNIVASF**

JADERSON DE ARAUJO BARROS BARBOSA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS EM
NANOMATERIAIS DE *LaOF* DOPADO E CODOPADO COM Eu^{3+} e
 $Eu^{3+} - Yb^{3+}$.**

Dissertação apresentada ao colegiado de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

**JUAZEIRO – BA
2012**

Barbosa, Jaderson de Araujo Barros
B238e Estudo das propriedades espectroscópicas em nanomateriais de
LaOF dopado e codopado com Eu^{3+} e $Eu^{3+} - Yb^{3+}$ / Jaderson
de Araujo Barros Barbosa. – Juazeiro, 2012.
118 f. :il. ; 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) -
Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-
BA, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez

Inclui Referências.

1. Óptica não-linear. 2. Nanocristais. 3. Nanotecnologia. I. Título.
II. Gomes, Nikifor Rakov. III. Universidade Federal do Vale do
São Francisco.

CDD 535.2

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



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA
Tel/Fax: (74)3614-1932, www.univasf.edu.br/~cpqcm
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestrando: Jaderson Araujo de Barros Barbosa

Título da dissertação

Estudo das propriedades espectroscópicas em Nanomateriais de LaOF dopado e codopado com Eu e Eu-Yb

A banca examinadora, composta pelos professores Nikifor Rakov Gomez (Presidente e Orientador), Marcos Antônio da Silva Irmão, da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Glauco Santos Maciel, da Universidade Federal Fluminense, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao décimo quinto dia do mês de agosto de 2012.

Prof. Nikifor Rakov Gomez

Prof. Marcos Antônio da S. Irmão

Prof. Glauco Santos Maciel

*Dedico este trabalho aos meus pais: Cícero Crispim
Barbosa e Maria Helena de Araujo Barros Barbosa e a
minha esposa Ana Paula da Silva.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a *Deus* por ter me dado força e saúde, para realização desse trabalho e pelas incontáveis graças que tem me concedido.

Aos meus pais *Cícero Crispim Barbosa e Maria Helena de Araujo Barros Barbosa*, pelo amor incondicional, paciência, e dedicação em todos os momentos de minha vida.

A minha esposa *Ana Paula da Silva*, pelo amor, compreensão e apoio ao longo de toda a realização deste trabalho.

Aos meus irmãos *Jeanderson de A. B. Barbosa, Julianderson de A. B. Barbosa e Jessica Maria de A. Barbosa*, que sempre estiveram ao meu lado dando apoio.

A toda minha família, em especial ao meu avô materno *Abílio Candido Barros*.

Aos meus sobrinhos, *Victor Gabriel, João Miguel e Bianca Letícia*, por todo amor.

Ao meu orientado, *Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez*, por toda competência, apoio, interesse, dedicação, paciência e disponibilidade que mostrou ao longo deste trabalho

Ao *Prof. Renato Guimarães (UFF)* pela análise de refração de raio-x das amostras.

Aos meus amigos *Adiclebson, Ivoniza, Graciane, Flávio, Chicão, Caio, Alex, Carol*, ao meu sogro *Severino Bezerra*, minha sogra *Irândi bezerra*, pelo carinho e apoio.

Aos meus amigos “físicos” *Cícero Thiago Gomes, Ericleiton Rodrigues de Macedo, Francisco Miguel da Costa Junior e Newton Pionório Nogueira*, por todos os momentos desde que nos conhecemos no primeiro semestre do curso de física.

Aos meus amigos do mestrado: *Francisco Matias (Ricky), Jorge Maurício (Nego Jorge), Amanda Barbosa, Geciane Santos, Ricardo Prates, Ariadne Pequeno, Thiago Victor, Dona Zezé, Denise Miranda, Renata Saldanha, Evando, Georgetes*

Ao professores, *Dr. Télió Nobre, Dr. Marcio Pazetti, Dr. Wagner Passos, Dr. Helinando Pequeno, Dr. Alan Dantas* e aos responsáveis pelos laboratórios de Química e Mecânica, *Ginetton e Jacinto*.

À FACEPE pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta pela concretização deste trabalho.

Desculpe se esqueci de alguém.

“A natureza é um enorme jogo de xadrez disputado por deuses, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental, e compreender essas regras é a nossa meta”

(Richard Feynman)

RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de descrever a transferência de energia entre íons trivalentes terras raras, nos permitindo estudar as propriedades ópticas descritas pela matriz de *Oxifluoreto de Lantâneo (LaOF)* preparada pelo método de síntese de combustão quando dopada com íons trivalentes de európio (Eu^{3+}) exposta à luz ultravioleta ($\lambda = 255nm$) e codopados com íons trivalentes de itérbio (Yb^{3+}) exposto à luz de diodo infra-vermelho ($\lambda = 975nm$). No primeiro momento, foi analisado os espectros de luminescência das amostras, que nos revelou resultados satisfatórios dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, quando comparados com a literatura, tendo como objetivo a comparação entre as diferentes concentrações do material dopante. No segundo momento, atentou-se a observação e análise do efeito da conversão cooperativa de energia (*CAE*), na amostra de *LaOF* dopada com európio (Eu^{3+}) e codopada com itérbio (Yb^{3+}), mantendo a mesma concentração de itérbio e alterando a concentração de európio. A superfície morfológica e estrutural dos pós foram investigados pelo escaneamento microscópico eletrônico, dispersão da energia por raio-x e difração do pó por raio-x. Foram registradas as dinâmicas da luminescência das amostras e a taxa de transferência de energia entre os pares de Eu^{3+} e Yb^{3+} , onde foi possível calcular os ajustes necessários em um sistema de equações das taxas acopladas.

ABSTRACT

This work goal to describes the transfer of energy among trivalent rare earth ions, allowing us to study the optical properties described by the matrix *Lanthanum Oxyfluoride* (*LaOF*) prepared by the method of combustion synthesis when it is doped with trivalent ions of europium (Eu^{3+}) exposed to ultraviolet lights ($\lambda = 255nm$) and then co-doped with trivalent ions ytterbium (Yb^{3+}) exposed to light diode infra-red ($\lambda = 975nm$). Firstly, it was analyzed the samples luminescence spectra, which showed us a satisfactory results of the Judd-Ofelt intensity parameters, when it was compared with the literature, aiming to compare different concentrations of dopant material. At the second moment, strove to observation and analysis the effect of the up-conversion energy that samples doped with europium (Eu^{3+}) and co-doped with ytterbium (Yb^{3+}) preserving the same concentration of ytterbium and changing the concentration of europium. The surface and structure morphological were investigated by scanning electron microscopy, dispersion energy by X-ray and powders X-ray diffraction. It was recorded the dynamics of the luminescence of the samples and the rates of energy transfer between the pairs Eu^{3+} and Yb^{3+} , where we can calculate the necessary adjustments in the system of coupled rates equations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico dos níveis de energia de um certo número íons lantanídeos.	8
Figura 2: Efeito das diferentes interações energéticas nos níveis de um sistema [16].....	12
Figura 3: Diagrama de desdobramento dos níveis de energia do íon Yb^{3+} para diferentes interações [16].	12
Figura 4: Algumas transições do íon Eu^{3+}	14
Figura 5: Emissão espontânea.....	18
Figura 6: Emissão estimulada.....	19
Figura 7: Absorção.....	19
Figura 8: Representação esquemática da transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressonante, (II) transferência não radiativa ressonante, (III) transferência não radiativa assistida por fônons e (IV) relaxação cruzada.....	25
Figura 9: Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: (I) relaxação cruzada e (II) migração de excitação.	25
Figura 10: Processos CAE envolvendo um único íon: (a) Absorção sequencial de dois fótons, (b) Geração de segundo harmônico e (c) Absorção simultânea de dois fótons.....	32
Figura 11: Processos cooperativo de CAE: (a) APTE, (b) Sensibilização cooperativa e (c) Luminescência cooperativa.	33
Figura 12: (a)(b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”. (c) absorção sequencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons. (d) e (e) Representam processos de transferência de energia assistida por fônons. (f) Transferência de dois fótons assistida por fônons.	35
Figura 13: Esquema de transferência por migração de energia.	36
Figura 14: Esquema de transferência por relaxação cruzada.	37
Figura 15: Ilustração de um material duplamente dopado, mostrando transferência de energia de um íon sintetizador a um íon ativador e posterior luminescência.....	40
Figura 16: Espectro da Luminescência UCL (Luminescência de conversão ascendente com excitação = 980nm) e PL (Fotoluminescência com excitação = 380nm) da matriz não estequiométrica $\text{Lu}_{1.88}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.002}\text{O}_3$ em nanocristais e bulk [45].	42
Figura 17: Esquema do processo de relaxação em nanocristais: (a) sem impurezas, (b) com impurezas [58].	44

Figura 18: Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: ZnS : Mn ²⁺ e Direita: Y ₂ O ₃ : Tb ³⁺ [50].	45
Figura 19: Produção de raios-X em nível atômico.	53
Figura 20: Difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d.	54
Figura 21: Matriz hospedeira de oxifluoreto de lantânio (<i>LaOF</i>).	58
Figura 22: Matriz hospedeira de oxifluoreto de lantânio dopada com európio (<i>LaOF:Eu³⁺</i>).	58
Figura 23: Diagrama do processo de síntese de combustão.	60
Figura 24: Difratoograma da amostra de <i>LaOF</i> .	61
Figura 25: Difratoograma da amostra de <i>LaOF</i> dopado com (3%) de európio.	62
Figura 26: Espectro de Luminescência da amostra de <i>LaOF:Eu³⁺</i> (1 wt.%).	62
Figura 27: Espectro de Luminescência da amostra <i>LaOF:Eu³⁺</i> (3 wt.%).	63
Figura 28: Esquema do aparato experimental.	65
Figura 29: Ajuste do tempo de decaimento da amostra <i>LaOF:Eu³⁺</i> (1 wt.%).	69
Figura 30: Ajuste do tempo de decaimento da amostra <i>LaOF:Eu³⁺</i> (3 wt.%).	70
Figura 31: Esboço da dinâmica temporal da luminescência CAE.	72
Figura 32: Diagrama dos níveis de energia do par de Yb ³⁺ e do Eu ³⁺ [85].	73
Figura 33: Espectro da Fluorescência do <i>LaOF</i> dopada com 1 wt.% de Eu ³⁺ e codopada com 2 wt.% de Yb ³⁺ .	74
Figura 34: Espectro de Fluorescência do <i>LaOF</i> dopada com 3 wt.% de Eu ³⁺ e codopada com 2 wt.% de Yb ³⁺ .	74
Figura 35: Tempo de subida da dinâmica temporal da amostra de <i>LaOF:Eu³⁺</i> (1 wt.%) Yb ³⁺ (2 wt.%).	77
Figura 36: Tempo de subida da dinâmica temporal da amostra de <i>LaOF:Eu³⁺</i> (3 wt.%) Yb ³⁺ (2 wt.%).	77
Figura 37: Diagrama de níveis de energia - descrição de um sistema devido o parâmetro de transferência de energia k_{es} .	79

Figura 38: Ajuste do modelo teórico (pontilhado vermelho) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência CAE para amostra de LaOF: Eu^{3+} (1 wt. %) : Yb^{3+} (2 wt.%). 80

Figura 39: Ajuste do modelo teórico (pontilhado vermelho) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência CAE para amostra de LaOF: Eu^{3+} (3wt. %) : Yb^{3+} (2 wt.%). 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$	6
Tabela 2: Características das transições eletrônicas típicas para o nível 7F_J (indicadas por J do íon Eu^{3+}).	15
Tabela 3: valores obtidos através do espectro de luminescência.	67
Tabela 4: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein.....	67
Tabela 5: Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt.	68
Tabela 6: Parâmetros espectroscópicos.	69
Tabela 7: Valores correspondentes ao espectro de fluorescência da amostra $LaOF : Eu^{3+} : Yb^{3+}$ com concentrações 1.0:2.0 e 3.0:2.0 wt.%.	75
Tabela 8: Coeficiente de emissão espontânea da amostra $LaOF : Eu^{3+} : Yb^{3+}$ com concentrações 1.0:2.0 e 3.0:2.0 wt.%.	76
Tabela 9: Parâmetros de intensidade da amostra $LaOF$ dopada com Eu^{3+} e codopada com Yb^{3+} com concentrações de 1.0:2.0 e 3.0:2.0 wt. %.	76
Tabela 10: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, em unidade $10^{-20} cm^2$, para lantanídeos trivalentes em alguns sólidos [54].	89

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1	2
1. TERRAS RARAS	3
1.1. História.....	3
1.2. Íons Terras Raras	4
1.3. Estrutura dos Íons Terras Raras	5
1.4. Átomos Multieletrônicos	7
1.5. Propriedades Espectroscópicas dos íons Terras Raras.....	13
CAPÍTULO 2	16
2. RELAXAÇÃO ELETRÔNICA	17
2.1. Relaxação Radioativa	17
2.2. Relaxação Não Radiativa.....	20
2.2.1. Transição Multifonônica.....	20
CAPÍTULO 3	23
3. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	24
3.1. Transferência de energia radiativa ressonante	26
3.2. Transferência de energia não radiativa ressonante	27
CAPÍTULO 4	30
4. CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (CAE)	31

4.1.	Processos CAE – Único íon envolvido.....	32
4.2.	Processos CAE – Cooperativos	33
4.3.	Outros processos cooperativos.....	34
4.4.	Processos não ressonantes	35
4.5.	Conversão Ascendente por Transferência de energia (ETU)	36
CAPÍTULO 5		38
5. MATERIAIS LUMINESCENTES		39
5.1.	Materiais luminescentes.....	39
5.2.	Influência da matriz hospedeira	41
5.3.	Nanocristais	42
5.4.	Interações dos Nanoscópicas	45
CAPÍTULO 6		49
6. LUMINESCENCIA DO Eu^{3+} +		50
6.1.	Técnicas de fabricação	50
6.1.1.	Síntese de combustão	51
6.2.	Caracterização do sistema.....	52
6.2.1.	Difração de raio-X.....	52
CAPÍTULO 7		56
7. RESULTADOS E DISCURSÕES		57
7.1.	Matriz hospedeira	57
7.2.	Procedimento experimental: Preparação das amostras	59
7.3.	Caracterização da amostra $LaOF:Eu^{3+}$ por DRX.....	61
7.4.	Cálculos da luminescência dos pós de $LaOF$ dopado com Eu^{3+}	62
7.4.1.	Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ($\Omega\lambda$).....	64
7.5.	Estudo da CAE em pós de $LaOF:Eu^{3+}$	70
7.5.1.	Resultados e discursões do mecanismo CAE.....	72
CAPÍTULO 8		81

8. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	82
APÊNDICE A	83
APÊNDICE B.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanociência se deve a partir dos anos 80 ao surgimento do microscópio de varredura por tunelamento eletrônico. O avanço da nanotecnologia encontrado em diversas áreas, tais como a física, química, biologia, entre outras se deve a construção de novos materiais a partir dos átomos (materiais em escalas microscópicas) que apresentam propriedades físicas e químicas muito distintas.

Nos últimos anos, um considerável esforço foi dedicado a pesquisa de nanopartículas luminescentes para o desenvolvimento de novos tipos de mostradores, painéis de plasma, painéis eletroluminescentes, e cintiladores para radiografia. A fim de alcançar dispositivos com alta resolução, alto brilho, e longo tempo de funcionamento, os pesquisadores estudaram, extensivamente, vários materiais inorgânicos luminescentes e assim, amostras dopadas com terras raras têm atraído a maioria dos estudos.

Os nanomateriais luminescentes, um campo emergente na fronteira da ciência, propicia desafios para pesquisa e desenvolvimento de tecnologias em diversas áreas, tais como eletrônicos, fotônica, nanotecnologia, amplificação óptica, controle ambiental, dentre outros. Nanomateriais luminescentes podem ser compostos de elementos terras raras, semicondutores, metais, óxidos inorgânicos e polímeros orgânicos. Este campo de conhecimento, nos mostra um amplo campo de estudos que vai da junção de estruturas atômicas e metálicas até a de materiais biológicos.

No presente trabalho, temos a descrição de materiais codopados com íons terra rara, no qual, nos permite estudar efeitos ópticos não-lineares, como por exemplo, a conversão ascendente de energia cooperativa. Surge assim uma nova classe de materiais luminescentes, que nos leva a dedicar um pouco mais para descrever as terras raras, seu comportamento em redes hospedeiras e suas propriedades físicas.

CAPÍTULO 1

TERRAS RARAS

1. TERRAS RARAS

Nesta seção, o estudo está direcionado aos elementos terras raras, descrevendo seu surgimento, sua configuração eletrônica, bem como suas propriedades ópticas e seu comportamento como dopante em uma matriz hospedeira, tendo em vista a dependência de um resultado quanto a absorção e emissão óptica.

1.1. História

A expressão “terras raras” dada aos elementos que constituem o grupo dos lantanídeos é imprópria para designar esses elementos, que inicialmente foram encontrados em forma de óxidos. Por apresentar propriedades semelhantes aos materiais conhecidos como terras, além de serem de difícil separação e encontrados apenas em minerais, na época dados como raros, a terminação adotada na época é ainda utilizada até hoje. O uso da expressão “terras” não é apropriada à denominação de tais elementos assim como a expressão “raras”, até porque os lantanídeos são mais abundantes do que outros elementos, como por exemplo o túlio que é uma das menos abundantes na crosta terrestre ainda assim é mais abundante que a prata [1].

Alguns dados mostram que o cério foi o primeiro elemento das terras raras a ser descoberto, em 1751 pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando obteve a cerita (mineral pesado), mas há controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecida como gadolinita). No entanto, entre 1839 - 1843, o sueco Carl Gustav Mosander, colaborador e discípulo de Berzelius, conseguiu desagregar a terra ítria dando origem aos óxidos de térbio, de érbio e do próprio ítrio. Em 1789, o francês Paul-Émile Lecoq de Boisdran separou, por precipitação, o samário do didímio (mistura de dois elementos: praseodímio e neodímio, usado em óculos de proteção na fundição do vidro). Em 1880, o sueco Per Teodor Cleve conseguiu desdobrar o óxido de érbio nos óxidos de túlio, de hólmio e de érbio propriamente dito. Cinco anos depois, o austríaco Karl Auer, barão Von Welsbach, separou também do didímio, os óxidos de praseodímio e de neodímio, com base

em métodos de diferenças de solubilidade e basicidade. Trabalhos posteriores levaram outros pesquisadores à descoberta dos lantanídeos restantes [2].

Lantanídeos, lantânios ou Terras Raras são os elementos químicos de uma família que compreende o escândio (Sc), de número atômico 21; o ítrio (Y), de número atômico 39, e a série de 15 elementos encabeçados pelo lantânio (La), de números atômicos entre 57 e 71. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do lantânio justifica o nome de lantanídeos com que são designados. Integram ainda essa família: cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu).

1.2. Íons Terras Raras

Com o desenvolvimento tecnológico, os íons terras raras passaram a ter uma grande importância ganhando um universo de aplicações, tais como, a fluorescência do európio no vermelho que é usada em telas de TVs em cores, mostradores de emissão de campo [3], fósforo para lâmpadas fluorescentes, detectores solares, dentre outros. Estes metais funcionam como revestimento de anti-refletor para células solares, cintiladores, lasers sólidos, e melhoram o desempenho de fibras ópticas para aplicações de telecomunicações.

As terras raras apresentam uma série de características químicas que os diferenciam dos metais. A reatividade dos elementos terras-raras é maior do que dos metais de transição e semelhante aos do grupo II dos metais (metais alcalinos terrosos). Todos os elementos terras raras, com exceção do Escândio (Sc), Ítrio (Y), Lantânio (La), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu) possuem a camada $4f$ semipreenchida.

Os íons terras raras, no estado sólido, apresentam-se mais estáveis no estado de oxidação trivalente ($3+$), correspondendo a três elétrons a menos do que a sua configuração neutra. No entanto, alguns íons podem apresentar nos estados bivalentes ($2+$) e tetravalentes ($4+$). O raio dos elementos terras raras diminui conforme aumentamos o número (n) de elétrons na camada $4f$, onde n pode variar de 0 a 14. Os elétrons considerados opticamente ativos (EOA) correspondem aos elétrons de valência que ainda permanecem ligados, participando do processo de excitação óptica.

Íons terra rara podem ser inseridos em hospedeiros, tais como redes cristalinas, mantendo assim seus níveis de energia bem definidos, a menos que o campo cristalino cause pequenas modificações. Ao comparar os espectros de emissão dos íons terra raras livres com o espectro destes íons numa rede hospedeira, pode-se determinar o nível de influência do campo cristalino nos níveis de energia do sistema íon de terra rara com a rede cristalina [4].

1.3. Estrutura dos Íons Terras Raras

A configuração eletrônica dos elementos terra rara é descrita pela configuração eletrônica do Xenônio ($[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) com dois ou três elementos mais externos (Tabela 1). Os elétrons que são adicionados serão encontrados na camada $4f$. Sendo que o Lantânio (La), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) têm um elétron na camada $5d$, resultado de uma blindagem vazia no $4f$ para o Lantânio, pela metade em $4f$ para o Gadolínio e uma completa para o Lutécio, sendo mais estáveis do que a blindagem com um elétron a mais ou um elétron a menos.

O preenchimento dos orbitais se faz mediante a regra de Aufbau [5]. O princípio da Teoria Quântica de Bohr descreve que os elétrons $4f$, $5d$ e $6s$, possuem quase a mesma energia para os terra raras. Essa descrição só é verdade quando tratado, especialmente, a átomos neutros e unicamente ionizados. Contudo, as configurações eletrônicas $4f^N$, $4f^{N-1}, 5d, 4f^{N-1}, 6s$, etc, devem se sobrepor de forma extremamente complexa criando um conjunto de níveis inferiores de energia (“low-lying levels”). Para os níveis bivalentes e trivalentes, temos situações muito mais claras por causa da carga nuclear maior e da fusão das camadas internas, tornando uma proteção mais perfeita, e deixando seus níveis, proximamente, na ordem de seus números quânticos principais. Por isso, nos terras raras, os orbitais $4f$ possuem energias menores que os $5d$, $6s$ e $6p$ [6].

Todas as características específicas dos elementos, terra rara, derivam de sua estrutura eletrônica particular. Os elétrons que ocupam a camada $4f$, não são os mais externos, e são eles os responsáveis por suas características ópticas – Absorção e emissão óptica. Os elétrons da camada $4f$ são blindados pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$, não participando diretamente da ligação e sofrendo uma influência muito pequena do meio exterior, tais como: vibrações ou variações do campo cristalino da rede. O preenchimento da camada $4f$ nos íons $3+$ ($4f^N$) resulta numa contração progressiva dos raios iônicos (“contração lantanídica”), pois, apesar

de cada aumento na carga nuclear ser balanceado por um aumento na carga eletrônica, o pequeno efeito de blindagem dos elétrons mais internos sobre os elétrons mais externos, provoca um aumento da carga nuclear efetiva e conseqüentemente uma diminuição do raio. Além disso, estes íons possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível [7]

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

Elemento	Nº Atômico (Z)	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln ³⁺)	Oxidação
<i>Lantânio(La)</i>	57	{Xe}4f ⁰ 5d6s ²	{Xe}4f ⁰	2,3
<i>Cério(Ce)</i>	58	{Xe}4f ² 6s ²	{Xe}4f ¹	2,3,4
<i>Praseodímio(Pr)</i>	59	{Xe}4f ³ 6s ²	{Xe}4f ²	2,3,4
<i>Neodímio(Nd)</i>	60	{Xe}4f ⁴ 6s ²	{Xe}4f ³	2,3
<i>Promécio(Pm)</i>	61	{Xe}4f ⁵ 6s ²	{Xe}4f ⁴	3
<i>Samário(Sm)</i>	62	{Xe}4f ⁶ 6s ²	{Xe}4f ⁵	2,3
<i>Európio(Eu)</i>	63	{Xe}4f ⁷ 6s ²	{Xe}4f ⁶	2,3
<i>Gadolínio(Gd)</i>	64	{Xe}4f ⁷ 5d6s ²	{Xe}4f ⁷	2,3
<i>Térbio(Tb)</i>	65	{Xe}4f ⁹ 6s ²	{Xe}4f ⁸	2,3,4
<i>Disprósio(Dy)</i>	66	{Xe}4f ¹⁰ 6s ²	{Xe}4f ⁹	2,3
<i>Hólmio(Ho)</i>	67	{Xe}4f ¹¹ 6s ²	{Xe}4f ¹⁰	2,3
<i>Érbio(Er)</i>	68	{Xe}4f ¹² 6s ²	{Xe}4f ¹¹	2,3
<i>Túlio(Tm)</i>	69	{Xe}4f ¹³ 6s ²	{Xe}4f ¹²	2,3
<i>Itérbio(Yb)</i>	70	{Xe}4f ¹⁴ 6s ²	{Xe}4f ¹³	2,3
<i>Lutécio(Lu)</i>	71	{Xe}4f ¹⁴ 5d6s ²	{Xe}4f ¹⁴	3

Assim como visto pela regra de Laporte, as transições intraconfiguracionais são ditas como proibidas por não envolverem mudanças de paridade. B Judd [8] e G. Ofelt [9] explicaram a observação experimental das transições intraconfiguracionais dos íons terra raras (trivalentes) independentemente, mostrando que as transições dentro da banda 4f tornam-se possíveis quando o campo cristalino não apresenta centros de inversão local. No entanto, eles consideraram que as transições dos elementos terra raras podem ocorrer se houver uma

mistura de estados da configuração $4f^N$ com o de configuração oposta, como por exemplo, $4f^{N-1}5d$. Assim, surgiu o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e essa teoria passa a ser conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Tais transições são caracterizadas por apresentarem pequena força do oscilador¹ se comparadas com transições do dipolo-elétrico natural [10].

A largura de linha, assim como as formas de linha medidas experimentalmente refletem o comportamento não de um, mas de muitos átomos. O alargamento da linha medida se deve a interação dos átomos entre si e com a vizinhança dos íons terra rara. Tratando de uma rede amorfa, cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro. Devido esse comportamento, os íons terras raras em redes hospedeiras amorfas possuem largura de linhas maior do que quando os mesmos se encontram em um cristal (Figura 1). Diex e Crosswhite, por exemplo, estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons terra raras em 1963 [4], onde a partir desses estudos montaram o espectro dos níveis $4f^n$ destes íons levando em conta a interação entre os momentos angulares orbitais e de spin de cada elétron opticamente ativo (interação spin-órbita), e considerando a regra de Hund para distribuir os níveis de energia dentro da camada à qual os elétrons pertencem [6].

1.4. Átomos Multieletrônicos

Ao comparar átomos multieletrônicos com sistemas monoelétrônicos, nos deparamos com situações bastante complicadas, no entanto é possível trata-los de forma razoável usando sucessivas aproximações.

Teoria de Hartree

Apenas as interações mais fortes a que estão submetidos os elétrons são consideradas na primeira aproximação, e, portanto, o tratamento se torna mais exato em aproximações sucessivas que levam em conta as interações mais fracas. Na primeira aproximação usada ao tratar-se de um átomo multieletrônico de número atômico Z , deve-se considerar a interação

¹ Expressão que denomina a amplitude de transição de um átomo ou molécula capaz de efetuar uma transição eletrônica.

coulombiana entre cada um dos elétrons de carga $-e$ e seu núcleo de carga $+Ze$ e as interações coulombianas entre cada elétron e todos os outros elétrons no átomo [11].

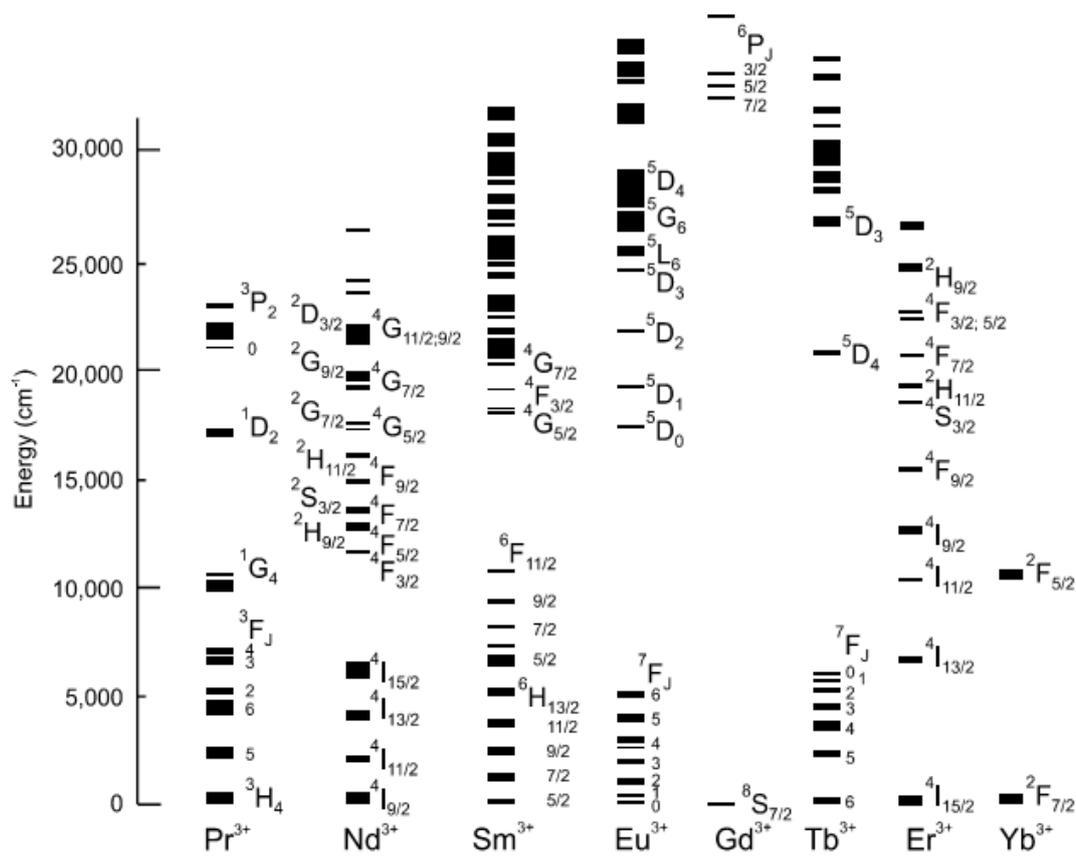


Figura 1: Gráfico dos níveis de energia de um certo número íons lantanídeos.

Na prática, temos que na primeira aproximação *os elétrons do átomo devem ser tratados como se seus movimentos fossem independentes* de modo que o comportamento de um dado elétron não dependa do movimento dos outros. Portanto a equação de Schroedinger independente do tempo para esse sistema pode ser separada em um conjunto de equações, uma para cada elétron, onde cada elétron de forma independente interage com um potencial resultante $V(r)$, esfericamente simétrico, onde r é a coordenada radial do elétron, relativa ao núcleo. O potencial resultante corresponde a soma do potencial de Coulomb atrativo, esfericamente simétrico, devido ao núcleo, com um potencial repulsivo, esfericamente simétrico, que representa o efeito médio das interações coulombianas, repulsivas entre um elétron típico e os demais $Z-1$ elétrons. Próximo ao centro do átomo o comportamento do potencial que age sobre o elétron deve ser essencialmente parecido com o do potencial de Coulomb devido à carga nuclear $+Ze$, sendo que nesta região as interações do elétron considerado com os demais 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 $-(Z-1)e$ e dos demais elétrons. O trabalho realizado por Douglas Hartree e colaboradores propõe a resolver a equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema de Z elétrons movendo-se independentemente no átomo. Conseqüentemente, a equação pode ser separada em um conjunto de Z equações de Schroedinger independentes do tempo, todas elas tendo a mesma forma, cada um descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante [12][13].

Uma equação de Schroedinger independente do tempo típica para um elétron é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r, \theta, \varphi) + V(r)\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (1)$$

Inicialmente, a forma exata do potencial resultante $V(r)$ não é conhecida, porém ela pode ser estimada da seguinte maneira:

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

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*[14]. O operador Hamiltoniano H de um átomo monoelétrônico, desprezando-se termos relativísticos é:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (3)$$

e as autofunções associados ao autovalor de energia são

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)(m_s) \quad (4)$$

De acordo com a teoria de Hartree, as auto-funções $\psi(r, \theta, \phi)$ de um átomo multieletrônico estão rotuladas pelos mesmos números quânticos n, l, m_l, m_s que os de um átomo monoelétrônico. Os átomos monoelétrônicos e multieletrônicos possuem exatamente a mesma autofunção de spin (m_s). Porém, como o potencial resultante 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. As funções radiais se comportam de forma diferente, pois a dependência radial dos dois tipos de átomos não é semelhante. A partir 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 [14]:

$$V(r) = \frac{-Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5)$$

com Z_n sendo o Z efetivo para cada camada.

Temos assim que no átomo de hidrogênio, os autovalores de energia são degenerados com respeito ao número quântico l , apresentando dependência somente com n . No entanto, isso não acontece nos átomos multieletrônicos que sofre uma dependência radial desses átomos ($Z(r)/r$). Entretanto é adequado considerar cada camada sendo composta de subcamadas, uma para cada valor de l . As subcamadas são identificadas pela notação espectroscópica nl , onde os valores de $l=0,1,2,3,4,\dots$ são representados pelas letras s,p,d,f,g,\dots [12][15].

Interação Coulombiana e Spin-Órbita

Na aproximação de Hartree, existem vários níveis degenerados de energia associados a cada configuração. Muitas dessas degenerescências são removidas quando interações mais fracas, desprezadas pela aproximação de Hartree, são finalmente levadas em conta. As interações mais fracas às quais os elétrons oticamente ativos estão submetidos devem ser incluídas num tratamento dos estados excitados de baixa energia de átomos típicos. Podem ser consideradas como correções de efeitos ignorados na aproximação de Hartree. As duas correções mais importantes são: *a interação coulombiana residual* (interação elétron-elétron), que é originada pela interação entre os elétrons da mesma camada, tendo a interação elétrica para compensar o fato de que o potencial resultante de Hartree $V(r)$ que age sobre cada elétron oticamente ativo descreva somente o efeito *médio* das interações coulombianas entre esse elétron e todos os demais elétrons oticamente ativos, e *a interação spin-órbita*, que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital, considerando a interação magnética que acopla o momento angular de spin de cada elétron oticamente ativo com seu próprio momento angular orbital [14][15].

Há, também, correções relativísticas, correções que levam em conta as interações entre o spin de um elétron oticamente ativo e o spin de outro devido às interações magnéticas entre os momentos magnéticos associados, etc.; essas associações são, no entanto muito pequenas e podem ser normalmente desprezadas [12].

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

A interação spin-órbita, produz uma tendência do momento de spin de cada elétron, s_i , interagir entre si e dos momentos angulares orbitais, l_i , se acoplarem, formando assim um $j_i = s_i + l_i$, de forma que os módulos desses vetores permaneçam constantes enquanto eles precessionam em torno de seu vetor momento angular total resultante, dando assim um $J = \sum j_i$.

Desdobramento dos níveis

O desdobramento dos níveis de energia é causado por várias interações como: campo central devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon, a interação entre os elétrons, interação entre os momentos angulares orbitais e de spin (efeito Zeeman) e a interação entre os íons terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon (efeito Stark) [16] (Figura 2).

O efeito Zeeman é observado quando um átomo é submetido a um campo magnético externo. Ocorre quando o momento de dipolo magnético total (devido aos momentos de dipolo magnético orbital e de spin dos elétrons opticamente ativos) do átomo está submetido a um campo magnético externo e fica sob o efeito de um torque magnético que tenderá a alinhar o momento de dipolo com o campo, o átomo fica sujeito a uma energia potencial de orientação [14].

O efeito Stark é observado quando consideramos a interação entre uma distribuição da carga e um campo elétrico externo, ou seja, a interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon.

Nos cristais ou nos vidros, o estado do elétron $4f$ é separado em níveis Stark. Temos que H_0 = energia do campo central, devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon (Hartree); H_{el} = energia da interação entre os elétrons (Coulombiana residual); H_{SO} = energia da interação entre os momentos angulares orbitais e de spin (Spin-órbita); H_{CC} = energia da interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon (Efeito Stark) (Figura 2)[16].

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 do campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é muito menor que a energia do íon isolado $H_e \ll H$, podemos determinar H_e como uma perturbação e utilizar a 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.

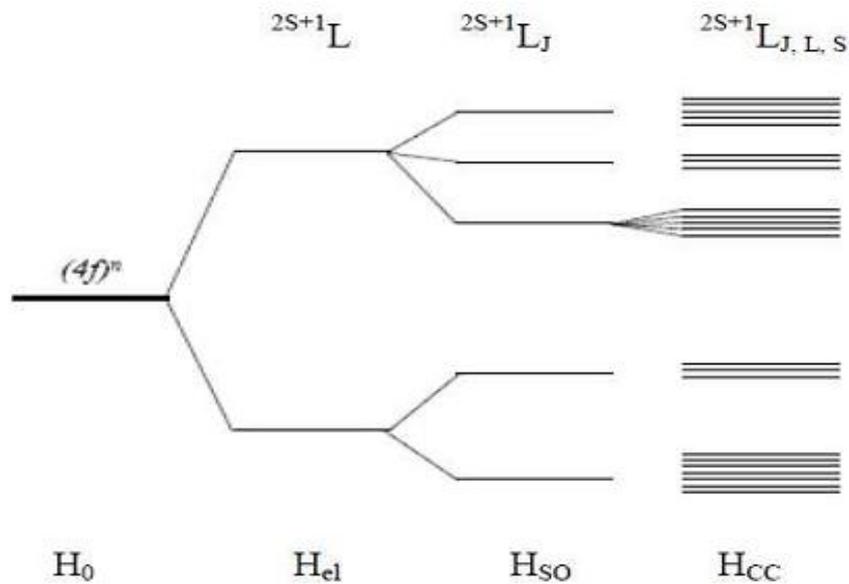


Figura 2:Efeito das diferentes interações energéticas nos níveis de um sistema [16].

A Figura 3 lustra o diagrama de energia do Yb^{3+} . Devido ao efeito Zeeman há o desdobramento em dois níveis, os dois estados eletrônicos: O primeiro estado é o fundamental ($^2F_{7/2}$) e o segundo é o estado excitado ($^2F_{5/2}$). Devido ao efeito Stark os dois níveis são desdobrados, o fundamental é desdobrado em quatro níveis Stark e o estado excitado em três níveis Stark [17][18].

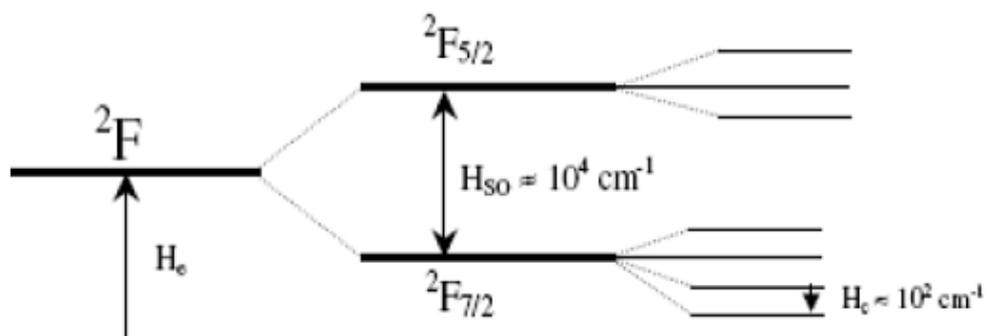


Figura 3:Diagrama de desdobramento dos níveis de energia do íon Yb^{3+} para diferentes interações [16].

1.5. Propriedades Espectroscópicas dos íons Terras Raras

A blindagem que a camada 4f possui, devido às camadas, 5s e 5p, faz com que os íons terras raras não sintam, de forma significativa, a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou dos ligantes em que estão inseridos. Aliás, estes íons possuem um número grande de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível [11].

As propriedades espectroscópicas destes íons podem ser compreendidas quando se observa, inicialmente, o que acontece na sua absorção e emissão óptica.

- **Absorção:** Os íons terras raras absorvem radiação em bandas bastante estreitas (transições $f-f$) e bem definidas. As transições dos lantanídeos, dadas como transições do tipo $f-f$, são ditas proibidas pela regra de seleção para o espectro atômico, pois de acordo com ela, em uma molécula centrossimétrica ou íons, só são permitidas transições acompanhadas de troca de paridade, por exemplo, a transição $f-d$. Notando que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Portanto, quando é removida a simetria do íon devido ao campo, a mistura de algum estado de paridade oposta faz com que as transições que antes eram proibidas, agora passam a ser permitidas, como a transição $f-f$. A blindagem encontrada na camada 4f também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos.
- **Emissão:** Pode-se classificar, de modo geral, em três grupos em virtude de suas faixas de emissão:
 1. **Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺:** Fortes emissores e que apresentam fluorescência da região do visível (Tb^{3+} : 545 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$; Dy^{3+} : 573 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$; Eu^{3+} : 614 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; Sm^{3+} : 643 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$).
 2. **Er³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺:** Fracos emissores na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons atribui-se ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.

3. La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} : Não exibem fluorescência porque o primeiro nível excitado está muito acima do nível dos tripletos de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

Quando tratamos do Eu^{3+} , por exemplo, as transições mais intensas estão associadas com ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Tabela 2). O termo ${}^7\text{F}$ desdobra-se em $J=0$ a $J=6$. Os estados excitados dados em ordem crescente são ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{L}_3$ e ${}^5\text{D}_4$, como mostra a Figura 4. Os compostos com íons de Eu^{3+} apresentam uma forte emissão no vermelho, devido às transições do mais baixo estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para os multipletos ${}^7\text{F}_2$ ($J=0$ a $J=6$), sendo que a transição mais intensa a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, é considerada hipersensível (Tabela 2). As transições observadas de baixa intensidade são as ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e as ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ não são frequentemente observadas [12].

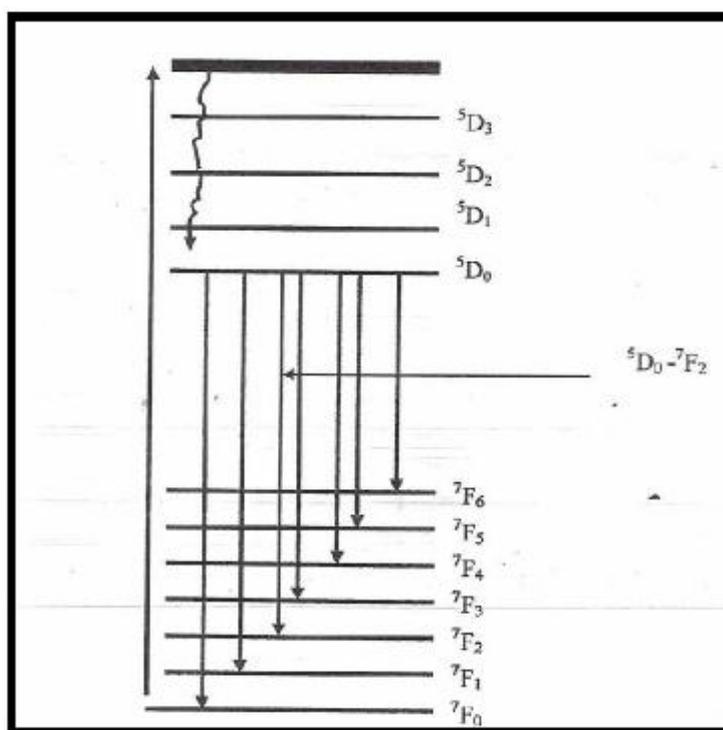


Figura 4: Algumas transições do íon Eu^{3+} .

Tabela 2: Características das transições eletrônicas típicas para o nível 7F_1 (indicadas por J do íon Eu^{3+}).

Nível Emissor	J	Tipo de mecanismo	Intensidade	Comentários
5D_0	0	<i>Dipolo Elétrico</i>	Muito Fraca	A intensidade dessa transição é aumentada pela mistura de J, considerada uma transição proibida não degenerada.
	1	<i>Dipolo Magnético</i>	Forte	Transição permitida por dipolo magnético. Independente da vizinhança ótica.
	2	<i>Dipolo Elétrico</i>	Muito Forte	Transição hipersensível.
	3	<i>Dipolo Elétrico</i>	Muito Fraca	Proibida muito fraca, a mistura J proporciona um caráter de dipolo magnético.
	4	<i>Dipolo Elétrico</i>	Muito Forte	Sensível ao ambiente químico.
	5	<i>Dipolo Elétrico</i>	Muito Fraca	Proibida, raramente observada.
	6	<i>Dipolo Elétrico</i>	Muito Fraca	Raramente medida.

CAPÍTULO 2

RELAXAÇÃO ELETRÔNICA

2. RELAXAÇÃO ELETRÔNICA

Esta seção é dedicada a descrever as transições intraconfiguracionais, tais como a relaxação radiativa – descrita pela teoria de Judd-Ofelt - e a relaxação não-radiativa.

Em 1962, Judd e Ofelt, independentemente, formularam uma teoria que pudesse explicar de forma quantitativa as transições óticas radiativas dos íons terras raras, obtendo expressões para as forças de oscilador relativas aos termos de dipolo elétrico forçado dentro das configurações $4f^N$ [8][9] (ver apêndice A). Como os resultados de ambos se mostraram similares, a teoria desenvolvida é hoje conhecida como *Teoria de Judd-Ofelt*. Com relação a transições não radiativas, em 1968, Riseberg e Moos chegaram a uma expressão para a relaxação multifonônica, ao estudar cristais contendo íons terras raras [19].

O interesse pelas intensidades das transições nos terras raras surgiu a partir do trabalho de Van Vleck – o qual atribuiu suas estreitas linhas espectrais a transições intraconfiguracionais, alegando que a natureza dessas transições pode ser também do tipo dipolo magnético e quadrupolo elétrico [20]. Em 1945, Broer *et al.* perceberam, através de cálculos semi-quantitativos, que as amplitudes observadas experimentalmente na maioria das vezes eram muito intensas para serem explicadas através desses dois mecanismos [21], contradizendo alguns aspectos das ideias de Van Vleck. Muitos trabalhos, atualmente, desconsideram as contribuições do dipolo magnético e quadrupolo elétrico devido às transições via dipolo elétrico forçado conseguir concordar razoavelmente bem os resultados teóricos com os experimentais. No entanto, quando as transições de dipolo elétrico não são permitidas, as transições de dipolo magnético tornam-se em geral as mais importantes.

Quando os íons se encontram em um estado energeticamente mais elevado (estado excitado) podem voltar ao seu estado inicial (estado menos energético), sofrendo uma relaxação eletrônica, que pode ocorrer de duas maneiras: através da relaxação radioativa, emitindo fluorescência e da relaxação não radioativa, transferindo energia aos íons vizinhos[10].

2.1. Relaxação Radioativa

O decaimento de um átomo que se encontra em um estado excitado E_2 com população N_2 para um estado de menor energia E_1 com população N_1 ocasiona a emissão de 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.

Einstein introduziu três coeficientes para caracterizar os processos de transição encontrados na relaxação radiativa. Os coeficientes introduzidos por Einstein são o 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 (conhecida também por emissão induzida), que ocorre quando um fóton com energia idêntica $E_2 - E_1$ passa próximo ao átomo excitado e B_{12} que denota a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer uma absorção. Os processos estão representados nas figuras (5), (6) e (7), respectivamente.

Devido a emissão espontânea, a variação na densidade populacional do estado 1 (representado pela energia E_1) por unidade de tempo é:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}N_2 \quad (6)$$

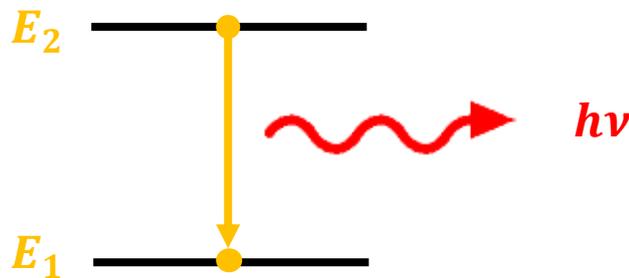


Figura 5: Emissão espontânea.

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

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{21}} = B_{21}N_2\rho(\nu), \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3(e^{K/T}-1)} \quad (7)$$

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

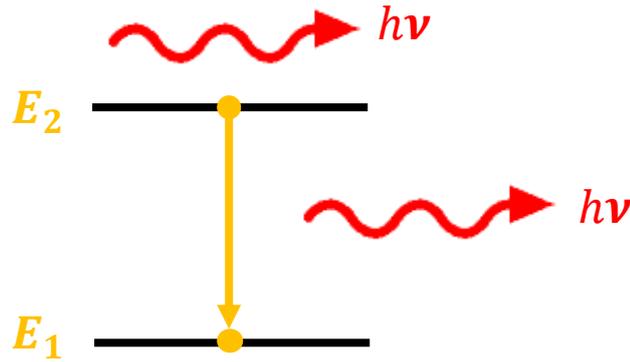


Figura 6: Emissão estimulada.

No entanto, a variação da densidade do estado 1 devido à absorção é descrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{12}} = -B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (8)$$

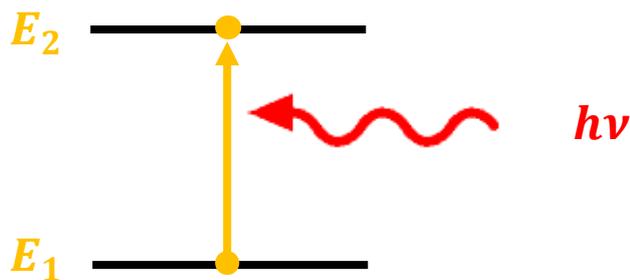


Figura 7: Absorção.

onde no equilíbrio, o balanceamento detalhado mostra que a mudança populacional do estado 1 é nula, sendo o número de átomos absorvidos igual ao número dos átomos emitidos, portanto:

$$0 = A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu) - B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (9)$$

Juntamente com o balanceamento detalhado, a distribuição de Maxwell-Boltzmann, distribuição de energia de equilíbrio dos átomos 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.

Pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, temos que:

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

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 (9), temos que:

$$B_{12}g_1 e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{8\pi n^3 h\nu}{c^3(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} = A_{21}g_2 + B_{21}g_2 \frac{8\pi n^3 h\nu}{c^3(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \quad (11)$$

obtemos, então, as seguintes relações:

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

onde $F(\nu) = \frac{8\pi n^3 h\nu}{c^3}$.

Broer [21] 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 forma:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 \cdot e^2 \cdot \nu^2}{m \cdot c^3} f(\alpha, J; \alpha', J') \quad (13)$$

2.2. Relaxação Não Radiativa

Os processos de relaxação de estados excitados envolvem transições radiativas, transferências de energia entre íons e relaxações cruzadas dentro de um mesmo íon, além do decaimento não radioativo em forma de transferência de energia para modos vibracionais da rede hospedeira. A relaxação não radiativa implica em considerar a interação dinâmica entre o íon e a rede cristalina e a interação íon – íon. As transições na qual envolve somente um íon, é chamada de transição multifonônica, enquanto que a transferência de energia ocorre entre dois ou mais íons. Tais transições dependem da temperatura, do intervalo de energia entre os níveis onde ocorre a transição e também da matriz hospedeira. No entanto, os processos de relaxação eletrônicas dos estados excitados podem ser tratados separadamente, visto que as emissões multifonônicas são muito reduzidas em baixas temperaturas e que as transferências de energia são relevantes em altas concentrações de terras raras, e que sempre envolvem uma combinação de probabilidades para todas as possíveis transições de caráter radiativo ou não.

2.2.1. Transição Multifonônica

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

A ativação destes fônons tem dependência com a separação entre os níveis em questão – chamados *gap de energia* – a qual é usada na criação de um fônon de mesma energia. No entanto os fônons possuem uma energia limitada e esse valor é característico da rede. Quando os níveis envolvidos no decaimento possuem uma diferença de energia maior do que a energia do fônon, são necessárias ativações de mais de um fônon para que haja conservação de energia (transição multifonônica). Conforme o gap de energia diminui a eficiência na relaxação não radiativa aumenta, pois para gaps pequenos são necessários um ou dois fônons na transição. A forte dependência do crescimento da temperatura faz com que haja um aumento nas taxas de relaxação multifonônica.

O número de ocupação de Bose-Einstein (n) para um determinado estado de equilíbrio térmico é dado por:

$$n = \frac{1}{\exp\left(\frac{W}{K_B T}\right) - 1} \quad (14)$$

sendo que K_B é 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:

$$p = \frac{\Delta E}{W} \quad (15)$$

Utilizando a teoria de *Riseberg-Moos* [19] para descrever uma expressão para a taxa de relaxação não-radiativa multifonônica, chamamos a:

$$W_{MF} = B(n + 1)^p \exp(-\alpha \Delta E) \quad (16)$$

onde B e α são parâmetros característicos do material hospedeiro, ΔE é o gap de energia, n a distribuição de Boltzman e p o número de fônons emitidos. As taxas de transição para qualquer íon lantanídeo são retratadas de forma razoável como uma lei empírica dada por:

$$W_{MF} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (17)$$

onde $C = B(n + 1)^p$. Desta forma, é possível calcular as taxas de relaxação multifonônica em função do ΔE através da *Lei do Gap de Energia*. Nota-se que na equação (16), o parâmetro C

depende da temperatura, onde a partir da energia máxima fonônica os parâmetros C e A podem ser calculados através de um ajuste das medidas das taxas de emissão não-radiativas para diferentes intervalos de energia ΔE .

As transições não-radiativas são conhecidas como multifonônica, pois para “*gaps*” de energias maiores do que a energia máximo, $E_{max} = h\nu_{max}$ de um fônon, será necessária mais de um fônon. Estas transições levam a elevadas taxas de relaxação não-radiativa para “*gaps*” de energia pequenos, necessitando somente de um ou dois fônons para a transição.

CAPÍTULO 3

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

3. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Neste capítulo temos o estudo do fenômeno da transferência de energia causada pela interação entre os íons dopantes.

Os processos de transferência de energia (TE) podem envolver transições radiativas e não-radiativas. A transferência de energia é causada por interações entre íons dopantes, como por exemplo, através do acoplamento dipolo-dipolo. A transferência direta ocorre entre os íons doadores (D) e aceitadores (A), podendo seus mecanismos ser de quatro formas diferentes: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada [22].

Devemos distinguir, antes de tudo, as transferências de energia entre os íons terras raras da mesma espécie e entre os íons terras raras diferentes, no caso de um material codopado. No entanto, vários processos que envolvem a produção dos materiais dopados ou codopados, podem levar a supressão da luminescência (“*quenching*”), reduzindo a eficiência quântica de fluorescência. As interações entre pares de íons têm papel fundamental sobre o tempo de vida do nível e, portanto, sobre a eficiência de fluorescência. Normalmente quando a concentração de íons luminescentes (dopantes) aumenta é observado uma diminuição do tempo de vida dos níveis de energia, sendo que o contrário também já foi encontrado [23].

Quando na transferência de energia ocorre emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador, temos uma *transferência radiativa ressonante*. Quando a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, não envolvendo emissão de fótons chamamos de *transferência de energia não radiativa ressonante*. Quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância, os fônons locais podem fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia ocorra. Este mecanismo é denominado *transferência não radiativa assistida por fônons*. Quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador, podendo ser íons da mesma espécie ou não, onde os dois íons assumem um estado excitado intermediário, chamamos este mecanismo de *relaxação cruzada*. A Figura 8 representa um

diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador [24][25].

Existem dois mecanismos de transferência de energia do tipo ressonante não radiativa entre íons idênticos: relaxação cruzada e a transferência por migração de excitação. O processo de transferência de energia através da relaxação cruzada é idêntico ao processo de transferência não radiativa ressonante onde seu estado energético final para os dois íons é intermediário. Quando a transferência é feita por migração de excitação, o processo é radiativo e toda a energia é transferida para o íon vizinho. Na Figura 9 é apresentado um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência energia entre íons idênticos [26].

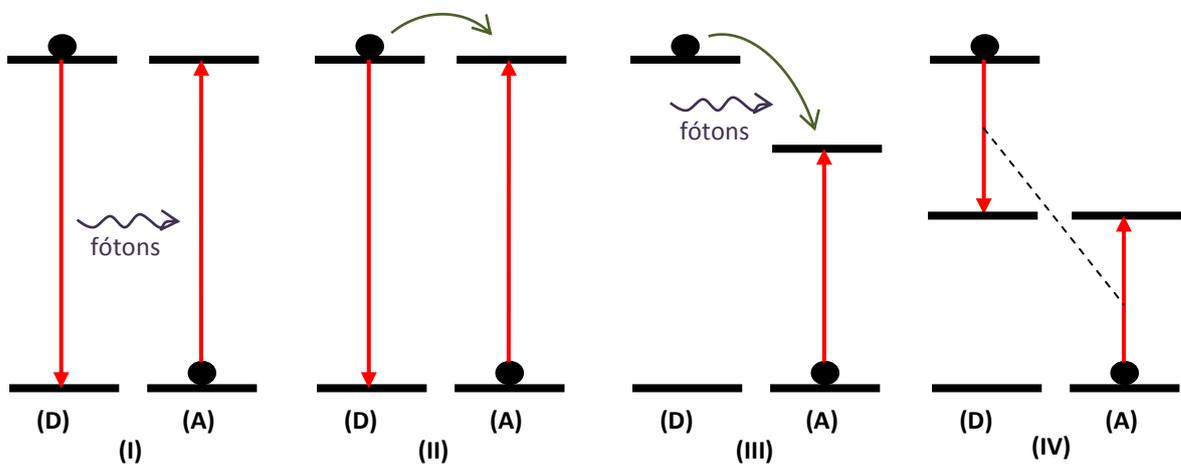


Figura 8: Representação esquemática da transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressonante, (II) transferência não radiativa ressonante, (III) transferência não radiativa assistida por fônons e (IV) relaxação cruzada.

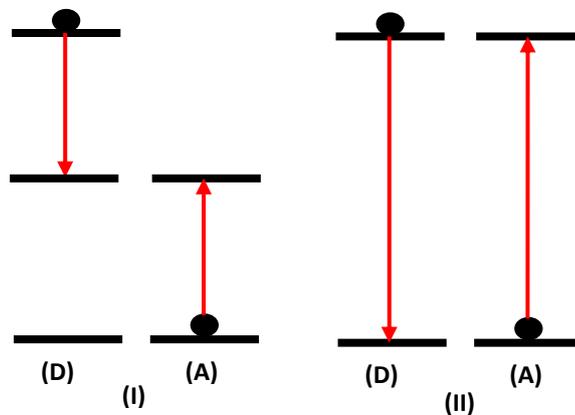


Figura 9: Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: (I) relaxação cruzada e (II) migração de excitação.

3.1. Transferência de energia radiativa ressonante

A probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante para uma dada frequência de radiação ν , é descrita pelo produto das probabilidades de emissão da radiação do doador (D) e da absorção dessa radiação pelo aceitador (A), dada por [27]

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) B_{21}^A P_A(\nu) \rho(\nu) \quad (18)$$

na qual A_{21}^D e B_{21}^A são os coeficientes de Einstein para o doador e aceitador, respectivamente, e $P_D(\nu)$ e $P_A(\nu)$ correspondem aos perfis de linha de emissão do doador e absorção do aceitador e $\rho(\nu)$ é a densidade de fótons do doador dada por:

$$\rho(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi c R^2} \quad (19)$$

se R a distância entre os íons doador e aceitador.

A relação entre a seção de choque de absorção e os coeficientes de Einstein é dada por:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12} P_A(\nu) \quad (20)$$

e substituindo-a junto com a equação (19) na equação (20), é possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante dada por:

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (21)$$

Considerando a integração da seção de choque de absorção do aceitador dada por σ_A , logo

$$\sigma(\nu) = \sigma_A(\nu) P_A(\nu) \quad (22)$$

então,

$$W_{rad} = A_{21}^D \sigma_A(\nu) P_D(\nu) \frac{P_A(\nu)}{4\pi R^2} \quad (23)$$

integrando com a equação (23), obtemos a probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante entre o íon doador e aceitador, que fica:

$$W_{rad} = \frac{1}{4\pi R^2 \tau_r} \int P_D(\nu) P_A(\nu) \sigma(\nu) d\nu \quad (24)$$

na qual τ_r é o tempo de vida radioativo do doador e a integral representa a sobreposição das linhas de emissão do doador e absorção do aceitador.

3.2. Transferência de energia não radiativa ressonante

Quando dois íons apresentam energias de excitação idêntica, consideramos como níveis ressonantes, onde é possível que essa excitação seja transferida de um íon para o outro de forma não radiativa.

Em 1953, Dexter [28] obteve um modelo para descrever a transferência de energia não radiativa ressonante a partir da probabilidade de transferência de energia, W_{DA} , entre um íon doador (D) e um aceitador (A) para uma interação de dipolo-dipolo, dado por [25]:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad (25)$$

na qual C_{DA} é a constante de transferência de energia que descreve a interação entre os íons envolvidos e R é a distância radial de separação entre os íons doador e aceitador. Podemos estimar aproximadamente a relação entre a distância média R entre os íons doadores e a concentração N por $R = (3/4\pi N)^{1/3}$, onde considera o volume médio ocupado por um íon na matriz, como aquele de uma esfera de raio igual à distância média até o mais próximo íon.

C_{DA} é tratado como um parâmetro microscópico, pois estamos olhando para interação íon-íon, apresentando a dimensão de $[cm^6/s]$, podendo ser obtido pela seguinte expressão:

$$C_{DA} = \frac{R_c^6}{\tau_D} \quad (26)$$

sendo R_c^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. R_c pode ser obtido por:

$$R_c^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad (27)$$

na qual c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material, g_{abaixo}^D e g_{acima}^D são as degenerescências dos níveis inferior e superior do doador, respectivamente, e a integral representa a sobreposição dos espectros das seções de choque de absorção do aceitador $\sigma_{abs}^A(\lambda)$ e de emissão do doador $\sigma_{emis}^D(\lambda)$.

O τ_D , nas equações (26) e (27) é o tempo de vida total do nível do doador sem a presença do aceitador que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (28)$$

na qual τ_r é o tempo de vida radiativo do doador e W_{nr} é a probabilidade do processo não radiativo por multifônons.

Esse modelo pode ser estendido para outras ordens de grandeza da interação multipolar: dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. A probabilidade de transferência de energia para as interações multipolares pode ser descrita como [25]:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_c}{R} \right)^S \quad (29)$$

na qual S é um número inteiro positivo que está relacionado com as interações multipolares, para:

- Interações *dipolo-dipolo* $\rightarrow S = 6$
- Interações *dipolo-quadrupolo* $\rightarrow S = 8$
- Interações *quadrupolo-quadrupolo* $\rightarrow S = 10$

A teoria de transferência de energia não radiativa ressonante, na qual foi introduzida por Dexter, foi aplicada por Kushida [29] em 1973 aos íons de terras raras trivalentes em cristais. Em 1992, foi confirmada a aplicabilidade desse método por Payne e colaboradores. O raio crítico de interações dos processos de transferência de energia não radiativa foi avaliado para os íons trivalentes *Tm* e *Ho* nos cristais de *LiYF₄* [30].

Devido às dificuldades encontradas nos cálculos da integral da equação (27), não utilizaremos estas equações neste trabalho. Para a obtenção de valores corretos destas seções de choque, os equipamentos experimentais devem ser calibrados, tendo como os sensores, as lâmpadas, monocromadores, entre outros.

Edwards e Sandoe [31] propuseram que a eficiência da transferência de energia para diferentes concentrações de íons doadores e aceitadores fosse obtida a partir das medidas de intensidade de luminescência em função do tempo, dado por:

$$I(t) = I_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_M} \right) \quad (30)$$

na qual I_0 é a intensidade inicial, t é o tempo e τ_M é o tempo de decaimento medido do estado excitado dado por:

$$\frac{1}{\tau_M} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_{DA}} \quad (31)$$

na qual τ_r^{-1} é a taxa de decaimento (probabilidade) radiativa, τ_{NR}^{-1} é a taxa de decaimento não radiativo devido a relaxação de multifônons e τ_{DA}^{-1} é a taxa de transferência de energia do íon do doador para o íon do aceitador.

O tempo de vida medido pode ser reduzido com o aumento da concentração, pois a probabilidade da transferência de energia aumenta. Da mesma forma, o tempo de vida medido do íon doador é reduzido na presença do aceitador de $\tau_{M(D)}$ para $\tau_{M(DA)}$. Quando as concentrações dos íons doadores e aceitadores são pequenos, os tempos de vida $\tau_{NR(D)}$ e $\tau_{(D)}$ não muda na presença do aceitador, logo:

$$\frac{1}{\tau_{DA}} = \frac{1}{\tau_{M(DA)}} - \frac{1}{\tau_{M(D)}} \quad (32)$$

A eficiência da transferência de energia é dada pela razão entre a taxa de transferência e a taxa de decaimento total, dado por:

$$\eta = \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{DA}} = 1 - \frac{\tau_{M(DA)}}{\tau_{M(D)}} \quad (33)$$

em que $\tau_{M(D)}$ e $\tau_{M(DA)}$ são os tempos de vida medidos do doador com e sem a presença do aceitador [32 - 34]. Podemos, ainda, reescrever a eficiência quântica como a contribuição radiativa da taxa total de relaxação de um nível de energia, dado por:

$$\eta = \tau_D A \quad (34)$$

sendo A a probabilidade para o decaimento radiativo.

CAPÍTULO 4

CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

4. CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (CAE)

Esta seção é dedicada ao estudo da conversão ascendente de energia (CAE) em nanocristais de Oxifluoreto de Lantâneo (LaOF) dopados com íons de európio (Eu^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}), descrevendo os processos de CAE e suas aplicações.

Em meados dos anos sessenta, nos estudos de emissão espontânea de fótons, a causa da diminuição da população dos seus estados antes populados, era observado através dos mecanismos simplificados dados por: (i) absorção dos fótons com energia igual a da transição (ressonante) ou (ii) colisões com partículas aceleradas. Atualmente, sabe-se que os íons podem sofrer uma relaxação até um nível menos energético através de diferentes caminhos que guardem entre si uma relação bem definida de probabilidade, onde os íons podem ser promovidos a estados mais energéticos através de diversos processos que envolvem a interação com o meio.

O processo de conversão ascendente de energia (CAE), ou *Upconversion* em inglês, refere-se ao processo de emissão radiativa isotrópica (fluorescência), cuja energia é maior que a dos fótons absorvidos da fonte de excitação óptica ($\nu_{\text{emissão}} > \nu_{\text{excitação}}$). São necessários, dois ou mais fótons absorvidos pelo mesmo íon para se obter a emissão de um único fóton mais energético[35][36]. Devido a energia no sistema ser conservada, a intensidade de luz emitida I_{CAE} é proporcional a intensidade de cada fóton que está sendo bombeado na amostra. Assim,

$$I_{CAE} \propto I^n \quad (35)$$

onde n é o número de fóton absorvido por fóton gerado.

A busca pela compreensão da CAE teve início devido às perdas em *laser* e amplificadores. No entanto, as buscas mostraram maiores aplicações, além das informações transmitidas sobre os níveis eletrônicos de altas energias, que são em suma dificilmente bombeados diretamente. A maior área de aplicação da CAE é em *lasers* compactos de estados sólidos – por apresentar maior eficiência sobre outras técnicas. A CAE se mostra bastante vantajosa em suas aplicações por reduzir a degradação do hospedeiro induzida pela

fotoionização, como no caso da geração do segundo harmônico (GSH) onde é necessário o casamento de fase, podendo ser utilizado *lasers* de baixa potência (contínuo), além de ser de baixo custo. Vários processos de excitação não linear podem dar origem a fótons de CAE, sendo eles observados em íons isolados, como a absorção de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários ou a absorção sequencial de fótons por estados excitados, ou com a participação de mais de um íon, caracterizado como processo cooperativo. Todos esses processos podem ser ressonantes ou não (quando é preciso envolver fônons da rede) para que o sistema satisfaça o equilíbrio energético [11].

4.1. Processos CAE – Único íon envolvido

Vamos esquematizar os processos CAE no qual a absorção e emissão de luz são feitas diretamente de níveis eletrônicos condizentes com o comprimento de onda em questão (ressonante).

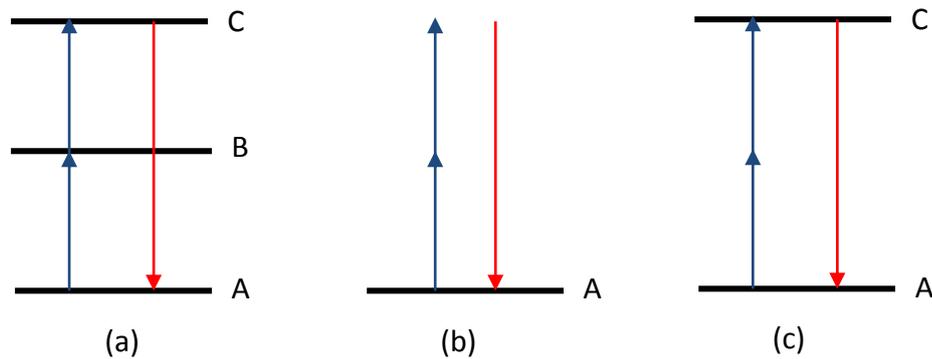


Figura 10: Processos CAE envolvendo um único íon: (a) Absorção sequencial de dois fótons, (b) Geração de segundo harmônico e (c) Absorção simultânea de dois fótons.

Os processos mencionados apresentam uma eficiência quântica usual η , sendo definida em termos percentuais com dependência linear, tendo em vista que lidamos com mecanismos não lineares, com a intensidade do fluxo de excitação, não demonstrando assim qualquer significado, tendo que normalizá-la par o fluxo incidente. A unidade que defini η é $[\text{cm}^2/\text{W}]$ se tratando de processos que envolvem a absorção de 2 fótons e para casos onde há absorção de n fótons, a eficiência é dada em $[\text{cm}^2/\text{W}]^{n-1}$. 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 [37].

Absorção sequencial de dois fótons (ESA)

A 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 chegar ao nível **C**, ele decai para o estado fundamental **A** emitindo fluorescência anti-Stokes, ou seja, o comprimento de onda do fóton emitido é menor do que o comprimento de onda dos fótons absorvidos [37] (Figura 10(a)).

Geração de Segundo Harmônico (GSH)

Um íon interage com dois fótons e transfere essa energia para vácuo, emitindo luz no dobro da frequência incidente. O processo GSH é completamente dependente da não linearidade do material e que não exibe transição eletrônica (absorção) (Figura 10(b)).

Absorção Simultânea de fótons

A absorção simultânea de dois fótons tem como finalidade fazer com que 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 apresenta uma ressonância intermediária (Figura 10(c)).

4.2. Processos CAE – Cooperativos

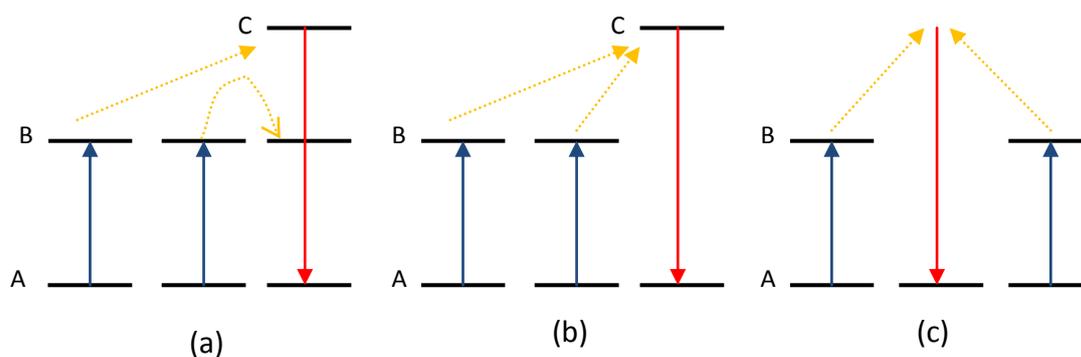


Figura 11: Processos cooperativo de CAE: (a) APTE, (b) Sensibilização cooperativa e (c) Luminescência cooperativa.

Na medida em que a interação entre os íons vizinhos passam a acoplar seus níveis de energia, os processos cooperativos de CAE tornam-se possíveis. Nestes processos um fóton pode ser absorvido ou emitido por dois íons. Para tal, é de suma importância a concentração dos mesmos e a distância entre estes, podendo assim caracterizar suas eficiências. Entre os

processos cooperativos, seja ele de emissão ou absorção, que originam conversão ascendente, podemos citar a *APTE* (do francês *Addition de Photons par Transferts d'Energie*), a *sensibilização cooperativa* e a *luminescência cooperativa* [38][39].

Transferência de Energia por Adição de Fótons – APTE

O processo APTE, também conhecido como ETU (do inglês *Energy Transfer upconversion*), envolve duas ou mais transições sucessivas, onde dois íons excitados transferem energia para um terceiro, de forma que este é excitado a um nível **C** passando por um nível intermediário **B**. 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**. Neste processo, não se faz necessário a transferência simultânea de energia dos doadores. Este processo está apresentado na Figura 11(a).

Sensibilização Cooperativa

Mecanismos através do qual dois íons excitados transferem suas energias simultaneamente a um terceiro íon, levando este para seu nível excitado **C**. Como visto na Figura 11(b).

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 está esquematizado na Figura 11(c) [40].

4.3. Outros processos cooperativos

Entre outros processos cooperativos citamos a *absorção cooperativa de um fóton e de dois fótons*.

Absorção Cooperativa de um Fóton

Processo onde dois íons participam da absorção de um único fóton. A energia do fóton sendo igual à soma das energias de excitação dos dois íons.

Absorção Cooperativa de 2 Fótons

Processo onde cada fóton individualmente não pode ser absorvido mais a soma das suas energias é aproximadamente a soma das energias de excitação dos dois íons.

4.4. Processos não ressonantes

Os sistemas observados na prática podem apresentar uma maior complexidade por apresentar mais de um processo de conversão ascendente de energia simultaneamente, no qual seus efeitos podem ser gerados ou reforçados por outros mecanismos. No processo não ressonante, devido às diferentes simetrias do hospedeiro os íons sofrem um alargamento heterogêneo, variando os níveis de energia de cada íon, tendo que emitir e absorver os fônons para obter a condição de ressonância perfeita, obtendo a transição ressonante devido, a diferença de energia, através da rede. No entanto, tais mecanismos possuem uma forte dependência com a população de fônons da matriz hospedeira além de serem menos prováveis a baixas temperaturas, onde transições fonônicas são atenuadas.

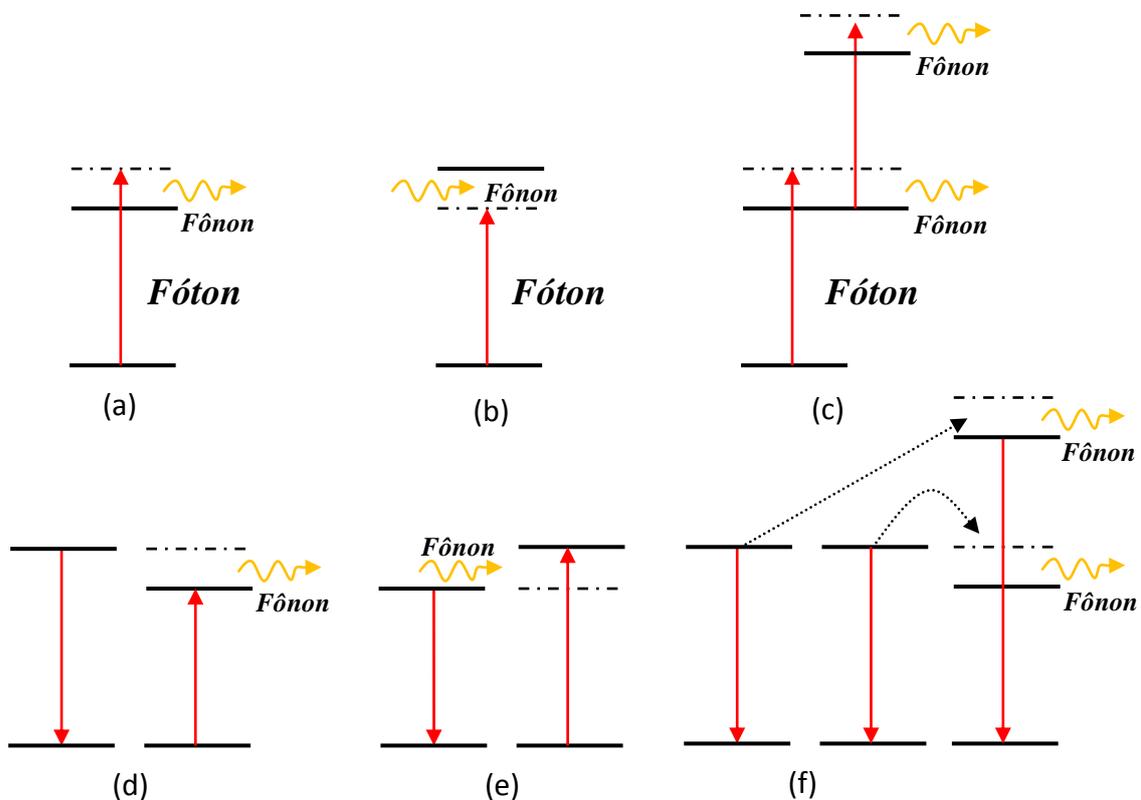


Figura 12: (a)(b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”. (c) absorção sequencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons. (d) e (e) Representam processos de transferência de energia assistida por fônons. (f) Transferência de dois fótons assistida por fônons.

4.5. Conversão Ascendente por Transferência de energia (ETU)

Até meados da década de sessenta, precisamente até o ano de 1966, todos os processos de transferência de energia (TE) entre os íons terras raras eram do tipo onde o íon sensitizador (ou doador) estava em um de seus estados excitados, enquanto o íon ativador (ou aceitador) estava em seu estado fundamental, então, devido a interações entre estes dois íons, a energia acumulada pelo doador era transferida para o aceitador. A transferência de energia pode ser usada para aumentar a eficiência de bombeamento dos íons ativos ou moléculas nesses materiais, embora também possa causar a diminuição da fluorescência através das interações que reduzem o tempo de vida, denominada “*quenching*”, causadas por relaxação cruzada, por constituir outro canal de decaimento para o estado fundamental.

Transferência por migração de energia

Este fenômeno ocorre geralmente quando o íon doador e o íon receptor são idênticos, ou a energia que passa de um doador a um receptor é igual, ou ainda quando a energia passa de um íon doador até outro doador antes de ser transferida para um íon do tipo receptor (Figura 13).

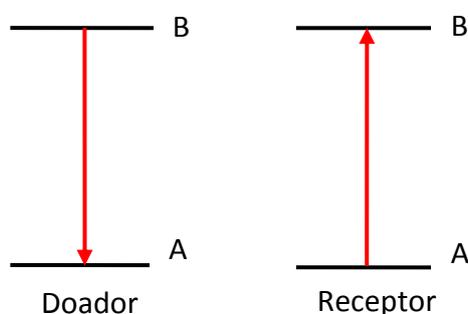


Figura 13: Esquema de transferência por migração de energia.

Transferência por relaxação cruzada

Nesse processo, se o doador e o receptor são idênticos, os fótons incidentes são absorvidos pelos dois levando-os ao estado excitado **B**. Então, uma transferência de energia coloca o receptor em seu estado **C** e o doador decai a seu estado fundamental. Porém, nestes casos, além da promoção de níveis devido à transferência de energia, os receptores podem ser promovidos a níveis mais altos por outros tipos de interações (Figura 14).

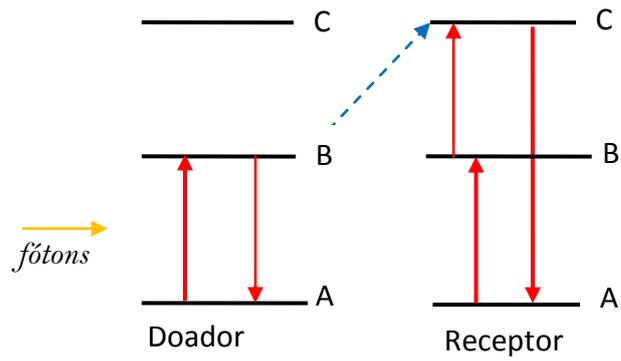


Figura 14: Esquema de transferência por relaxação cruzada.

CAPÍTULO 5

MATERIAIS LUMINESCENTES

5. MATERIAIS LUMINESCENTES

Neste capítulo temos a descrição dos materiais luminescentes, destacando algumas matrizes hospedeiras, assim como as propriedades ópticas e de emissão da matriz utilizada.

A luminescência pode ser compreendida como um fenômeno descrito pela geração de luz através de um estímulo, quando converte a energia de uma transição eletrônica em radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente é geralmente na faixa visível, mas pode ocorrer também em outras regiões espectrais, tais como o ultravioleta (UV) ou infravermelho (IV). Em um processo de luminescência, a energia de excitação é absorvida por um ativador, gerando elétrons num estado excitado, e retorna para o nível fundamental sob a forma de luz [41]. No entanto, este retorno ao nível de menor energia pode ser de forma não radiativa, sem emissão de luz. Processos não radiativos ocorrem devido a interação do íon com a vibração da rede, onde neste caso, a energia é liberada na forma de fônons [42]. Em um material, o que ocorre na verdade, é uma competição entre o processo radiativo e o processo não radiativo.

A luminescência é classificada de acordo com o modo de excitação. Temos várias formas de estímulo, tais como eletroluminescência (resposta a uma corrente elétrica), quimiluminescência (resultado de uma reação química), fotoluminescência (gerada por excitação óptica), radio luminescência (resposta a radiação ionizante), dentre outros.

5.1. Materiais luminescentes

Em geral, os materiais luminescentes – também conhecidos como fósforos – constituídos por uma matriz hospedeira contendo impurezas, tal como íons luminescentes em pequenas quantidades, chamados de ativadores. Os ativadores são tipicamente metais de transição e íons terras raras. O sistema, compreendido como *hospedeiro + ativador*, funciona de tal forma que a rede se torna transparente à radiação incidente, excitando assim o íon que pode conseqüentemente, emitir fótons. Quando o íon ativador não tem um nível energético adequado (não sente a excitação), utiliza-se um sensibilizador para absorver a energia e posteriormente transferir ao ativador.

Com o intuito de aumentar a emissão do material, é feita uma dupla dopagem favorecendo processos de transferência de energia entre íons. Deste modo, o íon que emite a luz é o elemento ativo e é chamado de ativador. Porém o íon que ajuda a excitar o ativador e que faz o material mais sensível ao laser é chamado de sensitizador (ou sensibilizador) .A Figura 15 mostra um material hipotético duplamente dopado.

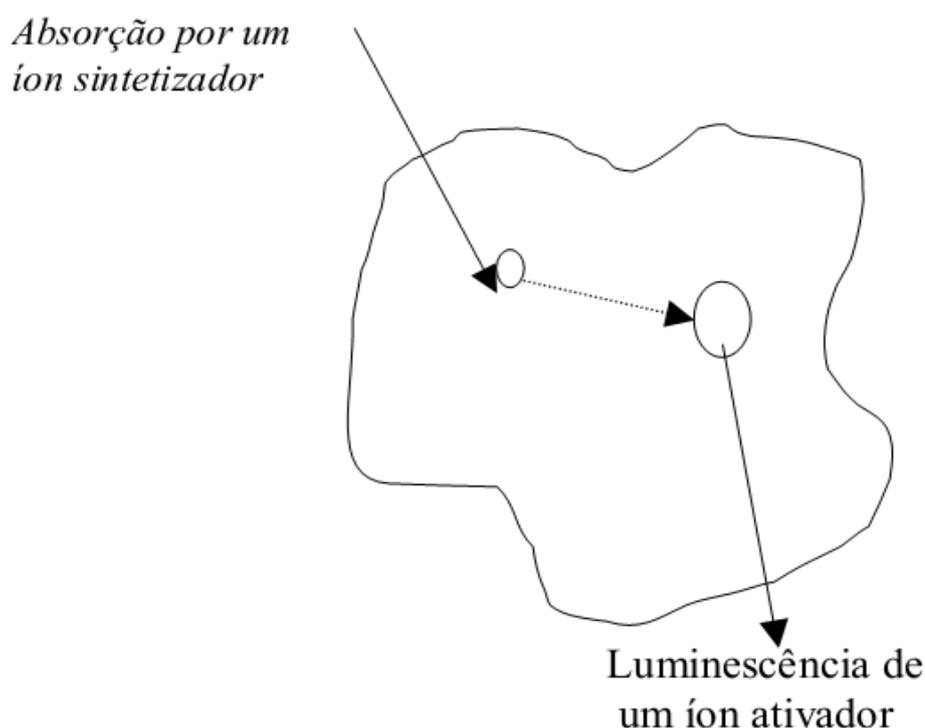


Figura 15: Ilustração de um material duplamente dopado, mostrando transferência de energia de um íon sintetizador a um íon ativador e posterior luminescência.

O íon sensitizador absorve a radiação e se torna excitado. A transferência de sua energia, devido a interações magnéticas e elétricas entre esses íons, pode ocorrer onde o sensitizador transmite sua energia ao ativador, o qual se torna excitado e pode emitir luz [42]. Este é um caso da transferência de energia entre dois íons diferentes em uma matriz, como *LaOF* com Eu^{3+} e Yb^{3+} . Podemos citar ainda, o processo de transferência de energia que pode ocorrer entre a própria matriz que age como sensitizadora, e o íon dopante.

Aplicações utilizando a fotoluminescência de íons de terras raras têm obtido grande destaque na sociedade. Como por exemplo, podemos citar 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, 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 [11]. Esta havendo um aumento na preparação de novos materiais contendo íons terras raras propondo uma grande diversidade de compósitos com maior versatilidade para aplicações diante de suas propriedades ópticas [43]. O método da síntese de combustão, vem apresentando grande sucesso, mesmo sendo um método antigo para a caracterização de fósforos a base de ativadores de terras raras. Esse método será discutido posteriormente.

5.2. Influência da matriz hospedeira

Se considerarmos um determinado centro luminescente em diferentes matrizes hospedeiras, geralmente o centro luminescente apresenta diferentes propriedades ópticas. É de fundamental importância, compreender como as propriedades ópticas de um centro luminescente dependem da matriz hospedeira para o desenvolvimento de materiais luminescentes.

Ao considerar os principais fatores responsáveis pelas diferentes propriedades espectrais de um determinado íon em diferentes matrizes hospedeiras, podemos observar que ao aumentar a covalência, que é caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles e que mantêm a molécula resultante unida, a interação entre os elétrons é reduzida, uma vez que a energia eletrônica que é determinada pela alteração da interação eletrônica é menor com a covalência crescente [44].

Outro fator que descreve a influência da matriz hospedeira sobre as propriedades ópticas de um íon é o campo cristalino. Este gera um campo elétrico ao redor do íon em questão. A posição espectral de certa transição óptica é determinada pela força do campo cristalino. Entretanto, o campo cristalino é responsável pela divisão de algumas transições ópticas: diferentes matrizes hospedeiras – diferentes áreas cristalinas – diferente divisão. Desta forma, o centro óptico pode servir como uma sonda a respeito das imediações ou vizinhanças. A simetria do sítio irá influenciar no rendimento quântico fluorescente observado.

Assumimos, implicitamente, até o momento, que o meio envolvente e a simetria de cada centro no estado sólido são os mesmos. Este é o caso, por exemplo, do Eu^{3+} em YF_3 ; as cristalografias dos sítios dos íons Y^{3+} são iguais. Deve-se perceber que, em pó, a superfície

pode ser grande, e que perto dos íons de Eu^{3+} , esta superfície experimenta uma covalência e um campo cristalino que difere da maioria dos terras raras. Neste caso, os íons de Eu^{3+} têm suas transições ópticas ligeiramente diferentes de outras estruturas cristalinas. Por conseguinte, apresenta características peculiares no seu espectro, chamado de alargamento não homogêneo. Verificando o alargamento não homogêneo, que ocorre em todos os vidros ópticos, os centros ópticos diferem de local para local devido à falta de simetria translacional. As bandas de absorção dos vidros ópticos são, portanto, sempre mais vastas do que nos sólidos cristalinos [44].

5.3. Nanocristais

Quando se trata de escalas nanométricas, os efeitos se tornam distintos em comparação aos encontrados em *bulk* (análogo a macroscópico volumar), a qual propriedades espectrais se modificam com a mudança de escala, como representado na Figura 16.

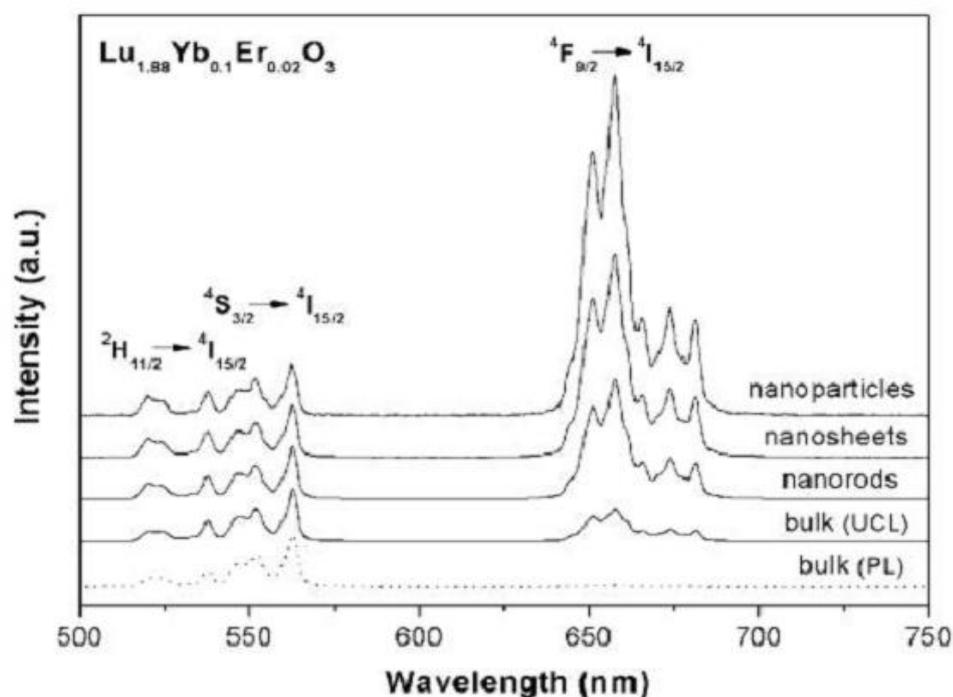


Figura 16: Espectro da Luminescência UCL (Luminescência de conversão ascendente com excitação = 980nm) e PL (Fotoluminescência com excitação = 380nm) da matriz não estequiométrica $\text{Lu}_{1.88}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.02}\text{O}_3$ em nanocristais e bulk [45].

Nota-se que o nanocristal é mais eficiente do que o *bulk*, pois, ao se tratar de sistemas cristalinos que apresentam menores dimensões do que o raio de *excitação de Bohr*, eles demonstram características muito especiais, como aumento do *gap* de energia

(semicondutores) e aumento da probabilidade de transição radiativa. Dentre as vantagens que favorecem a utilização de materiais cristalinos, está o fato de possuírem uma alta seção de choque de absorção óptica ou uma melhor condutividade térmica. No caso de materiais onde o tamanho das partículas é muito menor do que o comprimento de onda da luz visível, escala nano, ocorre a redução do espalhamento interno de luz. Todavia, os mecanismos de relaxação radiativa e não radiativa é fortemente afetada 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 *Borh* $\alpha_B (D < 2\alpha_B)$, o que nos leva à desvantagem de uma eficiência quântica baixa [11].

Os nanocristais podem apresentar melhores propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas ao se formarem em novas fases. Materiais nanocristalinos também servem como modelos para o uso da espectroscopia de luminescência ao estudo da estrutura de superfície e defeitos em superfícies interiores de materiais em maiores escalas [46]. Quando nanocristais luminescentes passam por alguns processos mecânico, nota-se que há uma perda considerável na sua eficiência devido aos danos causados na superfície, onde a morfologia das partículas é alterada de forma inesperada. O método utilizado na fabricação dessas partículas custará o grau de uniformidade de composição [47]. Entretanto, vale salientar que o tamanho do grão se faz necessário para a diminuição da dispersão óptica [48].

Bhargava [49] introduziu uma técnica de dopagem afim de, eliminar a contribuição não radioativa desses materiais e assim aumentar a luminescência do mesmo, onde inclui-se uma impureza em uma estrutura confinada quanticamente, tornando viável a transferência 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 terra rara, a eficiência radiativa da emissão induzida pela impureza aumenta significativamente. A vantagem que se pode ter ao 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 17)[11]. Isto permite melhorar a eficiência sem mudanças significativas na cromaticidade² [50]. Os materiais nanocristalinos isolantes

²Cromaticidade é a qualidade de cor caracterizada por seu comprimento de onda dominante ou complementar e sua impureza, independentemente de sua luminosidade.

dopados com íon terra rara ou metais de transição, apresentam propriedades ópticas significativamente diferentes da maior parte dos materiais. As diferenças apresentados podem ocorrer devido a:

- Efeitos de confinamento sobre os espectros vibracionais dos nanocristais;
- Alteração das bandas eletrônicas da matriz hospedeira;
- Aumento do papel da impureza na superfície, modificando as propriedades ópticas em virtude da desordem superficial.

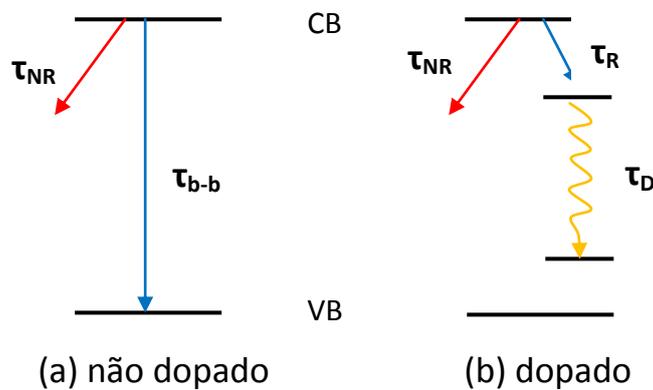


Figura 17: Esquema do processo de relaxação em nanocristais: (a) sem impurezas, (b) com impurezas [58].

A eficiência quântica cresce com o decréscimo do tamanho da partícula, pois a taxa de transferência tem uma forte dependência com o tamanho do nanocristal, como ilustrado na Figura 18, retirada do artigo de Bhargava [50].

A eficiência interna para o processo de recombinação visto na Figura 17 é dada por:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nr}} \quad (36)$$

onde A_{rad} e A_{nr} são as taxas de relaxação radiativa e não-radiativa respectivamente. O termo τ_{b-b} (Figura 17) é a taxa de recombinação interbanda, que não aparece quando o material 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 à densidade de impurezas dentro do nanocristal, então, é inversamente proporcional ao volume do nanocristal (D^3). Quando se trata de um íon da impureza dentro de um nanocristal temos:

$$\eta = \frac{1}{1 + \beta^{-1} D^2} \quad (37)$$

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.

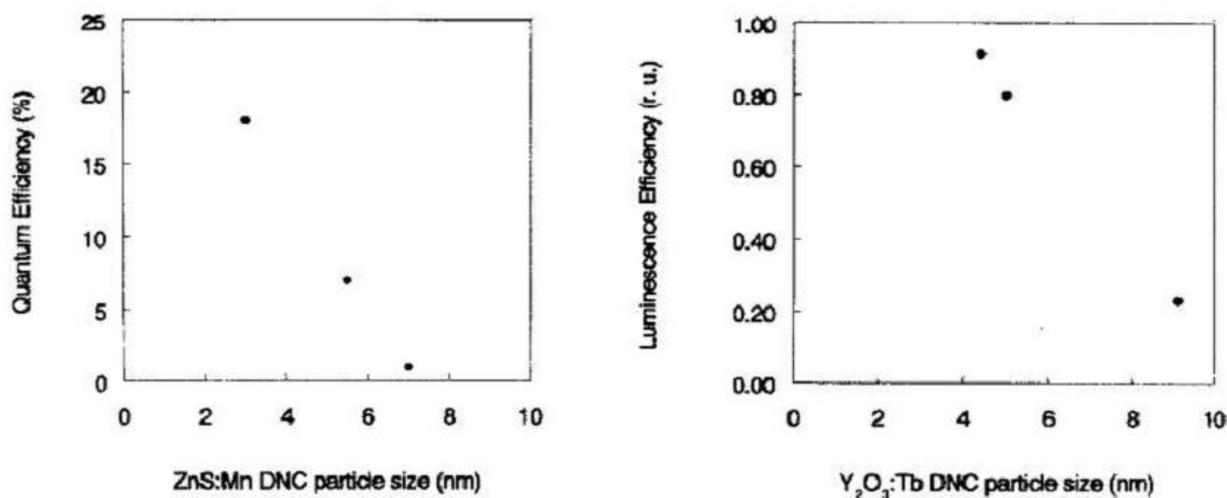


Figura 18: Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: ZnS : Mn²⁺ e Direita: Y₂O₃ : Tb³⁺ [50].

5.4. Interações dos Nanoscópicas

As interações com dimensões do tipo *nanométricas* (10^{-9} m), levam a um outro olhar que não seja o convencional. Tais interações podem modificar a luminescência de um material via interações do tipo:

- **Interação com campo cristalino**

Observa-se que as diferentes propriedades ópticas encontradas, em matrizes hospedeiras, têm certa dependência do campo cristalino. A força do campo cristalino, por exemplo, é o responsável por definir a cor na qual um ativador irá emitir, em outras palavras, determina qual a posição espectral de transição óptica, ligando qualitativamente o sítio no qual o íon luminescente ocupará. Esta posição espectral tem como fator, fazer o íon luminescente sentir as distintas intensidades do campo cristalino, possuindo assim transições ópticas com valores de energia distintos levando a emissão de outras cores. No entanto, vale

salientar que as transições $4f$ em íons terras raras não dependem fortemente do campo cristalino, como visto no capítulo 2.

- **Acoplamento Elétron-fônon**

Os materiais luminescentes podem sofrer interferência de forma direta, devido um acoplamento elétron-fônon. A modificação da largura de linha homogênea e a relaxação de população dos estados excitados eletrônicos devido à modificação dos tempos de vida podem influenciar a relaxação da polarização da transição eletrônica. Para obter uma melhor luminescência, é necessário conhecer bem o hospedeiro, para manipular a energia dos fônons, ter controle do tamanho dos nanocristais para modificar os espectros dos mesmos e dominar as interações interfaciais [11].

Em nanocristais isolados, é observado um espectro discreto, devido a mudanças na densidade de estados dadas pelo efeito de tamanho finito, algo que não é visto em sistemas *bulk*, pois apresentam um espectro de faixa contínua. Quando se trata de cristais em escalas *micrométricas* (10^{-6} m) e *nanométricas* (10^{-9} m), é observado as mudanças na forma da evolução temporal da emissão e a redução 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 [51]. Pesquisas sobre diferenças entre materiais em escalas muito pequenas como as citadas acima, mostram que a redução das taxas de decaimento e o aumento do tempo de vida dessas amostras não pode ser explicado, na maioria dos casos, por reabsorção múltipla de fótons do íon ativador, pois o coeficiente de absorção é muito baixo. O que torna as amostras nanocristalinas e microcristalinas terem uma diferença significativa dos tempos de vida radiativos, são as mudanças produzidas pelo meio circundante à nanopartícula. Os efeitos esperados para uma partícula que possui tamanho menor do que o comprimento de onda local do campo elétrico atuante sobre o íon ativador é determinado por efeitos combinados do meio interno e externo à nanopartícula, ou seja, o meio contido pela nanopartícula e o meio que preenche os vazios [52].

A fim de examinar o papel do meio envolvendo nanopartículas de $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, Meltzer [52] comparou medidas do tempo de vida da fluorescência do estado 5D_0 do Eu^{3+} cercado por ar (índice de refração do ar $n=1$) e em líquidos com diferentes índices de refração, observando um forte efeito do meio circundante sobre o tempo de vida médio de forma que o tempo de vida diminuía conforme aumentava o índice de refração.

O tempo de vida radiativo de uma transição eletrônica de um íon incrustado num meio é dado por [53]:

$$\tau = \frac{1}{f_{dip.el.}} \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2+2)\right]^2 n} \quad (38)$$

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 partir da mudança da densidade de estados de fótons (meios nos quais a velocidade da luz diminui) e modificação na polarizabilidade do meio envolvente, surge a dependência do tempo de vida radiativo com o índice de refração. Quando o tamanho das nanopartículas é muito inferior ao comprimento de onda da luz, substituímos na equação (37) o n por n_{eff} que é definido por Meltzer [52] :

$$n_{eff} = x \cdot n_{Y2O3} + (1 - x) \cdot n_{med} \quad (39)$$

sendo x a representação da fração do espaço ocupado pelas nanopartículas.

- **Interação entre luminóforos vizinhos**

A partir da interação entre luminóforos vizinhos surgem os novos processos cooperativos, como por exemplo a transferência de energia cooperativa. O espaçamento entre os luminóforos (átomos, íons ou moléculas), ou seja, modificações na nanoestrutura podem levar a mudanças na separação entre luminóforos e portanto a modificações a cerca da probabilidade da transferência de energia.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, no caso dos terras raras, na transição do tipo dipolo elétrico forçado, a probabilidade de transferência pode ser expressa em termos de sua dependência radial, dada por:

$$P_{AB} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (40)$$

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

Outros processos cooperativos podem surgir devido a não linearidade da fluorescência induzida por um feixe de bombeio acima de uma potência de corte, onde podemos chamar de

avalanche de fótons [54]. Atribui-se ao efeito não linear à existência de relaxação cruzada entre pares de íons vizinhos, sendo necessário que a taxa de relaxação cruzada seja maior que a taxa de relaxação natural, para que seja autossustentável.

CAPÍTULO 6

MÉTODO DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS COM TERRAS RARAS

6. LUMINESCENCIA DO Eu^{3+}

Nesta seção se faz uma breve introdução das técnicas e propriedades utilizadas para a produção da matriz hospedeira a ser estudada (Oxifluoreto de Lantâneo) descrevendo sua influência sobre as propriedades ópticas de um íon dopante.

A dopagem de materiais nanocristalinos com íons terras raras pode apresentar uma alta eficiência quântica luminescente, a partir da manipulação do tamanho, concentração dos íons e o tipo do nanocristal, demonstrando assim um grande potencial como fósforo. Tratando-se em termos macroscópicos, as nanopartículas são dispersas em matrizes poliméricas para aplicação em lâmpadas frias, sensores, mostradores ópticos, dentre outros.

Com o intuito de melhorar a eficiência de alguns dispositivos que se utilizam destes materiais dopados, novos fósforos estão sendo testados e estudados em função de suas concentrações, afim, de obter melhores resultados.

6.1. Técnicas de fabricação

Sínteses químicas de materiais cerâmicos têm sido cada vez mais estudadas e otimizadas para a obtenção de partículas com características desejadas, principalmente em termos de tamanho e morfologia. Pós cerâmicos com partículas com tamanho nanométrico apresentam características como uma alta reatividade, em função do aumento de área de superfície específica, alta pureza, homogeneidade química. As técnicas de síntese desses materiais são diversas, tais como: *síntese de combustão*, *síntese de sol-gel*, *técnica de spray pyrolysis*, entre outros. As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas de acordo com o meio no qual ocorre uma reação entre os constituintes: fase líquida, fase sólida ou fase gasosa, sendo as técnicas em fase vapor e em fase líquida chamadas de não convencionais pois não apresentam a sequência tradicional de preparação de materiais cerâmicos como mistura, moagem e calcinação.

O processo sol-gel [41] é uma síntese química via úmida que pode ser usada na síntese de nanopartículas através da formação de gel, precipitação, e tratamento hidrotérmico. Este método tem sido utilizado nas últimas décadas como alternativa para obtenção de óxidos inorgânicos devido à simplicidade metodológica, versatilidade, baixas temperaturas, alta pureza e homogeneidade química na preparação de pós cerâmicos. Esta técnica utiliza um sólido ou um gel, como etapa intermediária na obtenção de um material cerâmico. Esse processo se define por sua obtenção ser via solução química a baixas temperaturas (inferiores a 200°C), que sob condições ideais, dá origem a um gel úmido, que após envelhecimento, secagem e densificação, forma um produto sólido final.

A técnica de spray pyrolysis, se constitui em fase líquida, na qual permite a síntese de óxidos complexos em temperaturas relativamente baixas, com pós com tamanhos de partículas submicrométricas. Esse processo se baseia na formação de um aerossol que integra as etapas de precipitação, calcinação e sinterização (pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica.). As vantagens se constituem principalmente pelo controle de formação das partículas durante a calcinação e sinterização. As morfologias obtidas, de acordo com os parâmetros de síntese, são: partículas perfeitamente esféricas e lisas, partículas esféricas e rugosas, partículas não esféricas e lisas e partículas aglomeradas.

A técnica utilizada neste trabalho é a síntese de combustão que será descrita em seguida.

6.1.1. Síntese de combustão

O método de reação por combustão vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente à facilidade de sua aplicação, ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração. Este processo é utilizado na produção de pós de óxidos cerâmicos homogêneos, devido o alto grau de pureza das amostras. Além disso, há um interesse na obtenção das propriedades magnéticas, dielétricas, catalíticas, luminescentes e óticas de tais amostras.

A síntese por combustão envolve uma reação auto-sustentável de nitratos metálicos (agentes oxidantes) com diferentes combustíveis (agente complexante), tais como

ureia($CO(NH_2)_2$), ácido oxálico de dihidrazida ($C_2H_6N_4O_2$), glicina($C_2H_5NO_2$), ácido cítrico($C_6H_8O_7$), carbohydrazide (CH_6N_4O). A eficácia do processo de síntese por combustão está intimamente ligada à combinação de seus reagentes em um meio aquoso. Neste processo, os nitratos metálicos são utilizados como materiais de partida utilizando um agente como combustível, tal como a glicina. A mistura é aquecida até sofrer a ignição em uma rápida reação de combustão. Deste processo resulta um produto seco, frequentemente cristalino e desaglomerado [55]. As altas variações de temperatura apresentadas nas reações geram uma grande quantidade de gases, como NO , CO_2 , O_2 , N_2 , e promove uma expansão rápida destes, com isso ocorre a formação de pós muito finos. A liberação desses gases no processo de reação favorece a desagregação do produto final, aumentando sua porosidade. Entretanto, uma das principais perdas energéticas inerentes ao processo está ligada à quantidade de energia que está associada à liberação dos gases a temperaturas elevadas. A energia que é despreendida da reação entre os nitratos e o combustível é capaz de aquecer rapidamente o sistema, o levando a elevadas temperaturas que podem chegar a 2000 K, garantindo a pureza elevada e a cristalinidade do material produzido [56]. O tipo de combustível, a temperatura de ignição e a quantidade de água contida na mistura precursora são parâmetros que influenciam na reação. Existe a possibilidade de se obter estruturas metaestáveis e ou fases desejáveis sem necessidade de um tratamento térmico posterior [57][58][59].

Os processos químicos envolvidos na reação de combustão são descritos de acordo com a química dos propelentes. Além das características descritas acima, a simplicidade e baixo custo desta técnica motivam a tentativa de se obter novas cerâmicas ferroelétricas.

6.2. Caracterização do sistema

6.2.1. Difração de raio-X

A técnica de difração de raios-X (*X-Ray Diffraction – XRD*) desempenha um papel importante na determinação das propriedades estruturais de muitos materiais, orgânicos ou inorgânicos. A partir dos difratogramas de raios-X podem ser identificados parâmetros de rede, tamanhos de grãos, isomorfismo, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais. Os raios-X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com os átomos

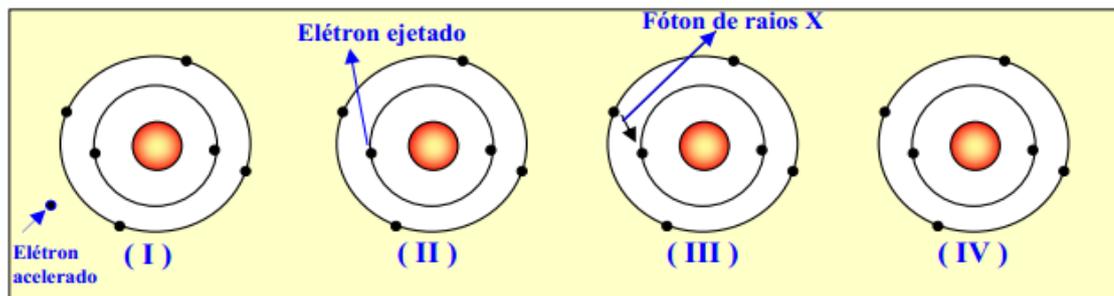


Figura 19: Produção de raios-X em nível atômico.

do material, resultando basicamente em dois tipos gerais de interação: **a)** um elétron a alta velocidade pode remover um elétron do interior de um átomo, ionizando o átomo em questão. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode ser deslocada para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios-X característico (radiação K_{α} , K_{β} , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica (Figura 19) ou **b)** um elétron pode ser desacelerado por um processo no qual há perda de energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo, sendo ambos os processos quânticos. O decréscimo em energia ΔE do elétron aparece como um fóton de raios-X de frequência ν , dada pela equação de Einstein ($h\nu = \Delta E$). Desta maneira, a radiação X produzida é independente da natureza dos átomos que estão sendo bombardeados, mas dependente da energia máxima de bombardeamento dos elétrons [60][61]. Um tubo de raios-X comumente comercializado constitui-se numa ampola de vidro selada e a vácuo, onde um filamento metálico é aquecido pela passagem de corrente, liberando elétrons. Estes elétrons são acelerados por uma diferença de potencial, atingindo o material alvo (ou anodo). Os anodos mais utilizados são de cobre, ferro, molibdênio e outros materiais, capazes de produzir comprimentos de onda entre aproximadamente $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$ [54]. O físico alemão Max Von Laue, em 1912, fez as primeiras considerações sobre o fenômeno da difração de raios-X em cristais [62].

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

- **Método do Pó** → usual para grãos policristalinos, submetidos a uma radiação monocromática (exemplo K_{α}). Os raios são difratados pelos grãos que estejam orientados casualmente.
- **Método de Laue** → método aplicado a monocristais, sob ação de um espectro contínuo de raio-x, onde os feixes difratados são recebidos por um filme. 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 de Rietveld** → Mecanismo comparativo utilizado no processo de identificação da substância, no qual o difratograma da amostra é comparado com um padrão difratométrico³, afim de retirar informações a cerca da estrutura cristalina e analítica dos materiais. Este mecanismo é feito ponto a ponto, ajustando as diferenças encontradas pelo método dos mínimos quadráticos. Rietveld, propôs um modelo estrutural que incluía parâmetros da estrutura cristalina (coordenadas dos átomos na célula unitária, dimensões e ângulos das células, densidade ocupacional das posições atômicas, deformações e tamanhos dos cristalitos), do perfil das larguras e forma dos picos das reflexões e de intensidade.

O difratograma apresenta informações de grande importância para a estrutura cristalina de uma amostra, dentre as quais destacamos as posições dos picos (relacionadas com as distâncias interplanares), a intensidade dos picos (ligado ao número de planos com mesmo espaçamento), intensidade absoluta (depende do número de elétrons de cada material – maior densidade eletrônica, mais eficiente a difração) e largura dos picos (indicam a cristalinidade – mais cristalina a amostra, mais estreita a largura do pico).

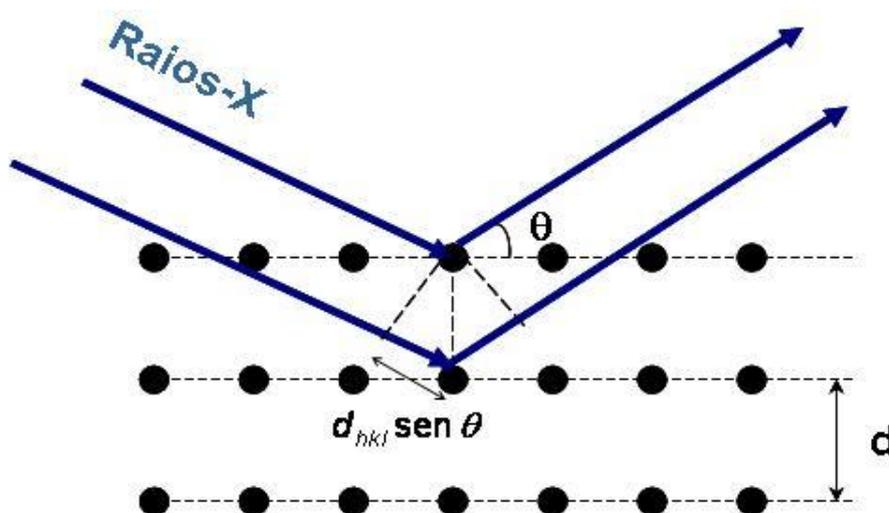


Figura 20: Difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d .

³ Conjunto de picos individuais que apresentam características de altura, posição, largura, forma e área dependentes do tipo de átomos e sua posição no cristal.

A difração de raio-x é baseada na *Lei de Bragg* pela qual depende do espalhamento elástico de raio-X em uma rede periódica (Figura 20). Um feixe de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios-x será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, i.e. não se observará qualquer sinal de raios-X. Assim, podemos expressar a *Lei de Bragg*, sendo [62][63]:

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

onde n é um número inteiro. Podemos ilustrar o arranjo dos átomos para a *Lei de Bragg*, como:

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam à célula unitária. Para que se faça esta análise, é necessário um prévio conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Como sistemas de simetrias cristalinas, temos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico.

- **Método de Scherrer** → O tamanho médio de cristalitos também pode ser determinado por meio medidas de difração de raios-X. A informação sobre o tamanho médio de cristalitos numa dada direção cristalográfica (hkl) pode ser obtido na largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo, o alargamento obtido da medida experimental e o alargamento instrumental causado pela divergência do feixe, fendas [62]. Através da *Lei de Scherrer* [63], podemos estimar através dos difratogramas o diâmetro médio dos cristalitos:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (42)$$

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

CAPÍTULO 7

PARTE EXPERIMENTAL: FABRICAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DO $LaOF:Eu^{3+}$ E
 $LaOF:Eu^{3+} - Yb^{3+}$

7. RESULTADOS E DISCURSÕES

Nesta seção, os resultados e discursões dos experimentos são realizados. Através dos dados obtidos experimentalmente, é feita uma análise da luminescência das amostras e estimado alguns parâmetros, tais como o coeficiente de emissão espontânea, tempo de vida radiativo, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, a partir dos espectros da fluorescência. Foi observado e analisado a luminescência CAE cooperativa nas amostras dopadas e em seguida codopadas sob excitação no infravermelho próximo. Foi realizado o ajuste teórico descrito por um sistema de equações de taxas acopladas, a partir da evolução temporal da luminescência, para populações dos estados eletrônicos do európio (Eu^{3+}) e do itérbio (Yb^{3+}) e em seguida foi modelado os resultados utilizando os software – Wolfram Mathematic 6.0 e Origin 6.0.

Neste capítulo foi analisado a subida da dinâmica temporal das amostras codopadas e simular esta evolução através de um mecanismo de sensitização cooperativa, sendo representada por quatro equações de taxas acopladas descrevendo a população de cada nível, evoluindo no processo.

7.1. Matriz hospedeira

O oxifluoreto de lantânio (LaOF) possui em altas temperaturas, uma estrutura cúbica do tipo fluorita (mineral composto basicamente de fluoreto de cálcio) tendo um grande potencial para a aplicação em um eletrólito sólido⁴. Os íons de lantânio formam uma matriz cúbica com o oxigênio e o flúor ocupando os sítios tetraédricos da rede CFC (estrutura Cúbica de Face Centrada) (Figura 21). O oxifluoreto de lantânio é um composto não-estequiométrico⁵ sendo representado como $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$, onde x pode ter ambos os valores positivos e negativos [64][65][66]. A estrutura, à temperatura ambiente, dependendo da estequiometria do oxifluoreto pode ser encontrada como romboédrica ou tetragonal[67]. Quando há um

⁴ Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre a condução de íons em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem [68].

⁵ Composto não-estequiométrico corresponde a um composto químico em que os números de átomo dos presentes elementos não podem ser expressos como uma razão de pequenos números inteiros.

excesso de flúor a ordem dos ânions ao longo da direção [001] resulta em uma distorção tetragonal. A partir da dopagem da matriz $LaOF$ com alguns elementos terras raras, tais como o Eu^{3+} , é possível obter uma ampla variedade de meios ópticos e excelentes propriedades luminescentes, podendo também ser interessante para aplicações a laser (Figura 22).

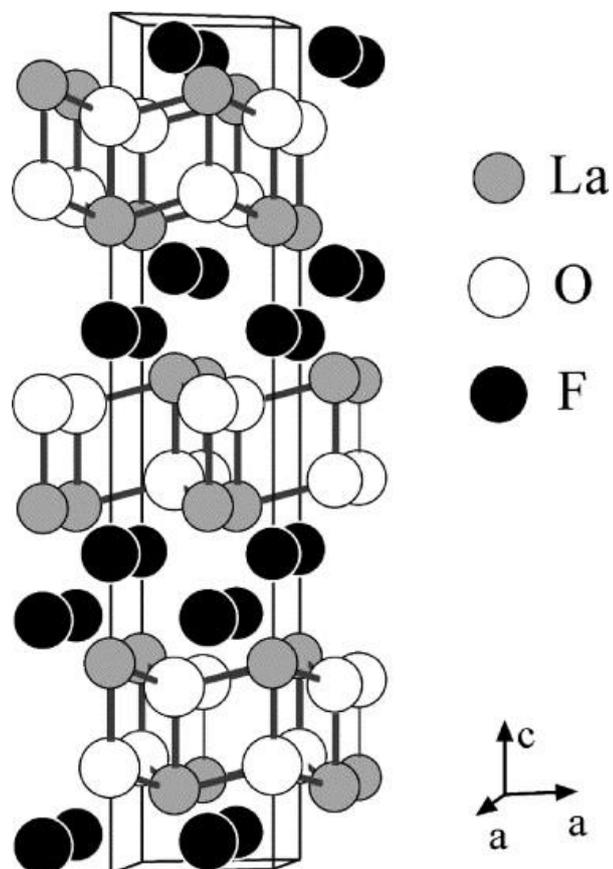


Figura 21: Matriz hospedeira de oxifluoreto de lantânio ($LaOF$).

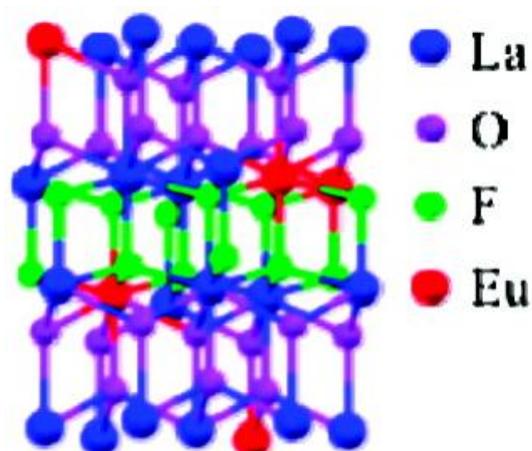


Figura 22: Matriz hospedeira de oxifluoreto de lantânio dopada com európio ($LaOF:Eu^{3+}$).

O Oxifluoreto de Lantânio é conhecido pela baixa energia dos fônons na rede, cuja energia é de aproximadamente 550cm^{-1} . O íon La^{3+} tem o maior raio iônico entre os íons da série dos lantanídeos, podendo ser facilmente substituído por diferentes íons na estrutura. O LaOF tem também uma alta estabilidade térmica e química [68]. Portanto, a matriz LaOF é um excelente hospedeiro para os íons Eu^{3+} , sendo bastantes promissores para diversas aplicações[69].

7.2. Procedimento experimental: Preparação das amostras

As amostras foram preparadas no Laboratório de Fotoluminescência dos Materiais, juntamente com o professor (orientador) Nikifor Rakov Gomez, via processo de síntese de combustão. Basicamente, este método compõe-se da combinação de seus reagentes em um meio aquoso, sendo utilizados nitratos metálicos hidratados como materiais de partida utilizando um agente que atua como combustível, tal como a glicina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (99.5%, Sigma). Os nitratos metálicos utilizados, nitrato de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich), nitrato de itérbio $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich), e o nitrato de lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich), foram postos em quantidades adequadas, tomados a partir dos cálculos estequiométricos. Após obtidos valores específicos de massa de cada componente, estes são levados a uma balança de alta precisão e em seguida misturados a água deionizada, formando uma solução de 0,11g/ml e agitados durante 15 minutos até virar um líquido homogêneo. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de fluoreto de amônia NH_4F , sob agitação constante, durante 5 minutos. Após cerca de uma hora, uma solução “cremosa” foi obtida, colocada num recipiente cerâmico e destinado a um forno pré-aquecido à $\approx 310^\circ\text{C}$ até a água em excesso ser evaporada dando início a uma combustão flamejante (brilhante), porém durante o processo há formação de carbono (impurezas) nas amostras. A reação que ocorre é altamente exotérmica⁶, sendo controlada pela natureza do combustível e pela razão entre o combustível e o oxidante.

⁶ Numa reação exotérmica há uma liberação de calor, ou seja, a energia do produto é menor do que a dos reagentes.

A evolução da amostra de dá da seguinte maneira: a amostra se decompõe, inflamando e desidratando, liberando gases e a amostra se transforma em flocos brancos com regiões pretas (que correspondem ao carbono). Finalmente, os pós sofreram um tratamento térmico a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2h com uma velocidade de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$, tendo como objetivo, evaporar as impurezas, tais como o carbono e ordenar a fase cristalina do material, afim de que os cristais possam encontrar a sua fase mais estável (direção bem definida e regular) transformando-se em pós brancos. Ao dopar as amostras, passando pelo mesmo processo de síntese de combustão, outras fases poderão aparecer na reação mesmo que não seja a esperada, no entanto foi feito a caracterização da amostra por difração de raio-X e assim verificou-se as fases existentes e suas proporções.

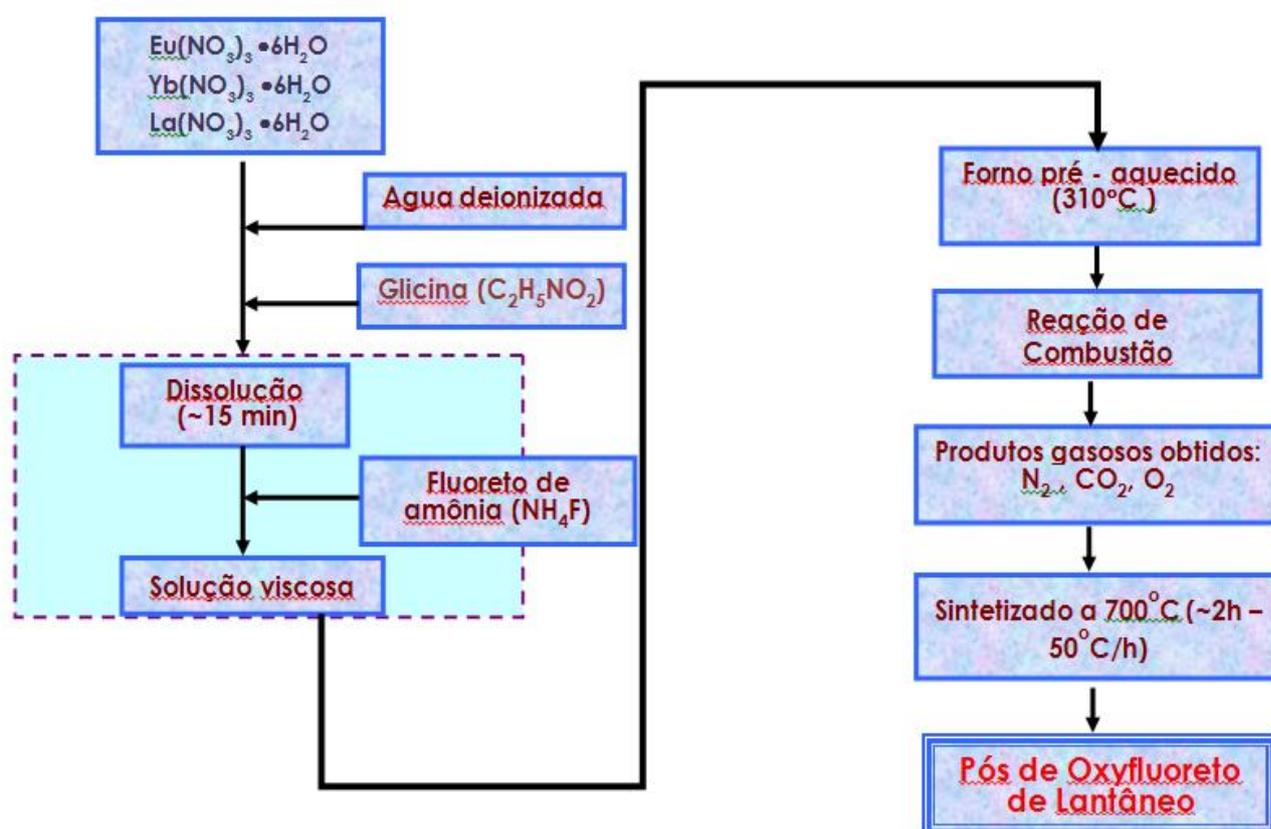


Figura 23: Diagrama do processo de síntese de combustão.

7.3. Caracterização da amostra LaOF:Eu³⁺ por DRX

O difratômetro Bruker AXS D8 (radiação CuK α , 40 kV e 40 mA) operando com a configuração Bragg-Bretano θ/θ , foi utilizado para analisar a estrutura cristalina das amostras utilizadas neste trabalho. Os padrões da difração de raio-X em pó (XRPD) foram coletados uma geometria plana com passos de 0.02 graus e com um tempo de acumulação de 30 segundos por passo. Os dados do XRPD foram refinados usando o método Rietveld com o software GSAS [70] usando a interface gráfica EXPGUI.

Os dados do XRPD para um dos pós estudados aqui é mostrado na Figura 24. O resultado mostra que foi bem sucedida a cristalização do pó. Os picos foram identificados com duas fases. A estrutura cristalina dominante no LaOF é tetragonal.

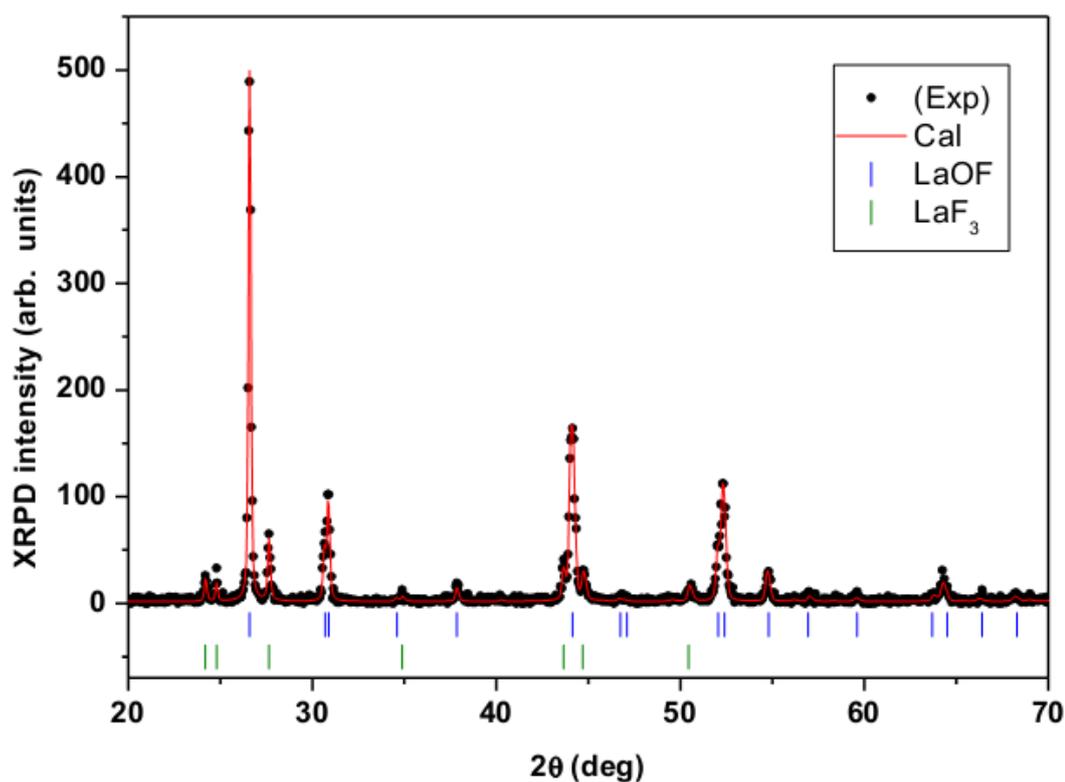


Figura 24: Difratoograma da amostra de LaOF.

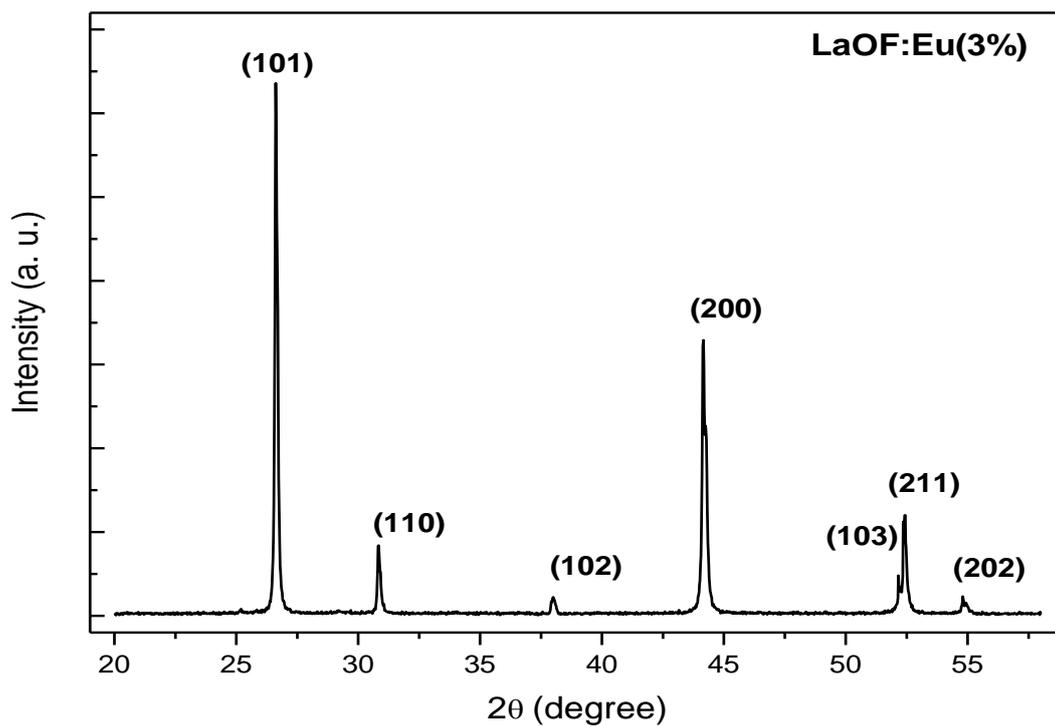


Figura 25: Difratoograma da amostra de LaOF dopado com (3%) de európio

7.4. Cálculos da luminescência dos pós de LaOF dopado com Eu^{3+}

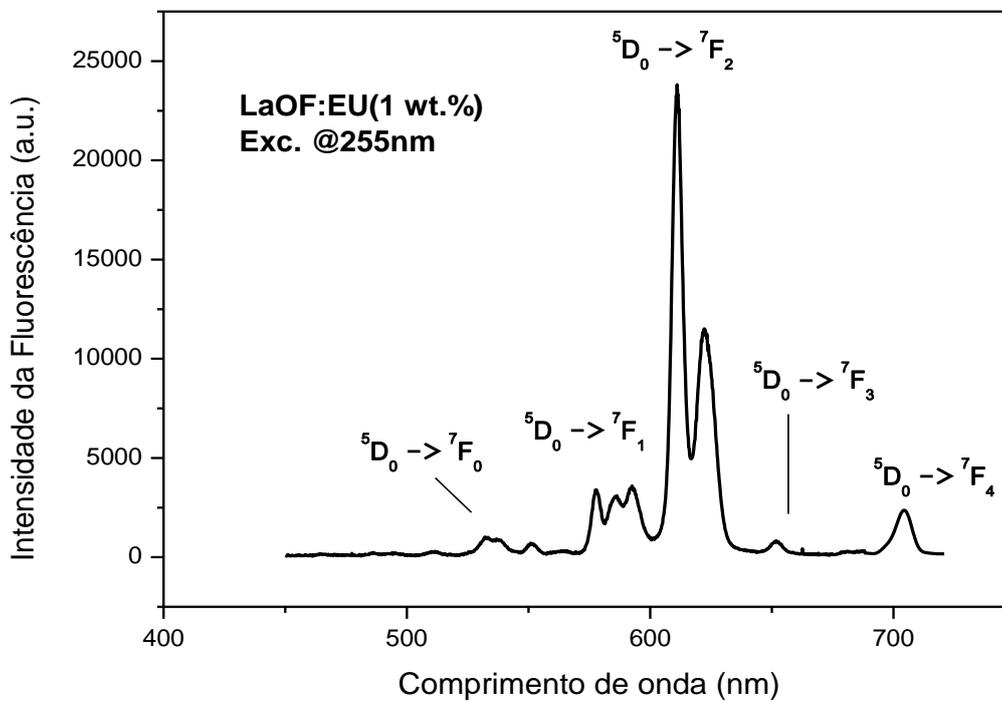


Figura 26: Espectro de Luminescência da amostra de LaOF:Eu³⁺ (1 wt.%).

As amostras do oxifluoreto de lantâneo (LaOF) dopado com 1% e 3% das devidas concentrações estimadas por peso do európio trivalente, foram investigadas através da medição da fotoluminescência (FL) ao serem excitadas com uma lâmpada ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 255 nm, como mostram a Figura 26 e a Figura 27.

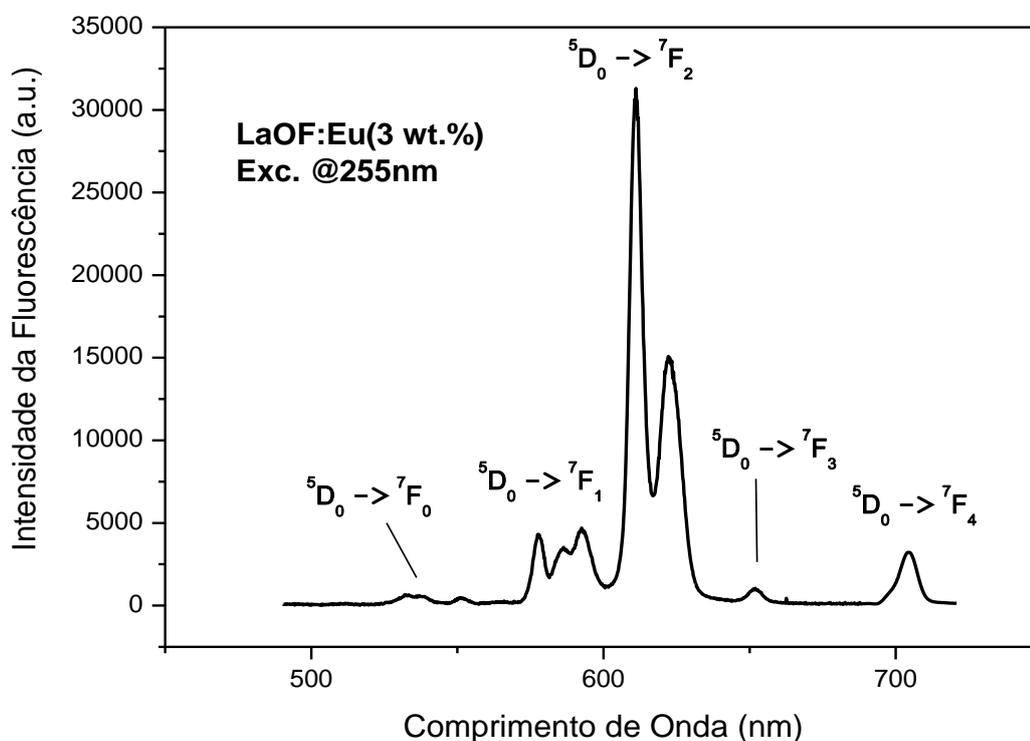


Figura 27: Espectro de Luminescência da amostra LaOF:Eu³⁺ (3 wt.%).

Os espectros, basicamente, se detêm à cinco bandas, que são referenciados pelas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($J = 0,1,2,3,4$), sendo que a transição correspondente ao $J = 3$ não tem importância em nossos cálculos. Alguns parâmetros espectroscópicos podem ser obtidos através dos parâmetros de Judd-Ofelt, tais como o tempo de vida do nível 5D_0 , a taxa de relaxação espontânea, razão de assimetria e a eficiência quântica. A natureza do comportamento da luminescência de íons que sofrem transições intraconfiguracionais, pode ser descritos detalhadamente a partir de parâmetros, antes descritos, tais como as transições proibidas por regras de seleção [71][72].

As bandas de emissão foram identificadas como transições eletrônicas do tipo $4f - 4f$ do íon Eu^{3+} . A razão de intensidade, também descrita como razão de assimetria, é definida como a medida do grau de distorção de simetria de inversão do ambiente onde o íon está inserido na rede. A razão das intensidades observado no espectro de FL do európio é dada

pelas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1,2$), sendo que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é hipersensível à ação do campo cristalino e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não sofre qualquer influencia do campo devido a blindagem da camada mais externa. Nos sistemas contendo íons Eu^{3+} , a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ possui o estado fundamental (7F_0) e o estado emissor (5D_0) como sendo não degenerados, uma vez que o nível emissor 5D_0 não se desdobra sob efeito do campo cristalino. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é do tipo dipolo elétrico forçado sendo, portanto, necessário a teoria de Judd-Ofelt e por consequência o uso da teoria da Perturbação – a qual está incluído a dependência com o campo cristalino – para a permissão de tal transição. No entanto, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético [72] e a outra sendo permitida por dipolo magnético.

Seguindo o método descrito por Monteiro [67] e Kodaira [73], os cálculos a seguir serão feitos para as amostra analisadas.

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

Os parâmetros de intensidade Ω_λ contêm transições de dipolo elétrico forçado e mecanismos de acoplamento dinâmico, sendo então necessário a observação do coeficiente de emissão espontânea radiativo das transições entre estados multieletrônicos ($J - J'$). Há uma grande discussão em torno do significado físico dos parâmetros de intensidade sendo considerados por alguns autores como a interação entre o campo ligante e o íon, no entanto outros autores afirmam que não há nenhum significado físico. Ainda assim, os parâmetros de intensidade são usados para relatar propriedades ópticas atribuindo as variações desses parâmetros às mudanças no ambiente químico ao redor do íon terra rara [74]. Esses parâmetros podem indicar, por exemplo, o grau de assimetria local (Ω_2) a qual o íon ativador está submetido, como também as ligações covalentes na proximidade dos íons terras raras (Ω_4 e Ω_6) [11].

As amostras (pós) deste trabalho foram submetidas à uma fonte de excitação contínua (lâmpada ultravioleta $\lambda = 255 \text{ nm}$) e infravermelha. O feixe de luz era modulado por um chopper (roda dentada), entre o laser e a lente colimadora, a uma frequência de 23 Hz utilizada para determinar o tempo de vida do nível 5D_0 do Eu^{3+} visando pegar sua menor cintura. A luminescência, visível a olho nu, foi coletada por uma fibra óptica multimodo

conectada a um monocrômador, que por sua vez estava acoplado a uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico foi processado e registrado por um osciloscópio acoplado a um microcomputador. Um filtro óptico é anexado para absorver a luz do laser, para não haver saturação do sinal, deixando passar somente o sinal de interação do laser com a amostra. O aparato experimental para obtenção dos resultados está ilustrado na Figura 28 [75].

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) podem ser encontrados juntamente com a probabilidade de emissão através dos espectros da fluorescência das amostras. Neste trabalho, foi feito apenas as considerações para os parâmetros Ω_2 e Ω_4 , já que não tem como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ ser incluída nos cálculos. Utilizaremos a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência e iremos determinar tais parâmetros usando as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ à temperatura ambiente. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, que será determinado, representam o deslocamento do quadrado da carga devido à transação do dipolo induzido [76], assim:

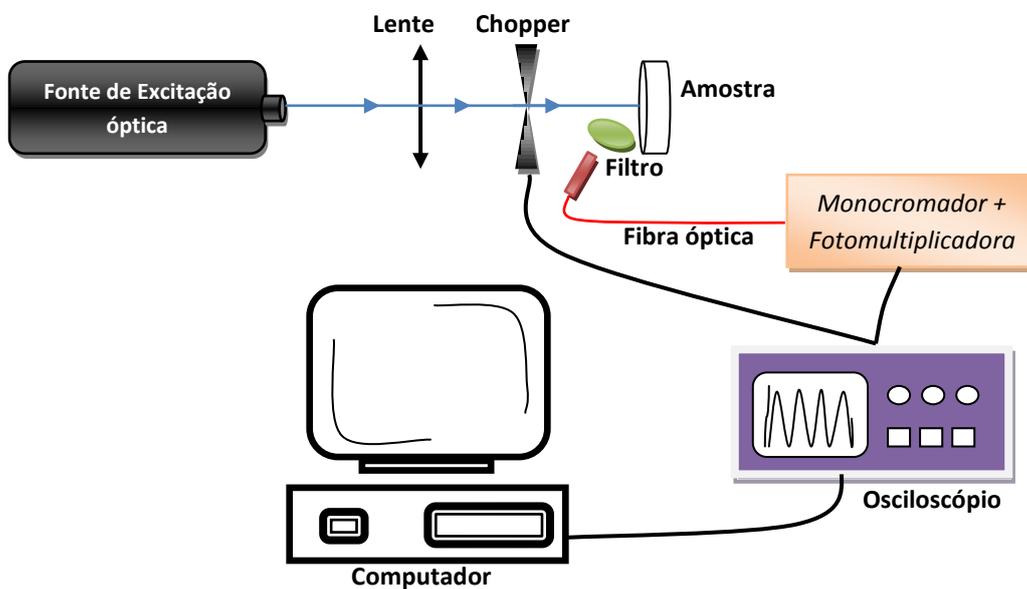


Figura 28: Esquema do aparato experimental.

$$A_{0-\lambda} = \left(\frac{64\pi^3 e^2}{3hc^3 4\epsilon_0} \right) v_\lambda^3 \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_j \rangle^2 \quad (43)$$

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

Sabendo que os elementos de matriz da equação (43) não variam de rede a rede e depende somente do íon terra rara, podemos utilizar para todas as amostras os seguintes valores para o íon de európio [24]:

$$\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_2 \rangle^2 = 0.0032, \quad \langle {}^5D_0 \| U^{(4)} \| {}^7F_4 \rangle^2 = 0.0023 \quad (44)$$

de acordo com a mesma referência [24], o fator de correção de campo de Lorentz é dado por:

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

e

$$\chi_{emis} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \quad (46)$$

O parâmetro n representa o índice de refração do meio hospedeiro, para o caso do *LaOF* o valor utilizado é de 1,8 [77]. A intensidade da emissão, $I = hvAN$ é expressa em termos da área abaixo a curva de emissão (cálculo da intensidade integrada), onde hv é a energia de transição, N é a 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 $J = 1$ e comparando-as, podemos escrever:

$$A_{0-\lambda} = A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J} \frac{hv_{0-1}}{I_{0-1} hv_{0-J}}}{I_{0-1} hv_{0-J}} \quad (47)$$

Comparando as equações (47) e (43) e isolando os Ω_λ temos:

$$\sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \rangle^2 = A_{0-1} \frac{I_{0-J} \frac{hv_{0-1}}{I_{0-1} hv_{0-J}} \frac{3hc^3 4\epsilon_0}{64\pi^3 e^2} \frac{1}{v_\lambda^3}}{I_{0-1} hv_{0-J}} \quad (48)$$

Para resolução da equação acima, considere os seguintes valores:

- $e = \text{carga do elétron} \rightarrow 1.6 \times 10^{-19} \text{ C};$
- $h = \text{constante de Planck} \rightarrow 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s};$
- $\epsilon_0 = \text{constante de permissividade do vácuo} \rightarrow 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^2;$
- $c = \text{velocidade da luz no vácuo} \rightarrow 3 \times 10^8 \text{ m/s}.$

Do espectro de luminescência do Eu^{3+} retiramos alguns valores úteis para o cálculo dos parâmetros de intensidade. Os valores descritos na tabela abaixo para o comprimento de onda (λ_i) e para a intensidade integrada (I_i), com $i = 1, 2, 4$, corresponde às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: valores obtidos através do espectro de luminescência.

Amostras	$\lambda_1({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ nm	$\lambda_2({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ nm	$\lambda_4({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)$ nm	I_1	I_2	I_4
$LaOF:Eu^{3+}$ (1 wt.%)	592.51	611.07	704.51	58419.00	318678.93	26774.92
$LaOF:Eu^{3+}$ (3 wt.%)	592.51	617.52	704.71	47544.00	312643.00	22600.00

Substituindo os valores da tabela acima na equação (47) e considerando o valor de $A_{0-1} = 50 s^{-1}$, já que a transição correspondente é de natureza dipolo magnético, não sofrendo influência do campo cristalino [78], podemos determinar os coeficientes de Einstein para emissões espontâneas, A_{0-2} e A_{0-4} , e dividindo a intensidade I_2 da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pela intensidade I_1 da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ onde teremos a razão de assimetria I_2/I_1 , visto na Tabela 4.

Tabela 4: Coeficientes de emissão espontânea de Einstein.

Amostras	I_2/I_1	I_4/I_1	$A_2[s]^{-1}$	$A_4[s]^{-1}$
$LaOF:Eu^{3+}$ (1 wt.%)	5.46	0.46	281.30	27.25
$LaOF:Eu^{3+}$ (3 wt.%)	6.58	0.48	342.67	28.27

Utilizando os valores da Tabela 3 e da Tabela 4 na equação (48), poderemos assim, determinar os parâmetros de intensidade experimental (em unidade de $[pm]^2 = [10^{-12}m]^2$).

De acordo com os valores obtidos para a razão de assimetria dada por I_2/I_1 vistos na Tabela 4, notamos que a razão é maior para a amostra $LaOF:Eu^{3+}$ (3 wt. %) e sendo confirmada através da Tabela 6 com o parâmetro de intensidade Ω_2 , que indica o grau de assimetria local. O fator de correção de campo de Lorentz calculado para a emissão é $\chi_{emis} = 5.4915$ e o de absorção é de $\chi_{abs} = 1.6949$, sendo os mesmos válidos para ambas as concentrações, pois independe do íon dopante, dependendo somente do índice de refração da matriz hospedeira.

Medidas da dinâmica temporal do tempo de vida do nível 5D_0 de cada amostra, foram obtidas através de um outro esquema experimental utilizando o terceiro harmônico de um laser pulsado $Nd:YAG$ (5ns) de $\lambda = 355\text{ nm}$ excitação UV, de onde foram retirados os espectros de luminescência das amostras e obtidos valores semelhantes aos encontrados na literatura [71]. De posse do valor experimental do tempo de vida e do A_{rad} obtido a partir da soma:

$$A_{rad} = A_1 + A_2 + A_4 \quad (49)$$

Tabela 5: Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt.

Amostras	$\Omega_2 [pm]^2$	$\Omega_4 [pm]^2$
$LaOF:Eu^{3+}$ (1 wt.%)	5.0606	1.0452
$LaOF:Eu^{3+}$ (3 wt.%)	6.3620	1.0852

tendo em vista que estas são as únicas transições radiativas capazes de contribuir para o processo. A taxa de relaxação não radiativa pode ser obtida da seguinte maneira:

$$A_{nrad} = W^{TM} = \frac{1}{\tau} - A_{rad} \quad (50)$$

O valor experimental do tempo de vida do nível 5D_0 das amostras foi obtido a partir de um ajuste na descida da curva da dinâmica temporal deste nível, com a utilização do programa *Origin versão 6.0*, como está indicado na Figura 29 e Figura 30. Os ajustes aplicados às curvas da dinâmica temporal das amostras foram obtidas através de um

decaimento exponencial de primeira ordem, com os eixos y e x sendo os *offsets* de intensidade e tempo, respectivamente.

A Tabela 6 mostra os valores do tempo de vida, a taxa de relaxação radiativa e não radiativa e da eficiência quântica, que é dada pelo produto do tempo de vida do nível com a taxa de relaxação dada pela equação (34). A eficiência quântica determina a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.

Tabela 6: Parâmetros espectroscópicos.

Amostras	τ [ms]	$1/\tau$ [ms] ⁻¹	A_{rad} [s] ⁻¹	A_{nrad} [s] ⁻¹	η_{EQ} (%)
<i>LaOF:Eu³⁺</i> (1 wt.%)	1.50	666.67	358.55	308.12	53.78
<i>LaOF:Eu³⁺</i> (3 wt.%)	1.25	800.00	420.94	379.06	52.62

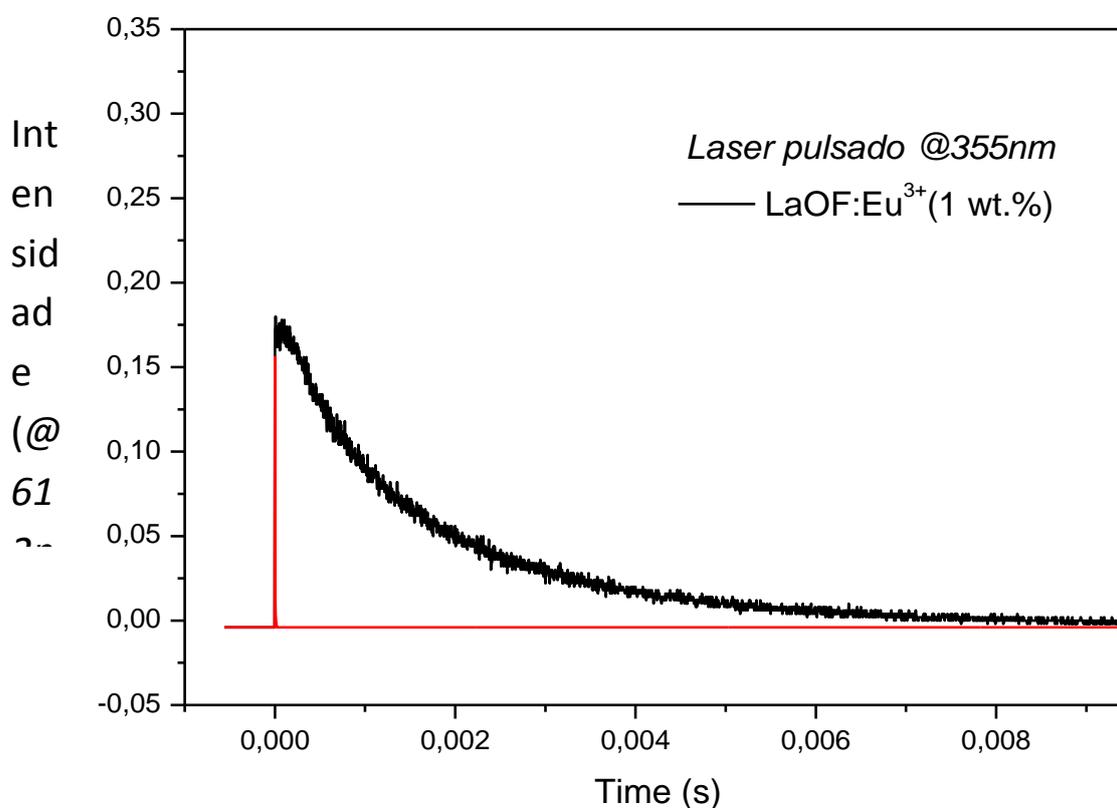


Figura 29: Ajuste do tempo de decaimento da amostra *LaOF:Eu³⁺* (1 wt.%).

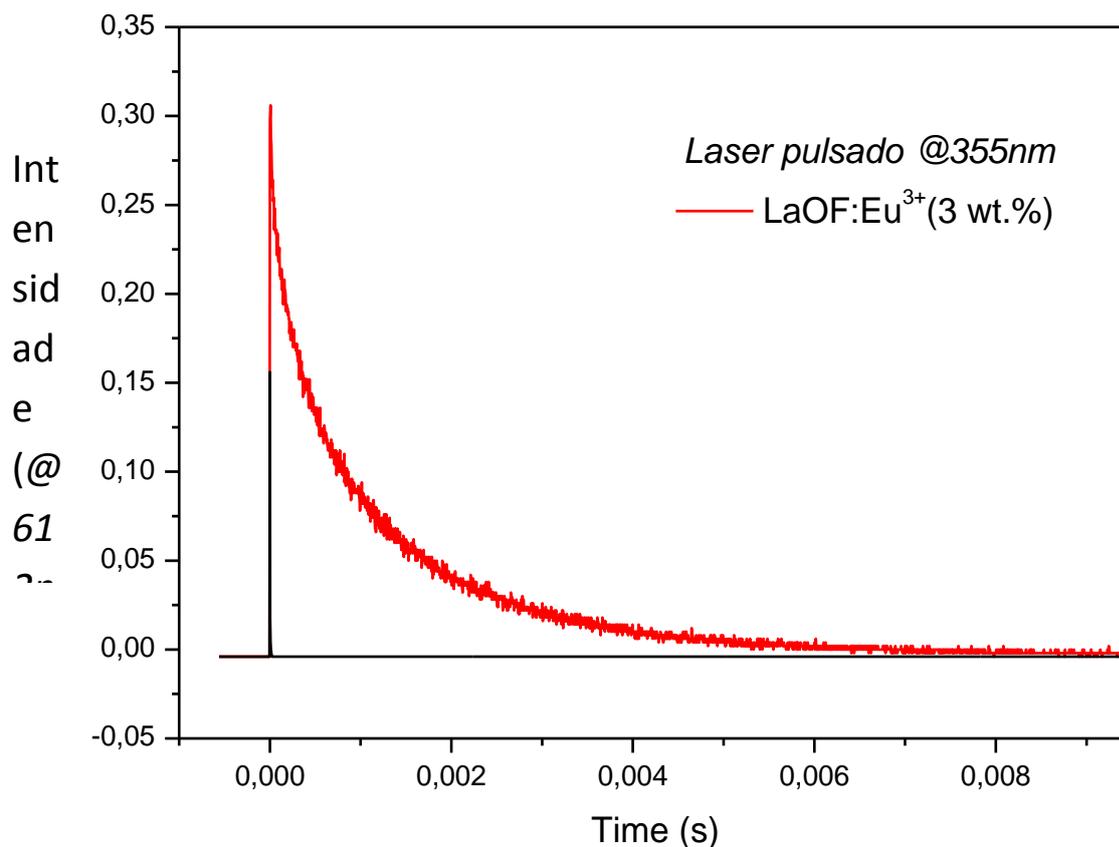


Figura 30: Ajuste do tempo de decaimento da amostra LaOF:Eu³⁺ (3 wt.%).

7.5. Estudo da CAE em pós de LaOF:Eu³⁺

O estudo de matrizes hospedeiras dopadas com terras raras envolvendo processos com assistência multifonônica em nanopartículas dopadas com íons terras raras, tem sido bastante intenso desde as últimas décadas. O objetivo destes estudos visa melhorar a eficiência de processos de grande interesse no desenvolvimento de dispositivos para diversas aplicações fotônicas no regime nanométrico, como o desenvolvimento de amplificadores [79], lasers e displays de cores e dispositivos eletroluminescentes [80].

O processo da conversão ascendente de energia, CAE, pode ser produzido na matéria condensada via processos ressonantes (ou paramétricos) que de forma geral são governados pela teoria da perturbação. Nanomateriais dielétricos dopados com íons terras raras são fortes candidatos aos processos ressonantes decorrentes de absorção multifotônica de estados das camadas $4f$ e $5d$. Nos íons terras raras, a CAE surge principalmente a partir das transições intrabanda da camada $4f$, com natureza de dipolo elétrico forçado. A busca pela otimização do

tempo de vida luminescente e da eficiência CAE é o objetivo de grupos de pesquisa que buscam hospedeiros que reduzam as perdas radiativas. No entanto, isso se observou a partir de Kiel [81] – primeiro a formular a teoria de relaxação multifonônica dos íons terras raras para cristais – a qual foi posteriormente estendida por Riseberg e Moos [82] incluindo teorias como as de Miyakawa e Dexter [83] e muitos outros, onde todos fizeram previsões similares quanto a dependência exponencial da taxa de decaimento não radiativa. Devido às taxas de transições não radiativas caírem rapidamente com o aumento do número de fônons exigidos para preencher a diferença de energia, a contribuição dominante para os processos não radiativos ficam a cargo das maiores energias de fônons do hospedeiro ou, daqueles estados que apresentam uma pequena separação em energia. Portanto, a seleção de uma matriz com baixa energia de fônons se torna importante quando o interesse for minimizar a emissão sem radiação. Certamente, deve-se considerar um modo de fônons efetivo (que tem valor bem menor que o valor máximo da energia de fônons do material) nos processos com assistência de fônons como mostraram Auzel e Chen [84]

Neste capítulo estudou-se o fenômeno CAE em nanocristais de fluoreto de lantânio (*LaOF*) codopados com íons de európio (Eu^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}) porque o Eu^{3+} não produz CAE no infravermelho próximo. Para observar as emissões luminescentes no vermelho, foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda no infravermelho próximo ($\lambda = 975 \text{ nm}$) sendo atribuído essas emissões a transições de níveis do európio. A luminescência obtida se deve à transferência de energia do itérbio para o íon de európio, podendo a taxa de transferência de energia ser estimada ajustando um modelo de equações da taxa de transferência com a dinâmica luminescente da CAE. O Yb^{3+} , nesse processo, desempenha um grande papel devido à sua grande seção de choque de absorção (em torno de $1 \mu\text{m}$) sendo também um eficiente doador de excitação para outros íons terras raras [11].

O processo CAE envolve um par de itérbio (Yb^{3+}) para cada íon de európio (Eu^{3+}) próximo. O par de itérbio envolvido, absorve a excitação em $\lambda = 975 \text{ nm}$ e transfere a energia absorvida ao íon de európio mais próximo. Ao receber tal energia, o európio emite no vermelho em torno de $\lambda = 611 \text{ nm}$. Este processo descreve uma conversão ascendente de energia de forma cooperativa [85]. Assim como nas amostras de *LaOF* dopadas com európio Eu^{3+} , vistas no início do capítulo, as amostras aqui também foram preparadas via síntese de combustão. As amostras apresentam as seguintes concentrações estimadas por peso %1.0:2.0, 3.0:2.0 de $Eu^{3+}:Yb^{3+}$.

Os pós foram inicialmente prensados e mantidos fixos entre duas placas de vidro⁷ usadas como suporte da amostra e em seguida, um laser de diodo contínuo, emitindo em $\lambda = 975 \text{ nm}$, foi colocada como fonte de excitação. Entre a fonte de excitação e a amostra foi colocada uma lente colimadora com a amostra no foco desta lente. Uma fibra óptica anexada à janela de saída da amostra era responsável pela captura e envio da luminescência da CAE para um espectrômetro modular. A dinâmica temporal do tempo de vida do nível 5D_0 foi registrada, mudando apenas a fonte de excitação.

A dinâmica temporal da luminescência CAE de uma amostra, tem como característica a subida lenta da intensidade de luminescência. Neste momento, há uma maior necessidade de interação com os níveis intermediários da geração de luminescência sendo a energia maior do que a energia de excitação (ver Figura 31).

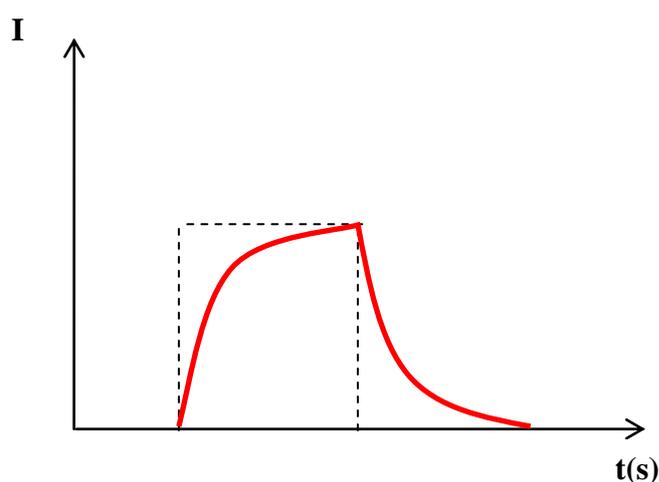


Figura 31: Esboço da dinâmica temporal da luminescência CAE.

7.5.1. Resultados e discursões do mecanismo CAE.

Como estudado na seção anterior, na região do infravermelho próximo o íon Eu^{3+} possui uma desfavorável estrutura de níveis energéticos, o qual pode ser excitado usando um laser de diodo em 975 nm . Com o intuito de aumentar e aprimorar a eficiência da emissão da fluorescência CAE, é comum codopar uma amostra com outro íon terra rara. Primeiramente

⁷ O vidro é utilizado, pois não absorve no infravermelho.

iremos analisar os espectros de luminescência de cada amostra e posteriormente estudando a dinâmica temporal, mais especificamente, o tempo de subida da evolução temporal de determinadas amostras, chegaremos a conclusões razoáveis a cerca do mecanismo de conversão ascendente de energia para amostras de *LaOF* codopadas com Yb^{3+} e Eu^{3+} .

7.5.1.1. Luminescência no Infravermelho Próximo

Ao observar os níveis de energia do Eu^{3+} , nota-se que há uma grande lacuna entre os estados eletrônicos 5D_0 ($\sim 17000\text{ cm}^{-1}$) e 7F_6 ($\sim 6000\text{ cm}^{-1}$), sendo assim impossível a observação da luminescência com excitação no infravermelho próximo. Para que a luminescência da CAE do Eu^{3+} do estado 7F_6 para o estado 5D_0 seja alcançada, deve-se codopar a amostra com Yb^{3+} . O processo envolvido é de forma cooperativa, sendo a absorção dos fótons da excitação no infravermelho próximo feita pelo par de Yb^{3+} (pois os íons de Yb^{3+} tem apenas um estado excitado de $\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ sendo necessário um par de íons excitados vizinhos) e transferida, simultaneamente, sua energia para um íon de Eu^{3+} próximo e assim produzir a luminescência no visível (Figura 32). A energia transferida de um par de Yb^{3+} para o Eu^{3+} pode ser estimado analisando a dinâmica da luminescência CAE cooperativa do Eu^{3+} .

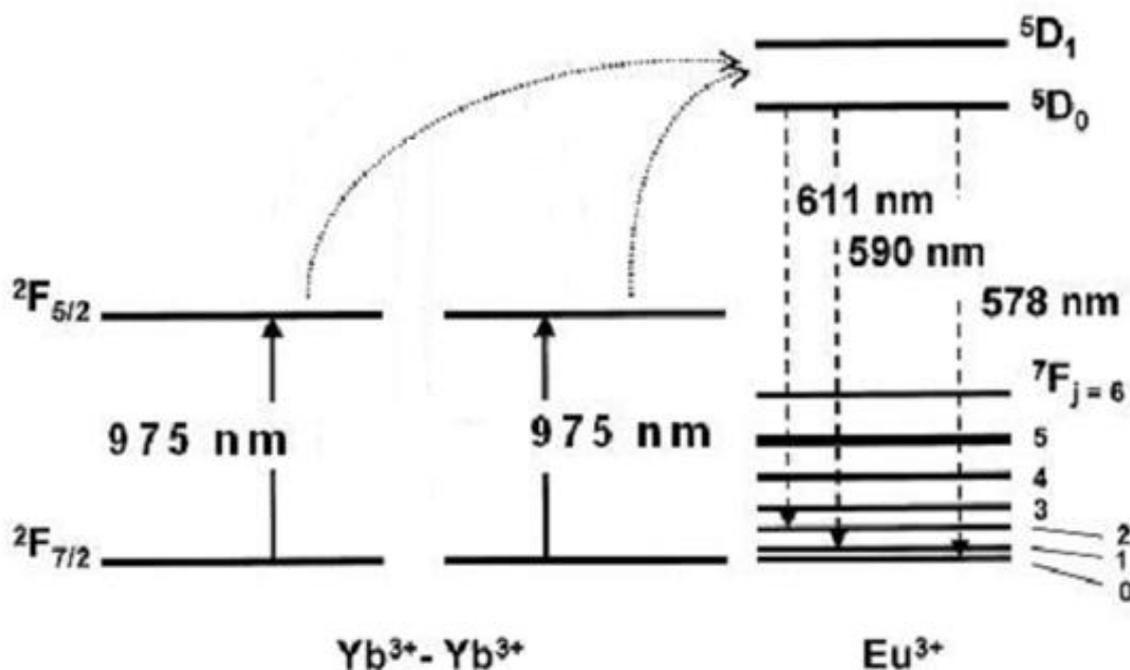


Figura 32: Diagrama dos níveis de energia do par de Yb^{3+} e do Eu^{3+} [85].

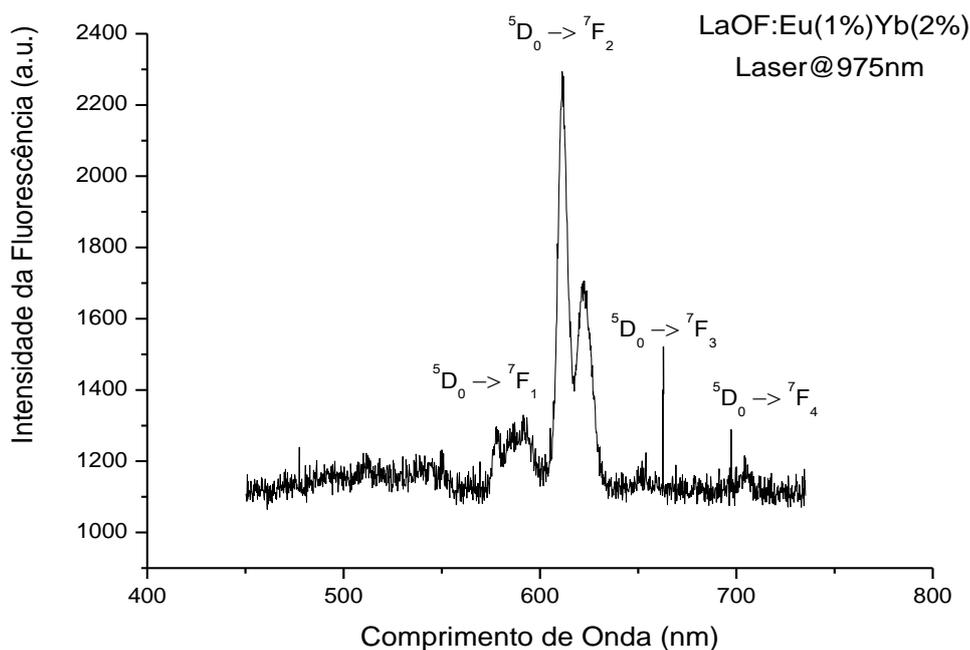


Figura 33: Espectro da Fluorescência do *LaOF* dopada com 1 wt.% de Eu^{3+} e codopada com 2 wt.% de Yb^{3+} .

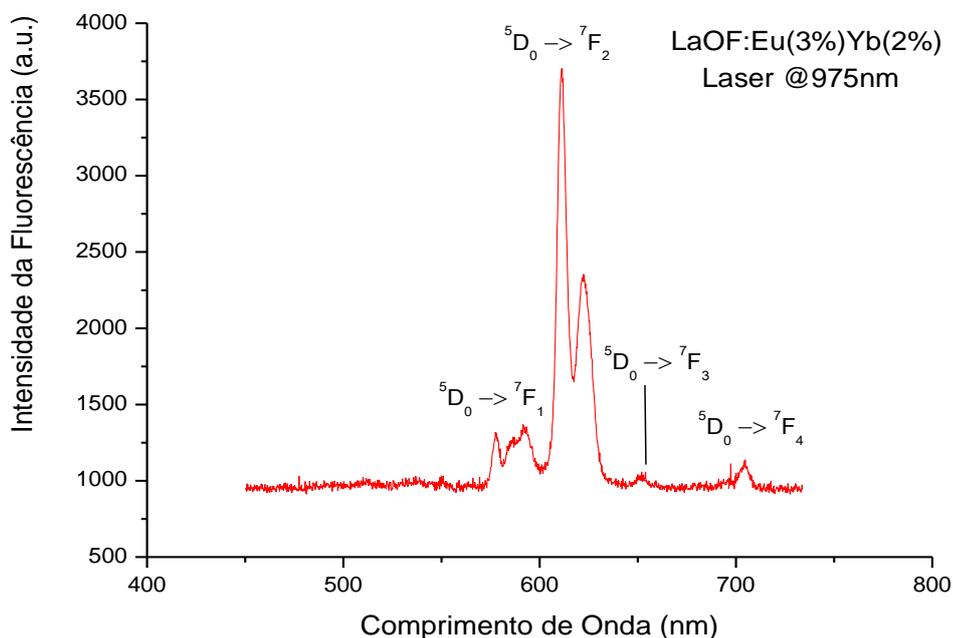


Figura 34: Espectro de Fluorescência do *LaOF* dopada com 3 wt.% de Eu^{3+} e codopada com 2 wt.% de Yb^{3+} .

Foi observado em pós de $LaOF:Eu^{3+}:Yb^{3+}$, com diferentes concentrações de dopantes, o processo de CAE cooperativo. Os espectros obtidos através da excitação de um infravermelho próximo estão indicados nas Figura 33 e Figura 34 que nos leva a estimar as

taxas de decaimento radiativas, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e tempo de vida radiativo, utilizando o mesmo processo que foi utilizado para a amostra de *LaOF* dopada com Eu^{3+} puro, seguindo o método de Monteiro [62] e Kodaira [73].

Os resultados a seguir, nos leva aos parâmetros de intensidade experimental em unidades de $[pm]^2$. Do espectro de luminescência do $Eu^{3+}:Yb^{3+}$ retiramos alguns valores para o cálculo dos parâmetros de intensidade (ver Tabela 7). Os valores da razão de assimetria (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) para as amostras estudadas é dado na Tabela 8, tendo como maiores valores as amostras dopadas somente com Eu^{3+} (ver Tabela 4). Os valores encontrados, se comparados a matriz de LaF_3 dopada com Eu^{3+} , também apresentam maiores valores evidenciando a presença do Eu^{3+} na maior parte da matriz *LaOF* [87].

Tabela 7: Valores correspondentes ao espectro de fluorescência da amostra *LaOF* : Eu^{3+} : Yb^{3+} com concentrações 1.0:2.0 e 3.0:2.0 wt.%.

Amostras	$\lambda_1({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ nm	$\lambda_2({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ nm	$\lambda_4({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)$ nm	I_1	I_2	I_4
<i>LaOF:Eu³⁺</i> (1 wt.%) <i>Yb³⁺</i> (2 wt.%)	591.51	611.27	704.13	4537.06	12481.83	942.14
<i>LaOF:Eu³⁺</i> (3 wt.%) <i>Yb³⁺</i> (2 wt.%)	591.51	611.22	704.71	7008.20	29538.75	818.43

As taxas de emissão dadas pela equação (47) são mostradas na Tabela 8, sendo que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ por possuírem pequenas intensidades de emissão, não são utilizadas nos cálculos. Analisando a Tabela 9 podemos notar que ao aumentar a concentração de Eu^{3+} mantendo a concentração do Yb^{3+} houve um aumento da assimetria local (indicado por Ω_2). Quando se compara os espectros mostrado nas Figuras 26 e 34, nas Figuras 27 e 35, observa-se que eles são muito semelhantes, exceto pelo sinal de intensidade que é de magnitude menor no fenômeno cooperativo. Apesar de haver um interesse particular em manter as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, podemos descrever que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tem uma origem dipolo magnético e dificilmente varia com o campo cristalino do material

hospedeiro, enquanto que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é hipersensível e representa uma transição de dipolo elétrico forçado e depende fortemente da simetria do ambiente (Eu^{3+}). Assim o grau de distorção da inversão simétrica do ambiente local do Eu^{3+} é sondado a partir da relação da intensidade entre estas duas transições, chamado de razão de assimetria [86].

Tabela 8: Coeficiente de emissão espontânea da amostra $LaOF : Eu^{3+} : Yb^{3+}$ com concentrações 1.0:2.0 e 3.0:2.0 wt. %.

Amostras	I_2/I_1	I_4/I_1	$A_2[s]^{-1}$	$A_4[s]^{-1}$	$A_{rad}[s]^{-1}$	$\tau [ms]$ $= 1/A_{rad}$
$LaOF:Eu^{3+}$ (1 wt. %) Yb^{3+} (2 wt. %)	2.75	0.21	142.15	12.36	204.51	4.90
$LaOF:Eu^{3+}$ (3 wt. %) Yb^{3+} (2 wt. %)	4.22	0.12	217.78	6.96	274.74	3.60

Tabela 9: Parâmetros de intensidade da amostra $LaOF$ dopada com Eu^{3+} e codopada com Yb^{3+} com concentrações de 1.0:2.0 e 3.0:2.0 wt. %.

Amostras	$\Omega_2[pm]^2$	$\Omega_4[pm]^2$
$LaOF:Eu^{3+}$ (1 wt. %) Yb^{3+} (2 wt. %)	2.55	0.47
$LaOF:Eu^{3+}$ (3 wt. %) Yb^{3+} (2 wt. %)	3.91	0.27

O tempo de subida da luminescência pode ser utilizado para estimar a taxa de transferência de energia do par de íons Yb^{3+} para o íon Eu^{3+} . As Figuras 35 e 36 mostram o tempo de subida da dinâmica temporal da luminescência da CAE em $\lambda = 611 \text{ nm}$ das amostras com itérbio fixo à 2 wt. % e concentrações variadas de európio em 1 wt. % e 3 wt. %, respectivamente.

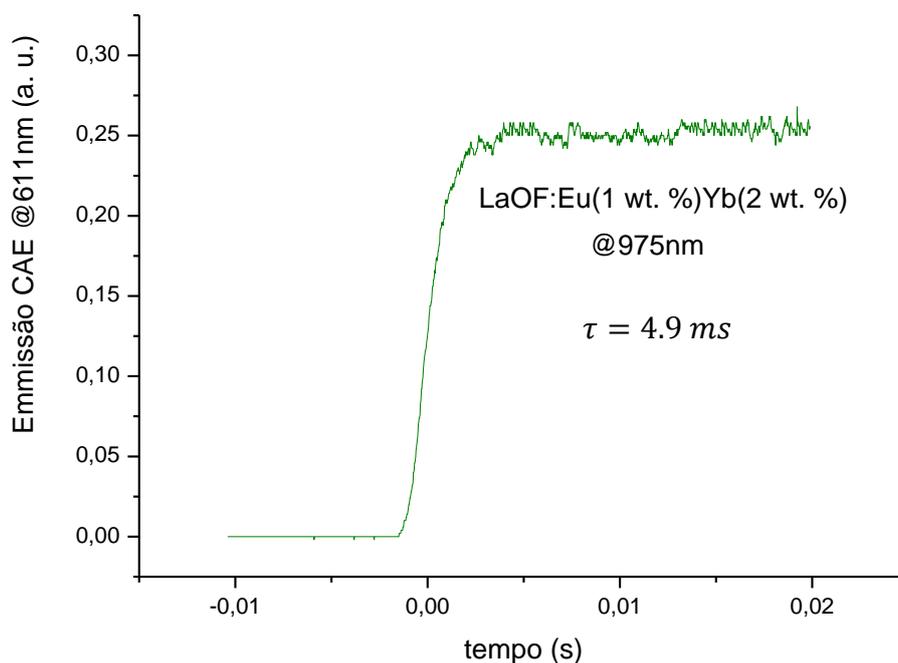


Figura 35: Tempo de subida da dinâmica temporal da amostra de LaOF: Eu^{3+} (1 wt.%) Yb^{3+} (2 wt.%).

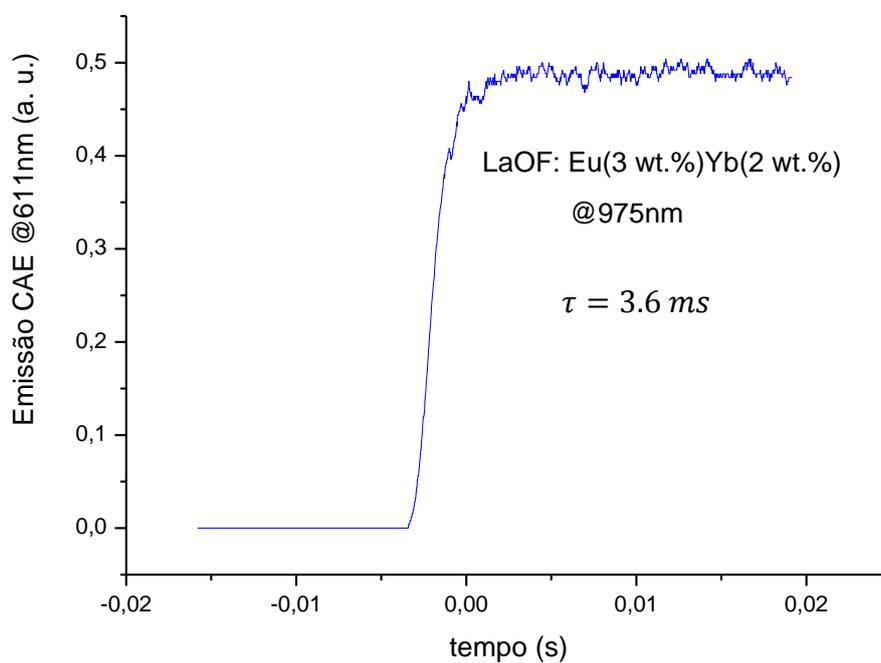


Figura 36: Tempo de subida da dinâmica temporal da amostra de LaOF: Eu^{3+} (3 wt.%) Yb^{3+} (2 wt.%).

De acordo com as Figuras 35 e 36, o aumento da concentração de európio faz com que a intensidade luminescente aumente e o tempo de subida diminua, tornando a subida mais rápida. O que se sabe, é que independente do processo, a população do nível 5D_0 do európio

está aumentando. A dinâmica das populações são investigadas 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 do itérbio, devido a concentração de pares desta terra rara, enquanto que varia linearmente com a concentração do európio (equação (51) a (54)):

$$\frac{dN_0}{dt} = -GN_0 + \frac{N_1}{\tau_1} + 2k_{cs}N_1^2N_2 \quad (51)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = GN_0 - \frac{N_1}{\tau_1} - 2k_{cs}N_1^2N_2 \quad (52)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_3}{\tau_3} - k_{cs}N_1^2N_2 \quad (53)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{N_3}{\tau_3} + k_{cs}N_1^2N_2 \quad (54)$$

onde N_0 , N_1 , N_2 e N_3 são as populações envolvidas nos processos cooperativos da CAE e são designadas aos estados do Yb^{3+} e do Eu^{3+} , o estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e o estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} . A taxa de bombeamento G é dado por:

$$G = \frac{\sigma I}{h\nu} = \frac{\sigma I \lambda}{\hbar 2\pi c} = 7.69 \times 10^4 s^{-1} \quad (55)$$

onde $h\nu$ é a energia de bombeamento do fóton. A seção de choque de absorção (σ) do Yb^{3+} associada à transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, foi estimada, seguindo a referência [88], em $3.3 \times 10^{-20} cm^2$, a intensidade de bombeamento do laser (I) foi estimada em $\sim 2.6 \times 10^6 W/cm^2$ [11] e o comprimento de onda do laser é dado por $\lambda = 975 nm$. Os tempos de vida referentes aos estados ${}^2F_{5/2}$ e 5D_0 são dados por $\tau_1 = 0.9 ms$ [89] e $\tau_3 = 4.9 ms$ para a concentração de 1 wt. % do Eu^{3+} , já para a concentração de 3 wt. % de Eu^{3+} , $\tau_3 = 3.6 ms$. O parâmetro de transferência de energia do processo CAE cooperativo é dado por k_{cs} . É possível ilustrar o processo descrito pelas equações de taxas acopladas, através da Figura 37.

O k_{cs} foi utilizado como único parâmetro de ajuste, nas equações de taxa de acoplamento e assim, resolvidos no programa *Wolfram Mathematica 7.0*, 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 B)[11].

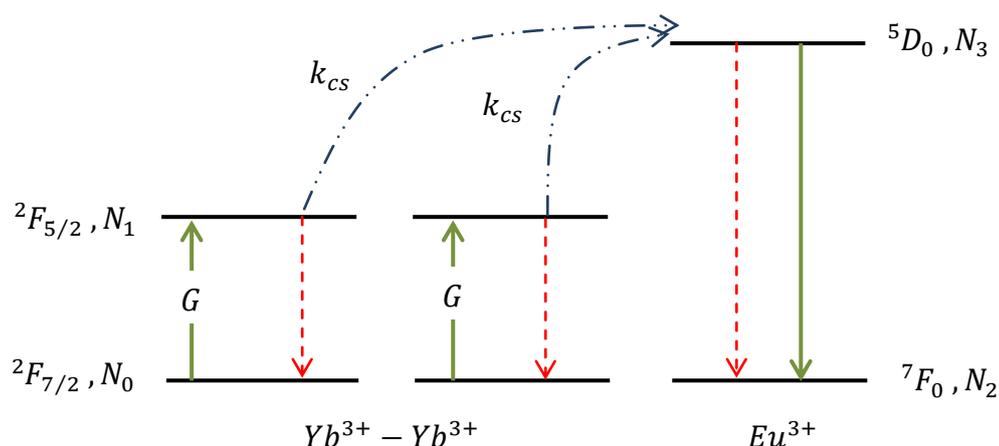


Figura 37: Diagrama de níveis de energia - descrição de um sistema devido o parâmetro de transferência de energia k_{cs} .

Os dados experimentais do tempo de subida da luminescência para as amostras com 1 e 3 wt. % de concentração de európio e 2 wt. % de itérbio, foram ajustadas com as equações de taxa acopladas. Os valores de k_{cs} foram obtidos, em sequência, sendo obtidos 740 s^{-1} para concentrações de 1 wt. % de Eu^{3+} e 900 s^{-1} para concentrações de 3 wt. % de Eu^{3+} , como indicado na Figura 38 e Figura 39, que mostram o ajuste do modelo teórico com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência CAE para amostras ditas anteriormente.

Comparando com trabalhos feitos com outras matrizes hospedeiras, tais como pós de Y_2SiO_5 preparados em semelhantes condições, observa-se que a eficiência da luminescência quântica é mais elevada, sendo que a taxa de transferência de energia é inferior para a matriz hospedeira LaOF , para amostras contendo a mesma concentração dos dopantes (Eu^{3+} e Yb^{3+}).

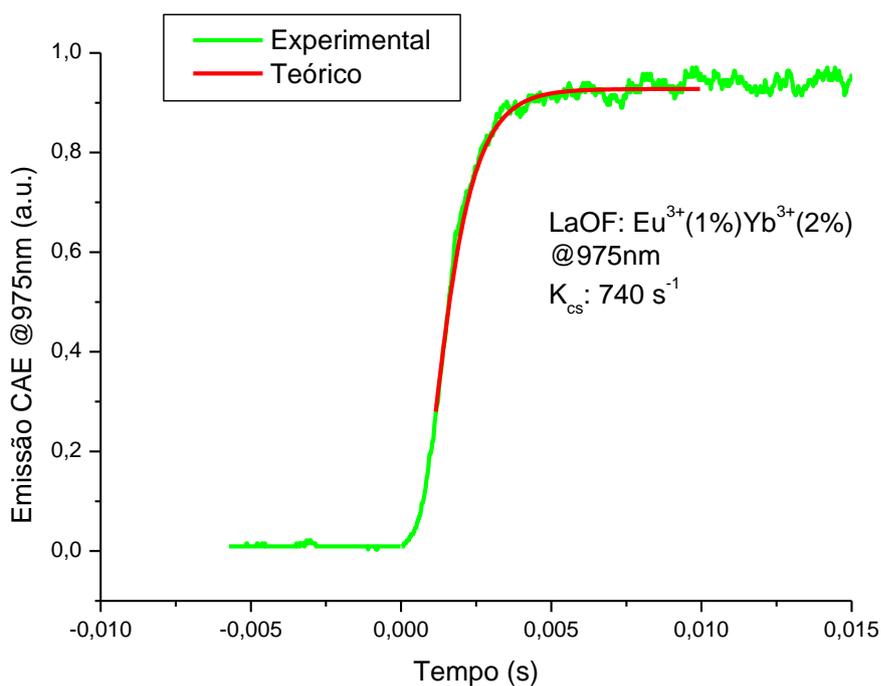


Figura 38: Ajuste do modelo teórico (pontilhado vermelho) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência CAE para amostra de LaOF: Eu³⁺ (1 wt. %) : Yb³⁺ (2 wt.%).

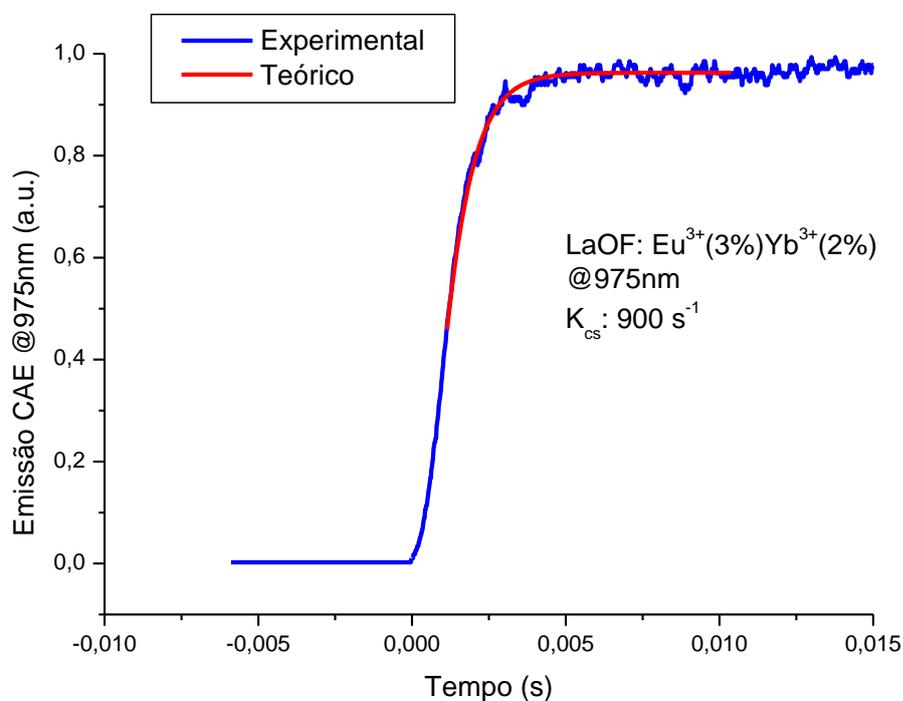


Figura 39: Ajuste do modelo teórico (pontilhado vermelho) com os dados experimentais da evolução temporal da luminescência CAE para amostra de LaOF: Eu³⁺ (3wt. %) : Yb³⁺ (2 wt.%).

CAPÍTULO 8

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

8. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, os resultados obtidos sobre as propriedades ópticas da matriz hospedeira *LaOF* dopada com európio (Eu^{3+}) são bastante interessantes, sendo que os valores do coeficiente de emissão espontânea, a razão de assimetria, a taxa de emissão não radiativa e o tempo de vida radiativo, foram estimados através dos espectros de fluorescência, tendo como base a luminescência do európio que apresenta três picos bem definidos em aproximadamente 592 nm, 612 nm e 705 nm, que são originados das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 , do sistema *LaOF:Eu³⁺ – Yb³⁺*, foram determinados a partir dos espectros de emissão baseados nas respectivas transições, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. A partir dos parâmetros de intensidade já calculados, foi possível determinar as seções de choque de absorção dos diferentes níveis intermediários pertencentes aos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} . As amostras de *LaOF* codopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} , a concentrações distintas de Eu^{3+} , apresentam o fenômeno de conversão ascendente de energia (*CAE*), com base na transferência de energia cooperativa. Neste caso, haverá uma transferência de excitação óptica do par de itérbio para um íon de európio, havendo assim a luminescência devido a *CAE*. Em ambas as amostras, com a concentração do itérbio fixa 2 wt. % e a concentração do európio 1 e 2 wt. %, foram observados que a taxa de transferência de energia tinha uma variação pouco significativa, descrevendo assim, uma pequena mudança no perfil da luminescência entre as amostras. No entanto, foi possível estimar, via ajuste entre dados experimentais e o sistema de equações de taxas acopladas – modelo teórico, o parâmetro de transferência de energia *CAE* cooperativo, bem como o registro da dinâmica temporal. O ajuste obtido, mostrou-se bem eficiente para a amostra contendo 2 wt. % de itérbio, apresentando uma excelente aproximação entre o modelo teórico e os dados experimentais.

O modelo aqui apresentado, pode ser direcionado para estudos em novos hospedeiros visando a otimização dos processos ópticos na utilização do dopante Eu^{3+} , bem como em pós com outros íons terras raras, afim de obter matrizes mais eficientes na aplicação de sensores e dispositivos ópticos, lâmpadas frias e entre outros, além da aplicação em novos materiais.

APÊNDICE A

TEORIA DE JUDD-OFELT

Ao estudar as intensidades das transições em íons terras raras, nos deparamos com uma dificuldade especial, devido o fato de que as funções de onda dos elétrons da camada $4f$ possuem paridades idênticas, enquanto o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (regra de Laporte). Esta limitação é superada mediante a influência do campo cristalino de forma perturbativa (fraca), por que o nível $4f$ está blindado pelos níveis externos $5d$ e $6s$. Este termo gera uma mistura entre as funções de onda do tipo $4f^N$ com configurações de paridades opostas (que em uma primeira aproximação são proibidas), mais comumente do tipo $4f^{N-1}5d$, tornando as transições possíveis. Entretanto, seria necessário conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações $4f^{N-1}5d$, o que pode ser impraticável. Desta forma, a teoria de Judd-Ofelt para transições radiativas de dipolo elétrico necessita de algumas aproximações. São elas [90]:

- I. Os íons terras raras estão dispostos na rede com orientação aleatória;
- II. Os termos ímpares do campo elétrico cristalino promovem uma mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas como descrito anteriormente;
- III. As diferenças de energia intraconfiguracionais são bem menores que as diferenças de energia interconfiguracionais;
- IV. Todos os subníveis com diferentes M_J são indistinguíveis e igualmente prováveis de serem populados.

Com essas aproximações em mente, apresentaremos alguns resultados da teoria Judd-Ofelt. 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, dado por:

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{h} \right) \cdot | \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle |^2 \quad (56)$$

onde χ é a correção de campo local (fator adimensional de correção de Lorentz devido à constante dielétrica do meio), m é a massa do elétron, ν é a frequência relativa a transição do estado fundamental para um estado excitado, h a constante de Planck, q um índice relativo ao tipo de polarização do feixe incidente e $D_q^{(1)}$ é, a grosso modo, o operador de dipolo elétrico.

A força de oscilador pode ser obtida experimentalmente através da seguinte expressão escrita no sistema *cgs* [91]:

$$f_{exp.} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE \quad (57)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga do elétron, ρ é a concentração de íons terras raras em cm^{-3} e o fator $\int k(E) dE$ corresponde à absorvância integrada relativa a cada banda, que pode ser obtido a partir do espectro de absorção da amostra a temperatura ambiente e E é a energia em cm^{-1} .

Deste modo, a equação (56) pode ser relacionada com a equação (57), servindo de ligação entre os resultados experimentais e as predicções teóricas. Prosseguindo com a discussão teórica, Judd trata o operador $D_q^{(1)}$ como uma particularidade de $D_q^{(k)}$, conhecido como operador deslocamento atômico, tal que, em termos das coordenadas polares (r_j, θ_j, ϕ_j) do elétron j :

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) \quad (58)$$

onde:

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j) \quad (59)$$

são os operadores tensoriais definidos por Racah [92] e $Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j)$ são os harmônicos esféricos. Para calcular os elementos de matriz da equação (56), precisamos de descrições detalhadas dos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Como o campo cristalino causa deslocamentos relativamente pequenos nos níveis de energia dos íons, é geralmente uma boa aproximação considerar que o momento angular total J do sistema eletrônico dos terras raras permanece um bom número quântico juntamente com M_J , relativo à sua projeção na direção z . Dessa forma, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ da configuração $4f^N$ podem ser expressos por combinações lineares do tipo:

$$|A\rangle = \sum_{M_J} a_{M_J}(t) |4f^N, \psi, J, M_J\rangle \quad (60)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'_J} b_{M'_J}(t) |4f^N, \psi', J', M'_J\rangle \quad (61)$$

tal que ψ e ψ' são números quânticos adicionais que poderão ser necessários para definir o estado univocamente, e a_{M_J} e $b_{M'_J}$ são coeficientes dependentes do tempo. As equações (60) e (61) estão apresentadas de forma que os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ possuem a mesma paridade e, portanto, $\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle = 0$. A mistura das configurações $4f^N$ com as configurações excitadas $4f^{N-1}(n', l')$, de paridades opostos, vem da contribuição do potencial cristalino V ao Hamiltoniano do sistema, atuando como um termo perturbativo. Para tal temos que a forma do potencial do campo cristalino é [8]:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^t \quad (62)$$

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. Ao aplicar a teoria da perturbação de primeira ordem para estados não degenerados, obtemos os estados perturbados $\langle A^* |$ e $|B^*\rangle$ em função dos estados não perturbados $\langle A |$ e $|B\rangle$:

$$|A^*\rangle = |A\rangle + \sum_k \frac{\langle K | V | A \rangle}{E_A - E_k} |K\rangle \quad (63)$$

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_k \frac{\langle K | V | B \rangle}{E_B - E_k} |K\rangle \quad (64)$$

onde E_A , E_B e E_k são as energias dos estados $|A\rangle$, $|B\rangle$ e $|K\rangle$. Este último é um estado não perturbado de configuração tipo $4f^{N-1}(n', l')$, que pode ser representado como $|K\rangle = |4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M''_J\rangle$, e o índice K no somatório indica soma sobre l', ψ'', J'', M''_J e valores de n' relativos a configurações excitadas.

Assim para novos estados, temos que:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_k \left[\frac{\langle K | V | A \rangle}{E_A - E_k} \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \frac{\langle K | V | B \rangle}{E_B - E_k} \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \right] \quad (65)$$

De acordo com as aproximações utilizadas na teoria de Judd – Ofelt, as diferenças de energia dentro de uma dada configuração $4f^N$ ou de uma configuração excitada $4f^{N-1}(n', l')$ são bem menores do que a diferença de energia de um estado $4f^N$ para um $4f^{N-1}(n', l')$. Em

outras palavras, na maior parte dos casos, as configurações excitadas $4f^{N-1}(n', l')$ possuem energias bem maiores do que os estados $4f^N$ envolvidos nas transições óticas. Isso significa que podemos considerar $E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta E(n', l')$. Assim a equação (65) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_K \frac{\langle A | V | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | V | B \rangle}{\Delta E(n', l')} \quad (66)$$

Em seus estudos, ao observar a ocorrência dos termos $|K\rangle\langle K|$, Judd escreveu uma relação de fechamento adaptada à sua teoria, visto que seu uso é fortemente sugerido por termos desse tipo. A relação de fechamento utilizada por Judd foi:

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi, J'', M_j''} \langle 4f^N, \psi, J, M_j | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | D_p^{(t)} | 4f^N, \psi', J', M_j' \rangle = \\ & \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p - q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl | r | n'l' \rangle \langle nl | r^t | n'l' \rangle \\ & X(l \| C^{(1)} \| l') \langle l' \| C^{(t)} \| l \rangle \langle 4f^N, \psi, J, M_j | U_{p+q}^{\lambda} | 4f^N, \psi', J', M_j' \rangle \end{aligned} \quad (67)$$

onde :

- Os valores de n e l correspondem ao subnível $4f$ de forma que $n = 4$ e $l = 3$, e n' e l' permanecem relativos a configurações excitadas;
- Os termos entre *bras* e *kets* são resultantes de operações tensoriais envolvendo o operador deslocamento elétrico $D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j)$. $U^{(\lambda)}$ é a soma, sobre todos os elétrons, do tensor de um elétron $u^{(\lambda)}$, tal que $\langle l \| u^{(\lambda)} \| l' \rangle = \delta_{ll'}$.
- O termo entre parenteses é o símbolo 3j que se relaciona com os coeficientes de Clebsch-Gordan de acordo com [93]:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m} \frac{\langle m_1 m_2 | j_1 j_2 | j - m \rangle}{\sqrt{(2j+1)}} \quad (68)$$

- O termo entre chaves é o símbolo 6j, definido por:

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix} = \sqrt{\Delta(abc)\Delta(aef)\Delta(dbf)\Delta(dec)} X \sum_z (-1)^z (z+1)! \\ & X[(z-a-b-c)!(z-a-e-f)!(z-d-b-f)!(z-d-e-c)!] \\ & X(a+b+d+e-z)!(b+c+e+f-z)!(a+c+d+f-z)!]^{-1} \end{aligned} \quad (69)$$

Assim, usamos esta propriedade do símbolo $3j$, de modo que a relação de fechamento da equação (66), adaptada para o primeiro produto fica:

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi, J'', M_j''} \langle 4f^N, \psi, J, M_j | D_p^{(1)} | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | 4f^N, \psi', J', M_j' \rangle = \\ & \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \\ & X \langle nl|r^t|n'l' \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \langle 4f^N, \psi, J, M_j | U_{p+q}^{\lambda} | 4f^N, \psi', J', M_j' \rangle \quad (70) \end{aligned}$$

onde ao substituir as equações 67 e 70 na equação 66 com seus termos explicitados, vemos que o lado direito desta será nulo se $1 + \lambda + t$ for ímpar. A solução para a equação (66) é dada por:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{p,t,\lambda(par)} (2\lambda + 1) (-1)^{p+q} A_{t,p} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t' \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} X \langle A | U_{p+q}^{(\lambda)} | B \rangle \Xi(t, \lambda) \quad (71)$$

sendo,

$$\begin{aligned} \Xi(t, \lambda) = & 2 \sum_{n', l'} (2l + 1) (2l' + 1) (-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & X \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle}{\Delta E(n', l')} \quad (72) \end{aligned}$$

Na equação acima encontramos grande complexidade limitando suas aplicações, podendo ser manipulada sem tantos problemas em sistemas que envolvem apenas um par de níveis. No entanto, para o cálculo da força de oscilador de uma linha espectral as integrais e os parâmetros $A_{t,p}$ devem ser estimados e os somatórios realizados. Judd, porém, necessitou de mais uma aproximação: teve que supor que todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem populados e são indistinguíveis. O erro que está associado a esta aproximação é desprezível, visto que terras raras em hospedeiros cristalinos apresentam largura de linha do estado fundamental cerca de $\Delta\nu = 250\text{cm}^{-1}$, levando a razão entre as maiores e menores probabilidades de ocupação ao valor de 0.3, isso à temperatura ambiente. Logo, podemos reescrever a equação (56) na forma da equação (73)⁸ [90]:

⁸ O somatório é feito sobre todos os multipletos do estado fundamental A^* e o excitado B^* .

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left(\frac{8\pi^2 \cdot m \cdot v}{3h(2J+1)} \right) \cdot \sum_{q,A^*,B^*} \left| \langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle \right|^2 \quad (73)$$

Reescrevendo as componentes do estado fundamental e excitado como $|4f^N, \psi, J, M_J\rangle$ e $|4f^N, \psi', J', M_J'\rangle$, respectivamente, e somando sobre todos os M_J e M_J' , como definido para os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$, todos os números quânticos e índices que dependiam de direção espacial desaparecem, e ficamos com:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m v}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle^2 \quad (74)$$

onde:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_{t,p}|^2 \Xi^2(t,\lambda)}{2t+1} \quad (75)$$

Os elementos da matriz reduzida $U^{(\lambda)}$ estão tabelados a partir de medidas em amostras de LaF_3 [94]. Entretanto, devido à blindagem dos elétrons $4f$ pelas camadas $5s$ e $5p$, seus valores praticamente não se alteram com a variação da matriz hospedeira; dessa forma, podemos considerar que os elementos de matriz da força do oscilador são valores conhecidos e independentes do meio externo aos íons. Já os parâmetros de intensidade Ω_λ variam com os terra raras e com a matriz hospedeira, pois estão relacionados com as funções de onda radiais, com os parâmetros do campo cristalino e com as configurações eletrônicas de paridade oposta mais próximas. Pode-se obter os valores de parâmetros Ω_λ a partir dos dados experimentais; é comum a utilização do método dos mínimos quadrados para otimizar tais parâmetros. Uma vez obtidos os parâmetros Ω_λ , podemos calcular as taxas de probabilidade de transição espontânea $A(\alpha, J; \alpha', J')$ do estado $|\alpha J\rangle$ para o estado $|\alpha' J'\rangle$, dada, no sistema cgs , por [95]:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{m c^3} f(\alpha, J; \alpha', J') \quad (76)$$

podendo ser escrita em função da força de dipolo elétrico, no sistema cgs , como:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | \alpha' J' \rangle^2 = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi S^{de} \quad (77)$$

O fator de correção de Lorentz χ (correção de campo local) é dado por χ_{abs} ou χ_{emis} , se a transição considerada for respectivamente uma absorção ou emissão. As expressões, dependentes do índice de refração n da rede hospedeira, são[22]:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}; \quad \chi_{emis} = \frac{n(n^2+2)^2}{n} \quad (78)$$

Os parâmetros de intensidade Ω_λ , por serem funções das equações de ondas radiais e dos campos ligantes, podem variar tanto com o terra rara quanto com o hospedeiro, podendo ser experimentalmente estimados (ver Tabela 10). 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. 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 [88] e as de dipolo magnético. A probabilidade de relaxação radioativa é o somatório sobre os estados finais α', J' da probabilidade de transição $A(\alpha, J; \alpha', J')$, onde o tempo de vida radioativo de um estado α, J é tal que:

$$\tau = \frac{1}{A(\alpha, J)_{rad}} \quad (79)$$

Podemos obter, após os cálculos para a força do oscilador, as seguintes regras de seleção para as transições via [96]:

- I. Dipolo elétrico forçado: $|\Delta L| \leq 6$, $\Delta S = 0$ e $|\Delta J| \leq 6$, a menos que J ou $J' = 0 \rightarrow |\Delta L| = 2, 4, 6$.
- II. Dipolo magnético: $\Delta S = \Delta L = 0$ e $|\Delta J| \leq 1$.
- III. Quadrupolo elétrico: $\Delta S = 0$, $|\Delta L|$ e $|\Delta J| \leq 2$.

Tabela 10: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, em unidade 10^{-20} cm^2 , para lantanídeos trivalentes em alguns sólidos [54].

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

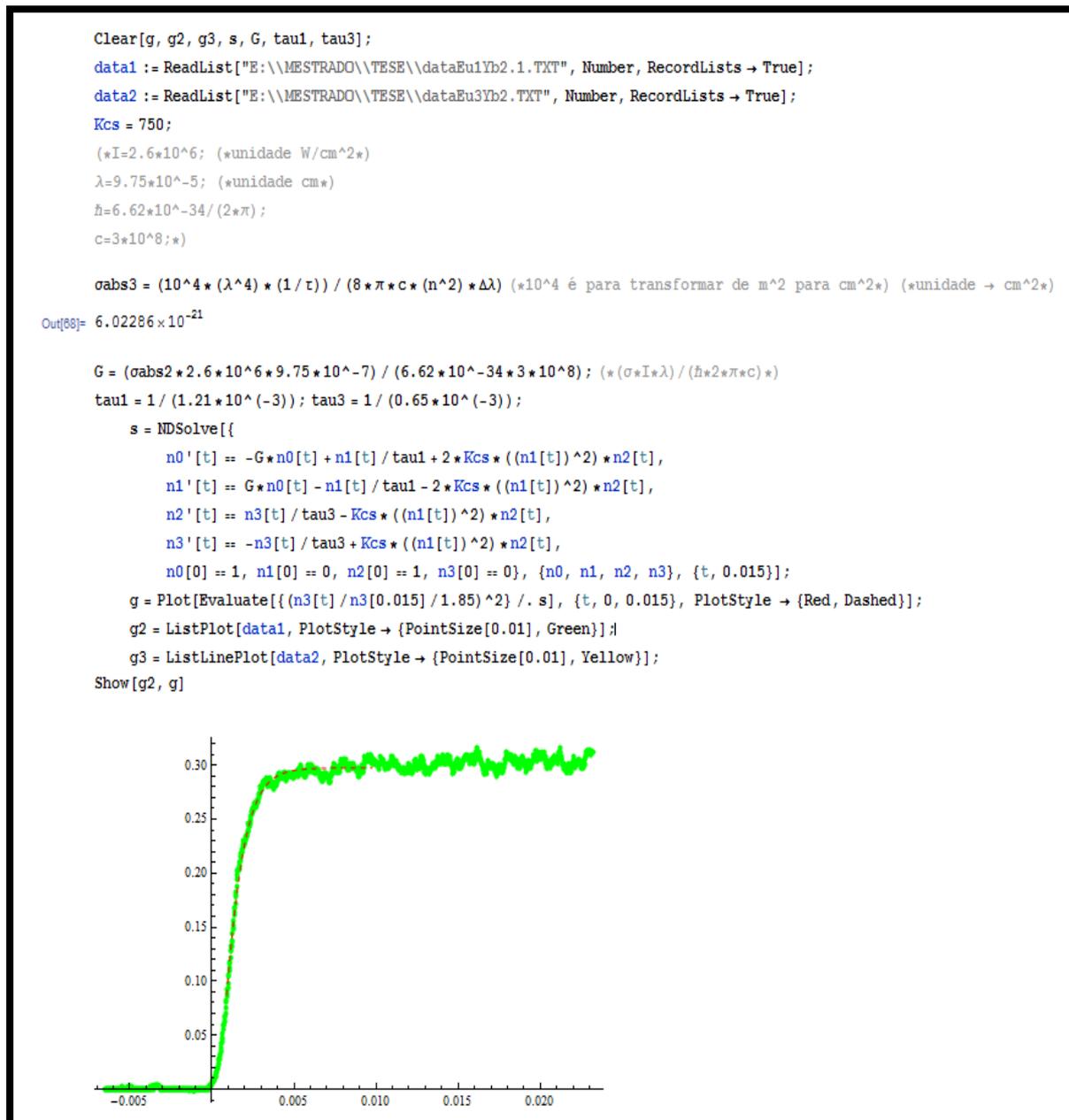
APÊNDICE B

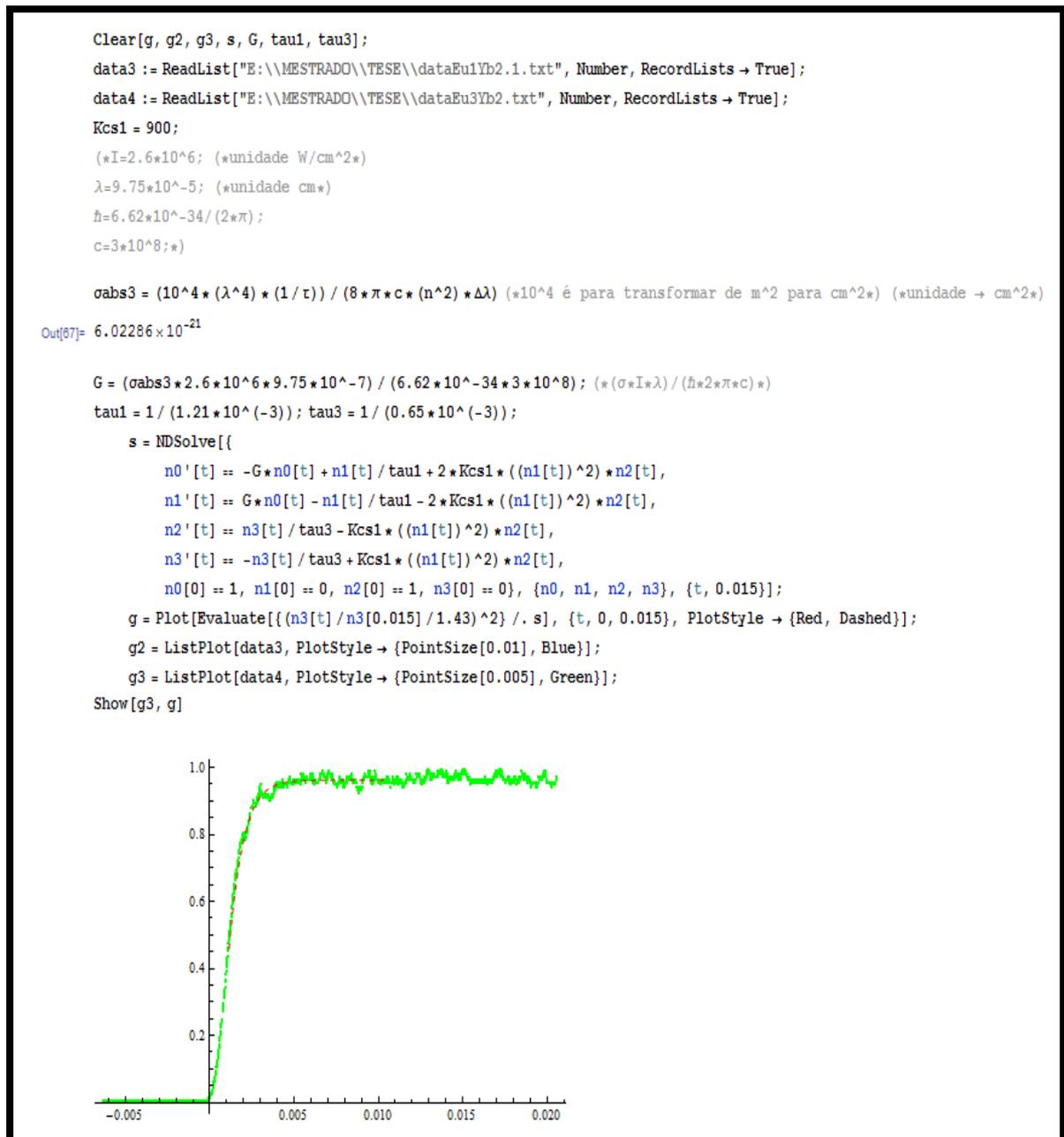
O *Wolfram Mathematica 6.0* foi utilizada para os cálculos do sistema de equações de taxas acopladas.

- ✓ Os arquivos dos dados experimentais foram chamados pelo editor do *Mathematica*, cada arquivo correspondente a uma amostra com sua respectiva concentração.
- ✓ Para encontrar uma solução numérica para as equações diferenciais parciais foi necessário usar um comando chamado **NDsolve**, definindo um parâmetro de ajuste denominado K_{CS} .
- ✓ Definimos as condições iniciais: em $t = 0$ s, temos $N_0[0] = 1, N_1[0] = N_2[0] = N_3[0] = 0$. O intervalo de tempo correspondente é de 0.015 s.
- ✓ Ao obter a curva teórica obtida e sobrepondo-a ao resultado experimental, podemos definir o valor do K_{CS} necessário para ajuste da sobreposição da curva teórica com a curva experimental.

Na Figura 38, a sobreposição dos dados da amostra de 1 wt. % de Eu^{3+} com 2 wt. % de Yb^{3+} é descrita na curva em verde, enquanto que a solução numérica é descrita na curva pontilhada. O ajuste obtido corresponde a $K_{CS} = 740s^{-1}$.

Na Figura 39, a amostra de 3 wt. % de Eu^{3+} com 2 wt. % de Yb^{3+} é descrita na curva em azul, enquanto que a solução numérica é descrita na curva pontilhada com o $K_{CS} = 900s^{-1}$.





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. *Terras raras: Aplicações industriais e biológicas*. Química Nova, São Paulo, vol. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- [2] COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [3] LEE, R.Y.; et al. *Low Voltage Cathodoluminescence propriete of ZnS: Ag and Y₂SiO₅:Ce³⁺ Phosphorors with Surface Coatings*. Jornal of Luminescence, v. 93, p. 93-100, 2001.
- [4] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Opt. v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963.
- [5] WEMPLE, S. H. *Phy. Rev. B*, v. 7 (8), p. 3767 – 3777, 1973.
- [6] DA SILVA, C. J. *Efeito térmico e geração de luz visível em amostras vítreas excitadas por radiação no infravermelho. 126f* - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió. 2002.
- [7] STECKL, A. J.; ZAVADA, J. M. *Photonic: Applications of Rare-Earth-Doped Materials*, MRS Bulletin, p. 16-17, September, 1999.
- [8] JUDD, B. R. *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750-761, August 1, 1962.
- [9] OFELT, G. S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- [10] BARRETO, P. G. *Estudo da influência do Itérbiona conversão ascendente de frequências do praseodímio em nanocristais com base em Óxido de Alumínio. 89f* – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2009.
- [11] AMARAL, D. F. *Uso da Luminescência do Eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb³⁺ - Eu³⁺ em nanocristais óxidos. 113f* – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2010.

- [12] SANTOS, E. R. *Estudos espectroscópicos de lantanídeos livres e em matrizes vítreas. 115p* – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.
- [13] SANTOS, T. S. *Emissão de Luz em matrizes policristalinas de H_3BO_3 . 99f* – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2008.
- [14] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*, Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1988.
- [15] ASHCROFT, E. W.; MERMI, N. D. *Solid State Physics*, Cengage Learning, 1976.
- [16] UDO, P. T. *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio. 134f* – Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [17] DERBAL, M.; OUADJAOUT, D.; SISERIR, F.; JUBERA, V.; CHAMINADE, J. P.; GARCIA, A.; VIRAPHONG, O.; HANNIFI, M. K. *Emission spectrum and simulated laser parameters os Yb^{3+} : $LiLu(WO_4)_2$ crystal*. Optical Materials, Amsterdam, v. 23, n. 7, p. 756 – 758, 2010.
- [18] ZHANG, H. J.; MENG, X.L.; ZHU, L.; WANG, P.; LIU, X. S.; DAWES, J.; DEKKER, P.; CHENG, R. P.; ZANG, S. J.; SUN, L. K. *Growth, stark energy level and laser properties of $Yb:Ca_4YO(Bo_3)_3$ crystal*. Materials Research Bulletin, New York, v. 35, p. 799 – 805, 2000.
- [19] RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. *Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals*, Phys. Rev. v. 174, p. 429, 1968.
- [20] VAN VLECK, J. H. *The puzzle of rare-earth spectra in solids*, J. Phys. Chem. v. 41, p. 67, 1937.
- [21] BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. *On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions*, Physical v. 11, p. 231, 1945.
- [22] REISFIELD, R; JORGENSEN, C. K. *Excited state phenomena in vitreous materials, em handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Handbook on the Physics and chemistry of Rare Earths.(Elsevier Science Publishers), v. 9, chapter 58, p. 1-90, Amsterdam, 1987.
- [23] ZOU, X.; TORATANI, H. *Blue and green upconversion fluorescences of Ho^{3+} in fluoride glasses*. J. Non-Cryst Solids, v. 37, p. 201, 1996.

- [24] AUZEL, F. *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials*. Centre National d'Etudes des Telecommunications, Paris, 1992.
- [25] BARBOSA, M. J. *Propriedades termo ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* . Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- [26] YEN, W. M.; ZELZER, P. M. *Laser spectroscopy of solids*. Springer, Berlin, 1996.
- [27] AUZEL, F. *Up-conversion and excited state absorption in laser crystal and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris, 1992.
- [28] DEXTER, D. L. *A theory of sensitized luminescence in solids*. Journal of Chemical Physics, v. 21, chapter 5, p. 836 – 850, 1953.
- [29] KUSHIDA, T. *Energy transfer and cooperative optical in rare-earth doped inorganic material*, Journal of the Physics Society of Japan, v. 34, chapter 5, p. 1318 – 1326, 1973.
- [30] PAYNE, S. A.; SMITH, L. K.; TASSANO, J. B.; KRUPKE, W. F. *The mechanism of Tm – Ho energy transfer in $LiYF_4$* , Journal of the Physics Condensed Mater, v. 4, chapter 44, p. 8525-8542, 1992.
- [31] EDWARDS, J. G.; SANDOE, J. N. *A theoretical study of the Nd: Yb: Er glass laser*, Journal Physics D: Applied Physics, v. 7, p 1078-1095, 1974.
- [32] HWANG, B. C.; JIANG, S.; LUO, T.; WATSON, J.; SORBELLO, G.; PEYGHAMBARIAN, N. *Cooperative up-conversion and energy transfer of new high Er^{3+} - and Yb^{3+} - doped phosphate glasses*. J. Opt. Soc. Am. B., v. 17, p. 833-839, 2000.
- [33] SHI, D. M.; QIAN, Q.; *Spectroscopic properties and energy transfer in $Ga_2O_3 - Bi_2O_3 - PbO - GeO_2$ glasses doped with Er^{3+} and Tm^{3+}* , Physica B., v. 405, p. 2503-2507, 2010.
- [34] ZHANG, W. J.; CHEN, Q. J.; QIAN, Q.; ZHANG, Q. Y.; JIANG, Z. H. *Cooperative energy transfer Tb^{3+}/Yb^{3+} - and $Nd^{3+}/Yb^{3+}/Tb^{3+}$ - co-doped oxyfluoride glasses*, Physical B., v. 405, p. 1062-1066, 2010.
- [35] **Encyclopédia of Laser Physics and Technology**, *Upconversion*. Acessado em 04 de abril, 2012. <http://www.rp-photonics.com/upconversion.html>,

- [36] ABBAS, M. M.; KOSTIUK, T.; OGILVIE, K. W. *Infrared upconversion for astronomical applications*. Applied Optics, v. 15, n. 4, p. 961-970, 1976.
- [37] AUZEL, F. *Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids*. Chemical Review, v. 104, p. 139-173, 2004.
- [38] AUZEL, F. *Multiphonon-assisted anti-Stokes fluorescence of triply ionized rare earth ions*. Physical Review B, v. 13, n. 7, p. 2809-2817, 1976.
- [39] AUZEL, F. *Upconversion processes in coupled ion systems*. Journal of Luminescence, v. 45, p. 341-345, 1990.
- [40] SANTOS, P. V.; VERMELHO, M. V. D.; GOUVEIA, E. A.; DE ARAUJO, M. T.; GOUVEIA-NETO, A. S.; CASSANJES, F. C.; RIBEIRO, S. J. and MESSADDEQ, Y. *Blue cooperative luminescence in Yb³⁺ doped tellurite glasses excited at 1064 μm*. Journal of Chemical Physics, v. 116, n. 15, p. 6772-6776, 2002.
- [41] MORAIS, E. A. *Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com íons terras raras Er³⁺ e Eu³⁺*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.
- [42] LUMB, M. D. *Luminescence Spectroscopy*. In: IMBUSCH, G. F. *Inorganic Luminescence*, p. 1-92, London, Academic Press, 1978.
- [43] OLIVEIRA, E. *Nanomaterial Luminescente formado pelo complex beta-dicetonato de európio mobilizado em sílica mesoporosa hexagonal*. Sociedade Brasileira de Química.
- [44] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*. Ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg – 1994.
- [45] YANPING L.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; LUO, Y.; REN, X.; ZHAO, H.; WANG, X.; SUN, L. and YA, C. *Near-Infrared to Visible Upconversion in Er³⁺ and Yb³⁺ Codoped Lu₂O₃ Nanocrystals: Enhanced Red Color Upconversion and Three-Photon Process in Green Color Upconversion*. Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 4413-4418, 2009.
- [46] WILLIAMS, D.K.; YUAN, H.; TISSUE, B. M. *Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of Eu³⁺: Y₂O₃ nanocrystals*. Journal of Luminescence, v. 83-84, p. 207-300, 1999.

- [47] KWON, M. S.; PARK, H. L.; KIM, T. W.; HUH, Y.; CHOI, W.; LEE, J. Y. *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.
- [48] EILERS H. *Synthesis and characterization of nanophase yttria co-doped with erbium and ytterbium*. Materials Letters, v. 60, p. 214-217, 2006.
- [49] BHARGAVA, R. N.; GALLAGHER, D. *Optical properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS*. Physical Review Letters, v. 72, n. 3, p. 416, January 1994.
- [50] BHARGAVA, R. N. *The role impurity in doped nanocrystals*. Journal of Luminescence, v. 46-48, 1997.
- [51] YANG, H.; HONG, K. S.; MELTZER R. S.; DENNIS, W. M.; FEOFILOV, S. P.; TISSUE, B. M. *Electron-phonon interaction in rare earth doped nanocrystals*. Journal of Luminescence, p. 2811-2814, 1990.
- [52] MELTZER, R. S.; FEOFILOV, S. P.; TISSUE, B.; 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.
- [53] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Ed. Oxford, p. 172, 1989.
- [54] MACIEL, G. *Avalanche de fótons em fibras ópticas com íons de Pr^{3+}* . Dissertação de mestrado. Departamento de física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1994.
- [55] MUKASYAN, A. S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. *Solution combustion synthesis of nanomaterials*. Proceedings of the Combustion Institute. v. 31, p. 1735-1789, 2007.
- [56] PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. *Combustion synthesis*. Current Opinion in Solid State and Materials Science. v. 6, p. 507-512, 2002.
- [57] CIVERA, A.; PAVESE, M.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. *Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion*. Catalysis Today. v. 83, p. 199-211, 2003.
- [58] RAKOV, N.; MACIEL, G. S.; GUIMARÃES, R. B.; CARVALHO, I. C. S. *Upconversion emission from $Tm^{3+} : Yb^{3+}$ and $Tm^{3+} : Er^{3+} : Yb^{3+}$ doped Y_2SiO_5 powders*
Dissertação de Mestrado – Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UNIVASF

prepared by combustion synthesis. Materials Chemistry and Physics. v. 123, p. 199-202, 2010.

[59] RAKOV, N; LOZANO, W. B.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. *Nonlinear luminescence in Eu^{3+} -doped Y_2O_3 powders pumped at 355 nm.* Chemical Physics Letters. v. 428, p. 134-137, 2006.

[60] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à Difração de Raios X em Cristais.* Universidade Federal do Ceará. 2000.

[61] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-Ray Diffraction Producer for Polycrystalline and Amorphous Materials.* 2th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.

[62] MONTEIRO, M. A. F. *Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini.* Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, 2005.

[63] ZACHARIASEN, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals.* Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.

[64] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. *Materiais cerâmicos para células a combustível.* Cerâmica, v. 50, p. 275-290, 2004.

[65] JACOB, K. T.; SAJI, V. S. *Lanthanum Oxyfluoride: Structure, Stability, and Ionic Conductivity.* Int. J. Appl. Ceram. Technol. v.3, p. 312-321, 2006.

[66] ZACHARIASEN, W. H. *Crystal Chemical Studies of the 5f-series of elements. XIV. Oxyfluorides, XOF.* Acta Crystallogr, v. 4, p. 231-236, 1951.

[67] NIIHARA, K.; YAJIMA, S. *The Crystal Structure and Non-stoichiometry of Rare Earth Oxyfluoride.* Chem. Soc. Jpn. v. 44, p. 643-648, 1971.

[68] BOYER, J. C.; VETRONE, F.; CAPOBIANCO, J.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. *Journal of Alloys and Compounds.* v. 400, p. 67-75, 2005.

[69] DEB, K. K.; BUSER, R. G.; MORRISON, C. A.; LEAVITT, R. P. J. *Opt. Soc. Am.* v. 71, p. 1463, 1981.

- [70] CHARLES, K. *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 29, 1996.
- [71] LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748*, 1994.
- [72] TOBY, B. H.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. *Nano Lett.* 2, p. 733-737, 2002.
- [73] KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; SERRA, O. A. *Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method*. *Journal of Luminescence*. Amsterdam, v. 101, p. 11-21, 2003.
- [74] VERODIZZI, C.; JENNISON, D. R.; SCHULTZ, P. A.; BARBOUR, J. C.; POTTER, B. G. *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.
- [75] PECORARO, E. *Estudo espectroscópico de vidros a base de alumínio de cálcio contendo Nd³⁺*. *Química nova*. v.23, n. 2, p. 161-166, 2000.
- [76] PECORARO, E.; NUNES, L. A. de O.; SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L. *Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd³⁺*. *Química nova*, v. 23, n. 2, 2000.
- [77] SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; MELLO DONEGÁ, C. de; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JR., E. F. *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*. *Coordination chemistry Reviews*. v. 196, p. 165-195, 2000.
- [78] GRZYB, T.; LIS, S. *Inorg. Chem.* 50 (2011) 8112-8120.
- [79] SILVERSMITH, A. J.; LENGTH, W.; MACFARLANE, R. M. *Green Infrared-pumped erbium upconversion laser*. *Applied Physics Letters*. v. 51, 1977 (1987).
- [80] ALENCAR, M. A. R. C.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de; PATRA, A. *Jornal of Nanoscience and Nanotechnology*. v. 8, p. 1-5, 2008.
- [81] KIEL, A. *In Third Internacional Conference on Quantum electronics*. v. 1 (p. Grivet and N. Bloembergen, eds.), p. 765-772, Columbia University Press, New York, 1963-1964.

- [82] RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. *Phys. Rev.*, v. 174, p. 729-438, 1968.
- [83] MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. *Phys. Rev.*, v. B1, p. 2961, 1970.
- [84] AUZEL, F.; CHEN, Y. H., *The effective frequency in multiphonon processes: Differences for energy transfers or side-bands and non-radiative decay*. *Journal of Luminescence*. v. 66&67, p. 224-227, 1996.
- [85] MACIEL, G. S.; BISWAS, A.; PRASAD, P. N. *Infrared-to-visible Eu^{3+} energy upconversion due to cooperative energy transfer from an U^{3+} ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass*. *Optics Communications*. v, 178, p. 65-69, 2000.
- [86] RAKOV, N; BARBOSA, J. A. B.; GUIMARÃES, R. B.; MACIEL, G. S. *Spectroscopic properties of Eu^{3+} - and $Eu^{3+}: Yb^{3+}$ - doped $LaOF$ crystalline powders prepared by combustion synthesis*. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 534, p. 32-36, 2012.
- [87] STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. *Near-infrared Emission of Redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} doped LaF_3 nanoparticles*. *Nano Letters*. v. 2, p. 733-737, 2002.
- [88] REISFELD, R.; JORGENSEN, C. K. *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer, Berlin, 1977.
- [89] THIBAUT, F. *Diode-pumped waveguide lasers and amplifiers based on highly doped $Y_2SiO_5:Yb$ epitaxial layers*. *Journal of the Optical Society of America B*. v. 24, p. 1862-1866, 2007.
- [90] FREJ, M. L. *Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos ($Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$) dopados com Er^{3+} .107f.* - Dissertação de mestrado, Departamento de física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- [91] YAMANE, M.; ASAHARA, Y. *Glasses for photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [92] RACAH, G. *Theory of complex spectra II*, *Phys. Rev.* v. 62, p. 438, 1942.
- [93] GOTTFRIED, K. *Quantum mechanics*, W. A. Benjamin, New York, 1966.

[94] HÜFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, New York, 1978.

[95] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*, Argonne Nat. Lab. Rep., 1977.

[96] REISFIELD, R.; CHRISTISN, K. J. *Laser and excited states of rare earths*, p.161, Ed Springer-verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977.

Produção Científica Decorrente da Dissertação

Artigo aceito para publicação

1. RAKOV, N.; BARBOSA, J. A. B.; GUIMARAES, R. B.; MACIEL, G. S. *Spectroscopic Properties of Eu³⁺- and Eu³⁺:Yb³⁺- doped LaOF Crystalline Powders Prepared by Combustion Synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, v. 534, p. 32-36, 2012.



Title: Spectroscopic properties of Eu- and Eu:Yb-doped LaOF crystalline powders prepared by combustion synthesis

Author: Nikifor Rakov, J. de A.B. Barbosa, R.B. Guimarães, Glauco S. Maciel

Publication: Journal of Alloys and Compounds

Publisher: Elsevier

Date: 5 September 2012

