

TESE DE MESTRADO

**“CONVERSÃO ASCEDENTE DE ENERGIA EM VIDROS
FLUOROINDATOS DOPADOS COM TÚLIO”**

POR

Vladimir Albeiro Jerez Martinez



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física

Recife – PE, Brasil

Janeiro de 2002

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física

**“CONVERSÃO ASCEDENTE DE ENERGIA EM VIDROS
FLUOROINDATOS DOPADOS COM TÚLIO”**

Vladimir Albeiro Jerez Martinez

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade
Federal de Pernambuco como parte dos pré-requisitos
para a obtenção do Título de Mestre em Ciências

Orientador

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Não é fácil deixar para trás o calor daquelas pessoas que nos gostam.
Nos momentos mas difíceis eles estavam lá para me dar o apoio necessário.

Esta tese esta dedicada aos meus pais,
Aquileo e Azucena
Aos meus irmãos Cesar, Gladys e Adriana
Á minha companheira e amiga Cristina,
Ao meu filho Emmanuel.

Agradecimentos

Agradeço ao Brasil.

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

Ao orientador Prof. Cid B. de Araújo.

Aos Professores Lúcio H. Aciole, Anderson S. L. Gomes, J. R. Rios Leite, J. W. Tabosa, Sandra Vianna e Mauricio D.C. Filho.

Ao grupo do Prof. Younes Messaddeq (Instituto de Química-UNESP, Araraquara) pela preparação dos vidros fluoroindatos utilizados nesta Tese.

Aos Colegas e amigos do departamento de Física que passaram ao longo destes 2 anos e 4 meses pelo departamento de Física: Aos cubanos Pedro, Alexei, Roberto, Ernesto pelas companhias dentro e fora do laboratório. Ao aluno de iniciação científica Pablo. Aos mais sabidos Wilsão, Márcio, Leonardo, Nikifor, Edilson, Glauco, Renato e Hugo. À todo apoio técnico recebido: Química (Virgínia), Xeros (Ivo), Biblioteca (Ana & cia.), polimento (Blenio), Etc...

Aos meus parentes e amigos, em especial a meu primo Jhon, ao insuportável Sérgio, à chata da Lucelia, à carente Katia e à Patrícia meus quase irmãos, pelas divertidas aventuras.

ÍNDICE

RESUMO	3
Capítulo 1. As Terras Raras	4
1.1 As terras raras	4
1.2 Íons lantanídeos Ln^{3+}	5
1.3 Teoria de Judd-Ofelt	5
1.3.1 Probabilidade de transição radiativa	13
1.3.2 Tempo de vida radiativo	14
1.3.3 Razão de ramificação de fluorescência	14
1.3.4 Força de oscilador para o dipolo magnético	15
1.3.5 Mecanismo de acoplamento dinâmico.	16
1.4 Transições não radiativas	17
1.4 O íon de túlio Tm^{3+}	18
1.5 Vidros fluoroindatos	19
Capítulo 2. Mecanismos de Interação entre íons Terras Raras	21
2.1 Conversão ascendente de energia (CAE)	21
2.1.1 Processos CAE que envolvem um único íon	21
2.2.1 Processos cooperativos CAE	22
2.1.3 Processos não ressonantes	23
2.2 Transferência de energia	24
2.2.1. Transferência de energia por migração de energia	24
2.2.2 Transferência de energia por relaxação cruzada	25
2.2.3 Fenomenologia local	26
2.2.4 Fenomenologia global	28

Capítulo 3. Conversão Ascendente de Energia em Vidros Fluoroindatos Dopados com Tm^{3+}	31
3.1 Introdução	31
3.2 Experimento	31
3.3 Resultados	33
3.3.1 Medida da absorvância	33
3.3.2 Força do oscilador e parâmetros espectroscópicos	34
3.3.3 Conversão ascendente de energia	36
3.4 Discussão	43
3.5 Conclusões	48
Capitulo 4. Conclusões	49

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades ópticas dos átomos de Tm^{3+} hospedados em vidros fluoroindatos utilizando a teoria de Judd-Ofelt, o estudo do processo de conversão ascendente de energia do vermelho para a região azul e ultravioleta e os processos de transferência de energia entre íons de Tm^{3+} por relaxação cruzada.

As propriedades ópticas são explicadas a partir do cálculo da força de oscilador obtida a partir do espectro de absorção, de onde são calculadas as propriedades ópticas dos íons de Túlio.

No estudo da conversão ascendente de energia, o bombeamento é feito por um laser de corante, pulsado, sintonizado em ressonância com o nível 3F_2 (650nm), e as emissões de conversão ascendente de energia têm origem na absorção seqüencial de dois fótons por um só íon.

As emissões foram plenamente caracterizadas e seu comportamento é atribuído à transferência de energia (relaxação cruzada) entre íons de Tm^{3+} .

Capítulo 1. As Terras Raras

1.1 As terras raras

A descoberta do mineral iterbita, também chamado de gadolinita, por K. A. Arrhenius, em 1787, foi o começo do capítulo das terras raras na história da ciência. As terras raras, na sua classificação mais geral, são constituídas pelos lantanídeos (La-Lu), escândio (Sc) e ítrio (Y); Os lantanídeos formam uma série de 15 elementos ($Z=57$ a 71) na tabela periódica. No estado fundamental eles apresentam uma configuração eletrônica de camadas completas de xenônio [Xe] mais a sub-camada 4f parcialmente preenchida com N elétrons ($[Xe]4f^N5s^25p^66s^2$. $N=0,1,2,3\dots,14$). Os números de oxidação assumidos pelos lantanídeos são +2,+3,+4. A configuração trivalente, na qual os dois elétrons da subcamada 6s e um elétron da 4f são removidos, é a mais comum e da qual trataremos aqui, no átomo de Túlio (Tm^{3+}).

Tabela 1. Lantanídeos

Elemento	Símbolo	Z	Conf. Elect.	Conf. Elect. Ln^{3+}	Oxidação
Lantânio	La	57	$4f^05s^25p^66s^2$	$4f^15s^25p^66s^2$	2,3
Cério	Ce	58	$4f^15s^25p^66s^2$	$4f^05s^25p^6$	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	$4f^25s^25p^66s^2$	$4f^15s^25p^6$	2,3,4
Neodímio	Nd	60	$4f^35s^25p^66s^2$	$4f^25s^25p^6$	2,3
Promécio	Pm	61	$4f^45s^25p^66s^2$	$4f^35s^25p^6$	3
Samário	Sm	62	$4f^55s^25p^66s^2$	$4f^45s^25p^6$	2,3
Európio	Eu	63	$4f^65s^25p^66s^2$	$4f^55s^25p^6$	2,3
Gadolínio	Gd	64	$4f^75s^25p^66s^2$	$4f^65s^25p^6$	2,3
Térbio	Tb	65	$4f^85s^25p^66s^2$	$4f^75s^25p^6$	2,3,4
Disprósio	Dy	66	$4f^95s^25p^66s^2$	$4f^85s^25p^6$	2,3
Hólmio	Ho	67	$4f^{10}5s^25p^66s^2$	$4f^95s^25p^6$	2,3
Érbio	Er	68	$4f^{11}5s^25p^66s^2$	$4f^{10}5s^25p^6$	2,3
Túlio	Tm	69	$4f^{12}5s^25p^66s^2$	$4f^{11}5s^25p^6$	2,3
Ítérbio	Yb	70	$4f^{13}5s^25p^66s^2$	$4f^{12}5s^25p^6$	2,3
Lutécio	Lu	71	$4f^{14}5s^25p^66s^2$	$4f^{13}5s^25p^6$	3

1.2 Íons lantanídeos Ln^{3+}

Os íons Ln^{3+} apresentam transições opticamente ativas dentro da camada $4f^N$, com energias até aproximadamente 40000cm^{-1} (Fig. 1.1), com linhas de emissão e absorção muito estreitas (menores que 0.1 cm^{-1} em cristais e da ordem de 100cm^{-1} em vidros). A distribuição radial de cargas eletrônicas nos estados $6s$, $5p$, $5s$ e $4f$ representada na Fig. 1-2, indica que os elétrons $4f$ estão protegidos do seu hospedeiro, pelas duas sub-camadas eletrônicas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ com extensão radial maior. Como consequência, os estados eletrônicos associados à subcamada $4f$ são fracamente afetados pelo campo eletrostático não homogêneo ou campo cristalino do hospedeiro. Os tempos de vida dos níveis de energia dos Ln^{3+} são relativamente longos (ms), isto é uma consequência direta das pequenas forças do oscilador, da ordem de 10^{-6} . A explicação da intensidade destas transições é um aspecto delicado, pois as transições intraconfiguracionais $4f-4f$ de dipolo elétrico são proibidas pela regra de seleção de paridade. A base teórica que explica as transições foi desenvolvida por Judd^[1] e Ofelt^[2] (**Teoria de Judd-Ofelt**).

1.3 Teoria de Judd-Ofelt

O tratamento quantitativo das intensidades das bandas de absorção relaciona uma quantidade determinada experimentalmente (força do oscilador, f_{exp}), com um modelo teórico baseado no mecanismo pelo qual a radiação pode ser absorvida. Experimentalmente a força do oscilador^[3], f_{exp} , é obtida a partir da área sob a banda de absorvidade molar ($\epsilon(\sigma)$), $\sigma(\text{cm}^{-1})$, sendo dada por:

$$f_{\text{exp}} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\sigma) d\sigma . \quad \text{Eq. 1. 1}$$

A expressão teórica da força do oscilador ou probabilidade de transição " f " de uma

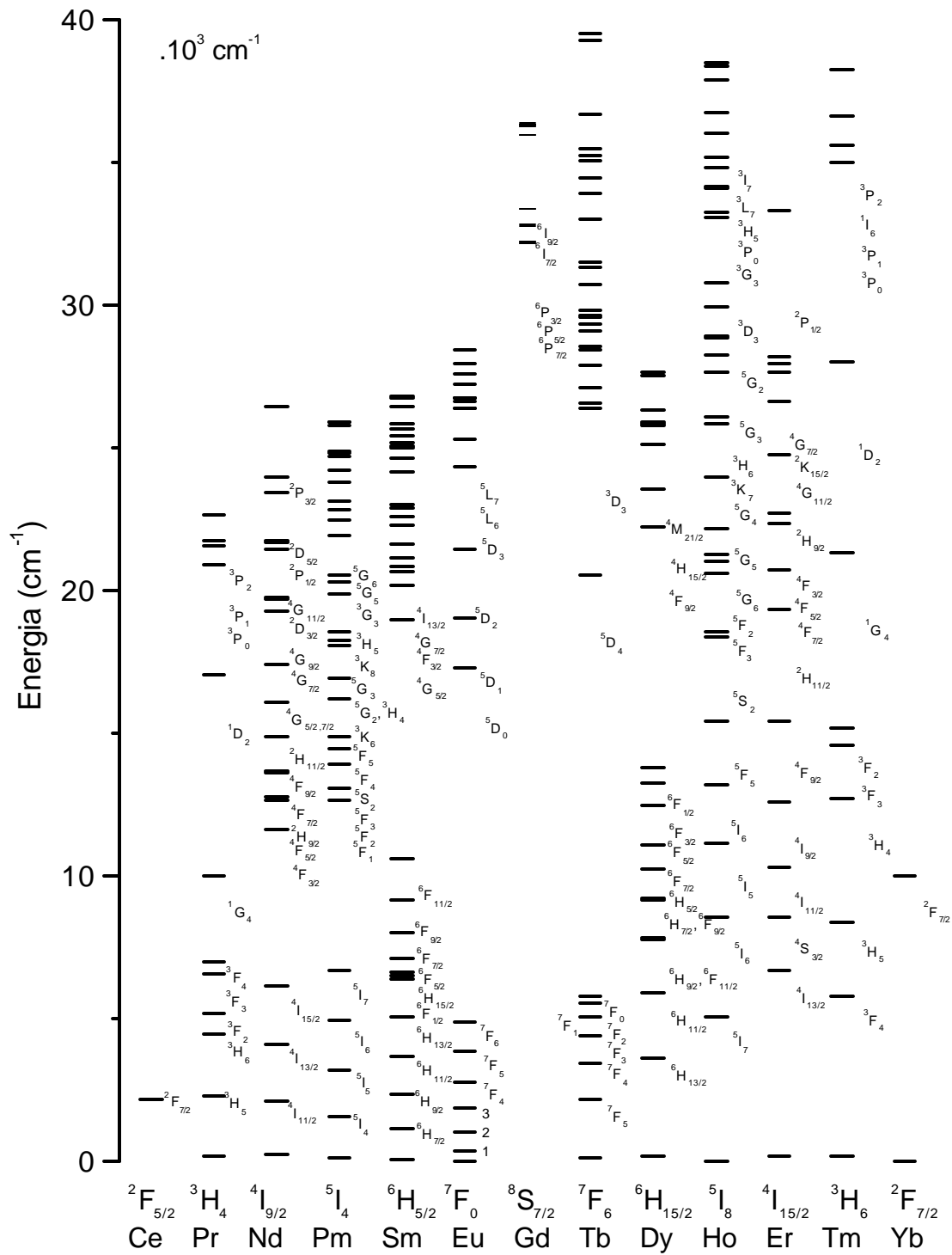


Figura 1- 1 Níveis de energia dos Ln³⁺, em LaF₃ [4].

linha espectral devido a uma transição dipolar elétrica, correspondente a uma transição do nível fundamental $|A\rangle$ para um estado excitado $|B\rangle$ de um determinado íon, é definida como:

$$f_{dip.el.} = c \cdot \left(\frac{8p^2 \cdot m \cdot n}{h} \right) \cdot \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2, \quad \text{Eq. 1. 2}$$

onde χ é uma correção de campo de Lorentz; m é a massa de um elétron; h é a constante de Planck; n é a frequência relativa a transição; q é um índice relativo ao tipo da polarização da luz incidente; e $D_q^{(1)}$ é o operador dipolo elétrico.

Em 1962, Judd e Ofelt, independentemente, formalizaram uma teoria sobre as intensidades das transições dos íons lantanídeos Ln^{3+} , obtendo expressões, relativas aos termos de dipolo elétrico forçado dentro das configurações $4f^N$, para a força do oscilador.

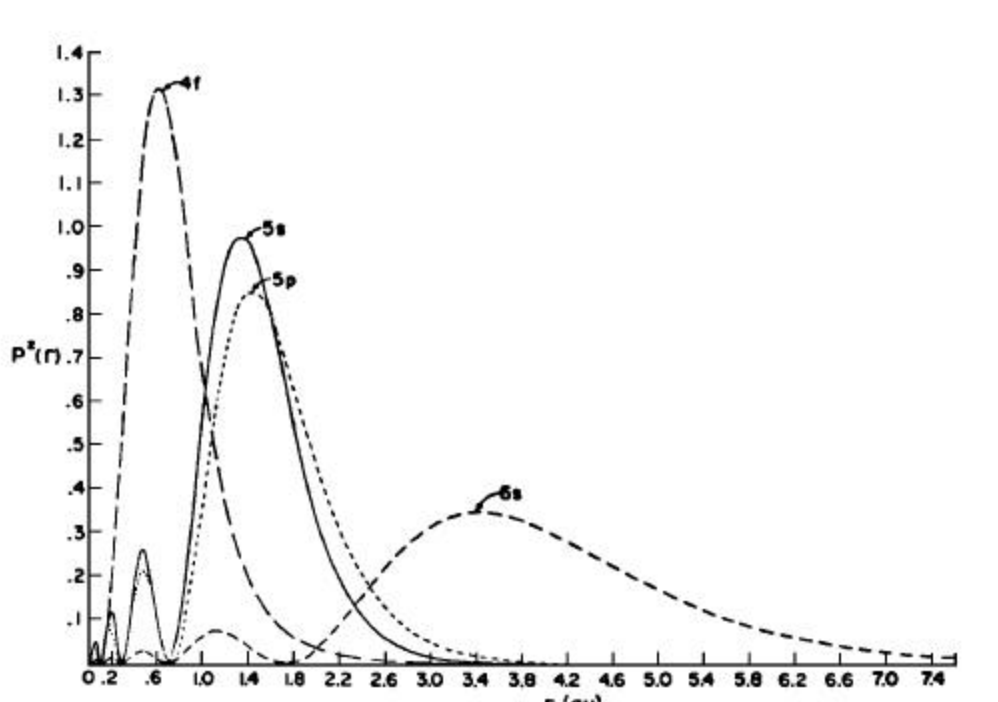


Figura 1- 2 Distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s no Gd^{3+}

A dificuldade na estimativa destas intensidades de transições, tipo dipolo elétrico forçado, vem da necessidade de haver uma mistura entre as funções de onda do tipo

" $4f^N$ " com configurações de paridades opostas, pois o operador dipolo elétrico é ímpar e, sendo assim, só conecta estados de paridades diferentes. Mediante um termo de perturbação estática externa aos íons, como por exemplo, o campo cristalino da rede hospedeira, tal condição pode ser satisfeita e, desta maneira, torna possível a existência de estados combinados de configuração " $4f^N$ ", com " $4f^{N-1} 5d$ ", por exemplo. Entretanto, para o cálculo de cada termo desta combinação de estados é necessário, não somente, conhecer todas as energias e autofunções do tipo " $4f^{N-1} 5d$ ", como também, saber o termo do potencial cristalino responsável por isto.

A estimativa da força do oscilador, depara-se, na expressão 1.2, com um termo $\langle A|D_q^{(1)}|B\rangle$ que para ser devidamente tratado será necessário uma análise, um pouco mais refinada, dos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Na descrição destes estados será admitido que os números quânticos J e M_J , relativos ao momento angular total e sua projeção na direção "z" (respectivamente), são bons números quânticos (apesar do efeito do campo cristalino na estrutura de níveis dos íons livres), e que tais níveis são degenerados com relação a M_J , de forma que os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ podem ser expressos como combinações lineares do tipo:

$$\begin{aligned} |A\rangle &= \sum_{M_J} a_{M_J} |4f^N, \mathbf{y}, J, M_J\rangle, \\ |B\rangle &= \sum_{M_{J'}} b_{M_{J'}} |4f^N, \mathbf{y}', J', M_{J'}\rangle, \end{aligned} \quad \text{Eq. 1. 3}$$

onde $4f^N$ indica a configuração; \mathbf{y} e \mathbf{y}' são números quânticos adicionais; e a_{M_J} e $b_{M_{J'}}$ são coeficientes dependentes do tempo. Da forma como estão escritos na Equação 1.3, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ pertencem a uma mesma configuração $4f^N$. No entanto, eles assim não podem ser, pois, neste caso, teriam mesma paridade o que faria o elemento de matriz $\langle A|D_q^{(1)}|B\rangle$ se anular, visto que o operador $D_q^{(1)}$ é ímpar. Entretanto, o potencial do campo cristalino "V", definido em (1.4), atua perturbativamente nos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ de forma a misturá-los com estados de paridade oposta, viabilizando estas transições via dipolo elétrico.

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} \cdot D_p^{(t)}. \quad \text{Eq. 1. 4}$$

Na Eq 1.4 $D_q^{(k)}$ é conhecido como operador deslocamento atômico, definido como:

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k \cdot C_q^{(k)}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j), \quad \text{Eq. 1. 5}$$

tal que: $C_q^{(k)}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) = \left(\frac{4p}{2k+1} \right)^{1/2} \cdot Y_{k,q}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j)$; onde $Y_{k,q}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j)$ são harmônicos

esféricos e $A_{t,p}$ são parâmetros do campo cristalino. A obrigação da existência de uma mistura entre termos de paridade oposta implica que apenas os termos ímpares do potencial campo cristalino vão ser relevantes. Aplicando o tratamento usual de teoria de perturbação não degenerada, tem-se, a partir de então, os estados perturbados $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$ em função dos estados não perturbados $|A\rangle$ e $|B\rangle$, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} |A^*\rangle &= |A\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_K} \cdot |K\rangle, \\ |B^*\rangle &= |B\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \cdot |K\rangle. \end{aligned} \quad \text{Eq. 1. 6}$$

Nestas equações E_A , E_B e E_K são os valores de energia relativos aos estados $|A\rangle$, $|B\rangle$ e $|K\rangle$; $|K\rangle$ é um estado não perturbado de configuração excitada do tipo $4f^{N-1}(n', l')$, que pode ser representado por $|K\rangle = |4f^{N-1}(n', l'), \mathbf{y}', J', M_J\rangle$; e o índice "K" do somatório, indica soma sobre l', \mathbf{y}', J', M_J e os valores de n' relativos a configurações excitadas.

Assim, calculando o elemento $\langle A|D_q^{(1)}|B\rangle$, utilizando estes novos estados, $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$, obtém-se:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_k \left[\frac{\langle A|V|K\rangle}{E_A - E_K} \cdot \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \cdot \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \right]. \quad \text{Eq. 1. 7}$$

Com relação aos valores de energia, será considerado que a diferença de energia entre níveis associados à configuração $4f^N$, ou entre os vários níveis de uma dada configuração excitada $4f^{N-1}(n', l')$, são bem menores que a diferença de energia de um estado de $4f^N$ para qualquer estado de $4f^{N-1}(n', l')$, de forma que:

$$E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta(n', l'). \quad \text{Eq. 1. 8}$$

Substituindo (1.8), em (1.7), e reorganizando alguns termos, temos:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_K \frac{\langle A | V | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | B \rangle + \langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | V | B \rangle}{\Delta(n', l')}. \quad \text{Eq. 1. 9}$$

Explicitando o operador potencial cristalino, "V", e os estados $|A\rangle$, $|B\rangle$ e $|K\rangle$;

$$\begin{aligned} \langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = & \sum_{t,p,M_J,M_J',K} \left\{ \frac{a_{M_J} \cdot b_{M_J'} \cdot A_{t,p}}{\Delta(n', l')} \right. \\ & \times \left[\langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | D_q^{(t)} | 4f^{N-1}(n', l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' \rangle \right. \\ & \times \langle 4f^{N-1}(n', l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' | D_q^{(1)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle \\ & + \langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | D_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n', l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' \rangle \\ & \left. \left. \times \langle 4f^{N-1}(n', l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' | D_p^{(t)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle \right] \right\}, \quad \text{Eq. 1. 10} \end{aligned}$$

onde, o índice "K" do somatório indica soma sobre $l', \mathbf{y}'', J'', M_J''$ e os valores de n' relativos a configurações excitadas.

A existência de termos $"|K\rangle \langle K|"$ na Eq. 1.9 sugere usar algum tipo de relação de fechamento. A relação de fechamento utilizada por Judd em seu trabalho foi:

$$\sum_{\mathbf{y}'', J'', M_J''} \langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | D_p^{(t)} | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle =$$

$$\sum_I (-1)^{p+q} (2I+1) \begin{pmatrix} 1 & I & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & I & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle$$

$$\times \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle l \| C^{(t)} \| l' \rangle \langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | U_{p+q}^{(I)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_{J'} \rangle, \quad \text{Eq. 1. 11}$$

onde:

- os termos entre () e { } são, respectivamente, os símbolos 3-j e 6-j;
- os valores de n e l , referem-se ao subnível 4f, ou seja, $n=4$ e $l=3$;
- n' e l' continuam sendo números quânticos relativos a configurações excitadas, isto é, $n' > n$;
- os termos entre os "bras" e "kets" são resultantes de operações tensoriais que envolvem os operadores $D_q^{(t)}$ e $D_q^{(1)}$, onde foi utilizado a forma estendida destes operadores, ou seja, $D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k \cdot C_q^{(k)}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j)$. Portanto, $\langle nl|r^k|n'l' \rangle$ é igual a

$$\int_0^\infty \mathfrak{R}(nl)r^k \mathfrak{R}(n'l') dr, \text{ tal que "}\mathfrak{R}/r\text{" é a parte radial da autofunção relativa a um elétron; } U^{(I)} \text{ é uma soma dos tensores } u^{(I)} \text{ sobre todos os elétrons; } u^{(I)} \text{ são tensores que operam em elétrons individuais, da seguinte maneira } \langle l \| u^{(I)} \| l' \rangle = \mathbf{d}_{ll'}.$$

Da forma como está escrita a Eq. 1.11 pode ser utilizada diretamente, simplificando o primeiro produto do lado direito da igualdade de Eq. 1.10. Uma expressão similar à Eq. 1.11 é usada no segundo produto, onde fazendo o uso da relação

$$\begin{pmatrix} 1 & I & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+I+t} \cdot \begin{pmatrix} t & I & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix}, \quad \text{Eq. 1. 12}$$

as duas partes da soma da Eq. 1.10 se cancelam, se " $1+I+t$ " é ímpar. Para o lado direito de Eq. 1.10 não se anular " I " deve ser par, visto que, " t " é ímpar.

Usando a expressão:

$$\langle l' \| C^{(k)} \| l \rangle = (-1)^{l-k} \sqrt{(2l+1) \cdot (2l'+1)} \cdot \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{Eq. 1. 13}$$

$$\text{obtem-se : } \langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{p,t,\mathbf{I} \text{ par}} (2\mathbf{I} + 1) \cdot (-1)^{p+q} \cdot A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{I} & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \\ \times \langle A | U_{p+q}^{(\mathbf{I})} | B \rangle \cdot \Xi(t, \mathbf{I}), \quad \text{Eq. 1. 14}$$

$$\text{onde: } \Xi(t, \mathbf{I}) = 2 \sum_{n',l'} (2l + 1) \cdot (2l'+1) \cdot (-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \mathbf{I} & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \\ \times \langle nl | r | n'l' \rangle \langle nl | r' | n'l' \rangle / \Delta(n', l');$$

- os somatórios em M_J e $M_{J'}$, e os coeficientes a_{M_J} e $b_{M_{J'}}$, desapareceram para a reconstrução dos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ conforme a Eq. 1.3.

A complexidade da Eq. 1.14 limita bastante sua aplicação. Para estudos de intensidades relativas de grupos de linhas, correspondentes apenas a um par de níveis, não resta dúvida que a equação acima pode ser manipulada, de forma a apresentar resultados satisfatórios. Entretanto, para o cálculo, propriamente dito, da força de oscilador de uma linha espectral, tanto as integrais radiais quanto os parâmetros A_{tp} devem ser estimados; e todos os somatórios devem ser executados. Desta forma, Judd faz mais uma aproximação, supondo que todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem populados e são indistinguíveis. O erro associado a tal aproximação é pequeno, devido ao fato que a largura do estado fundamental dos Terras Raras em cristais é no máximo $\Delta v \cong 250 \text{ cm}^{-1}$, e para esta largura a razão entre a maior probabilidade de ocupação e a menor, a temperatura ambiente, é aproximadamente 0,3. Também se supõe que os íons Terras Raras estão dispostos, na rede, com uma orientação arbitrária, sendo assim a equação 1.2 é reescrita da forma:

$$f_{dip.el.} = \mathbf{c} \cdot \left(\frac{8p^2 \cdot m \cdot n}{3h \cdot (2J + 1)} \right) \cdot \sum_{q,i,f} |\langle i | D_q^{(1)} | f \rangle|^2, \quad \text{Eq. 1. 15}$$

onde o somatório é sobre todos os estados “i” do multiplete fundamental e “f” do multiplete excitado. Usando (1.14) em (1.15), e tomando, respectivamente, os estados

$|4f^N, \phi, J, M_J\rangle$ e $|4f^N, \mathbf{y}', J', M_{J'}\rangle$ para as componentes do estado fundamental e excitado; e somando sobre todos os \mathbf{M}_J e $\mathbf{M}_{J'}$, da mesma forma como foi definido para os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$, tem-se:

$$f_{dip.el.} = \mathbf{c} \cdot \left(\frac{8\mathbf{p}^2 \cdot m \cdot \mathbf{n}}{3h} \right) \cdot \sum_{I=2,4,6} \frac{\Omega_I}{2J+1} \langle 4f^N, \mathbf{y}, j \| U^{(I)} \| 4f^N, \mathbf{y}', j' \rangle^2, \quad \text{Eq. 1. 16}$$

$$\text{onde:} \quad \Omega_I = (2I+1) \sum_{t,p} \frac{|A_{tp}|^2 \Xi^2(t, I)}{2t+1}. \quad \text{Eq. 1. 17}$$

Os elementos da matriz reduzida $U^{(I)}$ praticamente não se alteram com a variação da matriz hospedeira, devido a blindagem eletrostática das camadas fechadas $5s^2$ e $5p^6$ sobre os elétrons e os níveis da subcamada $4f^N$, o que facilita o tabelamento destes. Os parâmetros de intensidade \mathbf{W}_I , variam com os Terras Raras e com a matriz hospedeira, pois como se pode perceber eles estão relacionados com as funções de ondas radiais e com os parâmetros de campo ligante do meio. Os parâmetros \mathbf{W}_I podem ser estimados experimentalmente para uma dada matriz.

1.3.1 Probabilidade de transição radiativa

Broer^[5] relacionou a força do oscilador com a probabilidade de transição espontânea por unidade de tempo $A(\mathbf{a} J, \mathbf{a}' J')$, da seguinte maneira:

$$A(\mathbf{a} J, \mathbf{a}' J') = \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot e^2 \cdot \mathbf{n}^2}{m \cdot c^3} f(\mathbf{a} J, \mathbf{a}' J'), \quad \text{Eq. 1. 18}$$

ou seja:

$$A(\mathbf{a} J, \mathbf{a}' J') = \mathbf{c} \cdot \left(\frac{64\mathbf{p}^4 \cdot e^2 \cdot \mathbf{n}^3}{3h \cdot c^3} \right) \cdot \sum_{I=2,4,6} \frac{\Omega_I}{2J+1} \langle \mathbf{a} J \| U^{(I)} \| \mathbf{a}' J' \rangle^2, \quad \text{Eq. 1.19}$$

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

$$c_{abs.} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}; \quad c_{emis.} = \frac{n \cdot (n^2 + 2)^2}{9} . \quad \text{Eq. 1. 20}$$

O parâmetro n representa o índice de refração do meio hospedeiro.

1.3.2 Tempo de vida radiativo

Os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem transições para vários estados terminais de mais baixa energia. A probabilidade de relaxação radiativa total $A_T(\mathbf{a}J)$ é definida pelo somatório dos termos $A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')$ sobre os diversos estados terminais $\mathbf{a}'J'$, isto é:

$$A_T(\mathbf{a}J) = \sum_{\mathbf{a}'J'} A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J'). \quad \text{Eq. 1. 21}$$

Desta maneira, o tempo de vida radiativo $t_R(\mathbf{a}J)$ de um estado excitado $\mathbf{a}J$ é expresso por:

$$t_R(\mathbf{a}J) = \frac{1}{A_T(\mathbf{a}J)} . \quad \text{Eq. 1. 22}$$

1.3.3 Razão de ramificação de fluorescência

Uma outra expressão interessante que se pode extrair, a partir do formalismo desenvolvido, é a razão de ramificação de fluorescência b_R , dada por:

$$b_R = \frac{A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')}{A_T(\mathbf{a}J)} . \quad \text{Eq. 1. 23}$$

- A expressão acima é bastante útil no estudo das intensidades relativas dos picos de fluorescência que partem de um único nível excitado, pois indica uma razão relativa entre estes picos, servindo de constatação entre resultados teóricos e experimentais.

1.3.4 Força de oscilador para o dipolo magnético

Em seu trabalho, Ofelt, também calcula a força de oscilador para o dipolo magnético e o relaciona, de maneira análoga, a probabilidade $A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')$ de transição espontânea. No caso, a força de oscilador do dipolo magnético, supondo que os íons Terras Raras estão dispostos com uma orientação arbitrária na rede e que todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem populados e são indistinguíveis, é dada por:

$$f_{dip.mag.} = \mathbf{k} \cdot \left(\frac{2\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{n}}{3h \cdot m \cdot c^2} \right) \cdot \frac{\langle 4f^N, \mathbf{y}, J \| L + 2S \| 4f^N, \mathbf{y}', J' \rangle^2}{2J + 1}, \quad \text{Eq. 1. 24}$$

onde:

- o operador dipolo magnético é dado por $M = -\frac{e}{2mc} \sum_j L_j + 2S_j$;
- \mathbf{k} é um fator de correção de campo de Lorentz, tal que, $\mathbf{k}_{abs.} = n$; $\mathbf{k}_{emis.} = n^3$.

Sendo assim, passa-se a definir a força de oscilador como sendo a soma da força de oscilador dipolar elétrica e dipolar magnética, ou seja, $f = f_{dip.el.} + f_{dip.mag.}$, que é dada por:

$$f(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J') = \frac{2\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{n}}{3h(2J + 1)} \left[\left(\mathbf{c} \sum_{I=2,4,6} 4 \cdot \Omega_I \langle \mathbf{a}J \| U^{(I)} \| \mathbf{a}'J' \rangle^2 \right) + \left(\frac{\mathbf{k}}{m \cdot c^2} \langle \mathbf{a}J \| L + 2S \| \mathbf{a}'J' \rangle^2 \right) \right]. \quad \text{Eq. 1. 25}$$

A expressão para a força de oscilador, como descrita acima, é útil para uma conciliação com resultado experimental de algumas linhas espectrais, onde se faz necessário uma correção dipolar magnética. Quanto às correções quadrupolares elétricas, elas são tão pequenas que na grande maioria dos casos podem ser ignoradas. As expressões (1.18), (1.22) e (1.23), continuam valendo e para se explicitar a correção dipolar magnética delas, basta se utilizar a equação para a força de oscilador acima corrigida (Eq. 1.25).

1.3.5 Mecanismo de acoplamento dinâmico.

Este mecanismo foi originalmente proposto por Jorgensen e Judd^[6] com a intenção de explicar a variação incomum de intensidade de certas transições $4f-4f$, denominadas transições hipersensíveis. Uma simplificada visualização do mecanismo é mostrado na Figura 1-3.

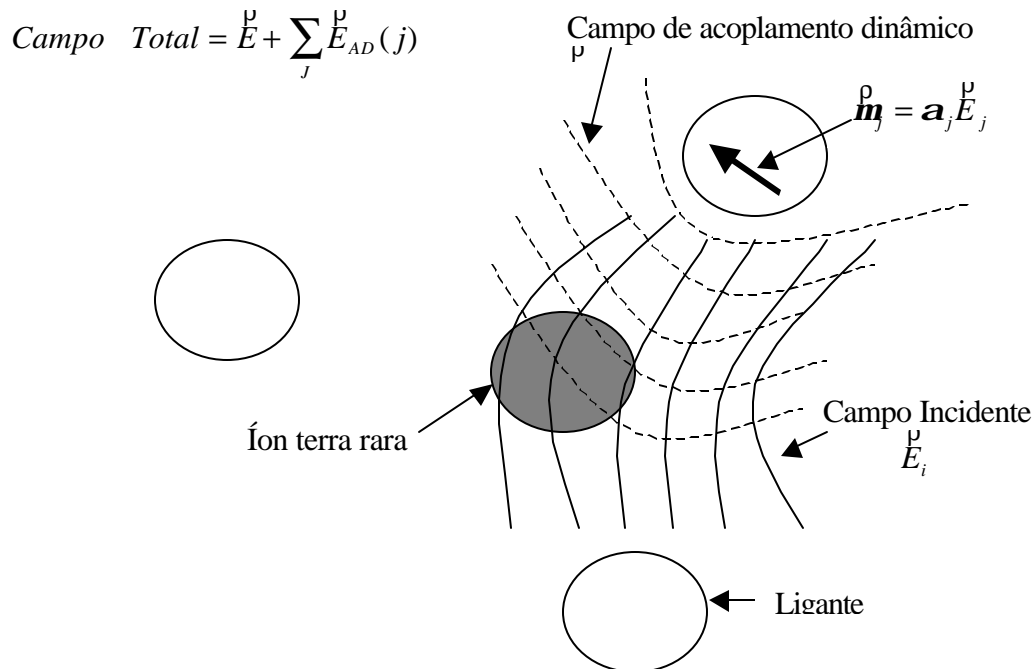


Figura 1-3 Representação gráfica do acoplamento dinâmico.

O campo de radiação incidente induz dipolos oscilantes nos átomos ao redor da terra rara e, como consequência, um campo elétrico oscilante adicional é produzido. Este campo elétrico possui grande gradiente local sobre o íon terra rara, induzindo transições $4f-4f$ com forças de oscilador da ordem de 10^{-6} .

A contribuição adicional devida ao mecanismo de acoplamento dinâmico^[7]. Esta contribuição não estão formalmente incluída em Eq. 1.16. Por outro lado, num tratamento fenomenológico, a quantidade é tomado como uma constante os quais estão contidos nos parâmetros Ω_λ ($\lambda=2,4,6$).

1.4 Transições não radiativas

As taxas de decaimento não radiativo a partir de estados excitados de íons Terras Raras são importantes para a compreensão de vários mecanismos de conversão ascendente de energia em diversos hospedeiros. Elas são dominadas principalmente por transferência de energia e processos multifonônicos, variando com a temperatura e o intervalo de energia entre os níveis onde ocorre a transição. Estes mecanismos causam transições mais rápidas e redução dos tempos de vida dos níveis de energia. Então os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem uma combinação de probabilidades para todas as possíveis transições radiativas e não radiativas. Se A_{ij} denota a probabilidade para decaimento radiativo do estado i ao estado j e W^{NR} para o correspondente decaimento não radiativo, então:

$$\frac{I}{\hat{o}} = \sum_j A_{ij} + \sum_j W_{ij}^{NR} , \quad \text{Eq. 1. 26}$$

onde o somatório é sobre todos os estados finais j , W^{NR} é a soma da taxa da transferência de energia W_{TE} e a taxa de relaxação multifonônica W_{MF} .

A expressão para taxa de emissão multifonônica foi desenvolvida por Riseberg e Moos⁸ e considera que fônons de uma mesma energia participam da transição.

No caso dos vidros a expressão para a dependência com a temperatura é ^[9]:

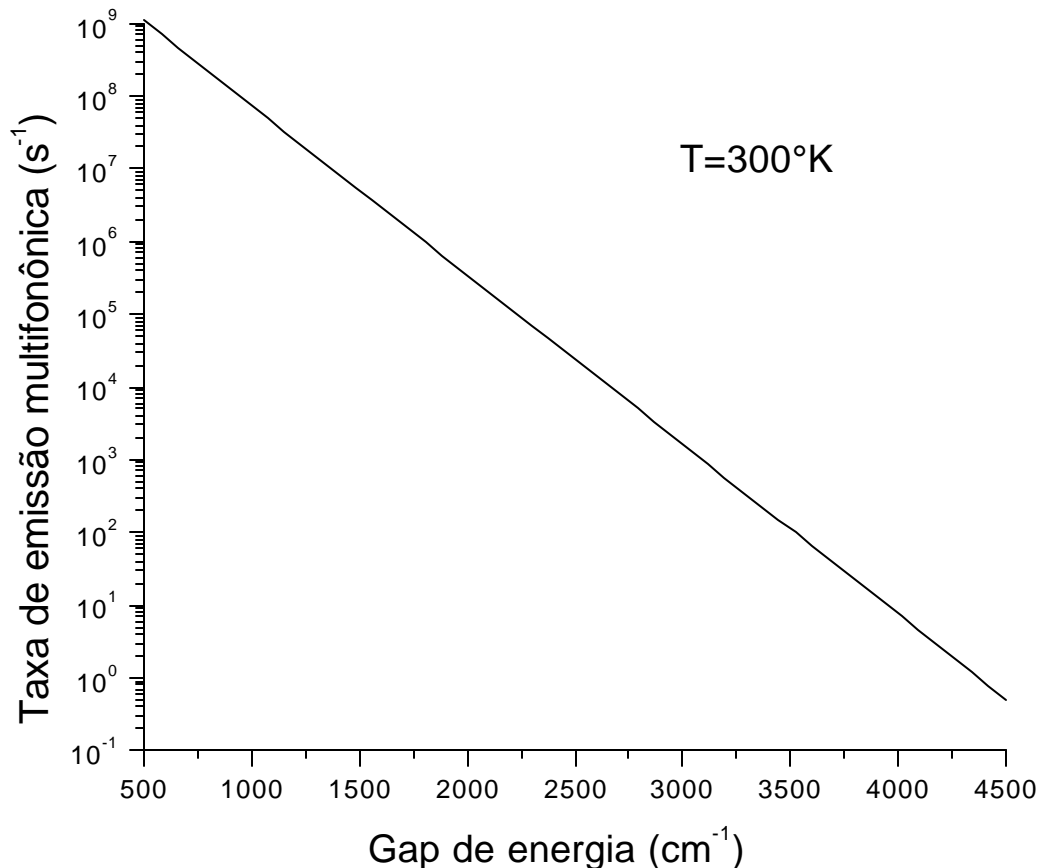
$$W_{MF} = B e^{-\alpha \Delta E} (n(w, T) + 1)^P . \quad \text{Eq. 1. 27}$$

onde B e α são constantes características do vidro, ΔE é a separação de energia entre os níveis de energia, w é energia dos fônons e $p = \Delta E / w$ é o número de fônons que são emitidos para conservar a energia durante a transição; a dependência explícita com temperatura de W_{MF} é dada pelo número de ocupação de Bose-Einstein, $n = 1 / [\exp(w/kT) - 1]$. Nos vidros fluoroindatos¹⁰ $B = 1.59 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 5.19 \times 10^{-3} \text{ cm}$. Na figura 1-3, se pode observar a variação de W_{MF} , em função da energia de separação

dos níveis, com $kT=209 \text{ cm}^{-1}$ (temperatura ambiente) e energia fonônica de $w=507\text{cm}^{-1}$.

Do processo de transferência de energia falaremos mais adiante no capítulo 2.

Figura 1-4 Taxa de emissão multifônônica das terras raras em vidros fluoretos



1.4 O íon de túlio Tm^{3+}

Como mostrado na Tabela 1.1, o Túlio ($Z=69$) possui 12 elétrons opticamente ativos na sub-camada 4f. Estes 12 elétrons dão origem aos níveis de energia mostrados na figura 1-4. Vale a pena ressaltar que estes valores de níveis de energia representam os baricentros das linhas de absorção em cristais de LaF_3 e que, apesar de pouco sensíveis ao campo cristalino, pode ocorrer um deslocamento destes baricentros

quando o íon de Túlio estiver em diferentes matrizes hospedeiras. Uma comparação pode ser feita com a figura 3.2 (Cap 3) no caso de Tm^{3+} em vidros fluoroindatos.

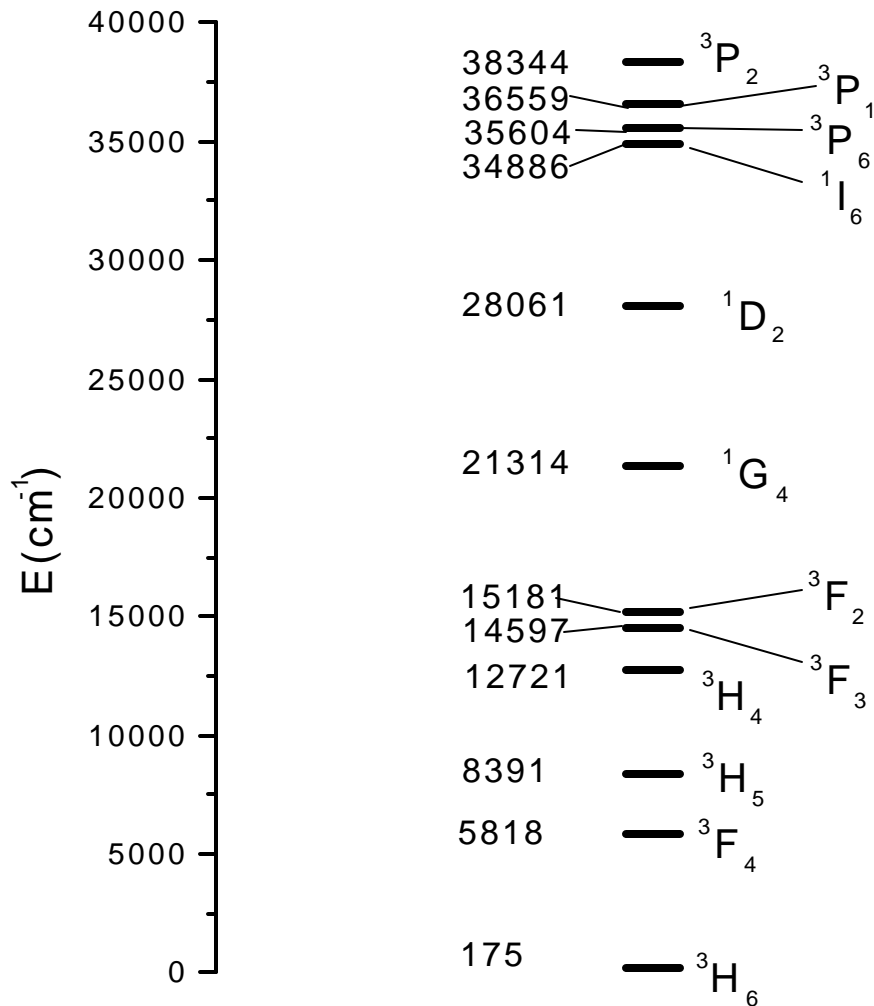


Figura 1- 5 Níveis de energia do Tm^{3+} em LaF_3 [3]

1.5 Vidros fluoroindatos

Os vidros fluoretos divalentes associados com LnF_3 , em sua maioria foram desenvolvidos inicialmente pelos irmãos Poulain^[11]. Comparando os vidros de sílica, ZBLAN e os vidros fluoroindatos, os últimos apresentam uma maior transparência no infravermelho (figura 1.5) e uma baixa taxa de emissão multifonônica devido a baixa energia dos fônons mais energéticos (Tabela 2). O interesse maior pelos vidros

fluoroindatos, é devido à grande transparência no infravermelho, que os torna apropriados para uso em telecomunicação, aplicações médicas e em astronomia^[12-13]. Os vidros fluoroindatos estudados neste trabalho foram fabricados na Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), por Y. Messaddeq^[14] e colaboradores. Estes vidros apresentam uma grande transparência do ultravioleta (~350nm) ao infravermelho (até 8 μ m).

Figura 1- 6 Capacidade de transmissão óptica nos vidros de sílica, fluorozirconatos(ZBLAN) e fluoroindatos(BIZYbT; IZBSC) .

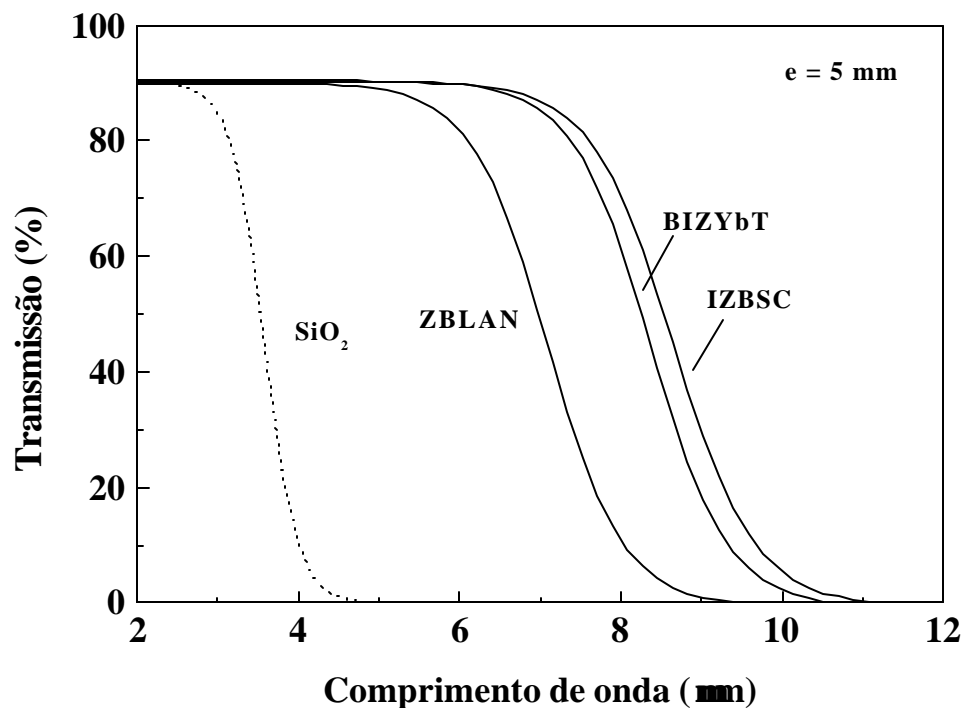


Tabela 2 Energia fonônica de vários compostos vítreos

Composto	Energia (cm^{-1})
Sílica	1100
ZBLAN	580
Fluoroindatos	507
LaF_3 (Cristal)	200

Capítulo 2. Mecanismos de Interação entre íons Terras Raras

2.1 Conversão ascendente de energia (CAE)

CAE é o processo de geração de luz com comprimento de onda menor do que o comprimento de onda de bombeamento. Para a CAE a intensidade da luz gerada (I_{uc}) será proporcional a uma potência (n) da intensidade de excitação (I), ou seja, $I_{uc} \propto I^n$, $n = 2, 3, \dots$ é o número de fótons absorvidos por fóton gerado. Um gráfico de $\ln(I_{uc})$ versus $\ln(I)$ nos dará uma reta de inclinação n .

Podem-se classificar estes processos em duas classes; a primeira, formada pelos processos que envolvem um único íon; e a segunda, pelos processos cooperativos que envolvem mais de um íon.

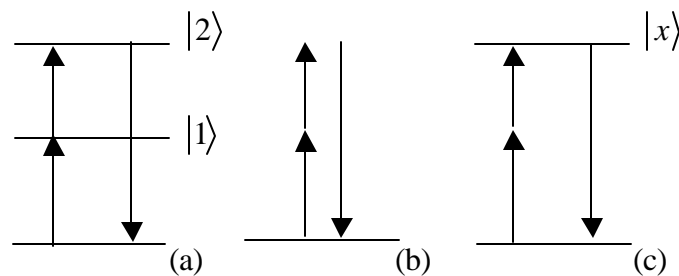
2.1.1 Processos CAE que envolvem um único íon

Absorção seqüencial de dois fótons: processo onde um fóton promove um íon para um estado excitado, $|1\rangle$, e em seguida outro fóton excita este mesmo íon a um outro nível, $|2\rangle$; o decaimento da fluorescência anti-Stokes caracteriza a relaxação do estado $|2\rangle$, como está mostrado na Figura 2.1 a.

Geração de segundo harmônico: processo onde se tem um íon interagindo com dois fótons e transferindo esta energia para o vácuo, gerando luz no dobro da frequência incidente, que pode ser visto na Figura. 2.1 b.

Excitação por absorção de dois fótons: processo onde se tem a absorção simultânea de dois fótons promovendo um íon a um estado excitado $|x\rangle$, mostrado na Figura 2.1c.

Figura 2.1: Esquema de CAE por absorção seqüencial de dois fótons.



(a) Absorção seqüencial de dois fótons, (b) Geração de segundo harmônico,
(c) Excitação por absorção de dois fótons.

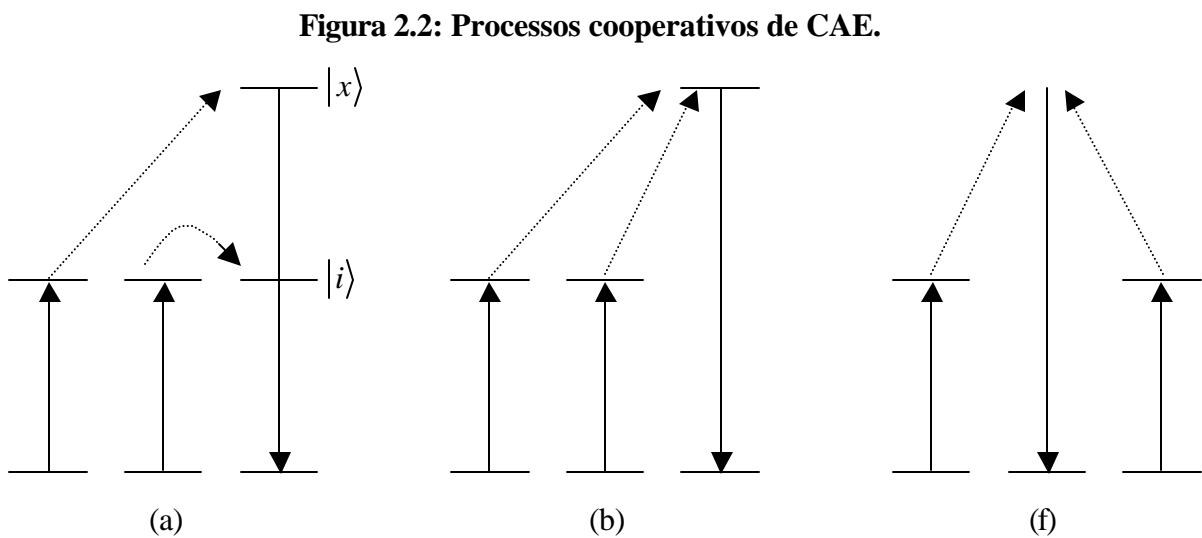
2.2.1 Processos cooperativos CAE

Entre os processos cooperativos, que originam conversão ascendente, podemos citar o **APTE** (do francês Addition de Photons par Transferts d'Énergie), a **sensibilização cooperativa** e a **luminescência cooperativa**. O estudo dos processos CAE conta com uma grande contribuição do físico francês François Auzel^{[15] 16}.

APTE é o processo que envolve duas ou mais transições sucessivas, onde dois íons excitados transferem energia para um terceiro, de forma que este é excitado a um nível $|x\rangle$ passando por um nível intermediário $|i\rangle$. Neste processo, não se faz necessário que os dois íons doadores transfiram suas energias simultaneamente. Estes processos estão apresentados na Figura 2.2 a.

Sensibilização cooperativa é o processo que envolve dois íons excitados transferindo, simultaneamente suas respectivas energias para um determinado nível excitado de um outro íon. (ver Fig 2.2 b).

Luminescência cooperativa: processo que envolve dois íons excitados que relaxam simultaneamente emitindo um único fóton de comprimento de onda menor. Na Figura 2.2 c estes processos estão dispostos esquematicamente.



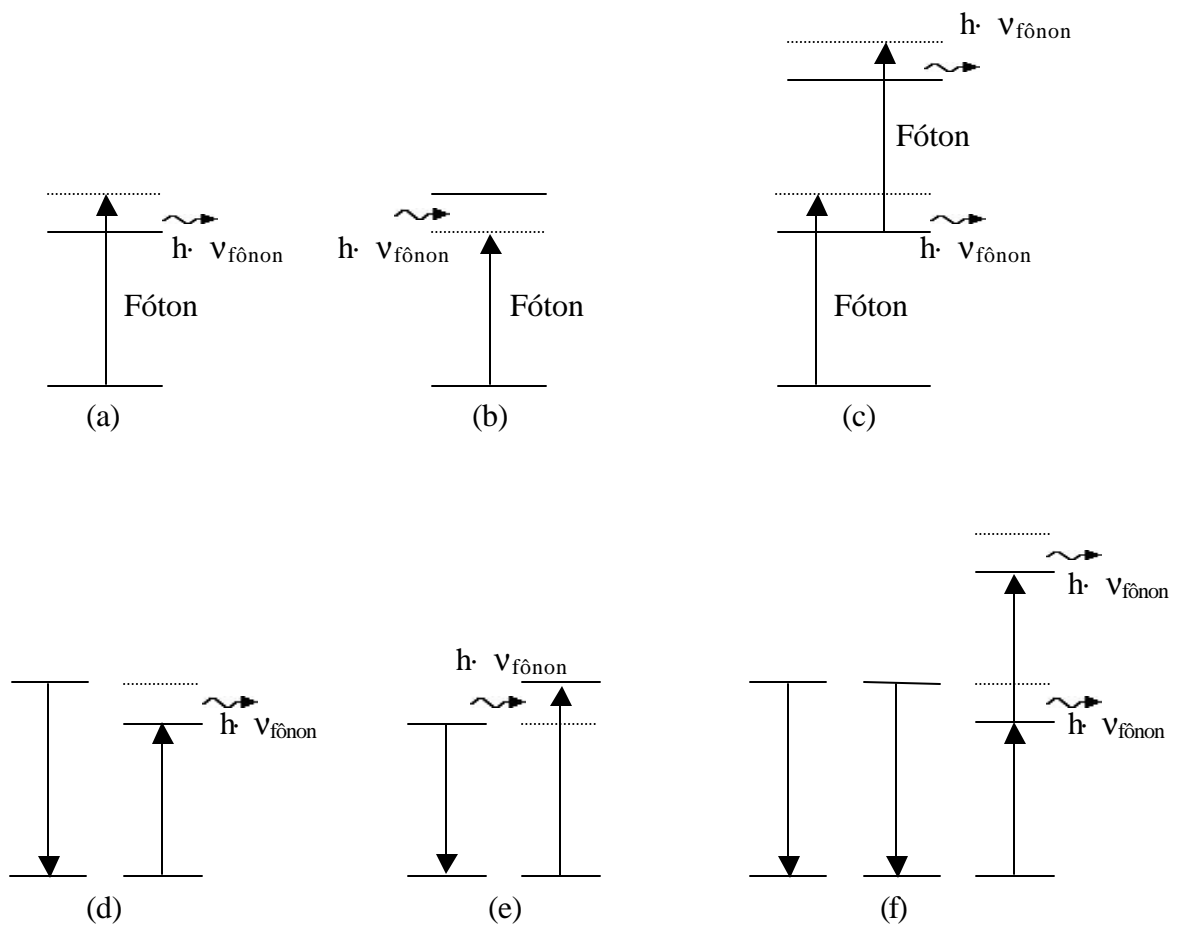
(a) APTE, (b) sensibilização cooperativa, (c) luminescência cooperativa

As linhas tracejadas representam transferência de energia para um íon ou vácuo

2.1.3 Processos não ressonantes

No processo não ressonante, a diferença de energia, para a obtenção da condição de ressonância perfeita, é conseguida através da rede, onde, dependendo da situação, há emissão ou absorção de fônons. Assim, tais mecanismos acabam dependendo bastante da população de fônons na amostra, sendo bastante atenuados a baixas temperaturas principalmente aqueles que envolvem absorção fonônica. (ver Fig. 2.3)

Figura 2.3 Processos Não Ressonantes.



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

2.2 Transferência de energia

Nesta seção faremos uma pequena discussão sobre a transferência de energia entre íons, visto que tal mecanismo é o instrumento que viabiliza os diversos processos cooperativos. A proximidade de dois íons lantanídeos numa matriz pode produzir dois tipos de perturbação: a indireta, induzida pelas mudanças no ambiente que o íon provoca sobre outro, e a direta, via interação coulombiana entre os elétrons dos dois íons. A perturbação indireta tem como maior efeito o deslocamento dos níveis de energia da subcamada 4f. A intensidade desta perturbação é bem mais significativa do que a do tipo direta, entre elétrons 4f, que são blindados pelas subcamadas 5s e 5p. O estudo da transferência de energia de excitação eletrônica entre íons ou moléculas em sólidos foi objeto de muitas pesquisas no passado e recentemente aumentou bastante devido ao interesse em aplicações para laser. A transferência pode ser usada para aumentar a eficiência de bombeamento dos íons ativos ou moléculas nesses materiais, embora também possa causar a diminuição na emissão da fluorescência através de interações que reduzem o tempo de vida do nível ('quenching').

2.2.1. Transferência de energia por migração de energia

Este fenômeno ocorre geralmente entre íons do mesmo elemento, ou seja, quando o íon doador e o íon aceitador são iguais, ou quando a energia que passa de um íon tipo doador a aceitador é igual, ou ainda quando a energia passa de um íon tipo doador até outro tipo doador antes de ser transferido para um íon do tipo receptor. A migração pode ocorrer via difusão ou simplesmente através de saltos até o destino, como mostra a Fig. 2.4.

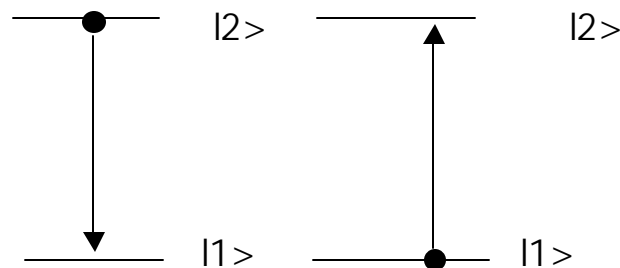


Fig. 2.4 Esquema de transferência por migração de energia

2.2.2 Transferência de energia por relaxação cruzada

Na relaxação cruzada ("cross relaxation"), um íon A em um estado excitado, $|i\rangle$, decai para um nível inferior, $|f\rangle$, transferindo parte de sua energia para um íon B, que é promovido a um nível $|1\rangle$. Este tipo de processo tem como única restrição o fato de que a diferença de energia entre os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ seja, aproximadamente, igual ao valor de energia do estado $|1\rangle$ do íon B. Quanto aos íons A e B, eles podem ou não ser do mesmo elemento químico, e ambos podem estar num estado excitado. A Fig. 2.5 apresenta esquematicamente a relaxação cruzada.

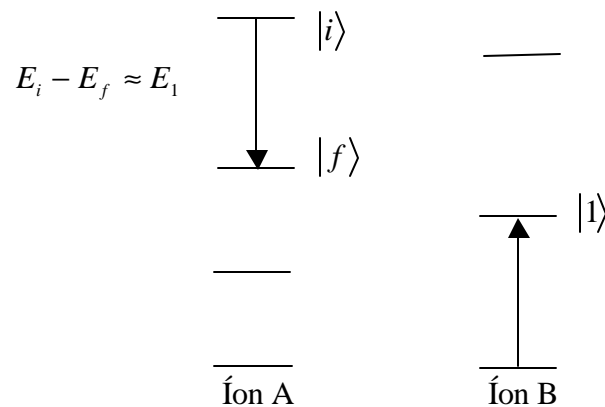


Figura 2.5: Relaxação cruzada.

A relaxação cruzada também é responsável por um outro efeito, a supressão de fluorescência ("quenching"). No exemplo da figura 2-5 a fluorescência, partindo do estado $|i\rangle$, foi suprimida devido à ocorrência da relaxação cruzada. Esta supressão, além ocasionar uma redução na amplitude da fluorescência, reduz o tempo de vida do estado excitado, pois constitui um outro canal de decaimento para o estado fundamental, afóra os processos usuais de decaimento radiativos e multifonônicos. Lembrando que são os processos cooperativos que têm esta característica de dependência com a concentração das impurezas; a relaxação multifonônica, por exemplo, depende exclusivamente da energia de "gap" e da energia dos fônons da rede hospedeira.

2.2.3 Fenomenologia local

As primeiras tentativas de explicar a transferência de energia, com base em uma teoria que pudesse dar respostas quantitativas, foram feitas por Förster e Dexter entre 1948 e 1965^{[17][18]}. Eles tratavam do caso mais simples, a transferência de energia ressonante. Seus trabalhos consistiram em introduzir, a largura finita dos níveis energéticos dos íons. Sendo assim, eles chegaram a uma expressão para a taxa de transferência de energia dada por:

$$W_{AB} = \frac{2\delta}{\eta^2} \cdot \left| \langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle \right|^2 \cdot \int g_A(\dot{u}) \cdot g_B(\dot{u}) d\dot{u} , \quad \text{Eq 2. 1}$$

* A integral acima é conhecida como integral de superposição (“overlap”), sendo $g_A(\dot{u})$ e $g_B(\dot{u})$ as funções forma de linha relativas às transições $|a_1\rangle \rightarrow |a_0\rangle$ e $|b_1\rangle \rightarrow |b_0\rangle$

onde W_{AB} representa a taxa de transferência de energia do íon A para o íon B; e os estados $|a_1, b_0\rangle$ e $|a_0, b_1\rangle$ representam os estados de par dos íon A e B, onde temos $\langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle = \langle 1a | H_{ab} | 1b \rangle = U$. Assim a expressão para a taxa de transferência pode ser escrita como:

$$W_{AB} = \frac{2P}{\eta^2} \cdot U^2 \cdot \int g_A(\mathbf{w}) \cdot g_B(\mathbf{w}) d\mathbf{w} , \quad \text{Eq 2. 2}$$

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

$$g_A(\mathbf{w}) = \frac{2}{P} \cdot \frac{\Delta\mathbf{w}_A}{4 \cdot (\mathbf{w} - \mathbf{w}_A)^2 + \Delta\mathbf{w}_A^2}; \quad g_B(\mathbf{w}) = \frac{2}{P} \cdot \frac{\Delta\mathbf{w}_B}{4 \cdot (\mathbf{w} - \mathbf{w}_B)^2 + \Delta\mathbf{w}_B^2}, \quad \text{Eq 2. 3}$$

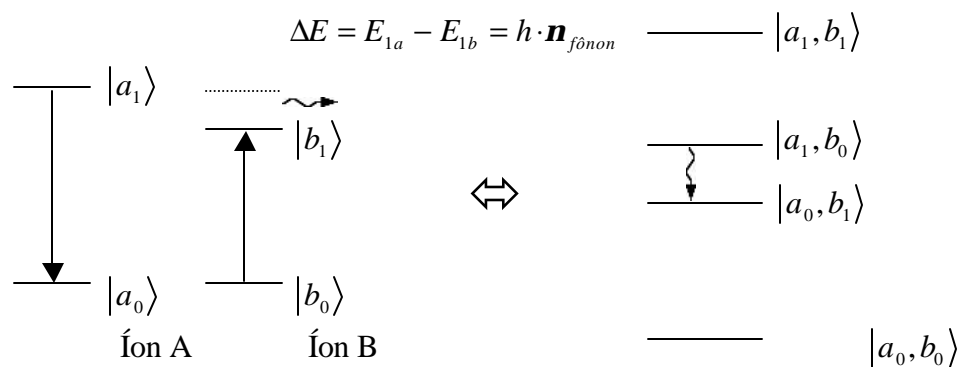
de forma que $\Delta\omega_A$ e $\Delta\omega_B$ representam as larguras das respectivas distribuições, e ω_A e ω_B as posições em que elas são centradas. Teremos então, ao resolvermos a integral, que:

$$W_{AB} = \frac{4U^2}{\eta^2} \cdot \frac{\Delta\mathbf{w}_T}{2 \cdot (\mathbf{w}_B - \mathbf{w}_A)^2 + \Delta\mathbf{w}_T^2}; \quad \Delta\mathbf{w}_T \equiv \Delta\mathbf{w}_A + \Delta\mathbf{w}_B, \quad \text{Eq 2. 4}$$

Observa-se que a taxa de transferência vai a zero quando $|\mathbf{w}_B - \mathbf{w}_A| \gg \Delta\mathbf{w}$ que corresponde a situação de formas de linha estreitas e afastadas. Por outro lado, para o caso particular, em que a condição de ressonância é satisfeita, ou seja, $\mathbf{w}_B - \mathbf{w}_A = 0$, teremos:

$$W_{AB} = \frac{4 \cdot U^2}{\eta^2} \cdot \frac{1}{\Delta\mathbf{w}_T} = \frac{U^2}{\mathbf{p} \cdot \eta^2} \cdot \mathbf{t}_c; \quad \mathbf{t}_c \equiv (2 \cdot \mathbf{p}) \cdot \frac{2}{\Delta\mathbf{w}_T}. \quad \text{Eq 2. 5}$$

A expressão acima coloca em evidência o tempo de coerência \mathbf{t}_c , ou tempo de correlação. Este é o tempo médio para o qual o par evolui de modo coerente, ou seja, o tempo durante o qual a relação de fase entre os estados localizados se conserva. Na condição de ressonância este tempo é inversamente proporcional à largura homogênea média das linhas. Os estudos da transferência não ressonante de energia tiveram como ponto de partida o fato que, ao ser comparada com resultados experimentais, em amostras detentoras de alargamento não homogêneo, a teoria de Förster/Dexter se mostrou falha em relação às taxas de transferência de energia observadas. Estas eram maiores que as calculadas por algumas ordens de grandeza. Tal discrepância ocorria porque o alargamento não homogêneo destrói a ressonância fazendo com que o valor da integral de superposição diminua. Desta forma, em 1961, Orbach^[19] propôs um mecanismo de transferência de energia assistida por fônons visando explicar o processo de transferência de energia não ressonante. Tal modelo consistia em abordar a transferência não ressonante como uma simples transição (relaxação) não radiativa do estado de par, ou seja:



Desta maneira, a expressão para a taxa de transferência não ressonante de energia pode ser escrita da mesma forma que a equação usada no modelo fenomenológico de emissão multifonônica desenvolvido pelo Riseberg e Moos^[20]. E sendo assim, conforme já comentado na seção 2.2, teremos:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \cdot \left[\frac{e^{\eta \cdot w / K \cdot T}}{e^{\eta \cdot w / K \cdot T} - 1} \right]^{\Delta E / \eta \cdot w}, \quad \text{Eq 2. 6}$$

ou no caso da temperatura constante:

$$W_{AB} = C \cdot e^{-a \cdot \Delta E}. \quad \text{Eq 2. 7}$$

2.2.4 Fenomenologia global

Nesta seção discutiremos como obter uma função que descreva temporalmente os efeitos de transferência de energia numa amostra durante uma experiência, pois a transferência de energia é um canal a mais de decaimento que reduz o tempo de vida dos estados excitados.

Nossa modelagem começa considerando que os íons doadores (D) e receptores (A) estão aleatoriamente distribuídos em sítios na rede. Se considerarmos $A_i(t)$ como sendo a probabilidade de encontrar o íon no sitio i no estado excitado e que as coerências decaem num tempo muito menor do que aquele característico da escala da experiência (tipicamente μs a ms), teremos:

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = -(W_R + X_i + \sum_{i \neq j} W_{ij}) A_i(t) + \sum_{j \neq i} W_{ji} A_j(t), \quad \text{Eq 2. 8}$$

onde W_R é a taxa de decaimento radiativo do estado excitado; X_i é a taxa de transferência para os íons A nas vizinhanças do íon D (o índice i é necessário, pois a distribuição de A varia de D para D); W_{ij} é a taxa de transferência do íon D no sitio i para o íon D no sitio J e W_{ji} é taxa inversa a W_{ij} . Temos que a intensidade de emissão é dada por:

$$I(t) = \sum_i \langle A_i(t) \rangle, \quad \text{Eq 2. 9}$$

onde $A_i(t)$ é a solução da Equação 2.8. Separando a contribuição do decaimento radiativo para transferência de energia, obtemos:

$$\langle A_i(t) \rangle = e^{-\tilde{a}_R t} P(t), \quad \text{Eq 2. 10}$$

onde $P(t)$ é a função de transferência. Então, estudando seu comportamento poderemos melhor compreender os aspectos da transferência de energia na nossa experiência. O calculo exato de $P(t)$ só é possível nos casos limites em que não há transferência $D \rightarrow D$ ou em que há uma rápida transferência $D \rightarrow D$.

O primeiro limite foi estudado detalhadamente por Inokuti-Hirayama^[21] obtendo para $P(t)$:

$$P(t) = e^{-\frac{4\tilde{\delta}R_o^3}{3} x \tilde{A} \left(1 - \frac{3}{s}\right) \left(\frac{t}{\tilde{\delta}_o}\right)^{\frac{3}{s}}}, \quad \text{Eq 2. 11}$$

onde x é a concentração de aceitadores, com $s=6, 8, 10$, respectivamente para interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo; $\Gamma(1-3/s)$ é a função gamma: 1.77, 1.43 e 1.30, respectivamente para cada uma das interações.

Então, o comportamento dinâmico das emissões é descrito por:

$$I(t) = I_o \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\delta}_o} - P(t)\right), \quad \text{Eq 2. 12}$$

onde τ_o é o tempo de vida radiativo calculado da teoria de Judd-Ofelt. Em nossa experiência, o processo de TE por relaxação cruzada é responsável pela supressão de fluorescência ("quenching"). Para analisar a função transferência $P(t)$, reescrevemos a Eq 2.12 de modo que $P(t)$ fique em função da intensidade de emissão $I(t)$ (medida experimentalmente) e do tempo de vida radiativo τ_o , da seguinte forma:

$$P(t) = -\ln\left(\frac{I(t)}{I_0}\right) - \frac{t}{\hat{\delta}_0}. \quad \text{Eq 2. 13}$$

Para inferir o tipo de interação entre doadores e receptores, examinamos o logaritmo de $P(t)$ versus o logaritmo do tempo, t . Um gráfico de $\ln(P(t))$ versus $\ln(t)$ nos dará uma reta de inclinação $1/s = 0.5, 0.125, 0.1$ para interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente.

No outro limite, de rápida transferência $D \rightarrow D$, temos que todos os íons D podem interagir uns com outros. Conseqüentemente, para $t > 0$ todos os íons têm igual probabilidade de estarem excitados. Neste caso obtemos para $P(t)$:

$$P(t) = e^{-C_A \sum_n W_{on} t}, \quad \text{Eq 2. 14}$$

onde W_{on} é a probabilidade de transferência de energia entre o íon no sitio n para o íon do sitio 0 . O somatório é feito em todos os sítios vizinhos. Portanto para tempos muito curtos, $P(t)$ exhibe um comportamento exponencial.

Capítulo 3. Conversão Ascendente de Energia em Vidros Fluoroindatos Dopados com Tm^{3+}

3.1 Introdução

O interesse em materiais com capacidade de converter radiação infravermelha em luz de comprimentos de onda menores por meio de uma excitação seqüencial (CAE), dá oportunidade de converter luz infravermelha para a região visível onde é mais eficiente sua detecção por fotomultiplicadoras ou fotodiodos e a obtenção de sistemas laser que operem por CAE.

Neste trabalho foram estudados os processos de conversão ascendente de energia (CAE), a transferência de energia (TE), o comportamento dinâmico das emissões e o tempo de vida dos íons Tm^{3+} incorporados em vidros fluoroindatos. Alguns dos parâmetros são determinados pela teoria de Judd-Ofelt.

3.2 Experimento

Os vidros estudados têm a seguinte composição em mol%: $(39-x)InF_3 + 20SrF_2 + 20ZnF_2 + 16BaF_2 + 2GdF_3 + 2NaF + 1GaF_3 + x TmF_3$, onde x é igual a 1, 2 e 3. Estas amostras foram preparadas no Departamento de Química da UNESP – Araraquara, por Y.Messadeq e colaboradores. Para evitar contaminação com o O_2 ou H_2O , todo o processo de síntese do vidro foi feito em uma caixa seca em atmosfera controlada de argônio, à temperatura de $700^\circ C$, onde os componentes fluorados foram misturados e aquecidos para fusão a $800^\circ C$ num cadinho de platina, para na seqüência passarem por um processo de refinamento ("fining") a $850^\circ C$. Assim, a mistura foi resfriada em moldes de bronze pré-aquecidos, em torno de $260^\circ C$ e, em seguida, cortada e polida em forma de lâminas de vidro, com espessura próxima dos 2 mm e comprimento e largura com dimensões de 1cm.

O índice de refração das amostras, n_D foi medido com um refratômetro Abbe. O espectro de absorção foi medido com um espectrofotômetro Cary 5E da Varian no intervalo de 200 a 2000 nm.

A fluorescência gerada era coletada na direção perpendicular por uma lente de 5cm de distância focal e analisada por um espectrômetro (SPEX – Doublemate) cuja resolução é de 5Å e uma fotomultiplicadora (1P28 da RCA Eletronic Device). Como fonte de excitação foi usado um laser de corante operando de dois estágios (oscilador e amplificador), na configuração “grade de difração razante”; como corante, foi utilizado “DCM” da Éxciton, diluído em DMSO a uma concentração de $3 \cdot 10^{-4}$ molar. O corante foi excitado com o segundo harmônico de um laser Nd- YAG (Quanta Ray) que opera pulsado no modo Q-Switch a uma frequência de 5Hz e pulsos de duração de 10ns. Desta forma, foi obtido um laser de corante operando de forma pulsada a uma potência de pico em torno de 20 KW (pulsos de 10ns), que pode ser sintonizada na região de $16025\text{-}14580 \text{ cm}^{-1}$ (624-686nm) com largura de banda da ordem de $0,5\text{cm}^{-1}$. Na Figura 4.3, é mostrado o aparato experimental utilizado na experiência.

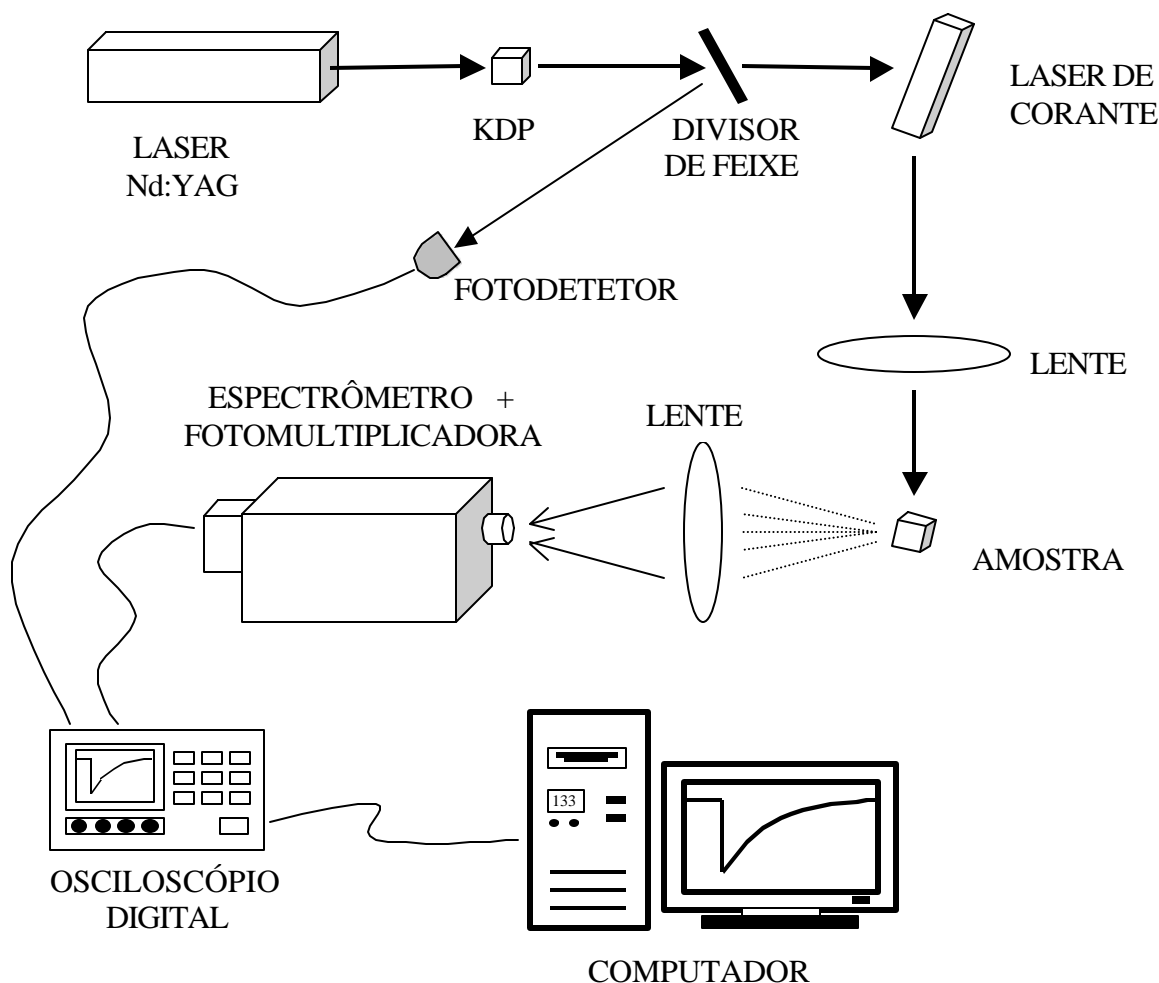


Figura 3-1 Montagem

Nas medidas do tempo de vida através da detecção da fluorescência, foram utilizadas resistências acopladas em paralelo na entrada do osciloscópio (0,5-100K Ω), com o intuito de reduzir o tempo de resposta do sistema, pois, como se sabe, a resistência inerente ao próprio osciloscópio (1M Ω) e a capacitância dos cabos coaxiais (15pF por pé), introduzem constantes de tempo que alargam o sinal detectado. Desta maneira, fez-se com que os tempos de vida medidos não estivessem limitados pela eletrônica.

3.3 Resultados

3.3.1 Medida da absorbância

Os espectros de absorção dos vidros fluoroindatos dopados com Tm^{3+} foram obtidos numa faixa de comprimento de onda que varia dos 30000 cm^{-1} (333nm) até 4000 cm^{-1} (2500 nm). A Figura 3.2 mostra o espectro de absorção obtido, que para cada amostra tem bandas centradas nos mesmos comprimentos de onda. Cada banda do espectro de absorção representa uma transição do nível fundamental (3H_6) para um estado excitado. Os níveis de energia obtidos dos baricentros das bandas de espectro de absorção são mostrados na Figura 3.3.

Figura 3-2 Espectro de absorção do vidro.

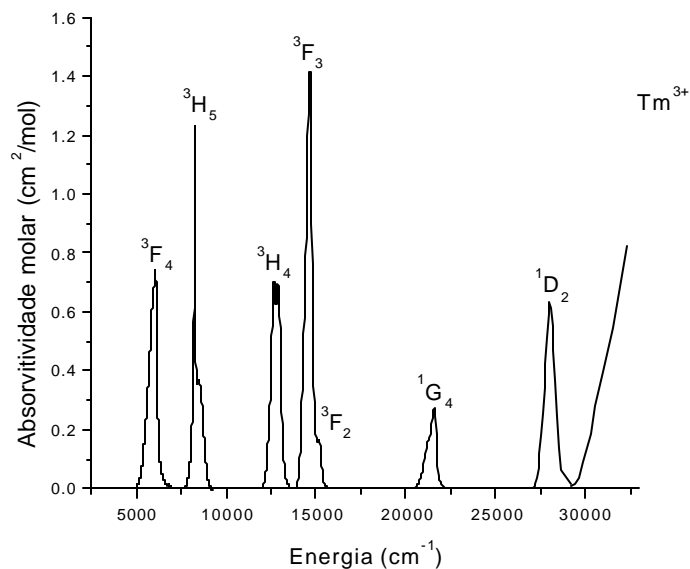
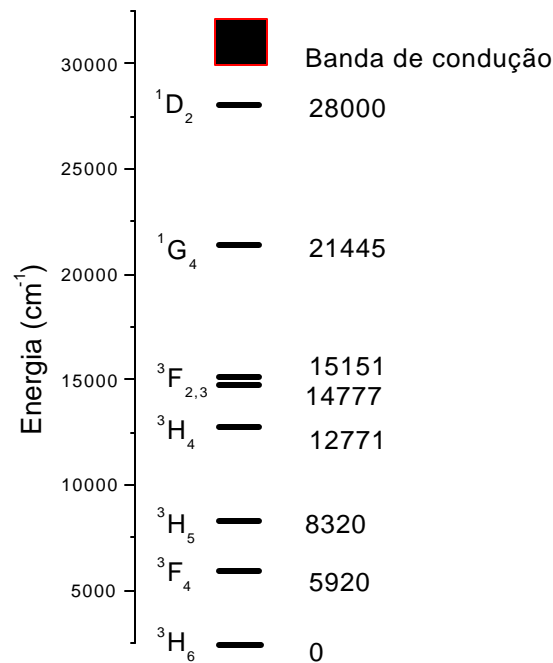


Figura 3-3 Níveis de energia para os íons de Tm^{3+} no vidro fluoroindato. A banda de condução do vidro esta representada pela faixa larga.



Dentro da resolução experimental, verificamos que as linhas registradas coincidem no comprimento de onda com as bandas dos vidros ZBLAN e outros vidros fluoretos.

3.3.2 Força do oscilador e parâmetros espectroscópicos

Na Tabela 3.1 são mostradas as forças do oscilador calculadas f_{cal} usando o modelo Judd-Ofelt e a Equação 1.16. A força do oscilador experimental f_{exp} é obtida por meio da equação 1.1. O erro rms é dado na última linha da tabela.

Tabela 3-1 Forças de oscilador e parâmetros de intensidade.

S'L'J'	Energia (cm ⁻¹)	f_{exp}	f_{cal}
³ F ₄	5920	1.79E-06	1.85E-06
³ H ₅	8320	1.43E-06	1.29E-06
³ H ₄	12771	1.92E-06	1.94E-06
³ F _{3,2}	14620	2.95E-06	2.98E-06
¹ G ₄	21445	0.70E-06	0.56E-06
¹ D ₂	28011	1.91E-06	1.90E-06
$\Omega_2 = 2.36 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$			
$\Omega_4 = 1.59 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$			
$\Omega_6 = 1.21 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$		rms = $0.12 \cdot 10^{-6}$	

O erro rms obtido foi 0.12×10^{-6} e é comparável ao erro rms encontrado na literatura para outros íons Ln^{3+} em vidros fluoretos^[22,23,24]. Os parâmetros de intensidade Ω_i ($i=2, 4, 6$), que dependem do campo ligante são utilizados para calcular a probabilidade de transição radiativa $A_{JJ'}$, canais de relaxação $\beta_{JJ'}$ e o tempo de vida radiativo τ_R . Na Tabela 3.2 são mostradas as energias das possíveis transições, as quantidades τ_R , $\beta_{JJ'}$ e W_{MF} que foram calculadas com as equações (1.21)-(1.23) e (1.27).

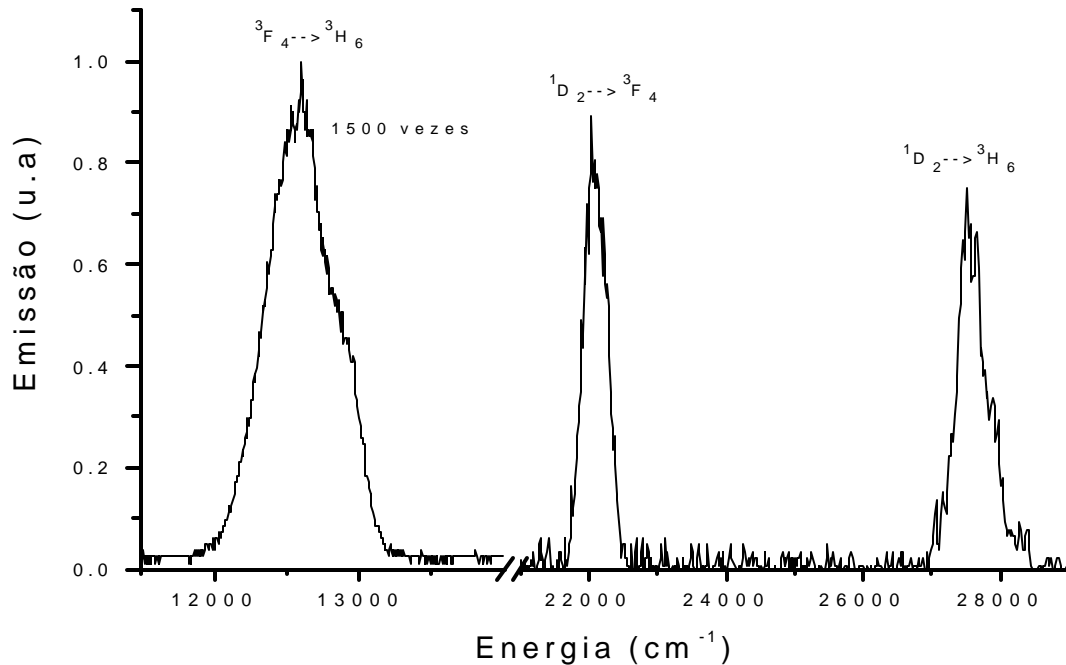
Tabela 3-2 Probabilidade de transição radiativa $A_{JJ'}$, tempo de vida radiativa τ_R , razão de ramificação $\beta_{JJ'}$ e taxa de relaxação multifônica W_{MF} .

Transição	GAP(cm^{-1})	$A_{JJ'}(\text{s}^{-1})$	$\beta_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}(\text{exp})$	τ_R (μs)	W_{MF}
${}^3\text{F}_4$ ----- ${}^3\text{H}_6$	5920	140	1		7117	2.32E-04
${}^3\text{H}_5$ ----- ${}^3\text{F}_4$	2400	4	0.025		6170	3.91E+04
${}^3\text{H}_5$ ----- ${}^3\text{H}_6$	8320	157	0.975			5.69E-10
${}^3\text{H}_4$ ----- ${}^3\text{H}_5$	4451	16	0.022		1251	6.28E-01
${}^3\text{H}_4$ ----- ${}^3\text{F}_4$	6851	59	0.074			1.54E-06
${}^3\text{H}_4$ ----- ${}^3\text{H}_6$	12771	722	0.904			2.25E-20
${}^3\text{F}_3$ ----- ${}^3\text{H}_4$	2006	2.7	0.002		576	3.26E+05
${}^3\text{F}_3$ ----- ${}^3\text{H}_5$	6457	169	0.098			1.29E-05
${}^3\text{F}_3$ ----- ${}^3\text{F}_4$	8857	45	0.026			3.16E-11
${}^3\text{F}_3$ ----- ${}^3\text{H}_6$	14777	1516	0.874			4.61E-25
${}^3\text{F}_2$ ----- ${}^3\text{F}_3$	374	0.0	0.0		1143	2.12E+09
${}^3\text{F}_2$ ----- ${}^3\text{H}_4$	2380	6.2	0.007			4.35E+04
${}^3\text{F}_2$ ----- ${}^3\text{H}_5$	6831	112	0.128			1.72E-06
${}^3\text{F}_2$ ----- ${}^3\text{F}_4$	9231	291	0.333			4.23E-12
${}^3\text{F}_2$ ----- ${}^3\text{H}_6$	15151	464	0.532			6.16E-26
${}^1\text{G}_4$ ----- ${}^3\text{F}_2$	6294	10	0.008		791	3.10E-05
${}^1\text{G}_4$ ----- ${}^3\text{F}_3$	6680	34	0.028			3.88E-06
${}^1\text{G}_4$ ----- ${}^3\text{H}_4$	8674	128.2	0.102			8.47E-11
${}^1\text{G}_4$ ----- ${}^3\text{H}_5$	13125	435.3	0.345			3.35E-21
${}^1\text{G}_4$ ----- ${}^3\text{F}_4$	15525	105.3	0.083			8.23E-27
${}^1\text{G}_4$ ----- ${}^3\text{H}_6$	21445	549.5	0.434			1.20E-40
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^1\text{G}_4$	6566	77	0.005		67	7.16E-06
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^3\text{F}_2$	12860	589	0.044			1.39E-20
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^3\text{F}_3$	13234	499	0.034			1.86E-21
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^3\text{H}_4$	15240	674	0.046			3.82E-26
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^3\text{H}_5$	19691	38	0.003			1.51E-36
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^3\text{F}_4$	22091	7031	0.477	0.544		3.71E-42
${}^1\text{D}_2$ ----- ${}^3\text{H}_6$	28011	5836	0.396	0.350		5.40E-56

3.3.3 Conversão ascendente de energia

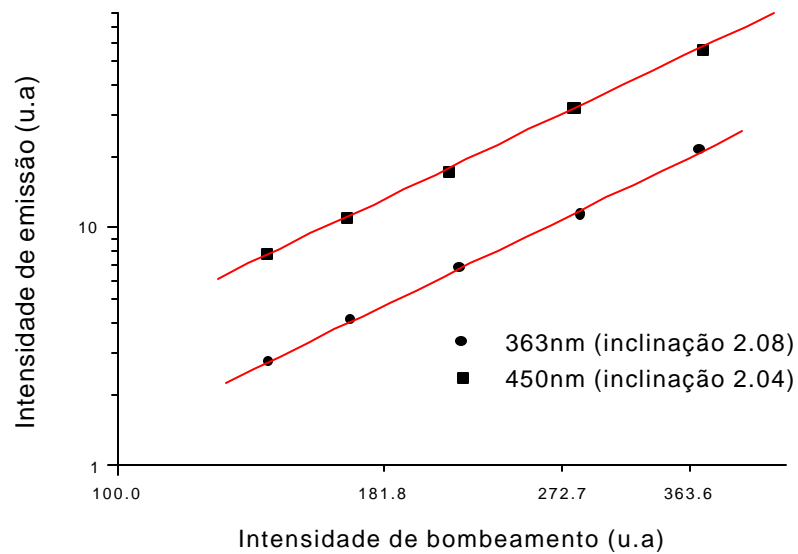
O espectro de emissão do vidro fluoroindato dopado com 1mol% de Tm^{3+} , excitado com uma energia de 15385cm^{-1} (650nm) é mostrado na Figura 3.4. Esta energia de excitação corresponde ao estado $^3\text{F}_2$, o qual tem seu baricentro em 15151cm^{-1} .

Figura 3-4 Espectro de emissão do vidro excitado com 15385cm^{-1} (650nm).



As bandas de emissão em 12625cm^{-1} (792nm, infravermelho), 22222cm^{-1} (450nm, azul) e 27550cm^{-1} (363nm, ultravioleta) pertencem às transições $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ respectivamente. As intensidades relativas do verde e o UV do espectro de emissão estão em concordância com as probabilidades de transição $A_{JJ'}$ e a razão de ramificação $\beta_{JJ'}$ determinada para o estado $^1\text{D}_2$ com os $\beta_{JJ'}$ calculados pela teoria de Judd-Ofelt os quais são mostrados na Tabela 3-2. A dependência da intensidade de emissão para as bandas azul e UV com a potência incidente de bombeamento é mostrada na Figura 3-5. Verifica-se uma dependência quadrática com a intensidade de bombeamento, levando à conclusão que ocorre a absorção de dois fótons do laser no processo de conversão ascendente de energia.

Figura 3-5 Intensidade da emissão de 1D_2 como uma função da intensidade de excitação.



O espectro de excitação para as bandas 22222 cm^{-1} e 27550 cm^{-1} é mostrado na Figura 3-6. Note que para o pico para as duas bandas está em 15209 cm^{-1} (657.5 nm). Os perfis temporais e a função de transferência $P(t)$ das emissões das três amostras são apresentados nas Figuras 3-7 até 3-13.

Figura 3-6 Espectro de excitação.

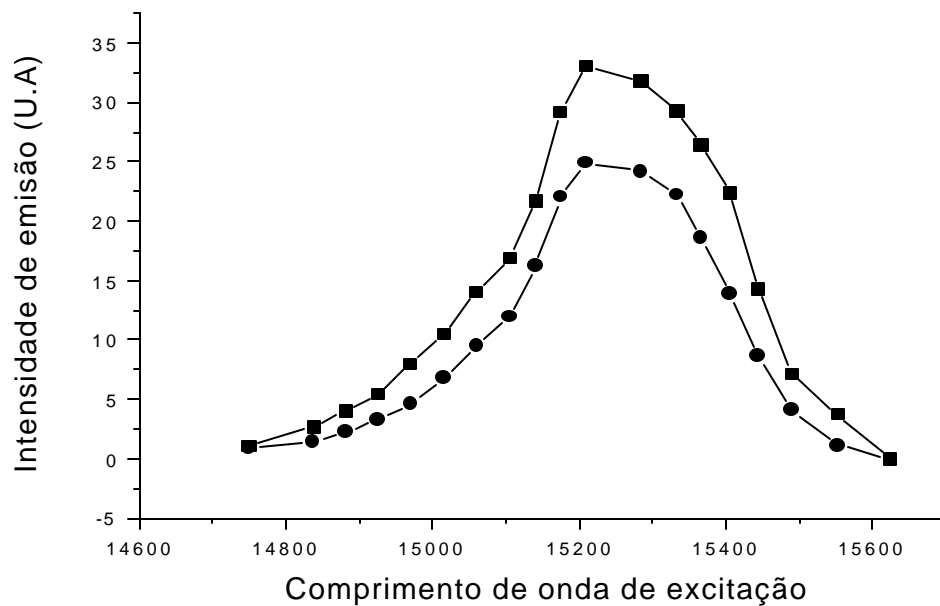


Figura 3-7 Perfil temporal da emissão em 22222 cm^{-1} na amostra com 1mol% de Tm^{3+} .

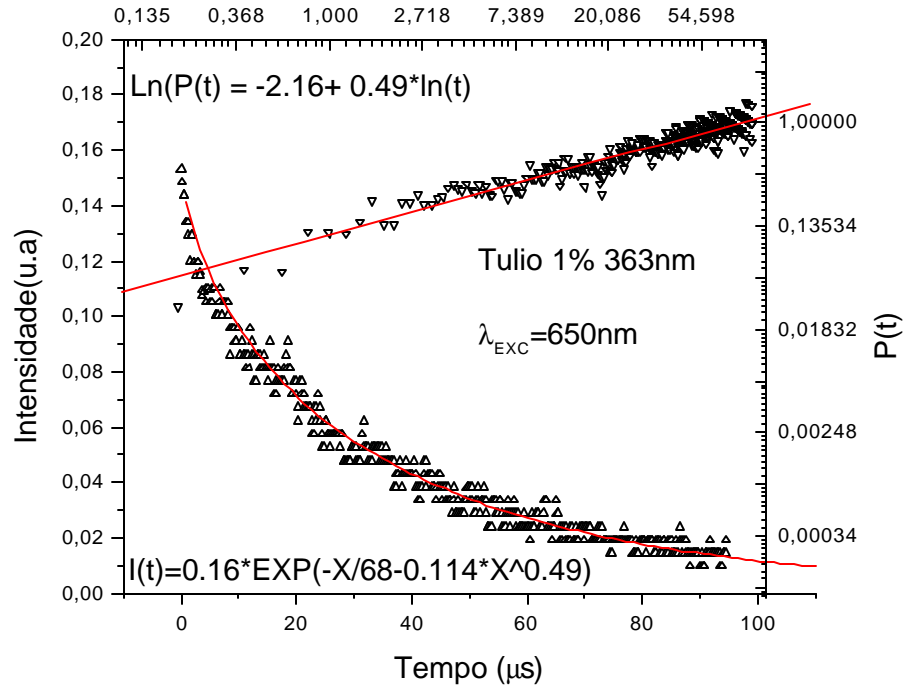


Figura 3-8 Perfil temporal da emissão em 22222 cm^{-1} na amostra com 2mol% de Tm^{3+} .

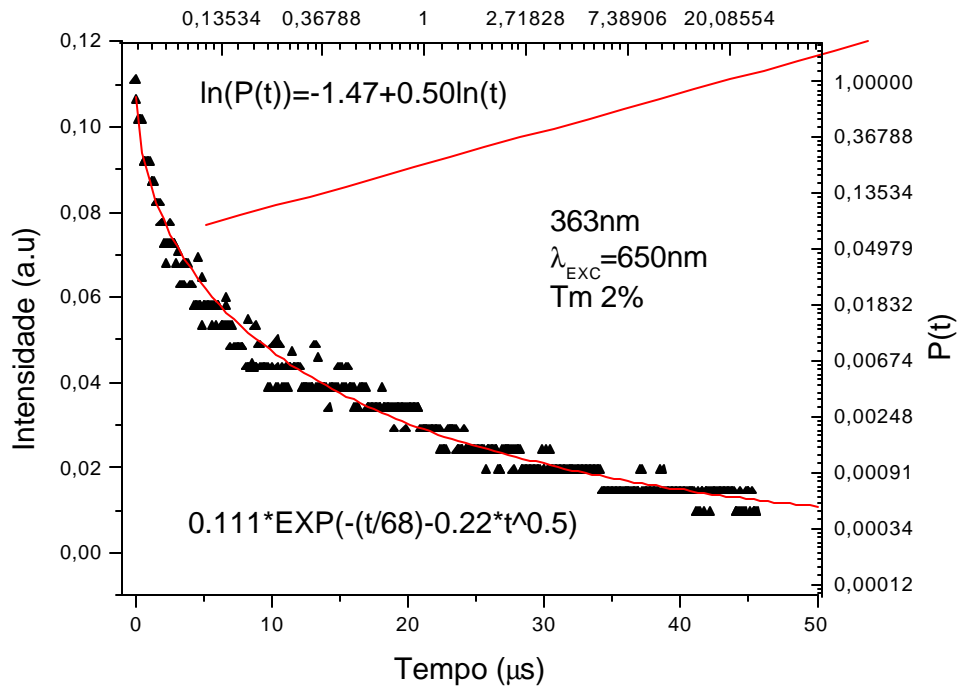


Figura 3-9 Perfil temporal da emissão em 22222 cm^{-1} na amostra com 3 mol% de Tm^{3+} .

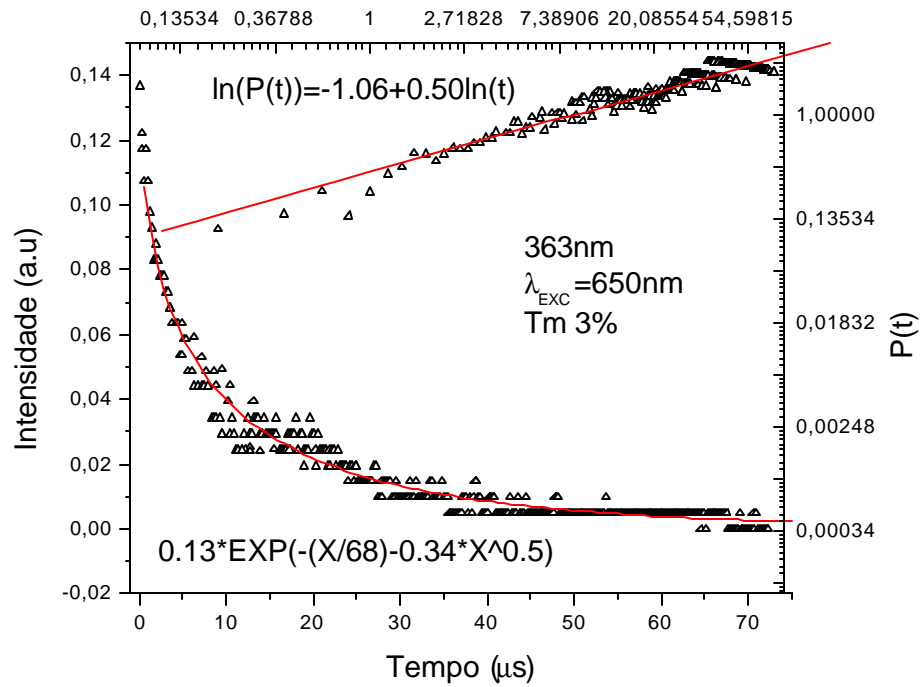


Figura 3-10 Perfil temporal da emissão em 27550 cm^{-1} na amostra com 1mol% de Tm^{3+} .

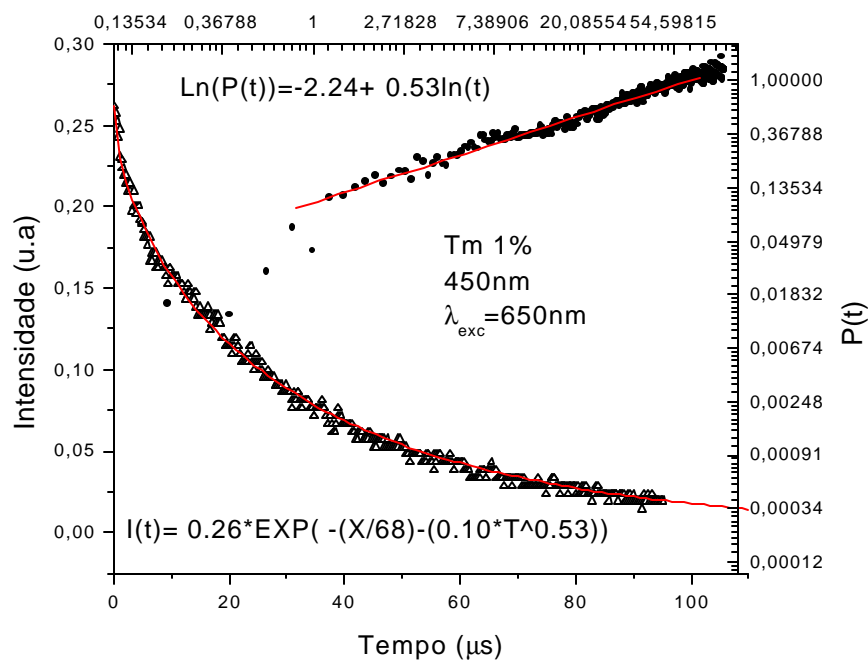


Figura 3-11 Perfil temporal da emissão em 27550 cm^{-1} na amostra com 2 mol% de Tm^{3+} .

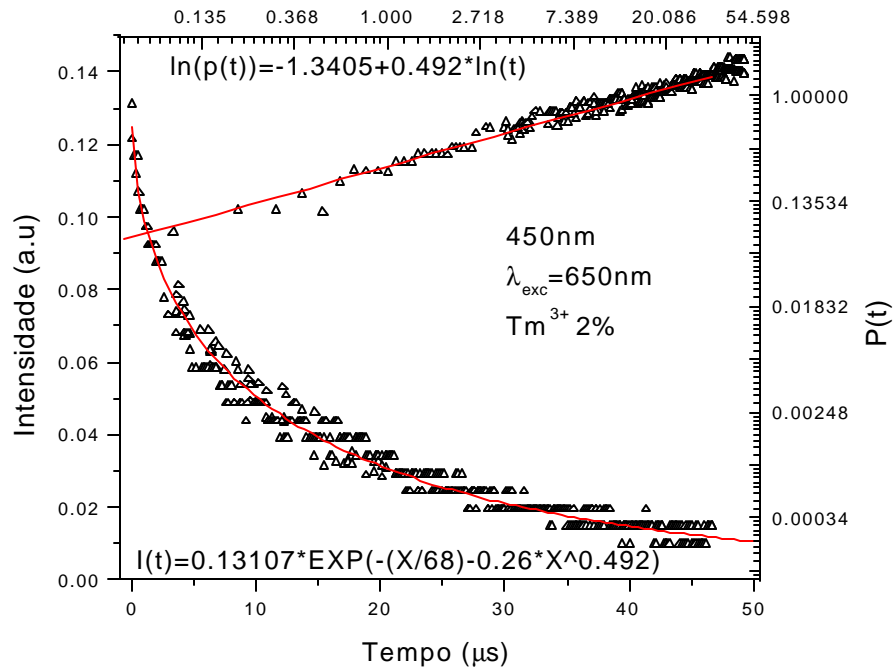


Figura 3-12 Perfil temporal da emissão em 27550 cm^{-1} na amostra com 3 mol% de Tm^{3+} .

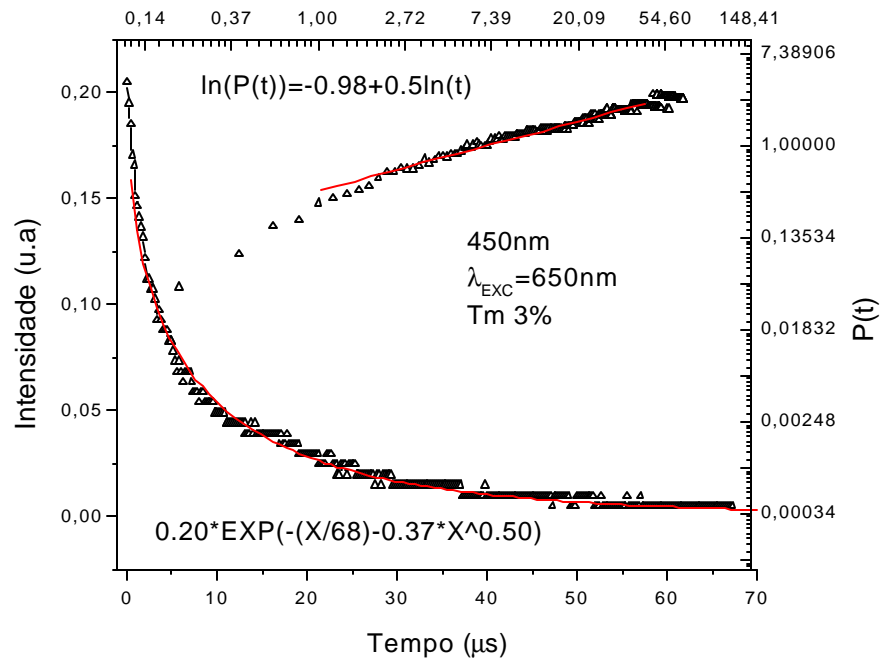


Figura 3- 13 Perfil temporal da emissão em 12625 cm^{-1} na amostra com 1 mol% de Tm^{3+} .

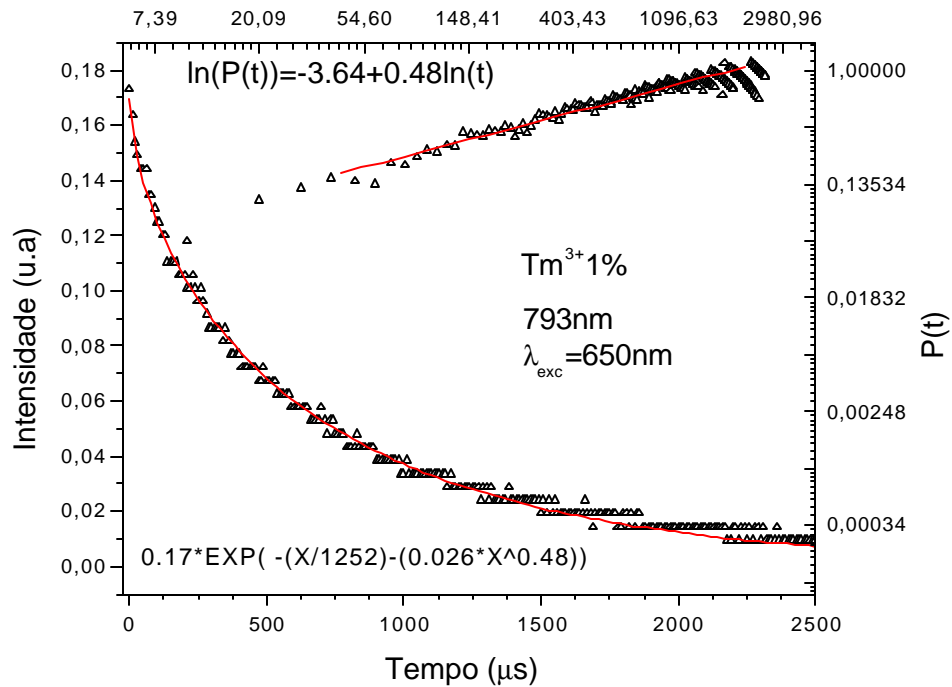
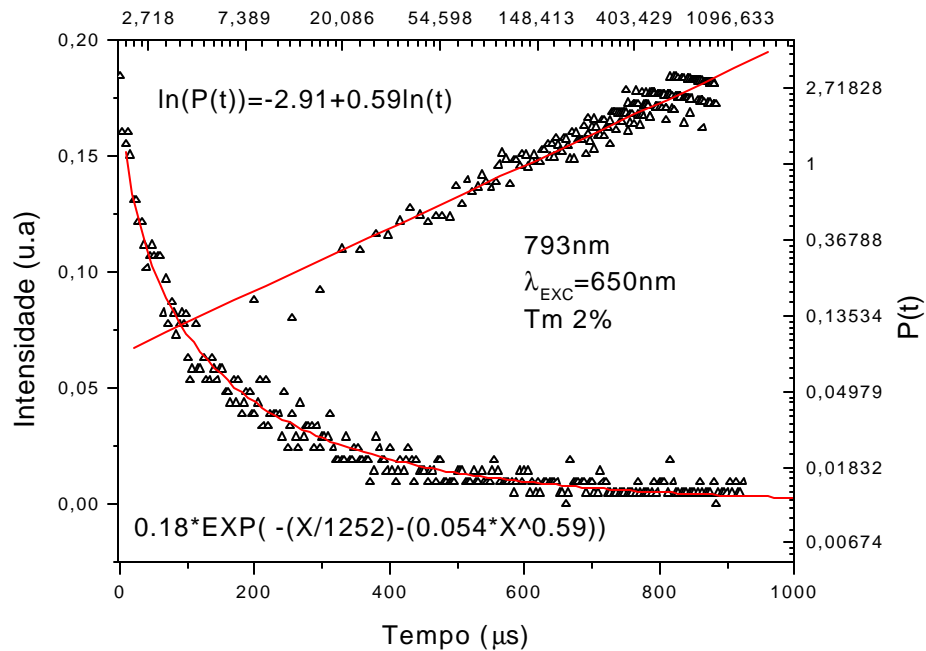
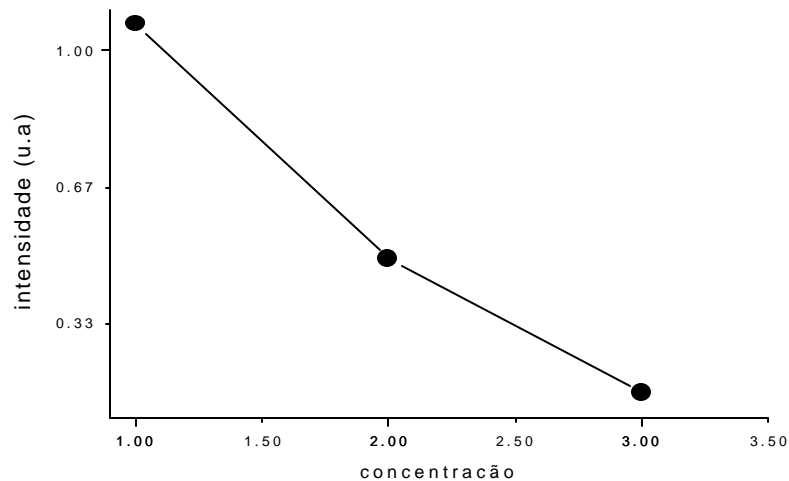


Figura 3- 14 Perfil temporal da emissão em 12625 cm^{-1} na amostra com 3 mol% de Tm^{3+} .



A intensidade diminui com o tempo indicando um decaimento que não é exponencial puro. Na parte direita dos gráficos se pode observar o comportamento da função transferência $P(t)$, a qual tem um comportamento linear, com inclinação média ~ 0.5 . Na Figura 3-14 se pode observar que a intensidade diminui com a concentração, indicando que existe um processo de cancelamento ("quenching").

Figura 3-15 Intensidade de emissão em função da concentração.



Por limitações eletrônicas devido às pequenas intensidades de emissão, o estudo da evolução temporal das emissões no azul e no ultravioleta, só foi feito para a parte do tempo de decaimento τ_D (considerando τ_D tal que $I(t=\tau_D) = I_0/e$). Os tempos característicos são mostrados na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 Tempo de subida τ_S e descida τ_D característico da emissão originária do estado 1D_2 e 3H_4 .

Concentração	τ_S (ns)	τ_D (μ s)
Nível 1D_2		
1		26
2		13
3		6
Nível 3H_4		
1	150	560
2	180	139
3	316	44

Enfatizamos que a relaxação multifônica não contribui para o valor de τ_D devido à grande separação de energia ($\sim 6566 \text{ cm}^{-1}$) entre os níveis $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ porque os fônons nos vidros fluoroindatos têm uma pequena energia ($\leq 507 \text{ cm}^{-1}$). Nota-se que τ_D decresce com o incremento da concentração de Tm^{3+} indicando que TE por relaxação cruzada entre os íons de Tm^{3+} desempenham um importante papel.

3.4 Discussão

3.4.1 Processo de conversão ascendente de energia

Para explicar o processo de conversão ascendente que popula o estado excitado 1D_2 do Tm^{3+} e que decai emitindo azul e UV consideramos os seguintes aspectos. Inicialmente é populado o estado excitado 3F_2 cujo tempo de vida é $\sim 0.5 \text{ ns}$. Então, em 0.5 ns são populados os estados excitados 3F_2 e 3F_3 , da Tabela 3.3. O tempo de vida estimado do estado 3F_3 é 150 ns e poderíamos concluir que os estados que participam para excitação do estado 1D_2 , são os estados 3F_2 e 3F_3 . Como se concluiu da Figura 3-5, o processo de conversão ascendente deve-se à absorção de dois fótons: o primeiro fóton popula o estado 3F_2 ou 3F_3 e o segundo fóton absorvido popula a banda de condução e relaxaria ao estado 1D_2 emitindo 4 fônons, a representação do processo é mostrada na Figura 3-15. Entretanto este processo não é confirmado com o espectro de excitação, pois excitando o estado 3F_3 que apresenta uma força de oscilador maior que 3F_2 , o processo de conversão ascendente de energia não existe. Então, este mecanismo é pouco provável. Os processos cooperativos de CAE seriam prováveis quando excitássemos o estado 3F_3 e aumentássemos a concentração de Tm^{3+} . Também neste caso o aumento da intensidade de emissão a partir do estado 1D_2 com o aumento da concentração de Tm^{3+} não é observado, e do espectro de excitação pode-se observar uma pequena emissão quando se excita o estado 3F_3 . Por estas razões os mecanismos cooperativos também são considerados pouco prováveis. A única alternativa possível para explicar este processo, é que o estado 3F_3 relaxe ao estado 3H_4 e absorva um novo fóton, e possa popular o estado 1D_2 . Isto confere muito

bem como o espectro de excitação e portanto a figura 3-16 representa uma rota de excitação provável. A diferença de energia entre os baricentros dos estados 3F_3 e 3H_4 é de $\sim 2000\text{cm}^{-1}$. O valor de W_{MF} é então $>3 \times 10^{-5}$ podendo assumir um valor até 10 vezes maior. Nestas condições pode-se estimar que cerca de 1% dos átomos de Tm^{3+} excitados decaem para o nível 3H_4 durante a presença do pulso sendo assim promovidos ressonantemente de 3H_4 para o nível 1D_2 .

Figura 3- 16 Mecanismo de excitação da emissão do estado 1D_2 .

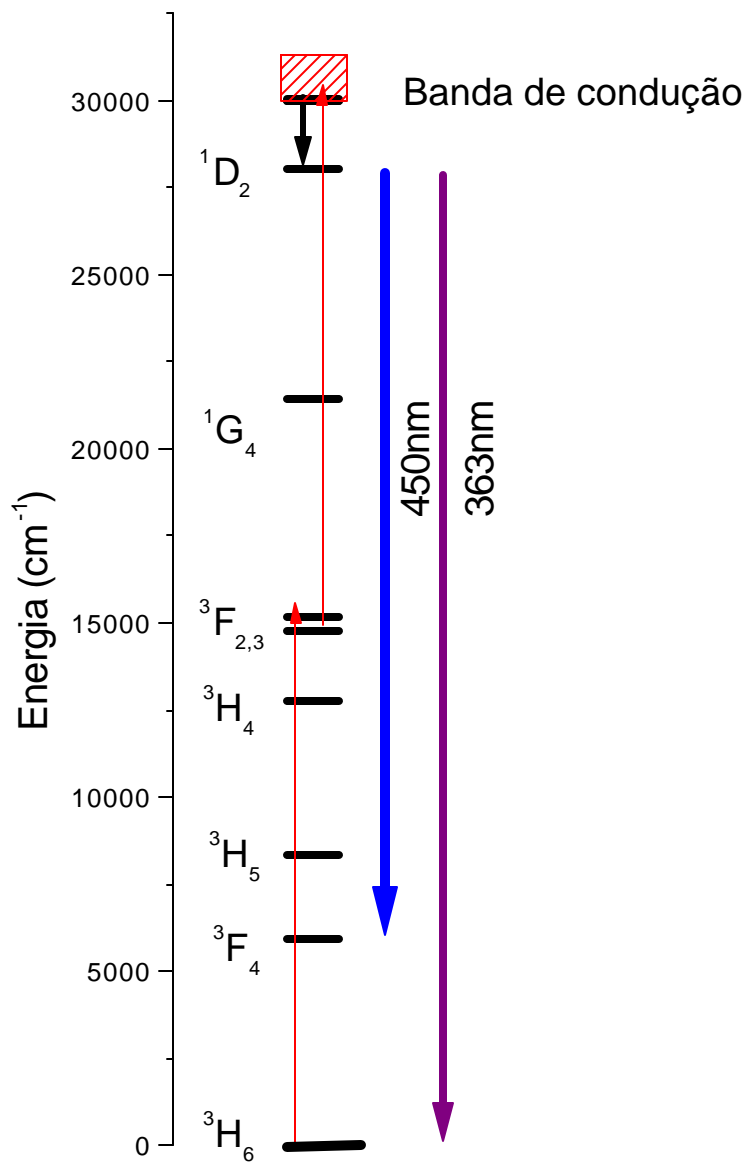
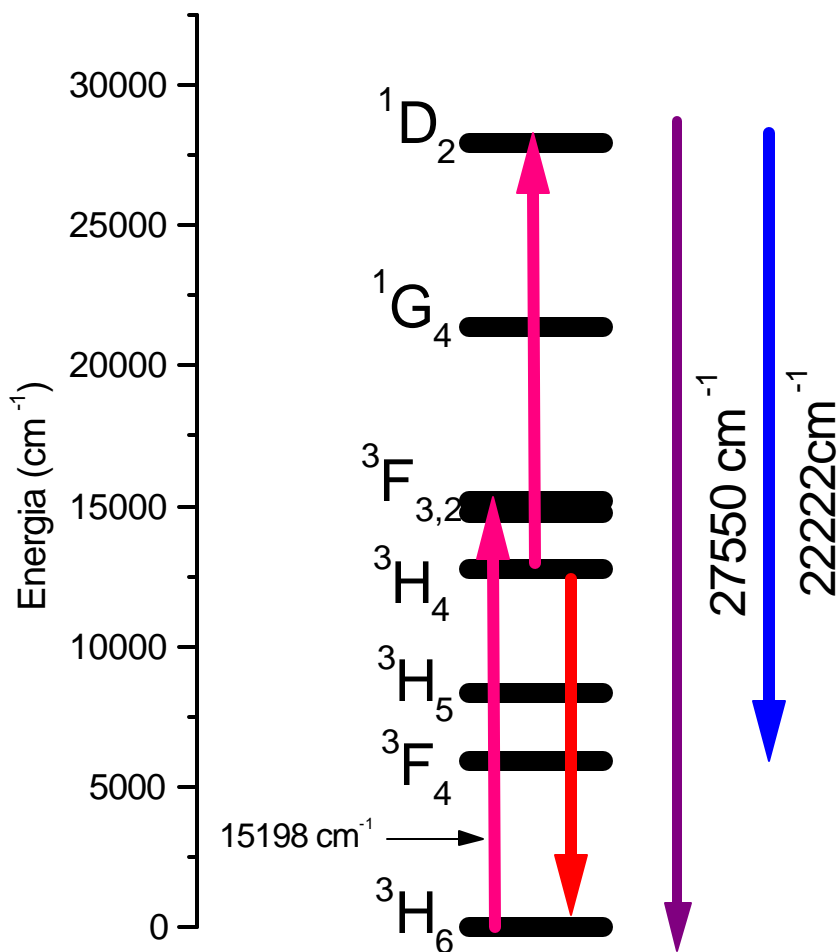


Figura 3-17 Mecanismo de excitação da emissão do estado 1D_2 .



3.4.2 Processo de TE.

Para determinar o tipo de interação entre doadores e receptores analisou-se o logaritmo da função transferência $P(t)$ em função do logaritmo do tempo t . A inclinação de $\log P(t)$ em função de $\log t$ é igual a ~ 0.5 para todas as amostras, indicando que a interação de dipolo-dipolo entre os íons de Tm^{3+} é a principal.

Nas Figuras 3-7 ate 3-13 também são mostrados os ajustes utilizando a equação de Inokkuti-Hirayama (equação 2.12)

$$P(t) = \frac{4\delta R_o^3}{3} x \tilde{A} \left(1 - \frac{3}{s}\right) \left(\frac{t}{\hat{o}_0}\right)^{3/s} \equiv \tilde{a} t^{3/s} \quad \text{Eq 3. 1}$$

onde x é a concentração de receptores e R_o é o raio crítico definido como a distância a qual a taxa de TE para um par de íons isolados é igual à taxa de decaimento espontâneo dos doadores. O parâmetro γ pode ser obtido do ajuste das figuras 3-7 até 3-13; Com os diferentes valores de γ que são mostrados na Fig. 3-17 e com a equação 3-1 calculamos o raio crítico R_o . Os resultados são comparados com a distância media entre íons Tm^{3+} através da expressão R_{med} ($R_{med} = (4\pi x/3)^{-1/3}$) para as três amostras estudadas, supondo uma distribuição homogênea dos íons ativos.

Figura 3- 18 Valores de γ ($s^{-1/2}$), para o estado 1D_2 e 3F_4 .

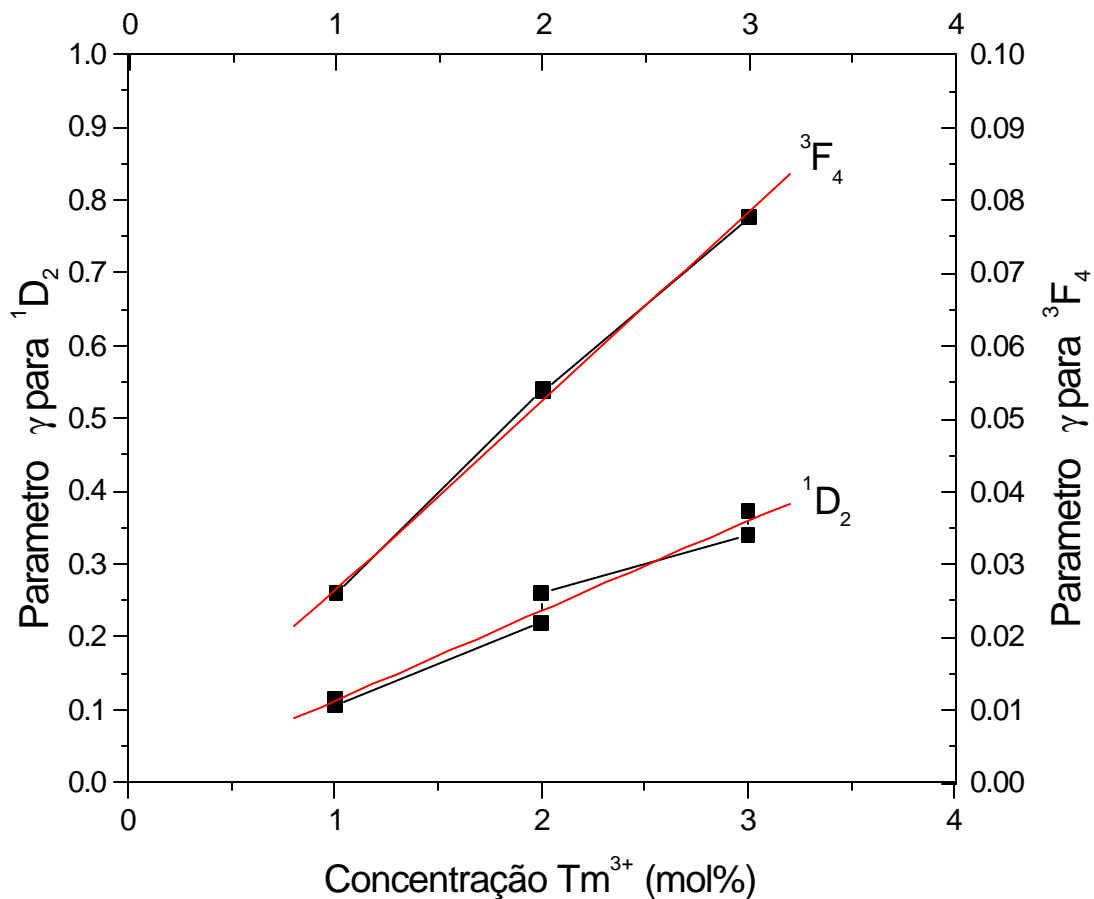


Tabela 3- 4 Comparação entre o raio crítico e a distância média entre íons de Tm^{3+}

Concentração x	Emissão cm^{-1}	γ $s^{-1/2}$	Raio Crítico $R_0(A)$	$R_{méd}$ A
Nível 1D_2				
1	22222	0.11	16.97	21
2	22222	0.22	16.97	17
3	22222	0.34	17.3	15
1	27550	0.16	16.75	21
2	27550	0.26	17.94	17
3	27550	0.37	17.62	15
Nível 1D_2				
1	12610	0.026	17.05	21
2	12610	0.054	17.26	17
3	12610	0.077	16.96	15

O raio crítico médio R_0 para as três amostras é $\approx 17\text{Å}$. Na literatura geralmente o raio crítico (R_0) para uma eficiente relaxação cruzada é 20Å ^[25,26,27]. Os resultados obtidos sugerem que a taxa de TE, deveria ser da ordem de grandeza da taxa radiativa, e que o tempo de decaimento τ_D tenderia a ser metade do tempo radiativo. Entretanto isto só é observado na amostra com 1 mol% de Tm^{3+} onde a distancia média R_{med} é maior que o raio crítico, indicando que a distribuição dos íons de Tm^{3+} no vidro não é homogênea e que ("clusters") de íons Tm^{3+} estão presentes nas amostras. Estes aglomerados ("clusters") são produto das altas concentrações que tornam mais provável a aglomeração dos íons, devido à forma artesanal em que são fabricados estes vidros.

3.5 Conclusões

- Em conclusão, evidenciamos o mecanismo de absorção de estado excitado da emissão de conversão ascendente de energia para o UV e o azul em vidros fluoroindatos dopados com Tm^{3+} utilizando um laser de corante sintonizado em $15385cm^{-1}$. A transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, é o processo de absorção de estado excitado que permite o processo de conversão ascendente de energia.
- processo de relaxação cruzada está presente nos estados excitados 1D_2 e 3F_4 e o tipo de interação entre íons de Tm^{3+} é dipolo-dipolo.
- A razão de ramificação obtida experimentalmente confere com os calculados pela teoria de Judd-Ofelt.

Capítulo 4. Conclusões

Os vidros fluoroindatos são exemplos de materiais que estão recebendo muita atenção de pesquisadores hoje em dia. Devido à baixa energia de fônons ($\leq 510\text{nm}$) e sua estabilidade físico-química, apresentando pouca tendência à cristalização e alta higrofobia, os vidros fluoroindatos podem se consolidar como bons materiais para aplicações em fotônica. Particularmente com relação à conversão ascendente de energia, estes vidros têm revelado alto potencial como hospedeiros para íons terras raras, acolhendo concentrações bem altas destes tipos de dopantes.

Na primeira parte deste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas do túlio utilizando a teoria de Judd-Ofelt. Com base nesta teoria definimos um conjunto de três parâmetros Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) e a partir destes parâmetros calculamos propriedades ópticas importantes tais como a probabilidade de transição radiativa para emissão espontânea, tempo de vida radiativo dos estados excitados, e razão de ramificação da luminescência.

Na segunda parte do trabalho investigamos a conversão ascendente de energia no ultravioleta (363nm) e no azul (450nm) observada quando é feito bombeamento pulsado no vermelho (650nm), correspondendo à transição ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_6$ do íon Tm^{3+} , para concentrações molares de 1%, 2% e 3%. Os mecanismos aos quais se atribuíram as origens das emissões foram a absorção sequencial de dois fótons, absorção sequencial de dois fótons assistido por fônons e TE entre íons. Para avaliarmos a importância relativa destas contribuições variamos a frequência do laser de bombeamento, e os resultados sugerem que o processo dominante é uma absorção sequencial de dois fótons. Observou-se também uma diminuição progressiva nos tempos de decaimento dos sinais de conversão ascendente de frequência com o aumento da concentração de Tm^{3+} nas amostras. Para o caso da absorção sequencial de dois fótons isto não é esperado, o que sugere que um processo de perdas baseado na transferência de energia (relaxação cruzada) entre íons Tm^{3+} afeta o comportamento dinâmico das

emissões. As linhas de emissão foram completamente caracterizadas e suas origens foram explicadas com base em um modelo de transferência de energia utilizado por Inokkuti-Hirayama, para determinar o tipo de interação entre doadores e receptores indicando que a interação de dipolo-dipolo entre íons de Tm^{3+} é a principal.

A partir dos resultados apresentados concluímos que a distribuição dos íons de Tm^{3+} não é homogênea nas amostras estudadas, e que aglomerados ("clusters") de íons estão presentes nas amostras.

Referências

- ¹ B. R. Judd. "Optical absorption intensities of rare-earth ions." *Phys. Rev.* 127 750 (1962).
- ² G. S. Ofelt "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions." *J. Chem. Phys.* 37-3 511 (1962).
- ³ Hooschagen. J, *Physica* 11, 513.(1946).
- ⁴ W. T. Carnall; H. Crosswhite; H. M. Crosswhite. "Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃" Argonne National laboratory.
- ⁵ L.J.F. Broer, C.J. Gorter, J. Hoogschagen; *Physica* 11 (1945) 231.
- ⁶ C.K. Jorgensen e B.R. Judd, *Mol. Phys.* 8 (1964) 281.
- ⁷ O.L. Malta, E.A. Gouveia e G.F. de Sa, *J. Lumin.*, 31-32,225 (1984).
- ⁸ L.A. Riseberg and H. W. Moos. " Multiphonon orbit-Lattice Relaxation of Excited States Of Rare Earth Ions in Crystal" . *Phys. Ver.* 174, 429 (1968).
- ⁹ R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, *Laser and Excited States of Rare Earth*, Springer, Berlin, 1977.
- ¹⁰ R. Reisfeld , C.K Jorgesen, *Excited State Phenomena in vitreous materials*, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ch. 58, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- ¹¹ M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas and P. Brun, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 243.
- ¹² G. S. Maciel, L. de S. Menezes, A. S. L. Gomes , C. B. de Araújo: *IEEE Photonics Technology letter*, 7, 1474- 1476 (1995).
- ¹³ Jacques Lucas, *Journal of Fluorine Chemistry* 72 (1995) 177-181.
- ¹⁴ Y. Messadeq and M. Poulain, *Mater. Sci. Forum* 67-68 (1988) 161.
- ¹⁵ F. Auzel, *J. Lumin.* 45, 341 (1990).
- ¹⁶ F. Auzel, *Phys. Rev.* B13, 2809(1976).
- ¹⁷ D. L. Dexter; *J. Chem. Phys.* 21-5 (1953) 836-850.
- ¹⁸ D. L. Dexter. T. Forster, R. S. Knox, 1969, *Phys. Status Solidi* 34, k159.
- ¹⁹ R. Orbach; *Proc. R. Soc.* A264 (1961) 458.
- ²⁰ L. A. Riseberg, H.W. Moos; *Phys. Ver* 174 (1968) 429.

- ²¹ M. Inokkuti and F. Hirayama: J. Chem. Phys. 43 (1965) 1978.
- ²² A. Florez , V. A. Jerez, M. Florez J. Alloys Comp. 303-304(2000) 355-359.
- ²³ A. Florez, M. Florez, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, P. Porcher 247 (1999) 215-221.
- ²⁴ N. Rakov, G. S. Maciel, Cid. B. de Araújo, J Apl. Phys. 91(2002) 3.
- ²⁵ G. Blasse, in: Spectroscopy of Solids-State Laser-Type Materials, ed. B. Di Bartolo (Plenum, NewYork, 1987) p. 199.
- ²⁶ R. K. Watts, in: Optical Properties of Íons in Solids, ed. B. Di Bartolo (Plenum, NewYork, 1975) p. 317.
- ²⁷ E. Meneses-Pacheco, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq, J. Non- Cryst. Solids. 226 (1998) 265-272.