



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

**SIMONE ARAÚJO VIEIRA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA  
COOPERATIVO ENTRE OS ÍONS DE TERRAS RARAS  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  NA  
MATRIZ DE  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$**

**JUAZEIRO-BA**

**2014**



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

**SIMONE ARAÚJO VIEIRA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA  
COOPERATIVO ENTRE OS ÍONS DE TERRAS RARAS  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  NA  
MATRIZ DE  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$**

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**

**2014**

Vieira, Simone Araújo

V665e          Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre os íons de Terras-raras Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> na Matriz de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> / Simone Araújo Vieira. – Juazeiro, BA, 2014.

122 f. : il.

Dissertação ( Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2014

Orientador: Prof.Dr. Nikifor Rakov Gomez

1. Transferência de energia. 2.Terras-raras. 3.Óptica não-linear I. Título. II. Rakov, Nikifor III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 535.2

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF



**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/~cpgcm](http://www.univasf.edu.br/~cpgcm)  
**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Mestrando: Simone Araújo Vieira

Título da dissertação

**Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre os ions de terras raras  $Yb^{3+}$ - $Tb^{3+}$  na matriz de  $Y_2SiO_5$**

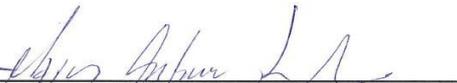
A banca examinadora, composta pelos professores Nikifor Rakov Gomez (Presidente e Orientador), Marcos Antônio da Silva Irmão, da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Glauco Santos Maciel, da Universidade Federal Fluminense, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao sétimo dia do mês de agosto de 2014.

  
Prof. Nikifor Rakov Gomez

  
Prof. Marcos Antônio da S. Irmão

  
Prof. Glauco Santos Maciel

## AGRADECIMENTOS

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

A minha mãe *Maria de Fatima da Silva Araújo*, pelo amor incondicional, paciência e dedicação em todos os momentos que esteve presente na minha vida.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Nikifor Rakov Gomez*, por toda competência, apoio, interesse, dedicação, paciência.

Ao Professor *Glauco Maciel* (UFF), pela ajuda na análise dos resultados experimentais de luminescência, pela parceria no desenvolvimento da pesquisa.

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

Aos meus amigos *Queli Priscilla, André Romão, Renata Saldanha, Fernando Antônio, Maria de Fatima, Luana, Tairine*, por estarem presentes em todos os momentos difíceis que passei durante esses dois anos de mestrado.

Aos professores do IPCM, pelo conhecimento compartilhado.

A *CAPES* pelo apoio financeiro.

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

## RESUMO

Neste trabalho foram preparados pós-cerâmicos cristalinos de oxiortosilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ) codopados com os íons de terras-raras (TR) térbio ( $Tb^{3+}$ ) e itérbio ( $Yb^{3+}$ ), através do método de síntese por combustão, e investigadas a emissão da luminescência destes nanocristais via processo de transferência de energia cooperativa entre estes pares de íons TR ( $Yb^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ ). A morfologia e estrutura dos pós foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os experimentos de fotoluminescência foram realizados com amostras dopadas com  $Tb^{3+}$ , e usando uma luz ultravioleta contínua ( $\lambda = 255$  nm) e em amostras codopados com  $Tb^{3+}: Yb^{3+}$  usando um laser infravermelho contínuo ( $\lambda = 975$  nm). A análise do efeito de conversão ascendente de energia (CAE) cooperativo, nas amostras de  $Y_2SiO_5$  codopados com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , para concentrações distintas, foi realizada através do estudo das dinâmicas da luminescência dessas amostras usando um sistema de equações de taxas acopladas, sendo o parâmetro de ajuste a taxa de transferência de energia entre pares de íons  $Yb^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . Foram estimados os parâmetros de ajuste para amostras com diferentes concentrações de  $Yb^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .

## ABSTRACT

In this study crystalline ceramic powders of yttrium oxyorthosilicate ( $Y_2SiO_5$ ) codoped with rare earth ions (RE) terbium ( $Tb^{3+}$ ) and ytterbium ( $Yb^{3+}$ ), were prepared using the method of combustion synthesis, and luminescence of these nanocrystals were investigated via energy transfer cooperative processes between these pairs of RE ions ( $Yb^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ ). The morphology and structure of the powders were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The photoluminescence experiments were performed with samples doped with  $Tb^{3+}$  and using a continuous ultraviolet light ( $\lambda = 255$  nm) and co-doped samples with  $Tb^{3+} : Yb^{3+}$  using a continuous wave infrared laser ( $\lambda = 975$  nm). The analysis of the upconversion emission via cooperative energy transfer processes in the codoped samples  $Y_2SiO_5:Tb^{3+} : Yb^{3+}$ , for different concentrations, was performed through the study of the dynamics of the luminescence of these samples using a system of coupled rate equations, being the energy transfer parameter between pairs of ions  $Yb^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  the adjusted parameter. The energy transfer parameter for samples with different concentrations of  $Yb^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  were estimated.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Tabela periódica [4].....	19
<b>Figura 2:</b> Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s, densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x) [9].....	22
<b>Figura 3:</b> Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência : (a) Numa rede regular (largura de linha homogênea) e (b) Numa rede amorfa (largura de linha inhomogênea) [12].....	23
<b>Figura 4:</b> Desenho esquemático do desdobramento do nível $f^n$ .....	27
<b>Figura 5:</b> Diagrama de desdobramento dos níveis de energia do íon $\text{Yb}^{3+}$ para diferentes interações.....	27
<b>Figura 6:</b> Ilustração do diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos com valência $3^+$ .....	31
<b>Figura 7:</b> Emissão Espontânea .....	34
<b>Figura 8:</b> Emissão Estimulada.....	34
<b>Figura 9:</b> Absorção .....	35
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada. ....	39
<b>Figura 11:</b> (a) (b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que a energia do fóton é maior ou menor que o gap. ....	43
<b>Figura 12:</b> Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: (I) relaxação cruzada e (II) migração de excitação. ....	44
<b>Figura 13:</b> Processos CAE envolvendo um único íon: (a) Absorção sequencial de dois fótons, (b) Geração de segundo harmônico e (c) Absorção simultânea de dois fótons..	47

<b>Figura 14:</b> Processos cooperativo de CAE: (a) APTE, (b) Sensibilização cooperativa e (c) Luminescência cooperativa. ....	49
<b>Figura 15:</b> Absorção cooperativa de um fóton .....	50
<b>Figura 16:</b> Absorção cooperativa de dois fótons. ....	50
<b>Figura 17:</b> Processos não ressonantes .....	51
<b>Figura 18:</b> Esquema representativo do processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) entre dois íons [40] .....	52
<b>Figura 19:</b> Diagrama de coordenadas configuracionais: representação qualitativa da luminescência de um luminóforo [41]. ....	56
<b>Figura 20:</b> Espectro da Luminescência UCL (Luminescência de conversão ascendente com excitação = 980nm) e PL (Fotoluminescência com excitação = 380nm) da matriz não estequiométrica $\text{Lu}_{1.88}\text{Y}_{0.1}\text{Er}_{0.002}\text{O}_3$ em nanocristais e bulk [29]. ....	57
<b>Figura 21:</b> Esquema do processo de relaxação em nanocristais: (a) sem impurezas, (b) com impurezas [49]. ....	58
<b>Figura 22:</b> Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ e Direita: $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ [50]. ....	59
<b>Figura 23:</b> A complexa estrutura de cristal de $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [55]. ....	65
<b>Figura 24:</b> Diagramas esquemáticos que ilustram as estruturas $\text{SiO}_4$ e $\text{YO}_6$ tetraedro e octaedro de $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ [55]. ....	66
<b>Figura 25:</b> Etapas de preparação das amostras. ....	67
<b>Figura 26:</b> Diagrama do processo de síntese de combustão. ....	70
<b>Figura 27:</b> Difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d. ....	73

<b>Figura 28:</b> Difratoograma de DRXP de pós de oxiortosilicato de ítrio preparados pelo método de combustão. A figura mostra os espectros comparativos da amostra sem tratamento térmico (Sem-TT) e a amostra com tratamento térmico (TT).....	75
<b>Figura 29:</b> Difratoograma de DRXP de pós de oxiortosilicato de ítrio preparados pelo método de combustão. A figura mostra os espectros com refinamento Rietveld dos dados experimentais. ....	75
<b>Figura 30:</b> Esquema de funcionamento do aparelho de microscopia eletrônica de varredura [75]. ....	77
<b>Figura 31:</b> Imagem MEV de pós de oxiortosilicato de ítrio preparados pelo método de combustão e com tratamento térmico. A figura mostra a barra da escala de 20 $\mu\text{m}$ . ....	78
<b>Figura 32:</b> Esquema do aparato experimental referente à luminescência Stokes. ....	81
<b>Figura 33:</b> Espectro de luminescência da amostra $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ com tratamento térmico a $1100^\circ\text{C}$ . ....	82
<b>Figura 34:</b> Níveis de energia do $\text{Tb}^{3+}$ e a dinâmica envolvida no processo de emissão da fluorescência. ....	83
<b>Figura 35:</b> Espectro de luminescência da amostra $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ para diferentes concentrações.....	84
<b>Figura 36:</b> Esquema do aparato experimental referente a luminescência resolvida no tempo. ....	85
<b>Figura 37:</b> Espectro temporal de luminescência @549nm da amostra dopada $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ e excitada com laser pulsado@485nm. ....	85
<b>Figura 38:</b> Aparato experimental responsável pela emissão CAE das amostras de $\text{Tb}^{3+}:\text{Yb}^{3+} \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . ....	87
<b>Figura 39:</b> Luminescência de CAE das amostras de $\text{Tb}^{3+}:\text{Yb}^{3+} \text{Y}_2\text{SiO}_5$ , excitadas pelo laser de diodo CW em 975 nm. ....	90

<b>Figura 40:</b> Comportamento não linear da luminescência de CAE da amostra de $Tb^{3+}:Yb^{3+} Y_2SiO_5$ , .....	90
<b>Figura 41:</b> Diagrama de níveis de energia simplificado para os íons de $Tb^{3+}$ e $Yb^{3+}$ , apresentando conjuntamente a luminescência CAE e os diferentes possíveis mecanismos responsáveis por essa dinâmica. ....	91
<b>Figura 42:</b> Dinâmica temporal da emissão CAE em $\sim 549nm$ das amostras $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}$ [77]. ....	93
<b>Figura 43:</b> Ajuste teórico-experimental da luminescência CAE em $\sim 549nm$ ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). ....	95
<b>Figura 44:</b> Tela do editor Wolfram Mathematica 7.0, para as curvas teórica (pontilhado) e experimental (em verde) da amostra $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}: 0,6\% -1,0\%$ . ....	110
<b>Figura 45:</b> Tela do editor Wolfram Mathematica 7.0, para as curvas teórica (vermelho pontilhado) e experimental (em amarelo) da amostra $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}: 0,6\% -2,0\%$ . ....	111
<b>Figura 46:</b> Tela do editor Wolfram Mathematica 7.0, para as curvas teórica (vermelho) e experimental (em verde) da amostra $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}: 0,6\% -3,0\%$ . ....	112

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos (Ln) neutros e triplamente ionizados. A configuração eletrônica do Xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ .....	21
<b>Tabela 2:</b> Refinamento Rietveld dos pós de oxiorotosilicato de ítrio mostrados no difratograma de RX da figura 28.....	76
<b>Tabela 3:</b> Valores experimentais dos Tempos de vida das amostras: dopadas e codopadas com os íons $Tb^{3+}:Yb^{3+} Y_2SiO_5$ .....	94
<b>Tabela 4:</b> Valores das taxas de transferência de energia $k$ que são envolvidos na dinâmica da Fluorescência CAE.....	96

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>17</b>
<b>1. Terras-Raras</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1 História</b> .....	<b>18</b>
<b>1.2 Íons Terras Raras</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3 Propriedades Gerais</b> .....	<b>20</b>
<b>1.4 Átomos Multieletrônicos</b> .....	<b>24</b>
<b>1.5. Propriedades Espectroscópicas dos Íons Terras Raras</b> .....	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>32</b>
<b>2. RELAXAÇÃO ELETRÔNICA</b> .....	<b>33</b>
<b>2.1. Relaxação Radiativa</b> .....	<b>33</b>
<b>2.2. Relaxação Não Radiativa</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2.1. Transição multifonônica</b> .....	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>38</b>
<b>3. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA</b> .....	<b>39</b>
<b>3.1. Transferência de energia direta (doador-aceitador)</b> .....	<b>39</b>
<b>3. 2. Transferência de energia radiativa ressonante</b> .....	<b>40</b>
<b>3.3. Transferência de energia não radiativa ressonante</b> .....	<b>41</b>
<b>3.4 Transferências de energia não radiativa assistida por fônons</b> .....	<b>43</b>
<b>3.5. Transferência de energia por relaxação cruzada e íons idênticos</b> .....	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>45</b>
<b>4. CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (CAE)</b> .....	<b>46</b>
<b>4.1. Processos CAE que envolvem um único íon</b> .....	<b>47</b>
<b>4.2 Processos Cooperativos de CAE</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3 Outros Processos Cooperativos</b> .....	<b>49</b>
<b>4.4. Processos não ressonantes</b> .....	<b>50</b>

<b>4.5 Processos CAE mais Prováveis.....</b>	<b>52</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>54</b>
<b>5. Materiais Luminescentes .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Nanocristais.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2. Interações Nanoscópicas .....</b>	<b>60</b>
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>63</b>
<b>6. Matriz hospedeira.....</b>	<b>64</b>
<b>6.1. Preparação das amostras - Considerações gerais:.....</b>	<b>68</b>
<b>6.2. Preparação de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopada com íon lantanídeo Tb<sup>3+</sup> e codopada com os íons lantanídeos Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> .....</b>	<b>68</b>
<b>6.3. Difração de Raios-X.....</b>	<b>71</b>
<b>6.4. Caracterização da amostra Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopada com íon lantanídeo Tb<sup>3+</sup> e codopada com os íons lantanídeos Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> por DRX: .....</b>	<b>73</b>
<b>6.5 Caracterização da amostra Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> codopadas com os íons lantanídeos Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> por imagem MEV. ....</b>	<b>76</b>
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>79</b>
<b>7.1 Luminescência Stokes do Tb<sup>3+</sup> .....</b>	<b>81</b>
<b>7.2 Luminescências Resolvidas no Tempo.....</b>	<b>84</b>
<b>7.3 Processos de Conversão Ascendente de Energia nas Amostras de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>. 86</b>	<b>86</b>
<b>7.4 Luminescência CAE:.....</b>	<b>86</b>
<b>CAPÍTULO 8 .....</b>	<b>88</b>
<b>8.1 Resultados e Discussão do Fenômeno CAE-Cooperativo:.....</b>	<b>89</b>
<b>8.2 Resultado e Discussão: Luminescência CAE-Cooperativo em λ=549nm da Transição do Tb<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>.....</b>	<b>92</b>
<b>8.3 Sistema de equações de taxa .....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 9 .....</b>	<b>99</b>
<b>9.1 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>100</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>102</b>

<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>110</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>

## INTRODUÇÃO

A elaboração de novos materiais com propriedades luminescentes tem aumentado na última década dentro da recente fronteira chamada de nanotecnologia, o avanço da nanotecnologia encontrado em diversas áreas, tais como a Física, Química, Biologia, entre outros se deve a construção de novos materiais a partir dos átomos (materiais em escalas microscópicas) que apresentam propriedades físicas e químicas muito distintas.

Este trabalho mostra os estudos na matriz de oxiortosilicato de ítrio por ser um importante material hospedeiro e apresenta ótimas propriedades térmicas e químicas, assim como propriedades luminescentes quando dopados por diferentes ativadores de terras-raras o que o torna um bom hospedeiro para sistema laser e outros dispositivos luminescentes. Na matriz de  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ , estudaremos a luminescência Stokes onde a matriz apresenta um excelente potencial para diversas aplicações como dispositivos fluorescentes, dispositivos eletroluminescentes, amplificadores ópticos, armazenamento óptico de alta densidade, entre outros. Já na matriz  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}-Yb^{3+}$ , estudaremos a luminescência CAE, observando o processo cooperativo de transferência de energia através de um sistema de equações de taxas.

O primeiro capítulo mostra resumidamente uma breve introdução sobre os íons terras raras, suas propriedades gerais e suas características espectroscópicas.

No segundo capítulo são apresentados alguns dos aspectos teóricos mais importantes relacionados com os íons lantanídeos e necessários à interpretação dos resultados experimentais apresentados nos capítulos subsequentes.

No terceiro capítulo temos o estudo do fenômeno da transferência de energia causada pela interação entre os íons dopantes.

O quarto capítulo é dedicado ao estudo da conversão ascendente de energia (CAE) em nanocristais, descrevendo os processos de CAE e suas aplicações.

No quinto capítulo temos a descrição dos materiais luminescentes, destacando algumas propriedades ópticas e de emissão de algumas matrizes hospedeiras.

No sexto capítulo se faz uma breve introdução das técnicas e propriedades utilizadas se descrevem a influência da matriz hospedeira utilizada (Oxiortosilicato de Ítrio) sobre as propriedades ópticas de um íon dopante.

No sétimo e último capítulo vamos analisar o espectro de fluorescência das amostras de  $Y_2SiO_5$  dopadas com o íon térbio:  $Tb^{3+}$  (fluorescência Stokes) e codopadas

com os íons térbio-itérbio:  $Tb^{3+}$ - $Yb^{3+}$  (fluorescência CAE-Cooperativo), analisar o tempo de subida da dinâmica temporal das amostras codopadas e simular esta evolução através de um mecanismo de interação cooperativo, sendo representada por um sistema de equações de taxas acopladas descrevendo a população de cada nível.

# CAPÍTULO 1

## TERRAS RARAS

## 1. Terras-Raras

*Nesta seção são apresentadas informações gerais sobre os íons terras- raras. Será mostrado um breve histórico da origem desses íons, seguido de informações sobre propriedades gerais e suas características espectroscópicas. Por fim, serão apresentadas as principais características em relação às aplicações ópticas em matérias cristalinos e amorfos com ênfase na sua importância científica e tecnológica.*

### 1.1 História

Johan Gadolin, em 1794, marcou o início da história dos terras raras e dos elementos lantanídeos com a descoberta do elemento ítrio [1]. Outros cientistas de renome tiveram também um papel fundamental na descoberta dos novos elementos, nomeadamente, Jöns Berzelius (cério), Carl Mosander (lantânio, térbio, érbio), Carl Welsbach (neodímio, praseodímio), Jean Marignac (itérbio, gadolínio), Per Cleve (escândio, túlio, hólmio), Paul Boisbaudran (samário, disprósio), Georges Urbain (lutécio), Eugène Demarçay (európio) e J. A. Marinsky (promécio) [1]. Somente a partir da década de 50 foi possível consegui-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas e ópticas [2]. A localização dos íons terras-raras na tabela periódica como mostra a figura 1, aconteceu entre 1913 e 1914, quando o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos.

Assim, apesar de sua denominação sugestiva, os terras-raras não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre. O elemento terra-rara mais abundante é o Cério. Este elemento é mais abundante que o Boro, o Cobalto, o Germânio, o Chumbo, o Estanho e o Urânio. Os terras-raras ocorrem como constituintes de mais de cem diferentes minerais [3].

1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
3	4											5	6	7	8	9	10		
11	12	13	14	15	16	17	18												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112								

*Lantanídeos	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

+ Actinídeos	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 1: Tabela periódica [4].

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 as 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) [5].

## 1.2 Íons Terras Raras

Os terras-raras apresentam uma série de características químicas que os diferenciam dos metais. A reatividade dos elementos terras-raras ou, seja tendência que um átomo possui para captar ou perder elétrons é maior do que dos metais de transição e semelhante ao do grupo II (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 se 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 [5].

Íons terras-raras 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 ou, seja nem sempre isso acontece. Ao comparar os espectros de emissão dos íons terra-raras puros 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 [6].

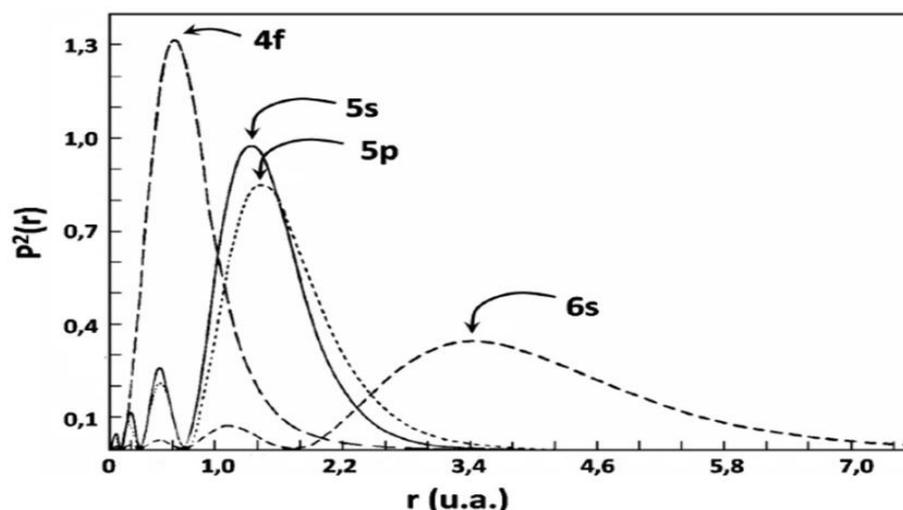
### 1.3 Propriedades Gerais

Os elementos terras-raras são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros da série Lantanídica (do Lantânio ao Lutécio). A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na (Tabela 1). Nesta tabela, apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio descrita pela configuração eletrônica ( $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ).

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

A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc , Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior como mostra a (figura 2) [2]. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.



**Figura 2:** Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s, densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x) [9].

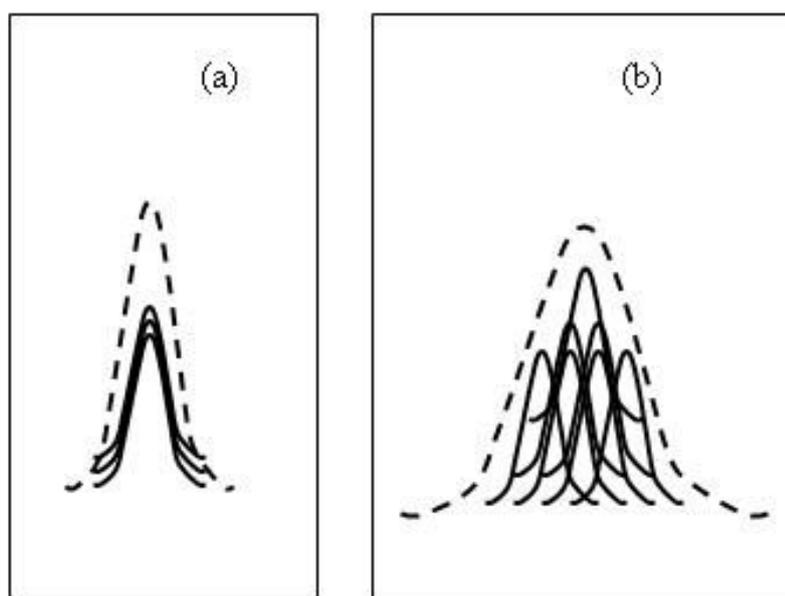
O preenchimento dos orbitais se faz mediante a regra de Aufbau [7]. O princípio da Teoria Quântica de Bohr descreve que os elétrons  $4f$ ,  $5d$  e  $6s$ , possuem quase a mesma energia para os terra raras. Essa descrição só é verdade quando tratado, especialmente, a átomos neutros e unicamente ionizados. Contudo, as configurações eletrônicas  $4f^n$ ,  $4f^{n-1}$ ,  $5d$ ,  $6s$ , 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 integração 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  $6p$  [8].

As características específicas dos elementos, terras raras, derivam de sua estrutura eletrônica particular. 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 [10].

As transições dos íons de terras raras trivalentes ( $TR^{3+}$ ) são basicamente de natureza dipolo elétrico, porém transições intraconfiguracionais  $f^n$  são proibidas, pela regra de Laporte, a qual afirma que as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade. Para explicar a observação experimental das transições intraconfiguracionais dos íons trivalentes de terras raras, B Judd [2] e G. Ofelt [11], 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 terras 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 oscilador se comparadas com transições do dipolo-elétrico natural [12,5].

Na frequência medida experimentalmente, a largura de linha mostra comportamento de muitos átomos como mostra a figura 3. O alargamento da linha medida se deve a interação dos átomos entre si e com a vizinhança dos íons terras raras. 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 3:** Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência : (a) Numa rede regular (largura de linha homogênea) e (b) Numa rede amorfa (largura de linha inhomogênea) [12].

## 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

Átomos multieletrônicos são constituídos de um número  $Z$  de elétrons de carga  $-e$  envolvendo um núcleo  $+Ze$ . Deve-se considerar a interação coulombiana entre cada um dos  $Z$  elétrons e o núcleo e as interações coulombianas entre cada elétron e todos os outros elétrons no átomo [13].

A 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 Schrodinger 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 dos demais elétrons.

O trabalho realizado por Douglas Hartree e colaboradores propõe a resolver a equação de Schrodinger independente do tempo para um sistema de  $Z$  elétrons movendo-se independentemente no átomo. Consequentemente, a equação pode ser separada em um conjunto de  $Z$  equações de Schrodinger independentes do tempo,

todas elas tendo a mesma forma, cada um descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante [14,15].

A 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* [16]. 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 associadas ao auto valor de energia são:

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

Onde  $R_{n,l}(r)$  é uma função radial que depende da distância do elétron ao núcleo do átomo, enquanto que as funções  $\theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)_{(m_s)}$ , são funções angulares que dependem, respectivamente, das coordenadas polar e azimutal ( $\theta$  e  $\phi$ ) do elétron.

Pela teoria de Hartree, as autofunções  $\psi(r, \theta, \phi)$  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 [16]:

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

com  $Z_n$  sendo o  $Z$  efetivo para cada camada.

No átomo de hidrogênio, os autovalores de energia são degenerados com respeito ao número quântico  $l$ , apresentando dependência somente com  $n$ . 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  $s, p, d, f, g, \dots$  [14,17].

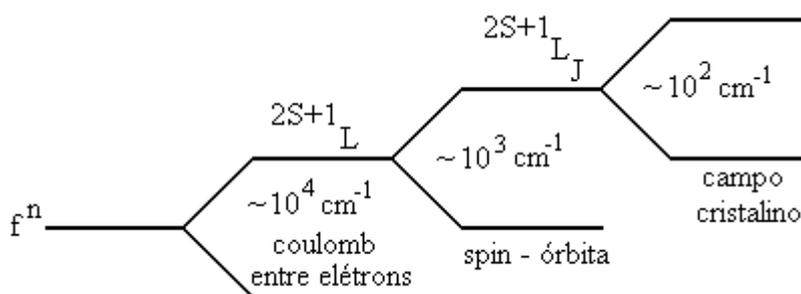
### Interação Coulombiana e Spin-Órbita

A primeira interação entre os elétrons a ser incluída é a eletrostática ou coulombiana que causa uma separação da camada  $4f$  em diferentes níveis de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Na interação coulombiana, olhamos para os momentos angulares de spin de cada elétron,  $s_i$ , interagindo entre si para formar o momento angular de spin total dado por  $S = \sum s_i$ , e separadamente os momentos angulares orbitais,  $l_i$ , acoplando-se para formar o momento angular orbital total,  $L = \sum l_i$ , para somente então  $L$  e  $S$  se acoplarem num  $J$  ( $J = S + L$ ). O somatório sobre  $i$  corresponde ao conjunto de elétrons da órbita considerada.  $L$  é representado pelas letras  $S, P, D, F, G, H$ , e  $I$  correspondendo respectivamente aos valores 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 [18].

Uma análise mais precisa dos níveis de energia é realizada considerando a interação entre o momento magnético de spin dos elétrons e o momento magnético orbital, denominado de interação spin-órbita. Esta interação conduz a uma separação dos níveis  $^{2S+1}L$  em aproximadamente  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Essa interação acopla os vetores  $S$  e  $L$  que pode ser representado pelo termo  $\sum_i^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i$ , formando o momento angular total  $J$ . Sendo  $\xi^{ri}$  o parâmetro de acoplamento spin-órbita. Este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L$  em um conjunto de multipletos  $^{2S+1}L_J$ . A disposição energética desses níveis obedecem a regra de Hund, o nível fundamental do íon é aquele que corresponde aos maiores valores de  $S$  e  $L$ . Para este nível,  $J$  é igual a  $J_{\min} = |L - S|$  se a camada está com preenchimento inferior à metade, e  $J_{\max} = |L + S|$  no caso do preenchimento ser superior à metade. Temos assim, uma boa descrição dos diferentes

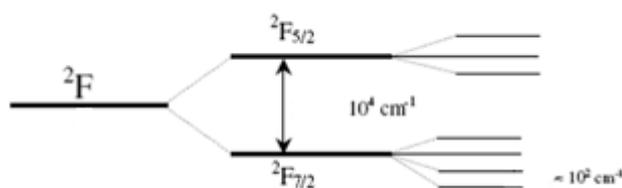
níveis de energia dos íons de terras raras. A posição destes níveis é em geral quase idêntica de um material hospedeiro a outro [18,13].

Diante disso, os níveis de energia são determinados por três efeitos de desdobramento do nível  $4f^n$ , conforme ilustra a (figura 4). Após a interação coulombiana ter dado origem aos termos  $^{2S+1}L$ , cada um dos níveis desdobra-se em  $2S+1$  novos termos, que é a multiplicidade decorrente das possíveis orientações do spin total  $S$ . Sob a ação de um campo cristalino os níveis podem se desdobrar em, no máximo,  $2J+1$  subníveis dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos, denominado efeito Stark.



**Figura 4:** Desenho esquemático do desdobramento do nível  $f^n$ .

Na figura 5 temos o diagrama de energia do íon de terra rara  $Yb^{3+}$ , onde há o desdobramento em dois níveis: 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 [19,20].



**Figura 5:** Diagrama de desdobramento dos níveis de energia do íon  $Yb^{3+}$  para diferentes interações.

Devido à blindagem eletrônica, a Hamiltoniana do sistema composta por um terra rara em uma matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta a

aproximação de campo fraco. Desse modo, a Hamiltoniana do sistema pode ser descrita como :

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad (6)$$

T: energia cinética;

$V_{n-e}$ : energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons;

$V_{e-e}$ : energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos  $^{2S+1}L$ ;

$V_{s-o}$ : energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis  $^{2S+1}L_J$ ;

$V_{cr}$ : energia potencial de interação entre o campo cristalino e os elétrons, introduzindo no máximo de  $g = 2J+1$  em subníveis (efeito Stark).

Já os potenciais da interação elétron-elétron e spin-órbita são da mesma ordem de grandeza ( $V_{s-o} \approx V_{e-e}$ ), entretanto, são muito maiores que o potencial do campo cristalino ( $V_{s-o}, V_{e-e} \gg V_{cr}$ ). Desse modo, o potencial do campo cristalino é tratado como uma perturbação dos estados do íon livre.

Devido à blindagem eletrônica dos níveis  $5s^2 5p^6$  sobre os estados  $4f^n$ , a abertura dos níveis no íon livre com relação ao efeito Stark é pequena ( $\approx 10^2 \text{cm}^{-1}$ ). A energia de interação do campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é muito menor que a energia do íon isolado, podemos determinar a energia do campo elétrico como uma perturbação e utilizar a teoria da perturbação de segunda ordem já que o efeito do campo elétrico em primeira ordem é nulo para calcular os níveis de energia.

As transições intraconfiguracionais  $4f^n \rightarrow 4f^n$  são, principalmente, de dois tipos [21]:

a) Dipolo elétrico - obedecem as seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta L| \leq 6$$

$$|\Delta J| \leq 6$$

$$\text{Se } J \text{ ou } J' = 0, |\Delta J| = 2, 4, 6$$

b) Dipolo magnético - obedecem as seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Essas transições são, em princípio, proibidas (regra de Laporte) pelo mecanismo de dipolo elétrico, visto que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons; podem ocorrer, porém, segundo um mecanismo de dipolo magnético, quadrupolo elétrico ou dipolo elétrico induzido. Muitas das transições 4f são também, proibidas por spin, visto que as transições entre estados de multiplicidade diferente não são permitido para radiações tipo dipolo magnético. Porém, estas transições ocorrem devido a misturas de estados [21].

### 1.5. Propriedades Espectroscópicas dos Íons Terras Raras

Como já foi dito, os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p.

Esta blindagem faz com que os terras raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos.

Além disso, os íons terras raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível, (figura 6). As propriedades espectroscópicas destes íons podem ser compreendidas quando se observa o que acontece na absorção e na emissão óptica.

**Absorção:** Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico [3], as transições f-f dos íons lantanídeos isolados são proibidas.

Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade [22], como por

exemplo, a transição f-d. Lembre que os números quânticos secundários  $p$  e  $f$  são ímpares e  $s$  e  $d$  são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo antissimétrico e com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como as f-f por exemplo. A blindagem dos elétrons do orbital 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) **Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup>** : São fortes emissores. Todos esses íons têm fluorescências na região visível (Tb<sup>3+</sup>: 545 nm, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>; Dy<sup>3+</sup>: 573 nm, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>; Eu<sup>3+</sup>: 614 nm, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>; Sm<sup>3+</sup>: 643 nm, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>).

2) **Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, H<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>** : São emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.

3) **La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup>**: Não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

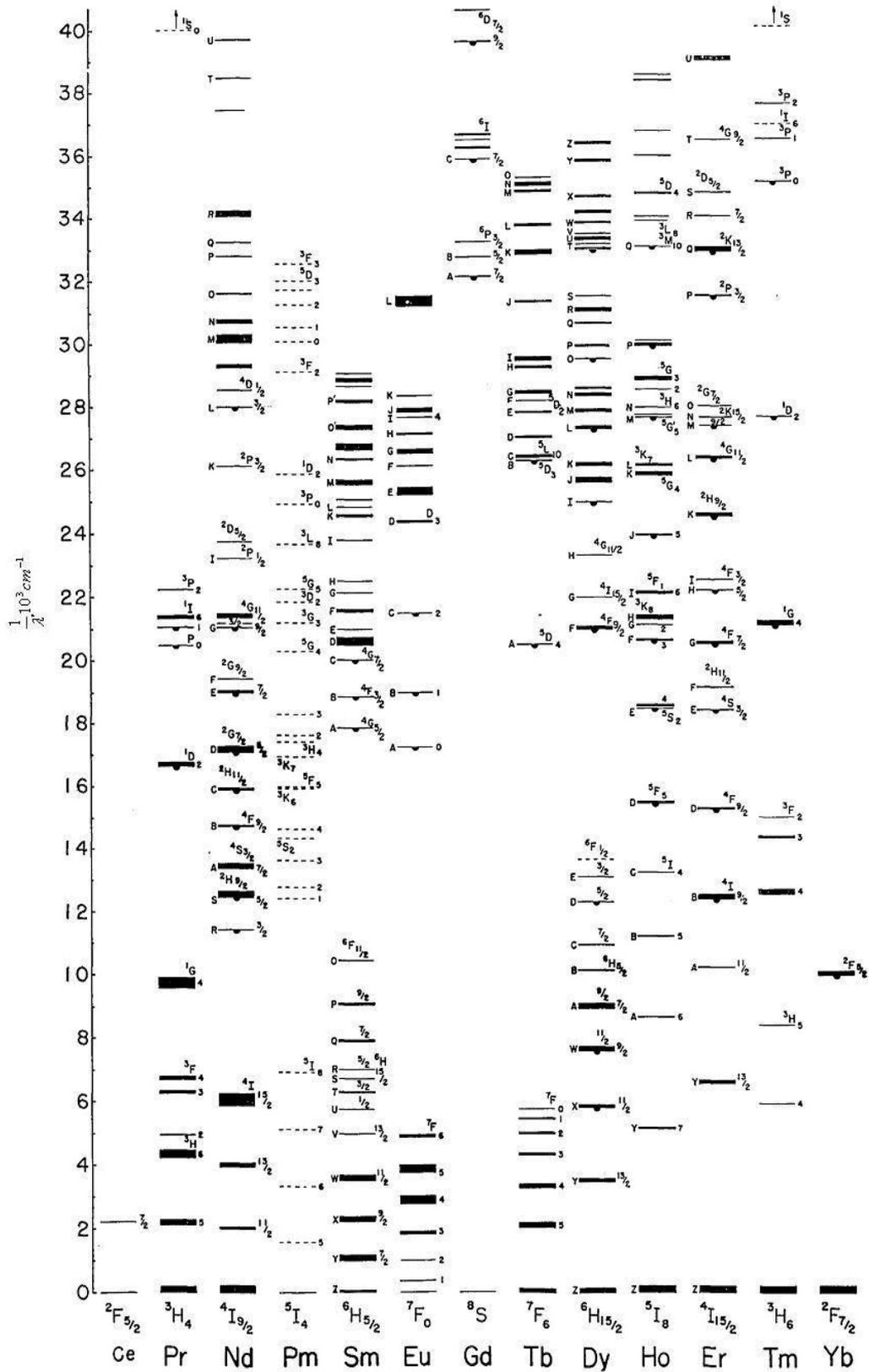


Figura 6: Ilustração do diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos com valência  $3^+$ .

# **CAPÍTULO 2**

## **RELAXAÇÃO ELETRÔNICA**

## 2. RELAXAÇÃO ELETRÔNICA

No capítulo anterior foi discutida a origem do espectro dos níveis de energia de terras raras triplamente ionizadas. Nesta seção trataremos das transições entre estes níveis de energia. Como a absorção da energia óptica incidente é bastante seletiva para vários materiais, é comum que os estados eletrônicos excitados de átomos ou moléculas decaiam para níveis excitados inferiores através de uma série de transições que podem ser caracterizados como radiativas, na qual é emitida uma radiação fluorescente e é descrita pela teoria de Judd-Ofelt, apresentada no (*apêndice A*), e também transições caracterizadas como não radiativas, transferindo energia aos íons vizinhos [12].

### 2.1. Relaxação Radiativa

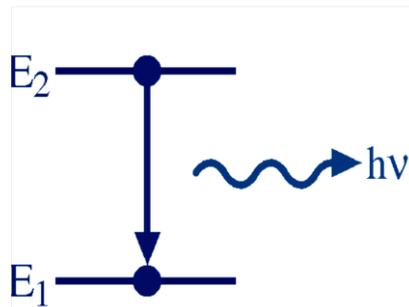
O decaimento de um átomo que se encontra em um estado excitado  $E_2$  com população  $N_2$  para um estado de menor energia  $E_1$  com população  $N_1$  ocasiona a emissão de um fóton de energia  $h\nu_{21}=E_2-E_1$  onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência característica do fóton.

Eisntein introduziu os coeficientes de emissão espontânea  $A_{21}$ , que é a probabilidade por unidade de tempo de que a transição ocorra espontaneamente, o  $B_{21}$  que representa a probabilidade por unidade de tempo para uma emissão estimulada (também conhecida como emissão induzida), que ocorre ao passar um fóton com energia idêntica  $E_2 - E_1$  próximo ao átomo excitado e  $B_{12}$  denota a probabilidade por unidade de tempo para ocorrer uma absorção. Os três processos estão representados nas figuras (7), (8) e (9) respectivamente [23].

Na emissão espontânea o fóton emitido possui uma características descorrelacionada da direção da radiação externa ou seja possui uma emissão incoerente.

A emissão espontânea, a variação na densidade populacional do estado 1 (representado pela energia  $E_1$ ) por unidade de tempo é[23]:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}N_2 \quad (7)$$



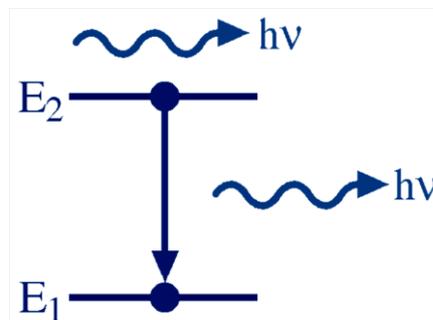
**Figura 7:** Emissão Espontânea

Na emissão estimulada a emissão de fótons possui características do fóton perturbador tendo uma emissão coerente, onde ocorre uma correlação de fase entre si oscilando juntos no espaço e no tempo. Este mecanismo é o principal fundamento da geração de luz laser

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

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{21}} = B_{21}N_2\rho(\nu), \quad \rho(\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2(e^{h\nu/KT}-1)} \quad (8)$$

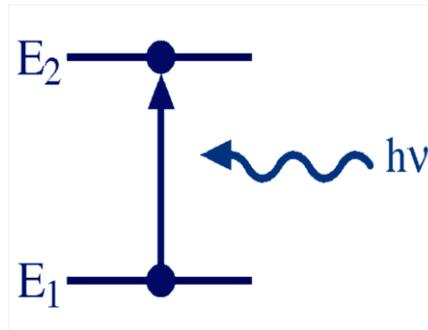
onde  $\rho(\nu)$  é radiância espectral referente à frequência de transição, que é dado pela lei de Planck da radiação de corpo negro, K constante de Boltzman e H a constante de Planck.



**Figura 8:** Emissão Estimulada

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

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{B_{12}} = -B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (9)$$



**Figura 9:** Absorção

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

$$A_{21}N_2 + B_{21}N_2\rho(\nu) - B_{12}N_1\rho(\nu) = 0 \quad (10)$$

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

Da distribuição de Maxwell-Boltzmann, temos que:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (11)$$

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 (10), temos:

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

Chegamos as seguintes relações:

$$B_{21}g_2 = B_{12}g_1 F(\nu), \quad A_{21} = B_{21}F(\nu) \quad (13)$$

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

## 2.2. Relaxação Não Radiativa

O processo não radiativo é aquele cuja transição eletrônica envolve a assistência de fônons da matriz, sendo que o sistema fônons quando uma determinada transição necessita dissipar uma quantidade de energia que está em excesso ou absorve fônons quando a matriz fornece uma quantidade de energia necessária para que ocorra uma transição. As transições na qual envolve somente um íon são chamadas de transição multifônica, enquanto que a transferência de energia ocorre entre dois ou mais íons [23].

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 [24].

### 2.2.1. Transição multifonônica

Os elétrons interagem com os modos de vibração da matriz hospedeira permitindo que os níveis eletrônicos excitados relaxem através de vibrações da rede do hospedeiro, onde os modos quantizados são chamados fônons. O efeito de 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 [13].

No momento em que os níveis envolvidos no decaimento possuem uma diferença de energia maior do que a energia do fônon é 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.

Aplicando a teoria de *Riseberg-Moos* [25] para descrever uma expressão para a taxa de relaxação não-radiativa multifonônica, chegamos a:

$$W_{MF} = B(n + 1)^p \exp(-\alpha\Delta E) \quad (14)$$

onde:

- $B$  e  $\alpha$  são parâmetros característicos do material hospedeiro;
- $\Delta E$  é o gap de energia;
- $n$  a distribuição de Boltzman;
- $p$  o número de fônons emitidos.

Fazendo  $B(n + 1)^p = C$  na equação (14) temos que as taxas de transição para qualquer íon lantanídeo são retratadas como uma lei empírica dada por:

$$W_{MF} = C \exp(-\alpha\Delta E) \quad (15)$$

Desta forma, é possível calcular as taxas de relaxação multifonônica em função  $\Delta E$  através da *Lei do Gap de Energia*. Na equação (15), 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  $\Delta E$ .

Transições não radiativas são conhecidas como multifonônica, pois para “*gaps*” de energias maiores do que a energia máxima,  $E_{max} = hv_{max}$  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 [5].

# **CAPÍTULO 3**

## **TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

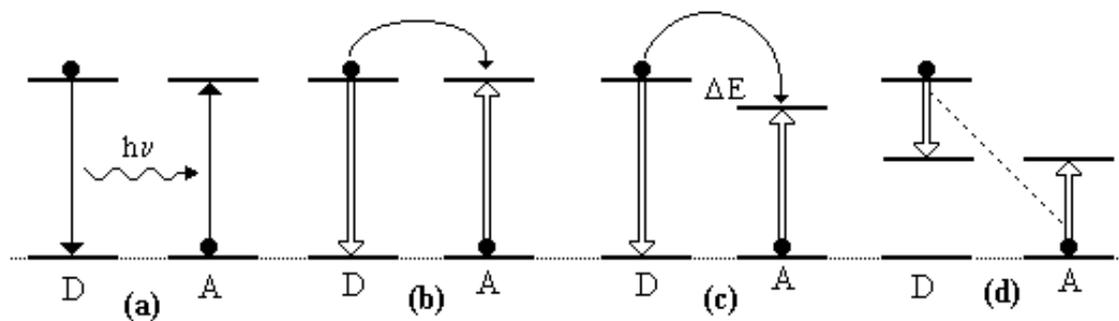
### 3. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

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

O processo de transferência de energia ocorre com uma frequência natural, entre moléculas, átomos ou íons excitados para outras partículas, está em geral ligada a interações entre íons dopantes, e tempo de vida dos níveis de energia envolvido.

#### 3.1. Transferência de energia direta (doador-aceitador)

A transferência de energia direta ocorre entre os íons doadores (D) e aceptores (A), podendo seus mecanismos ser de quatro formas diferentes: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada, conforme descritas na (figura10) [26].



**Figura 10:** Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada.

(a) *radiativa ressonante*: ocorre quando o doador emite uma radiação (fóton) que é absorvida pelo aceitador.

(b) *não radiativa ressonante*: ocorre por meio de uma interação multipolar entre os níveis do doador e do aceitador sem envolver a emissão de fótons.

(c) *não radiativa assistida por fônons*: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, com a necessidade da assistência de fônons da rede para absorver o excesso (ou fornecer a falta) da energia transferida do doador para o aceitador.

(d) *relaxação cruzada*: conhecida como transferência de energia entre os níveis intermediários, ocorre quando a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para o aceitador deixando ambos os íons em estados excitados intermediários.

### 3. 2. Transferência de energia radiativa ressonante

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

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) B_{21}^A P_A(\nu) \rho(\nu) \quad (16)$$

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

$$\rho(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi c R^2} \quad (17)$$

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:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12} P_A(\nu) \quad (18)$$

e substituindo a equação (17) na equação (18), é possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante onde  $W_{rad}$  é a probabilidade de emissão radiativa dada por:

$$W_{rad} = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (19)$$

Considerando a integração da seção de choque de absorção do aceitador dada por  $\sigma_A$ , logo:

$$\sigma(v) = \sigma_A(v)P_A(v) \quad (20)$$

então,

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

observando a equação (19), temos a probabilidade de transferência de energia radiativa ressonante entre o íon doador e aceitador, que fica:

$$W_{rad} = \frac{\sigma(v)}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_r} \int P_D(v) P_A(v) dv \quad (22)$$

na qual  $\tau_r$  é o tempo de vida radiativo do doador e a integral representa a sobreposição das linhas de emissão do doador e absorção do aceitador.

### 3.3. Transferência de energia não radiativa ressonante

No caso que dois íons apresentam energias de excitação idênticas considerados níveis ressonantes é possível que essa excitação seja transferida de um íon para 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 [29].

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad (23)$$

O  $C_{DA}$  é a constante de transferência de energia que descreve a interação entre os íons envolvidos e  $R$  é a distância radial de separação entre o íon 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 por abordar a dinâmica dos processos de transferência de energia, pois estamos olhando para interação íon-íon, apresentando a dimensão de  $[cm^6/s]$ , podendo ser obtido pela seguinte expressão:

$$C_{DA} = \frac{R_c^6}{\tau_D} \quad (24)$$

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  $\tau_D$ , é o tempo de vida total do nível do doador.  $R_c$  pode ser obtido por:

$$R_c^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad (25)$$

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  $\tau_D$ , nas equações (25) e (26) é o tempo de vida total do nível do doador sem a presença do aceitador que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (26)$$

na qual  $\tau_r$  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 [29]:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_c}{R} \right)^S \quad (27)$$

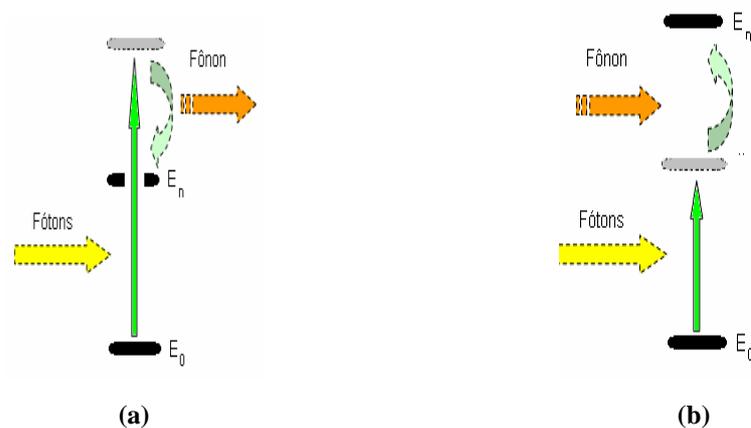
Onde  $S$  é um número inteiro positivo que está relacionado com as interações multipolares, para:

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

Essa teoria de transferência de energia não radiativa ressonante introduzida por Dexter foi aplicada aos íons de terras raras trivalentes túlio (Tm) e hólmio (Ho) nos cristais  $\text{LiYF}_4$  por Kushida [30] em 1973. Em 1992, Payne avaliou o raio crítico de interação dos processos de transferência de energia não radiativa ressonante confirmando a aplicabilidade desse método.

### 3.4 Transferências de energia não radiativa assistida por fônons

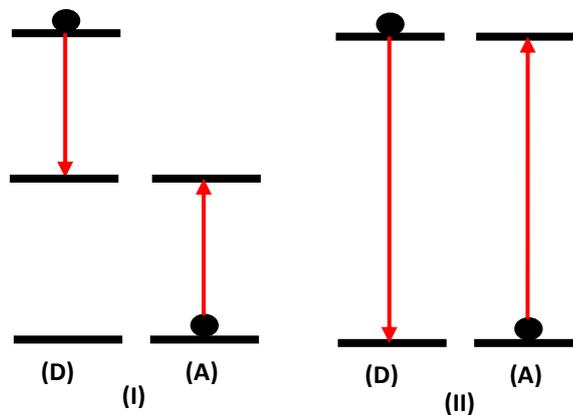
A transferência de energia entre os íons também pode ocorrer no caso que não há ressonância entre as transições envolvidas, necessitando da assistência dos fônons locais, tal que, a diferença de energia é compensada pelas vibrações na rede. Se a diferença de energia for maior que a energia do fônon local, então mais de um fônon será criado no processo de transferência de energia do doador para o aceitador ou absorvido no processo de transferência de energia oposto aceitador para o doador back-transfer (figura 11) [24].



**Figura 11:** (a) (b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que a energia do fóton é maior ou menor que o gap.

### 3.5. Transferência de energia por relaxação cruzada e íons idênticos

Relaxação cruzada é a transferência de energia que ocorrem entre íons idênticos (doador-doador ou aceitador-aceitador) através de uma migração da excitação entre os íons doadores que ocorre quando os níveis envolvidos são idênticos (figura 12) [31, 32]. Durante esses processos, observa-se que o íon excitado decai para um nível de menor energia transferindo a excitação para um íon vizinho que absorve promovendo-o para um estado de energia maior.



**Figura 12:** Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: (I) relaxação cruzada e (II) migração de excitação.

(I) *relaxação cruzada entre íons idênticos:* corresponde ao processo de transferência de energia que ocorre entre os íons doadores, tal que a energia de excitação é parcialmente transferida, de forma não radiativa, para um íon vizinho deixando ambos em estados excitados intermediários.

(II) *transferência de energia por migração da excitação:* corresponde ao processo de relaxação cruzada entre íons idênticos originando a migração de energia por difusão ou por saltos. Nesse processo, a energia de excitação de um íon doador é transferida totalmente, de forma não radiativa, para um íon vizinho de mesma espécie [25].

# **CAPÍTULO 4**

## **CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA**

#### 4. CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (CAE)

*Este capítulo é dedicado ao estudo da conversão ascendente de energia (CAE) em nanocristais, descrevendo os processos de CAE e suas aplicações.*

Conversão ascendente de energia refere-se aos processos de luminescência que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores que a energia do fóton absorvido, ou seja, a emissão desse estado excitado apresenta comprimento de onda menor que a do fóton de bombeamento, denominada emissão anti-stokes. São necessários dois ou mais fótons absorvidos pelo mesmo íon para se obter a emissão de um único fóton mais energético, ou seja,  $\lambda_{emis} < \lambda_{exc}$  [34, 35]. No entanto, a energia envolvida no sistema é conservada e a intensidade da luz emitida  $I_{CAE}$  é proporcional à intensidade de cada fóton que está sendo bombeado na amostra,  $I$  elevado a  $n$ , onde  $n$  é o número de fóton absorvido por fóton gerado, sendo  $n > 1$ :

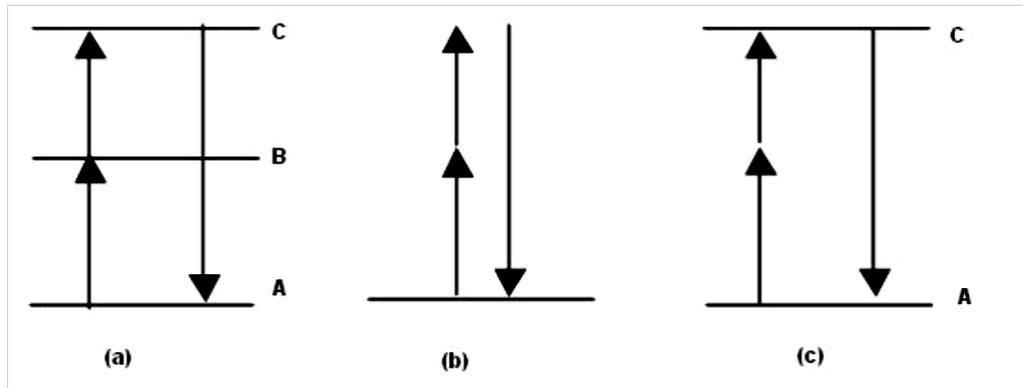
$$I_{CAE} \propto I^n \quad (28)$$

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

A 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 como por exemplo a técnica de excitação direta com o ultravioleta (UV), com frequência de saída menores do que de entrada denominada emissão Stokes. 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. Diferentes processos de excitação não linear podem dar origem a fótons da CAE, sejam eles criados por um único íon, ou por agregados, os quais são caracterizados por processos cooperativos. Todos esses processos podem ser ressonantes ou não (quando é preciso envolver fônons da rede) para que o sistema satisfaça o equilíbrio energético [13].

#### 4.1. Processos CAE que envolvem um único íon

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

Todos os processos aqui mencionados apresentam uma eficiência quântica usual  $\eta$ , que por sua vez é definida em termos percentuais, tendo em vista que estamos lidando com mecanismos não lineares, enquanto tal eficiência apresenta dependência linear com a intensidade do fluxo de excitação, não demonstrando assim qualquer significado, desta forma é preciso normalizá-la para o fluxo incidente.  $\eta$  é definida em unidade de  $[cm^2/W]$  quando se trata de processos envolvendo absorção de 2 fótons, para casos onde há absorção de  $n$  fótons, a eficiência é dada em  $[cm^2/W]^{n-1}$ . Por exemplo, a eficiência quântica da absorção sequencial de dois fótons é maior do que para absorção simultânea, em virtude da ressonância intermediária existente no primeiro caso [36].

#### Absorção Sequencial de dois fótons (ESA)

A absorção de estado excitado (ESA) ou também denominado absorção sequencial ressonante de dois fótons é o processo de conversão ascendente mais conhecido e estudado, ocorre quando dois fótons incidentes promovem o íon a um estado excitado **C**. Após passar por um estado intermediário **B** e relaxar no 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 13 (a)).

## **Geração de Segundo Harmônico (GSH)**

No processo de geração de segundo Harmônico um íon interage com dois fótons e este irá gerar luz no dobro da frequência do fóton incidente no vácuo, devido a não linearidade do material ao qual o íon estar inserido (figura 13 (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**, seja excitado a um estado **C**, já que a energia de apenas um fóton não é suficiente para excitar o íon (figura 13(c)).

## **4.2 Processos Cooperativos de CAE**

Os processos cooperativos de CAE tornam-se possíveis à medida que a interação entre os íons vizinhos é capaz de acoplar seus níveis de energia. Para tal, a distância entre estes é de suma importância e por sua vez a concentração dos mesmos também, caracterizando assim suas eficiências [38]. Nestes processos os fótons são compartilhados entre os íons vizinhos, seja num processo de absorção ou emissão. Entre os processos cooperativos, que originam conversão ascendente de energia, podemos citar:

### **Transferência de energia por adição de fótons- APTE**

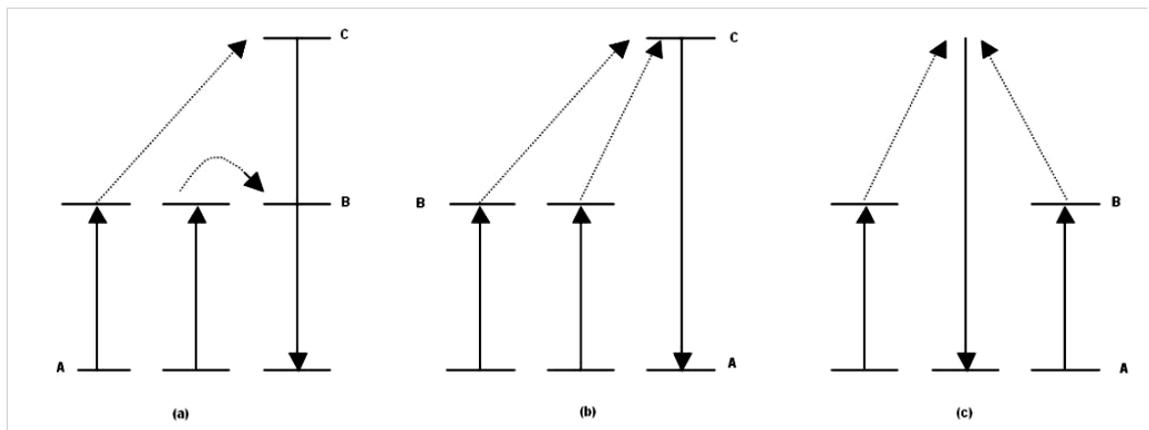
No processo APTE (do francês *Addition de Photons par Transferts d' Energie*), também conhecido como ETU (do inglês *Energy Transfer upconversion*), envolve duas ou mais transições sucessivas, onde dois íons excitados transferem energia para um terceiro, de forma que este é excitado a um nível **C** 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 14 (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 (figura14 (b)).

## Luminescência Cooperativa

Processo onde 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 14 (c)) [39].



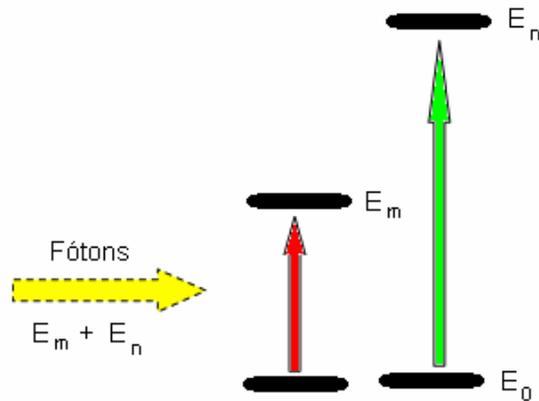
**Figura 14:** Processos cooperativos de CAE: (a) APTE, (b) Sensibilização cooperativa e (c) Luminescência cooperativa.

## 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

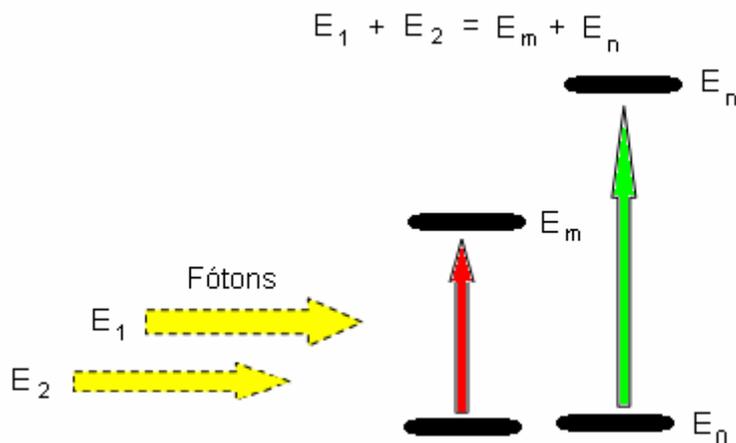
Neste processo onde dois íons participam da absorção de um único fóton. A energia do fóton sendo igual à soma das energias de excitação dos dois íons como mostra a figura 15.



**Figura 15:** Absorção cooperativa de um fóton

### Absorção Cooperativa de dois 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 como podemos ver na figura 16



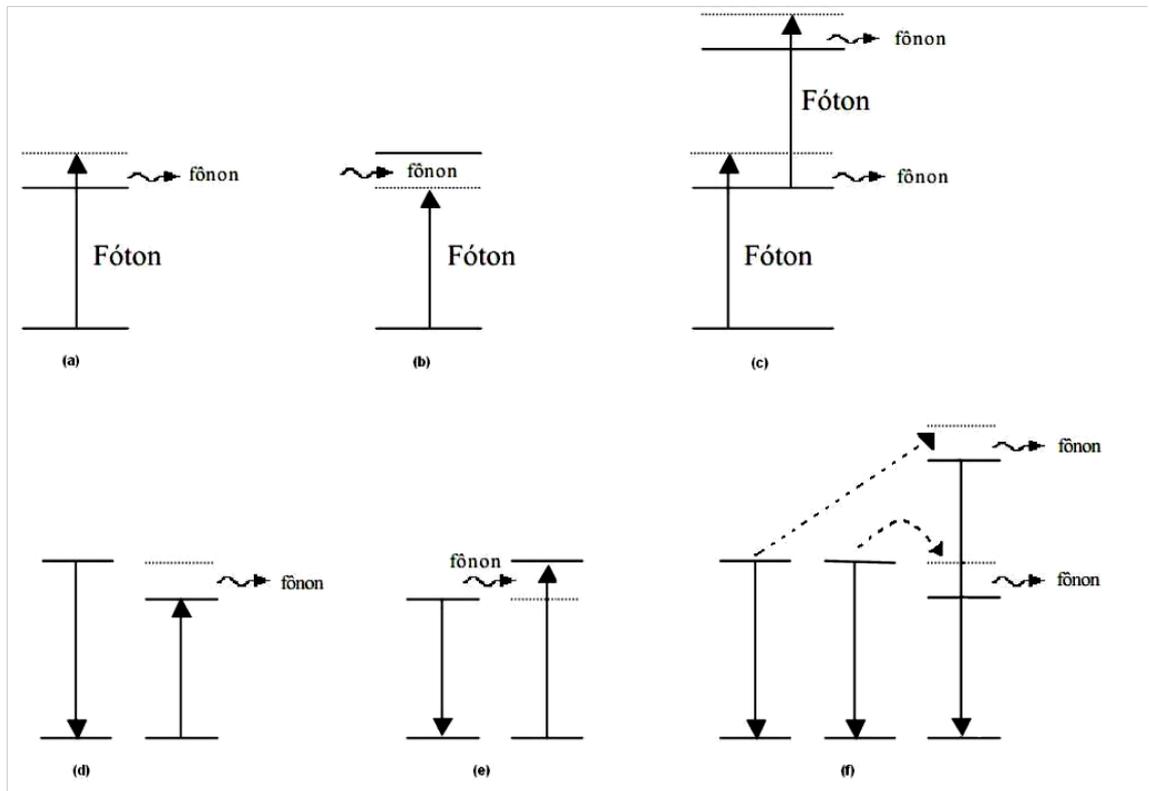
**Figura 16:** Absorção cooperativa de dois fótons.

### 4.4. Processos não ressonantes

Na prática os sistemas tornam-se mais complexos, podendo haver mais de um processo de conversão ascendente simultaneamente, ou seus efeitos podem ser gerados ou reforçados por outros mecanismos. Uma situação de grande ocorrência são os processos não ressonantes, já que os íons devido às diferentes simetrias do hospedeiro

sofrem alargamento heterogêneo, variando os níveis de energia de cada íon, sendo assim, para que haja uma ressonância perfeita é preciso que haja criação e aniquilação de fônons, pois a diferença de energia precisa para a transição ressonante é obtida através da rede cristalina. Estes mecanismos de interação demonstram uma forte dependência com a população de fônons da matriz hospedeira e são menos prováveis a baixas temperaturas, onde transições fonônicas são atenuadas.

Os fônons atuantes no meio são denominados de fônons ópticos que são modos vibracionais do material que corresponde a uma polarização elétrica oscilando localmente. Assim a polarização inicial dos íons é o resultado da interação da luz e a nuvem de elétrons [40].



**Figura 17:** Processos não ressonantes

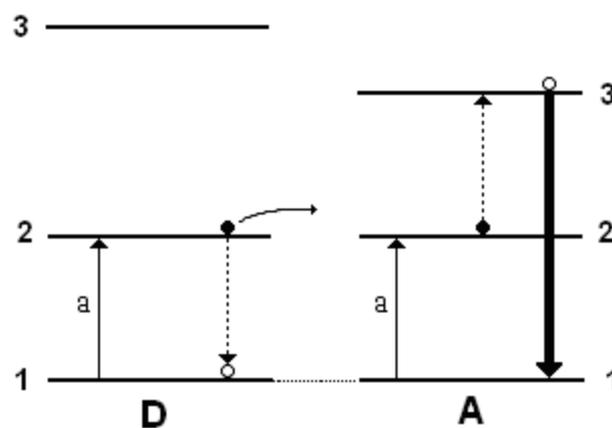
Na figura 17, estão representados os processos de absorção de um fóton assistido por fônon, nos caso em que o fóton tem energia maior, (a) e menor, (b) que o gap de energia; a absorção sequencial de dois fótons, permitida somente com a criação de dois fônons, no item (c); transferência de energia assistida por fônons nos dois itens (d) e (e); transferência de dois fótons assistida por fônons (f).

#### 4.5 Processos CAE mais Prováveis

Os processos de conversão ascendente mais prováveis são: a conversão ascendente por transferência de energia (ETU) e a absorção de estado excitado (ESA). Portanto, na seção a seguir serão apresentadas algumas considerações importantes no que diz respeito a esses dois processos.

##### Conversão Ascendente por Transferência de Energia- ETU

No processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) há o envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon absorve separadamente um fóton de bombeamento que popula o seu estado metaestável intermediário e, posteriormente, por intermédio dos processos de transferência de energia por relaxação cruzada, essa excitação é promovida para um nível emissor superior que apresenta maior energia conforme ilustra o desenho esquemático da (figura 18) [40].



**Figura 18:** Esquema representativo do processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) entre dois íons [40].

Cumpramos ressaltar que a energia da transição entre os níveis 1 e 2 não precisa ser idêntica a da transição entre os níveis 2 e 3, uma vez que a diferença de energia pode ser compensada pelos fônons da rede.

### **Estado Absorção Excitado- ESA**

A absorção de estado excitado (ESA) ou também denominado absorção sequencial ressonante de dois fótons é o processo de conversão ascendente mais conhecido e estudado. Nesse processo um único íon é populado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons durante a aplicação do pulso do laser, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário e o segundo promove a excitação para um nível emissor de maior energia [40].

Experimentalmente, observa-se que alguns sistemas apresentam simultaneamente os dois processos de conversão ascendente mais prováveis (ESA e ETU), entretanto, uma característica importante deixa clara a diferença entre eles. No processo de absorção de estado excitado (ESA) o tempo de excitação (ou tempo de subida) é instantâneo e coincide com o tempo de bombeamento que é da ordem de nanossegundos para um laser pulsado Q-switch. Já no processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) o tempo de excitação ocorre em escalas mais longas, da ordem de microssegundos, já que envolve uma transferência de energia entre dois íons excitados. Cumpre ressaltar que, nos sistemas que apresentam esses dois processos, o tempo de excitação ou tempo de subida é composto pelas duas componentes temporais ( $ns$  e  $\mu s$ ) [25].

# **CAPÍTULO 5**

## **MATERIAIS LUMINESCENTES**

## 5. Materiais Luminescentes

*Nesta seção temos a descrição dos materiais luminescentes, destacando algumas propriedades ópticas e de emissão de algumas matrizes hospedeiras.*

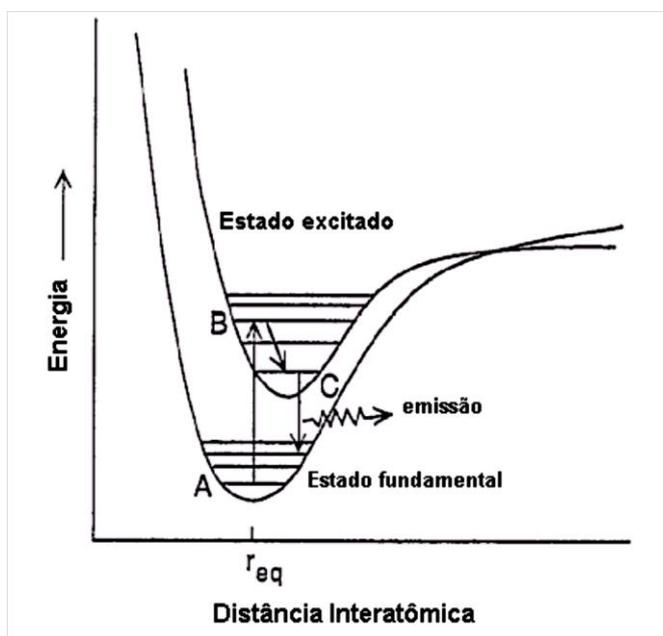
Luminóforos são materiais que emitem luz como resultado de uma absorção de energia. São, na maioria, sólidos inorgânicos que consistem de uma matriz hospedeira dopada com íons ativadores. Luminescência é o nome dado à emissão de luz. A energia de excitação (energia absorvida) pode ser proveniente de diferentes fontes, tais como fotoluminescência, gerada por excitação óptica, quimiluminescência resultado de uma reação química, eletroluminescência em resposta a uma corrente elétrica, radioluminescência via radiação ionizante, catodoluminescência por feixes de elétrons, mecanoluminescência referente a uma excitação mecânica e assim por diante [41].

Estes materiais luminescentes são amplamente usados para produzir luz visível. São aplicados em lâmpadas fluorescentes, nas quais eles convertem a radiação ultravioleta, gerada nas descargas elétricas no mercúrio (Hg), em luz visível. São também utilizados em diversos tipos de dispositivos conversores de luz e em tubos de raios catódicos, nos quais são excitados pela alta energia de um campo de elétrons (catodoluminescência). Alguns sistemas detectores de raios X e gama utilizam também materiais luminescentes [42, 43,44].

Um material fotoluminescente requer uma matriz de estrutura cristalina contendo um íon ativador, que é geralmente um metal de transição ou um íon de terra-rara. Este íon ativador, por substituição de outro, cria um defeito na estrutura da matriz e a luminescência observada é promovida por ele. A energia de excitação pode ser absorvida diretamente pelo íon ativador (o que é menos frequente) ou ser transferida da matriz para ele. Os níveis de energia do ativador estão ressonantes aos níveis de energia de excitação fornecida e podem ser modificados por estes em diferentes graus, dependendo da natureza da matriz (efeito de campo cristalino) [41].

Para entender o processo de luminescência em um luminóforo inorgânico é usado o diagrama de coordenadas configuracionais (figura 19). O ativador é excitado do seu estado fundamental (A) para um nível de mais alta energia (B). Parte dessa energia é perdida para a matriz na forma de calor, e o íon ativador relaxa para um estado de mais baixa energia (C). Em seguida ele retorna ao estado fundamental (A), emitindo sua

energia na forma de luz. A diminuição de energia que é emitida (ou aumento no comprimento de onda) é chamada de deslocamento Stokes [41].



**Figura 19:** Diagrama de coordenadas configuracionais: representação qualitativa da luminescência de um luminóforo [41].

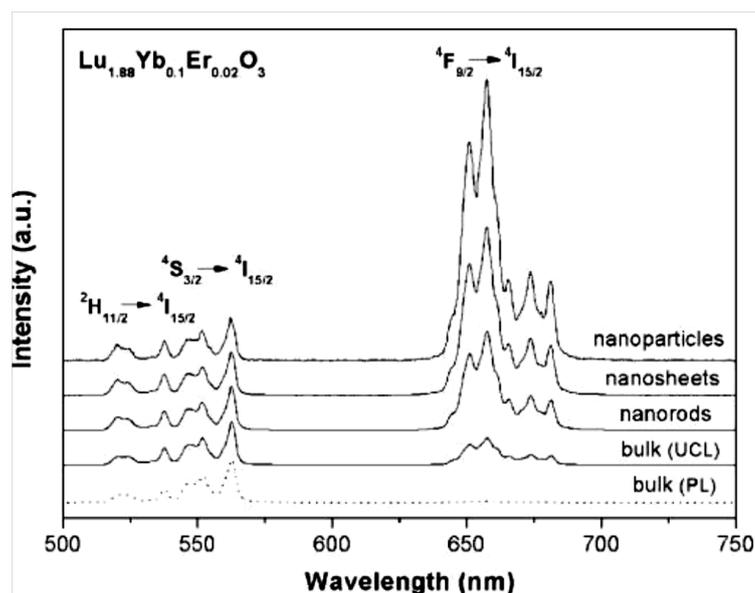
Nas últimas décadas, um grande número de luminóforos que apresentam íons de terras-raras (TR) vem sendo desenvolvido, formando uma grande diversidade de compósitos com maior versatilidade nas aplicações de suas propriedades ópticas [43].

## 5.1. 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 20).

Percebe-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 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. Em 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 [13,5].



**Figura 20:** 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 [29].

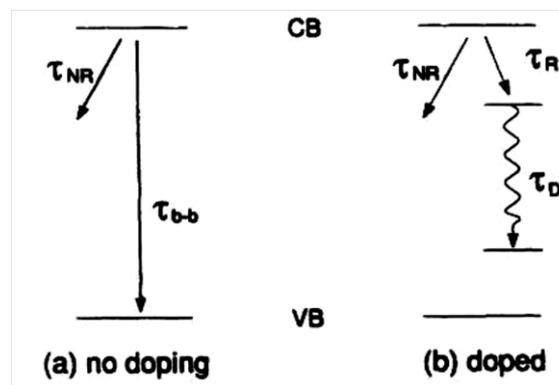
Os nanocristais podem apresentar melhores propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas ao se formarem em novas fases. Materiais nanocristalinos também servem como modelos para o uso da espectroscopia de luminescência ao estudo da estrutura de superfície química e defeito em superfícies interiores de materiais em escalas maiores, do tipo bulk [46]. A eficiência de nanocristais luminescentes diminui consideravelmente como um resultado destes processos mecânicos, devido aos danos causados na superfície, onde a morfologia das partículas é alterada de forma imprevisível. Dependendo do método utilizado na fabricação dessas nanopartículas torna-se difícil alcançar um elevado grau de uniformidade de composição [47]. Entretanto, vale salientar que o tamanho do grão se faz necessário para a diminuição da dispersão óptica [48].

Uma técnica de dopagem a fim de, eliminar a contribuição não radiativa desses materiais e assim aumentar a luminescência do mesmo foi introduzida por *Bhargava*

[49]. Onde se inclui 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 de terras raras, 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 21) [13]. Isto permite melhorar a eficiência sem mudanças significativas na cromaticidade [50]. Os materiais nanocristalinos isolantes dopados com íons terras raras ou metais de transição apresentam propriedades ópticas significativamente diferentes da maior parte dos materiais. As diferenças apresentadas 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 21:** Esquema do processo de relaxação em nanocristais: (a) sem impurezas, (b) com impurezas [49].

A taxa de transferência tem uma forte dependência com o tamanho do nanocristal, uma grande importância dessa relação é que a eficiência quântica cresce com o decréscimo do tamanho da partícula, como ilustrado na (figura 22), retirada do artigo de Bhargava [50].

A eficiência interna para o processo de recombinação visto na figura 21 é dada por:

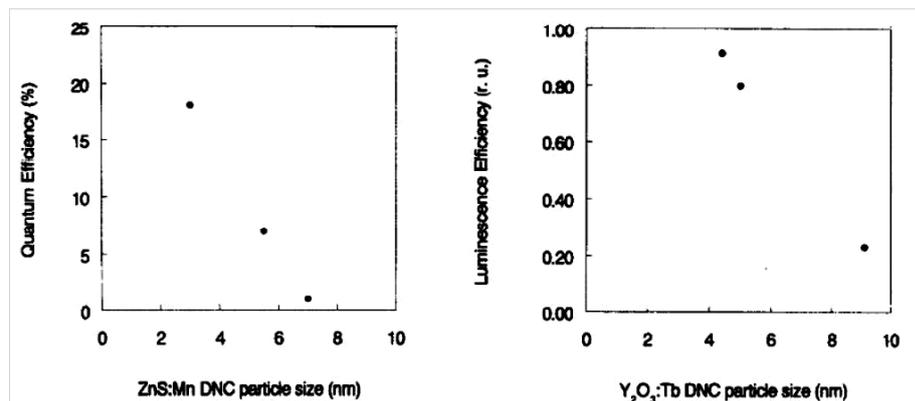
$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (29)$$

onde  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$  são as taxas de relaxação radiativa e não-radiativa respectivamente. O termo  $\tau_{b-b}$  (figura 21) 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:

$$\eta = \frac{1}{1 + \beta^{-1}D^2} \quad (30)$$

Onde  $\beta$  é igual a:  $\frac{A_{rad}}{A_{nrad}}$ .

A equação acima reafirma a forte dependência da eficiência luminescente com o tamanho do cristal [5].



**Figura 22:** Variação da eficiência da Luminescência com o tamanho do nanocristal. Esquerda: ZnS : Mn<sup>2+</sup> e Direita: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Tb<sup>3+</sup>[50].

## 5.2. Interações Nanoscópicas

Interações com dimensões do tipo *nanométricas* ( $10^{-9}$  m), levam a outro olhar que não seja o convencional. Tais interações podem modificar a luminescência de um material via interações com o campo cristalino, acoplamento elétron-fônon e interações entre luminóforos vizinhos. Vamos detalhar melhor essas relações.

- **Interação com campo cristalino**

As diferentes propriedades ópticas encontradas, em matrizes hospedeiras, têm certa dependência com o 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. A 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 [5].

- **Acoplamento Elétron-fônon**

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 população 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 [13].

Quando se trata de cristais em escalas *micrométricas* ( $10^{-6}$  m) e *nanométricas* ( $10^{-9}$  m), são observadas 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 podem ser explicados, 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 nanopartículas. 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 nanopartículas, ou seja, o meio contido pelas nanopartículas 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]:

$$\tau = \frac{1}{f_{dip.el.} \left[ \frac{1}{3}(n^2+2) \right]^2 n} \frac{\lambda_0^2}{n} \quad (31)$$

onde  $f_{dip.el.}$  é a força de oscilador de uma transição do tipo dipolo elétrico,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo e  $n$  o índice de refração.

A dependência do tempo de vida radiativo com o índice de refração surge 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 (32) o  $n$  por  $n_{eff}$  que é definido por Meltzer [52] :

$$n_{eff} = x \cdot n_{Y_2O_3} + (1 - x) \cdot n_{med} \quad (32)$$

Sendo  $x$  a representação da fração do espaço ocupado pelas nanopartículas.

- **Interação entre luminóforos vizinhos**

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, portanto a modificações a cerca da probabilidade da transferência de energia [5].

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:

$$P_{AB} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (33)$$

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

# CAPÍTULO 6

Parte Experimental: Fabricação e caracterização da Matriz de  $Y_2SiO_5$  dopada com o íon de Tértbio e codopada com os íons Tértbio-Itérbio

*Neste capítulo se faz uma breve introdução das técnicas e propriedades utilizadas e descreve a influência da matriz hospedeira utilizada (Oxiortosilicato de Ítrio) sobre as propriedades ópticas de um íon dopante.*

## **6. Matriz hospedeira**

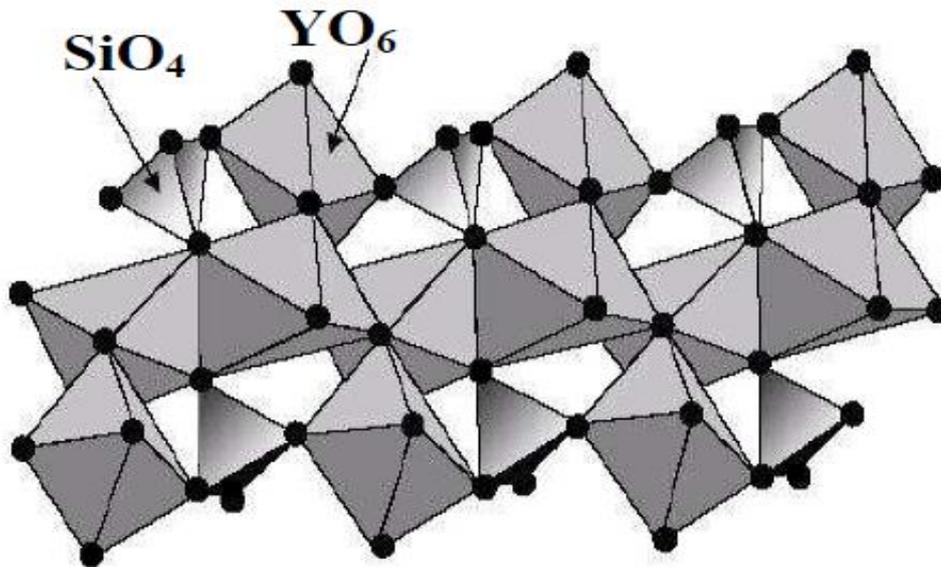
A procura de uma matriz mais eficiente para a geração de luz para determinados fins ópticos, leva a pesquisa de variados hospedeiros dopados com distintos íons ativadores de luminescência, como certos íons de terras raras, e que podem ser aplicados como meios ativos de lasers, em lâmpadas fluorescentes, mostradores ópticos, geradores de luz branca, entre outros sistemas.

As matrizes formadas por oxiortosilicatos ou silicatos de terras-raras  $TR_2(SiO_4)O$ , onde TR é um elemento químico trivalente positivo (lantanídeos  $Ln^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ), são bem conhecidos como materiais luminescentes. Os oxiortosilicatos de  $TR_2(SiO_4)O$ , são constituídos por dois diferentes tipos de ânions, os íons orto-silicato,  $(SiO_4)^{4-}$ , e os íons oxi,  $O^{2-}$ , ligados aos íons terras-raras que ocupam sítios cristalográficos de baixa simetria [54, 55]. Particularmente, dentre esse grupo destaca-se o oxiortosilicato de ítrio ( $Y_2SiO_5$ ). O oxiortosilicato de ítrio é um importante material hospedeiro que apresenta excelentes propriedades térmicas e químicas assim como propriedades luminescentes quando dopados por diferentes ativadores terras-raras (TR), o que o torna um bom hospedeiro para sistemas laser e outros dispositivos luminescentes [56, 57].

A estrutura do  $Y_2SiO_5$  é isoestrutural com os terras-raras oxiortosilicatos. Escrita inicialmente como  $TR_2(SiO_4)O$ , este sistema apresenta dois grupos espaciais monoclinicos polimórficos dependentes do raio iônico do íon de TR [54, 58]. A estrutura X1- $TR_2SiO_5$  cristaliza para os terras raras com maior raio iônico ( La-Tb) e com grupo espacial  $P_{21} / c$  (grupo cristalográfico), chamado também como fase X1; por outro lado a estrutura X2- $TR_2SiO_5$  (conhecida como fase X2) cristaliza para os terras raras com menor raio iônico ( Dy-Lu) e com grupo espacial  $B_2 / b$  (grupo cristalográfico). Quando o elemento químico ítrio (Y) substitui o íon de TR na equação  $TR_2(SiO_4)O$ , a estrutura  $Y_2SiO_5$  pode se formar a temperatura ( $\geq 1100$  °C), dando origem à estrutura X1- $Y_2SiO_5$  ou através de uma modificação desta (X1- $Y_2SiO_5$ ) no processo de tratamento térmico a temperatura ( $\leq 1200$  °C), gerando assim a estrutura

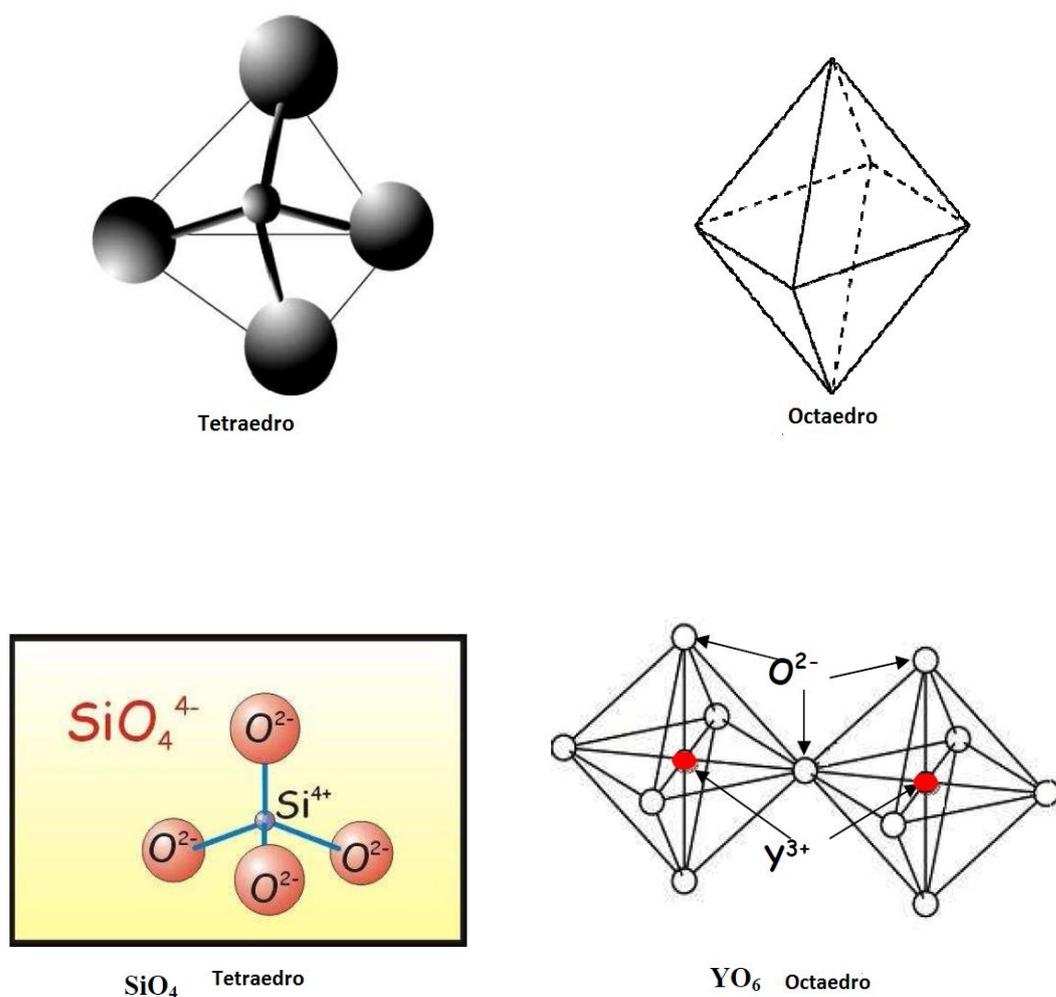
X2- $Y_2SiO_5$ , dependendo da sua preparação. A fase X1 se transforma na fase X2 em  $\sim 1190^\circ C$  e tem uma temperatura de fusão de  $1980^\circ C$  [54, 58].

Como parte desta pesquisa, a figura 23 mostra a complexa estrutura do cristal de  $Y_2SiO_5$  e a figura 24 mostra diagramas esquemáticos que ilustram as estruturas  $SiO_4$  e  $YO_6$  tetraedro e octaedro de  $Y_2SiO_5$  [55].



**Figura 23:** A complexa estrutura de cristal de  $Y_2SiO_5$  [55].

As imagens abaixo referente a figura 24 mostram as diferentes formas cristalográficas da matriz  $Y_2SiO_5$ , sendo formada pelas estruturas tetraédrica que é um poliedro composto por quatro faces triangulares, três delas encontram-se em cada vértice e pela estrutura octaédrica que possui composto de coordenação, tendo o íon oxí ( $O^{-2}$ ), como ligante.



**Figura 24:** Diagramas esquemáticos que ilustram as estruturas SiO<sub>4</sub> e YO<sub>6</sub> tetraedro e octaedro de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [55].

Em geral, os fósforos de oxiortosilicato de ítrio dopados com TR são sintetizados através de varios métodos, como o da reação em estado sólido do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e ativadores a temperatura elevada [59]. No entanto, este método requer um tratamento de alta temperatura, um longo período de processamento, moagem repetida e lavagem com produtos químicos. Estes processos tendem a degradar a eficiência de luminescência. O produto final apresenta partículas com forma irregular.

O Método de sol-gel também foi utilizado para sintetizar fósforos de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: RE<sup>3+</sup> por alguns pesquisadores [60, 61]. Os pós-preparados seguindo esta técnica apresentaram baixa cristalinidade e necessita de tratamento térmico de alta temperatura, o que resultou em complicadas aglomerações. A técnica de Pirólise por pulverização convencional também foi utilizado para preparar amostras de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> e Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Tb<sup>3+</sup> [62, 63]. O problema com esta técnica de preparação é a formação de partículas ocas e porosas, que não são desejáveis para fósforos eficientes. Além disso, com está

técnica de pirólise, os pós produzidos requerem alta temperatura no processo de tratamento pós- síntese para a cristalização e ativação das partículas de fósforo.

Neste trabalho de tese usaremos um método alternativo de fabricação destes pós de  $Y_2SiO_5$ , a técnica de 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 baixa durabilidade como mostra a (figura 25). Este processo é utilizado na produção de pós de óxidos cerâmicos homogêneos, devido o alto grau de pureza das amostras. Esta técnica de síntese produz o pó de  $Y_2SiO_5$  através de uma reação exotérmica entre os nitratos metálicos e o combustível orgânico. Está técnica mostrou ser eficiente na produção de óxidos de pós cerâmicos, tais como  $Al_2O_3$  [64] e  $Y_2O_3$  [65].



(a) Pessagem dos reagentes.



(b) Reagentes sob a gitação.



(c) Após agitação no forno pré-aquecido a  $\sim 500^{\circ}C$ .



(d) Amostra logo após o processo de síntese de combustão



**Figura 25:** Etapas de preparação das amostras.

## 6.1. Preparação das amostras - Considerações gerais:

Na preparação de amostras temos que levar em conta as seguintes considerações: A quantidade adequada ou estequiométrica de combustível com relação aos nitratos (oxidantes) de maneira a se obter a liberação máxima de energia para a reação. A determinação da razão entre o combustível e nitratos (mistura redox) de tal forma que reajam completamente, pode ser baseada no cálculo das valências oxidantes e redutoras totais dos componentes da mistura [54, 66, 64, 63]. De acordo com a química de propelentes, os produtos usuais de uma reação de combustão são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Portanto, os elementos C e H são considerados elementos redutores com as valências correspondentes a +4 e +1; oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, e o nitrogênio com valência zero.

Da mesma forma, no processo de síntese por combustão de óxidos cerâmicos, metais como Y, Al e Zr, são também considerados como elementos redutores com valências (+3, +3 e +4), respectivamente. Portanto, esse conceito, significa que metais trivalentes como  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , ou  $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$  apresentam valência total igual a -15. Da mesma forma, combustíveis como ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) e glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) apresentam valência igual a +6 e +9, respectivamente [23]. Estes combustíveis diferem no seu poder redutor e na quantidade de gases que eles geram, afetando assim as características do produto de reação, pois quanto maior a quantidade de gases liberada, maior o calor dissipado. Usando ureia como combustível leva a um tipo de combustão flamejante e é o que gera a mais alta temperatura no meio reacional [23].

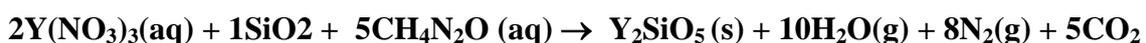
## 6.2. Preparação de $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ dopada com íon lantanídeo $\text{Tb}^{3+}$ e codopada com os íons lantanídeos $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ .

O método de síntese por combustão é adotado neste experimento na fabricação de pós de oxiorossilicato de ítrio dopado com térbio e codopado com térbio e itérbio. As matérias primas foram reagentes de nitrato de térbio [ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,9%], nitrato de itérbio [ $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99,999%], nitrato de ítrio [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 98%], dióxido de silício  $\text{SiO}_2$  (0.014  $\mu\text{m}$  diâmetro) e ureia [ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , Sigma, 99,5%], usado como combustível. No caso dos materiais nanocristalinos com oxiorossilicato de ítrio dopado com térbio e codopado com térbio e itérbio, as composições utilizadas foram:  $[(\text{Y}_{1-n}\text{Tb}_n)_2\text{SiO}_5$  ( $n=0,002$ ;  $0,006$  e  $0,012$ )] e  $[(\text{Y}_{1-n}$

$n\text{Tb}_{n1}\text{Yb}_{n2})_2\text{SiO}_5$  ( $n = n1+n2$ ), com valor fixo de  $n1 = 0,006$  e valores diferentes de  $n2 = [0,01; 0,02; 0,03; e 0,05]$ .

Como forma ilustrativa de fabricação das amostras, descreveremos neste item a preparação de oxiortosilicato de ítrio puro  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , considerando que as demais amostras dopadas com TRs seguem os mesmos procedimentos:

O processo de fabricação dos pós de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  é através de uma reação exotérmica, o qual ocorre a  $\sim 500^\circ\text{C}$  de acordo com a seguinte equação:



Como primeiro passo, os nitratos, dióxido de silício e a ureia, em quantidades estequiométricas, foram dissolvidos em água deionizada ( $\sim 25$  ml). A solução foi misturada sob constante agitação durante 10 min, para transformá-los em um gel transparente. Depois, o gel resultante foi colocado em um forno pré-aquecido a  $500^\circ\text{C}$ . Assim que ocorre a termalização da amostra, após uns minutos, a reação tem início através dos seguintes passos: a mistura inicial se decompõe, desidrata e inflama após cerca de 8-10 minutos, liberando grande quantidade de gases para logo formar o produto cerâmico. Finalmente, os pós foram tratados termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  durante 3 horas, é usada essa temperatura para o tratamento térmico por ser a temperatura ideal para a formação da fase  $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5$ , se usarmos outras temperaturas como por exemplo  $900^\circ\text{C}$ , não haverá formação da fase cristalina completa de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , e se usarmos uma temperatura maior que  $1100^\circ\text{C}$  poderemos ter a formação da fase  $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ , que não é o objetivo desse trabalho por isso usamos a temperatura  $1100^\circ\text{C}$  numa atmosfera de ar e taxa de aquecimento de  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ . Após o tratamento térmico, o processo de resfriamento da amostra seguiu a uma taxa de  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ . O diagrama a seguir na figura 26 mostra esquematicamente o processo de fabricação da amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ .

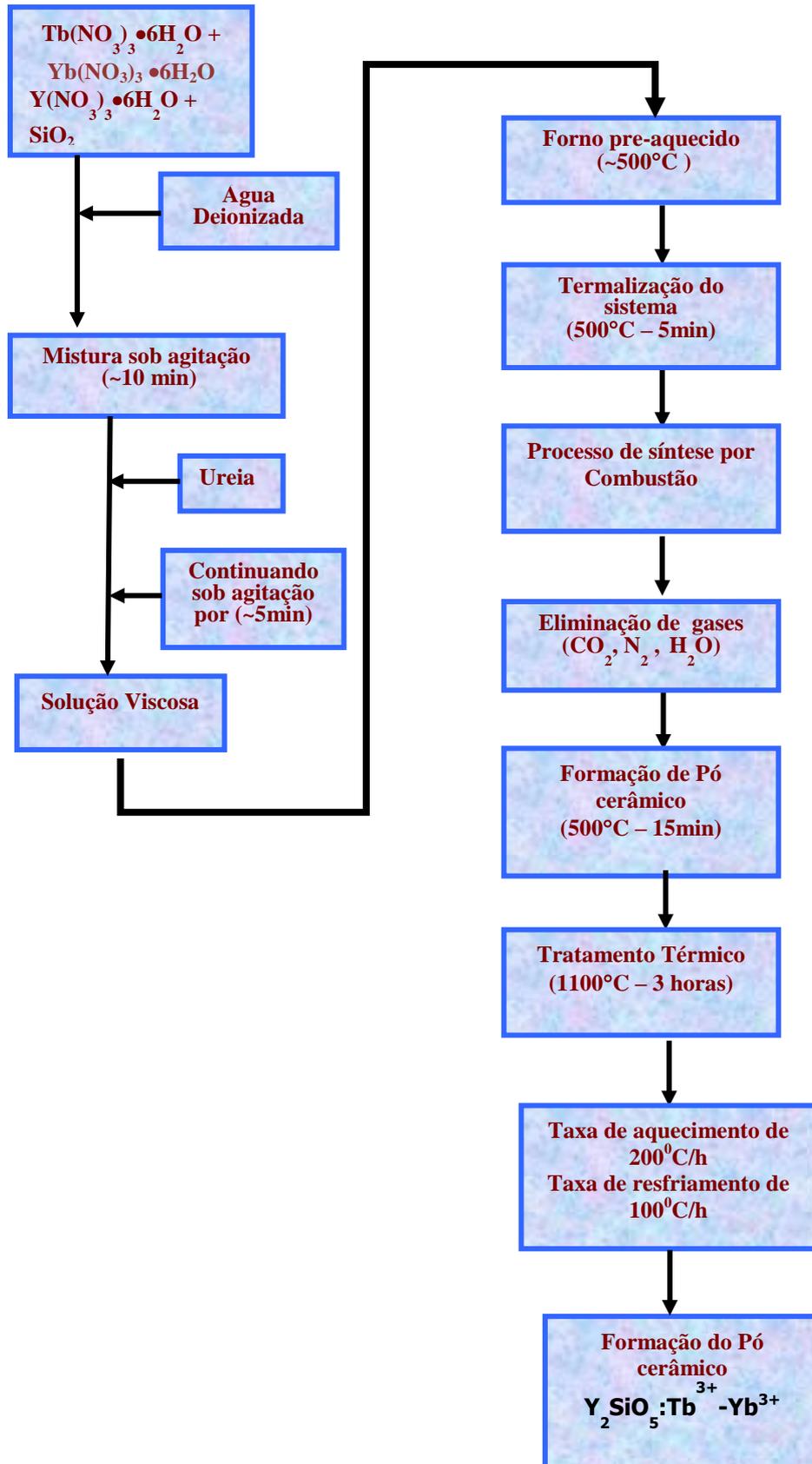


Figura 26: Diagrama do processo de síntese de combustão.

### 6.3. Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (X-Ray Diffraction – DRX) 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 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  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica, **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  $\Delta E$  do elétron aparece como um fóton de raios-X de frequência  $\nu$ , 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 e aparece da energia máxima de bombardeamento dos elétrons [67,68]. 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 Å [69]. Para a detecção da difração de raio-X em um meio cristalino, são necessários alguns métodos, tais como: método do pó, método de laue e o método rietveld que foi um dos métodos utilizado no trabalho.

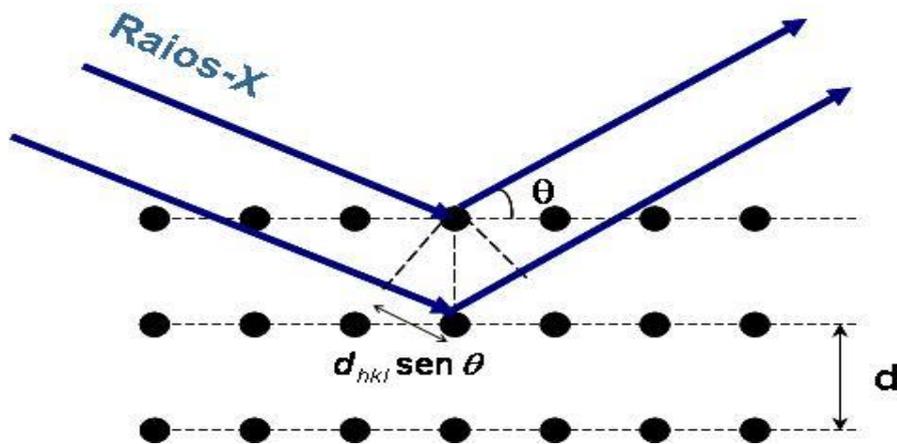
O Método de Rietveld é um mecanismo comparativo utilizado no processo de identificação da substância, no qual o difratograma da amostra é comparado com um padrão difratométrico, a fim de retirar informações a cerca da estrutura cristalina dos materiais. Este mecanismo é feito ponto a ponto, ajustando as diferenças encontradas pelo método dos mínimos quadrático. 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 [5].

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). 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 27) . Um feixe de raios-x incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ . O ângulo de incidência é  $\theta$ . 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 [70,71]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (34)$$

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



**Figura 27:** Difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar  $d$ .

Vale a pena salientar, que o tamanho médio de cristalitos também pode ser determinado através de 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 [5]. Através da Lei de Scherrer [72, 81], podemos estimar através dos difratogramas o diâmetro médio das partículas:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (35)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\beta$  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  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

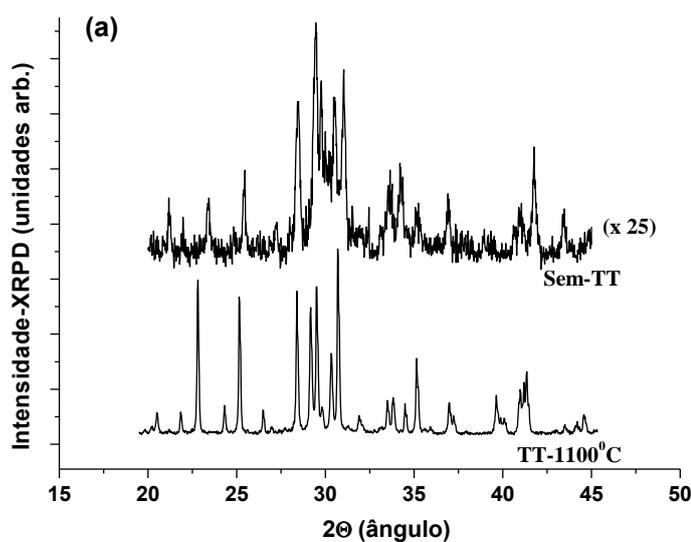
#### 6.4. Caracterização da amostra $Y_2SiO_5$ dopada com íon lantanídeo $Tb^{3+}$ e codopada com os íons lantanídeos $Tb^{3+}$ e $Yb^{3+}$ por DRX:

Como foi dito anteriormente, DRX é uma poderosa técnica que pode identificar com boa precisão as fases cristalinas em um determinado material. Na obtenção dos resultados de difratometria de raios-X deste trabalho, os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando o difratômetro Bruker AXS D8 (radiação  $CuK\alpha$ , 40 kV e 40 mA) e operando com a configuração Bragg-Bretano  $\theta/\theta$ . Os padrões da difração de raio-X em

pó (DRXP) foram coletados em uma geometria plana com passos de 0.02 graus e com um tempo de acumulação de 30 segundos por passo. Os dados do DRXP foram refinados usando o método Rietveld com o software GSAS e usando a interface gráfica EXPGUI [5]. A caracteriza de difração de raios-X foi feita na Universidade Federal fluminense, pelo professor Renato Guimarães.

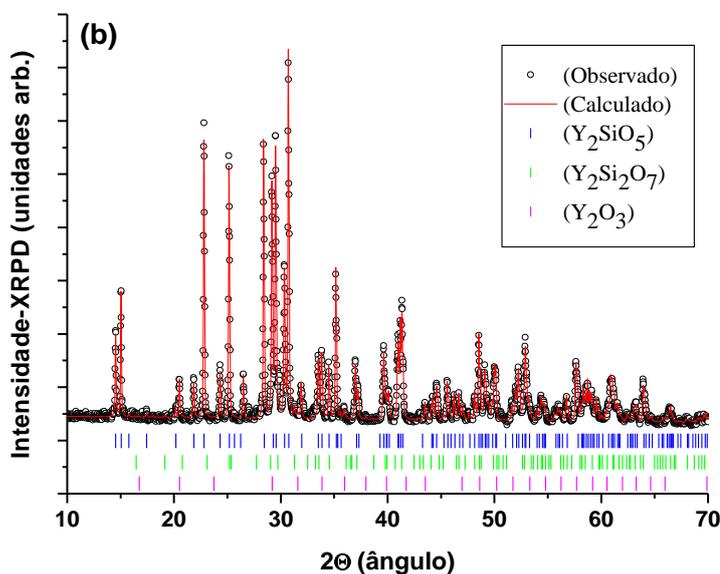
Os resultados de difratometria de raios-X das amostras foram comparados com o padrão de referência do  $Y_2SiO_5$  obtido do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards): JCPDS No. 41-4 [54]. A análise de DRXP para as amostras  $Y_2SiO_5$ , codopadas com 0.6 wt % de  $Tb^{3+}$  e com 3.0 wt % de  $Yb^{3+}$  obtidos pelo presente método de combustão a 500°C e calcinados a 1100°C, são mostrados nas (figuras 28, 29). A amostra sem tratamento térmico (preparada a 500°C) apresenta uma cristalização parcial de pequena intensidade. Contrariamente, para as amostras com tratamento térmico a 1100°C o difratograma de RX revela a formação da fase complexa final dos óxidos cerâmicos após o processo de calcinação, mostrando uma completa cristalização com picos de difração bem definidos.

Da mesma forma, para maiores concentrações dos íons térbio  $Tb^{3+}$ , e codopados com íons itérbio  $Yb^{3+}$ , a difração padrão exhibe reflexões características da matriz com fase X1- $Y_2SiO_5$ . Não houve diferença na formação da fase cristalina X1- $Y_2SiO_5$ , onde pode ser observado, quando íons de itérbio e térbio foram “hospedados” na matriz de  $Y_2SiO_5$ . Isso indica que alguns sítios ocupados pelos íons  $Y^{3+}$  foram substituídos pelos íons  $TR^{3+}$  na amostra cristalina X1- $Y_2SiO_5$ , com base nas valências idênticas (+3). Usando a análise Rietveld de refinamento, podemos verificar a presença de três estruturas cristalinas  $Y_2SiO_5$ ,  $Y_2SiO_7$  e  $Y_2O_3$ . No entanto, também é observado que através deste método de fabricação é possível sintetizar 87,05% da fase X1- $Y_2SiO_5$ , como esperado, de acordo à análise Rietveld mostrada na tabela 2.



**Figura 28:** Difratoograma de DRXP de pós de oxiortosilicato de ítrio preparados pelo método de combustão. A figura mostra os espectros comparativos da amostra sem tratamento térmico (Sem-TT) e a amostra com tratamento térmico (TT).

Usando a amostra do difratograma com tratamento térmico, foram feitas análises utilizando o método Rietveld como mostra a figura 29.



**Figura 29:** Difratoograma de DRXP de pós de oxiortosilicato de ítrio preparados pelo método de combustão. A figura mostra os espectros com refinamento Rietveld dos dados experimentais.

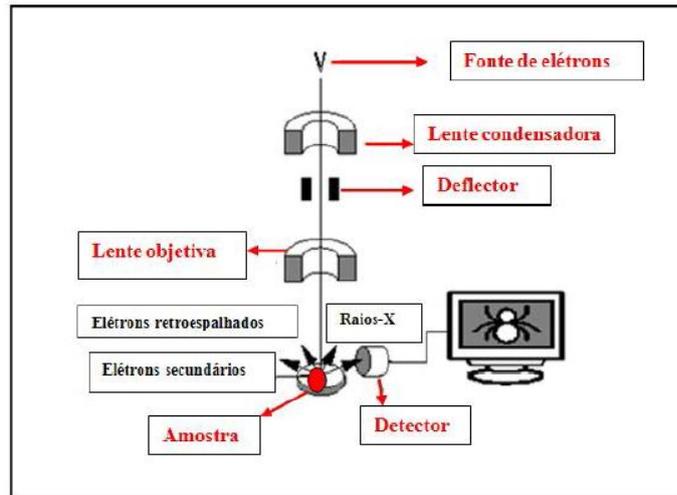
**Tabela 2:** Refinamento Rietveld dos pós de oxiortosilicato de ítrio mostrados no difratograma de RX da figura 28.

fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Peso Fração (%)	Número do cartão de PDF
grupo espacial					
simetria					
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	10.4161(8)	6.7247(2)	12.4923(7)	87.05	74.2011
I121/a Monoclinica					
Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5.4934(1)	10.8059(2)	4.6794(9)	10.35	86.1326
P21/c Monoclinica					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.6012(5)	10.6012(5)	10.6012(5)	2.60	74.2163
Ia-3 Cubica					

### 6.5 Caracterização da amostra Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> codopadas com os íons lantanídeos Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> por imagem MEV.

Nesta dissertação, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para avaliar as características microestrutural das amostras.

O fundamento básico da técnica de microscópio de varredura consiste na emissão de feixe de elétrons originado por um filamento de Tungstênio incidente sobre a amostra, ocasionando assim a emissão de diversos sinais decorrentes desta interação como mostra a figura 30. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) [73,74].

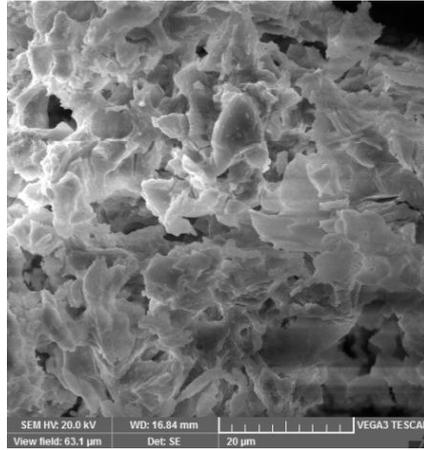


**Figura 30:** Esquema de funcionamento do aparelho de microscopia eletrônica de varredura [75].

A microscopia eletrônica de varredura tem sido amplamente empregada na caracterização de cerâmicos. Sua utilização consiste na observação direta da superfície, de bordas ou contornos de grãos e também, na caracterização de porosidade intragranular.

A morfologia da superfície das amostras apresentadas neste trabalho foram investigadas utilizando o modelo de bancada Hitachi TM-1000, juntamente com uma janela de berílio da Oxford Instruments e com um detector de energia dispersiva de raios-X (EDXS). A tensão de aceleração é ajustado a 15 kV. A Imagem foi obtida por um detector eletrônico de retro-espalhamento .

A figura 31 mostra a imagem MEV da amostra codopada de  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$  (0,6 wt%)  $Yb^{3+}$  (3,0 wt%). Pode se observar que a amostra apresenta um aglomerado de partículas no formato de flocos e com varias dimensões. Esse formato geométrico é característico do próprio processo de fabricação através da técnica de síntese por combustão. As outras amostras apresentam o mesmo resultado.



**Figura 31:** Imagem MEV de pós de oxiortosilicato de ítrio preparados pelo método de combustão e com tratamento térmico. A figura mostra a barra da escala de 20 μm.

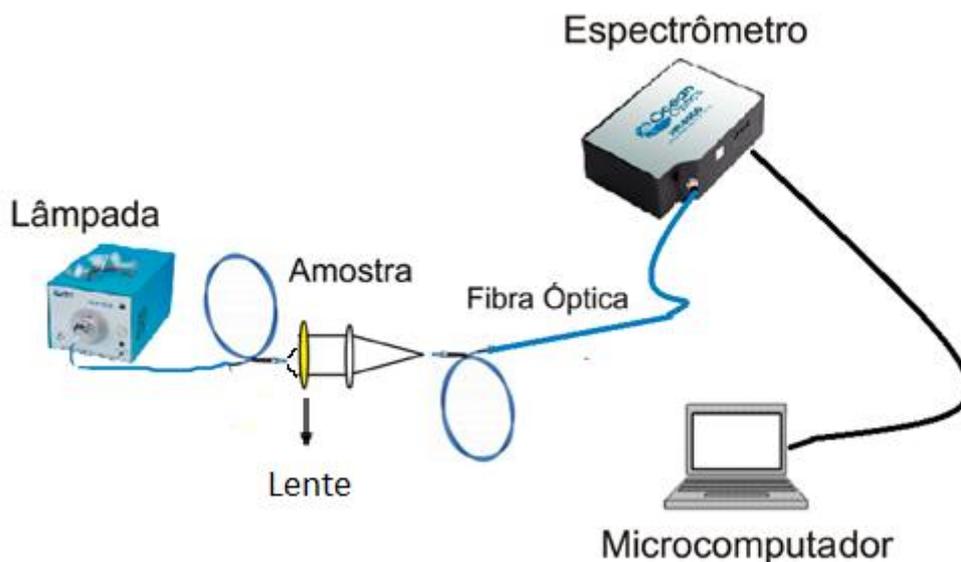
# **CAPÍTULO 7**

Parte Experimental: Estudos da Fluorescência Stokes e de  
Conversão Ascendente de Energia (CAE) Cooperativo

Fotoluminescência é o processo no qual determinada substância atinge um estado excitado a partir da absorção de radiação eletromagnética, e, a seguir, reemite fótons, passando a um estado de energia baixa. A radiação emitida pode ter energia menor ou maior do que a energia dos fótons absorvidos, dependendo dos mecanismos envolvidos no processo. Na situação em que os fótons emitidos possuem comprimento de onda maior do que os absorvidos, a luz emitida é denominada fotoluminescência Stokes, e a diferença de energia entre as radiações absorvida e emitida é conhecida como “deslocamento Stokes”. Quando a radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação usada na excitação, temos a chamada fotoluminescência anti-Stokes. A diferença de energia entre essas radiações é então denominada deslocamento anti-Stokes.

Neste capítulo vamos analisar o espectro de fluorescência das amostras de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  dopadas com o íon térbio:  $\text{Tb}^{3+}$  (fluorescência Stokes) e codopadas com os íons térbio-itérbio:  $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  (fluorescência anti-Stokes), analisar o tempo de subida da dinâmica temporal das amostras codopadas e simular esta evolução através de um mecanismo de interação cooperativo, sendo representada por um sistema de equações de taxas acopladas descrevendo a população de cada nível.

O experimento de fluorescência Stokes foi elaborado utilizando uma lâmpada de Xe - ultravioleta com emissão em  $\lambda = 255 \text{ nm}$  e potência de 300 mW, uma fibra óptica para colimar a emissão da lâmpada sobre a amostra e uma lente com distância focal 5cm para focalizar a emissão da lâmpada na amostra e uma segunda fibra óptica para coletar a fluorescência emitida pela amostra, com transmissão no UV-Visível, com a maior intensidade possível. Esta fibra óptica leva a radiação coletada até um Espectrômetro HR4000-Vis-NIR Ocean Optics, o qual está conectado a um microcomputador. A (figura 32) apresenta o esquema utilizado do experimento de fluorescência Stokes.



**Figura 32:** Esquema do aparato experimental referente à luminescência Stokes.

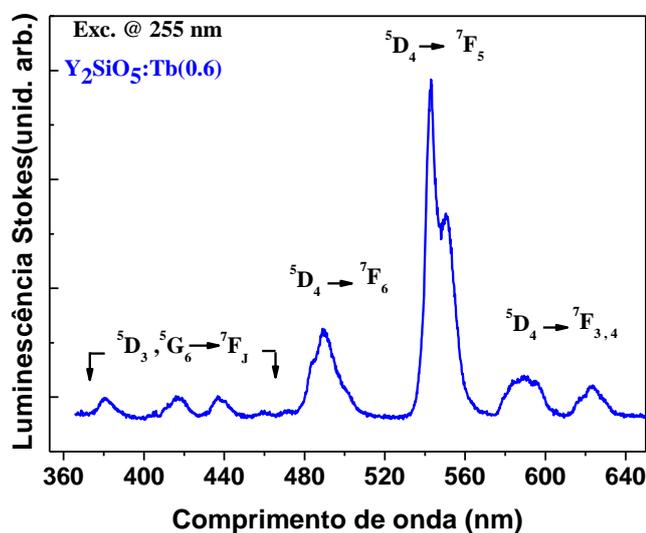
### 7.1 Luminescência Stokes do $Tb^{3+}$

Entre a variedade de íons TR comumente utilizada para dopar diferentes tipos de materiais, existe um interesse considerável sobre os íons de  $Tb^{3+}$  devido à sua emissão verde estimulada através da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (~549nm). Geralmente por ser esta transição a mais intensa, ela apresenta um excelente potencial para diversas aplicações ópticas, tais como dispositivos fluorescentes, dispositivos eletroluminescentes, amplificadores ópticos, armazenamento óptico de alta densidade entre outros [57, 58]. Além do mais, o espectro de fluorescência do  $Tb^{3+}$  mostra linhas de emissão que vão desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.

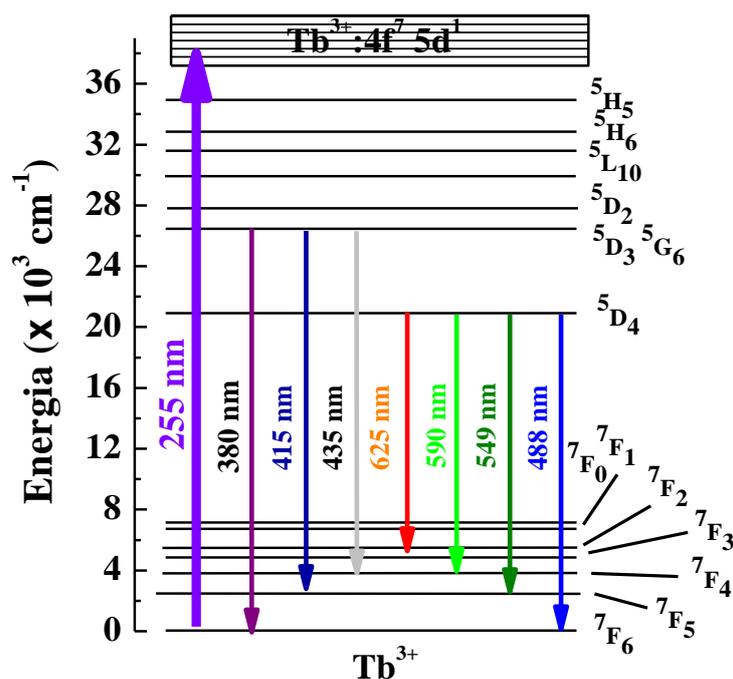
Neste trabalho de tese, as propriedades luminescentes de nanocristais de  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  foram investigadas através da medição da fotoluminescência (FL) destes pós-sintetizados com tratamento térmico (TT). As linhas de emissão FL dos pós de  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  quando excitado em um comprimento de onda  $\lambda=255nm$ , são mostradas na figura 33. Observa-se que o espectro de emissão Stokes da amostra  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  apresenta linhas de transição  $f-f$  ( $Tb^{3+}$ ) da configuração eletrônica  $4f^8$ , correspondentes às transições a partir de estados excitados de maior energia para estados excitados de menor energia. As emissões mais intensas, no intervalo de 470-650nm, correspondem às transições:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=1,3, 4, 5, 6$ ) e as menos intensas, no intervalo de 350-

450nm, correspondem as transições: ( $^5D_3, ^5G_6$ )  $\rightarrow$   $^7F_J$  (J=3, 4, 5, 6). Observa-se também que a emissão mais forte está localizada em  $\sim 549$  nm e corresponde à transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (região do verde). Portanto, a partir do espectro de emissão, pode-se dizer que a parte principal da energia de excitação foi emitida como fótons a partir do nível  $^5D_4$ . Como o nível intermediário  $^5D_4$  possui uma energia de  $\sim 20.000$   $\text{cm}^{-1}$  e o fóton de excitação uma energia de  $\sim 39.000$   $\text{cm}^{-1}$ , podemos afirmar que a população deste nível ( $^5D_4$ ) é preenchida por uma sequência de processos de relaxação interna a partir do nível de energia mais elevado  $^5D_3$  do  $\text{Tb}^{3+}$  nos pós de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ .

Para entender a dinâmica envolvida no processo de emissão da fluorescência Stokes, recorreremos ao diagrama simplificado de níveis de energia relevantes do íon  $\text{Tb}^{3+}$ , assim mostrado na figura 34. Inicialmente, os íons de térbio no estado fundamental  $^7F_6$ , são promovidos para o aglomerado de estados  $4f^75d^1$  através da absorção direta de um fóton UV de excitação ( $\lambda=255\text{nm}$ ). Subsequentemente, os estados emissores  $^5D_3$  e  $^5D_4$  são preenchidos depois de sucessivas etapas de relaxações não radiativas. Estas emissões correspondem às transições:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  (J=1,3, 4, 5, 6) no intervalo de 470-650nm, e às transições: ( $^5D_3, ^5G_6$ )  $\rightarrow$   $^7F_J$  (J= 3, 4, 5, 6) no intervalo de 350-450nm.

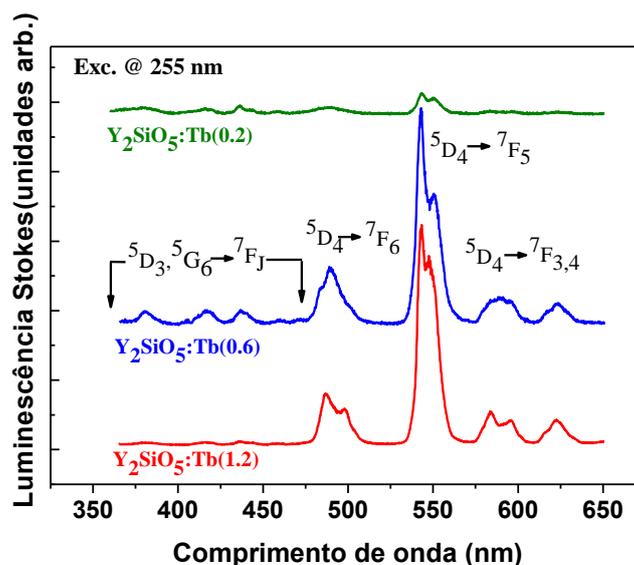


**Figura 33:** Espectro de luminescência da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$  com tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ .



**Figura 34:** Níveis de energia do Tb<sup>3+</sup> e a dinâmica envolvida no processo de emissão da fluorescência.

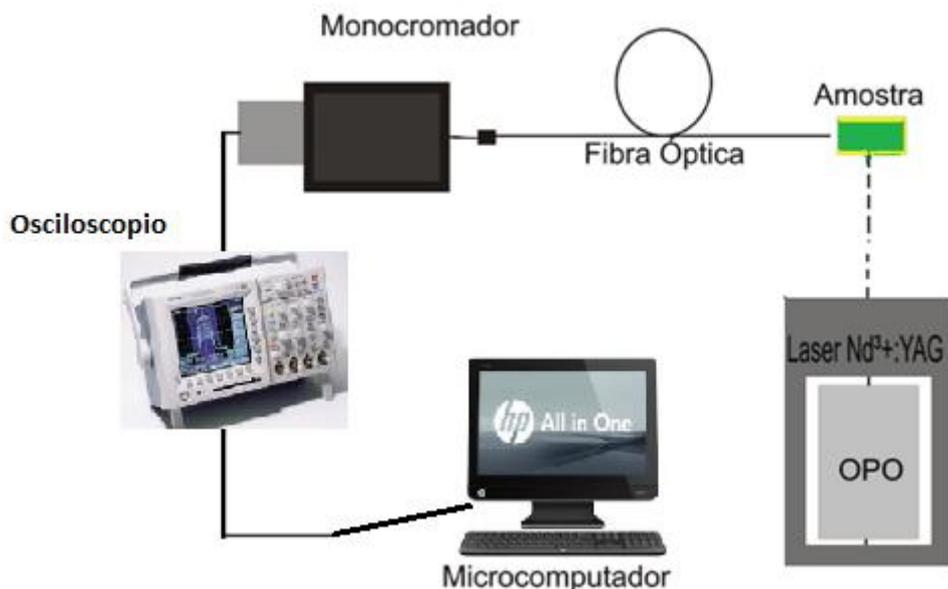
A figura 35 mostra o espectro de emissão Stokes dos pós de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> para diferentes concentrações de Tb<sup>3+</sup> (0,2; 0,6 ; 1,2 wt%). Obtendo emissões fluorescentes mais intensas no intervalo de 470-650nm [<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=1,3, 4, 5, 6)] para as amostras com maior concentração de Tb<sup>3+</sup> assim como emissões menos intensas no intervalo de 350-450nm [(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub>) → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=3, 4, 5, 6)]. Ressaltando também que as emissões (<sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub>) → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=3, 4, 5, 6) diminuem com o aumento da concentração de Tb<sup>3+</sup>, por ocorrer um efeito denominado quenching onde a supressão da fluorescência. Se observarmos as amostras dopada Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb(0,6) e Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb(1,2), temos nas transições <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> e <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3,4</sub>, bandas com características diferentes onde na amostra Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb(1,2), a uma maior concentração de elétrons favorecendo a presença do efeito Stark.



**Figura 35:** Espectro de luminescência da amostra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  para diferentes concentrações.

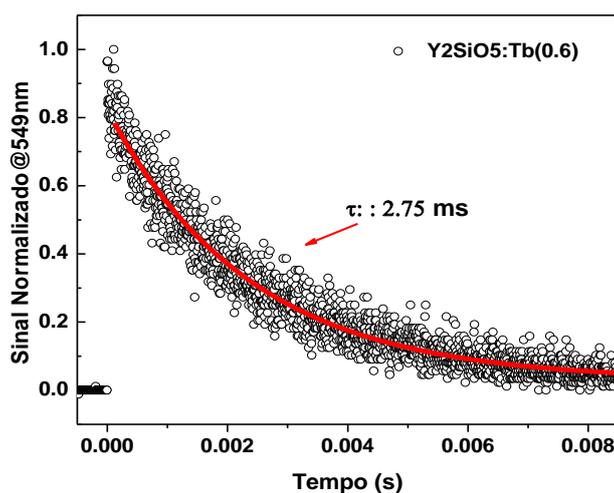
## 7.2 Luminescências Resolvidas no Tempo

Os experimentos de luminescência resolvidas no tempo foram realizados utilizando um laser com sistema Q-Switched sintonizável - OPO (Opotek Vibrant 355 II), bombeado pelo terceiro harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG, com uma frequência de 10 Hz e largura de pulso de 10 ns. Para excitar o material, o feixe do laser foi focalizado na superfície da amostra usando uma lente com distância focal de 5 cm, e a emissão da luminescência foi coletada em modo de reflexão através de uma fibra ligada a um monocromador (Horiba Micro-FC) que por sua vez estava ligado a um tubo fotomultiplicador (Hamamatsu R928) e um osciloscópio digital (Tektronix TDS-2000B). A figura 36 contém o esquema do aparato experimental para a realização da medida de luminescência resolvida no tempo.



**Figura 36:** Esquema do aparato experimental referente a luminescência resolvida no tempo.

A figura 37 mostra o espectro da medida de luminescência resolvida no tempo da emissão em ~549 nm, correspondente ao nível emissor  $^5D_4$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) da amostra  $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  usada neste trabalho. Os ajustes aplicados às curvas da dinâmica temporal das amostras foram obtidos através de um ajuste matemático usando a função de decaimento exponencial de primeira ordem, com os eixos  $y$  e  $x$  sendo os *offsets* de intensidade e tempo, respectivamente.



**Figura 37:** Espectro temporal de luminescência @549nm da amostra dopada  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}$  e excitada com laser pulsado@485nm.

### 7.3 Processos de Conversão Ascendente de Energia nas Amostras de $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .

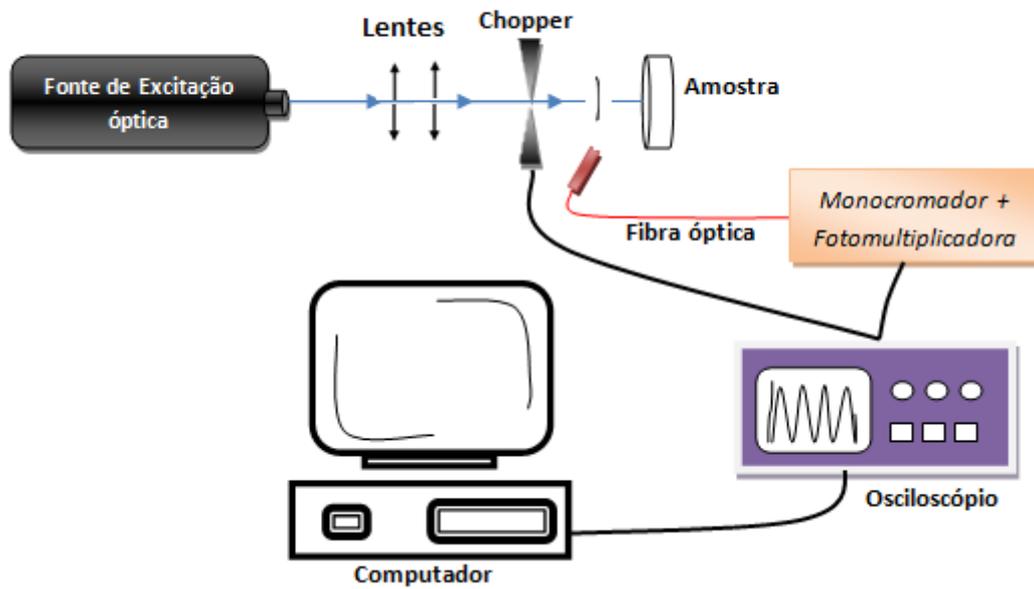
Como foi descrito nas seções anteriores, nanocristais dielétricos dopados com íons de terras raras apresentam características bastante interessantes em sua emissão luminescente como, por exemplo: podem ser observados processos não lineares como os efeitos de conversão ascendente de energia (CAE) nestes materiais. Devido ao grande número de aplicações fotônicas que estes materiais podem apresentar, existe no momento um grande interesse no uso deste tipo de fenômeno para o desenvolvimento de dispositivos para diversas aplicações fotônicas.

Nesta parte da tese, estudamos o fenômeno de CAE-Cooperativo em nanocristais codopados  $\text{Tb}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Utilizando um laser de diodo contínuo em  $\lambda=975\text{nm}$ , observamos a emissão luminescente verde proveniente do nível  $^5\text{D}_4$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) do  $\text{Tb}^{3+}$  e caracterizamos o seu comportamento em função do comprimento de onda de excitação. Utilizando um modelo de equações de taxa, foi possível descrever os processos de CAE-Cooperativo observados.

### 7.4 Luminescência CAE:

As amostras estudadas foram sistemas codopados  $\text{Tb}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  [ $\text{Tb}(0.6):\text{Yb}(1.0)$ ;  $\text{Tb}(0.6):\text{Yb}(2.0)$ ;  $\text{Tb}(0.6):\text{Yb}(3.0)$  peso porcentual (wt%)]. Trabalhamos com amostras pequenas, constituídos por pastilhas com 3.0 mm de diâmetro e espessura de 2 mm. O aparato experimental está representado na figura 38. Utilizamos um laser de diodo contínuo, emitindo em 975 nm ( $2,0 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$  de intensidade) como fonte de excitação. O feixe de luz é modulado por um chopper (roda dentada) a uma frequência de 20 Hz. Visando à redução de ruído na detecção da luminescência foi utilizado um sistema de telescópio na modulação do laser (ponto focal do feixe coincide com a roda dentada). Posteriormente, a luz de excitação foi focalizada na amostra por uma lente de distância focal igual a 5.0 cm. A emissão da luminescência devido à processos CAE-Cooperativo, facilmente visível a olho nu, foi coletada por uma fibra óptica multimodo conectada a um monocromador, que por sua vez estava acoplado a uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico era processado e registrado por um osciloscópio acoplado a um micro-computador. Além destas medidas, estudamos a

dependência da intensidade da emissão de CAE-Cooperativo em função da potência do laser.



**Figura 38:** Aparato experimental responsável pela emissão CAE das amostras de  $Tb^{3+}:Yb^{3+} Y_2SiO_5$ .

# **CAPÍTULO 8**

## **Resultado e discussão**

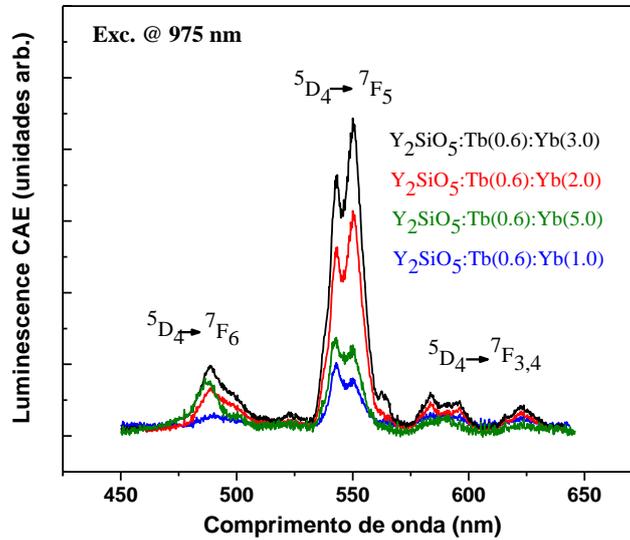
### 8.1 Resultados e Discussão do Fenômeno CAE-Cooperativo:

Vale salientar que o fenômeno de conversão ascendente de energia CAE caracteriza-se pela geração de luz com comprimento de onda menor do que o comprimento de onda de excitação. Neste mecanismo CAE, a intensidade da luz gerada ( $I_{CAE}$ ) será proporcional a uma potência ( $n$ ) da intensidade de excitação ( $I$ ), ou seja,  $I_{CAE} \propto I^n$ , onde  $n = 2, 3, \dots$ , representa o número de fótons absorvidos por fóton gerado. Nesse sentido, o gráfico de  $\ln(I_{CAE})$  vs  $\ln(I)$  nos proporcionará uma reta com inclinação  $n$ . Se  $n = 2$  significa que dois fótons do laser incidente são necessários para observar o fenômeno CAE [34].

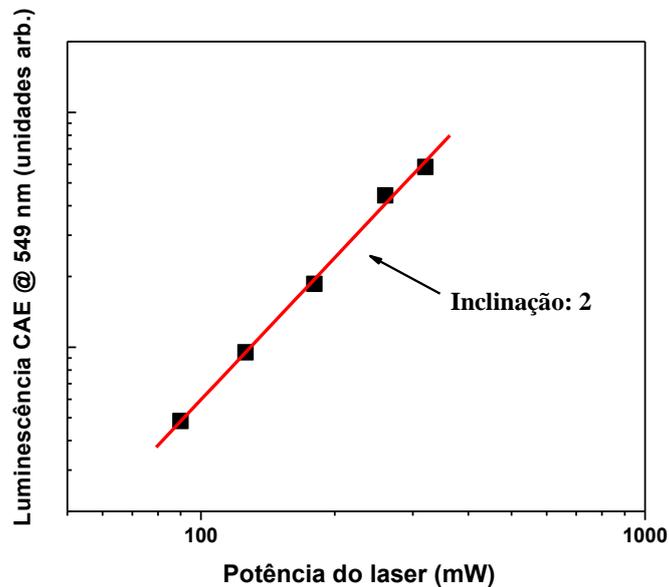
Nesta seção estudamos o fenômeno CAE em nanocristais de  $Tb^{3+}:Yb^{3+}:Y_2SiO_5$  codopados com íons de  $Yb^{3+}$  porque o  $Tb^{3+}$  não produz CAE com excitação de baixa energia. Para observar as emissões luminescentes no verde, foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda no infravermelho próximo  $\lambda=975nm$ , sendo atribuídas essas emissões às transições de níveis do térbio. A luminescência obtida se deve à transferência de energia do itérbio para o íon de térbio, 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 íon  $Yb^{3+}$ , nesse processo, desempenha um grande papel devido à sua grande seção de choque de absorção no infravermelho próximo ( $\sim 1\mu m$ ) sendo também um eficiente doador de excitação para outros íons de terras raras [72].

Do conjunto de amostras analisadas, a amostra codopada com concentrações de térbio (0,6wt%) e itérbio (3,0 wt%) apresentou a maior eficiência CAE tal como mostrado na figura 39. Observou-se também que quando incrementamos a concentração de  $Yb^{3+}$  para 5,0wt% ocorre uma diminuição da fluorescência CAE (quenching), indicando, portanto, que a concentração ideal de  $Yb^{3+}$  corresponde a 3,0wt%. Com o intuito de corroborar a não linearidade do processo da emissão da fluorescência, a figura 40 apresenta o resultado para a intensidade de luminescência CAE das linhas de emissão em  $\sim 549nm$  da amostra mais eficiente codopada com térbio (0,6wt%) e itérbio (3,0 wt%) em função da potência do laser incidente em  $\lambda=975nm$ . O gráfico de  $\ln(I_{CAE})$  vs  $\ln(I)$  nos proporciona uma reta com inclinação  $n \sim 2$ , indicando um comportamento não linear. Da mesma forma, para as outras concentrações utilizadas neste trabalho,

observa-se esta dependência não linear em todos os casos, como esperado em um processo que envolve a absorção de mais de um fóton de excitação [36].



**Figura 39:** Luminescência de CAE das amostras de  $Tb^{3+}:Yb^{3+} Y_2SiO_5$ , excitadas pelo laser de diodo CW em 975 nm.

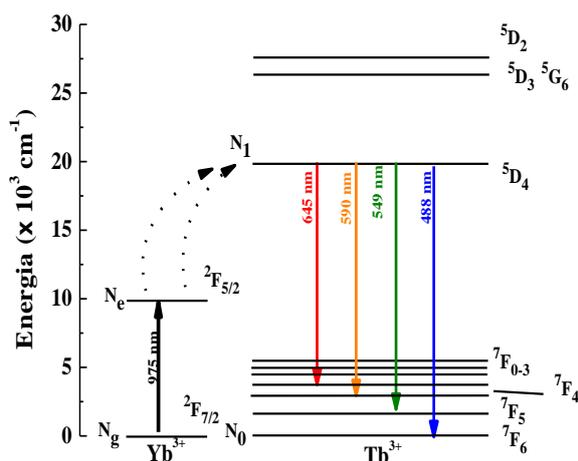


**Figura 40:** Comportamento não linear da luminescência de CAE da amostra de  $Tb^{3+}:Yb^{3+} Y_2SiO_5$ , ( $Tb^{3+}:0,6 ; Yb^{3+} :3,0$ ) excitadas pelo laser de diodo CW em  $\lambda=975nm$ .

Para entender a dinâmica envolvida no processo de emissão da fluorescência CAE observado, recorreremos ao diagrama simplificado de níveis de energia relevantes dos íons  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , assim mostrados na figura 41. O mecanismo CAE é descrito da seguinte forma:

Para observar a emissão luminescente no verde, foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda no infravermelho próximo  $\lambda=975nm$ . A luminescência obtida se deve à transferência de energia cooperativa de um par de íons de itérbio para um íon de térbio. Vale salientar que o íon de térbio não possui um nível ressonante no infravermelho próximo em  $\lambda=975nm$ . Com o intuito de contornar essa desvantagem e aprimorar a eficiência da emissão da fluorescência CAE, é necessário codopar a amostra de  $Tb^{3+}$  com o íon de  $Yb^{3+}$ . O uso do íon  $Yb^{3+}$  deve-se a sua grande seção de choque de absorção,  $\sim 2.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , correspondente à transição  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , a partir do estado fundamental.

O processo CAE envolve um par de íons de itérbio para cada íon de térbio próximo. O par de íons de itérbio envolvidos absorve a excitação em  $\lambda=975nm$  e transfere a energia absorvida ao íon de térbio mais próximo. Ao receber tal energia, o térbio emite no verde em torno de  $\lambda=549 \text{ nm}$ . Outro fato a considerar é o casamento ressonante entre as transições do  $Yb^{3+}$  (através de dois fótons) com o nível superior  $^5D_4$  do  $Tb^{3+}$ . Essas considerações levam a intuir uma melhora da fluorescência CAE devido às transições do íon  $Tb^{3+}$  quando codopadas com o íon  $Yb^{3+}$ .



**Figura 41:** Diagrama de níveis de energia simplificado para os íons de  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , apresentando conjuntamente a luminescência CAE e os diferentes possíveis mecanismos responsáveis por essa dinâmica.

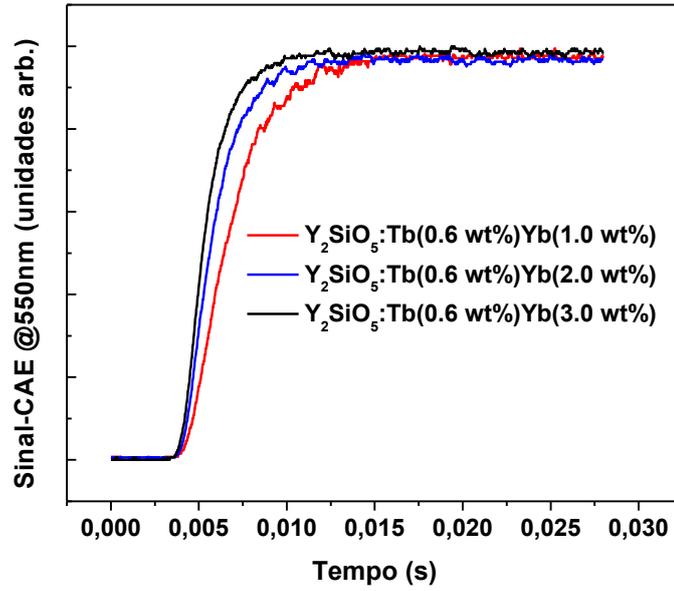
## 8.2 Resultado e Discussão: Luminescência CAE-Cooperativo em $\lambda=549\text{nm}$ da Transição do $\text{Tb}^{3+}$ : ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ .

Para entender a dinâmica envolvida neste processo não linear, recorreremos ao diagrama simplificado de níveis de energia (figura 42) e mostramos os possíveis mecanismos responsáveis da luminescência CAE na amostra  $\text{Tb}^{3+}:\text{Yb}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ .

Inicialmente consideramos dois processos simultâneos que acontecem no momento da excitação: (a) forte absorção dos fótons de excitação em 975 nm a partir dos níveis  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ , devido à grande seção de choque de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  e ao casamento de energia entre esses níveis e o laser de excitação. (b) absorção dos dois fótons de excitação, fornecidos pelo par de íons  $\text{Yb}^{3+}$ , por parte do íon  $\text{Tb}^{3+}$  a partir do estado excitado intermediário  ${}^5\text{D}_4$ .

A taxa de transferência de energia a partir de pares de  $\text{Yb}^{3+}$  para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  pode ser estimada por meio da análise da dinâmica do  $\text{Tb}^{3+}$  da luminescência CAE cooperativa. Neste caso, o laser infravermelho foi modulado por um chopper mecânico a uma frequência de 20 Hz e a dinâmica da luminescência em  $\sim 549\text{nm}$  ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ), foi monitorada com uma resolução temporal de  $\sim 0,02$  ms. O tempo de subida da luminescência pode ser utilizado para estimar a taxa de transferência de energia do par de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  para o íon de  $\text{Tb}^{3+}$ , uma vez que varia com a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , tal como mostrado na figura 40. A dinâmica das populações é investigada através de equações de taxa para as populações dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  [66 -76] e considerando o processo de transferência de energia  $k$  gerada a partir da contribuição cooperativa de par de íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , como sendo o parametro de ajuste neste modelo teórico-experimental. Por tanto, podemos dizer que a taxa de transferência de energia  $k$  desempenha um papel importante na emissão da luminescência CAE das amostras codopadas.

Com o intuito de modelar a dinâmica envolvida no processo da emissão da luminescência CAE-Cooperativo, mostraremos a evolução temporal das respectivas emissões em  $\sim 549\text{nm}$  ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ), assim mostrado na figura 41.



**Figura 42:** Dinâmica temporal da emissão CAE em  $\sim 549\text{nm}$  das amostras  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  [77].

### 8.3 Sistema de equações de taxa

Considerando a dinâmica envolvida no processo, como apresentado no sistema de níveis, e usando os valores das diversas transições, escrevemos as equações de taxa para a densidade de população de cada nível eletrônico relevante neste fenômeno [76, 78].

$$\frac{dN_g}{dt} = -R \cdot N_g + \frac{N_e}{\tau_e} + 2 \cdot k \cdot N_e^2 \cdot N_0 - 2 \cdot k_b \cdot N_g^2 \cdot N_1 \quad (1)$$

$$\frac{dN_e}{dt} = R \cdot N_g - \frac{N_e}{\tau_e} - 2 \cdot k \cdot N_e^2 \cdot N_0 + 2 \cdot k_b \cdot N_g^2 \cdot N_1 \quad (2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{N_1}{\tau_1} - k \cdot N_e^2 \cdot N_0 + k_b \cdot N_g^2 \cdot N_1 \quad (3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau_1} + k \cdot N_e^2 \cdot N_0 - k_b \cdot N_g^2 \cdot N_1 \quad (4)$$

Onde  $N_g$ ,  $N_0$ ,  $N_e$  e  $N_1$  são as populações envolvidas no processo CAE cooperativo a partir do estado fundamental do  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , o estado excitado  $^2\text{F}_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  e do estado excitado  $^5\text{D}_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$ . A taxa de bombeamento  $\mathbf{R}$  é dado por  $\sigma_i \mathbf{I} / h\nu$ ,

onde  $\sigma$  é a seção de choque de absorção do  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ), com valor de  $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^2$  [73]. A intensidade de bombeamento  $I$  na amostra: ( $0,4 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ). O tempo de vida do nível  $^2\text{F}_{5/2}$ ,  $\tau_e$ , é 0,9 ms [80].

Para resolver este sistema de equações de taxa, utilizamos os valores já mencionados das constantes e utilizando o programa *Matemática7.0* (ver apêndice B). Dos valores mostrados na tabela 3 relacionados aos tempos de decaimento da fluorescência, observa-se que o tempo de vida do nível  $^5\text{D}_4$  diminui a medida que aumenta a concentração de íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , o qual indica a presença de uma transferência de energia reversa (energy-back transfer) a partir dos íons do  $\text{Tb}^{3+}$  para os íons do  $\text{Yb}^{3+}$ . Sendo assim, no modelo de equações de taxa são considerados os dois parâmetros da taxa de transferência de energia  $k$ , e de energia reversa  $k_b$ .

O valor de  $\tau_l$  presentes nas equações (3) e (4) corresponde ao tempo de decaimento do nível  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  sem ser codopado com  $\text{Yb}^{3+}$ .

Os valores de  $k_b$  podem ser calculados diretamente a partir do tempo de vida do nível  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  quando codopado com  $\text{Yb}^{3+}$ , o qual pode ser representado da seguinte forma:

$$\frac{1}{\tau_{\text{Yb-Tb}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Tb}}} + k_b \quad (36)$$

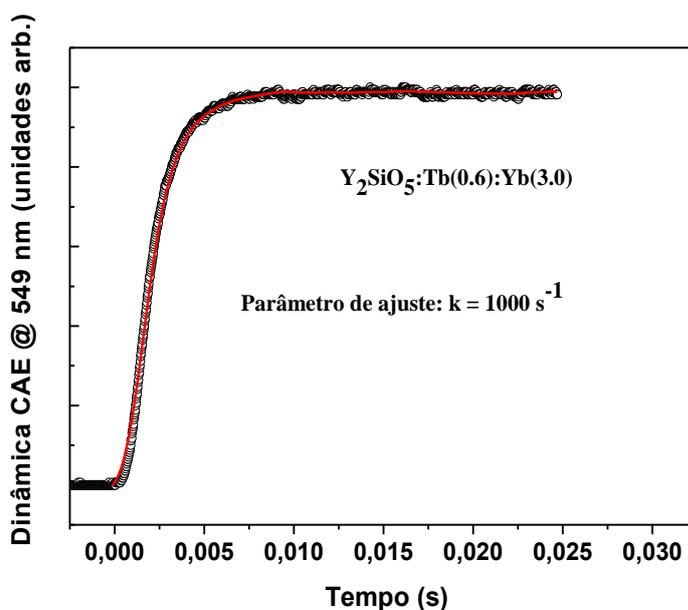
Onde  $\tau_{\text{Tb}}$  é o tempo de vida do nível  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  sem ser codopado com  $\text{Yb}^{3+}$ , e  $\tau_{\text{Yb-Tb}}$  é o tempo de vida do nível  $^5\text{D}_4$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  quando codopado com  $\text{Yb}^{3+}$ .

**Tabela 3:** Valores experimentais dos Tempos de vida das amostras: dopadas e codopadas com os íons  $\text{Tb}^{3+}:\text{Yb}^{3+} \text{ Y}_2\text{SiO}_5$ .

Amostra	Tempo de vida do estado $^5\text{D}_4$ @ 549 nm (ms)*
<b>Tb(0.6):Yb(1.0)</b>	<b>2.50</b>
<b>Tb(0.6):Yb(2.0)</b>	<b>2.45</b>
<b>Tb(0.6):Yb(3.0)</b>	<b>2.40</b>

\*Error: 0.01 ms

A evolução temporal da população  $^5D_4$  é governada pela equação (4) e ajustados numericamente usando os dados experimentais. A figura 43 mostra o ajuste teórico-experimental da amostra (mais eficiente) codopada com térbio (0,6wt%) e itérbio (3,0 wt%). Observa-se que ao sobrepor os dados teóricos obtidos com o espectro da dinâmica temporal obtemos um ajuste teórico-experimental bastante aceitável para a emissão da luminescência CAE em  $\sim 549\text{nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ).



**Figura 43:** Ajuste teórico-experimental da luminescência CAE em  $\sim 549\text{nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ).

O único parâmetro de ajuste utilizado foi de  $k$ , os valores obtidos para todas as amostras estudadas são resumidas na tabela 4. Como esperado, a taxa de transferência de energia aumenta com a concentração do íon dopante Yb<sup>3+</sup>. Isto é porque assim que aumentamos a concentração do íon doador Yb<sup>3+</sup> espera-se menores distâncias entre os íons doadores e aceitadores, conseqüentemente a taxa de transferência de energia terá um aumento com o inverso da sexta potência da distância interiônica.

**Tabela 4:** Valores das taxas de transferência de energia  $k$  que são envolvidos na dinâmica da Fluorescência CAE.

Amostra	@549nm-tempo-decaimento (ms)	K (s <sup>-1</sup> )
Y2SiO5:Tb(0.6)	$\tau = 2.75$	—
Y2SiO5:Tb(0.6)Yb(1.0)	$\tau = 2.50$	600
Y2SiO5:Tb(0.6)Yb(2.0)	$\tau = 2.45$	800
Y2SiO5:Tb(0.6)Yb(3.0)	$\tau = 2.40$	1000

Os valores encontrados teoricamente da taxa de transferência de energia:  $k$  foram obtidos usando o *software Wolfram Mathematica 7.0*.

Os arquivos dos dados experimentais são chamados pelo editor do *Mathematica* de **N1**, **N2**, **N3**, cada arquivo correspondente a uma amostra com suas respectivas concentrações, 0,6-1,0 wt. %, 0,6-2,0 wt. %, 0,6-3,0 wt. % de Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>.

Para encontrar uma solução numérica para as equações diferenciais parciais foi necessário usar um comando chamado *NDSolve*, definindo um parâmetro de ajuste denominado K.

Definimos as condições iniciais: em  $t = 0s$ , temos que as densidades de população dos níveis envolvidos apresentam as seguintes características:  $N_g = 1$ ; e  $N_0 = N_e = N_l = 0$ .

Ao obter a curva teórica obtida e sobrepondo-a ao resultado experimental, podemos definir o valor do K necessário para ajuste da sobreposição da curva teórica com a curva experimental.

Na figura 44, a sobreposição dos dados da amostra de 0,6wt. % de Tb<sup>3+</sup> com 1,0wt. % de Yb<sup>3+</sup> é descrita na curva em verde, enquanto que a solução numérica é descrita na curva vermelha. O ajuste obtido corresponde a  $K = 600s^{-1}$ .

Na figura 45, a amostra de 0,6wt. % de Tb<sup>3+</sup> com 2,0wt. % de Yb<sup>3+</sup> é descrita na curva em amarelo, enquanto que a solução numérica é descrita na curva em vermelho com o  $K = 800s^{-1}$ .

A amostra com 0,6wt. % de Tb<sup>3+</sup> e 3,0wt. % de Yb<sup>3+</sup> representado na figura 43 do capítulo 7, mostra o resultado do ajuste teórico de uma das amostras codopadas

estudadas e o modelo reproduz os dados experimentais de forma muito satisfatória. Com ajuste corresponde de  $K = 1000s^{-1}$ .

*Wolfram Mathematica 7.0.* Consideramos inicialmente ( $t=0$ ) que as densidades de população dos níveis envolvidos apresentam as seguintes características:  $N_g = 1$ ; e  $N_0 = N_e = N_1 = 0$ .

#### 8.4 Cálculo da Intensidade do Feixe de Excitação Óptica

O cálculo da intensidade é descrito da seguinte forma:

$$w_{20} = \frac{2f}{kw} \quad (37)$$

$$w_{20} = \frac{(2)(5cm)}{\left(\frac{2\pi}{0,975\mu m}\right)(0,1cm)} = 15,5\mu m = 15,5 \times 10^{-4}cm \quad (38)$$

Onde  $f$  é a distância focal da lente,  $k$  é o número de onda que é dado por  $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ , e  $w$  a cintura do laser que equivale a (1mm ou 0,1cm). Para chegar ao cálculo final da intensidade precisa-se calcular também a área que é dada por:

$$A = \pi(w_{20})^2 \quad (39)$$

$$A = \pi(15,5 \times 10^{-4}cm)^2 \quad (40)$$

$$A = 7,5 \times 10^{-6}cm^2 \quad (41)$$

Intensidade:

$$I = \frac{p}{A} \quad (42)$$

$$I = \frac{0,3w}{7,5 \times 10^{-6}cm^2} \quad (43)$$

$$I = 0,4 \times 10^5 \frac{w}{cm^2} \quad (44)$$

### Cálculo da Taxa de Bombeamento

$$R = \frac{\sigma \cdot I \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (45)$$

Para resolução desta equação consideramos os seguintes valores:

- $\sigma$  é a seção de choque de absorção  $\rightarrow 2,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
- $I$  é a intensidade da emissão  $\rightarrow 0,4 \times 10^5 \text{ w/cm}^2$
- $\lambda$  o comprimento de onda  $\rightarrow 975 \times 10^{-9} \text{ m/s}$
- $h$  constante de Planck  $\rightarrow 6,626 \times 10^{-34} \text{ j/s}$
- $c$  velocidade da luz  $\rightarrow 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Resolvendo a equação:

$$R = \frac{2,3 \times 10^{-20} \cdot 0,4 \times 10^5 \cdot 975 \times 10^{-9}}{6,626 \times 10^{-34} \cdot 3 \times 10^8} \quad (46)$$

$$R = \frac{8,97 \times 10^{-22}}{1,9878 \times 10^{-25}} \quad (47)$$

$$R = 4,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (48)$$

# **CAPÍTULO 9**

## **CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS**

## 9.1 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Foram fabricadas amostras de oxiortossilicato de ítrio ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ) dopadas com íons de térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) e codopadas com íons de térbio e itérbio ( $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ) usando a técnica de síntese por combustão e posteriormente calcinados a  $1100^\circ\text{C}$  por 3 horas. Os espectros da emissão fluorescente destes sistemas foram estudados e analisados. A amostra de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}^{3+}$ , quando excitada com lâmpada UV em  $\lambda_{\text{exc.}} = 255 \text{ nm}$ , exibem linhas de emissão fluorescentes no intervalo de 470-650nm, e correspondem às transições:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J=1,3, 4, 5, 6$ ). Observa-se também fluorescência menos intensa no intervalo de 350-450nm que correspondem as transições: ( $^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6$ )  $\rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J=3, 4, 5, 6$ ). A emissão mais forte está localizada em  $\sim 549 \text{ nm}$  e corresponde a transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (região do verde).

Os espectros de emissão do sistema  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}^{3+}$  apresenta linhas de transição  $f-f$ , da configuração eletrônica  $4f^8$  do íon terra rara (TR)  $\text{Tb}^{3+}$ , com alargamento não homogêneo, o alargamento não homogêneo é devido à superposição dos níveis de emissão Stark.

As amostras contendo nanocristais codopados  $\text{Tb}^{3+}\text{:Yb}^{3+}\text{:Y}_2\text{SiO}_5$  apresentaram o fenômeno não linear de conversão ascendente de energia (CAE) cooperativo quando excitadas com um laser de diodo sintonizado em 975 nm. Em ambas as amostras foram observadas uma forte emissão fluorescente verde proveniente do nível  $^5\text{D}_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$ . Utilizando um modelo de equações de taxa, considerando as populações de todos os níveis envolvidos e mecanismos de transferência de energia, foi possível descrever os processos responsáveis do fenômeno CAE-Cooperativo observados nos sistemas.

O modelo teórico proposto, através de um mecanismo de interação cooperativo, analisa o tempo de subida da dinâmica temporal das amostras codopadas e é representada por quatro equações de taxas acopladas que descrevem a população de cada nível. Os valores encontrados teoricamente da taxa de transferência de energia:  $k$  foram obtidos usando o programa *Wolfram Mathematica 7.0*. Vale salientar que  $k$  foi utilizado como o único parâmetro de ajuste no sistema de equações de taxa acopladas. Observa-se que ao sobrepor os dados teóricos obtidos com o espectro da dinâmica temporal obtemos um ajuste teórico-experimental bastante aceitável para a emissão da luminescência CAE em  $\sim 549 \text{ nm}$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ). Os valores do parâmetro de ajuste  $k$  para todas as amostras apresentaram uma excelente aproximação com os dados experimentais.

Essas observações e estimativas se mostram importantes quando tentamos entender as propriedades ópticas desses materiais luminescentes e direcionar a novas aplicações, como sensores e dispositivos ópticos, lâmpadas frias e entre outros, com materiais de baixo custo, não degradáveis e não tóxicos, privilegiando a natureza. Estes mesmos estudos podem ser feitos em novos hospedeiros, visando identificar processos ópticos e otimizar concentrações de dopantes como  $\text{Eu}^{3+}$ , entre outros íons de terras raras, para que se tenha matrizes cada vez mais eficientes, no que diz respeito a luminescência, direcionada as aplicações descritas acima. Além do interesse no estudo das propriedades ópticas de novos materiais.

## APÊNDICE A

### Teoria de Judd-Ofelt

Em 1962, Judd e Ofelt, de maneira independente, descreveram uma teoria que nos fornece uma descrição completa das transições  $4f^n$  de dipolo elétrico dos íons lantanídeos, que em uma primeira aproximação são proibidas.

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 [81]:

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

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:

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left( \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{h} \right) \cdot \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2 \quad (49)$$

onde  $\chi$  é a correção de campo local (fator adimensional de correção de Lorentz devido à constante dielétrica do meio),  $m$  é a massa do elétron,  $\nu$  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* [82]:

$$f_{exp.} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE, \quad (50)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $e$  é a carga do elétron,  $\rho$  é a concentração de íons terras-raras em  $\text{cm}^{-3}$  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  $\text{cm}^{-1}$ .

Desta forma, a equação (49) servindo de ligação entre os resultados experimentais e as predições teóricas. O desvio quadrático médio ( $\delta_{rms}$ ) entre a força de oscilador calculada teoricamente,  $f_{teo}$ , e a força de oscilador experimental,  $f_{exp}$ , é definida como [83]:

$$\delta_{rms} = \left[ \frac{\text{somadosquadradosdosdesvios}}{\text{númerodebandas} - \text{númerodeparâmetros}} \right]^{1/2} \quad (51)$$

Dando continuidade 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 ( $r_j, \theta_j, \phi_j$ ) do elétron  $j$ :

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) \quad (52)$$

onde:

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j) \quad (53)$$

são os operadores tensoriais definidos por Racah [84] e  $Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j)$  são os harmônicos esféricos. Para calcular os elementos de matriz da equação 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:

$$|A\rangle = \sum_{M_J} a_{M_J}(t) |4f^N, \psi, J, M_J\rangle \quad (54)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'_J} b_{M'_J}(t) |4f^N, \psi', J', M'_J\rangle \quad (55)$$

tal que  $\psi$  e  $\psi'$  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 (54) e (55) 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 [2]:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^t \quad (56)$$

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  $|B\rangle$ :

$$|A^*\rangle = |A\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_k} |K\rangle \quad (57)$$

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_k \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_k} |K\rangle \quad (58)$$

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  $l', \psi'', J'', M''_j$  e valores de  $n'$  relativos a configurações excitadas.

Assim para novos estados, temos que:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_k \left[ \frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_k} \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_k} \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \right] \quad (59)$$

De acordo 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 aequação (59) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_K \frac{\langle A|V|K\rangle \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K|V|B\rangle}{\Delta E(n', l')} \quad (60)$$

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:

$$\sum_{\psi, J'', M''_j} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | D_p^{(1)} | 4f^N, \psi', J', M'_j \rangle = \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p - q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle$$

$$X\langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle l' \| C^{(t)} \| l \rangle \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U_{p+q}^\lambda | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle \quad (61)$$

onde :

- Os valores de  $n$  e  $l$  são referentes 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 parentese é o símbolo  $3j$  que se relaciona com os coeficientes de Clebsch-Gordan de acordo com [86]:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m} \frac{(m_1 m_2 | j_1 j_2 | j - m)}{\sqrt{(2j+1)}} \quad (62)$$

- O termo entre chaves é o símbolo  $6j$ , definido pela relação:

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \end{matrix} \right\} = \sqrt{\Delta(abc)\Delta(aef)\Delta(dbf)\Delta(dec)} X \sum_z (-1)^z (z+1)!$$

$$X[(z-a-b-c)!(z-a-e-f)!(z-d-b-f)!(z-d-e-c)!] \\ X(a+b+d+e-z)!(b+c+e+f-z)!(a+c+d+f-z)!]^{-1} \quad (63)$$

Assim, usamos esta propriedade do símbolo  $3j$ , de modo que a relação de fechamento da equação (61), adaptada para o primeiro produto fica:

$$\sum_{\psi, J'', M_J''} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_p^{(1)} | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle = \\ \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda+1) (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} \langle nl|r|n'l' \rangle \\ X\langle nl|r^t|n'l' \rangle \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle l' \| C^{(t)} \| l \rangle \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U_{p+q}^\lambda | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle \quad (64)$$

substituindo as equações (61) e (64) na (60), teremos que o lado direito se anula se  $1 + \lambda + t$  for ímpar a solução para equação (60) é dada por:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{p,t,\lambda(par)} (2\lambda+1) (-1)^{p+q} A_{t,p} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t' \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} X \langle A | U_{p+q}^{(\lambda)} | B \rangle \Xi(t, \lambda) \quad (65)$$

sendo,

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n', l'} (2l + 1)(2l' + 1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle}{\Delta E(n', l')} \quad (66)$$

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. 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 (49) na forma da equação (67) [82]:

$$f_{dip.el.} = \chi \cdot \left( \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3h(2J+1)} \right) \cdot \sum_{q, A^*, B^*} \left| \langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle \right|^2 \quad (67)$$

Resolvendo 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  $|B\rangle$ . Dessa forma, desaparecem todos os números quânticos e índices que dependiam de direção espacial, e ficamos com:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle^2 \quad (68)$$

onde:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_{t,p}|^2 \Xi^2(t, \lambda)}{2t+1} \quad (69)$$

Os elementos da matriz reduzida  $U^{(\lambda)}$  estão tabelados a partir de medidas em amostras de  $LaF_3$  [86]. 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  $\Omega_\lambda$  variam com os terras-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  $\Omega_\lambda$  a partir dos dados experimentais; é comum a utilização do método dos mínimos quadrados para otimizar tais parâmetros. Uma vez obtidos os parâmetros  $\Omega_\lambda$ , 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 [87]:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} f(\alpha, J; \alpha', J') \quad (70)$$

Podendo ser descrita em função da força de dipolo elétrico, no sistema *cgs*, como:

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha, J | U^{(\lambda)} | \alpha', J' \rangle^2 = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi S^{de} \quad (71)$$

O fator de correção de Lorentz  $\chi$  (correção de campo local) é dado por  $\chi_{abs}$  ou  $\chi_{emis}$ , se a transição considerada for respectivamente uma absorção ou emissão. As expressões, dependentes do índice de refração  $n$  da rede hospedeira, são [27]:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}; \quad \chi_{emis} = \frac{n(n^2+2)^2}{n} \quad (72)$$

Os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$ , 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 (tabela 5). 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 [89] e as de dipolo magnético. A probabilidade de relaxação radioativa é o somatório sobre os estados finais  $\alpha', J'$  da probabilidade de transição  $A(\alpha, J; \alpha', J')$ , onde o tempo de vida radioativo de um estado  $\alpha, J$  é tal que:

$$\tau = \frac{1}{A(\alpha, J)_{rad}} \quad (73)$$

Podemos obter, após os cálculos para a força do oscilador, as seguintes regras de seleção para as transições via [88]:

- 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  $|\Delta J| \leq 2$ .

## APÊNDICE B

Ajuste das amostras  $Y_2SiO_5:Tb(0,6)-Yb(1,0;2,0;3,0)$ .

```

Clear[G, Kcs, g, g1, I, λ, c, h, s]
Clear::wrsym: Symbol λ is Protected. »
N1 := ReadList["C:\Users\Simone\Documents\N1.txt", Number, RecordLists -> True];

σ = 2.3 * 10^(-20); (*cm^2*);

I = 0.4 * 10^(5); (w / cm^2)
tau1 = 1 / (0.9 * 10^(-3));

tau3 = 1 / (2.45 * 10^(-3));

tau2 = 1 / (2.75 * 10^(-3));
Kct = tau3 - tau2
44.5269

Kcs = 600;

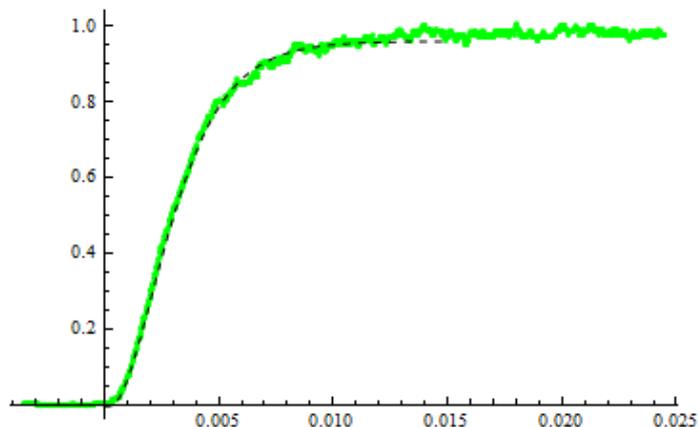
s =
NDSolve[
{n0'[t] == -G*n0[t] + n1[t] / tau1 + 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] -
2 * Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n1'[t] == G*n0[t] - n1[t] / tau1 - 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] +
2 * Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n2'[t] == n3[t] / tau3 - Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] + Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n3'[t] == -n3[t] / tau3 + Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] - Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n0[0] == 1, n1[0] == 0, n2[0] == 1, n3[0] == 0}, {n0, n1, n2, n3}, {t, 0, 0.015}];

g = Plot[Evaluate[{{(n3[t] / n3[0.015] / 1.019)^2} - 0.004 /. s}], {t, 0, 0.015},
PlotStyle -> {PointSize[0.1], Black, Dashed}];

g1 = ListPlot[N1 - 0.0035, PlotStyle -> {Green}];

Show[g1, g]

```



**Figura 44:** Tela do editor Wolfram Mathematica 7.0, para as curvas teórica (pontilhado) e experimental (em verde) da amostra  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}$ ; 0,6% -1,0%.

```

Clear[G, Kcs, g, g1, I, λ, c, h, s]

N2 := ReadList["C:\Users\Simone\Documents\N2.txt", Number, RecordLists → True];

σ = 2.3 * 10^(-20); (*cm^2);

I = 0.4 * 10^5; (w / cm^2)

τ1 = 1 / (0.9 * 10^(-3));

τ3 = 1 / (2.45 * 10^(-3));

τ2 = 1 / (2.75 * 10^(-3));
Kct = τ3 - τ2

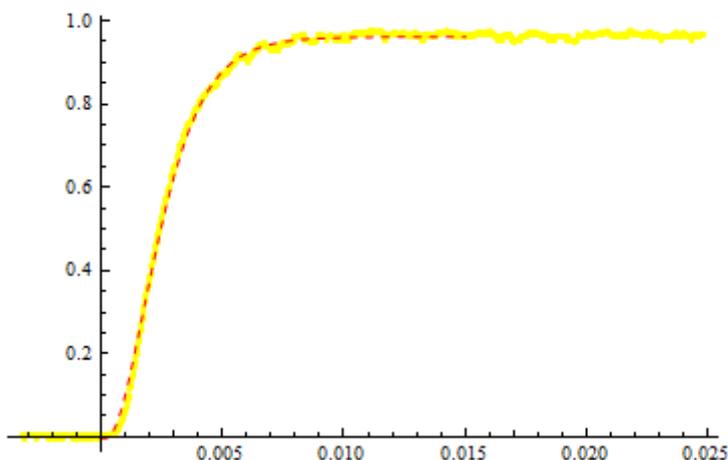
44.5269

Kcs = 800;
s =
  NDSolve[
    {n0'[t] == -G * n0[t] + n1[t] / τ1 + 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] -
      2 * Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
    n1'[t] == G * n0[t] - n1[t] / τ1 - 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] +
      2 * Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
    n2'[t] == n3[t] / τ3 - Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] + Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
    n3'[t] == -n3[t] / τ3 + Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] - Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
    n0[0] == 1, n1[0] == 0, n2[0] == 1, n3[0] == 0}, {n0, n1, n2, n3}, {t, 0, 0.015}];

g = Plot[Evaluate[{{(n3[t] / n3[0.015] / 1.018)^2} - 0.004 / . s}], {t, 0, 0.015},
  PlotStyle → {PointSize[0.1], Red, Dashed}];

g1 = ListPlot[N2 - 0.0032, PlotStyle → {Yellow}];
Show[g1, g]

```



**Figura 45:** Tela do editor Wolfram Mathematica 7.0, para as curvas teórica (vermelho pontilhado) e experimental (em amarelo) da amostra  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}: 0,6\% -2,0\%$ .

```

Clear[G, Kcs, g, g1, I, λ, c, h, s]

N3 := ReadList["C:\Users\Simone\Documents\N3.txt", Number, RecordLists -> True];

σ = 2.3 * 10^(-20); (*cm^2);

I = 0.4 * 10^(5); (w / cm^2)
tau1 = 1 / (0.9 * 10^(-3));

tau3 = 1 / (2.40 * 10^(-3));

tau2 = 1 / (2.75 * 10^(-3));
Kct = tau3 - tau2

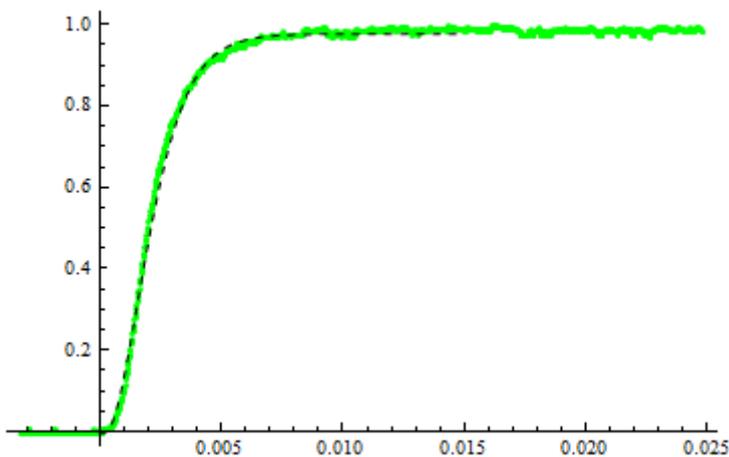
53.0303

Kcs = 1000;

s =
NDSolve[
{n0'[t] == -G * n0[t] + n1[t] / tau1 + 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] -
2 * Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n1'[t] == G * n0[t] - n1[t] / tau1 - 2 * Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] +
2 * Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n2'[t] == n3[t] / tau3 - Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] + Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n3'[t] == -n3[t] / tau3 + Kcs * ((n1[t])^2) * n2[t] - Kct * ((n0[t])^2) * n3[t],
n0[0] == 1, n1[0] == 0, n2[0] == 1, n3[0] == 0}, {n0, n1, n2, n3}, {t, 0, 0.015}];

g = Plot[Evaluate[{{(n3[t] / n3[0.015] / 1.01)^2 - 0.004 /. s}, {t, 0, 0.015}},
PlotStyle -> {PointSize[0.1], Black, Dashed}];
Show[g1, g]

```



**Figura 46:** Tela do editor Wolfram Mathematica 7.0, para as curvas teórica (vermelho) e experimental (em verde) da amostra  $Y_2SiO_5: Tb^{3+}-Yb^{3+}$ ; 0,6% -3,0%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARO. P. em Rare Earths, editado por R. Saez e P. Caro (*Editorial Complutense, Madrid, 1998*).
- [2] JUDD, B. R. *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750-761, August 1, 1962.
- [3] QUIRINO, W. G. *Espectroscopia Óptica de Vidros Tetra fosfatos Dopados com Yb<sup>3+</sup>*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- [4] Tabela periódica < [www.cdtm.br/images/img\\_tabela\\_periodica.gif](http://www.cdtm.br/images/img_tabela_periodica.gif) > Acesso em - [12/03/2014](#).
- [5] BARBOSA, J. A. B. *Estudo das propriedades espectroscópica em nanomateriais de LaOF dopado com Eu<sup>3+</sup> e codopados com Eu<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>*. 118f- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2012 .
- [6] 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.
- [7] WEMPLE, S. H. *Phy. Rev. B*, v. 7 (8), p. 3767 – 3777, 1973.
- [8] 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.
- [9] HUFNER, S. *Rare earth metal compounds- Spectra*, Academic Press, New York, 1978.
- [10] STECKL, A. J.; ZAVADA, J. M. *Photonic: Applications of Rare-Earth-Doped Materials*, *MRS Bulletin*, p. 16-17, September, 1999.
- [11] OFELT, G. S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

- [12] BARRETO, P. G. *Estudo da influência do Itérbio na 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.
- [13] AMARAL, D. F. *Uso da Luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$  em nanocristais óxidos*. 113f – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2010.
- [14] SANTOS, E. R. *Estudos espectroscópico de lantanídeos livres em matrizes vítreas*. 115p- Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.
- [15] SANTOS, T. S. *Emissão de Luz em matrizes policristalinas de  $\text{H}_3\text{BO}_3$* . 99f – Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2008.
- [16] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*, Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1988.
- [17] ASHCROFT, E. W.; MERMI, N. D. *Solid State Physics*, Cengage Learning, 1976.
- [18] EISBERG, R. RESNICK, R. *Física Quântica*, Ed. Campus, 1979.
- [19] 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  $\text{Yb}^{3+}$ :  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  crystal*. *Optical Materials*, Amsterdam, v. 23, n. 7, p. 756 – 758, 2010.
- [20] 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  $\text{Yb}:\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  crystal*. *Materials Research Bulletin*, New York, v. 35, p. 799 – 805, 2000.
- [21] VÁSQUEZ, R. M, OSELLAME, R. MARANGONI, M. RAMPONI, R. DIÉGUEZ, E. *Optical Materials* **26**, 231 (2004).
- [22] ATKINS P.W. *Physikal ische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesel Ischaft.
- [23] ROSAS, M. A. *Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com Érbio e codopada com Érbio-Itérbio*. 93f- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-Ba, 2010.

- [24] JAGOSIC, H. F. *Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de  $Er^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  para os íons de  $Nd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  no cristal de  $LiYF_4$  e no vidro ZBLAN para otimização de meios laser ativos que operam na região de  $3\mu m$* . 246f- Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, São Paulo-SP,2006.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [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] 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.
- [30] 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.
- [31] TARELHO, L.V.G.GOMES, L.RANIEIRI, I.M. *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals*, Physical Review B, **56**, 22, 14344-14351 (1997).
- [32] REISFELD, R. JORGENSEN, C.K. Jorgensen; *Laser and excited states of rare earth*, Inorganic Chemistry Concepts 1, Springer-Verlag, Berlim (1977).
- [33] AUZEL, F. *Advences in nonradiative processes in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1991).

- [34] Encyclopedia of Laser Physics and Technology, Upconversion. <http://www.rpphotonics.com/upconversion.html>, (12/03/2014).
- [35] ABBAS, M. M. T. Kostiuk, and K. W. Ogilvie, Infrared upconversion for astronomical applications. *Applied Optics*, v. 15, n. 4, p. 961-970, 1976.
- [36] AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Review*, v. 104, p. 139-173, 2004.
- [37] AUZEL F., Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. *Physical Review B*, v. 13, n. 7, p. 2809-2817, 1976.
- [38] 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 Yb<sup>3+</sup> doped tellurite glasses excited at 1064 μm*. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 15, p. 6772-6776, 2002.
- [39] RAKOV, N. *Avalanche de fótons em vidros fluoroindatos dopados com Er<sup>3+</sup>*, dissertação de mestrado – UFPE – Departamento de física – 1997
- [40] SCHEPS, R. *Up-conversion laser processes*, *Progress in Quantum Electronics*, **20**, 4, 271-358 (1996).
- [41] ISSLER, S.L.TORARDI, C.C. *J. Alloy Comp.*, **229** (1995) 54.
- [42] WELKER, T.J. *Lumin.*, **48 & 49** (1991) 49.
- [43] JUSTEL, T. NIKOL, H. RONDA, C.R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 3084.
- [44] WEBER, M.J. *Nucl. Instrum. Meth. A*, **527** (2004) 9.
- [45] MAESTRO, P. *Materials “Today and Tomorrow”*, Rhône-Poulenc Ed, Paris (1991) 301.
- [46] WILLIAMS, D. K, Huabiao Yuan and Brian M. Tissue, Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of Eu<sup>3+</sup> : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals. *Journal of Luminescence*, v.83-84, p. 297-300, 1999.

- [47] KWON M. S, H. L. Park, T. W. Kim, Y. Huh, W. Choi and J. Y. Lee, Sol-gel Synthesis and Luminescence Property of Nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu$  Phosphor using Metal Nitrate Precursors. *Metals and Materials International*, v. 12, n. 3, p. 263-267, 2006.
- [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] BOSZE, E. J, MCKITTRICK, J. HIRATA,G.A. *Materials Science and Engineering*, B97 (2003) 265-274.
- [55] COETSEE, E. Faculty of Natural and Agricultural Sciences. Tese de Doutorado, Department of Physics, University of the Free State Republic of South Africa, Maio 2010.
- [56] SHMULOVICH, J.G.W; BERKTRESSER, C.D; BRANDELE, A. VALENTINO, J. *Electrochem. Soc.* 135 (1988) 3141.
- [57] LI, C. WYON, C. MONCORGE, R. *IEEE J. Quantum Electron.* 28 (1992) 1209.
- [58] RICCI, P. C. CARBONARO, C. M. CORPINO, R. CANNAS, C. and SALIS, M. *J. Phys. Chem. C* 115(2011)16630-16636.

- [59] BUSTA, H. H. Field emission flat displays, in: W. Zhu (Ed.), Vacuum Microelectronics, Wiley/Interscience, New York, 2001.
- [60] YIN, M. ZHANG, W. XIA, S. KRUPA, J.C. J. Lumin. 68 (1996) 335.
- [61] DUAN, C.K. YIN, M. YAN, K. REID, M.G. J. Alloys Compd. 303–305 (2000) 371.
- [62] KANG, Y.C. LENGGORO, I.W. OKUYAMA, K. J. Solid State Chem. 146 (1999) 168.
- [63] KANG, H.S. KANG. Y. C. PARK, H.D. SHUL, Y.G. Appl. Phys. A 80 (2005) 347.
- [64] RAKOV, N. MACIEL, G.S. Chem. Phys. Lett. 400 (2004) 553.
- [65] RAKOV, N. MACIEL, G.S. Chem. Phys. Lett. 503 (2011) 124.
- [66] QIN, X. JU, Y. BERNHARD, S. Materials Research Bulletin, 42 (2007) 1440–1449.
- [67] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à Difração de Raios X em Cristais*. Universidade Federal do Ceará. 2000.
- [68] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-Ray Diffraction Producer for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2<sup>th</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [69] MUKASYAN, A. S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. *Solution combustion synthesis of nanomaterials*. Proceedings of the Combustion Institute. v. 31, p. 1735-1789, 2007.
- [70] 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.
- [71] ZACHARIASEN, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
- [72] RAKOV, N. BARBOSA, J. A. B. GUIMARAES, R. B. MACIEL, G. S. *Spectroscopic Properties of Eu<sup>3+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>- doped LaOF Crystalline Powders*

*Prepared by Combustion Synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, v. 534, p. 32-36, 2012.

[73] MURR, L. E.; *Materials Characterization*; 60:397; (2009).

[74] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; *Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras*. Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.).

[75] BARBOSA, A.A. *Síntese da hidroxiapatita a partir de compósitos de gesso*. *Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Vale do São Francisco*. Juazeiro,2012.

[76] YAMASHITA, T. and OHISHI, Y. J. Opt. Soc. Am. B 26 (2009) 819–829.

[77] MARTÍN-RODRÍGUEZ, R. VALIENTE, R. POLIZZI, S. BETTINELLI, M. SPEGHINI, A. PICCINELLI, F. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 12195–12200

[78] RAKOV, N. VIEIRA, S.A. GUIMARAES ,R. B. MACIEL, G.S. *Cooperative Upconversion Luminescence in Tb<sup>3+</sup> : Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Powders Prepared by Combustion Synthesis*. Journal of Solid State Chemistry, v. 211, p.32-36 ,2014.

[79] THIBAUT, F. J. Opt. Soc. Am. B 24 (2007) 1862–1866.

[80] THIBAUT, F. PELENC, D. CHAMBAZ, B. COUCHAUD, M. PETIT, J. VIANA, B. Opt. Mater. 30 (2008) 1289–1296.

[81] FREJ, M. L. *Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos (Ga<sub>10</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>65</sub>) dopados com Er<sup>3+</sup>*.107f. - Dissertação de mestrado, Departamento de física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

[82] YAMANE, M.; ASAHARA, Y. *Glasses for photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

[83] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; WYBOURNE, B. G, *Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>*, J. Chem. Phys. v. 42, p. 3797, 1965.

[84] RACAH, G. *Theory of complex spectra II*, Phys. Rev. v. 62, p. 438, 1942.

- [85] GOTTFRIED, K. *Quantum mechanics*, W. A. Benjamin, New York, 1966.
- [86] HÜFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, New York, 1978.
- [87] CARNALL, W. T; CROSSWHITE, H; CROSSWHITE, H. M. *Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>*, Argonne Nat. Lab. Rep., 1977.
- [88] REISFIELD, R.; CHRISTISN, K. J. *Laser and excited states of rare earths*, p.161, Ed Springer-verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1977.
- [89] REISFELD, R.; JORGENSEN, C. K. *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer, Berlin, 1977.

## Produção Científica Decorrente da Dissertação

Rakov, Nikifor ; VIEIRA, SIMONE A. ; Guimarães, Renato B. ; Maciel, Glauco S. . Cooperative upconversion luminescence in Tb<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> powders prepared by combustion synthesis. *Journal of Solid State Chemistry (Print)*, v. 211, p. 32-36, 2013.



### Cooperative upconversion luminescence in Tb<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> powders prepared by combustion synthesis



Nikifor Rakov<sup>a,\*</sup>, Simone A. Vieira<sup>a</sup>, Renato B. Guimarães<sup>b</sup>, Glauco S. Maciel<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>PG - Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 48902-300 Juazeiro, BA, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-346 Niterói, RJ, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 29 October 2013

Received in revised form

7 December 2013

Accepted 9 December 2013

Available online 16 December 2013

##### Keywords:

Rare earth doped powders

Yttrium silicate

Optical properties

#### ABSTRACT

Frequency upconversion (UC) luminescence via cooperative energy transfer (CET) process between pairs of Yb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions was investigated in Tb<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystalline ceramic powders prepared by combustion synthesis. Surface morphology and structure of the powders were investigated by scanning electronic microscopy and X-ray powder diffraction. Photoluminescence experiments were performed in Tb<sup>3+</sup>-singly doped samples using ultraviolet light ( $\lambda=255$  nm) and in Tb<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup> co-doped samples using a near-infrared (NIR) diode laser ( $\lambda=975$  nm). Upon excitation with the NIR diode laser, UC luminescence with an intense emission band centered at  $\sim 549$  nm, corresponding to the 4f intraband <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> transition of Tb<sup>3+</sup>, along with less intense emission bands at  $\sim 490$ ,  $\sim 590$  and  $\sim 620$  nm, corresponding to other <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> transitions, was detected. The CET rate was estimated by analyzing the dynamics of UC luminescence with rate equations model of the electronic populations.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.