



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRANSFERÊNCIA E CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA  
EM VIDROS TUNGSTATO-FLUOROFOSFATOS DOPADOS  
COM  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$

por

**Marconi Jackson Silva Brandão**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof. Cid Bartolomeu de Araujo (Orientador-UFPE)  
Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes (UFPE)  
Prof. Artur da Silva Gouveia Neto (UFRPE)

Recife - PE, Brasil  
Novembro - 2003

## Resumo

Meu maior interesse neste trabalho foi: (1) identificar mecanismos de transferência de energia entre os íons terras raras túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ); (2) observar conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com esses íons. A motivação para este trabalho vem do fato que os vidros tungstato-fluorofosfatos apresentam alta eficiência no que diz respeito à conversão ascendente de energia, e que alguns estados excitados do  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  têm aproximadamente a mesma energia, favorecendo a transferência de energia entre estes íons. Sendo assim, elaborei uma experiência onde as amostras foram bombeadas com um laser de corante operando na região 630-695nm. Inicialmente excitei as amostras com o laser de corante sintonizado em 657,7nm, próximo à ressonância do nível  $^3\text{F}_2$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$ , e observei fluorescência em amostras contendo apenas  $\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$ . Portanto, ambos os íons absorveram a radiação incidente. Em seguida, realizei medidas adicionais na tentativa de compreender o comportamento das fluorescências encontradas nas amostras estudadas. Encontrei um processo de conversão ascendente de energia atribuído ao íon  $\text{Tm}^{3+}$  e resultados que indicam processos de transferência de energia (TE) entre Tm-Nd, em particular descrevi possíveis processos de TE entre estes íons.

## Abstract

My main interest in this work was: (1) to identify energy transfer mechanisms between rare-earth ions thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) and neodymium ( $\text{Nd}^{3+}$ ); (2) to observe energy up-conversion in tungstate fluorophosphate glasses doped with these ions. The motivation for this work arose from the fact that the tungstate fluorophosphate glasses present high up-conversion efficiency, and that some excited states of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  have approximately the same energy, favoring energy transfer between these ions. Thus, I have performed one experiment where the samples are pumped with a dye laser operating in the 630-695nm range. Initially I excited the samples with the dye laser tuned to 657,7nm, close to resonance to level  $^3\text{F}_2$  of  $\text{Tm}^{3+}$  and level  $^4\text{F}_{9/2}$  of  $\text{Nd}^{3+}$ , and observed fluorescence in samples containing only  $\text{Tm}^{3+}$  or  $\text{Nd}^{3+}$ . Therefore, both ions have absorbed the excitation radiation. Subsequently, I did additional measurements in an attempt to understand the behavior of the fluorescence found in the samples studied. I found a mechanism of energy up-conversion attributed to  $\text{Tm}^{3+}$  and results which indicated energy transfer (ET) mechanisms between Tm-Nd, in particular we described possible ET mechanisms between these ions.

## **Agradecimentos**

Difícil imaginar quantas pessoas boas cruzaram meu caminho ao longo desses anos, mais difícil ainda saber qual a contribuição de cada uma neste trabalho. Fui abençoado pelo incentivo e ajuda de muitas pessoas maravilhosas e talentosas que me proporcionaram muitos momentos de alegria e inspiração e agradeço a todas. Gostaria de citar o nome de todas, mas infelizmente não posso, de modo que, agradeço particularmente a algumas pessoas a quem devo muito.

Sou especialmente grato ao professor Cid Bartolomeu de Araújo, pela paciência, ensinamentos e créditos em mim depositados.

Aos professores que foram indispensáveis à minha formação acadêmica e científica, não podendo deixar de citar o professor Glauco Santos Maciel pelos ensinamentos, e a todos os funcionários do departamento de física, em especial aos funcionários da oficina eletrônica Marcos Aurélio do Nascimento e Teresa Cristina dos Santos e a Ana Maria Caldeira, secretária da Pós-Graduação.

Aos companheiros de laboratório Márcio, Edilson, Edilberto e Vladimir pela companhia agradável e pelas discussões laboratoriais descontraídas e aos grandes amigos Risonildo, João, Jonathas, Jackson e a meu primo Alvinho Neto que encontraram tempo nas suas vidas ocupadas para conversas que em muito contribuíram para minha estabilidade emocional.

Mais do que tudo, quero agradecer aos familiares, amigos e pessoas queridas cujas contribuições silenciosas jamais serão esquecidas.

Ao meu pai, Marconi Jackson Ramos Brandão, pelo amor e conselhos encorajadores; À minha mãe, Maria de Fátima Silva Brandão, cuja coragem, amor, paciência, compaixão e devoção tornaram este trabalho possível; Às minhas extraordinárias irmãs, Flavia, Thallita e Thais, que me enchem de amor e alegria; e para Flávia Gomes Moreira cujo humor, inteligência e paciência foram indispensáveis ao término deste trabalho.

# ÍNDICE

## **CAPÍTULO 1/ Íons Terras Raras**

1.1 Um breve histórico	01
1.2 Os íons Terras Raras	03
1.3 Íons Terras Raras em Vidros	09
1.4 Vidros Tungstato-Fluorofosfatos e Tungstato-Fluorofosfatos dopados com Túlio	11

## **CAPÍTULO 2/ Processos de interação entre íons Terras Raras**

2.1 Conversão ascendente de energia	13
2.1.1 Processos CAE envolvendo apenas um íon	13
2.1.2 Processos CAE cooperativos	14
2.1.3 Outros processos cooperativos	16
2.1.4 Processos não-ressonantes	16
2.2 Transferência de energia	18
2.2.1 Transferência por migração de energia	18
2.2.2 Transferência por relaxação cruzada	19
2.2.3 Fenomenologia local	20
2.2.4 Fenomenologia global	22

## **CAPÍTULO 3/ Transições eletrônicas em íons Terras Raras**

3.1 Fatos importantes	26
3.2 Teoria de Judd-Ofelt	27
3.3 Cálculo dos parâmetros de intensidade $\Omega_J$	37
3.4 Transições não radiativas	41

## **CAPÍTULO 4/ Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com $Tm^{3+}$ e $Nd^{3+}$**

4.1	Considerações iniciais	44
4.2	Amostras estudadas	45
4.3	Força de oscilador e parâmetros espectroscópicos	51
4.3.1	Análise do íon $Tm^{3+}$	51
4.3.2	Análise do íon $Nd^{3+}$	53
4.4	Montagem experimental	55
4.5	Experiência: Excitação em 657,7nm	56
	<b>Conclusão</b>	71
	<b>Apêndice</b>	72
	<b>Referências</b>	74

# CAPÍTULO 1

## Íons Terras Raras

Iniciando com uma breve discussão sobre os íons Terras Raras, pretendemos contextualizar a descoberta destes íons, abrindo caminho para em seguida, apresentar uma rápida descrição dos mesmos e por fim, nas duas últimas seções analisar o comportamento destes íons quando hospedados numa matriz vítrea.

### 1.1 Um breve histórico

O químico finlandês Johann Gadolin em 1794 foi o primeiro a observar os Terras Raras sob a forma de óxido. Na época, Gadolin, ao estudar um mineral sueco raro, acreditou ter descoberto uma nova terra (óxido) em forma impura (ele acreditou que era um novo elemento) e batizou-a de Itérbia (Ytterby era o nome do vilarejo onde o óxido foi encontrado), logo reduzido para ítria. Anos depois, em 1803, analisando esse mesmo mineral, que passou a ser chamado de Gadolinita em homenagem a Gadolin, um grupo de químicos descobriu uma outra terra, conhecida como Céria, que ganhou esse nome devido ao fato do asteroide Ceres ter sido recém-descoberto em 1801. Como a Ítria e a Céria foram descobertas num mineral raro e pareciam-se pouco com outros óxidos ficaram conhecidas como Terras Raras. Depois de um período confuso na história dos elementos, em 1808 o químico inglês Sir Humphrey Davy mostrou que as Terras, eram de fato, apenas óxidos. Posteriormente comprovou-se a existência de Ítria e Céria na Gadolinita e que esses óxidos podiam ser encontrados em muitos outros minerais. Os elementos dos quais a Ítria e a Céria eram óxidos foram batizados de Ítrio e Cério.

Entre 1839 e 1843, o químico sueco Carl Gustaf Mosander descobriu que a Ítria e a Céria eram na realidade misturas de óxidos, encontrando duas novas terras, chamadas érbia



e térbia (na ítria) e lantânia e didímia (na céria) , onde se encontravam os elementos érbio, térbio, lantânio e didímio respectivamente. Posteriormente alguns dessas terras foram separadas em outros óxidos. Somente entre 1843 e 1939 com o aperfeiçoamento das técnicas de separação foi possível determinar todos os elementos Terras Raras.

Apesar do nome, a reserva natural dos elementos Terras raras é significativamente grande. O lutécio ,por exemplo, o mais raro destes elementos é mais abundante que o Mercúrio e o Iodo. Outros elementos como o Ítrio e o Neodímio são mais freqüentes que o estanho. Podemos encontrar os terras raras na Lua e em meteoritos. E ao se analisar o espectro de emissão das estrelas (incluindo o sol) observa-se linhas características de Terras Raras, implicando assim na existência destes elementos nesses corpos celestes [Eb84].

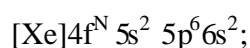
Restringindo-se ao campo da óptica, observa-se que o interesse deste ramo da ciência pelos elementos Terras Raras teve início em 1906, quando o cientista francês J. Becquerel, ao fazer experiências com sais destes elementos, descobriu que as linhas de absorção dos íons Terras Raras ficam muito finas à baixas temperaturas, por volta de 85K [Be07]. Posteriormente à medida que a mecânica quântica foi fornecendo as ferramentas teóricas, começaram a surgir trabalhos como os de Bethe [Be29], Kramers [Kr30] e de Van Vleck [Va37] atribuindo as estreitas linhas do espectro de absorção dos Terras Raras (em cristais) às transições intraconfiguracionais “4f”. Mais tarde, com o desenvolvimento da teoria de grupos e da teoria do campo cristalino, ocorreu um grande progresso no conhecimento de processos ópticos dos Terras Raras em cristais. Com isso, passaram a aparecer estudos de transferência não radiativa de excitação entre íons Terras Raras e estudos de supressão da fluorescência (“quenching”). Orbach [Or61] apresentou sua teoria relativa à relaxação elétron-rede, Dieke [Di68] por sua vez, acabou por realizar estudos que até hoje servem como base para espectroscopia de Terras Raras.

O estudo dos processos de transferência de energia entre íons Terras Raras recebeu um grande impulso com as pesquisas sobre a produção de emissão antiStokes, que consiste em detectar emissão de luz pela amostra com freqüência maior que a de bombeamento (fenômeno chamado “up- conversion”, ou conversão ascendente). Atualmente os resultados

desses estudos ainda são aplicados e serviram para validar toda a teoria desenvolvida [Wi74].

## 1.2 Os íons Terras Raras

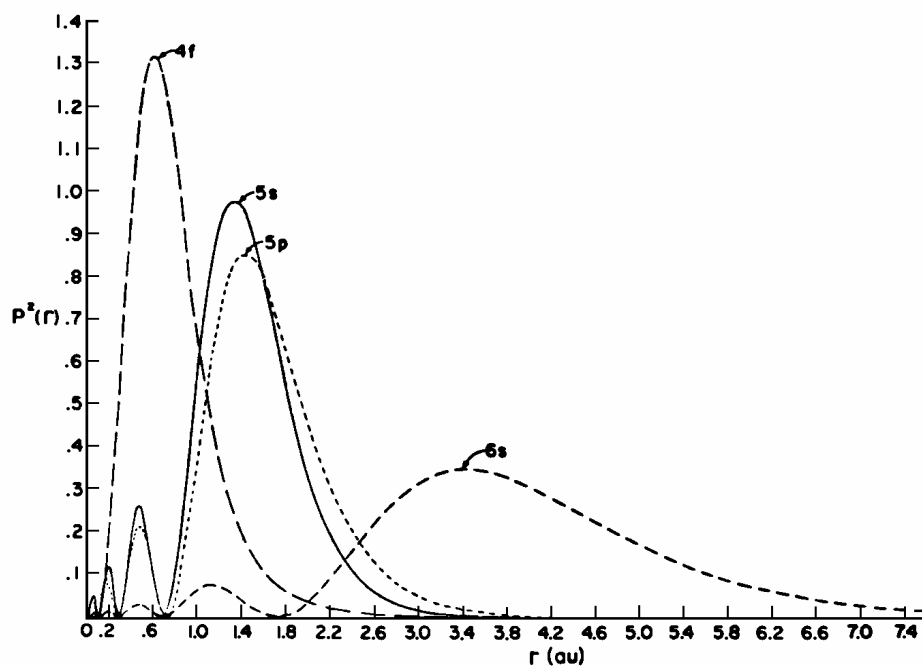
As Terras Raras são caracterizadas pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f ou 5f de suas configurações eletrônicas. Na tabela periódica aparecem distribuídas em dois grupos, cada um com 15 elementos, classificados como Lantanídeos e Actinídeos. Quanto à importância, os íons Terras Raras de maior interesse para a óptica são os pertencentes à série dos Lantanídeos. De um modo geral, podemos escrever a configuração eletrônica para o estado fundamental dos Lantanídeos em função da configuração do gás nobre xenônio (Z=54) :



com N variando de 0 a 14 e [Xe] sendo a distribuição eletrônica completa do xenônio, Os números de oxidação assumidos pelos Lantanídeos são +2, +3, e +4. A configuração trivalente, na qual os dois elétrons da subcamada 6s e um elétron da 4f são removidos, é a mais estável e abundante e será a que trataremos aqui no caso do  $\text{Tm}^{3+}$  (Túlio) e  $\text{Nd}^{3+}$  (Neodímio).

Podemos dividir os íons Lantanídeos em duas classes devido às suas propriedades espectroscópicas. A primeira trata dos íons de camada fechada, correspondendo a N=0 e N=14, formada pelos íons  $\text{La}^{3+}$  (lantânio) e  $\text{Lu}^{3+}$  (lutécio). A segunda é formada pelos demais íons e possui subcamada “4f” parcialmente preenchida, começa com o  $\text{Ce}^{3+}$  (Cério, N=1) e termina no  $\text{Yb}^{3+}$  (Itérbio, N=13). Em razão da sua maior aplicabilidade tecnológica focaremos nossas atenções nos íons pertencentes à segunda classe. Os íons  $\text{Tm}^{3+}$  (Túlio) e  $\text{Nd}^{3+}$  (Neodímio) que foram objeto de estudo nesta dissertação pertencem a essa classe. Mais adiante apresentarei dados destes íons.

Os elétrons opticamente ativos nestes íons ficam localizados nos subníveis 4f. A distribuição de cargas nos estados 6s, 5p, 5s e 4f representada na figura 1.1, evidenciam que os elétrons 4f estão protegidos do seu hospedeiro pelas duas camadas eletrônicas mais externas e fechadas 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup> com extensão radial maior. A situação apresentada nessa figura não difere muito para os demais íons Terras Raras trivalentes. Uma das conseqüências dessa blindagem é que os estados eletrônicos associados à subcamada 4f são fracamente afetados pela rede cristalina e dessa maneira um determinado íon Terra Rara acaba possuindo a propriedade de ter seu espectro de energia praticamente independente do hospedeiro, seja ele líquido ou sólido. Uma outra conseqüência é que em cristais os espectros de absorção e emissão desses íons apresentam linhas tão estreitas quantos as verificadas nos átomos livres ( $\Delta I \approx 0.01\text{\AA}$ ). Os tempos de vida dos níveis de energia dos  $\text{Ln}^{+3}$  são relativamente longos (ms), isto é uma conseqüência direta das pequenas forças de oscilador, da ordem de  $10^{-6}$ . A base teórica utilizada para explicar as transições na camada 4f<sup>N</sup> foi desenvolvida por Judd [Ju 62] e Ofelt [Of 62] (**teoria de Judd-Ofelt**).



**FIG. 1.1** Distribuição radial de cargas para o  $\text{Gd}^{3+}$  [Hü78]. Esta distribuição radial de cargas é muito parecida com a de outros íons trivalentes. Observe-se que a probabilidade de encontrar elétrons 4f além de 5s e 5p é muito pequena.

Sabendo-se que os elétrons 4f são fracamente perturbados pela distribuição de carga ao redor, as funções de onda do íon livre tornam-se uma boa aproximação para a descrição dos íons em sólidos. Uma vez que as transições eletrônicas ocorrem dentro da subcamada 4f, consideraremos somente as interações entre os elétrons 4f, visto que estamos interessados nos níveis de energia desta subcamada. Isso pode ser feito pois todas as outras subcamadas eletrônicas estão completamente preenchidas, assumindo simetria esférica e não contribuindo para determinar os níveis de energia destes elétrons. O Hamiltoniano que descreve os níveis de energia dos elétrons 4f possui a forma:

$$H = H_{cc} + H_e + H_{so} \quad (1.1)$$

onde temos:

$$H = \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}^{H_{cc}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \overbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}^{H_e} + \overbrace{\sum_{i=1}^N \mathbf{x}(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{I}_i}^{H_{so}} \quad (1.2)$$

O termo  $H_{cc}$  do Hamiltoniano (1.2) representa a energia cinética dos elétrons mais a atração coulombiana destes com o núcleo, que possui carga efetiva  $Z^*e$ . Uma vez que para os não metais os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, este termo é muito maior que  $H_e$  e  $H_{so}$ . No entanto como  $H_{cc}$  é esfericamente simétrico e não levanta degenerescência dos estados eletrônicos 4f desprezaremos sua contribuição no tratamento a seguir, que visa determinar a estrutura dos níveis de energia dos elétrons na subcamada 4f. Quanto a  $H_e$  e  $H_{so}$ , temos respectivamente a contribuição da repulsão coulombiana entre os elétrons 4f e a interação spin-órbita, sendo essas as principais interações responsáveis pela estrutura de níveis dos elétrons 4f. Temos dois casos limites que envolvem estas interações [Ei61]:

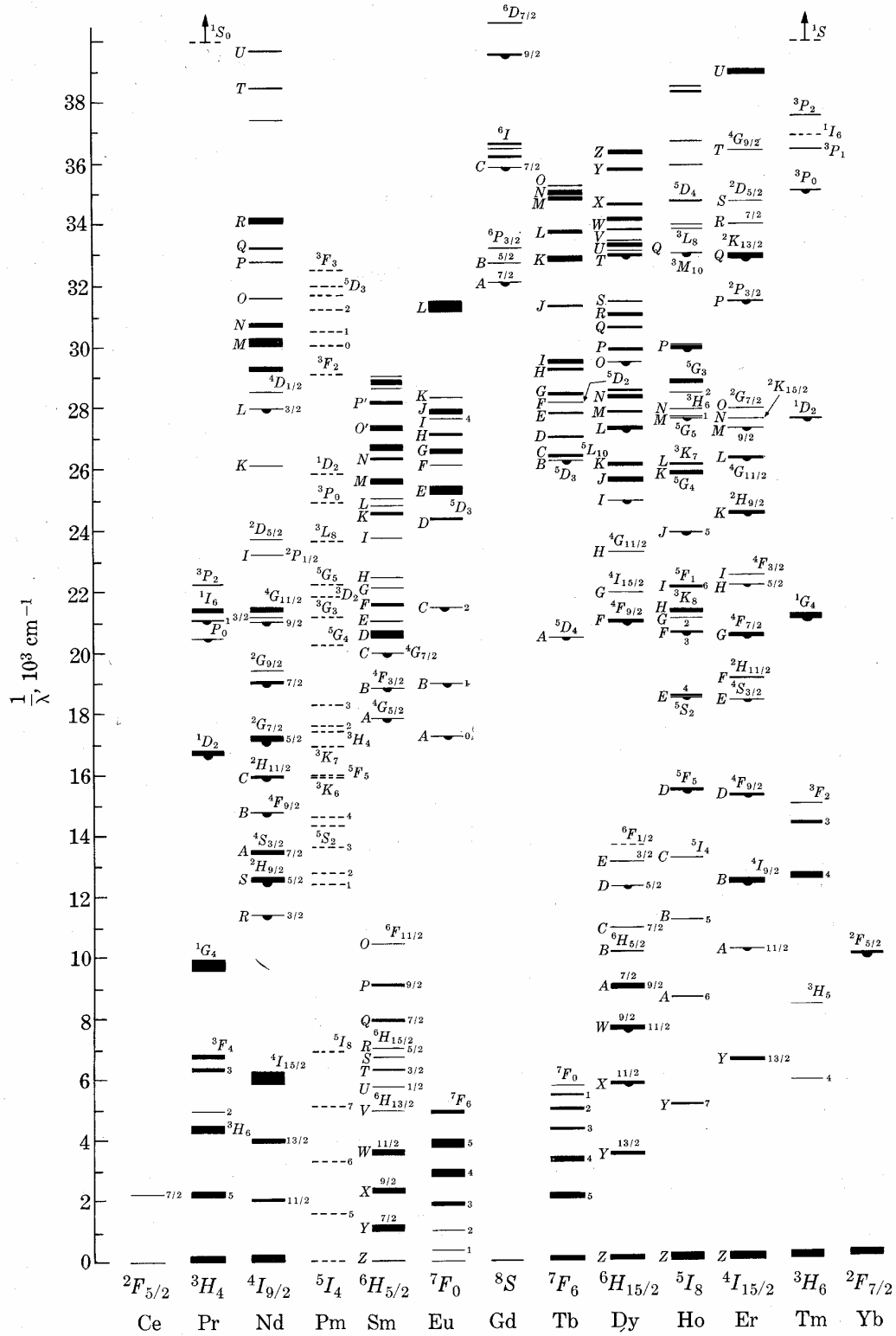
No primeiro caso  $H_e \gg H_{so}$  observamos o chamado acoplamento **LS** (ou acoplamento Russel-Saunders), onde a interação spin-órbita é uma pequena perturbação na estrutura de níveis de energia, obtida diagonalizando-se  $H_e$ . Este limite é válido para os elementos com

pequeno número de elétrons, não sendo válido para as terras raras. Neste regime temos a seguinte notação espectroscópica para os níveis de energia  $^{2S+1}L_J$ , onde **S**, **L** e **J** são respectivamente os módulos dos momentos angulares totais de spin, orbital e o módulo do momento angular total, possuindo energias diferentes segundo diferentes valores de  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ . Neste regime temos pequena dependência dos níveis de energia com o momento angular total **J** se comparado a **L** e **S**, e à obediência irrestrita à regra do intervalo de Landè, que prevê a separação em energia entre dois níveis adjacentes como sendo proporcional ao momento angular de maior valor.

Quanto ao segundo caso  $H_{so} \gg H_e$  temos a interação spin-órbita muito maior que a interação coulombiana e o acoplamento é chamado JJ. Este caso é observado nos elementos com grande número de elétrons. Os valores das energias são encontradas como no primeiro caso.

Complementando as informações sobre os íons Terras Raras temos a figura 1.2 contendo os níveis de energia dos íons numa matriz cristalina de  $\text{LaCl}_3$  (cloreto de lantânio) [Ca77] e a tabela 1.1 com informações gerais sobre estes íons .

Figura 1.2 Níveis de energia de íons Terras Raras trivalentes em cristal de  $\text{LaCl}_3[\text{Ca}77]$ .



**Tabela 1.1 Dados gerais dos Terras Raras**

Elemento	Representação química	Z	Configuração eletrônica	Configuração eletrônica Ln <sup>3+</sup>	Estado fundamental	Raio iônico(Å)
Cério	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	1,11
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1,09
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1,08
Promécio	Pm	61	[Xe]4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	1,06
Samário	Sm	62	[Xe]4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	1,04
Európio	Eu	63	[Xe]4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	1,03
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	1,02
Térbio	Tb	65	[Xe]4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	1,00
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	0,99
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	0,97
Érbio	Er	68	[Xe]4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0,96
Túlio	Tm	69	[Xe]4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0,95
Itérbio	Yb	70	[Xe]4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	0,94

Podemos notar a partir desta tabela, que ao contrário do ocorre com outros elementos, à medida que o número atômico (Z) cresce, observamos raios iônicos cada vez menores. Isto ocorre em virtude de que os elétrons adicionais vão sendo incorporados aos elementos via subcamada interior não totalmente preenchida 4f. Com isso, a atração coulombiana entre o núcleo e estes elétrons é progressivamente maior, uma vez que aumentam as cargas da subcamada 4f, ocasionando assim a diminuição dos raios iônicos com o aumento de Z.

### 1.3 Íons Terras Raras em Vidros

Por apresentarem transições muito estreitas nos cristais, até pouco tempo atrás, grande parte dos estudos espectroscópicos dos Terras Raras eram feitas nesses hospedeiros. Hoje em dia, no entanto, a maioria dos sólidos de interesse prático tem natureza amorfa ou vítrea, e não cristalina, ou seja, a vizinhança de cada íon não necessariamente é a mesma. Essa reversão ocorreu quando percebeu-se que os vidros dopados com Terras Raras poderiam ser usados como meios de ganho laser.

Como o vidro possui uma estrutura irregular e aperiódica, cada íon Terra Rara dopante de uma matriz vítrea possui uma vizinhança diferente, logo a perturbação do hamiltoniano de íon livre varia de íon para íon, implicando em conjuntos de níveis energéticos diferentes por pequenos valores de energia. Este efeito num nível microscópico é responsável pelo alargamento não homogêneo, fenômeno macroscópico, originado a partir da superposição destas pequenas variações de energia de cada nível, acarretando o alargamento espectral das linhas de energia dos íons Terras Raras. O que verificou-se nas pesquisas com vidros foi que as transições estreitas observadas quando Terras Raras dopavam cristais sumiam, dando surgimento a transições com larguras da ordem de 10nm. No alargamento não homogêneo, a forma das linhas dos espectros de emissão e absorção surgem do tratamento estatístico para a distribuição aleatória dos níveis energéticos com um determinado valor mais provável.

Na figura 1.3 temos um esquema com três diferentes íons, onde podemos observar a mudança nos níveis de energia em torno de  $h\nu_0$  devido o efeito perturbativo da vizinhança que é diferente para cada íon. Já na figura 1.4 vemos uma hipotética curva gaussiana do alargamento não homogêneo obtida da contribuição dos três íons.



Figura 1.3 Íons perturbados pela rede

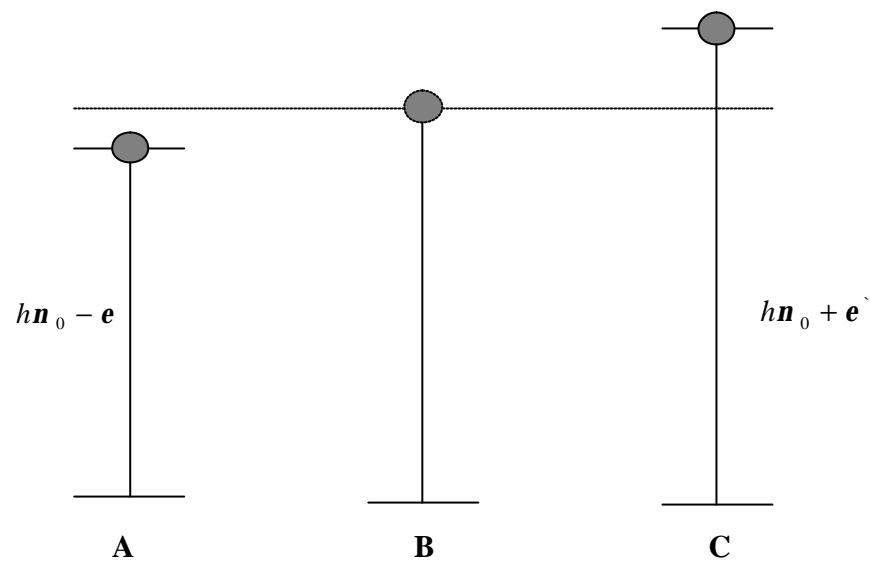
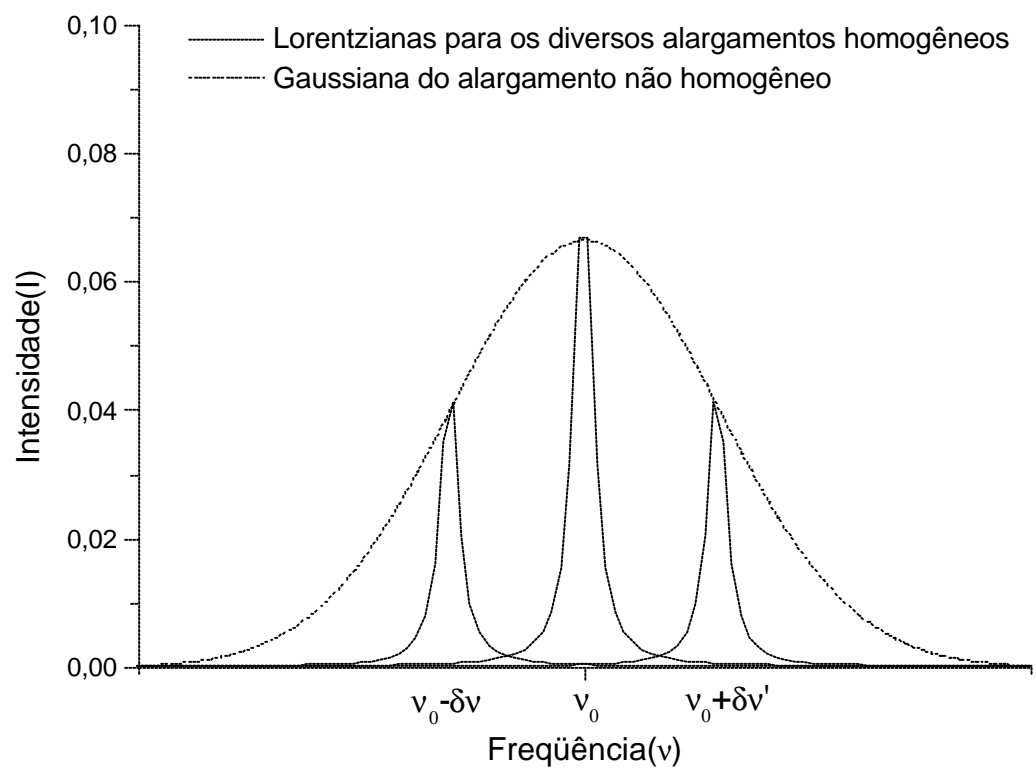


Figura 1.4 Alargamento não homogêneo



Quanto ao alargamento homogêneo o formato de linha nos espectro de emissão e absorção é representado por uma função lorentziana das frequências [Ya89]. Como exemplos de fatores que influenciam no alargamento homogêneo podemos citar:

- A emissão espontânea do estado excitado.
- Interações com os fônons da rede

#### **1.4 Vidros Tungstato-Fluorofosfatos e Tungstato-Fluorofosfatos dopados com Túlio**

Uma interessante característica dos vidros Tungstato-Fluorofosfatos é sua capacidade para incorporar grandes quantidades de Terras Raras sem perder suas antigas propriedades. A composição destes vidros é:



Entre as várias características desses vidros está o aumento da densidade e do índice de refração com o aumento da concentração do óxido de tungstênio  $\text{WO}_3$ .

Mostrou-se também que para altas concentrações de óxido de tungstênio os vidros tungstato-fluorofosfatos quando bombeados por um laser pulsado operando em 660nm apresentam grande potencial para serem usados como limitadores ópticos [Ga02]. Materiais limitadores ópticos têm sido estudados intensivamente devido o seu potencial como protetores de componentes ópticos sensíveis e até mesmo do próprio olho.

Em um trabalho mais recente [Ga03] dopou-se essas amostras vítreas com Túlio e investigou-se as propriedades espectroscópicas de absorção e emissão de um fóton e o estudo da conversão ascendente do vermelho para o azul. Calculou-se também parâmetros espectroscópicos com base na teoria de Judd-Ofelt. As amostras estudadas foram:

$(48-x)\text{NaPO}_3 - 12\text{BaF}_2 - 40\text{WO}_3 - x\text{TmF}_3$ , onde:  $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$

Neste trabalho todas as amostras foram bombeadas por um feixe laser em 354,7nm que permitiu a excitação para o nível  $^1D_2$  do íon Túlio. O espectro de emissão obtido apresentou duas bandas na região 350-700nm, uma centrada em 450nm e outra em 550nm. A banda centrada em 450nm foi atribuída à transição  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  do íon Túlio porque sua intensidade aumentou com o aumento da concentração do Túlio. Já a banda centrada em 550nm é devido á matriz pura, ou seja, o vidro Tungstato-Fluorofosfato, pois também foi observada quando o vidro puro foi excitado. Ela é atribuída à transição da banda de condução para a banda de valência destes materiais vítreos, uma vez que a diferença de energia entre estas duas bandas é  $\approx 18000\text{cm}^{-1}$ .

Um outro espectro de fluorescência foi obtido, desta vez bombeando-se em 650nm. O espectro de fluorescência desta vez apresentou duas emissões vindas do íon Túlio, uma em 450nm e outra em 790nm. A emissão em 450nm sendo atribuída à transição  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ , caracterizando um processo de conversão ascendente de energia, e a emissão em 790nm atribuída à transição  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ . Fazendo-se uma curva da intensidade da fluorescência em função da intensidade do laser foi possível observar uma dependência quadrática, indicando que dois fótons de 650nm são necessários para gerar um fóton de 450nm. Já para o sinal em 790nm a dependência foi linear, sugerindo um processo de absorção de um fóton. As energias necessárias para a conservação de energia foram atribuídas a transições não radiativas.

## CAPÍTULO 2

### Processos de interação entre íons Terras Raras

Abordaremos neste capítulo processos relacionados à troca de energia entre íons Terras Raras. Discutiremos entre tais casos, a conversão ascendente de energia envolvendo apenas um íon e dois íons, processos cooperativos, e faremos uma discussão sobre transferência de energia, enfatizando a transferência local e global de energia.

#### 2.1 Conversão ascendente de energia

Conversão ascendente de energia ou CAE é o processo de geração de luz através do qual obtemos luz com comprimento de onda menor que o absorvido de um único fóton. Nesses casos a intensidade da luz emitida  $I_a$  será dada por  $I_a \propto I^n$ , onde  $I$  é a intensidade de cada fóton da luz que está bombeando a amostra e  $n > 1$ . Se  $n = 2, 3, 4 \dots$  temos a absorção de 2, 3, 4 ... fótons respectivamente por fóton gerado. Devido ao número variável de íons envolvidos na CAE temos os processos envolvendo um único íon e os com mais de um íon, chamados processos cooperativos.

##### 2.1.1 Processos CAE envolvendo apenas um íon

###### Absorção seqüencial de 2 fótons:

processo onde um fóton promove um íon para um estado excitado e antes que ele decaia para o estado de mais baixa energia ocorre absorção de um novo fóton. Desse modo a energia emitida pelo íon está entre uma e duas vezes a energia dos fótons de excitação



**APTE:**

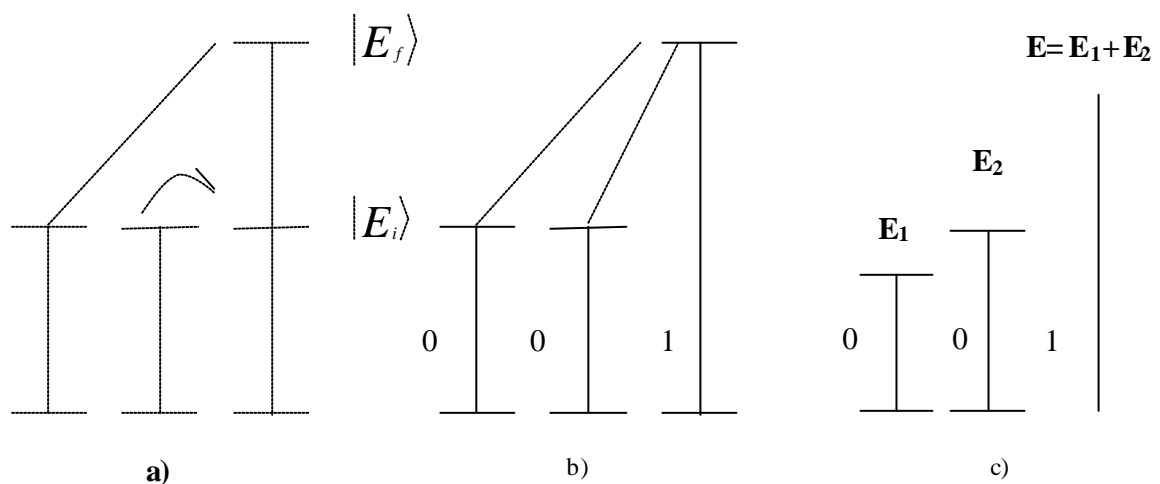
Processo envolvendo duas ou mais transições sucessivas, onde dois íons excitados transferem energia para um terceiro, de forma que este é excitado a um nível  $|E_f\rangle$  passando por um nível intermediário  $|E_i\rangle$ . Neste processo, não se faz necessário que os dois íons doadores transfiram suas energias simultaneamente. Este processo está apresentado na Figura 2.2 (a).

**Sensibilização cooperativa;**

Mecanismo através do qual dois íons excitados transferem simultaneamente suas respectivas energias para um determinado nível excitado de um outro íon. Diagrama representativo na Fig 2.2 (b).

**Emissão cooperativa:**

Processo identificado por Nakazawa e Shinoya em 1970. Neste processo, esquematizado na Fig. 2.2(c), dois íons excitados decaem simultaneamente emitindo um único fóton de frequência maior para o vácuo.



**FIG. 2.2** (a) APTE, (b) sensibilização cooperativa e (c) luminescência cooperativa. As linhas tracejadas representam transferência de energia para um íon ou vácuo

### 2.1.3 Outros processos cooperativos

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

#### Absorção cooperativa de um fóton:

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

#### Absorção cooperativa de 2 fótons:

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

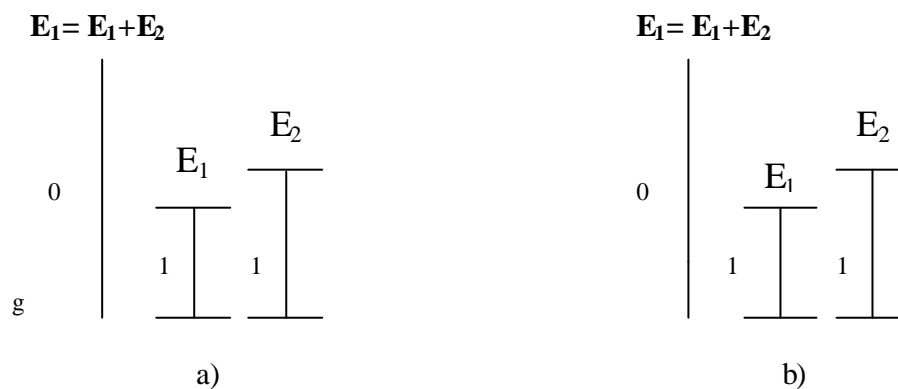
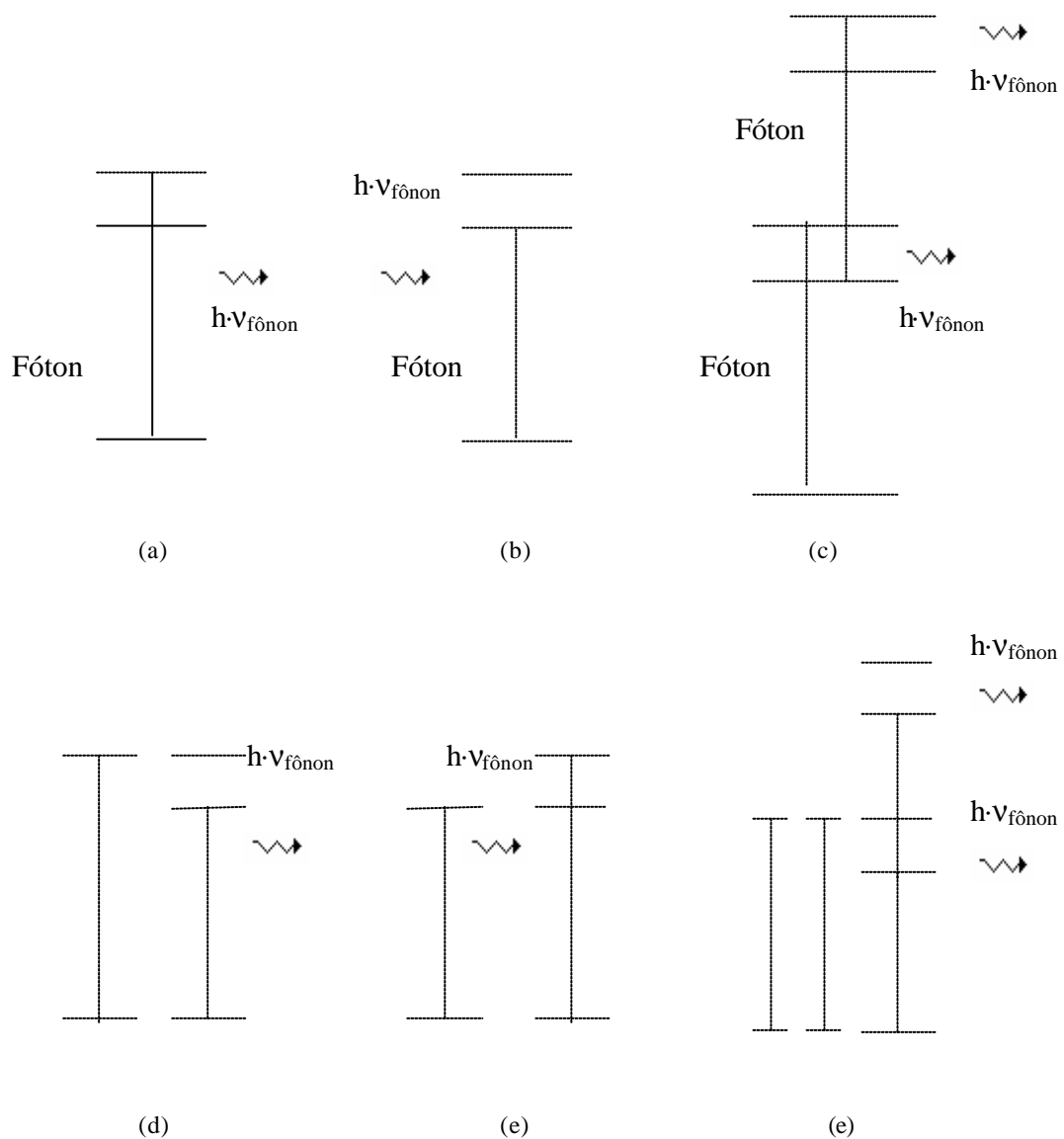


FIG. 2.3 a) Absorção cooperativa de um fóton, b) Absorção cooperativa de dois fótons,

### 2.1.4 Processos não-ressonantes

Até o momento todos os processos descritos foram ressonantes, nestes processos os fótons podem interagir com o meio por um tempo um pouco mais longo, favorecendo assim o fenômeno de transferência de energia. 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.



**FIG. 2.4**(a) (b) Processo de absorção de um fóton assistido por fônons, nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”. (c) Absorção sequencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons. (d) e (e) Representam processos de transferência de energia assistida por fônons. (f) Transferência de dois fótons assistida por fônons.



## 2.2 Transferência de energia

Faremos uma breve discussão sobre a transferência de energia entre íons, uma vez que tal mecanismo é que viabiliza os diversos processos cooperativos. A proximidade de dois íons de terras raras numa matriz pode produzir dois tipos de perturbação: a indireta e a direta; a primeira induzida pelas mudanças no ambiente que um íon provoca sobre outro, e a segunda através da interação coulombiana entre os elétrons dos dois íons. A perturbação indireta tem como maior efeito o deslocamento dos níveis de energia da subcamada 4f. Essa perturbação é bem mais significativa do que a do tipo direta, entre elétrons 4f, que são blindados pelas subcamadas 5s e 5p.

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 por migração de energia

Este fenômeno ocorre geralmente quando o íon doador e o íon receptor são iguais (mesmo elemento químico), ou quando a energia que passa de um íon doador a um receptor é igual, ou ainda quando a energia passa de um íon doador até outro doador antes de ser transferida para um íon do tipo receptor. A migração pode ocorrer via difusão ou simplesmente através de saltos até o destino, como mostra a Figura 2.5.

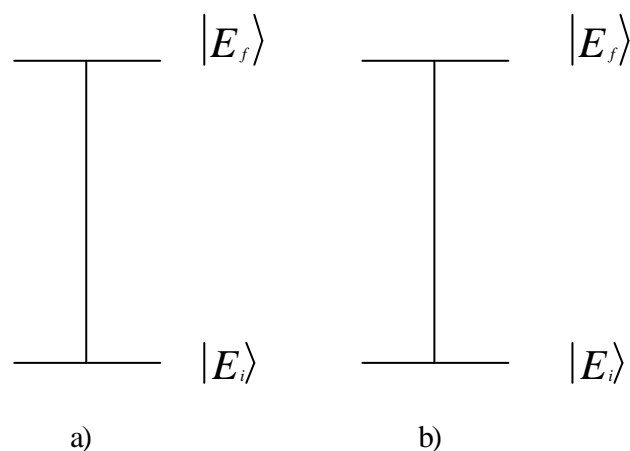
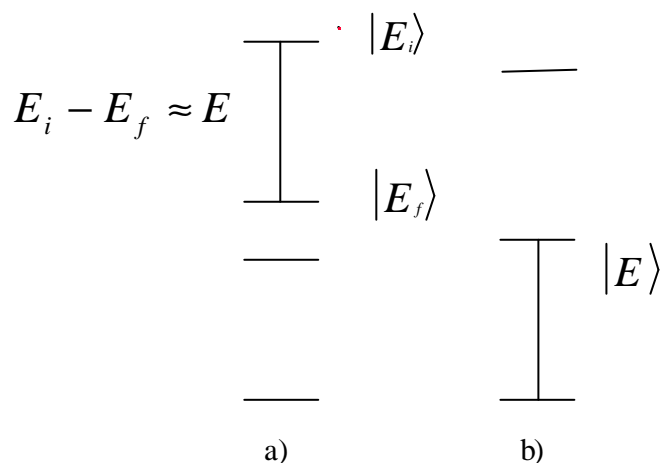


FIG. 2.5 Esquema de transferência por migração de energia. Em a) temos o aceitador e em b) o receptor .

### 2.2.2 Transferência por relaxação cruzada

Nesse processo, um íon doador em um estado excitado  $|E_i\rangle$ , decai para um nível inferior  $|E_f\rangle$ , transferindo parte de sua energia para um íon receptor, que é promovido a um nível  $|E\rangle$ . Este tipo de processo tem como única restrição o fato de que a diferença de energia entre os estados  $|E_i\rangle$  e  $|E_f\rangle$  seja, aproximadamente, igual ao valor de energia do estado  $|E\rangle$  do íon receptor. Em relação aos íons, eles podem ou não ser do mesmo elemento químico, e ambos podem estar num estado excitado. Na Fig. 2.6 temos um esquema da relaxação cruzada. Um outro efeito acarretado pela relaxação cruzada é a supressão de fluorescência (“quenching”). Neste caso a fluorescência, partindo do estado  $|E_i\rangle$ , foi suprimida devido à ocorrência da relaxação cruzada. Essa redução, além de ocasionar uma diminuição na amplitude da fluorescência, reduz o tempo de vida do estado excitado, pois constitui um outro canal de decaimento para o estado fundamental, afora os processos usuais de decaimento radiativos e multifonônicos. Observando que os processos cooperativos dependem da concentração das impurezas; a relaxação multifonônica, por exemplo, depende exclusivamente da energia de “gap” e da energia dos fônons da rede hospedeira.



**FIG. 2.6** Relaxação cruzada. Em a) vemos o doador e em b) o receptor.

### 2.2.3 Fenomenologia local

Förster e Dexter entre 1948 e 1965 [De53] e [De69], tentaram explicar pela primeira vez a transferência de energia, baseando-se em uma teoria que pudesse dar respostas quantitativas. Trataram do caso mais simples, a transferência de energia ressonante. Seus trabalhos consistiram em introduzir, a largura finita dos níveis energéticos dos íons e conseguiram chegar a uma expressão para a taxa de transferência de energia do estado A para o estado B dada por:

$$W_{AB} = \frac{2\mathbf{p}}{\hbar^2} \cdot \left| \langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle \right|^2 \cdot \int g_A(\mathbf{w}) \cdot g_B(\mathbf{w}) d\mathbf{w}. \quad (2.1)$$

A integral acima é conhecida como integral de superposição (“overlap”), sendo  $g_A(\mathbf{w})$  e  $g_B(\mathbf{w})$  as funções forma de linha relativas às transições  $|a_1\rangle \rightarrow |a_0\rangle$  e  $|b_1\rangle \rightarrow |b_0\rangle$  e  $W_{AB}$  representa a taxa de transferência de energia do íon A para o íon B;  $|a_1, b_0\rangle$  e  $|a_0, b_1\rangle$  representam os estados de par dos íons 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:

$$W_{AB} = \frac{2\mathbf{p}}{\hbar^2} \cdot U^2 \cdot \int g_A(\mathbf{w}) \cdot g_B(\mathbf{w}) d\mathbf{w}. \quad (2.2)$$

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

$$g_A(\mathbf{w}) = \frac{2}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\Delta\mathbf{w}_A}{4 \cdot (\mathbf{w} - \mathbf{w}_A)^2 + \Delta\mathbf{w}_A^2}; \quad g_B(\mathbf{w}) = \frac{2}{\mathbf{p}} \cdot \frac{\Delta\mathbf{w}_B}{4 \cdot (\mathbf{w} - \mathbf{w}_B)^2 + \Delta\mathbf{w}_B^2}, \quad (2.3)$$

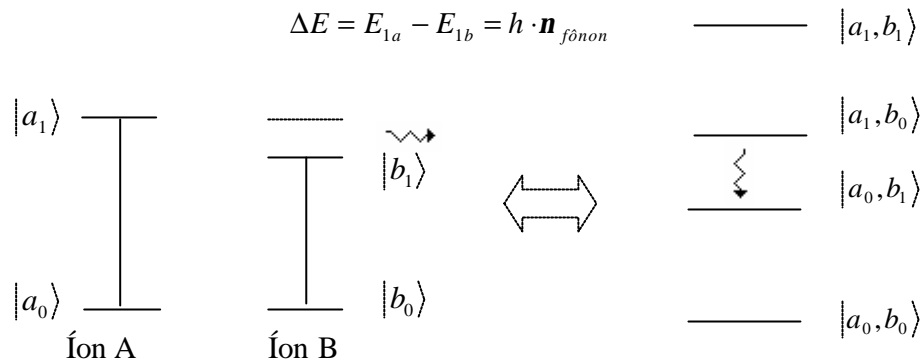
de forma que  $\Delta \mathbf{w}_A$  e  $\Delta \mathbf{w}_B$  representam as larguras das respectivas distribuições, e  $\mathbf{w}_A$  e  $\mathbf{w}_B$  as posições em que elas são centradas. Teremos então, ao resolvermos a integral, que:

$$W_{AB} = \frac{4U^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\Delta \mathbf{w}_T}{2 \cdot (\mathbf{w}_B - \mathbf{w}_A)^2 + \Delta \mathbf{w}_T^2}; \quad \Delta \mathbf{w}_T \equiv \Delta \mathbf{w}_A + \Delta \mathbf{w}_B. \quad (2. 1)$$

Quando  $|\mathbf{w}_B - \mathbf{w}_A| \gg \Delta \mathbf{w}$  temos a taxa de transferência indo a zero, correspondendo à situação de formas de linha estreitas e afastadas. Já para o caso particular, em que a condição de ressonância é satisfeita, ou seja,  $\mathbf{w}_B - \mathbf{w}_A = 0$ , teremos:

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

A expressão acima deixa 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. Em 1961, Orbach [Or61] 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 forma, 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 [Ri68]. Sendo assim, , teremos:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \cdot \left[ \frac{e^{\hbar\omega/KT}}{e^{\hbar\omega/KT} - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega}, \quad (2.3)$$

ou no caso da temperatura constante:

$$W_{AB} = C \cdot e^{-\alpha \Delta E}. \quad (2.4)$$

#### 2.2.4 Fenomenologia global

Discutiremos nesta seção como obter uma função que descreva temporalmente os efeitos de transferência de energia numa amostra durante uma experiência, uma vez que a transferência de energia é um canal a mais de decaimento que reduz o tempo de vida dos estados excitados. Para um estudo mais aprofundado recomenda-se as referências [Pa87], [As86] e [Hu81]. Os processos de transferência de energia ocorrem para baixas e altas concentrações. Entende-se por alta concentração aquela onde as impurezas interagem intensamente com impurezas, da mesma espécie ou não. Nossa modelagem começa

considerando que os íons doadores (D) e receptores (A) estão aleatoriamente distribuídos em sítios na rede. Se considerarmos  $B_i(t)$  como sendo a probabilidade de encontrar o íon no sítio  $i$  no estado excitado e que as coerências decaem num tempo muito menor do que aquele característico da escala da experiência (tipicamente  $\mu\text{s}$  a  $\text{ms}$ ), teremos:

$$\frac{dB_i(t)}{dt} = -(W_R + X_i + \sum_{i \neq j} W_{ij})B_i(t) + \sum_{j \neq i} W_{ji}B_j(t), \quad (2.5)$$

onde  $W_R$  (igual para todos os doadores) é a taxa de decaimento radiativo do estado excitado quando a concentração de doadores é muito pequena e a de aceitadores é nula (ausência de transferência);  $X_i$  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 sítio  $i$  para o íon D no sítio  $j$ ,  $\sum W_{ij}$  é a taxa de transferência total do íon D no sítio  $i$  para todos os outros íons D no sítio  $j$  e  $W_{ji}$  é taxa inversa a  $W_{ij}$ . Temos que a intensidade de emissão é dada por:

$$I(t) = \sum_i \langle B_i(t) \rangle, \quad (2.6)$$

onde  $B_i(t)$  é a solução da Equação 2.6. Separando a contribuição do decaimento radiativo para transferência de energia, obtemos:

$$\langle B_i(t) \rangle = e^{-W_R t} P(t), \quad (2.7)$$

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 [In65] obtendo para  $P(t)$ :

$$P(t) = e^{-\frac{4pR_o^3}{3} x \Gamma(1-\frac{3}{s}) (\frac{t}{t_o})^{\frac{3}{s}}}, \quad (2.8)$$

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:

$$I(t) = I_o \exp\left(-\frac{t}{t_o} - P(t)\right) \quad (2.9)$$

sendo  $\tau_0$  o tempo de vida radiativo calculado na teoria de Judd-Ofelt.. Para analisar a função transferência  $P(t)$ , reescrevemos a Eq 2.9 a fim de que  $P(t)$  fique em função da intensidade de emissão  $I(t)$  (medida experimentalmente) e do tempo de vida radiativo  $\tau_0$ , ou seja:

$$P(t) = -\ln\left(\frac{I(t)}{I_o}\right) - \frac{t}{t_o}. \quad (2.10)$$

Com o objetivo de descobrirmos 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. Consequentemente, para  $t > 0$  todos os íons têm igual probabilidade de estarem excitados. Neste caso obtemos para  $P(t)$ :

$$P(t) = e^{-C_A \sum_n W_{on} t}, \quad (2.11)$$

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



## CAPÍTULO 3

### Transições eletrônicas em íons Terras Raras

Abordar os mecanismos que descrevem as transições eletrônicas dos íons Terras Raras usando a teoria de Judd-Ofelt e apresentar uma rápida discussão sobre transições não radiativas serão os principais objetivos deste capítulo. De início iremos comentar alguns trabalhos importantes que marcaram o estudo das propriedades dos íons Terras Raras.

#### 3.1 Fatos importantes

Um notável avanço no conhecimento das propriedades espectroscópicas dos íons Terras Raras triplamente ionizados foi alcançado na década de cinquenta. Entre estes avanços estão a elucidação de partes importantes dos esquemas dos níveis de energia de muitos íons e a divisão dos níveis de energia que surgem quando um íon Terra Rara está situado em uma rede cristalina.

Em um artigo clássico de 1937 [Va37], Van Vleck, associou as linhas de absorção e emissão dos íons Terras Raras trivalentes a transições intraconfiguracionais  $4f^N$ . Entre as suas observações discutiu a natureza destas transições enfatizando que elas poderiam ser do tipo dipolo elétrico forçado, quadrupolo elétrico e dipolo magnético. Anos mais tarde, em 1945, Broer, Gorter e Hoogschagem fizeram observações quanto às intensidade de tais transições e concluíram que na maioria dos casos estas intensidades eram muito intensas para poderem ser explicadas através de quadrupolo elétrico e dipolo magnético [Br45]. Demonstraram também, através de cálculos semiquantitativos, que transições via dipolo elétrico forçado poderiam ser suficientemente intensas ao ponto de poder conciliar os resultados teóricos com os experimentais.

Apenas em 1962 conseguiu-se formalizar uma teoria definitiva sobre o assunto. Isto foi possível através de dois trabalhos independentes, o de B. R. Judd [Ju62] e o de G. S. Ofelt [Of62]. Nestes trabalhos foram estimadas as intensidades das transições dos íons Terras Raras e deduzidas expressões relativas aos termos de dipolo elétrico forçado dentro das configurações  $4f^N$ , para a força de oscilador.

### 3.2 Teoria de Judd-Ofelt

O objetivo desta seção é apresentar as idéias e a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt conjugando a ela relações experimentais. No trabalho de Judd encontramos uma expressão para a força de oscilador  $f$ . Na mecânica quântica a força de oscilador é usada como uma medida da amplitude relativa das transições eletrônicas dentro de sistemas atômicos e moleculares, de uma linha espectral devido a uma transição dipolar elétrica, correspondendo a uma transição do nível fundamental  $|A\rangle$  para um nível excitado  $|B\rangle$  de um determinado íon, com a seguinte forma:

$$f_{dip.el.} = c \cdot \left( \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot m \cdot \mathbf{n}}{h} \right) \cdot \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2, \quad (3.1)$$

onde  $\chi$  é uma correção de campo de Lorentz;  $m$  é a massa de um elétron;  $h$  é a constante de Planck;  $\mathbf{n}$  é a frequência relativa a transição;  $q$  é um índice relativo ao tipo da polarização da luz incidente; e  $D_q^{(1)}$  é uma forma particular do operador deslocamento atômico, definido como:

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k \cdot C_q^{(k)}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j), \quad (3.2)$$

sendo,

$$C_q^{(k)}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) = \left( \frac{4\mathbf{p}}{2k+1} \right)^{1/2} \cdot Y_{k,q}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j) \quad (3.3)$$

e  $Y_{k,q}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j)$  os harmônicos esféricos.

Um melhor entendimento do operador deslocamento atômico faz-se necessário, a fim de deixar mais claro o seu papel na equação 3.1. Sabe-se que um meio dielétrico quando submetido a ação de um campo elétrico ocorre a indução de dipolos elétricos em seus constituintes (átomos, moléculas, etc). Portanto, supondo que em um determinado meio foram induzidos “j” dipolos elétricos, chamados “ $\mathbf{p}_j$ ”, então surgirá uma polarização “ $\mathbf{P}$ ” dada pela média volumétrica de todos estes dipolos elétricos que foram induzidos pelo campo elétrico externo. Sendo assim:

$$\dot{\mathbf{P}} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j; \quad \vec{p}_j = e \cdot \vec{r}_j, \quad (3.4)$$

ou seja, 
$$\bar{\mathbf{P}} = \frac{1}{V} \cdot e \sum_j \vec{r}_j. \quad (3.5)$$

Depois de uma rápida manipulação algébrica reescrevemos a equação 3.5 na forma:

$$\dot{\mathbf{P}} = \frac{1}{V} \cdot e \left[ D_q^{(1)}(\mathbf{q}_j \mathbf{f}_j) \cdot \hat{\mathbf{e}}_q \right], \quad (3.6)$$

onde  $\hat{\mathbf{e}}_q$  é o versor que indica a direção em que o campo externo é polarizado, ou seja,  $\hat{\mathbf{e}}_0 = \hat{\mathbf{e}}_z$  e  $\hat{\mathbf{e}}_{\pm} = (2)^{-1/2} \cdot (\pm \hat{\mathbf{e}}_x + i \cdot \hat{\mathbf{e}}_y)$ .

Deste modo, o termo  $e \left[ D_q^{(1)}(\mathbf{q}_j \mathbf{f}_j) \cdot \hat{\mathbf{e}}_q \right]$  da expressão (3.6), assemelha-se com a expressão usual do momento de dipolo elétrico de carga “e”, cuja distância entre as cargas é dada por  $D_q^{(1)}$ . Portanto,  $D_q^{(1)}$  pode ser interpretado como uma distância efetiva entre os centros de duas distribuições de cargas (uma positiva e outra negativa), cujo momento de dipolo elétrico é similar ao dipolo induzido no meio por um campo externo.

Graças ao pequeno espalhamento dos níveis de energia produzido pelo campo cristalino, admite-se que os números quânticos J e M<sub>J</sub> dos íons Terras Raras, relativos ao

momento angular total e sua projeção na direção “z” continuam sendo bons números quânticos, e que tais níveis são degenerados com relação a  $M_j$ , de forma que os estados  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$  podem ser representados por combinações lineares do tipo:

$$\begin{aligned} |A\rangle &= \sum_{M_j} a_{M_j} |4f^N, \mathbf{y}, J, M_j\rangle, \\ |B\rangle &= \sum_{M'_j} b_{M'_j} |4f^N, \mathbf{y}', J', M'_j\rangle, \end{aligned} \quad (3.7)$$

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.

Uma observação importante quanto aos estados  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$  é que eles possuem a mesma paridade, pois pertencem a uma mesma configuração  $4f^N$ , e como o operador  $D_q^{(1)}$  é ímpar a contribuição do elemento de matriz  $\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle$  é nula. Este operador conecta apenas estados de paridade oposta. Para resolver este problema usa-se teoria de perturbação para misturar estes estados com estados de paridade oposta. Neste caso o potencial perturbativo será o do campo cristalino escrito na forma:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} \cdot D_p^{(t)}, \quad (3.8)$$

onde  $D_p^{(t)}$  é o operador deslocamento atômico descrito anteriormente.

Aplicando-se teoria de perturbação não degenerada aos estados  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$ , encontramos os estados  $|A^*\rangle$  e  $|B^*\rangle$  perturbados pelo potencial acima:

$$\begin{aligned} |A^*\rangle &= |A\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_K} \cdot |K\rangle, \\ |B^*\rangle &= |B\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \cdot |K\rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

De modo que:  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_K$  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 a valores de  $n'$  relativos a configurações excitadas.

O elemento  $\langle A|D_q^{(1)}|B\rangle$  será calculado agora usando-se os novos estados  $|A^*\rangle$  e  $|B^*\rangle$ , com isso encontramos o novo elemento:

$$\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle = \sum_K \frac{\langle A|V|K\rangle}{E_A - E_K} \cdot \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle + \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \cdot \langle A|D_q^{(1)}|K\rangle. \quad (3.10)$$

Em relação aos valores de energia, será suposto que a diferença de energia entre os diversos níveis  $4f^N$ , 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  $4f^N$  para qualquer estado tipo  $4f^{N-1}(n', l')$ , de forma que:

$$E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta(n', l'). \quad (3.11)$$

Substituindo (3.11) em (3.10) e reorganizando alguns termos, encontramos:

$$\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle = \sum_K \frac{\langle A|V|K\rangle \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle + \langle A|D_q^{(1)}|K\rangle \langle K|V|B\rangle}{\Delta(n', l')}. \quad (3.12)$$

Iremos agora explicitar o operador potencial cristalino (V), e os estados  $|A\rangle$ ,  $|B\rangle$  e  $|K\rangle$ ;

$$\begin{aligned}
\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle &= \sum_{t,p,M_J,M_J',K} \left\{ \frac{a_{M_J} \cdot b_{M_J'} \cdot A_{t,p}}{\Delta(n',l')} \right. \\
&\times [\langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | D_q^{(t)} | 4f^{N-1}(n',l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' \rangle \\
&\times \langle 4f^{N-1}(n',l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' | D_q^{(1)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle \\
&+ \langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | D_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n',l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' \rangle \\
&\left. \times \langle 4f^{N-1}(n',l'), \mathbf{y}'', J'', M_J'' | D_p^{(t)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle \right] \Big\}, \quad (3.13)
\end{aligned}$$

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

Na equação (3.12) encontramos termos “ $|K\rangle\langle K|$ ” que sugerem usarmos algum tipo de relação de fechamento. A relação de fechamento usada por Judd em seu trabalho foi:

$$\begin{aligned}
&\sum_{\mathbf{y}'', J'', M_J''} \langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | D_p^{(t)} | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle = \\
&\sum_I (-1)^{p+q} (2I+1) \begin{pmatrix} 1 & I & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & I & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r'|n'l' \rangle \quad (3.14) \\
&\times \langle l | C^{(1)} || l' \rangle \langle l | C^{(t)} || l' \rangle \langle 4f^N, \mathbf{y}, J, M_J | U_{p+q}^{(1)} | 4f^N, \mathbf{y}', J', M_J' \rangle,
\end{aligned}$$

onde:

- as expressões 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,  $D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k \cdot C_q^{(k)}(\mathbf{q}_j, \mathbf{f}_j)$ . Consequentemente,  $\langle nl|r^k|n'l' \rangle$  é igual a  $\int_0^\infty \mathfrak{R}(nl)r^k \mathfrak{R}(n'l') dr$ , tal que “ $\mathfrak{R}/r$ ” é a parte radial da autofunção relativa a um elétron;  $U^{(1)}$  é uma soma dos tensores  $u^{(1)}$  sobre todos os elétrons;  $u^{(1)}$  são tensores que operam em elétrons individuais, da seguinte maneira  $\langle l \| u^{(1)} \| l' \rangle = \mathbf{d}_{ll'}$ .

A equação (3.14) pode ser utilizada diretamente, simplificando o primeiro produto do lado direito da igualdade de (3.13). Uma expressão similar a (3.14) é utilizada no segundo produto; onde fazendo uso da relação

$$\begin{pmatrix} 1 & \mathbf{I} & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+I+t} \cdot \begin{pmatrix} t & \mathbf{I} & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

as duas partes da soma de (3.13) cancelam-se, quando “ $1 + I + t$ ” é ímpar. Para o lado direito da Eq. 3.13 não se anular “ $I$ ” deve ser par, visto que, “ $t$ ” é ímpar.

Fazendo-se uso da expressão:

$$\langle l' \| C^{(k)} \| l \rangle = (-1)^{l-k} \sqrt{(2l+1) \cdot (2l'+1)} \cdot \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

encontramos para a expressão (3.13) o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} \langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle &= \sum_{p,t,I \text{ par}} (2I+1) \cdot (-1)^{p+q} \cdot A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & I & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \\ &\quad \times \langle A | U_{p+q}^{(I)} | B \rangle \cdot \Xi(t, I), \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde:

- $\Xi(t, I) = 2 \sum_{n',l'} (2l+1) \cdot (2l'+1) \cdot (-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & I & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$   
 $\times \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle / \Delta(n', l'),$
- 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 (3.8).

A aplicação da equação (3.17) é bastante limitada devido à sua complexidade. Nos estudos de intensidades relativas de grupos de linhas, correspondentes apenas a um par de níveis, a equação acima pode ser manipulada, de forma a apresentar resultados satisfatórios. No entanto, 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  $\Delta n \cong 250 \text{ cm}^{-1}$ , e para esta largura a razão entre a maior probabilidade de ocupação e a menor, a temperatura ambiente, é aproximadamente 0,3. Supõe-se também que os íons



Terras Raras estão dispostos na rede, com uma orientação arbitrária, sendo assim a equação (3.1) é reescrita na forma:

$$f_{dip.el.} = \mathbf{c} \cdot \left( \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{n}}{3h \cdot (2J + 1)} \right) \cdot \sum_{q,i,f} \left| \langle i | D_q^{(1)} | f \rangle \right|^2, \quad (3.18)$$

onde o somatório é sobre todos os estados “ $i$ ” do estado fundamental e “ $f$ ” do estado excitado.

Substituindo-se (3.17) em (3.18), e tomando, respectivamente, os estados  $|4f^N, \mathbf{y}, J, M_J\rangle$  e  $|4f^N, \mathbf{y}', J', M_{J'}\rangle$  para as componentes do nível fundamental e excitado; e somando sobre todos os  $M_J$  e  $M_{J'}$  como definido para os estados  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$ , obtém-se:

$$f_{dip.el.} = \mathbf{c} \cdot \left( \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{n}}{3h} \right) \cdot \sum_{I=2,4,6} \frac{\Omega_I}{2j+1} \left\langle 4f^N, \mathbf{y}, j \left\| U^{(I)} \right\| 4f^N, \mathbf{y}', j \right\rangle^2, \quad (3.19)$$

$$\text{onde: } \Omega_I = (2I + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_{tp}|^2 \Xi^2(t, I)}{2t + 1}. \quad (3.20)$$

Observações importantes precisam ser feitas sobre a equação acima. Uma delas é sobre os elementos da matriz reduzida,  $U^{(I)}$ , que devido a blindagem eletrostática das camadas fechadas  $5s^2$  e  $5p^6$  sobre os elétrons e os níveis da subcamada  $4f^N$  quase não se alteram com a mudança da matriz hospedeira, facilitando assim o tabelamento destes. Um segundo ponto que merece atenção está relacionado aos parâmetros de intensidade  $\Omega_I$ . Como pode-se perceber estes estão relacionados com as funções de ondas radiais e com os parâmetros de campo ligante do meio, com isso variam com a mudança de Terra Rara e com a matriz hospedeira. Estes parâmetros podem ser estimados para uma dada matriz.

Para exprimir a probabilidade de transição devido a radiação de dipolo às vezes é mais conveniente utilizar os coeficientes de Einstein ao invés das intensidades de oscilador. Broer relacionou a força do oscilador com a probabilidade de transição espontânea por unidade de tempo  $A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')$  [Br45], da seguinte maneira:

$$A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J') = \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot e^2 \cdot \mathbf{n}^2}{m \cdot c^3} f(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J'), \quad (3.21)$$

logo:

$$A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J') = \mathbf{c} \cdot \left( \frac{64\mathbf{p}^4 \cdot e^2 \cdot \mathbf{n}^3}{3h \cdot c^3} \right) \cdot \sum_{I=2,4,6} \frac{\Omega_I}{2J+1} \langle \mathbf{a}J \| U^{(I)} \| \mathbf{a}'J' \rangle^2, \quad (3.22)$$

onde, na mesma referência, o fator de correção de campo de Lorentz  $\mathbf{c}$  apresenta a forma:

$$\mathbf{c}_{abs} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}; \quad \mathbf{c}_{emis.} = \frac{n \cdot (n^2 + 2)^2}{9}. \quad (2.23)$$

Nas expressões acima  $n$  é o índice de refração do meio hospedeiro.

Uma vez que os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem transições para diversos estados terminais de mais baixa energia, definimos então a probabilidade de relaxação radiativa total  $A_T(\mathbf{a}J)$  como o somatório dos termos  $A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')$  nos diversos estados terminais  $\mathbf{a}'J'$ . A partir desta probabilidade encontramos, o tempo de vida radiativo  $t_R(\mathbf{a}J)$  e a razão de ramificação de fluorescência  $\beta_R$ . Em particular esta relação 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 e isto nos possibilita confrontar resultados teóricos e experimentais. Temos abaixo as três expressões dispostas na mesma ordem de apresentação do texto acima.

$$A_T(\mathbf{a}J) = \sum_{\mathbf{a}'J'} A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J') \quad (\text{probabilidade de relaxação radiativa total}), \quad (3.24)$$

$$t_R(\mathbf{a}J) = \frac{1}{A_T(\mathbf{a}J)} \quad (\text{tempo de vida radiativo}), \quad (3.25)$$

$$b_R = \frac{A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')}{A_T(\mathbf{a}J)} \quad (\text{razão de ramificação de fluorescência}). \quad (3.26)$$

Em um trabalho paralelo, Ofelt, mostra que a força de oscilador para o dipolo magnético está relacionado à probabilidade de transição espontânea por unidade de tempo  $A(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J')$ . 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, a força de oscilador do dipolo magnético é dada por:

$$f_{dip.mag.} = \mathbf{k} \cdot \left( \frac{2\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{n}}{3h \cdot m \cdot c^2} \right) \cdot \frac{\langle 4f^N, \mathbf{y}, J \| L + 2S \| 4f^N, \mathbf{y}', J' \rangle^2}{2J + 1}, \quad (3.27)$$

onde:

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

Com isso, a força de oscilador passa a ser definida 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:

$$f(\mathbf{a}J, \mathbf{a}'J') = \frac{2\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{n}}{3h(2J+1)} \left[ \left( \mathbf{c} \sum_{I=2,4,6} 4 \cdot \Omega_I \langle \mathbf{a}J \| U^{(I)} \| \mathbf{a}'J' \rangle^2 \right) + \left( \frac{\mathbf{k}}{m \cdot c^2} \langle \mathbf{a}J \| L + 2S \| \mathbf{a}'J' \rangle^2 \right) \right], \quad (3.28)$$

As equações (3.21), (3.24) e (3.25) podem ser corrigidas utilizando-se a força de oscilador acima. Essa alteração se faz necessária quando temos uma interação dipolar magnética significativa. Quanto a correções quadrupolares elétricas, elas são tão pequenas que na grande maioria da vezes são ignoradas.

### 3.3 Cálculo dos parâmetros de intensidade $\Omega_I$

O tratamento quantitativo das intensidades das bandas de absorção de lantanídeos trivalentes relaciona uma quantidade determinada experimentalmente, dependente da absorvância do material normalizada, ao modelo teórico de Judd-Ofelt. Fazendo-se a substituição  $\mathbf{n} = c\mathbf{S}$  na equação (3.19) temos a expressão teórica para a força do oscilador:

$$f_{dip.el.} = \mathbf{c} \cdot \left( \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot m \cdot c\mathbf{S}}{3h} \right) \cdot \sum_{I=2,4,6} \frac{\Omega_I}{2j+1} \langle 4f^N, \mathbf{y}, j \| U^{(I)} \| 4f^N, \mathbf{y}', j' \rangle^2 \quad (3.29)$$

onde:

- $\mathbf{p}, m, c, h$  são constantes usuais
- $\mathbf{S} = \frac{1}{I}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) é a energia do baricentro em torno da banda de absorção ou emissão

- $\mathbf{C}_{abs.} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ ;  $\mathbf{C}_{emis.} = \frac{n \cdot (n^2 + 2)^2}{9}$  são os fatores de correção de campo de Lorenz, para a absorção e emissão respectivamente.
- $n$  é o índice de refração da amostra estudada

Iremos inicialmente comparar esta força de oscilador com uma grandeza experimental dependente da absorbância do material, logo o fator de correção de campo de Lorenz será  $\mathbf{C}_{abs.}$

Já foi discutido anteriormente que os valores dos elementos da matriz reduzida,  $U^{(1)}$ , quase não se alteram com a mudança da matriz hospedeira, o que facilita o tabelamento destes. Existem tabelas com tais elementos e trabalhos para elementos específicos.

Resta-nos então saber calcular os parâmetros de intensidade  $\Omega_I$ . Teremos então que usar um modelo experimental para a força de oscilador, a fim de compararmos esta força com a teórica (3.29), e encontrarmos estes parâmetros. O modelo experimental faz uso da absorbância do material e é dado por:

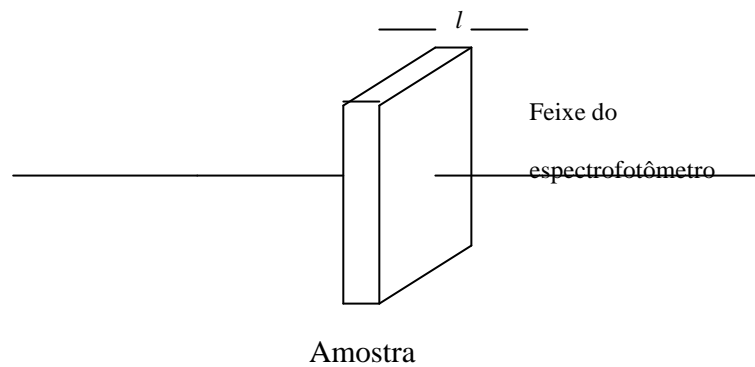
$$f_{\text{exp}} = \frac{4,32 \cdot 10^{-9}}{cl} \int_{\text{banda}} \mathbf{a}(\mathbf{s}) d\mathbf{s}, \quad (3.30)$$

onde:

- $c$  é a concentração do íon lantanídeo em  $\frac{\text{moles}}{1000 \text{ cm}^3}$ ,
- $l$  é o comprimento ótico no vidro em ( $\text{cm}$ ),
- $\mathbf{a}$  é a absorbância do vidro estudado,
- $\mathbf{s} = \frac{1}{I}$  em unidades de ( $\text{cm}^{-1}$ ),

- A integral é calculada em torno de cada banda de absorção.

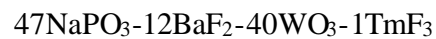
A comprimento  $l$  no nosso caso, foi a espessura da amostra, através da qual o feixe de luz do nosso espectrofotômetro teve que viajar. Temos abaixo um esquema incluindo o feixe e a amostra.

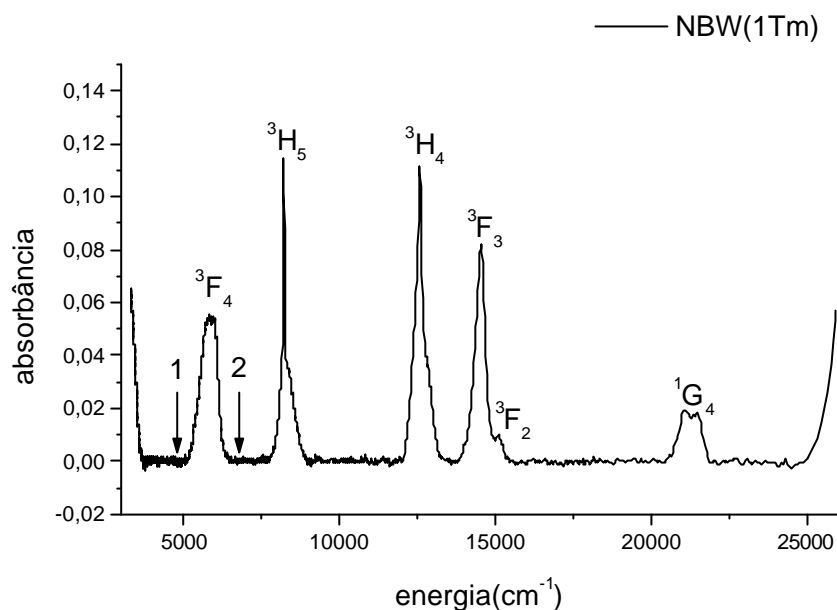


**FIG. 3.1** Aquisição do espectro de absorbância, onde vemos o feixe do espectrofotômetro atravessando a amostra. A largura  $l$  da amostra será usada na equação (3.30)

A integral  $\int_{\text{banda}} \mathbf{a}(\mathbf{s}) d\mathbf{s}$  é calculada nas bandas da absorbância, onde a absorbância

está em função da energia  $\mathbf{s} = \frac{1}{\lambda}$  em unidades de ( $cm^{-1}$ ). Temos na figura 3.2 o espectro de absorbância de uma das amostras usadas na tese. O espectro abaixo é da amostra:





**FIG 3.2** Observa-se as transições do estado fundamental  ${}^3\text{H}_6$  para os estados excitados descritos no gráfico. As setas 1 e 2 delimitam uma banda da absorbância.

A integral nada mais é, que, a área sob cada banda. No gráfico acima, a região compreendida entre as setas 1 e 2 corresponde à banda da transição do estado fundamental  ${}^3\text{H}_6$  para o estado excitado  ${}^3\text{F}_4$ . Logo, calculando-se esta área, teremos a força de oscilador experimental correspondente a uma transição do estado inicial  ${}^3\text{H}_6$  para o estado final  ${}^3\text{F}_4$ . Associamos esta força ao baricentro de energia da banda, a fim de compararmos este resultado com o da equação (3.29) que depende do baricentro de energia ( $\bar{S}$ ). Fazemos então o mesmo cálculo para todas as bandas de absorbância da figura acima. Para calcular as áreas das bandas  ${}^3\text{F}_3$  e  ${}^3\text{F}_2$  usou-se gaussianas centradas em cada pico destas bandas. Por fim, devemos igualar cada força de oscilador experimental à correspondente força de oscilador teórica, observando-se a condição que ambas devem possuir o mesmo estado inicial e final. Neste caso o estado inicial será sempre o mesmo  ${}^3\text{H}_6$ .

Como temos 6 bandas teremos então um sistema com 6 equações, possuindo apenas três variáveis,  $\Omega_2, \Omega_4$  e  $\Omega_6$ . Devemos então achar valores para estas três variáveis que minimizem os erros no sistema. Com estas três variáveis calculadas, obtemos uma expressão fechada para a força de oscilador teórica, o que nos permite encontrar valores desta força para qualquer outra transição, com estados iniciais e finais diversos. Independente de se tratar de um espectro de absorção ou emissão. No caso da emissão deve-se tomar o cuidado de usar  $C_{emis}$  no lugar de  $C_{abs}$ .

### 3.4 Transições não radiativas

Iremos estudar nesta seção processos envolvendo a interação dinâmica do íon Terra Rara com a rede cristalina, que podem resultar na emissão ou absorção de um ou mais fônons, o que caracteriza a transição não radiativa. Dentre estas transições, nos concentraremos naquelas que envolvem emissão de fônons, processos de relaxação não radiativa, pois são elas as responsáveis pela redução do tempo de vida e pela supressão de fluorescência dos estados excitados. Quanto às transições que envolvem a absorção de fônons, normalmente elas vêm acompanhadas de uma re-emissão da energia absorvida, o que na maioria dos casos não apresenta mudanças importantes.

A maneira mais simples de relaxação por emissão de fônons é o direto, onde um íon sofre uma transição direta de um nível para o outro e a diferença de energia  $dE$  é usada para criar um fônon de igual energia. No entanto como se sabe da literatura [Ki86], existe uma frequência de oscilação máxima para os fônons, ou frequência de corte, implicando numa limitação na energia dos fônons. Logo, quando a diferença de energia  $dE$ , na relaxação não radiativa é maior que a máxima energia dos fônons, mais de um fônon é emitido a fim de que haja conservação de energia. Em cristais como o  $\text{LaF}_3$  ou  $\text{LaCl}_3$  a energia máxima dos fônons fica em torno de  $260$  a  $350\text{cm}^{-1}$ ; já para vidros em torno de  $500\text{cm}^{-1}$  nos fluoretos, podendo atingir  $1000\text{cm}^{-1}$  nos silicatos.



Mecanismos de relaxação não radiativa envolvendo gaps de energia pequenos são mais eficientes que os mecanismos de relaxação radiativa. Por isso eles dominam o processo de relaxação e acabam determinando o tempo de vida dos níveis excitados. Nos casos em que é necessário ocorrer a absorção de um grande número de fônons, a probabilidade de transição cai significativamente, tornando os mecanismos de relaxação radiativa mais eficazes. Num processo comum de relaxação, onde ocorrem mecanismos radiativos e não radiativos, expressamos o tempo de vida total do estado excitado  $t_T$  como:

$$\frac{1}{t_T} = A_T(\mathbf{a}J) + W_T(\mathbf{a}J) = \frac{1}{t_R} + \frac{1}{t_{NR}}, \quad (3.31)$$

onde:

- $A_T(\mathbf{a}J)$  é a taxa de relaxação radiativa total, dada por (3.24);
- $W_T(\mathbf{a}J)$  é a taxa de relaxação não radiativa total, dada pelo somatório das diversas taxas dos vários processos não radiativos;
- $t_R$  é o tempo de vida radiativo do estado excitado, dado por (3.25);
- $t_{NR}$  é o tempo de vida não radiativo do estado excitado, dado pelo inverso de  $W_T(\mathbf{a}J)$ .

No que diz respeito à taxa de relaxação  $W_T$ , *Riseberg e Moos*, em 1968, após um estudo sistemático de relaxação multifonônica em amostras de  $\text{LaCl}_3$  e  $\text{LaBr}_3$ , obtiveram uma expressão empírica da dependência da taxa de transição não radiativa com a temperatura [Ri68], dada por:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \cdot \left[ \frac{e^{\hbar \cdot \omega / K_B T}}{e^{\hbar \cdot \omega / K_B T} - 1} \right]^{\Delta E / \hbar \cdot \omega}, \quad (3.32)$$

onde:

- Para uma relaxação entre dois estados **A** e **B** temos a taxa de relaxação multifonônica em baixas temperaturas  $W_{AB}(0)$ .
- A energia máxima dos fônons sendo dada por  $h\boldsymbol{n}$ .
- A diferença de energia entre os níveis da transição multifonônica é  $\Delta E$ .
- $K_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura.

## CAPÍTULO 4

### **Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com $\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$**

Dedicaremos este capítulo às experiências feitas com os vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Calculamos alguns parâmetros obtidos da teoria de Judd-Ofelt, em particular calculamos a força de oscilador para algumas transições; medimos a intensidade das emissões provenientes dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ ; estudamos o comportamento destas emissões em função da intensidade do laser de bombeamento e analisamos o comportamento destas emissões em função do comprimento de onda do laser de bombeamento e por fim estudamos o comportamento temporal destas emissões.

#### **4.1 Considerações iniciais**

Como já mencionado, os vidros tungstato-fluorofosfatos quando dopados com Terras Raras e apropriadamente excitados, podem exibir conversão ascendente de energia, apresentando-se, portanto, como materiais de interesse no que diz respeito a aplicações fotônicas. Descreveremos neste capítulo a ocorrência de transferência de energia e um processo de conversão ascendente de energia em amostras co-dopadas com íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , além de algumas emissões fluorescentes de comprimento de onda maior que o comprimento de onda de excitação. Foi utilizado um laser de corante operando em 657,7nm para excitarmos as nossas amostras. Procedemos, logo em seguida, uma análise e discussão dos resultados experimentais.

## 4.2 Amostras estudadas

Apresento na tabela 4.1 os vidros utilizados nos nossos estudos, onde estão indicados a composição das amostras e o nome que será usado como referência para os vidros nesta dissertação.

**Tabela 4.1 Amostras**

Composição	Nome
47,8NaPO <sub>3</sub> -12BaF <sub>2</sub> -40WO <sub>3</sub> -0,2TmF <sub>3</sub>	NBW(0,2Tm)
47,0NaPO <sub>3</sub> -12BaF <sub>2</sub> -40WO <sub>3</sub> -1TmF <sub>3</sub>	NBW(1Tm)
47,0NaPO <sub>3</sub> -12BaF <sub>2</sub> -40WO <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	NBW(1Nd)
47,3NaPO <sub>3</sub> -12BaF <sub>2</sub> -40WO <sub>3</sub> -0,2TmF <sub>3</sub> -0,5NdF <sub>3</sub>	NBW(0,2Tm;0,5Nd)
47,05NaPO <sub>3</sub> -12BaF <sub>2</sub> -40WO <sub>3</sub> -0,2TmF <sub>3</sub> -0,75NdF <sub>3</sub>	NBW(0,2Tm;0,75Nd)
46,8NaPO <sub>3</sub> -12BaF <sub>2</sub> -40WO <sub>3</sub> -0,2TmF <sub>3</sub> -1NdF <sub>3</sub>	NBW(0,2Tm;1Nd)

Estas amostras foram preparadas no Instituto de Química da UNESP- Araraquara, por Gaël Poirier. No processo de síntese dessas amostras usou-se uma caixa seca em atmosfera controlada de Argônio, a uma temperatura constante, onde os componentes foram misturados e aquecidos para fusão num cadinho de platina, para em seguida passarem por um processo de refinamento, também à temperatura constante. Logo em seguida, as misturas foram resfriadas, cortadas e polidas em forma de lâminas de vidro, com espessura próxima dos 2mm, o comprimento e a largura das amostras são de algumas dezenas de milímetros. Como precisamos do índice de refração destas amostras (n) no cálculo dos parâmetros de intensidade da teoria de Judd-Ofelt, medimos os índices das amostras com um refratômetro de Abbe. Na tabela 4.2 temos os índices de refração para as amostras.

**Tabela 4.2 Índice de refração das amostras**

Nome	n
NBW(0,2Tm)	1,656
NBW(1Tm)	1,656
NBW(1Nd)	1,656
NBW(0,2Tm;0,5Nd)	1,655
NBW(0,2Tm;0,75Nd)	1,655
NBW(0,2Tm;1Nd)	1,655

Como o conhecimento dos níveis de energia dessas amostras, ou seja, dos íons  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  é vital para a compreensão dos diversos mecanismos de emissão das amostras, fizemos inicialmente o espectro de absorção das amostras. Esses espectros de absorção foram obtidos num intervalo de comprimento de onda indo de 299nm a 3000nm usando-se o espectrofotômetro Cary 5E da Varian.

Cada pico do espectro de absorção representa uma transição do nível fundamental para um estado excitado. Como as amostras co-dopadas possuem íons  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ , existem nestes espectros transições relativas aos dois íons. Algumas vezes estas transições misturam-se, de modo que, não sabemos a que íon pertence determinada transição. A fim de identificar a que íon pertence determinada transição, fizemos o espectro de absorção de amostras contendo isoladamente o íon  $Tm^{3+}$  ou  $Nd^{3+}$ . As amostras usadas nesses espectros foram as amostras NBW(1Tm) e NBW(1Nd). Eles estão apresentados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. O espectro da amostra NBW(0,2Tm) não aparece porque possui o mesmo formato do espectro da amostra NBW(1Tm), à exceção da intensidade dos picos que varia.

A fim de identificarmos os níveis de energia no espectro de uma das amostras co-dopadas com os íons  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  inserimos na figura 4.3 os espectros das figuras 4.1 e 4.2, e o espectro da amostra NBW(0,2Tm;1Nd). O espectro das outras amostras co-dopadas com esses íons não aparece na figura 4.3, pela mesma razão justificada para a amostra NBW(0,2Tm) na figura 4.1. O resultado desta comparação é o espectro, com os níveis de energia, da amostra NBW(0,2Tm;1Nd), na figura 4.4.

Figura 4.1 Espectro de absorção da amostra NBW(1Tm)

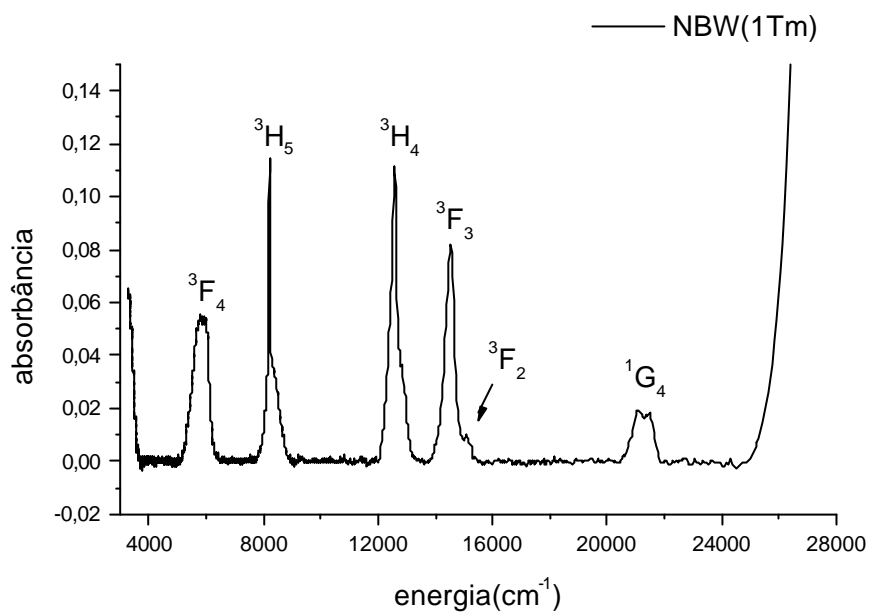
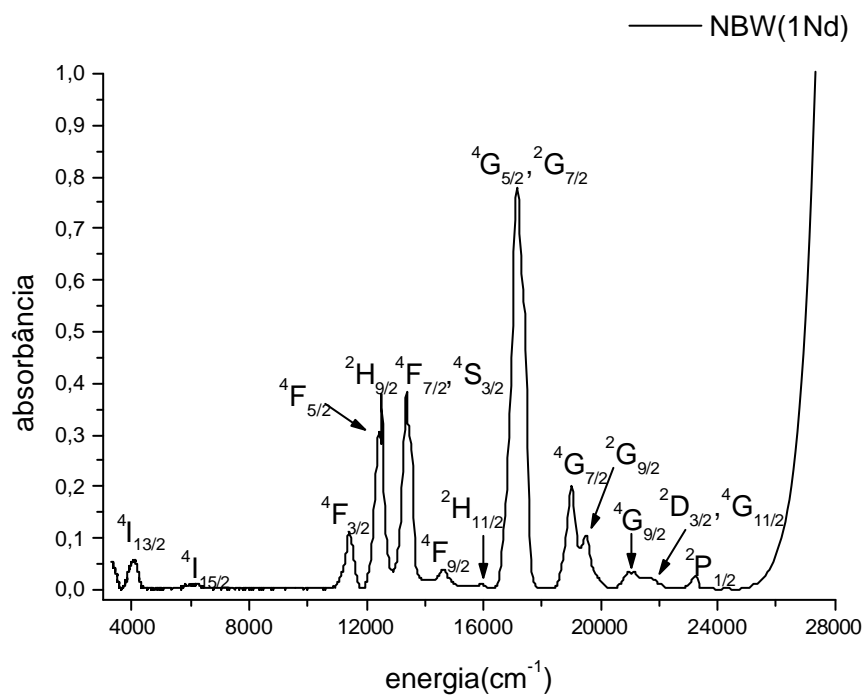
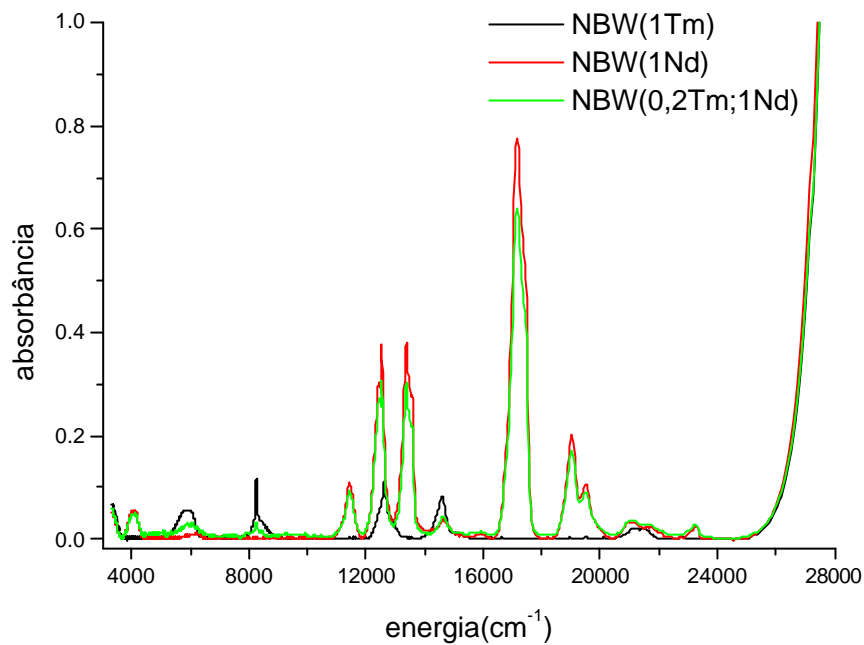


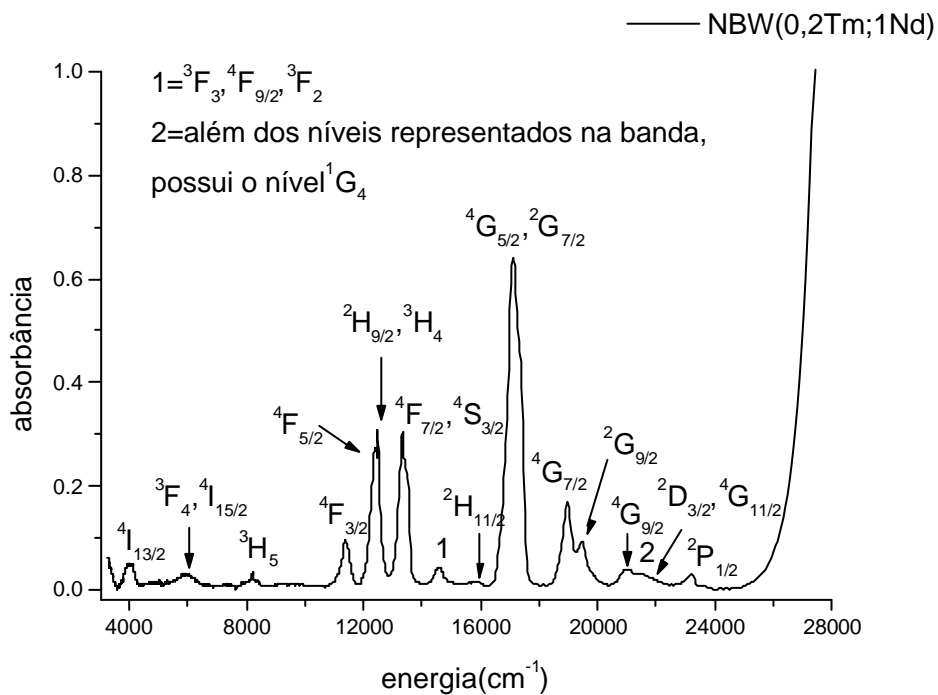
Figura 4.2 Espectro de absorção da amostra NBW(1Nd)



**Figura 4.3** Espectros de absorção das amostras NBW(1Tm), NBW(1Nd) e NBW(0,2Tm;1Nd)



**Figura 4.4** Espectro de absorção da amostra NBW(0,2Tm;1Nd)



O resultado final desta identificação pode ser conferido nas tabelas 4.3 e 4.4, que possuem os níveis de energia obtidos para o  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ .

**Tabela 4.3 Níveis de energia do  $Tm^{3+}$  na amostra NBW(1Tm)**

Nível	Energia( $cm^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)
$^3H_6$ (Fundamental)	0	----
$^3F_4$	5845	1711
$^3H_5$	8306	1204
$^3H_4$	12642	791
$^3F_3$	14566	687
$^3F_2$	15153	660
$^1G_4$	21277	470
$^1D_2^*$	28061	356
$^1I_6^*$	34886	287

**Tabela 4.4 Níveis de energia do  $Nd^{3+}$  na amostra NBW(1Nd)**

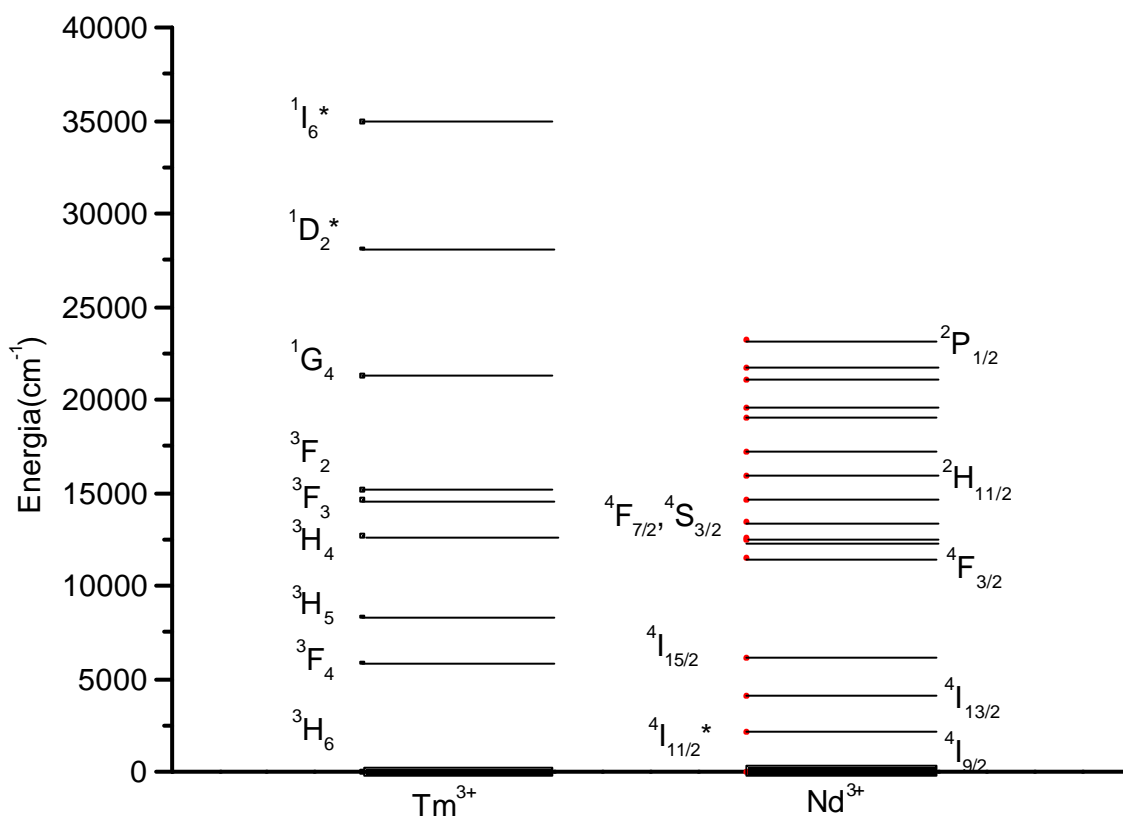
Nível	Energia( $cm^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)
$^4I_{9/2}$ (fundamental)	0	--
$^4I_{11/2}^*$	2114	4730
$^4I_{13/2}$	4054	2467
$^4I_{15/2}$	6116	1635
$^4F_{3/2}$	11440	874
$^4F_{5/2}$	12396	807
$^2H_{9/2}$	12551	797
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	13416	745
$^4F_{9/2}$	14581	686
$^2H_{11/2}$	15873	630
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	17182	582
$^4G_{7/2}$	19006	526
$^2G_{9/2}$	19533	512
$^4G_{9/2}$	21037	475
$^2D_{3/2}, ^4G_{11/2}$	21680	461
$^2P_{1/2}$	23202	431

\* Estes valores foram colocados com a simples intenção de completar o diagrama de energia de cada um dos íons. Devido ao alto valor do comprimento de onda a eles associado, não foi possível determiná-los com nosso equipamento. Eles foram retirados do diagrama da figura 1.2 do capítulo 1, o que não compromete nossos resultados, devido a concordância energética com os valores obtidos dos nossos vidros para os outros níveis.



Com base nos valores discriminados nas tabelas acima foi construído o diagrama de níveis de energia abaixo, figura 4.5.

**Figura 4.5 Diagrama com os níveis de energia dos íons  $Tm^{3+}$  e  $Nd^{3+}$**



Observando-se o diagrama acima, percebe-se a razoável concordância entre alguns níveis do  $Tm^{3+}$  com o  $Nd^{3+}$ .

Nos espectros de absorção apresentados acima, vemos que para energias superiores a  $27000\text{ cm}^{-1}$ , ou  $370\text{nm}$ , a absorvância cresce bastante, ou seja, a amostra passou a absorver de forma significativa a radiação incidente, perdendo a propriedade de transparência, este valor de energia é o “gap” da matriz vítrea.

### 4.3 Força de oscilador e parâmetros espectroscópicos

Esta seção será dedicada ao cálculo da força de oscilador teórica e experimental, equações 3.29 e 3.30 do capítulo 3, respectivamente, e dos parâmetros espectroscópicos decorrentes desses resultados. A fim de simplificar a busca do leitor, reescrevo essas equações abaixo sem modificações, são elas as equações 4.1 e 4.2, respectivamente. Como já foi discutido anteriormente, seção 3.3, precisamos encontrar os parâmetros de intensidade  $\Omega_I$ , usando a força de oscilador experimental para encontrarmos uma expressão fechada para a força de oscilador e os diversos parâmetros espectroscópicos teóricos. O tratamento necessário ao entendimento dos resultados aqui apresentados está descrito na seção 3.3.

$$f_{dip.el.} = \mathbf{c} \cdot \left( \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot m \cdot c \mathbf{s}}{3h} \right) \cdot \sum_{I=2,4,6} \frac{\Omega_I}{2j+1} \langle 4f^N, \mathbf{y}, j \| U^{(I)} \| 4f^N, \mathbf{y}', j' \rangle^2 \quad (4.1)$$

$$f_{exp} = \frac{4,32 \cdot 10^{-9}}{cl} \int_{banda} \mathbf{a}(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (4.2)$$

#### 4.3.1 Análise do íon $Tm^{3+}$

Como não conseguimos calcular adequadamente, usando gaussianas, a área sob as bandas  ${}^3F_3$  e  ${}^3F_2$ , isoladamente, preferimos trabalhar com a área resultante da soma dessas bandas. O espectro de absorção usado no cálculo dos parâmetros de intensidade foi o da figura 4.1.

Tabela 4.5 Parâmetros de intensidade para o íon  $\text{Tm}^{3+}$  na amostra NBW(1Tm)

(SL)J	(S'L')J'	Energia( $\text{cm}^{-1}$ )	$f_{\text{dip.el.}}$	$f_{\text{exp.}}$
$^3\text{H}_6$	$^3\text{F}_4$	5845	$2,81 \cdot 10^{-06}$	$2,66 \cdot 10^{-06}$
	$^3\text{H}_5$	8306	$1,59 \cdot 10^{-06}$	$1,85 \cdot 10^{-06}$
	$^3\text{H}_4$	12642	$3,22 \cdot 10^{-06}$	$3,19 \cdot 10^{-06}$
	$^3\text{F}_3, ^3\text{F}_2$	14577	$2,80 \cdot 10^{-06}$	$2,74 \cdot 10^{-06}$
	$^1\text{G}_4$	21277	$8,07 \cdot 10^{-07}$	$1,13 \cdot 10^{-06}$
$\Omega_2 = 5,71 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 = 4,00 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$	$\Omega_6 = 1,27 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$	Erro padrão= $3,13 \cdot 10^{-07}$	

Tabela 4.6 Parâmetros espectroscópicos do íon  $\text{Tm}^{3+}$  na amostra NBW(1Tm)

(SL)J	(S'L')J'	GAP( $\text{cm}^{-1}$ )	$f_{\text{dip.el.}}$	$A_{\text{JJ'}}(\text{s}^{-1})$	$b_{\text{JJ'}}$	$t_{\text{R}}(\text{ms})$
$^3\text{F}_4$	$^3\text{H}_6$	5845	$1,11 \cdot 10^{-05}$	253,56	1,000	3944
$^3\text{H}_5$	$^3\text{F}_4$	2461	$6,31 \cdot 10^{-07}$	2,55	0,011	4177
	$^3\text{H}_6$	8306	$5,15 \cdot 10^{-06}$	236,86	0,989	
$^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_5$	4336	$6,34 \cdot 10^{-07}$	7,94	0,005	679
	$^3\text{F}_4$	6797	$3,51 \cdot 10^{-06}$	108,06	0,073	
	$^3\text{H}_6$	12642	$1,27 \cdot 10^{-05}$	1357,60	0,921	
$^3\text{F}_3$	$^3\text{H}_4$	1924	$1,22 \cdot 10^{-06}$	3,01	0,001	490
	$^3\text{H}_5$	6260	$1,50 \cdot 10^{-05}$	391,08	0,191	
	$^3\text{F}_4$	8721	$1,28 \cdot 10^{-06}$	64,93	0,032	
	$^3\text{H}_6$	14566	$1,12 \cdot 10^{-05}$	1583,25	0,775	
$^3\text{F}_2$	$^3\text{F}_3$	587	$2,76 \cdot 10^{-08}$	0,01	0,000	590
	$^3\text{H}_4$	2511	$4,40 \cdot 10^{-06}$	18,50	0,011	
	$^3\text{H}_5$	6847	$5,32 \cdot 10^{-06}$	166,35	0,098	
	$^3\text{F}_4$	9308	$1,43 \cdot 10^{-05}$	823,54	0,486	
	$^3\text{H}_6$	15153	$4,49 \cdot 10^{-06}$	687,72	0,405	
$^1\text{G}_4$	$^3\text{F}_2$	6124	$3,33 \cdot 10^{-07}$	8,32	0,004	451
	$^3\text{F}_3$	6711	$1,53 \cdot 10^{-06}$	45,89	0,021	
	$^3\text{H}_4$	8635	$5,78 \cdot 10^{-06}$	287,48	0,130	
	$^3\text{H}_5$	12971	$6,88 \cdot 10^{-06}$	772,10	0,348	
	$^3\text{F}_4$	15432	$8,71 \cdot 10^{-07}$	138,40	0,062	
	$^3\text{H}_6$	21277	$3,20 \cdot 10^{-06}$	965,57	0,435	
$^1\text{D}_2^*$	$^1\text{G}_4$	6784	$7,11 \cdot 10^{-06}$	218,16	0,007	34
	$^3\text{F}_2$	12908	$5,66 \cdot 10^{-06}$	629,07	0,021	
	$^3\text{F}_3$	13495	$1,17 \cdot 10^{-05}$	1417,31	0,048	
	$^3\text{H}_4$	15419	$1,32 \cdot 10^{-05}$	2094,61	0,070	
	$^3\text{H}_5$	19755	$3,83 \cdot 10^{-07}$	99,59	0,003	
	$^3\text{F}_4$	22216	$6,72 \cdot 10^{-05}$	22126,17	0,743	
	$^3\text{H}_6$	28061	$6,11 \cdot 10^{-06}$	3207,37	0,108	

### 4.3.2 Análise do íon Nd<sup>3+</sup>

No cálculo dos parâmetros de intensidade do íon Nd<sup>3+</sup> usamos bandas do espectro de absorção que apresentaram picos relativamente grandes. As demais bandas não foram utilizadas nos cálculos porque não foi possível calcular com relativa segurança a área sob as bandas. As bandas de absorção usadas no cálculo dos parâmetros de intensidade estão apresentadas na tabela abaixo, junto com os demais parâmetros. O espectro de absorção usado no cálculo dos parâmetros de intensidade foi o da figura 4.2.

**Tabela 4.7 Parâmetros de intensidade para o íon Nd<sup>3+</sup> na amostra NBW(1Nd)**

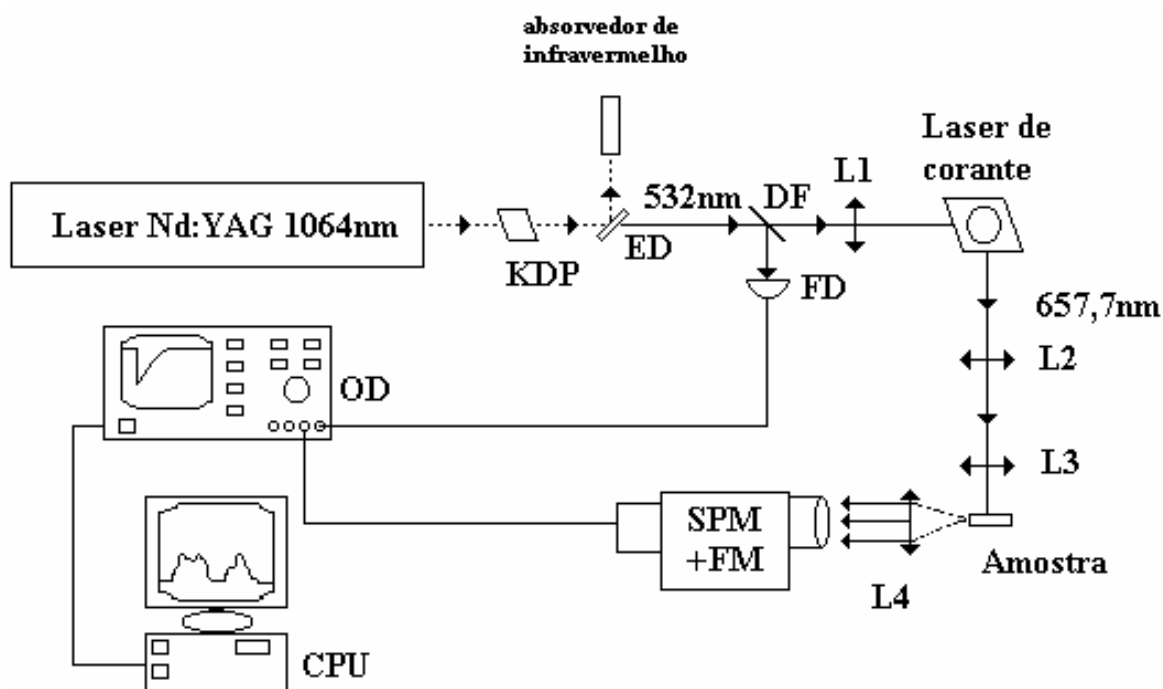
(SL)J	(S'L')J'	Gap(cm <sup>-1</sup> )	f <sub>dip.el.</sub>	f <sub>exp.</sub>
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	4054	1,91.10 <sup>06</sup>	1,32.10 <sup>06</sup>
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	11440	2,58.10 <sup>06</sup>	2,48.10 <sup>06</sup>
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	12469	8,93.10 <sup>06</sup>	8,41.10 <sup>06</sup>
	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	13416	9,43.10 <sup>06</sup>	9,77.10 <sup>06</sup>
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	14581	7,14.10 <sup>07</sup>	1,65.10 <sup>06</sup>
	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	17182	2,84.10 <sup>05</sup>	2,84.10 <sup>05</sup>
	<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	19006	4,86.10 <sup>06</sup>	4,99.10 <sup>06</sup>
	<sup>2</sup> G <sub>9/2</sub>	19533	1,71.10 <sup>06</sup>	2,78.10 <sup>06</sup>
$\Omega_2 = 7,28.10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 = 4,55.10^{20} \text{ cm}^2$	$\Omega_6 = 6,18.10^{20} \text{ cm}^2$	<b>Erro padrão= 7,43.10<sup>07</sup></b>	

Tabela 4.8 Parâmetros espectroscópicos do íon Nd<sup>3+</sup> na amostra NBW(1Nd)

(SL)J	(S'L')J'	GAP(cm <sup>-1</sup> )	f <sub>dip.el.</sub>	A <sub>JJ'</sub> (s <sup>-1</sup> )	b <sub>JJ'</sub>	t <sub>R</sub> (ms)
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2114	6,19.10 <sup>-06</sup>	18,44	1,000	54232
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	1940	5,26.10 <sup>-06</sup>	13,20	0,244	18473
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	4054	3,73.10 <sup>-06</sup>	40,94	0,756	
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	2062	5,59.10 <sup>-06</sup>	15,84	0,267	16838
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	4002	2,96.10 <sup>-06</sup>	31,58	0,532	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6116	4,79.10 <sup>-07</sup>	11,96	0,201	
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>5/2</sub>	5324	1,03.10 <sup>-06</sup>	19,55	0,005	258
	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	7386	1,07.10 <sup>-05</sup>	390,17	0,101	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	9326	3,32.10 <sup>-05</sup>	1924,98	0,496	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	11440	1,77.10 <sup>-05</sup>	1546,81	0,399	
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	956	5,76.10 <sup>-07</sup>	0,35	0,000	199
	<sup>4</sup> I <sub>5/2</sub>	6280	6,68.10 <sup>-06</sup>	175,70	0,035	
	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	8342	2,06.10 <sup>-05</sup>	957,27	0,190	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	10282	7,69.10 <sup>-06</sup>	542,41	0,108	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	12396	3,27.10 <sup>-05</sup>	3353,99	0,667	
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	155	1,51.10 <sup>-08</sup>	0,00	0,000	1145
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	1111	1,03.10 <sup>-07</sup>	0,08	0,000	
	<sup>4</sup> I <sub>5/2</sub>	6435	4,21.10 <sup>-06</sup>	116,38	0,133	
	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	8497	4,06.10 <sup>-06</sup>	195,54	0,224	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	10437	8,40.10 <sup>-07</sup>	61,00	0,070	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	12551	4,76.10 <sup>-06</sup>	500,26	0,573	
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	836	1,04.10 <sup>-07</sup>	0,05	0,000	191
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	991	7,01.10 <sup>-07</sup>	0,46	0,000	
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	1947	4,47.10 <sup>-07</sup>	1,13	0,000	
	<sup>4</sup> I <sub>5/2</sub>	7271	1,84.10 <sup>-05</sup>	649,86	0,124	
	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	9333	7,89.10 <sup>-06</sup>	458,55	0,087	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	11273	1,88.10 <sup>-05</sup>	1592,00	0,303	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	13387	2,13.10 <sup>-05</sup>	2543,80	0,485	
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	182	0,00.10 <sup>+00</sup>	0,00	0,000	181
	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	1018	2,36.10 <sup>-08</sup>	0,02	0,000	
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	1173	0,00.10 <sup>+00</sup>	0,00	0,000	
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	2129	0,00.10 <sup>+00</sup>	0,00	0,000	
	<sup>4</sup> I <sub>5/2</sub>	7453	1,55.10 <sup>-07</sup>	5,75	0,001	
	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	9515	2,17.10 <sup>-05</sup>	1313,23	0,238	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	11455	1,67.10 <sup>-05</sup>	1459,68	0,265	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	13569	2,23.10 <sup>-05</sup>	2734,04	0,496	
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	1012	7,84.10 <sup>-09</sup>	0,01	0,000	245
	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	1194	8,46.10 <sup>-07</sup>	0,80	0,000	
	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	2030	3,45.10 <sup>-07</sup>	0,95	0,000	
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	2185	9,63.10 <sup>-07</sup>	3,07	0,001	
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	3141	1,00.10 <sup>-06</sup>	6,59	0,002	
	<sup>4</sup> I <sub>5/2</sub>	8465	1,95.10 <sup>-05</sup>	932,30	0,228	
	<sup>4</sup> I <sub>3/2</sub>	10527	1,96.10 <sup>-05</sup>	1449,91	0,355	
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	12467	1,36.10 <sup>-05</sup>	1414,45	0,346	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	14581	1,96.10 <sup>-06</sup>	277,82	0,068	

#### 4.4 Montagem experimental

Na figura 4.6, é mostrado o aparato experimental básico utilizado na nossa experiência.



**Fig. 4.6** No aparato experimental acima temos o laser Nd:YAG que bombeia o laser de corante e o cristal KDP, gerador de segundo harmônico; um espelho dielétrico ED; o divisor de feixes DF e o fotodetector FD. As lentes L2, L3 e L4 são lentes convergentes e possuem distâncias focais de 25cm, 2cm e 5cm, respectivamente. Como o laser de corante possui dois estágios (oscilador e amplificador), a lente L1 nessa figura é apenas representativa, uma vez que são necessárias duas lentes para gerar os dois estágios do laser. Para a coleta da fluorescência temos o espectrômetro SPM acoplado à fotomultiplicadora FM e na aquisição temos o osciloscópio digital OD e o computador CPU.

As nossas amostras foram bombeadas por um laser de corante de dois estágios (oscilador e amplificador), na configuração “grade de difração rasante” [Sh78]; O corante utilizado foi DCM, da Exciton, diluído em DMSO a uma concentração de  $5,8 \cdot 10^4 \text{M}$ . O laser de corante foi bombeado pelo segundo harmônico de um laser Nd:YAG (Quanta Ray)

operando pulsado no modo “Q-Switch” a uma frequência de 5Hz e pulsos de duração de 10ns. Dessa forma foi obtido um laser de corante pulsado com uma potência de pico em torno de 20KW, e pulsos com duração de aproximadamente 10ns, sintonizável na região de 630nm-695nm e com largura de banda da ordem de  $0,5\text{cm}^{-1}$ . Em seguida, a luz laser foi filtrada espacialmente por uma íris, passou por uma lente com distância focal de 25cm, para logo em seguida ser focalizada nas amostras por uma lente de distância focal 2cm. Então, a fluorescência gerada pela amostra foi coletada por uma lente de distância focal 5cm, e analisada por um espectrômetro (SPEX-Minimate) com resolução de 5?. Esses sinais luminosos, resultantes da fluorescência, foram transformados em sinais elétricos usando-se uma fotomultiplicadora (C31034 da RCA Eletronic Device) acoplada ao espectrômetro. Em seguida, foram registrados em um osciloscópio digital (HP 54501A) e armazenados no computador via uma interface GPIB. O sistema foi sincronizado com o sinal de um fotodiodo iluminado por uma pequena porcentagem de luz laser.

#### **4.5 Experiência: Excitação em 657,7nm**

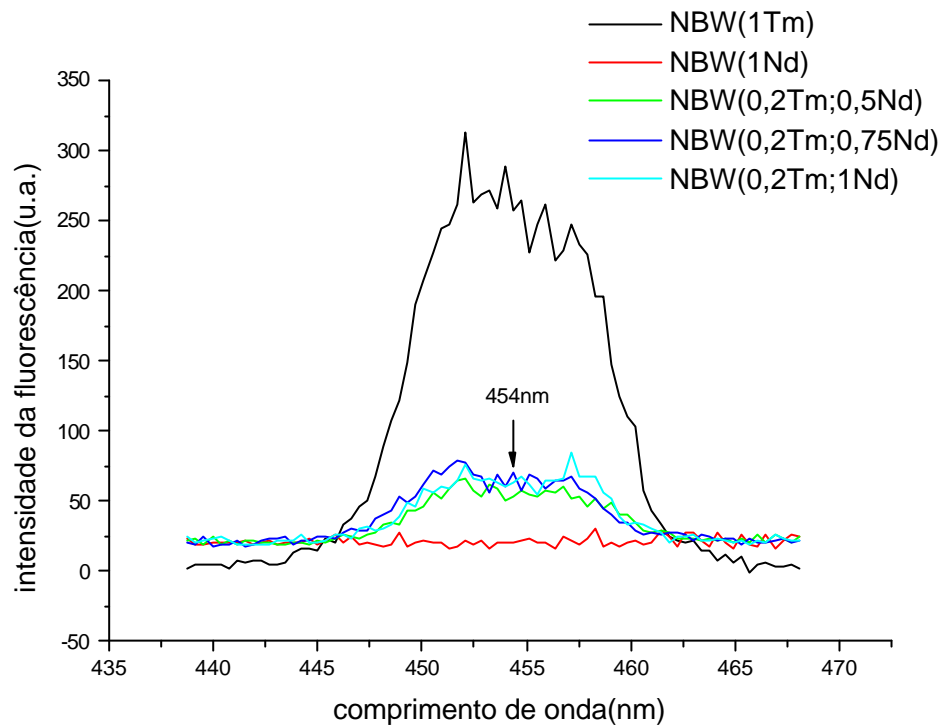
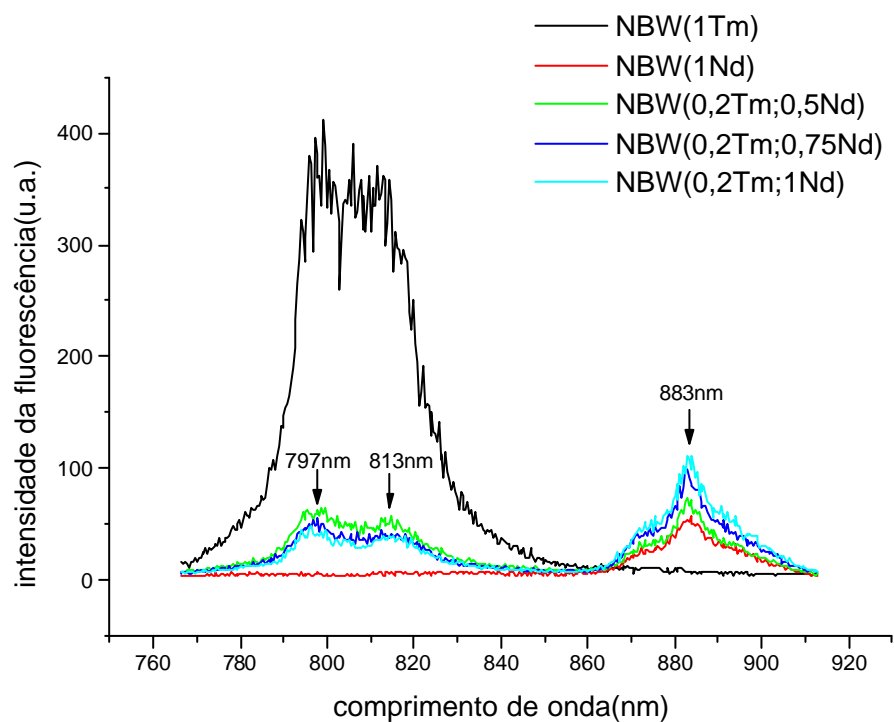
Depois de caracterizada as estruturas de níveis dos Terras Raras e montado o aparato experimental, escolhemos um comprimento de onda para bombear as amostras que estivesse próximo da ressonância de um dos íons. Depois de algumas tentativas o comprimento de onda escolhido foi 657,7nm, próximo de um nível de energia do  $\text{Tm}^{3+}$  e afastado dos níveis do  $\text{Nd}^{3+}$ . Logo em seguida, o próximo passo foi identificar as linhas de transição do espectro de fluorescência das amostras quando bombeadas pelo laser de corante sintonizado em 657,7nm. Para isso, acoplamos um motor de passo no espectrômetro, a fim de variarmos o comprimento de onda do mesmo e com isso encontramos as linhas de transição. Cada giro do motor de passo era equivalente a uma mudança de  $4^\circ$  no comprimento de onda. Depois de varrermos vários intervalos de comprimento de onda, encontramos dois intervalos com picos de fluorescência, o primeiro entre 438nm e 468nm e o segundo de 766nm a 913nm. É possível que existam outros intervalos com fluorescência, no entanto, devido a limitações do equipamento, conseguimos encontrar apenas esses dois intervalos.

Com o objetivo de se descobrir qual íon produz as fluorescências das amostras co-dopadas com os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  e a intensidade do sinal em função da concentração dos íons, obtivemos o espectro de duas amostras contendo apenas um dos íons,  $\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$ , e o espectro de três amostras contendo os dois íons. Os resultados podem ser vistos a seguir, figuras 4.7 e 4.8, onde se percebe a existência de três bandas de fluorescência. As transições correspondentes a cada fluorescência estão indicadas na figura 4.9.

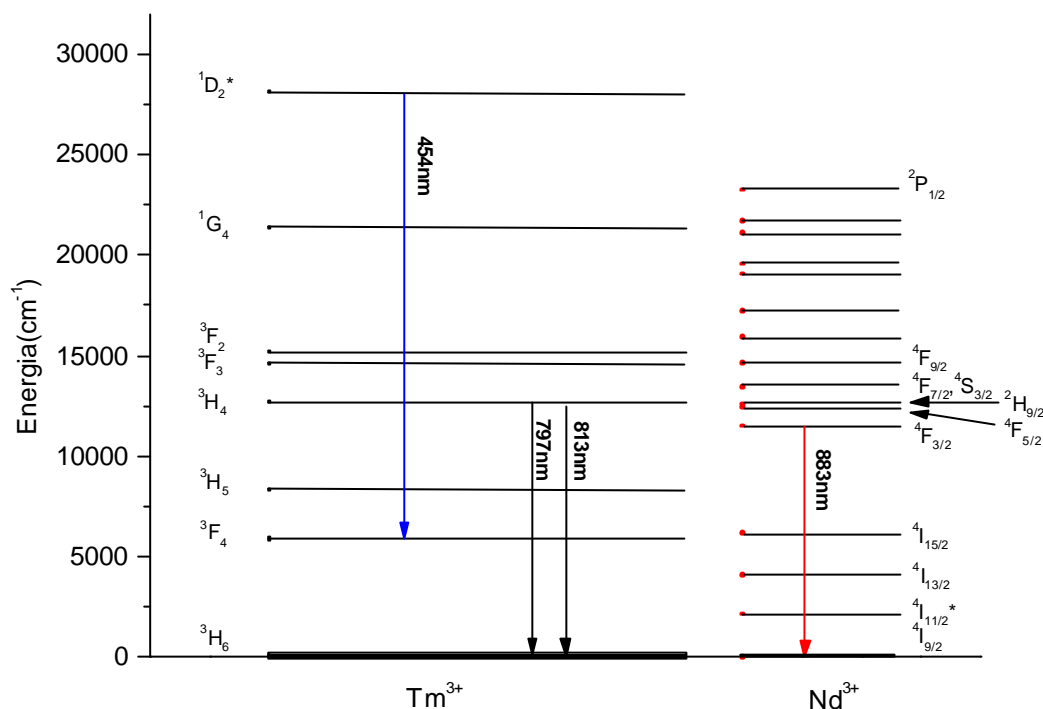
Na obtenção desses dados utilizamos um fotodetector, a fim de monitorarmos a potência do laser de corante. Isso foi feito usando-se uma lâmina de vidro para desviar uma pequena porção do laser de corante na direção do fotodetector. Antes de cada medida a intensidade do laser de corante era ajustada num valor pré-definido para todas as medidas, de modo que, minimizamos a flutuação da intensidade do laser de corante.

Na figura 4.7 temos o espectro obtido no intervalo entre 438 e 468nm. Nesta figura não observamos fluorescência no íon  $\text{Nd}^{3+}$ , amostra NBW(1Nd) diferentemente do íon  $\text{Tm}^{3+}$ , amostra NBW(1Tm), que apresenta fluorescência. Ou seja, nas amostras co-dopadas com os dois íons o resultado indica que a fluorescência é proveniente do íon  $\text{Tm}^{3+}$ .



**Figura 4.7** Fluorescência das amostras entre 438 e 468nm**Figura 4.8** Fluorescência das amostras entre 766 e 913nm.

**Figura 4.9** Transições correspondentes a cada fluorescência



Observando a figura 4.8 vemos que o íon  $\text{Tm}^{3+}$ , amostra NBW(1Tm), apresenta uma banda de emissão que envolve os dois picos 797 e 813nm, no entanto, não apresentou a emissão em torno de 883nm. O inverso ocorreu com o íon  $\text{Nd}^{3+}$ , amostra NBW(1Nd). Já as amostras co-dopadas apresentaram ambas as emissões. Da figura 4.9 vemos que a banda de emissão em torno dos picos 797 e 813nm são fluorescências do  $\text{Tm}^{3+}$ , enquanto que a banda em torno de 883nm é fluorescência do  $\text{Nd}^{3+}$ , nessa mesma figura vemos também a emissão 454nm da figura 4.7. Como suspeitamos da existência de dois picos na primeira banda, 797 e 813nm, decidimos realizar as medidas que vêm a seguir nesses picos, e não no baricentro dessa banda de emissão. Esse procedimento não prejudica nossas medidas, uma vez que, estamos realizando-as dentro da banda de emissão.

Observando as amostras NBW(1Nd) e NBW(0,2Tm;1Nd), figura 4.8, que apresentam a mesma concentração de Nd, percebemos um aumento da fluorescência 883nm por um fator 2 quando passamos da amostra NBW(1Nd) para a amostra NBW(0,2Tm;1Nd), ou seja, ao acrescentarmos íons  $Tm^{3+}$  à amostra contendo apenas íons  $Nd^{3+}$  houve um aumento da fluorescência do íon  $Nd^{3+}$  em 883nm, o que indica transferência de energia do  $Tm^{3+}$  para o  $Nd^{3+}$ .

Tendo sido usado um filtro na entrada do espectrômetro para eliminar a luz espalhada do laser de corante (657,7nm), que bombeava a amostra, e como a curva de eficiência da fotomultiplicadora não apresenta a mesma resposta para todos os comprimentos de onda, tenho que usar um fator de correção para as diversas bandas de fluorescência encontradas nas figuras acima. A correção é feita adotando a banda em torno de 805nm da figura 4.8, como padrão, ou seja, multiplico ela por 1. Fazendo-se isso tenho que multiplicar a banda em torno de 883nm por 3 e a banda em torno de 454nm, figura 4.7, por 1/100. Essa discussão é necessária, uma vez que sem ela, ficaria difícil compreender a conservação de energia.

A determinação dos níveis de energia relacionados com cada pico de fluorescência, tabelas 4.9 e 4.10, é feita de acordo com a energia dos fótons emitidos.

**Tabela 4.9 Picos de fluorescência relativos ao íon  $Tm^{3+}$**

Fluorescência do íon $Tm^{3+}$		
Comprimento de onda	Energia	Níveis envolvidos
454	22026	$^1D_2$ @ $^3F_4$
797	12547	$^3H_4$ @ $^3H_6$
813	12300	$^3H_4$ @ $^3H_6$

**Tabela 4.10 Pico de fluorescência relativo ao íon  $Nd^{3+}$**

Fluorescência do íon $Nd^{3+}$		
Comprimento de onda	Energia	Níveis envolvidos
883	11325	$^4F_{3/2}$ @ $^4I_{9/2}$

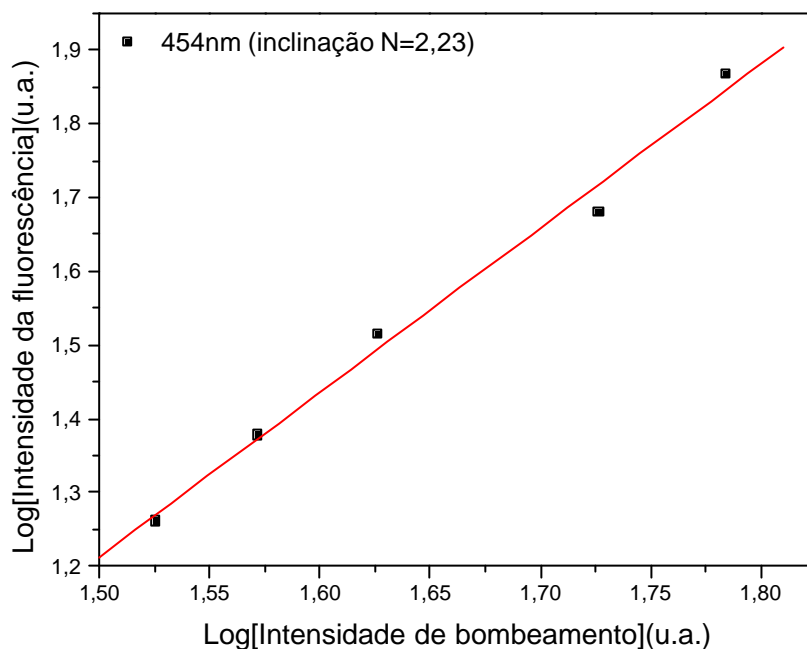
As transições presentes nas tabelas 4.9 e 4.10 serão mais adiante esclarecidas. Daqui em diante trabalharemos com os comprimentos de onda 454, 797, 813 e 883nm.

O estudo prosseguiu com uma investigação sobre os mecanismos envolvidos nas diversas fluorescências. Ou seja, passamos a trabalhar no sentido de identificar as trajetórias de excitação das fluorescências em 454, 797, 813 e 883nm. Neste sentido, primeiramente procuramos realizar um estudo sobre dependência da amplitude dos sinais com a intensidade do laser de bombeamento. Este estudo nos fornece informação sobre a relação entre o número de fótons absorvidos da luz laser incidente, para que um fóton seja emitido em cada um dos processos. Como se sabe, a intensidade do sinal de fluorescência  $I_s$  é proporcional a uma potência N da intensidade do feixe de bombeamento  $I$ , tal que:  $I_s \propto I^N$ , onde N é justamente o número de fótons que buscamos.

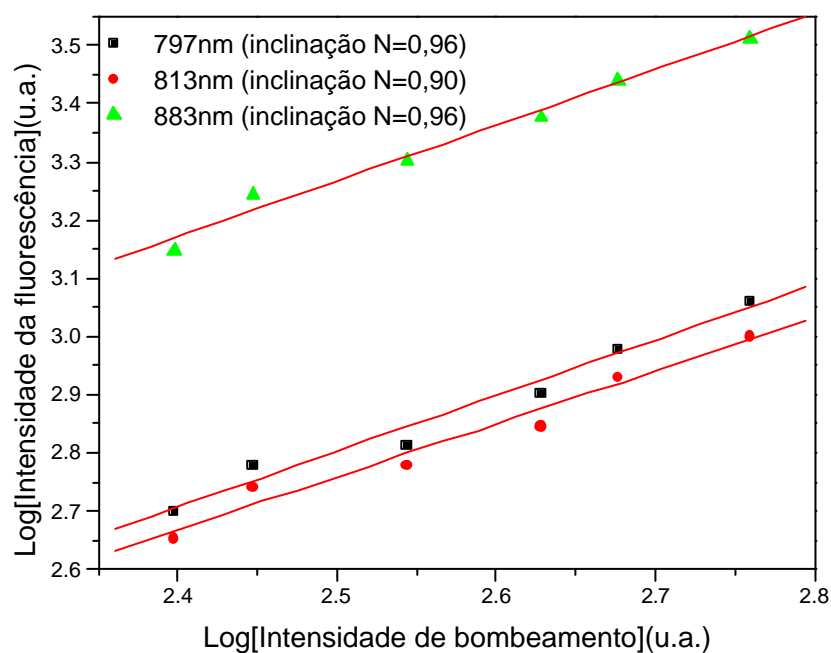
A intensidade do bombeamento foi controlada mediante a utilização de filtros neutros na saída do laser de corante. A transmissão desses filtros é bem catalogada e conhecida, o que possibilita um bom controle da intensidade do bombeamento. No entanto, preferimos montar um sistema onde mediamos um sinal proporcional à intensidade do laser de corante num fotodetector e a fluorescência da amostra na fotomultiplicadora. Desviamos parte do laser de corante, depois dele ter passado pelos filtros, com uma fina lâmina de vidro na direção do fotodetector, logo, o que tínhamos era uma tensão gerada pelo fotodetector quando a luz laser incidia sobre o mesmo, ou seja, uma medida indireta da intensidade do laser. Com isso, ao mudar os filtros mudávamos a intensidade do laser e o fotodetector mudava a tensão, que era coletada no osciloscópio. Traçamos então gráficos da intensidade do laser de corante medida pelo fotodetector e a fluorescência da amostra que também mudava para cada combinação de filtros, uma vez que a intensidade do laser era alterada pela combinação de filtros.

Esta experiência foi feita para todas as linhas fluorescentes destacadas acima. O resultado da amostra NBW(0,2Tm;1Nd) pode ser conferido nas figuras 4.10 e 4.11, em gráficos log-log, onde vemos pontos experimentais e os coeficientes angulares N das retas. Esses coeficientes angulares, N, nos dizem quantos fótons estão sendo absorvidos do laser de corante para a emissão de um fóton num determinado comprimento de onda da amostra.

**Figura 4.10** Intensidade da fluorescência versus intensidade do laser de corante para emissão em 454nm na amostra NBW(0,2Tm;1Nd)



**Figura 4.11** Intensidade da fluorescência versus intensidade do laser de corante para emissões em 797, 813 e 883 nm na amostra NBW(0,2Tm;1Nd)



A inclinação  $N=2,23$  na figura 4.9 indica que dois fótons do laser de corante precisam ser absorvidos para que um fóton de comprimento de onda 454nm seja emitido. Já na figura 4.10 as inclinações próximo de 1 indicam que apenas um fóton do laser de corante precisa ser absorvido para que um fóton num desses comprimentos de onda seja emitido. Para as demais amostras das figuras 4.7 e 4.8 temos a tabela abaixo.

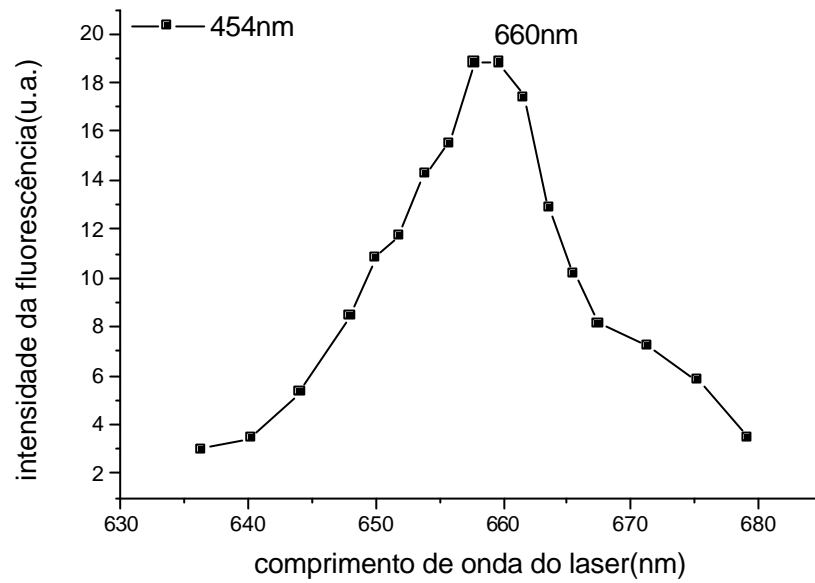
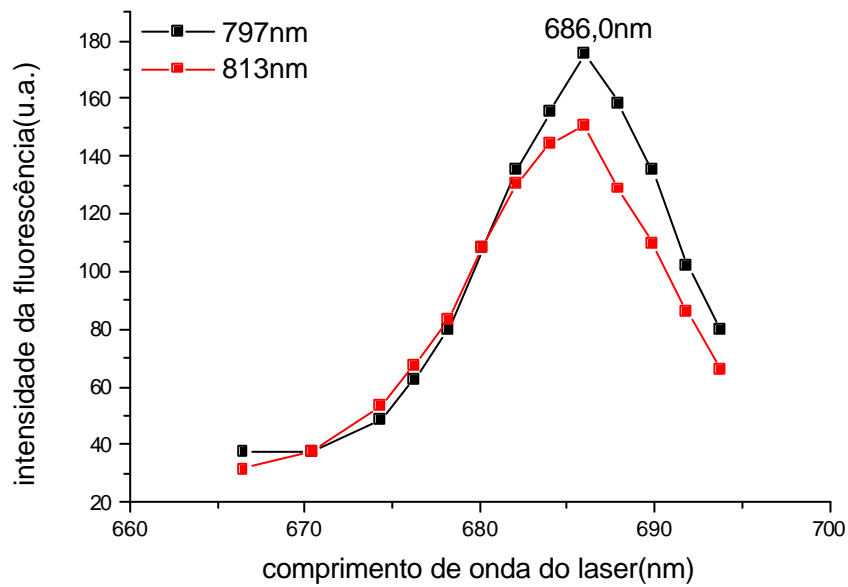
**Tabela 4.11 Coeficientes N para os vidros das figuras 4.7 e 4.8**

Amostra	Fluorescências			
	454nm	797nm	813nm	883nm
NBW(1Tm)	N=2,16	N=1,09	N=1,08	-
NBW(1Nd)	-	-	-	N=1,17
NBW(0,2Tm;0,5Nd)	N=2,32	N=0,99	N=0,99	N=0,99
NBW(0,2Tm;0,75Nd)	N=1,90	N=0,93	N=0,99	N=1,01
NBW(0,2Tm;1Nd)	N=2,23	N=0,96	N=0,90	N=0,96

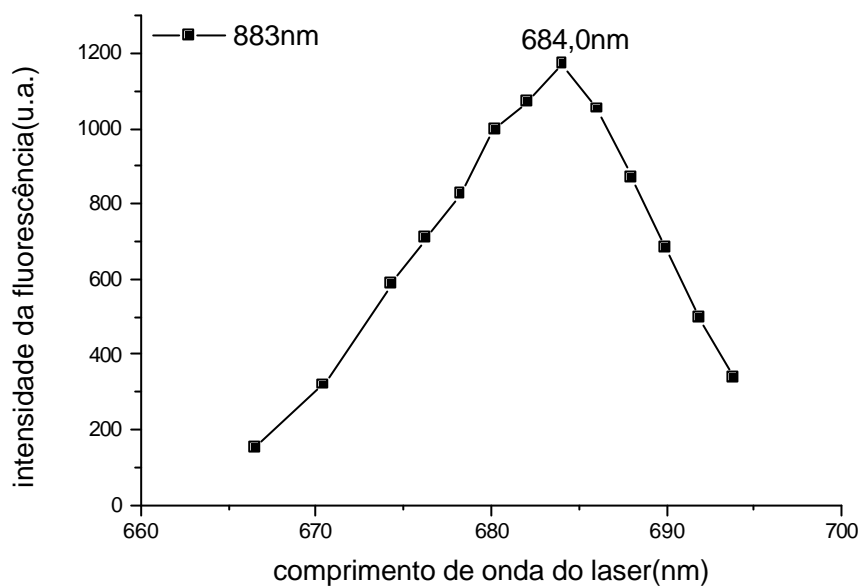
Como vemos da figura 4.10 e da tabela 4.11, a fluorescência em 454nm possui coeficiente aproximadamente 2, que como já foi dito indica que são necessários 2 fótons do laser de corante para que um fóton de 454nm seja emitido. Quanto às demais fluorescências temos um coeficiente aproximadamente igual a 1, indicando que é necessário a absorção de apenas um fóton do laser de corante para a emissão desses fótons.

Concluída essa verificação partimos para uma análise da intensidade dessas fluorescências em função do comprimento de onda do laser de corante que bombeava as nossas amostras. Essas medidas são importantes na medida que indicam a trajetória que a absorção dos fótons do laser de corante devem ocorrer a fim de que a fluorescência seja máxima.

Nessas medidas a intensidade do laser de corante foi controlada por um disco de absorção variável, a fim de tentarmos mantê-la constante. Este procedimento se fez necessário porque sabemos que as intensidades das fluorescências dependem tanto do comprimento de onda do laser quanto da intensidade do mesmo. A amostra escolhida para esta medida foi a NBW(0,2Tm;1Nd). Temos abaixo nas figuras 4.12 , 4.13 e 4.14 o resultado para os comprimentos de onda 454, 797, 813 e 883nm.

**Figura 4.12** Espectro de excitação da amostra NBW(0,2Tm;1Nd) para 454nm**Figura 4.13** Espectro de excitação da amostra NBW(0,2Tm;1Nd) para 797 e 813nm

**Figura 4.14** Espectro de excitação da amostra NBW(0,2Tm;1Nd) para 883nm



Resumidamente o que temos da figura 4.12 é que a fluorescência em 454nm atinge um pico quando o laser de corante está sintonizado em 660nm, enquanto que as fluorescências 797 e 813nm na figura 4.13 atingem picos com o laser em 686nm. Já para a fluorescência 883nm na figura 4.14 o pico ocorre em 684nm.

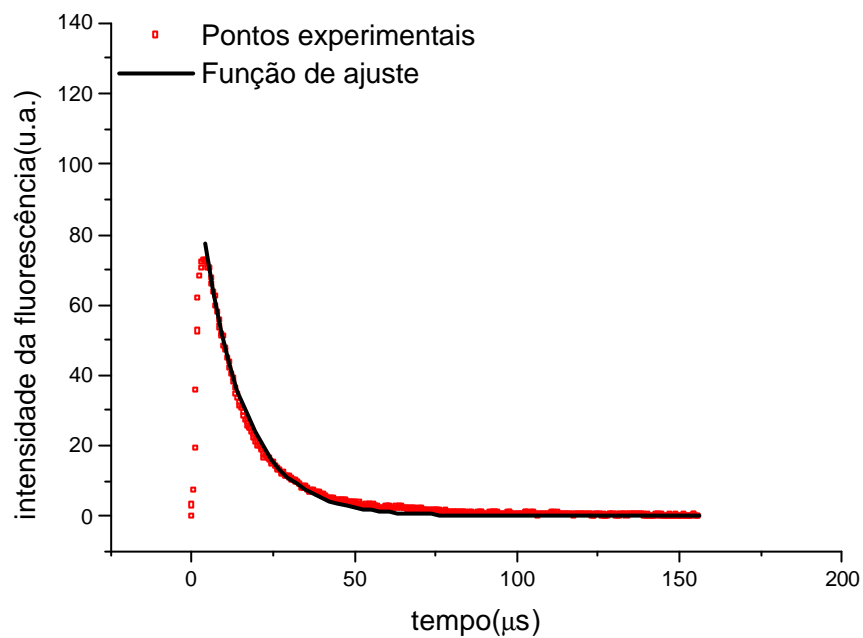
**Tabela 4.12** Picos de excitação para 454, 797, 813 e 883 nm

Comprimento de onda do laser (nm)	Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )
660	15152
686	14577
684	14620

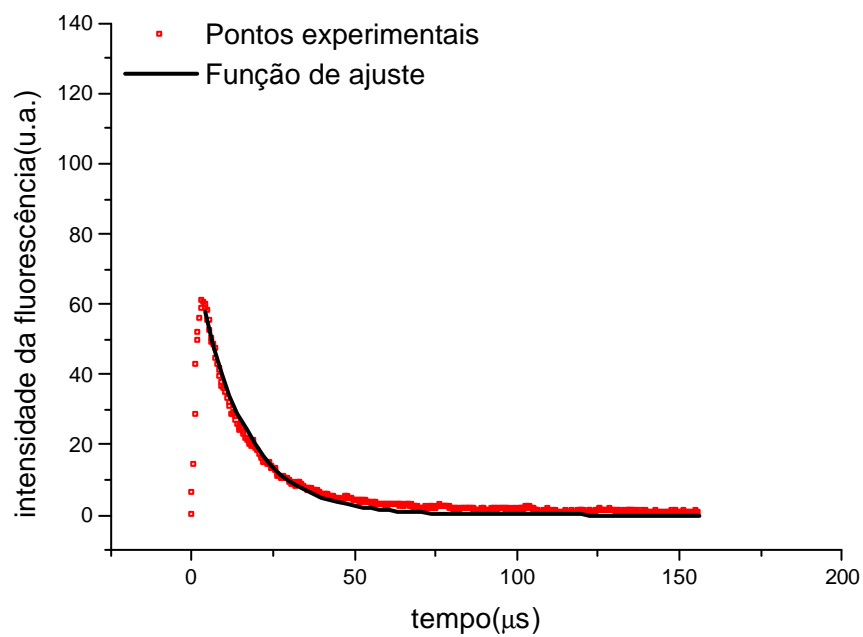
Num outro conjunto de medidas estudamos os comportamentos temporais dos sinais de fluorescência de algumas amostras. O comportamento da fluorescência em 454nm não pode ser medido devido à baixa intensidade deste sinal. Representamos nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17 o resultado para a amostra NBW(0,2Tm;1Nd), nas respectivas fluorescências 797, 813 e 883nm. A figura 4.18 mostra o resultado para a amostra NBW(1Nd) na fluorescência 883nm. Na tabela 4.13 apresento o resultado para essas amostras e para as outras com concentração 0,2Tm.



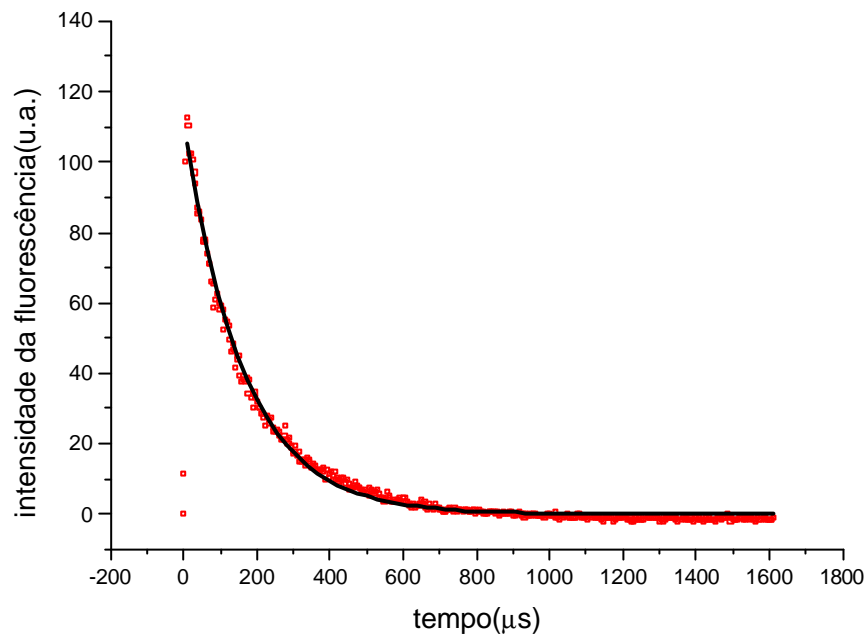
**Figura 4.15** Perfil temporal da fluorescência em 797nm na amostra NBW(0,2Tm;1Nd) com o bombeamento em 657,7nm



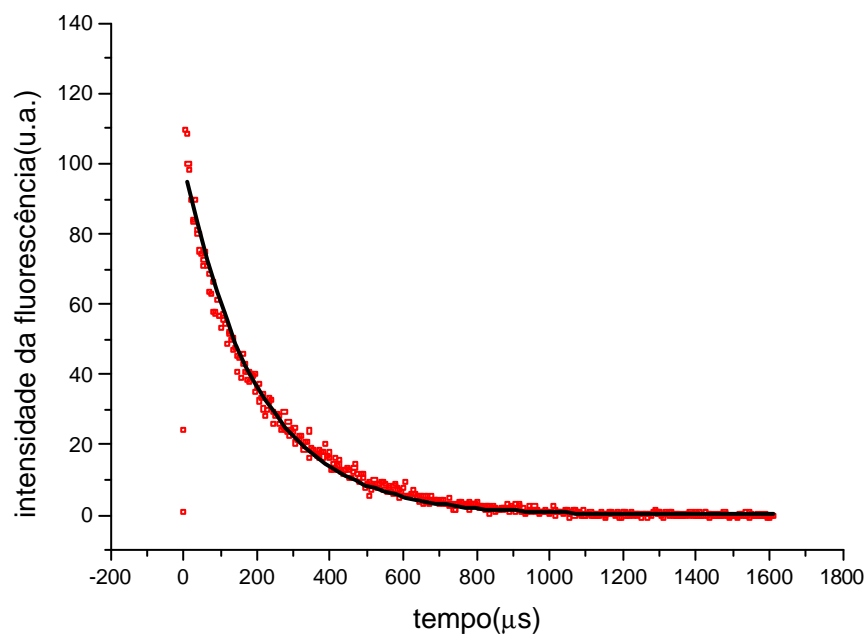
**Figura 4.16** Perfil temporal da fluorescência em 813nm na amostra NBW(0,2Tm;1Nd) com o bombeamento em 657,7nm



**Figura 4.17** Perfil temporal da fluorescência em 883nm na amostra NBW(0,2Tm;1Nd) com o bombeamento em 657,7nm



**Figura 4.18** Perfil temporal da fluorescência em 883nm na amostra NBW(1Nd) com o bombeamento em 657,7nm



**Tabela 4.13 Parâmetros da evolução temporal das fluorescências 797, 813 e 883nm**

<b>Amostra</b>	<b>797nm</b>	<b>813nm</b>	<b>883nm</b>
	$t_d$ (ms)	$t_d$ (ms)	$t_d$ (ms)
<b>NBW(0,2Tm)</b>	20±1	21±1	-
<b>NBW(0,2Tm;0,5Nd)</b>	16±1	17±1	183±1
<b>NBW(0,2Tm;0,75Nd)</b>	15±1	16±1	170±1
<b>NBW(0,2Tm;1Nd)</b>	13±1	14±1	160±1
<b>NBW(1Nd)</b>	-	-	203±1

A fim de diminuirmos o tempo de resposta do osciloscópio utilizamos uma resistência de carga  $R=21K\Omega$  em paralelo com o mesmo, fazendo com que esse tempo caísse para algo próximo de  $\mu s$  (na tabela acima esse valor aparece como um erro na medid).

Na tabela 4.13 temos os tempos de descida ( $\tau_d$ ) para diversas amostras. Para chegarmos a esses tempos fizemos um ajuste a cada um dos perfis temporais das amostras nos picos de fluorescência 797nm, 813nm e 883nm. A curva utilizada para o ajuste dos perfis temporais foi:

$$Y \propto e^{-t/\tau_d}$$

Observando a tabela 4.13 vemos que os tempos de descida  $t_d$ , nas amostras contendo 0,2Tm, nas fluorescências 797 e 813nm, estão diminuindo à medida que aumentamos a concentração do íon  $Nd^{3+}$ , o que sugere a transferência de energia entre íons. Como já foi comentado, para baixas concentrações de  $Tm^{3+}$  não ocorre transferência de energia de íons  $Tm^{3+}$  para  $Tm^{3+}$ , logo devemos ter uma transferência de energia de íons  $Tm^{3+}$  para  $Nd^{3+}$ . A mesma diminuição ocorre na fluorescência 883nm e é atribuída a transferência de energia de  $Nd^{3+}$  para  $Nd^{3+}$  ou  $Tm^{3+}$ .

Quando observamos agora as amostras com concentração 1% de Nd vemos que o tempo de descida cai quando passamos de uma amostra contendo apenas íons  $\text{Nd}^{3+}$ , NBW(1Nd) , para uma amostra co-dopada com  $\text{Tm}^{3+}$ , NBW(0,2Tm;1Nd). Isso sugere novamente a transferência de energia entre íons. Observando as forças de oscilador de ambos os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  vemos que alguns mecanismos de transferência de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  para o  $\text{Tm}^{3+}$  são mais eficientes que do  $\text{Nd}^{3+}$  para  $\text{Nd}^{3+}$ . Apresento abaixo, tabela 4.14 alguns possíveis processos de transferência de energia entre estes íons.

**Tabela 4.14** Transferência de energia entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  .

$\text{Tm}^{3+}$	Transferência de energia	$\text{Nd}^{3+}$
${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6^*$	←	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^*$
${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6^*$	←	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^*$
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6^*$	←	${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^*$
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6^*$	→	${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^*$
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6^*$	←	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^*$
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6^*$	←	${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^*$

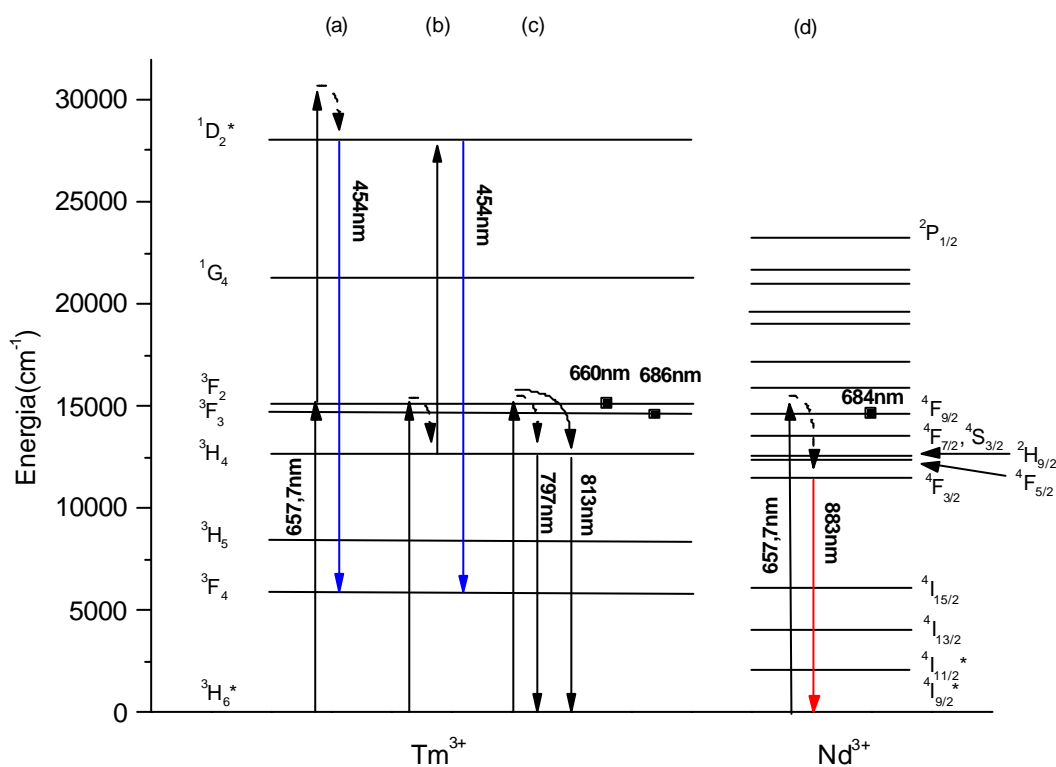
Finalmente apresentamos a figura 4.21 com as diversas transições dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Nessa figura os diagramas (a) e (b) ilustram duas trajetórias possíveis para a emissão de conversão ascendente em 454nm. O diagrama (a) é possível depois de uma transição de dois fótons para a banda de condução do vidro com um decaimento não radiativo para o nível  ${}^1\text{D}_2$ . Já no diagrama (b), uma absorção de dois fótons com um decaimento intermediário do nível  ${}^3\text{F}_2$  para  ${}^3\text{H}_4$  é considerado para popular o nível  ${}^1\text{D}_2$ . Por fim, o (c) exibe a trajetória para as transições 797 e 813nm. Para o íon neodímio a transição 883nm está representada no diagrama (d).

Para determinar que processo é dominante, medimos o espectro de excitação das amostras, tabela 4.12. Iremos inicialmente tratar das transições do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . Como vimos a emissão em 454nm depende da absorção de dois fótons do laser e apresenta um pico quando bombeada por fótons em 660nm. Esse pico aparece porque esses dois fótons de

660nm ao serem absorvidos pelo íon  $\text{Tm}^{3+}$  estão numa trajetória que entra em ressonância com os níveis de energia deste íon. Dos diagramas da figura 4.19 o que satisfaz essa condição é o (b). Logo, concluímos que essa é a trajetória responsável pelo processo de conversão ascendente de energia (CAE). Nesta figura indicamos que a excitação em 660nm é ressonante com a banda  ${}^3\text{F}_2$ . Já as emissões 797 e 813nm dependem da absorção de um único fóton e apresentam um pico em 686nm, em ressonância com o nível  ${}^3\text{F}_3$ . Este caso está descrito no diagrama (c) figura 4.19.

No caso do íon  $\text{Nd}^{3+}$ , fluorescência 883nm, o estudo da intensidade da fluorescência versus intensidade do laser indicou que apenas um fóton do laser precisa ser absorvido para que um desses fótons seja emitido e o espectro de excitação apresentou um pico de emissão quando a amostra foi bombeada por fótons em 684nm. Apresentamos no diagrama 4.21(d) a transição 883nm.

**Figura 4.21 Diagramas com as transições dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  quando bombeados em 657,7nm**



## Conclusão

Nesta dissertação procuramos observar a existência de processos de transferência de energia entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  e conversão ascendente de energia em amostras co-dopadas de vidros tungstato-fluorofosfatos. Na nossa experiência, realizada à temperatura ambiente, observamos que as amostras NBW(1Nd) e NBW(0,2Tm;1Nd), que apresentam a mesma concentração de Nd, apresentaram um aumento da fluorescência em 883nm por um fator 2 quando passamos da amostra NBW(1Nd) para a amostra NBW(0,2Tm;1Nd), o que indica transferência de energia do  $\text{Tm}^{3+}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$ . Dados das forças de oscilador e resultados dos tempos de descida das fluorescências confirmam esse resultado e indicam também outros processos de transferência de energia entre esses íons. Encontramos também um processo de conversão ascendente de energia devido ao íon  $\text{Tm}^{3+}$ . Nessa experiência bombeamos nossas amostras com um laser de corante funcionando na região de 630-695nm, operando de forma pulsada e com uma largura de banda da ordem de  $0,5\text{cm}^{-1}$ . Inicialmente excitamos as amostras com o laser de corante sintonizado em 657,7nm, próximo ao nível  $^3\text{F}_2$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e ao nível  $^4\text{F}_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$ , e o que observamos foi fluorescência em amostras contendo apenas um desses íons, ou seja, ambos os íons foram excitados com esse comprimento de onda. Logo em seguida, realizamos medidas a fim de compreender o comportamento das fluorescências encontradas nas amostras estudadas.

Encontramos três bandas de fluorescência, uma em 454nm, devido à transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  do íon  $\text{Tm}^{3+}$ , outra com dois picos aparentes 797 e 813nm ambos localizados dentro da banda de absorção  $^3\text{H}_6^* \rightarrow ^3\text{H}_4$  do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . A última banda com pico em 883nm foi atribuída ao íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

Calculamos a força de oscilador e alguns parâmetros espectroscópicos, tais como, probabilidade de relaxação radiativa, razão de ramificação e tempo de vida radiativo através da teoria de Judd-Ofelt. Esses resultados nos foram úteis na descrição dos processos de transferência de energia e conversão ascendente de energia e nos diversos processos de fluorescência encontrados.

## Apêndice

Tabela 1. Elementos da matriz  $U^{(i)}$  para transições no  $Tm^{3+}$  [Ns77].

(SL)J	(S'L')J'	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
${}^3F_4$	${}^3H_6$	0,5589	0,7462	0,2574
${}^3H_5$	${}^3F_4$	0,0915	0,1396	0,0397
	${}^3H_6$	0,1074	0,2313	0,6382
${}^3H_4$	${}^3H_5$	0,0152	0,4669	0,0153
	${}^3F_4$	0,1215	0,1329	0,2258
	${}^3H_6$	0,2187	0,0944	0,5758
${}^3F_3$	${}^3H_4$	0,0816	0,3545	0,2988
	${}^3H_5$	0,6286	0,3468	0,0
	${}^3F_4$	0,0031	0,0011	0,1654
	${}^3H_6$	0,0	0,3163	0,8409
${}^3F_2$	${}^3F_3$	0,0040	0,0738	0,0
	${}^3H_4$	0,3120	0,1782	0,0773
	${}^3H_5$	0,0	0,2916	0,5878
	${}^3F_4$	0,2849	0,0548	0,0448
	${}^3H_6$	0,0	0,0000	0,2591
${}^1G_4$	${}^3F_2$	0,0050	0,0695	0,0413
	${}^3F_3$	0,0100	0,0698	0,2915
	${}^3H_4$	0,1511	0,0046	0,3750
	${}^3H_5$	0,0704	0,0055	0,5176
	${}^3F_4$	0,0042	0,0186	0,0642
${}^1D_2^*$	${}^3H_6$	0,0452	0,0694	0,0122
	${}^1G_4$	0,1926	0,1666	0,0006
	${}^3F_2$	0,0639	0,3093	0,0
	${}^3F_3$	0,1637	0,0714	0,0
	${}^3H_4$	0,1147	0,0138	0,2307
	${}^3H_5$	0,0	0,0017	0,0164
	${}^3F_4$	0,5792	0,0968	0,0194
	${}^3H_6$	0,0	0,3144	0,0916

Tabela 2: Elementos da matriz  $U^{(i)}$  para transições no  $Nd^{3+}$  [Ca 77].

(SL)J	(S'L')J'	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
${}^4I_{11/2}^*$	${}^4I_{9/2}^*$	0,0194	0,1072	1,1639
${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}^*$	0,0256	0,1352	1,2376
	${}^4I_{9/2}^*$	0,0000	0,0135	0,4549
${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	0,0195	0,1187	1,4522
	${}^4I_{11/2}^*$	0,0000	0,0109	0,4180
${}^4F_{3/2}$	${}^4I_{9/2}^*$	0,0	0,0000	0,0452
	${}^4I_{15/2}$	0,0	0,0	0,0280
	${}^4I_{13/2}$	0,0	0,0	0,2093
	${}^4I_{11/2}^*$	0,0	0,1423	0,4083
	${}^4I_{9/2}^*$	0,0	0,2283	0,0554

(SL)J	(S'L')J'	[U <sup>(2)</sup> ] <sup>2</sup>	[U <sup>(4)</sup> ] <sup>2</sup>	[U <sup>(6)</sup> ] <sup>2</sup>
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,0773	0,0533	0,0
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0,0	0,0	0,2300
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0,0	0,1817	0,4010
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	0,0	0,1698	0,0369
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> *	0,0006	0,2337	0,3983
<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	0,0062	0,0308	0,0052
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,0	0,0149	0,0223
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0,0	0,2155	0,0775
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0,0389	0,0064	0,1217
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	0,0028	0,0004	0,0254
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> *	0,0095	0,0082	0,1195
	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	0,0056	0,0344	0,0040
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	0,0655	0,0540	0,0872
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,0063	0,0800	0,0
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0,0	0,1553	0,6166
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0,0	0,3314	0,0001
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	0,0009	0,2335	0,3076
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> *	0,0011	0,0406	0,4272
	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000
	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	0,0	0,0044	0,0001
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0,0	0,0	0,0030
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0,0	0,0	0,3295
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	0,0	0,0000	0,2099
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> *	0,0	0,0025	0,2347
	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	0,0	0,0023	0,0011
	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	0,0934	0,0912	0,0783
	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>	0,0487	0,0029	0,0018
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	0,0105	0,0508	0,1091
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0,0	0,0046	0,1115
	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0,0	0,5000	0,4628
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0,0029	0,2148	0,5102
	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> *	0,0001	0,0328	0,3702
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> *	0,0009	0,0092	0,0406



## Referências

- [As86] *Conversão Ascendente de Energia Aplicada ao Estudo dos Grupos de Íons de Terras Raras em Cristais Isolantes*. A. A .L. Astigarraga, Tese de Doutorado, UFPE(1986).
- [Au76] F. Auzel, Phys. Rev. B13(1976) 2809.
- [Au90] F. Auzel, J. Lumin.45(1990) 341.
- [Be 07] J. Becquerel, J. Le Radium 4 (1907) 328
- [Be 29] H. Beth, Ann. Phys 3 (1929) 133
- [Br45] L.J.F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschgen, Physica 11(1945)231
- [Ca 77] Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>. W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, Argonne Nat. Lab. Report. (1977).
- [De53] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21 (1953) 836.
- [De69] D. L. Dexter, T. Forster, R. S. Knox, Phys. Status Sol. 34(1969)k159.
- [Di 68] Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystal. G. H. Dieke. (Wiley, Interscience, New York, 1968).
- [Eb 84] Encyclopaedia Britannica, macropaedia Volume 15. Helen Benton, Chicago, 1984.
- [Ei 61] “Fundamentals of Modern Physics”. Robert M. Eisberg. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.
- [Ga 02] G. Poirier, Cid. B. de Araújo, Y. Messadeq e Sidney J.L. Ribeiro, M. Poulain, Journal of Applied Physics. 91(2002)10221
- [Ga 03] G. Poirier, Cid. B. de Araújo e Vladimir A. Jerez, Y. Messadeq e Sidney J.L. Ribeiro, M. Poulain, Ribeiro Journal of Applied Physics. 93(2003)1493
- [Hü 78] Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. S. Hüfner.(Academic Press, New York, 1978).
- [Hu81] Dynamics of Incoherent Transfer. D. L. Huber. Em Laser Spectroscopy of Solids. Topics in Applied Physics, Volume 49, capítulo3. Editores: W. M. Yen e P. M. Selzer. (Springer Verlag, Berlim, 1981).
- [In65] M. Inokuti and F. Hirayama, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1978.
- [Ju 62] B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.

- [**Ki86**] Introduction to Solid State physics, Sixth edition. C Kittell. (Wiley., New York, 1986).
- [**Kr 30**] H. A. Kramers, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 32 (1930)
- [**Ns77**] Nissan Spector, R. Reisfeld and L. Boehm, Chemical Physics Letters 49(1977)49
- [**Of 62**] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511
- [**Or 61**] R. Orbach, Proc. R. Soc. A264(1961) 458
- [**Pa87**] Transferência de Energia entre íons  $\text{Pr}^{3+}$  em Vidros Boratos., E. M. Pacheco, Tese de Mestrado, UFPE(1987)
- [**Ri68**] L. A. Riseberg, H.W. Moos, Phys. Rev. 174 (1968) 429.
- [**Sh78**] I. Shoshan, U.P. Oppenheim, Opt. Commun. 25(1978)375.
- [**Va37**] J. H. Van Vleck, J. Phys. Chem. 41(1937)67
- [**Wi 74**] Para uma visão mais geral veja: Historical Survey of Studies of the Optical Properties of Ions in Solids. Em "Optical Properties of ions in Solids". Nato Advanced Study Institute Series, série B, Volume 8. Editor: B. Di Bartolo. (Plenum Press, New York, 1974).
- [**Ya 89**] Quantum Electronics. A. Yariv; (Wiley ; New York, 1989).