

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Marcelino Cordeiro Neto

**Espectroscopia óptica dos vidros PZABP
dopados com terras-raras e nanopartículas
semicondutoras**

Juiz de Fora
2014

Marcelino Cordeiro Neto

Espectroscopia óptica dos vidros PZABP dopados com terras-raras e nanopartículas semicondutoras

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora
2014

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Virgilio de Carvalho dos Anjos pela orientação, paciência, estímulo e apoio durante todo este trabalho;

A Prof. Dra. Maria José Valenzuela Bell do LEM (Laboratório de Espectroscopia de Materiais) da UFJF pela colaboração na publicação de artigos;

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas do LMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) da UFU pela concessão das amostras de vidro analisadas nesta tese;

Ao Prof. Dr. Alexandre Peixoto do Carmo do Instituto Federal Fluminense, Campus Cabo Frio, pela ajuda na análise dos gráficos;

Ao Prof. Dr. Alexandre Pinheiro da Silva do Instituto Federal Fluminense, Campus Petrópolis, pelas discussões dos dados experimentais;

A minha tia-mãe Walda Cordeiro de Matos Barros, tias Walcelina Cordeiro de Matos, Wilma Cordeiro de Matos, Marlucy de Matos Cordeiro, Ana Maria Cordeiro Reis, minha mãe Antonia Gomes Cordeiro e meus outros familiares que me apoiaram em todos os momentos difíceis e importantes de minha vida;

Ao amigo Ricardo de Almeida Herculano pelo companheirismo e espírito de solidariedade;

Ao colega de pós-graduação, Geraldo Henriques da Silva, cujo auxílio nos programas de computação e medidas das amostras foi incomensurável para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao IFAM (Instituto Federal do Amazonas), Campus Coari, pela permissão de afastamento e auxílio financeiro integral durante o doutoramento;

A FAPEAM (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas), pela concessão de bolsa de doutorado;

A UFJF (Universidade Federal de Juiz de Fora) que viabilizou este curso de pós-graduação;

Aos professores e colegas da pós-graduação pelo incentivo e convivência alegre durante todo este período;

Especialmente a minha esposa Lucilene Pinheiro da Silva pelo apoio, amizade, companheirismo, com contribuição exemplar na educação de meus filhos Sofia, Miguel e Murilo;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.

*"Conhecereis a verdade,
e a verdade vos libertará."*

João 8:32

RESUMO

O objetivo desta tese é analisar se as propriedades ópticas apresentadas neste trabalho qualificam o sistema vítreo *PZABP*, com composição nominal $60P_2O_5.15ZnO.5Al_2O_3.10BaO.10PbO$ (% mol), dopado com íons terras-raras trivalentes, itérbio (Yb^{3+}) e európio (Eu^{3+}) e, também, com nanopartículas semicondutoras de telureto de zinco (*ZnTe*) como potencialmente útil para construção de dispositivos de emissão de luz na região de 920 nm a 1060 nm. A teoria de Judd-Ofelt é usada nos cálculos dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). Técnicas de microscopia de força atômica (AFM), absorção óptica (AO), fotoluminescência (FL) e fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) caracterizam o sistema vítreo. A finalidade do *ZnTe* é aumentar a seção de choque de absorção do sistema vítreo *PZABP* e transferir energia para os íons Eu^{3+} e/ou Yb^{3+} . A formação de dois tipos de nanopartículas semicondutoras de telureto de zinco *ZnTe* - propriedades de *bulk* e pontos quânticos - foram identificados. FL e FLRT sugerem transferência de energia dos íons de Eu^{3+} e/ou *ZnTe* para os íons de Yb^{3+} .

Palavras chaves: Vidros, Íons Terras-Raras, Nanopartículas Semicondutoras, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Parâmetros de Judd-Ofelt.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to analyze if the optical properties presented in this work qualify the glass system *PZABP*, with nominal composition $60P_2O_5.15ZnO.5Al_2O_3.10BaO.10PbO$ (% mol), doped with trivalent rare earth ions, ytterbium (Yb^{3+}) and europium (Eu^{3+}) as well as zinc telluride ($ZnTe$) as potentially useful for light emission devices in the infrared region from 920 nm to 1060 nm. The Judd-Ofelt theory is used to calculate the intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). Atomic force microscopy (AFM), optical absorption (OA), photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TRPL) techniques characterized the vitreous system. The formation of two kinds of $ZnTe$ semiconductor nanoparticles - bulk-like and quantum dots - were identified. PL and TRPL suggest the energy transfer from Eu^{3+} ions and/or $ZnTe$ to Yb^{3+} ions.

Keywords: Glasses, Rare Earth Ions, Semiconductor Nanoparticles, Optical Absorption, Photoluminescence, Judd-Ofelt Parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	– Agrupamento atômico ilustrativo em duas dimensões: (a) Cristal; (b) Vidro (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).	23
Figura 2.2	– Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido (CARMO, 2011).	24
Figura 2.3	– Posição de impurezas na estrutura do vidro (CARMO, 2011).	25
Figura 2.4	– Distribuição dos níveis de energia do íon entre a banda de valência e a banda de condução do vidro (CARMO, 2011).	26
Figura 2.5	– Configuração de uma rede de tetraedros PO_4 , onde os oxigênios são classificados como O_L , O_T , e O_{NL} , oxigênios ligantes, terminais e não-ligantes, respectivamente (CAETANO, 2013).	27
Figura 2.6	– Algumas propriedades de vidros à base de óxidos (SILVA, 2012).	27
Figura 2.7	– Tabela periódica dos elementos (SILVA, 2014).	29
Figura 2.8	– Representação do desdobramento dos níveis de energia (CARMO, 2011).	31
Figura 2.9	– Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como função do raio (r) para os orbitais 4f, 5s, 5p, e 6s do Gd^{3+} (WYBOURNE, 1965).	32
Figura 2.10	– Níveis de energia para alguns terras-raras trivalentes (NASCIMENTO, 2004).	34
Figura 2.11	– Níveis de energia do Yb^{3+} (CARMO, 2007).	35
Figura 2.12	– Diagrama dos primeiros níveis de energia do Eu^{3+} (CARMO, 2007).	37
Figura 2.13	– Representação da densidade de estados com o confinamento quântico (CARMO, 2011).	39
Figura 2.14	– Processo de fotoluminescência em semicondutores (FOX, 2001).	41
Figura 2.15	– Emissão de soluções contendo nanopartículas semicondutoras; O tamanho das nanopartículas cresce da esquerda para direita (CARMO, 2011).	42
Figura 2.16	– Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em \bullet o gap do <i>bulk</i> , em \triangle o gap de nanocristais com raio de 10 nm e em ∇ o gap de nanocristais com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica. (SILVA, 2012).	43
Figura 2.17	– Interação da radiação com a matéria.	44
Figura 2.18	– Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão.	47
Figura 2.19	– Sistemas de coordenadas usadas para calcular a integral na Eq.(2.5.16)	50
Figura 2.20	– Transição do estado de maior energia $ 2\rangle$ para o estado de menor energia $ 1\rangle$ por multi-fônons.	60
Figura 2.21	– Transferência de energia radiativa ressonante.	61
Figura 2.22	– Transferência de energia não radiativa ressonante.	62
Figura 2.23	– Processos de relaxação cruzada.	62
Figura 2.24	– Transferência de energia assistida por fônon.	63

Figura 3.1	– Representação esquemática do método de fusão e resfriamento rápido para a formação de amostras (A) não-dopadas e (B) dopadas com nanopartículas (SILVA, 2012).	65
Figura 3.2	– Refratômetro Abbe usado para a determinação do índice de refração.	66
Figura 3.3	– Micrômetro digital da Mitutoyo Products utilizado para obtenção da espessura das amostras.	66
Figura 3.4	– Conjunto de amostras PZABP+2Eu+xYb.	67
Figura 3.5	– Conjunto de amostras PZABP+2Yb+xEu.	68
Figura 3.6	– Conjunto de amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu.	69
Figura 3.7	– Microscópio da Shimadzu (SPM-9600) usado na técnica de AFM.	70
Figura 3.8	– Esquema de níveis de energia na absorção.	70
Figura 3.9	– Espectrômetro Shimadzu UV-2550.	72
Figura 3.10	– Espectrômetro FT-NIR, modelo MPA da Bruker Optics.	72
Figura 3.11	– Processos de fotoluminescência.	73
Figura 3.12	– Técnica de fotoluminescência.	74
Figura 3.13	– Montagem de fotoluminescência.	74
Figura 3.14	– Desenho esquemático do monocromador DK-480.	76
Figura 3.15	– Gráfico esquemático do sinal de FL e modulação do laser de excitação.	78
Figura 3.16	– Esquema de lentes utilizadas no chopper para medições de FLRT.	78
Figura 3.17	– Dados típicos utilizados para obter o tempo de vida.	80
Figura 4.1	– Transmitância para o sistema vítreo PZABP (amostra com 0,2 cm de espessura, 300 K).	82
Figura 4.2	– Espectros de transmitância do conjunto PZABP+2Eu+xYb na região UV-Vis. Amostras com espessuras (Tabela 4.1) a 300 K.	82
Figura 4.3	– Espectros de transmitância do conjunto PZABP+2Eu+xYb na região NIR. Amostras com espessuras (Tabela 4.1) a 300 K.	83
Figura 4.4	– Índice de refração das amostras PZABP+2Eu+xYb em função da concentração de Yb_2O_3 .	84
Figura 4.5	– Densidades das amostras PZABP+2Eu+xYb em função da concentração de Yb_2O_3 .	84
Figura 4.6	– Espectros do coeficiente de absorção das amostras PZABP + 2Eu + xYb, com espessuras (Tabela 4.1) a 300 K	85
Figura 4.7	– Área total integrada de absorção dos íons Yb^{3+} na região NIR para o conjunto PZABP+2Eu+xYb.	86
Figura 4.8	– Seção de choque de absorção e emissão do Yb.	87
Figura 4.9	– Espectros de fotoluminescência no infravermelho dos íons Yb^{3+} do conjunto PZABP + 2Eu + xYb com excitação de 532 nm.	89
Figura 4.10	– Área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb.	89
Figura 4.11	– Espectros de fotoluminescência no visível dos íons Eu^{3+} do conjunto PZABP + 2Eu + xYb com excitação de 532nm	90
Figura 4.12	– Área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb.	91
Figura 4.13	– Mecanismo proposto para transferência de energia do Eu para Yb.	91
Figura 4.14	– Curva de decaimento radiativo com ajuste exponencial para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb.	95

Figura 4.15	–	Tempos de vida experimentais das amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (quadrado sólido) quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada; o mesmo para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (círculos sólidos) e 5D_0 do Eu^{3+} (triângulo sólido) quando excitado com laser 532 nm.	96
Figura 4.16	–	Índice de refração das amostras $PZABP+2Yb+xEu$ em função da concentração de Eu_2O_3	98
Figura 4.17	–	Densidade das amostras $PZABP+2Yb+xEu$ em função da concentração de Eu_2O_3	99
Figura 4.18	–	Espectros de absorção UV-Vis do conjunto $PZABP+2Yb+xEu$, com espessuras (Tabela 4.11) a 300 K.	100
Figura 4.19	–	Espectros do coeficiente de absorção na região UV-Vis da amostra $PZABP+2Yb+10Eu$, com espessura (Tabela 4.11) a 300 K.	101
Figura 4.20	–	Espectros de absorção NIR do conjunto $PZABP+2Yb+xEu$, com espessuras (Tabela 4.11) a 300K.	102
Figura 4.21	–	Espectros de luminescência na região do visível com laser de excitação de 532 nm para o conjunto $PZABP+2Yb+xEu$	103
Figura 4.22	–	Área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras $PZABP + 2Yb + xEu$	104
Figura 4.23	–	Espectro de luminescência para a amostra $PZABP+2Yb+10Eu$	105
Figura 4.24	–	Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 532 nm para o conjunto $PZABP+2Yb+xEu$	106
Figura 4.25	–	Área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras $PZABP + 2Yb + xEu$	106
Figura 4.26	–	Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 808 nm para o conjunto $PZABP+2Yb+xEu$	107
Figura 4.27	–	Curva de decaimento radiativo com ajuste exponencial para o conjunto $PZABP + 2Yb + xEu$	112
Figura 4.28	–	Tempos de vida experimentais das amostras $PZABP + 2Yb + xEu$ para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (quadrado sólido) quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada; o mesmo para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (círculos sólidos) e 5D_0 do Eu^{3+} (triângulo sólido) quando excitado com laser 532 nm.	113
Figura 4.29	–	(a) Imagens AFM de nanoestruturas de ZnTe com tamanhos médios de 7,0 nm e 2,15 nm crescidos no vidro $PZABP$ dopado com 1%(em peso da matriz) de Te; (b) Imagens da morfologia de pontos quânticos (PQs) e regiões de nanocristais (NCs) com propriedades de <i>bulk</i> de ZnTe para a matriz $PZABP$ 1Te.	115
Figura 4.30	–	Espectros de absorção UV-Vis dos vidros $PZABP$ e $PZABP+1Te$ (% peso).	116
Figura 4.31	–	Índice de refração das amostras $PZABP+1Te+2Yb+xEu$ em função da concentração de Eu_2O_3	117
Figura 4.32	–	Densidade das amostras $PZABP+1Te+2Yb+xEu$ em função da concentração de Eu_2O_3	117
Figura 4.33	–	Espectros de absorção UV-Vis do conjunto $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$, com espessuras (Tabela 4.21) a 300 K.	118

Figura 4.34 – Espectros de absorção NIR do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xEu, com espessuras (Tabela 4.21) a 300 K.	119
Figura 4.35 – Espectros de fotoluminescência na região Vis com laser de excitação de 532 nm para o conjunto PZABP+1Te+2Yb+xEu	120
Figura 4.36 – Área total integrada de emissão dos íons de Eu^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.	121
Figura 4.37 – Espectros de fotoluminescência e absorbância para as amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.	122
Figura 4.38 – Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 532 nm para o conjunto PZABP+1Te+2Yb+xEu	123
Figura 4.39 – Área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.	123
Figura 4.40 – Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 808 nm para o conjunto PZABP+1Te+2Yb+xEu	124
Figura 4.41 – Curva de decaimento radiativo com ajuste exponencial para o conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + 2Eu.	127
Figura 4.42 – Tempos de vida experimentais das amostras $PZABP + 1Te + 2Eu + xYb$ para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada; o mesmo para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e 5D_0 do Eu^{3+} quando excitado com laser 532 nm.	128
Figura A.1 – Propriedades ópticas de vidros óxidos com nanopartículas semicondutoras co-dopados com íons terras-raras.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Configuração eletrônica dos elementos terras-raras (TR) (NASCIMENTO, 2004).	30
Tabela 2.2	– Letras correspondentes a cada valor de L	31
Tabela 4.1	– Espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons (N) de Eu^{3+} e Yb^{3+} das amostras PZABP+2Eu+xYb.	83
Tabela 4.2	– Valores do comprimento de onda do pico de absorção λ_p , área sob a curva da seção de choque de absorção σ_{Abs} , taxa de transição radiativa A e tempo de vida calculado τ_{cal} do nível ${}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o conjunto de amostras PZABP + 2Eu + xYb	88
Tabela 4.3	– Áreas da banda de emissão das respectivas transições.	92
Tabela 4.4	– Razão das áreas de emissão das respectivas transições.	92
Tabela 4.5	– Transições dos íons Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda (λ), número de onda (E) e os elementos de matriz das transições por dipolo elétrico ($\ U^\lambda \ ^2, \lambda = 2, 4, 6$).	93
Tabela 4.6	– Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados a partir do espectro de emissão.	93
Tabela 4.7	– Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) de diversos sistemas vítreos.	94
Tabela 4.8	– Taxa de transição total e tempo de vida radiativo do nível 5D_0	94
Tabela 4.9	– Tempos de vida experimentais para as amostras PZABP + 2Eu + xYb com laser de excitação de 532 nm para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , e laser de 980 nm para Yb^{3+}	96
Tabela 4.10	– Tempos de vida e eficiência quântica para o conjunto de amostras PZABP + 2Eu + xYb.	97
Tabela 4.11	– Espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons (N) de Yb^{3+} e Eu^{3+} das amostras PZABP+2Yb+xEu.	98
Tabela 4.12	– Valores do comprimento de onda do pico de absorção λ_p , área sob a curva da seção de choque de absorção σ_{Abs} , taxa de transição radiativa A e tempo de vida calculado τ_{cal} do nível ${}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o conjunto de amostras PZABP + 2Yb + xEu.	103
Tabela 4.13	– Transições dos íons Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda (λ), número de onda (E) e os elementos de matriz reduzidos das transições por dipolo elétrico ($\ U^\lambda \ ^2, \lambda = 2, 4, 6$).	108
Tabela 4.14	– Áreas da banda de emissão das respectivas transições.	108
Tabela 4.15	– Razão entre as intensidades das áreas de emissão das respectivas transições.	109
Tabela 4.16	– Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados do espectro de emissão.	109
Tabela 4.17	– Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) de diversos sistemas vítreos.	110
Tabela 4.18	– Taxa de transição total e tempo de vida radiativo do nível 5D_0	111
Tabela 4.19	– Tempos de vida experimentais para as amostras PZABP + 2Yb + xEu com laser de excitação de 532 nm para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , e laser de 980 nm para Yb^{3+}	112
Tabela 4.20	– Tempos de vida e eficiência quântica para os íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} com lasers de excitação de 532 nm e 980 nm, respectivamente.	114
Tabela 4.21	– Espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons por volume (N) de Yb^{3+} e Eu^{3+} das amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu.	116

Tabela 4.22	– Valores do comprimento de onda do pico de absorção λ_p , área sob a curva da seção de choque de absorção σ_{Abs} , taxa de transição radiativa A e tempo de vida calculado τ_{cal} do nível $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o conjunto de amostras $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$	119
Tabela 4.23	– Transições dos íons Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda (λ), número de onda (E) e os elementos de matriz reduzidos das transições por dipolo elétrico ($\ U^\lambda\ ^2$, $\lambda = 2, 4, 6$).	125
Tabela 4.24	– Razão entre as intensidades das áreas de emissão das respectivas transições.	125
Tabela 4.25	– Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados do espectro de emissão.	125
Tabela 4.26	– Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) de diversos sistemas vítreos.	126
Tabela 4.27	– Taxa de transição total e tempo de vida radiativo do nível 5D_0	126
Tabela 4.28	– Tempos de vida experimentais para as amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ com laser de excitação de 532 nm para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , e excitação de 980 nm para Yb^{3+}	127
Tabela 4.29	– Tempos de vida experimental e calculado e eficiência quântica para o conjunto de amostras $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$	128

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
2.1	Vidros	20
2.1.1	Propriedades gerais dos vidros	20
2.1.2	Vidros fosfatos	26
2.2	Terras-Raras	28
2.2.1	Resumo histórico das terras-raras	28
2.2.2	Propriedades gerais das terras-raras	29
2.2.3	Itérbio	35
2.2.4	Európio	36
2.3	Nanopartículas	38
2.3.1	Aspectos gerais	38
2.3.2	Confinamento quântico	38
2.3.3	Nanopartículas semicondutoras	40
2.3.4	Semicondutor ZnTe	43
2.4	Lei de Lambert-Beer	44
2.5	Taxas de transições radiativas	46
2.5.1	Transição espontânea e induzida	46
2.5.2	Teoria de Judd-Ofelt	51
2.5.3	Transição por dipolo magnético	54
2.6	Cálculo e interpretação dos parâmetros de Judd-Ofelt	55
2.7	Tempo de vida, Eficiência quântica e Razão de ramificação	57
2.8	Processos não radiativos	59
2.8.1	Processos multi-fônons	59
2.8.2	Transferência de energia	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	Preparação das amostras	64
3.1.1	Amostras $PZABP + 2Eu + xYb$.	66
3.1.2	Amostras $PZABP + 2Yb + xEu$.	68
3.1.3	Amostras $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$.	68
3.2	Caracterização morfológica - AFM	69
3.3	Caracterização óptica - Técnica de absorção	70
3.3.1	Medidas de absorção nas regiões ultravioleta e visível.	72

3.3.2	Medidas de absorção na região infravermelho.	72
3.4	Caracterização óptica - Técnica de fotoluminescência	73
3.4.1	Medidas de fotoluminescência nas regiões visível e infravermelho. . .	77
3.5	Técnica de fotoluminescência resolvida no tempo	77
3.5.1	Tempo de vida de todas as amostras	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	Amostras $PZABP + 2Eu_2O_3 + xYb_2O_3$.	81
4.1.1	Absorção Óptica	81
4.1.2	Cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+}	86
4.1.3	Fotoluminescência	88
4.1.4	Parâmetros de Judd-Ofelt	92
4.1.5	Tempo de vida e Eficiência quântica	94
4.2	Amostras $PZABP + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.	97
4.2.1	Absorção Óptica	97
4.2.2	Cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+}	102
4.2.3	Fotoluminescência	103
4.2.4	Parâmetros de Judd-Ofelt	107
4.2.5	Tempo de vida e Eficiência quântica	111
4.3	Amostras $PZABP + 1Te + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.	114
4.3.1	Imagens de AFM	114
4.3.2	Absorção Óptica	115
4.3.3	Cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+}	119
4.3.4	Fotoluminescência	119
4.3.5	Parâmetros de Judd-Ofelt	124
4.3.6	Tempo de vida e Eficiência quântica	126
5	CONCLUSÕES	129
5.1	Conclusões sobre o conjunto $PZABP + 2Eu_2O_3 + xYb_2O_3$.	129
5.2	Conclusões sobre o conjunto $PZABP + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.	130
5.3	Conclusões sobre o conjunto $PZABP + 1Te + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.	131
5.4	Perspectivas de trabalhos futuros.	133
	REFERÊNCIAS	134
	APÊNDICE A NÚMERO DE ÍONS POR VOLUME (N)	138
	ANEXO A ARTIGO PUBLICADO	140

CAPÍTULO 1

Introdução

O motor de condução para o desenvolvimento de novas classes de vidros para o setor de telecomunicação ou segmentos opto-eletrônicos está baseado nas seguintes premissas: (a) alta estabilidade mecânica e térmica; (b) grande durabilidade química; (c) excelente transparência na região óptica pertinente. Tentando preencher esses requisitos esta tese estuda as propriedades ópticas do sistema vítreo *PZABP* como hospedeiro de íons terras-raras (TR). *PZABP* são vidros fosfatos (DANTAS et al., 2010b; SILVA, 2012; NETO et al., 2013; PINHEIRO et al., 2014) com alta transparência do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR) e energias de fônons de aproximadamente 154 meV (equivalente à 1246 cm^{-1}) (SILVA, 2014) relativamente baixas quando comparado com outros vidros fosfatos. As propriedades ópticas de tais vidros são alcançadas dopando-os com íons TR que são bem conhecidos por emitirem do UV ao NIR.

Embora haja diversos sistemas vítreos comerciais dopados com TR, pesquisas atuais estão focadas em caminhos alternativos de aumentar a luminescência de terras-raras. Recentes abordagens incluem dopagens com nanopartículas semicondutoras metálicas ou pontos quânticos (CARMO et al., 2009; DANTAS et al., 2010a; DANTAS et al., 2012; SERQUEIRA et al., 2011). No primeiro caso, o aumento de luminescência pode ser alcançado por plasmons de superfície que produzem aumento do campo local em torno dos íons TR. No último caso, o aumento pode ser obtido bombeando opticamente o ponto quântico semicondutor com subsequente transferência de energia para o íon TR. Esse enfoque tem mostrado ser muito eficiente pelo fato da seção de choque de absorção de semicondutores serem até 10^4 vezes maiores que a dos TR.

Entre os possíveis íons TR, o Yb^{3+} é interessante pois apresenta uma larga banda de emissão variando de 960 nm até 1060 nm (MARTINS et al., 1999; PECORARO et al., 1999; TANABE; KOUDA; HANADA, 1999). Devido a essas características, o Yb^{3+} pode ser aplicado para lasers sintonizáveis na região do infravermelho próximo (HAO et al., 2008; ZHANG et al., 2012). Uma outra possibilidade, o Eu^{3+} apresenta propriedades ópticas de interesse na região do vermelho-laranja (SONG et al., 2002). De outro modo, os sistemas dopados com *Yb-Eu* são investigados por apresentarem conversão descendente de transferência de energia do *Eu* para o

Yb. Essa proposta encontrou aplicações, por exemplo, em sistema de célula solar desde que a emissão do *Yb* corresponda ao gap do silício cristalino (LUO et al., 2012; SMEDSKJAER et al., 2011).

Este trabalho será focado no estudo de sistemas vítreos dopados com íons de itérbio e európio com oxidação 3+ e nanopartículas semicondutoras de telureto de zinco. O objetivo é identificar as interações entre os íons terras-raras entre si, e também, entre os mesmos terras-raras com as nanopartículas semicondutoras, quando inseridos no sistema vítreo *PZABP*. Para a escolha da composição química do vidro *PZABP*, foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Após selecionar os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, o sistema vítreo foi, então, sintetizado. Em seguida, observou-se a qualidade do mesmo, em que apresentou-se livre de higroscopicidade, totalmente transparente e sem presença de bolhas. Estas propriedades e características do sistema vítreo são essenciais, uma vez que o mesmo deverá ser um bom hospedeiro para os íons terras-raras e íons precursores que formarão as nanopartículas semicondutoras. A utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas (99,9%), bem como a precisão na pesagem desses compostos, são fatores determinantes quanto às características dos sistemas vítreos. Técnicas de microscopia de força atômica, absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo foram usadas para caracterizar morfológica e opticamente o sistema vítreo.

No Capítulo 2 serão apresentadas as propriedades gerais dos vidros, e a definição do que é o vidro utilizando-se o diagrama volume-temperatura para exemplificar o processo de transição vítrea. As vantagens de se utilizar vidros ao invés de cristais é que vidros são facilmente produzidos com excelente homogeneidade em uma variedade de formas e tamanhos, de pequenas fibras a pedaços com metros de tamanho, quando comparados a cristais. Além disso, vidros podem ser dopados com íons terras-raras e nanopartículas de diversos materiais possibilitando a escolha de propriedades necessárias para satisfazer várias aplicações. A flexibilidade na composição química de materiais vítreos é outra característica importante em relação a materiais cristalinos. Por fim, serão abordadas as características dos vidros fosfatos, constituintes básicos das amostras estudadas nesta tese.

Na seção seguinte deste Capítulo 2, o foco será nos elementos terras-raras. Abordando os aspectos históricos das descobertas dos elementos que constituem as terras-raras, assim como a razão desse nome para esse conjunto de elementos, sendo as implicações dessas propriedades na utilização das terras-raras abordadas posteriormente. Uma maior atenção será dada aos íons de interesse do trabalho, itérbio (Yb^{3+}) e európio (Eu^{3+}), apresentando seus níveis de energia e transições de interesse para o desenvolvimento do trabalho assim como algumas características individuais desses íons.

Em seguida, serão abordados os conceitos sobre nanotecnologia, primeiras observações desses efeitos em nanopartículas semicondutoras. Por fim, serão apresentados os principais trabalhos que resultaram na teoria de confinamento quântico em semicondutores, assim como o

controle da técnica de crescimento de materiais semicondutores que apresentam confinamento quântico.

Os aspectos teóricos que serão utilizados para as análises dos dados experimentais serão abordados na seção posterior. Inicialmente serão tratados os aspectos da interação da radiação eletromagnética com a matéria, com a definição da força de oscilador da transição com base na teoria de Lambert-Beer. Serão desenvolvidos os cálculos para a taxa de transição pela teoria de perturbação de primeira ordem, e a relação entre a taxa de transição com a força de oscilador. Nesse ponto faz-se necessário um tratamento específico para os íons terras-raras utilizando a teoria de Judd-Ofelt, uma vez que as taxas de transições obtidas pela teoria de perturbação de primeira ordem não prevêem as transições observadas nos íons terras-raras. Não será feita uma dedução da teoria de Judd-Ofelt, apenas serão abordados os fatos que levaram ao desenvolvimento dessa teoria assim como as aproximações e considerações necessárias. Com o uso da teoria de Judd-Ofelt é possível determinar o tempo de vida radiativo para os níveis excitados dos íons terras-raras. Nesse capítulo também serão apresentados alguns processos não-radiativos de interesse nesta tese e suas implicações.

Os conjuntos de amostras utilizadas nesta tese são apresentados no Capítulo 3. Essas amostras foram preparadas por colaboradores do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia, sendo utilizados nesta tese três conjuntos de amostras:

- Conjuntos denominados PZABP+2Eu+xYb e PZABP+2Yb+xEu, onde o primeiro representa o sistema vítreo PZABP dopado com Eu_2O_3 (2% em peso de PZABP), para a formação de íons de Eu^{3+} , e concentrações variadas de Yb_2O_3 (x% em peso de PZABP), para a formação de íons de Yb^{3+} . Enquanto que o segundo, representa o sistema vítreo PZABP dopado com Yb_2O_3 (2% em peso de PZABP) e concentrações variadas de Eu_2O_3 (x% em peso de PZABP). Nesses conjuntos o interesse é no estudo da transferência de energia entre os íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} ;
- Conjunto denominado PZABP+1Te+2Yb+xEu, onde os vidros PZABP foram dopados com telúrio Te (1% em peso de PZABP) para a formação de nanopartículas semicondutoras de telureto de zinco ZnTe (DANTAS et al., 2010b) e íons terras-raras de Eu^{3+} e Yb^{3+} (NETO et al., 2013). O estudo está focado no aumento da emissão de Yb^{3+} devido a dopagem com nanopartículas de ZnTe e íons de Eu^{3+} .

No Capítulo 3, também, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras. As técnicas utilizadas nesta tese foram a absorção óptica (AO), a fotoluminescência (FL) e a fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT). Nesse capítulo serão apresentados os aspectos gerais de cada uma das técnicas, assim como as características dos equipamentos e montagens utilizadas nesta tese. Para as medidas de AO utilizou-se espectrômetros comerciais. Para as medidas de FL e FLRT utilizou-se montagem própria.

Os resultados obtidos com as técnicas experimentais assim como as análises feitas, são apresentados no Capítulo 4. Os resultados de AO demonstram a incorporação dos íons de európio e itérbio no estado de oxidação 3+, além da presença de nanopartículas.

As conclusões e considerações finais são feitas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

Fundamentos Teóricos

As propriedades ópticas são aquelas que caracterizam como os materiais respondem a uma radiação externa, emitindo, absorvendo, refletindo ou alterando a polarização da luz. Alguns aspectos dessas propriedades estão, sem dúvida, entre os mais facilmente identificáveis nos materiais. Desde tempos imemoriais que o brilho, a cor, a transparência e a opacidade dos materiais fascinam e intrigam a humanidade. São antiquíssimas a utilização de metais para fabricar espelhos e o emprego de metais e minerais naturais na confecção de joias e objetos de adorno.

Os estudos científicos sobre a cor e o efeito de materiais sobre a luz ganharam grande impulso com as experiências de Newton no Século XVII. Newton mostrou que, ao passar por um prisma de vidro, um feixe de luz solar dava origem a uma faixa multicolorida. Na extremidade da faixa formada pelos raios que sofrem o menor desvio ao passar pelo prisma a cor é vermelha, enquanto na outra extremidade a cor é violeta. Atualmente sabe-se que a sensação de cor é produzida no cérebro, e resulta do efeito de ondas eletromagnéticas numa faixa estreita de frequências ao incidir na retina do olho humano. Comprimentos de onda em torno de 400 nm produzem a sensação de cor violeta, enquanto na outra extremidade do espectro, comprimentos de 700 nm produzem a cor vermelha. A região na qual o olho é mais sensível está em torno de 555 nm, que corresponde a uma cor verde-amarelado. O índice de refração varia com o comprimento de onda da luz. Na cor violeta (menor comprimento de onda) o índice de refração é maior, o que resulta em maior desvio ao passar pelo prisma. Na cor vermelha o índice de refração é menor e portanto o desvio é menor. A variação do índice de refração é devida às características da interação da radiação com a matéria.

A região visível do espectro eletromagnético, com comprimento de onda na faixa 700-400 nm, corresponde a uma energia de fótons na faixa 1,7-3,1 eV. Estes valores são da mesma ordem de grandeza das energias dos *gaps* em vários semicondutores e também das energias de transições eletrônicas em átomos diversos. Por esta razão, foi possível desenvolver, nas últimas décadas, vários dispositivos que convertem eficientemente luz em corrente elétrica, e vice-versa. Isto deu origem à **Opto-eletrônica**. Este é o ramo da tecnologia na qual sinais digitais e ana-

lógicos são processados por meio de dispositivos que empregam luz e corrente eletrônica, e que formam a base das comunicações ópticas. Uma área correlata, que também está se desenvolvendo rapidamente, é a **Fotônica**, na qual o processo de sinais é feito em dispositivos inteiramente ópticos (REZENDE, 2004).

Neste capítulo serão abordados os aspectos teóricos utilizados nesta tese para a análise dos dados experimentais estudando os principais fenômenos envolvidos na interação da radiação eletromagnética com a matéria, bem como suas aplicações em dispositivos opto-eletrônicos de semicondutores.

2.1 Vidros

Com uma variedade de composição, forma e tamanho quase ilimitada, o vidro é um dos materiais mais versáteis em termos de uso na concepção de objetos. Suas aplicações variam desde as mais comuns, como a fabricação de copos e recipientes, até as de alta tecnologia, como a fabricação de fibras ópticas e telas sensíveis ao toque.

As propriedades gerais dos vidros serão abordadas em seguida, assim como a definição do que é vidro. Por fim, atenção especial será dada aos vidros fosfatos, constituintes básicos das amostras estudadas neste trabalho. Nesta tese, o vidro é considerado a matriz hospedeira para os elementos dopantes (íons terras-raras e nanopartículas semicondutoras). Ênfase será dada a vidros com potencial aplicação em fotônica.

2.1.1 Propriedades gerais dos vidros

Quando olhamos ao nosso redor, verificamos que vários objetos de nosso cotidiano são fabricados com vidro. Estando no interior de uma casa podemos ver janelas, lâmpadas, lustres, espelhos, vidros de relógios, objetos de decoração, utensílios de cozinha (copos, taças, xícaras, pratos etc) e diferentes tipos de recipientes (garrafas, frascos de medicamentos, produtos alimentícios etc). Além deles, os vidros também são utilizados em diversos equipamentos de eletro-eletrônicos, tais como televisores, micro-ondas, fogões e monitores de vídeo, dentre outros (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Saindo à rua, podemos ver toda a iluminação pública, vidros usados nos carros, portas e janelas dos bancos, vitrines das lojas e até edifícios, cuja maior parte de sua superfície externa é de vidro. Seria difícil, sem qualquer exagero, viver sem os vidros! Certamente, apenas a menção destes exemplos seria suficiente para dar a dimensão exata da importância dos vidros na sociedade moderna.

Levando-se em conta o fato do vidro ser um material transparente, geralmente brilhante, quebrável com facilidade, há uma tendência de se imaginar que todos os vidros têm a mesma composição. Certamente isto não é verdade. As propriedades dos vidros, as quais determinam

sua aplicação, dependem diretamente de sua composição.

Mais de 90% do vidro utilizado no mundo é baseado em óxidos, em especial sílica. Isso justifica o fato de, ao citar vidro, a maioria das pessoas se refere a vidros óxidos. Mas há uma grande variedade de vidros sendo utilizados sem terem como base a sílica, por exemplo: vidro fosfato, borato e telurito, entre outros, além de vidros não óxidos, como os vidros calcogenetos, vidros haletos e vidros metálicos (CARMO, 2011).

Quando falamos de vidros e suas aplicações, merecem destaque especial os vidros de segurança, as vitro-cerâmicas e as fibras ópticas, todos desenvolvidos nos últimos 40 anos.

Dentro os vidros de segurança, salientamos o vidro laminado, o vidro à prova de bala e o vidro temperado. O vidro laminado é constituído como um verdadeiro "sanduíche", tendo camadas alternadas de vidro plano e material polimérico (plástico). É usado normalmente em situações nas quais a quebra do vidro não pode dar origem a riscos de ferimentos graves. Quando de sua quebra, ao ser atingido por um objeto, o vidro mantém no lugar os pedaços (cacos) evitando assim que os mesmos sejam projetados em todas as direções. Tais tipos de vidro são, por exemplo, usados na fabricação de para-brisas de automóveis.

No caso do vidro à prova de bala, tem-se também um vidro laminado, porém mais espesso, constituído de camadas alternadas de vidro separadas por material polimérico. Alguns destes vidros podem absorver a energia de projéteis de grosso calibre, mesmo quando disparados a curta distância. Tal tipo de material tem sido utilizado em portas de bancos, na blindagem de automóveis e lojas e para fins militares.

Finalmente o vidro temperado. Diferentemente dos exemplos anteriores, trata-se de uma peça única. É preparado através de sucessivos tratamentos térmicos especiais (têmpera) tendo como característica o fato de, ao quebrar, sofrer um processo de "estilhaçamento", produzindo pequenos fragmentos não cortantes. Portas de *box* para banheiros e portas de segurança são exemplos de sua utilização.

As vitro-cerâmicas são materiais constituídos por uma fase vítrea e outra cristalina. Na maioria dos casos não queremos que o vidro cristalize (devitrificação). No caso das vitro-cerâmicas, por outro lado, o crescimento cristalino (cristalização) controlado é deliberadamente estimulado nos vidros, visando à obtenção de materiais com propriedades especiais e bem definidas. Dentre tais propriedades, destaca-se o coeficiente de expansão térmica próximo de zero (o volume do vidro não sofre variação em uma ampla faixa de temperatura de utilização), o que lhe confere a capacidade de resistir a choques térmicos extremos. Objetos confeccionados com este tipo de vidro podem ser retirados de um *freezer* e colocados diretamente sobre uma chapa de aquecimento ou forno.

As fibras ópticas, por sua vez, são filamentos finos e flexíveis de vidro, com diâmetros da ordem de alguns centésimos de milímetros e que podem "conduzir", "guiar" a luz. Tal propriedade se verifica pelo fato de que o "núcleo" da fibra é constituído por um vidro com elevado

índice de refração (esta grandeza está relacionada com a velocidade de propagação da luz em um determinado meio) e, a "casca" é formada por um vidro de baixo índice de refração. O desenvolvimento de fibras ópticas e *lasers* causou um impacto absolutamente sem precedentes na sociedade moderna. A aplicação das fibras ópticas dá-se nos mais diferentes campos: telecomunicações (redes de transmissão de dados, Internet); medicina de diagnóstico (endoscopia); microscopia e iluminação de precisão; detecção remota e sensoriamento; estudo de fissuras em componentes estruturais (asas de avião), dentre outras. Muitas destas aplicações vêm se constituindo naquilo que hoje denominamos fotônica, ou seja, a possibilidade de realizar com os fótons (pacotes de luz) tudo aquilo que é feito com elétrons (eletrônica) e a sua expansão para novos conhecimentos e aplicações. Dentro destas perspectivas, têm tido lugar de relevo novas funcionalidades dos vidros, tais como os vidros fluorescentes de alto rendimento. Estes vidros podem emitir luz vermelha, amarela ou azul, dependendo dos componentes utilizados na sua fabricação e do comprimento de onda da luz utilizada na sua irradiação.

Dentre as novas possibilidades de uso de sistemas laser-fibras ópticas, destacam-se as aplicações em medicina (tratamento de câncer, tomografia, diagnóstico de lesões cerebrais, cirurgia, análises clínicas), em análise química (sensores à fibra óptica para controle de fármacos e alimentos) e em meio-ambiente (sensoriamento e análise de emissões industriais), dentre outras (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Sistemas vítreos são amplamente estudados visando à obtenção de materiais *lasers* de estado sólido, fibras ópticas com baixas perdas e materiais fotônicos (SOUZA et al., 2006). Vidros possuem estrutura atômica desorganizada (não é possível identificar arranjo estrutural de longo alcance que se repete periodicamente) e são isolantes, ou seja, para que ocorram excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, seriam necessárias energias maiores de 5 eV. Cristais se diferem dos vidros por possuírem uma estrutura atômica ordenada e periódica. A diferença entre a estrutura de um cristal e a de um vidro pode ser vista na Fig.2.1.

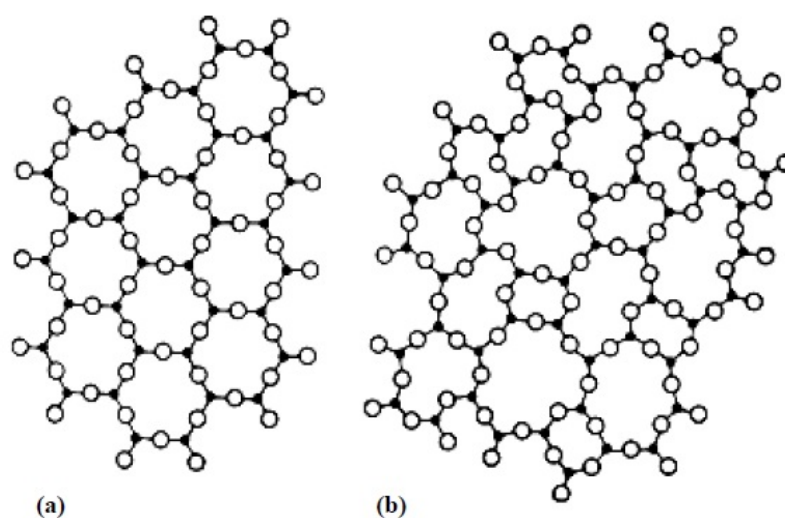


Figura 2.1 – Agrupamento atômico ilustrativo em duas dimensões: (a) Cristal; (b) Vidro (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Mas, o que é vidro? Como esse material é distinguido dos demais? Inicialmente é possível pensar em vidros simplesmente como sendo materiais sem estrutura cristalina - normalmente chamados de não-cristais - mas, isso não é o bastante. Apesar de o vidro ser um não-cristal, há distinção entre vidros e sólidos amorfos. Uma visão clássica é a de o vidro ser o produto da fusão de seus constituintes seguida de um resfriamento rápido, tornando-se um sólido amorfo. Apesar de o método de fusão seguido de resfriamento rápido ser o mais comumente utilizado na fabricação de vidro, há outras formas dele ser obtido. O processo sol-gel de fabricação de vidro dispensa as temperaturas normalmente altas utilizadas para a fusão do vidro. A deposição química de vapor é mais uma técnica que dispensa completamente a fusão dos materiais constituintes. Independentemente da forma como um vidro é obtido, uma característica comum que o distingue de outros materiais sólidos amorfos é a *transição vítrea* que é ausência de estabilidade interna do material não-cristalino. Pode-se definir vidro como *um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea*.

Transição vítrea é reconhecida como um evento térmico, que marca a passagem suave de um sólido (vidro) para o estado líquido (*melt*) super-resfriado durante o aquecimento, ou a passagem de um líquido super-resfriado altamente viscoso em um sólido (vidro) durante o resfriamento. A região de transição vítrea é marcada por mudanças em várias propriedades da solução fundida (*melt*) super-resfriada.

A Fig.2.2 apresenta um diagrama volume-temperatura ($V - T_s$) para o processo de formação de vidro e de cristal a partir da solução fundida (*melt*). No ponto "a" tem-se um pequeno volume de material em alta temperatura na forma líquida. Pelo resfriamento, o pequeno volume gradualmente decresce pelo caminho "abc". No ponto "b", corresponde à temperatura de fusão do cristal (T_m), que pode ser definida como a temperatura em que o sólido e o líquido possuem

a mesma temperatura de vapor ou a mesma energia livre de Gibbs, uma pequena quantidade de cristais estão em equilíbrio termodinâmico com o líquido. Para haver cristalização apreciável é preciso que a temperatura diminua abaixo de T_m , chegando em "c". A cristalização irá ocorrer se, e somente se, (i) houver um número suficientemente grande de núcleos presentes no volume de material, e (ii) a taxa de crescimento de cristais for suficientemente grande. A localização do ponto "c" abaixo de T_m varia com o material e a velocidade do processo de cristalização; por essa razão, é apresentada uma linha em "c". Uma retração do volume geralmente acompanha a cristalização. Após resfriamento adicional, os cristais formados contraem-se ao longo da linha "de", chegando ao estado de **cristal**.

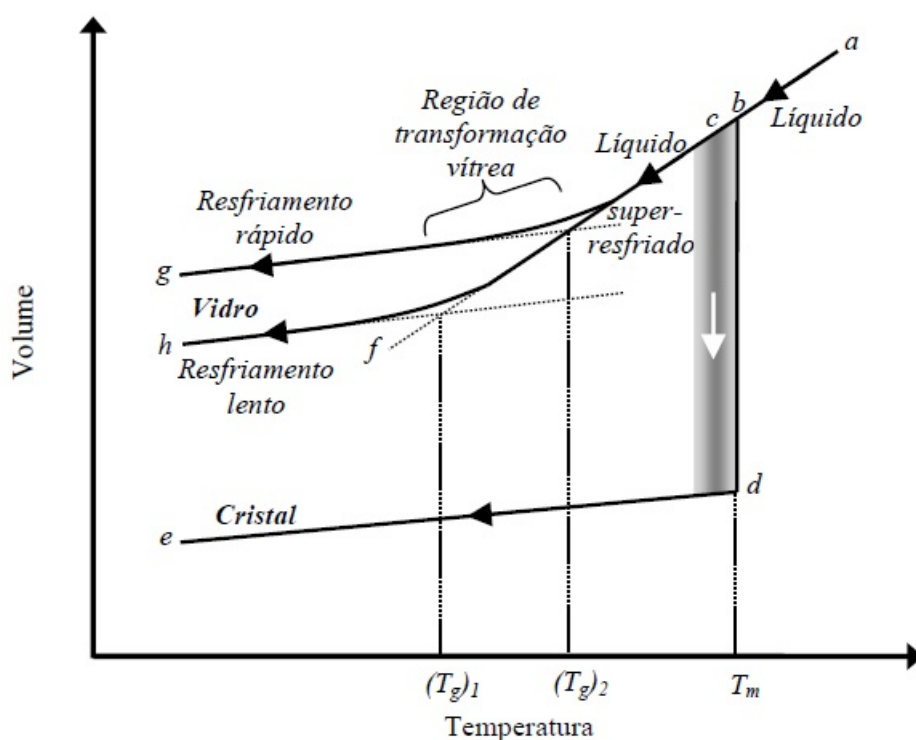


Figura 2.2 – Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido (CARMO, 2011).

Se a cristalização não ocorre abaixo de T_m (principalmente porque a taxa de resfriamento é alta), a massa de líquido passa ao estado de **líquido super-resfriado** e o volume vai se contraindo continuamente no decorrer da linha "bcf", pois as moléculas se rearranjam para corresponder à redução da energia do sistema devido ao resfriamento. Por causa do resfriamento contínuo, as moléculas perdem mobilidade, isto é, a viscosidade do sistema aumenta rapidamente. Em uma temperatura suficientemente baixa os grupos moleculares formados já não podem mais se rearranjar rápido o suficiente para alcançarem o volume característico da temperatura. Em seguida, a linha de estado começa a deslocar suavemente da linha "bcf", e a linha gerada torna-se uma linha quase reta (muitas vezes quase paralela à linha "de"), terminando no ponto "g", quando a taxa de resfriamento é rápida, ou em "h" quando a taxa de resfriamento é lenta. O material formado comporta-se essencialmente como um sólido. Este é o estado vítreo!

A temperatura de transição vítrea (T_g) é obtida pela interseção da linha "bcf" com a linha que termina no estado vítreo (pontos "g" e "h"). É possível notar que a taxa de resfriamento utilizada no processo altera a temperatura de transição vítrea. Na Fig. 2.2 são apresentados dois processos de resfriamento. O mais rápido resulta em uma temperatura $(T_g)_2$ e o mais lento em uma temperatura $(T_g)_1$, com $(T_g)_2 > (T_g)_1$. O volume final é menor para taxas mais lentas (comparando uma mesma composição), pois as moléculas têm mais tempo para se ordenarem. Assim, pode-se dizer que a T_g carrega informação da composição e da forma como o vidro foi obtido.

Os elementos dopantes na estrutura vítrea são tratados como impurezas que são inseridas no vidro durante sua fabricação e ocupam lugares aleatórios em sua estrutura, como mostra a Fig. 2.3. O vidro se destaca na utilização como matriz hospedeira para a fabricação de *laser* e na fabricação de fibras ópticas por apresentar propriedades isotrópicas; pode ser dopado em altas concentrações, com excelente uniformidade; e pode ser feito em uma grande variedade de formas e tamanhos, desde fibras com alguns micrômetros de diâmetro a hastes de 2,0 m de comprimento e 7,5 cm de diâmetro ou discos de até 90,0 cm de diâmetro e 5,0 cm de espessura.

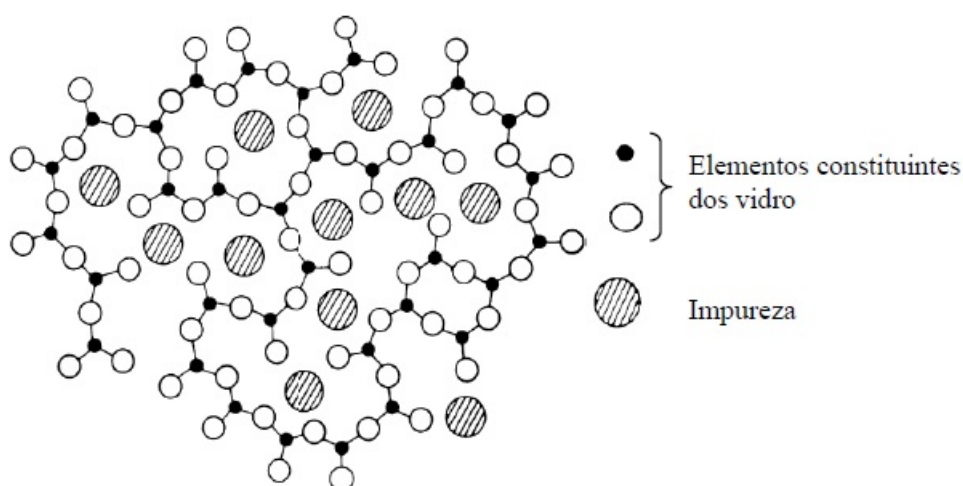


Figura 2.3 – Posição de impurezas na estrutura do vidro (CARMO, 2011).

Os níveis de energia das impurezas no vidro - íons terras-raras e/ou nanopartículas semicondutoras - ficam organizados de forma discreta entre a banda de condução e banda de valência do vidro, como mostrado na Fig. 2.4, sendo essa distribuição semelhante à do elemento puro. A diferença é que quando os íons estão inseridos no vidro, ocorre um alargamento dos níveis de energia, em comparação com o elemento puro. Esse alargamento é devido à distribuição aleatória dos íons no vidro e não haver um potencial cristalino significativo.

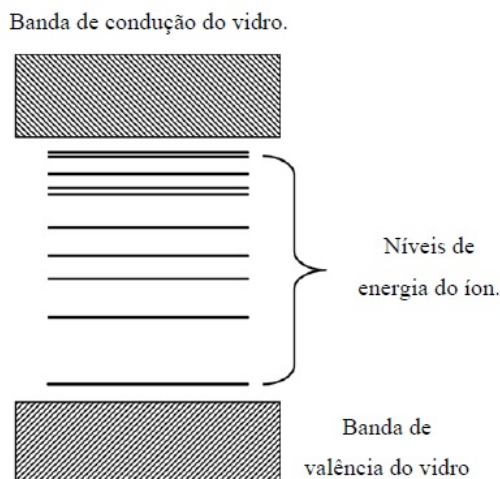


Figura 2.4 – Distribuição dos níveis de energia do íon entre a banda de valência e a banda de condução do vidro (CARMO, 2011).

Há duas diferenças importantes entre os *lasers* de vidro e de cristal. Primeiro, a condutividade térmica do vidro é consideravelmente menor do que a maioria dos cristais hospedeiros. Em segundo lugar, as linhas de emissão de íons em vidros são naturalmente mais largas do que nos cristais. Uma linha larga de emissão aumenta o limiar *laser*; por outro lado, oferece a possibilidade de obtenção e ampliação de pulsos curtos de luz e, além disso, permite o armazenamento de grandes quantidades de energia no meio de amplificação para o mesmo coeficiente linear de amplificação. Assim, os *lasers* de vidro são mais adequados para operação pulsada de alta energia por causa de seu grande tamanho (*laser* Nd: Vidro NOVA construído no *Lawrence Livermore National Laboratory* tinha meio ativo com 91 m de comprimento), flexibilidade em seus parâmetros físicos e linha de emissão alargada. Para *lasers* contínuos ou com taxa de repetição muito alta, materiais cristalinos são mais adequados, pois proporcionam maior ganho e maior condutividade térmica (KOECHENER; BASS, 2003).

2.1.2 Vidros fosfatos

Os vidros fosfatos atualmente são materiais de interesse tecnológico devido ao seu alto coeficiente térmico e baixa temperatura de transição vítrea quando comparado a vidros silicatos e boratos. Porém, até a década de 80, os vidros fosfatos não apresentavam interesse tecnológico por apresentar durabilidade química insatisfatória em meios aquosos. Com adição de óxidos modificadores e intermediários, foi possível aumentar a durabilidade química, promovendo a retomada de interesse nesses vidros. A potencialidade desses vidros é bem reconhecida em aplicações como dispositivos para *lasers*, sensores, baterias de estado sólido, selos herméticos para materiais de alta expansão térmica, materiais bioativos, entre outros (QUIRINO, 2003).

A unidade básica dos vidros fosfatos é o tetraedro PO_4 , uma ligação covalente entre um átomo de fósforo e quatro de oxigênio, Fig.2.5. Um tetraedro é conectado com outros por

compartilhamento de no máximo 3 de seus vértices. Os oxigênios de um grupo PO_4 são definidos como: oxigênios terminais (O_T), que fazem a ligação $P = O$; oxigênios ligantes (O_L), que fazem a ponte $P - O - P$; e os oxigênios não-ligantes (O_{NL}) que fazem a ligação $O - M^+$ com qualquer cátion que não o fósforo (CAETANO, 2013).

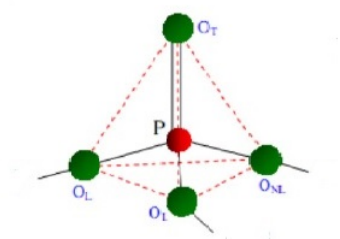


Figura 2.5 – Configuração de uma rede de tetraedros PO_4 , onde os oxigênios são classificados como O_L , O_T , e O_{NL} , oxigênios ligantes, terminais e não-ligantes, respectivamente (CAETANO, 2013).

Os vidros tradicionais são essencialmente à base de óxidos, sendo a sílica (SiO_2) o composto mais comum. Há alguns anos atrás, o conhecimento das propriedades dos vidros limitava-se à adição de compostos que forneciam maior durabilidade química, resistência mecânica, dilatação térmica, influência no índice de refração, facilidade de cristalização, cor, entre outras características. A Fig.2.6 indica algumas destas propriedades que atualmente representam áreas específicas da pesquisa em materiais vítreos.

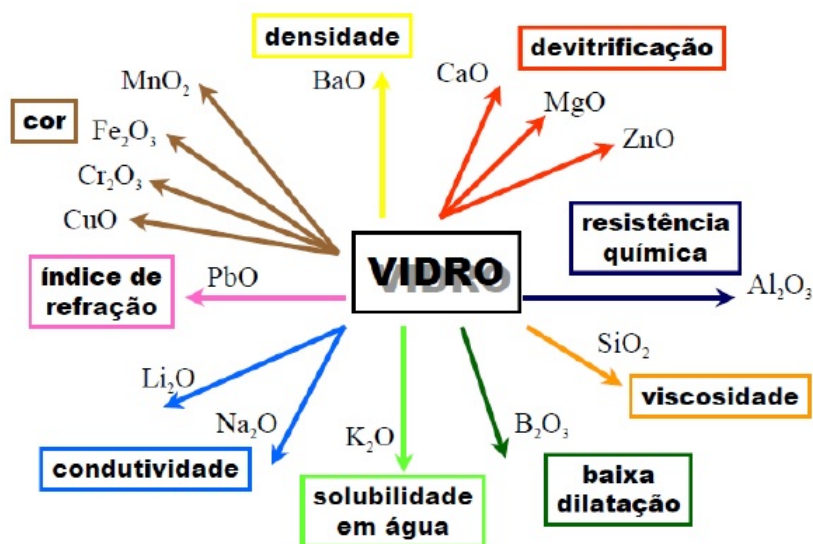


Figura 2.6 – Algumas propriedades de vidros à base de óxidos (SILVA, 2012).

Para o sistema vítreo de interesse nesta tese **PZABP**, isto é, $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$, cada um destes compostos apresenta uma função especial. Por exemplo, o P_2O_5 é o formador de vidro, ou seja, é responsável pela formação estrutural do vidro; o ZnO tem

função de devitrificação; Al_2O_3 é responsável pela resistência química; o BaO é responsável pela densidade; o PbO é responsável pelo controle do índice de refração (SILVA, 2012).

Dentre as propriedades interessantes que um material hospedeiro vítreo pode apresentar, o grau de transparência óptica é um dos mais importantes. Essa característica é encontrada no vidro fosfato *PZABP*. Sua janela óptica é razoavelmente larga o que implica num *gap* óptico do ultravioleta ao infravermelho próximo. Este sistema vítreo seria importante, por exemplo, dopando-o com íons terras-raras com emissão nessa ampla faixa espectroscópica. A dopagem de vidros fosfatos com Yb^{3+} é atraente, uma vez que é possível altas concentrações de Yb^{3+} junto com outros dopantes (PINHEIRO et al., 2014).

2.2 Terras-Raras

Nesta seção são apresentadas informações sobre íons terras-raras. É mostrado um pouco da história desses íons bem como sua importância científica e tecnológica. Porém, será dada ênfase aos íons itérbio e európio em seus estados de oxidação 3+. Estes íons, objeto de estudo deste trabalho, são tidos como dopantes em sistemas vítreos.

2.2.1 Resumo histórico das terras-raras

O termo terra-rara é usado para se referir coletivamente aos elementos do lantânio ao lutécio, com os números atômicos de 57 a 71 respectivamente, juntamente ao escândio (Sc) e o ítrio (Y), conforme visto na Fig. 2.7. Este termo terra-rara se deve, em grande parte, à tardia descoberta no final do século XVIII de um novo e incomum minério e as dificuldades iniciais na sua separação. Deste uma nova "terra" ou óxido chamado *gadolinita* foi isolado. Anos mais tarde um outro óxido foi obtido, recebendo o nome de *cerita*. O tratamento da *gadolinita* conduziu ao isolamento dos elementos ítrio, gadolínio, itérbio, lutécio, túlio e disprósio. A subsequente análise da *cerita* resultou nos elementos cério, lantânio, samário, európio, praseodímio e neodímio. Somente em 1945 deu-se a descoberta do promécio.

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Figura 2.7 – Tabela periódica dos elementos (SILVA, 2014).

As terras-raras não são elementos escassos quando considerados em termos de sua abundância na crosta terrestre. O mais abundante é o cério, ele é tão comum quanto o zinco e o estanho. O mais raro é o túlio, que está presente no mesmo nível que a prata. Abundância, no entanto, não significa disponibilidade industrial, necessariamente. Dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo terras-raras, poucos podem ser processados industrialmente, pois a pequena quantidade de terras-raras nos minerais impede a exploração comercial. Os minerais mais importantes contendo terras-raras são a monazita ($TRPO_4$), a bastnasita ($TRFCO_3$) e a xenotima (YPO_4), onde o símbolo TR se refere a uma mistura de terras-raras e Y é o símbolo do elemento ítrio. A China possui cerca de 80% das reservas mundiais, elas são basicamente de bastnasita. Os depósitos de monazita e xenotima encontram-se em forma de areia de praia. Estas areias podem ser vistas na costa do Brasil, no estado de Espírito Santo e na Índia. Maiores detalhes sobre os aspectos históricos das terras-raras são encontrados em (NASCIMENTO, 2004).

2.2.2 Propriedades gerais das terras-raras

Os elementos terras-raras, com exceção do escândio (21), ítrio (39) e o lantânio (57)¹ são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada $4f$. Os terras-raras (com exceção do escândio (Sc) e ítrio (Y)) neutros possuem a forma comum da estrutura eletrônica do gás nobre xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) com outros dois ou três elétrons ($6s^2$ ou $5d^1 6s^2$) com indicado na Tabela 2.1. É conhecido que a energia e a extensão espacial das autofunções $4f$ diminuem abruptamente no começo dos lantanídeos. Quando a série

¹ Profissionais da área de espectroscopia, geralmente omitem o lantânio dos terras-raras, devido à ausência da camada $4f$, entretanto os químicos frequentemente o consideram devido à semelhança de suas propriedades químicas.

(lantanídeos) é percorrida, ocorre uma contração progressiva dos raios iônicos. Esta "contração lantanídica" ocorre porque, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceada por um aumento na carga eletrônica, as características direcionais dos orbitais $4f$ fazem com que ocorra apenas uma leve blindagem dos elétrons $4f$ da carga nuclear. Isto causa um aumento na atração de toda a nuvem eletrônica e cada íon fica ligeiramente contraído (WYBOURNE, 1965).

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos elementos terras-raras (TR) (NASCIMENTO, 2004).

Z		Terras-Raras	Dist. Eletrônica	TR^{1+}	TR^{2+}	TR^{3+}
21	Sc	Escândio	[Ar] $4s^2 3d^1$			
39	Y	Ítrio	[Kr] $5s^2 3d^1$			
57	La	Lantânio	[Xe] $6s^2 5d^1$			$4f^0$
58	Ce	Cério	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^1$	$4f^2$	$4f^1$
59	Pr	Praseodímio	[Xe] $4f^3 6s^2$	$4f^3 6s^1$	$4f^3$	$4f^2$
60	Nd	Neodímio	[Xe] $4f^4 6s^2$	$4f^4 6s^1$	$4f^4$	$4f^3$
61	Pm	Promécio	[Xe] $4f^5 6s^2$	$4f^5 6s^1$	$4f^5$	$4f^4$
62	Sm	Samário	[Xe] $4f^6 6s^2$	$4f^6 6s^1$	$4f^6$	$4f^5$
63	Eu	Európio	[Xe] $4f^7 6s^2$	$4f^7 6s^1$	$4f^7$	$4f^6$
64	Gd	Gadolínio	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^1$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$
65	Tb	Térbio	[Xe] $4f^9 6s^2$	$4f^9 6s^1$	$4f^9$	$4f^8$
66	Dy	Dysprósio	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	$4f^{10} 6s^1$	$4f^{10}$	$4f^9$
67	Ho	Hólmio	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	$4f^{11} 6s^1$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
68	Er	Érbio	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	$4f^{12} 6s^1$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
69	Tm	Túlio	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	$4f^{13} 6s^1$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
70	Yb	Itérbio	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s^1$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
71	Lu	Lutécio	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s^1$	$4f^{14}$

Os lantanídeos podem ser ionizados pela sucessiva remoção dos elétrons. O primeiro estágio da ionização, com exceção do lutécio, resulta da remoção de um elétron $6s$. No segundo estágio de ionização, ocorre a remoção de mais um elétron $6s$ e no terceiro estágio, todos os elétrons $6s$, $5d$ e frequentemente um elétron $4f$, são removidos, restando, a parte da configuração do xenônio, a configuração $4f^N$, onde $N = 1$ para o cério e aumenta regularmente até $N = 14$ para o lutécio, como é mostrado na tabela 2.1. Esta contém desde a configuração eletrônica para os terras-raras neutros até o estado de oxidação $3+$. Outros estados de oxidação são conhecidos para vários lantanídeos, embora estes são sempre menos estáveis que $3+$. A existência dos estados de oxidação $2+$ e $4+$ pode ser parcialmente correlacionada com o aumento de estabilidade associada com um orbital vazio, semi-preenchido ou completamente preenchido. Assim, o cério e o térbio ocorrem no estado de oxidação $4+$, tendo suas respectivas configurações $4f^0$ e $4f^7$ estáveis, enquanto que o európio e o itérbio ocorrem no estado $2+$ com configurações estáveis

(WYBOURNE, 1965).

A nomenclatura dos estados dos íons terras-raras é feita de acordo com a notação espectroscópica pelo acoplamento Russell-Saunders (CARMO, 2011). A notação é do tipo

$$^{2S+1}L_J, \quad (2.2.1)$$

no qual S representa o número quântico de *spin* total, L o número quântico de momento orbital total, e J o número quântico de momento angular total. O número quântico (L) é representado por letras, conforme descrito na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Letras correspondentes a cada valor de L

Valor de L	0	1	2	3	4	5	6
Letra correspondente	S	P	D	F	G	H	I

Para situações que o campo cristalino é significativo ocorrerá o desdobramento *Stark* dos níveis, e a notação será da forma

$$^{2S+1}L_J(M_J), \quad (2.2.2)$$

na qual M_J representa os níveis *Stark*.

Na Fig.2.8 é apresentado de forma esquemática o desdobramento dos níveis. O termo H_0 representa o campo central sentido pelos elétrons provenientes do núcleo. O termo H_C representa o campo de Coulomb devido a repulsão mútua dos elétrons. O termo H_{SO} representa o campo spin-órbita devido ao acoplamento entre os spins e o momento angular orbital. O termo V_C é o campo cristalino da matriz hospedeira.

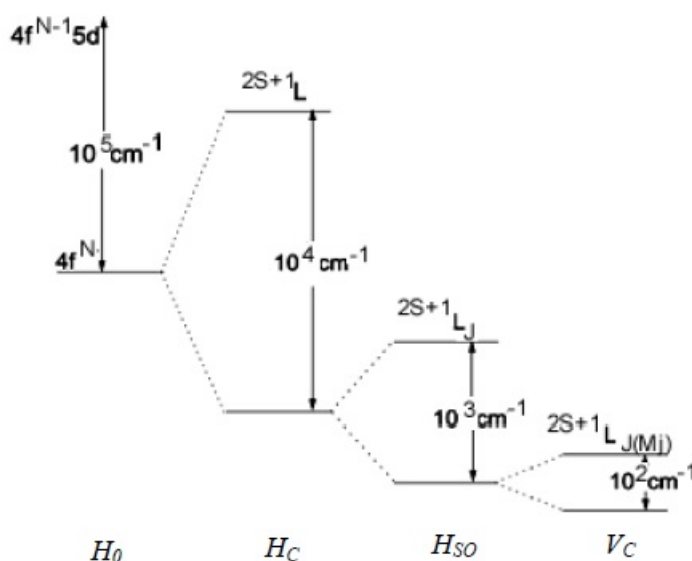


Figura 2.8 – Representação do desdobramento dos níveis de energia (CARMO, 2011).

O estado fundamental é obtido seguindo as regras de Hund, enumeradas como segue:

1. O nível de menor valor de energia é o que possui maior valor de S ;
2. Se existir o mesmo valor de S para diferentes valores de L , o nível de menor energia será o que possui maior valor de L ;
3. Para níveis que surgem de um mesmo valor de L , a ordem em energia é dada com base no preenchimento do orbital. Para orbital com mais da metade preenchida a menor energia será o que possuir o maior valor de J . Para orbital com menos da metade preenchida a menor energia será o que possuir o menor valor de J .

A contração das autofunções f nos terras-raras é refletida em muitas de suas propriedades. Como um resultado desta contração a "casca- f " torna-se uma casca interna, o que pode ser visualizado a partir da Fig.2.9. O fato das autofunções f não penetrarem apreciavelmente no ambiente, junto com a blindagem dos elétrons f produzidos por cascas fechadas s^2p^6 , dificulta qualquer interação forte com o meio externo. Isto faz com que exista uma tendência dos elétrons $4f$ não participarem na formação de ligações químicas.

A Fig.2.9 referente ao Gd^+ foi plotada a partir dos resultados de Freeman e Watson (WYBOURNE, 1965) considerando o método Hartree-Fock não relativístico para as funções de onda. A Fig.2.9, além de mostrar o orbital $4f$ profundamente envolto pelos orbitais $5s$ e $5p$, sugere uma interação praticamente desprezível dos elétrons $6s$ com relação as autofunções $4f$.

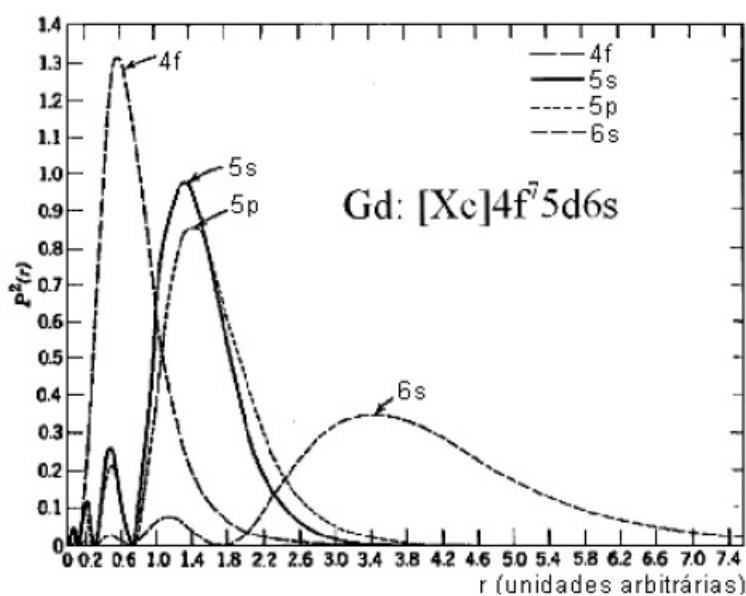
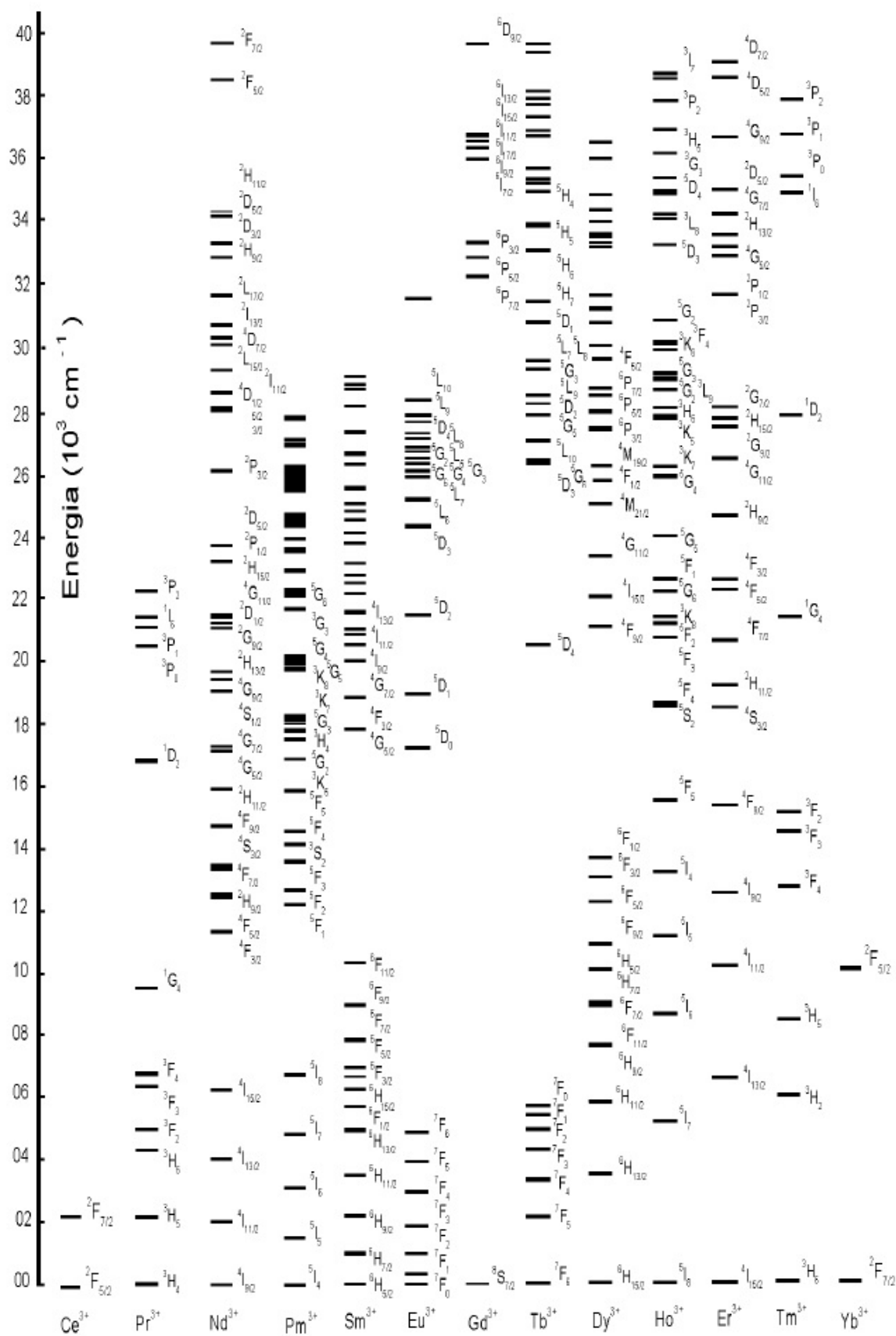


Figura 2.9 – Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como função do raio (r) para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$, e $6s$ do Gd^+ (WYBOURNE, 1965).

Sabe-se que os elétrons da camada $4f$ dos íons terras-raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$. Esta blindagem faz com que as terras-raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível, Fig.2.10.



As transições dos íons TR^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados $4f$, B. Judd (JUDD, 1962) e G. Ofelt (OFELT, 1962) trabalhando independentemente, consideraram as transições nas terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$, $5d$ e $5g$. Dessa mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado de modo que transições podem ser explicadas tanto qualitativa como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt.

2.2.3 Itérbio

O itérbio é uma terra-rara da série dos lantanídeos da tabela periódica que apresenta símbolo Yb , número atômico 70, com configuração eletrônica $[Xe]4f^{14}6s^2$ e massa atômica 173 u. É um elemento metálico, prateado e macio. A temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. A maior utilização é como dopante em vidros e cristais no estado de oxidação 3+ com configuração eletrônica $[Xe]4f^{13}$. Faltando somente um elétron na camada $4f$, o esquema de níveis de energia desta configuração $4f^{13}$ do íon Yb^{3+} é muito simples, consiste apenas do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ em torno de 10200 cm^{-1} (975 nm) e do fundamental ${}^2F_{7/2}$ (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a) que são mostrados na Fig.2.11.

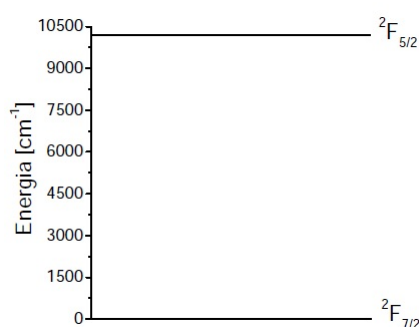


Figura 2.11 – Níveis de energia do Yb^{3+} (CARMO, 2007).

O desenvolvimento de vidros dopados com lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) é de grande interesse pois esses materiais são usados no desenvolvimento de dispositivos fotônicos (DIGONNET, 2001). Atualmente, o íon itérbio (Yb^{3+}) é considerado como o principal dopante para aplicações de lasers de alta potência, emissão laser sintonizável e lasers de pulsos ultracurtos na faixa do infravermelho próximo (EL-SHERIF; EL-TAHLAWY, 2011), (DONG et al., 2011). O ganho destes dispositivos é limitado pela rápida transferência de energia e o relaxamento não radiativo que ocorre dentro do *cluster* de Ln^{3+} (AINSLE et al., 1990), (BLIXT et al., 1991), que pode ser medido através da luminescência cooperativa dos íons Yb^{3+} (GOLDNER et al., 2000), (RYAN; JACKSON, 2007), (MESSIAS et al., 2007). Portanto, a fim de ter um bom desempenho de um dispositivo a base de Yb^{3+} , é necessário limitar a aglomeração do íon terra-rara.

Algumas características do itérbio que podem ser destacadas são: (i) estrutura simples de níveis de energia com o $^2F_{7/2}$ sendo o estado fundamental e o $^2F_{5/2}$ sendo o estado excitado; (ii) banda de absorção centrada em torno de 975 nm (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a); (iii) uma seção de choque relativamente alta, que associada com a posição privilegiada do espectro, permite que o Yb^{3+} possa ser bombeado por *lasers* de diodo; (iv) um excelente sensibilizador para outros Ln^{3+} (AINSLE et al., 1990), (BLIXT et al., 1991); (v) pode apresentar pequenos defeitos quânticos resultando em baixa geração de calor por íon excitado; (vi) a ausência de absorção de estado excitado; (vii) o íon Yb^{3+} pode ser uma sonda local para avaliar a aglomeração do íon Ln^{3+} em sólidos a partir da sua luminescência cooperativa (AUZEL et al., 1994); (viii) a larga banda de emissão do íon Yb^{3+} permite a geração de pulsos ultra-curtos na faixa de femto-segundos (MALINOWSKI et al., 2004).

Neste trabalho utilizaremos o Yb_2O_3 como dopante em vidros fosfatos *PZABP*, com e sem co-dopagem com $ZnTe$. Serão apresentadas medidas de transmitância, absorção óptica, fotoluminescência, tempos de vida de estados excitados e as eficiências quânticas radiativas dos conjuntos de amostras.

2.2.4 Európio

O európio é um elemento químico de símbolo Eu , de número atômico 63, apresenta massa atômica $152 u$ e configuração eletrônica $[Xe]4f^76s^2$. O óxido de európio (Eu_2O_3) é extensamente usado como componente do fósforo vermelho usado em telas de televisores a cores. Também, é empregado como um agente para a produção de vidros fluorescentes. Utilizado na forma de óxido de európio (Eu_2O_3) pode apresentar dois estados de oxidação: 2+ e 3+, sendo os íons trivalentes (Eu^{3+}) eficientes emissores no vermelho, enquanto que os divalentes (Eu^{2+}) emitem na região do verde e estes oxidam facilmente para Eu^{3+} . Os Eu^{3+} são os mais utilizados em estudos de fotoluminescência devido sua emissão ser estreita e de alta intensidade, sendo que as transições ocorrem do nível 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) dentro da camada $4f$. O diagrama de energia para os íons de Eu^{3+} são apresentados na Fig. 2.12, onde o nível 7F_0 é o estado fundamental.

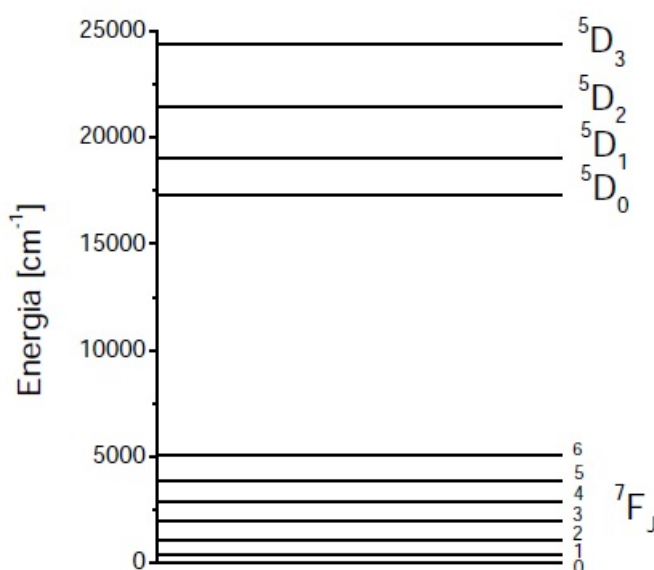


Figura 2.12 – Diagrama dos primeiros níveis de energia do Eu^{3+} (CARMO, 2007).

O diagrama de energia do Eu^{3+} , descrito na Figura 2.12, apresenta uma peculiaridade que é a grande distância entre os níveis 5D_0 e 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) quando comparado com as distâncias entre os níveis superiores a 5D_0 e as distâncias entre os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Essa peculiaridade faz com que as excitações que ocorrem acima de 5D_0 decaia de forma não-radiativa até este nível, e as excitações em 7F_6 ou inferior decaia também de forma não-radiativa até 7F_0 . Assim, os processos radiativos ficam limitados a decaimentos do nível 5D_0 para um dos níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). (LAVÍN et al., 2003)

O primeiro nível excitado, 7F_1 , está apenas a 350 cm^{-1} acima do estado fundamental 7F_0 . Desta forma em temperatura ambiente, a população térmica do nível 7F_1 não pode ser negligenciada, já que cerca de 65% dos íons ocupam o nível 7F_0 e 35% o nível 7F_1 (DEUN et al., 1998).

Os espectros de emissão dos íons de Eu^{3+} podem trazer informações a respeito do material hospedeiro. Por exemplo, podemos citar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ observável apenas em ambientes de baixa simetria. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, sendo que sua intensidade independe do ambiente. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico, é hipersensível ao ambiente onde estão inseridos os íons (SILVA, 2014).

Vidros dopados com íons Eu^{3+} merecem uma extensa investigação devido às suas possíveis aplicações por apresentar uma banda de emissão estreita e intensa (luz avermelhada) para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Assim, neste trabalho apresentamos um estudo sobre vidros fosfatos dopados com Eu^{3+} e co-dopados com $ZnTe$ por meio de absorção óptica, microscopia de força atômica (AFM), espectros de luminescência e tempos de vida radioativos, assim como análise dos parâmetros de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

2.3 Nanopartículas

Nesta seção serão apresentadas as características gerais das nanopartículas. São utilizados neste trabalho nanopartículas semicondutoras de telureto de zinco ($ZnTe$) dopando o vidro juntamente com íons terras-raras itérbio (Yb^{3+}) e európio (Eu^{3+}) com estado de oxidação 3+. O objetivo é estudar as interações entre as nanopartículas e os íons terras-raras.

2.3.1 Aspectos gerais

Segundo a Organização Internacional de Normalização (ISO), uma nanopartícula é um objeto discreto, onde todas as três dimensões cartesianas são menores que 100 nm. A norma define igualmente objetos bidimensionais (nanodiscos e nanoplacas) e unidimensionais (nanofibras e nanotubos). Comprimentos de ligação atômica são da ordem de 0,1 nm, e, por essa razão, um limite inferior de 1 nm é frequentemente citado para as nanopartículas. Esta gama de dimensões 1-100 nm se sobrepõe consideravelmente àquela que anteriormente era atribuída ao campo da ciência coloidal de 1 nm a 1000 nm, que às vezes é alternativamente chamada de *mesoescala*. Assim, não é raro encontrar na literatura que se refere a nanopartículas e partículas coloidais em igualdade de condições. A diferença é essencialmente semântica para partículas abaixo de 100 nm de tamanho. Embora o tamanho da maioria das moléculas se encaixe no esquema de tamanhos acima, as moléculas individuais não são geralmente referidas como nanopartículas.

Neste trabalho, as nanopartículas utilizadas como dopantes em vidros de interesse são os *pontos quânticos* ou *nanocristais* semicondutores de $ZnTe$. Ao reduzir-se o tamanho das partículas, as propriedades físicas são alteradas; para sistemas de nanopartículas, efeitos de superfícies tornam-se mais pronunciados, além de apresentarem efeitos de confinamento quântico (GAN; XU, 2006).

2.3.2 Confinamento quântico

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de *de Broglie* λ_B , o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema. No semicondutor *bulk*, a densidade de portadores varia de um modo contínuo. Ao colocarem-se barreiras de potenciais, limitando ou quantizando os movimentos de portadores, ocorrerá uma discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas. Se somente uma das direções é comparável a λ_B , o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (poços quânticos). Já quando a limitação de movimentos de portadores ocorre em duas ou três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos), respectivamente. As diferentes possibilidades de discretização, de acordo com os vários tipos de confinamento, são mostradas qualitativamente na Fig.2.13.

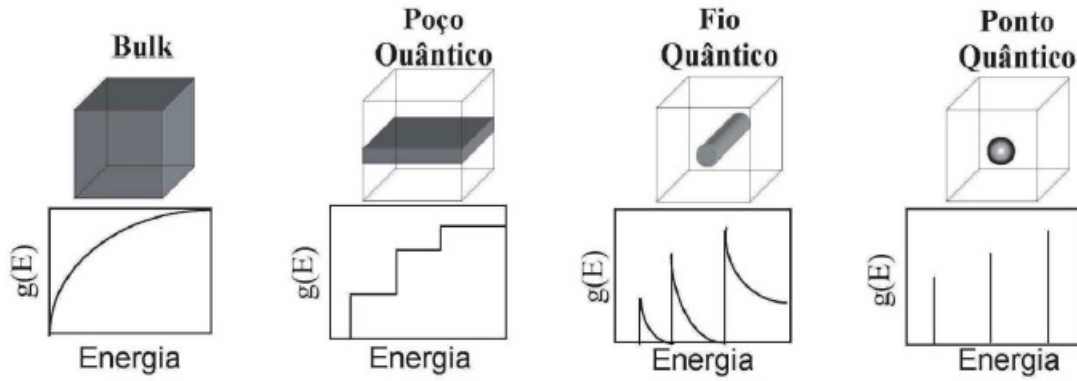


Figura 2.13 – Representação da densidade de estados com o confinamento quântico (CARMO, 2011).

O raio de Bohr do éxciton a_B (quase partícula formada pela interação de um elétron no estado excitado e um buraco), para um material semiconductor, é calculado através da suposição de uma estrutura do tipo átomo de hidrogênio formado pelo par elétron-buraco, inseridos em um meio com constante dielétrica ϵ_m , que blinda a interação coulombiana entre o par, de forma que:

$$e_{blind}^2 \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_m}. \quad (2.3.1)$$

Considera-se a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco como:

$$\mu_{eb}^* = \frac{m_e^* m_b^*}{m_e^* + m_b^*}, \quad (2.3.2)$$

na qual m_e^* é a massa efetiva do elétron e m_b^* é a massa efetiva do buraco. Define-se o raio de Bohr do éxciton como sendo

$$a_B = \frac{\epsilon_m \hbar^2}{\mu_{eb}^* e^2}. \quad (2.3.3)$$

Em 1982, Alexander L. Efros e Alexei L. Efros (EFROS; EFROS, 1982) apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas m_i ($i = e, b$, respectivamente, para elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R_p , utilizando-se a aproximação de função envelope. Comparando o raio de Bohr do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico, esse modelo apresenta três casos de confinamento quântico (BANYAI; KOCH, 1993):

Confinamento fraco Quando o raio R_p do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} . Nesse regime presume-se tipicamente que o confinamento quântico não interfere no movimento relativo do par elétron-buraco, tendo a quantização apenas no movimento do centro de massa. Dessa forma o material comporta-se como estando no estado *bulk*;

Confinamento médio Quando o raio R_p do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e maior que do buraco a_{Bb} . Essa situação ocorre quando a massa do buraco é

muito maior que a massa do elétron. Nesse regime a influência do confinamento quântico é substancialmente diferente para elétron e buraco;

Confinamento forte Quando o raio de R_p do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} . Nesse regime os movimentos individuais dos elétrons e dos buracos são quantizados.

2.3.3 Nanopartículas semicondutoras

As propriedades ópticas de nanopartículas semicondutoras são muito diferentes daquelas de forma volumétrica (*bulk*). Devido ao efeito de confinamento quântico, bandas de condução e de valência dos materiais volumétricos separam-se em uma série de níveis de energia discretos, e os efeitos de superfície se tornam cada vez mais importantes (GAN, 1991). Com a redução do tamanho das nanopartículas ocorre um deslocamento da banda de absorção para o azul, ou seja, o *gap* de energia se torna maior.

O tamanho das nanopartículas (veja subseção 4.3.2) pode ser estimado utilizando-se um simples modelo de confinamento baseado na *aproximação de massa efetiva* (BRUS, 1984). Neste caso, a energia do estado de mais baixa energia da nanopartícula com raio R_p menor que o raio de Bohr do éxciton a_B pode ser estimado por

$$E_{conf}(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{eb}^* R_p^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon_m R_p}. \quad (2.3.4)$$

Enquanto a posição do pico de absorção depende do *gap* de energia e, consequentemente, do tamanho da partícula, a forma e largura da banda de absorção são fortemente influenciadas pela distribuição de tamanho, bem como pela forma e estequiometria da nanopartícula. Portanto, amostras polidispersas normalmente exibem apenas uma banda no espectro de absorção na posição da transição excitônica. Bandas de absorção menos pronunciadas na faixa de comprimento de onda menores correspondem a estados excitados de maior energia. Como regra geral, pode-se afirmar que quanto maior o número de bandas de absorção e mais resolvidas são no espectro, menor é a dispersão de tamanho da amostra.

A fotoluminescência apresentada por semicondutores é proveniente de absorver fótons com energia superior ao *gap*. Após a absorção cria-se um par elétron-buraco que relaxa via fônons para o estado excitado com menor energia. A emissão de luz ocorre a partir do estado excitado com menor energia e, por isso, apresenta comprimento de onda maior que a do fóton incidente (energia menor que a do fóton incidente), Fig.2.14. O tempo gasto para a emissão é chamado de tempo de vida de fluorescência. Os fótons emitidos têm uma energia de confinamento E_{conf} correspondente ao *gap* dos nanocristais e, por isso, a cor de emissões pode ser ajustada alterando-se o tamanho das nanopartículas. A largura da banda de emissão está relacionada com a dispersão de tamanho das nanopartículas na amostra.

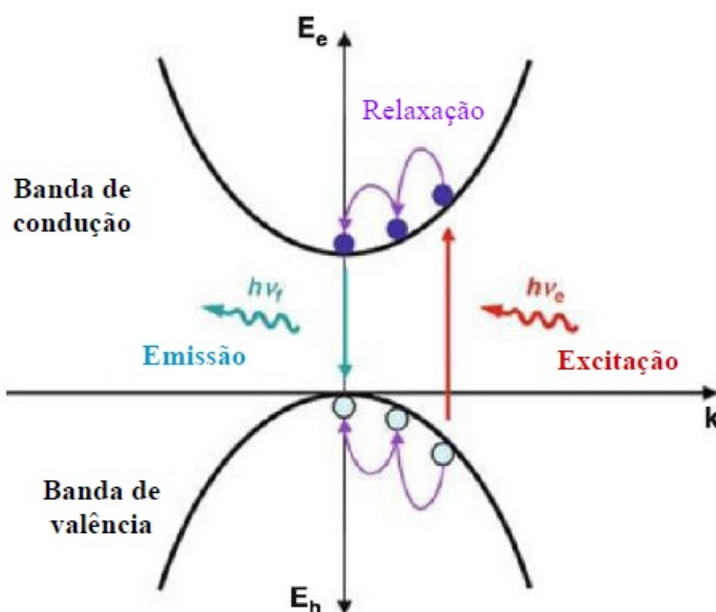


Figura 2.14 – Processo de fotoluminescência em semicondutores (FOX, 2001).

Neste trabalho o interesse recai sobre pontos quântico crescidos em sistemas vítreos, que é uma das técnicas mais antigas e usadas com frequência na obtenção de pontos quânticos semicondutores. Os primeiros indícios da existência de pequenas inclusões de, por exemplo, CdSe e CdS em vidros de silicato causando uma coloração amarela para vermelha no vidro foram publicados por Rocksby (1932). Desde 1960, vidros dopados com semicondutores têm sido amplamente aplicados como filtros de cor corta baixo (*sharp-cut*) em óptica. O conceito de confinamento quântico explica a distinção entre a coloração dos vidros por mudanças na estequiometria dos cristais mistos de CdS_xSe_{1-x} ou por alterações de tamanho dos nanocristais binários, esse conceito foi introduzido por Alexander L. Efros e Alexei L. Efros (1982), e confirmado experimentalmente por Ekimov e Onushenko (1984). Ao mesmo tempo, a mudança de cor de soluções de semicondutores coloidais, Fig. 2.15, foi discutida no contexto dos efeitos de confinamento quântico por Rosetti e outros (1984). Um período de processos para o controle do crescimento desses nanocristais semicondutores segue-se pela década de 1980, combinado com uma investigação detalhada do comportamento óptico linear e não-linear (CARMO, 2011).



Figura 2.15 – Emissão de soluções contendo nanopartículas semicondutoras; O tamanho das nanopartículas cresce da esquerda para direita (CARMO, 2011).

As posições espectrais dos picos de absorção mudam para energias mais elevadas e as linhas tornam-se mais amplas com a redução do tamanho dos nanocristais. A explicação para essas mudanças espectrais no espectro de absorção por um efeito dependente do tamanho foi o início de pesquisas intensivas sobre o confinamento quântico tridimensional em materiais semicondutores. A dependência com o tamanho das propriedades ópticas de pontos quânticos foi um dos principais temas abordados em pesquisas nas últimas décadas. O enorme crescimento de dados experimentais (Ekimov e outros 1985, 1991; Borelli e outros 1987; Brus 1991; Bawendi e outros 1990; Henglein 1988; Wang 1991), e o aumento da exatidão dos conceitos teóricos (Hang e Banyai 1989; D’Andrea e outros 1992; Banyai e Koch 1993) resultou em um entendimento crescente das propriedades eletrônicas e ópticas de pontos quânticos (WOGGON, 1996).

Um dos principais motivos de se estudar pontos quânticos é quanto à procura de espectros de absorção/emissão em região de interesse para aplicação em opto-eletrônica. Esses espectros são provenientes da absorção/emissão de fótons envolvendo níveis ou bandas de energia.

Com o efeito de confinamento quântico, pode-se ter a energia do *gap* de uma grande variedade de semicondutores para a região do ultravioleta ao infravermelho, conforme mostra o diagrama de energia da Fig.2.16.

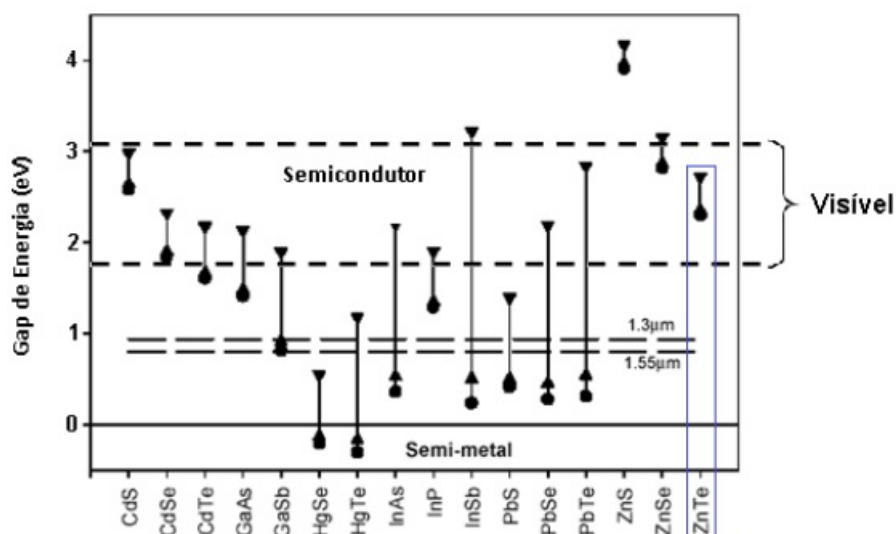


Figura 2.16 – Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ● o *gap* do *bulk*, em △ o *gap* de nanocristais com raio de 10 nm e em ▽ o *gap* de nanocristais com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica. (SILVA, 2012).

No diagrama de energia da Fig.2.16 observa-se que a variação da energia do *gap* para o telureto de zinco (*ZnTe*) é pequena comparada com outros semicondutores, como por exemplo, o telureto de chumbo (*PbTe*), antimoneto de índio (*InSb*) e seleneto de chumbo (*PbSe*). Esta diferença na variação da energia do *gap* ocorre, devido aos semicondutores apresentarem raios de Bohr do éxciton diferentes.

2.3.4 Semicondutor *ZnTe*

Nos últimos anos, a fabricação de telureto de zinco (*ZnTe*) tem despertado grande interesse na comunidade científica, principalmente devido as suas aplicações na região do ultravioleta - visível (UV-Vis). Este material faz parte da classe de semicondutores II-VI, com uma estrutura cúbica do tipo *zincblende* (ASHCROFT; MERMIN, 1976), raio de Bohr do éxciton de 5,2 nm (ZHAO et al., 2006) e energia do *gap* em torno de 2,3 eV (FOX, 2001), a temperatura ambiente. Devido as suas propriedades interessantes, o *ZnTe* é um dos semicondutores mais atraentes para a fabricação de vários dispositivos opto-eletrônicos, como diodos emissores de luz verde altamente eficientes, células solares, dentre outros (ERSCHING et al., 2009). O principal interesse nesses semicondutores é devido ao seu efeito de confinamento quântico, fortemente dependente do tamanho (DESNICA et al., 2004). Como consequência da redução da dimensionalidade, a energia do *gap* aumenta com o decréscimo do tamanho da nanoestrutura, que pode ser observado tanto a partir de espectros de absorção como de emissão, pelo deslocamento de suas correspondentes bandas para energias mais altas. Dessa forma é possível obter materiais semicondutores de *ZnTe* com propriedades desejadas a partir do controle da forma e do tamanho dos mesmos utilizando vários métodos de síntese (SILVA, 2012).

Os pontos quânticos (PQs) semicondutores de $ZnTe$, devido aos efeitos de confinamento quântico, exibem propriedades eletrônicas, ópticas e fotoquímicas únicas que diferem significativamente daquelas observadas no material com propriedades de *bulk*. Uma das características mais interessantes é a capacidade de controlar essas propriedades em comprimentos de onda específicos na região do UV próximo-azul-verde do espectro eletromagnético, resultando em várias aplicações opto-eletrônicas nessa região. Uma forma de produzir PQs com um custo relativamente baixo, comparado com outras técnicas, é crescê-los em um sistema vítreo hospedeiro, o qual é sintetizado utilizando o Método de Fusão. Assim, a partir de tratamentos térmicos pós-fusão, os íons precursores se difundem e formam nanocristais. Dois parâmetros são fundamentais nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento térmico, que permitem o controle do tamanho dos nanocristais (SILVA, 2012).

2.4 Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia óptica consiste no estudo da interação da radiação - na faixa do ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho - com a matéria (sólido, líquido ou gás). A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria de várias maneiras, dentre elas: absorção, espalhamento, emissão e reflexão da radiação incidente. Isso pode ser visto na Fig.2.17, na qual as intensidades das radiações incidente, espalhada, refletida, emitida, absorvida e transmitida são I_0 , I_E , I_R , $I_{E'}$, I_A e I , respectivamente.

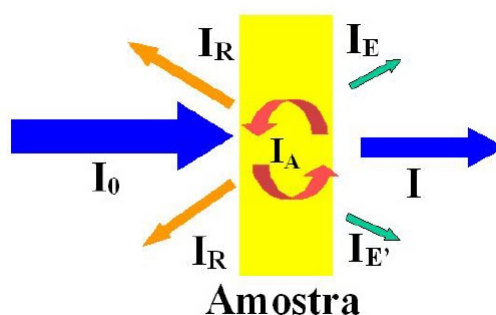


Figura 2.17 – Interação da radiação com a matéria.

Dessas grandezas podem ser obtidas as seguintes relações (FOWLES, 1989) para o coeficiente de transmissão, denominado *transmitância* (T):

$$T = \frac{I}{I_0}; \quad (2.4.1)$$

o coeficiente de reflexão, denominado *refletância* (R):

$$R = \frac{I_R}{I_0}; \quad (2.4.2)$$

para a *absorção* (A):

$$A = \frac{I_A}{I_0}. \quad (2.4.3)$$

Considerando esses três processos como sendo os dominantes, a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$T + R + A = 1. \quad (2.4.4)$$

A lei de Lambert-Beer (DEMTRÖDER, 1996) relaciona a intensidade transmitida (I) com a intensidade incidente (I_0), com a distância percorrida ℓ ($[\ell]=\text{cm}$) no meio e com o coeficiente de absorção α ($[\alpha] = \text{cm}^{-1}$), da seguinte forma:

$$I = I_0 e^{-\alpha \ell}. \quad (2.4.5)$$

O coeficiente de absorção linear (α) pode ser escrito em termos das intensidades incidente e transmitida (são medidas com facilidade em laboratório):

$$\alpha(E) = \frac{\log(I_0/I)}{\ell \log e} = \frac{Abs}{\ell \log e}, \quad (2.4.6)$$

no qual E é o número de onda ($[E]=\text{cm}^{-1}$), definido como o inverso do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, e Abs é a grandeza *absorbância* ou *densidade óptica*, definida por:

$$Abs = \log\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (2.4.7)$$

A absorbância é uma grandeza que depende da espessura da amostra (distância que o feixe atravessa). Para a comparação de diversas amostras é útil o coeficiente de absorção linear, uma vez que ele não depende da espessura da amostra. O coeficiente de absorção linear representa o quanto o material absorve em determinado comprimento de onda.

O coeficiente de absorção apresenta uma dependência linear com a concentração do elemento absorvedor, na qual a constante de proporcionalidade é a *seção de choque de absorção* σ do elemento absorvedor. Sendo N a concentração do elemento absorvedor ($[N]=\text{ions}/\text{cm}^3$), a seção de choque de absorção é dada por:

$$\sigma_{0j}(E) = \frac{\alpha(E)}{N}, \quad (2.4.8)$$

na qual o índice 0 se refere ao estado fundamental e o índice j ($j = 1, 2, \dots$) se refere ao 1º estado excitado ($j=1$), ao 2º estado excitado ($j=2$), e assim por diante.

Na análise dos espectros de absorção (ou emissão) verifica-se que as intensidades são diferentes para cada comprimento de onda (energia). Já foi visto que cada material possui uma estrutura de níveis (ou banda) de energia característica que define quais as energias que ocorrem nas transições.

A partir da seção de choque de absorção, é possível definir uma grandeza denominada *força de oscilador experimental* ($P_{exp}(i, f)$) que irá variar para cada transição, como sendo (LIU; JACQUIER, 2005):

$$P_{exp}(i, f) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2} \int \sigma_{i,f}(E) dE, \quad (2.4.9)$$

na qual m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron (**todos na unidade cgs**) e os índices i e f se referem ao estado inicial e final, respectivamente, do elemento absorvedor. A integral é utilizada porque a transição apresenta uma certa largura, e toda a transição deve ser levada em consideração. A força de oscilador é uma grandeza adimensional relacionada com a intensidade da transição. Utiliza-se o termo *força de oscilador experimental* para o valor obtido a partir de medições, e *força de oscilador teórica* para valores obtidos a partir de cálculos da transição.

Pela substituição da Eq.(2.4.8) na Eq.(2.4.9), a forma mais usual para a força de oscilador experimental pode ser obtida:

$$P_{exp}(i, f) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha_{i,f}(E) dE, \quad (2.4.10)$$

onde $m_e = 9,11 \times 10^{-28} g$ é a massa do elétron $c = 2,9979 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1}$ é a velocidade da luz, $e = 4,8063 \times 10^{-10} stc$ ($stc^2 = g \cdot cm^3 \cdot s^{-2}$) é a carga eletrônica, $N(cm^{-3})$ é a concentração de íons na amostra e $\alpha(cm^{-1})$ é o coeficiente de absorção linear das amostras.

Outra grandeza que se relaciona com a intensidade da transição é a taxa de transição radiativa, que representa a probabilidade de uma dada transição ocorrer de forma radiativa, ou seja, emitindo um fóton. Discutiremos isso na próxima seção.

2.5 Taxas de transições radiativas

A radiação eletromagnética apresenta propriedades consistentes com a teoria ondulatória e apresenta também, em certas situações, propriedades típicas de partícula. Essa é uma característica da natureza da luz (radiação eletromagnética), também observada em certas partículas (como elétrons).

Nem todas as interações entre a radiação eletromagnética e a matéria podem ser explicadas em termos da teoria de ondas. A compreensão de certas interações requer que a radiação seja visualizada como uma partícula ou um pacote de energia denominado *fóton*. O foco deste trabalho está na análise dos processos de absorção e emissão de fótons pelas amostras. Com os procedimentos experimentais discutidos no Capítulo 3, foi possível observar esses processos e verificar que eles ocorrem apenas para alguns comprimentos de onda (energia) característicos. Nesta seção serão expostas as explicações para os processos de absorção e emissão de fótons através dos cálculos das taxas de transições.

2.5.1 Transição espontânea e induzida

Para a obtenção das taxas de transições é preciso considerar o campo eletromagnético quantizado e a teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem. Daí será possível compreender fenômenos como a emissão espontânea, que se refere à situação que um átomo faz

a transição de um estado excitado para outro de menor energia, na ausência de qualquer campo externo, emitindo um fóton com a diferença de energia dos níveis.

Esteja inicialmente um átomo excitado no nível 2 colocado em um meio óptico grande ao ponto de os efeitos de bordas serem irrelevantes. Inicialmente será calculado a taxa para o processo descrito na Fig.2.18, no qual o átomo decai do estado 2 para o estado 1 devido à interação com um simples modo de radiação do meio óptico, por exemplo, l . O modo l , simultaneamente, faz a transição do estado $|n_l\rangle$ para o estado $|n_l + 1\rangle$.

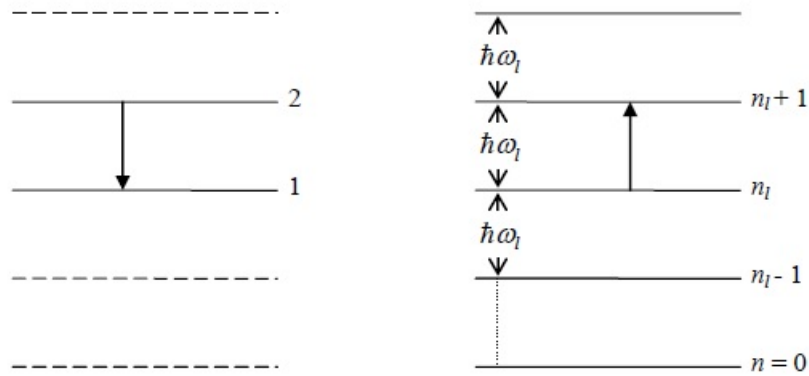


Figura 2.18 – Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão.

O hamiltoniano total para o elétron interagindo com o campo eletromagnético, escolhendo o calibre (*gauge*) de Coulomb, é:

$$H = \frac{1}{2m_e} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + V(\vec{r}), \quad (2.5.1)$$

no qual m_e é a massa do elétron, e é a carga do elétron, $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ é o operador momento e $\vec{A}(\vec{r}, t)$ é o potencial vetor eletromagnético. Devido à dependência em \vec{r} do potencial vetor, \vec{A} e \vec{p} não comutam, mas utilizando o resultado geral

$$[p_i, F(\vec{q}, t)] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial q_i}, \quad (2.5.2)$$

verifica-se que

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} - i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (2.5.3)$$

no qual os índices repetidos representam soma na Eq.(2.5.2) e foi utilizado a escolha do calibre de Coulomb, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$. Então o hamiltoniano total será:

$$H = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e}{m_e} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m_e} A^2 + V(\vec{r}). \quad (2.5.4)$$

O termo contendo A^2 pode ser negligenciado, pois corresponde a fenômenos que envolvem dois fótons. Atinge-se assim o hamiltoniano de interação, sendo o modo k correspondente

a uma onda plana propagando-se ao longo de \vec{k} com polarização ε :

$$H' = ie\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\varepsilon_m}} \left[a_{\vec{k},\varepsilon}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k},\varepsilon}^- e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \hat{e}_{\vec{k},\varepsilon} \cdot \vec{r}. \quad (2.5.5)$$

O hamiltoniano de interação foi obtido utilizando-se a expressão quantizada do potencial vetor eletromagnético. Dessa forma o potencial vetor eletromagnético é escrito em termos dos operadores de criação ($a_{\vec{k},\varepsilon}^+$) e aniquilação ($a_{\vec{k},\varepsilon}^-$) de fótons.

A expansão do termo $e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ em série de Taylor resulta nos chamados *termos de multipolos* para o potencial vetor. Esse procedimento é possível, pois em geral o comprimento de onda envolvido (~ 500 nm) é muito maior que os raios atômicos (~ 1 Å). A aproximação de dipolo elétrico consiste em considerar apenas o primeiro termo dessa expansão. Porém, em alguns casos, o segundo termo da expansão torna-se o dominante, pois o termo de dipolo elétrico é zero no cálculo do elemento de matriz. Nesses casos então dizemos que a interação é devido a dipolo magnético. A princípio em todos os processos existem interações devido a todos os multipolos, mas as interações de ordem superior são muito menores. Sendo assim o erro cometido na aproximação, tomando-se apenas a primeira ordem diferente de zero, é desprezível.

Considerando-se a transição descrita na Fig. 2.18, o estado inicial é $|2, n_k\rangle$, no qual o átomo está no nível 2 e o modo (\vec{k}, ε) tem n_k quanta. No estado final o átomo estará no nível 1, e o modo ganhará um *quantum* de radiação eletromagnética passando para o estado $(n_k + 1)$. A taxa de transição do sistema do estado inicial $|2, n_k\rangle$ para o estado final $|2, n_k + 1\rangle$ é obtida a partir da teoria de perturbação dependente do tempo, utilizando-se o hamiltoniano de interação descrito por (2.5.5) na aproximação de dipolo elétrico, como sendo

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 1, n_k + 1 | H' | 2, n_k \rangle|^2 \delta(E_{inicial} - E_{final})$$

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\varepsilon_m} \right) |\langle 1, n_k + 1 | (a_{\vec{k},\varepsilon}^+ - a_{\vec{k},\varepsilon}^-) \hat{e}_{\vec{k},\varepsilon} \cdot \vec{r} | 2, n_k \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (2.5.6)$$

Usando $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k},\varepsilon}^+ | n_k \rangle = \sqrt{n_k + 1}$ e $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k},\varepsilon}^- | n_k \rangle = 0$, a Eq.(2.5.6) representa a taxa de transição total para o modo (\vec{k}, ε) ; no entanto, com a divisão dessa taxa em dois termos, a taxa induzida será descrita pela parte proporcional a n_k , e o termo independente de n_k descreverá a taxa espontânea. Ou seja, para ocorrer à transição induzida é necessária a interação com uns *quanta* de radiação n_k já existente, e a transição espontânea ocorre mesmo sem a presença de outros *quanta* de radiação.

$$W_{induzida/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \varepsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k},\varepsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}) n_k, \quad (2.5.7)$$

$$W_{espontanea/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \varepsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k},\varepsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}), \quad (2.5.8)$$

$$W_{modo} = W_{induzida/modo} + W_{espontanea/modo}, \quad (2.5.9)$$

nos quais $\vec{r}_{12} \equiv \langle 1 | \vec{r} | 2 \rangle$. Um importante resultado obtido é que a razão entre a taxa induzida e a taxa espontânea de um único modo é o número de *quanta* de radiação eletromagnético n_k desse modo.

É possível repetir os cálculos para a situação em que o estado inicial é descrito por $|1, n_k + 1\rangle$ e o estado final é descrito por $|2, n_k\rangle$, sendo esse o caso em que o campo perde um *quantum* e o átomo eleva seu estado de energia. A taxa de transição é dada por:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\langle 2, n_k | (a_{\vec{k}, \epsilon}^+ - a_{\vec{k}, \epsilon}) \hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r} | 1, n_k + 1 \rangle|^2 \delta(E_1 + \hbar \omega_{\vec{k}} - E_2). \quad (2.5.10)$$

Utilizando $\langle n_k | a_{\vec{k}, \epsilon} | n_k + 1 \rangle = \sqrt{n_k}$ e $\langle n_k | a_{\vec{k}, \epsilon}^+ | n_k + 1 \rangle = 0$, a Eq.(2.5.10) se torna:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\langle 2 | \hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r} | 1 \rangle|^2 n_k \delta(E_1 + \hbar \omega_{\vec{k}} - E_2). \quad (2.5.11)$$

A Eq.(2.5.11) representa a taxa induzida e nota-se que $W_{espontanea} = 0$. Ou seja, um sistema atômico não faz espontaneamente uma transição para um estado de maior nível de energia. A taxa de transição induzida entre dois pares de auto-estados é a mesma tanto para subir o nível de energia (absorção) quanto para diminuir o nível de energia (emissão).

A Eq.(2.5.8) representa a taxa de transição espontânea para um simples modo de radiação. Para determinarmos a taxa de transição espontânea total, é preciso somar todos os modos da radiação (presumindo-se que não há interação entre os modos). A soma dos modos será:

$$W_{espontanea} = \sum_{\vec{k}, \epsilon} \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}}). \quad (2.5.12)$$

Se houver uma alta densidade de modos, é possível utilizar uma integral em vez do somatório:

$$\sum_{\vec{k}} = F(\vec{k}) = \int \int \int F(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (2.5.13)$$

no qual $\rho(\vec{k})$ é a densidade de modos e o número de modos eletromagnéticos com vetor \vec{k} dentro de um volume $d\vec{k}$ é

$$\rho(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{V}{8\pi^3} d\vec{k} = \frac{V k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi}{8\pi^3}. \quad (2.5.14)$$

A taxa de transição espontânea será então:

$$W_{espontanea} = \frac{e^2}{8\pi^2 \epsilon_m} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \omega_{\vec{k}} |\hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(\hbar \omega_0 - \hbar \omega_{\vec{k}}) k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi$$

$$W_{espontanea} = \frac{e^2 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(\hbar \omega_0 - \hbar \omega_{\vec{k}}) (\hbar \omega_{\vec{k}})^3 d(\hbar \omega_{\vec{k}}) \sin \theta d\theta d\phi, \quad (2.5.15)$$

na qual foi usado $\hbar\omega_0 \equiv E_2 - E_1$ e $\omega_{\vec{k}} = kc/n$. A integração em $\hbar\omega_{\vec{k}}$ resulta em:

$$W_{espontanea} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\vec{r}_{12}|^2 (\cos \Theta^\lambda)^2 \sin \theta d\theta d\phi, \quad (2.5.16)$$

na qual o ângulo $\cos \Theta^\lambda$ é definido por:

$$\cos \Theta^\lambda = \frac{|\hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12}|}{|\vec{r}_{12}|}. \quad (2.5.17)$$

Agora é necessário somar sobre os dois estados de polarização independente de \vec{k} e integrar sobre todas as direções de propagação. Da Fig.2.19 é possível concluir que

$$\cos \Theta^1 = \sin \theta \cos \phi \quad (2.5.18)$$

e

$$\cos \Theta^2 = \sin \theta \sin \phi \quad (2.5.19)$$

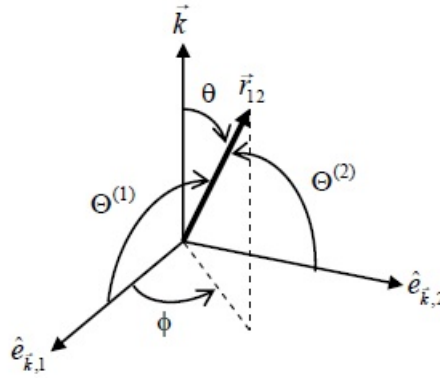


Figura 2.19 – Sistemas de coordenadas usadas para calcular a integral na Eq.(2.5.16)

Substituindo (2.5.18) e (2.5.19) em (2.5.16), a taxa de transição espontânea será dada por:

$$W_{espontanea} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [(\sin \theta \cos \phi)^2 + (\sin \theta \sin \phi)^2] \sin \theta d\theta d\phi, \quad (2.5.20)$$

O cálculo dessa integral resulta finalmente na taxa de transição para a emissão espontânea:

$$W_{espontanea} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2, \quad (2.5.21)$$

na qual,

$$|\vec{r}_{12}|^2 = |x_{12}|^2 + |y_{12}|^2 + |z_{12}|^2. \quad (2.5.22)$$

A Eq.(2.5.21) foi obtida primeiramente por W. Heisenberg pela utilização do princípio da correspondência. Os resultados apresentados aqui foram também obtidos por Einstein através

de argumentos clássicos em 1917, e são conhecidos como *coeficientes de Einstein*. Para maiores detalhes, consultar (YARIV, 1988; SAKURAI, 1967).

É mais usual na literatura a utilização do símbolo A_{if} como o coeficiente de Einstein de emissão espontânea ($W_{espontanea}$), B_{if} como o coeficiente de emissão induzida (ou estimulada) ($W_{induzida}$) para uma transição do estado excitado i para um estado de menor energia f , e para a absorção utiliza-se também B_{if} , mas nesse caso o estado inicial i é o de menor energia e o estado final f é o de maior energia. É mais conveniente para o estudo nesta tese relacionar o coeficiente A_{if} com a *força de oscilador* nas unidades *cgs* (WEBER, 1967):

$$A_{if} = \frac{8\pi^2 E^2 n^2}{m_e c} P(i, f), \quad (2.5.23)$$

na qual a força de oscilador $P(i, f)$ é a força de oscilador experimental (2.4.9) ou a força de oscilador teórica $P_{cal}(i, f)$ do estado inicial i para o estado final f , para um sistema em que o estado inicial possui g_i estados degenerados, definida por:

$$P_{cal}(i, f) = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3 h e^2} \frac{1}{g_i} S(i, f). \quad (2.5.24)$$

Na Eq. 2.5.24 a divisão por três é devido à orientação aleatória dos elementos absorvedores (emissores). Foi introduzido o símbolo $S(i, f)$, definido por Condon e Shortley (CONDON; SHORTLEY, 1935) como a *força de linha* entre os níveis i e f :

$$S(i, f) = e^2 \sum_{\alpha, \beta} |\langle \alpha | \hat{V} | \beta \rangle|^2, \quad (2.5.25)$$

na qual \hat{V} é o operador que interage na transição entre os estados i e f , α e β são as componentes dos respectivos estados i e f . A força de linha é utilizada para simplificar a notação, em comparação a força de oscilador.

O cálculo do valor de (2.5.25) pode-se tornar um trabalho muito árduo para sistemas complexos constituídos por vários átomos ou elétrons. A dificuldade surge na hora da descrição das funções de ondas dos estados iniciais e finais. Os elementos terras-raras apresentam conflitos entre o cálculo de (2.5.25) e os dados experimentais. Por essa razão, B. R. Judd e G. S. Ofelt desenvolveram uma teoria que leva seus nomes e que descreve as transições desses elementos. Ela será tratada na próxima seção.

2.5.2 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt foi desenvolvida em 1962 de forma independente por Brian R. Judd e George S. Ofelt. Eles consideraram contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino nas funções de onda da configuração $4f^N$. Esses termos misturam as funções de onda da configuração $4f^N$ com as das configurações $4f^{N-1}5d$. O desenvolvimento dessa teoria requer um árduo trabalho matemático e inúmeras aproximações. O enfoque

deste trabalho não é apresentar o desenvolvimento da Teoria de Judd-Ofelt, mas apenas enfatizar as passagens mais importantes e usar seus resultados, ficando a critério do leitor uma análise mais detalhada que pode ser feita através das referências (JUDD, 1962), (OFELT, 1962), (WEBER, 1967) e (LIU; JACQUIER, 2005).

As funções de onda de cada estado possuem paridade ímpar (-1) ou par (+1), e por convenção a paridade do fóton é determinada pelo termo da expansão de multipolo envolvida na transição: dipolo elétrico possui paridade ímpar (-1); dipolo magnético possui paridade par (+1); e, quadrupolo elétrico possui paridade par (+1). Otto Laporte (1902-1971) em 1924 descobriu de forma empírica a lei de conservação de paridade (LAPORTE, 1924):

Lei de Laporte: estados com paridade par podem ser conectados por transição de dipolo elétrico apenas com estados de paridade ímpar, e com paridade ímpar apenas com estados de paridade par.

Ou seja, a paridade do estado inicial deve ser igual à do estado final multiplicada pela paridade do operador envolvido na transição.

As transições nos elementos terras-raras ocorrem entre estados da configuração $4f^N$. Isso significa que as funções de onda dos estados possuem a mesma paridade e, conseqüentemente, não seria possível ocorrer transições via dipolo elétrico. O trabalho de Van Vleck de 1937 (VLECK, 1937) e posteriormente o de Broer em 1945 (BROER; GORTER; HOOGSCHAGEN, 1945) verificaram que as transições nos elementos terras-raras são predominantemente via dipolo elétrico, tendo o dipolo magnético intensidade entre 10 e 1000 vezes menor, e a do quadrupolo elétrico quase inexistente. Assim, o problema reside no cálculo de (2.5.25) e na explicação dos valores encontrados por (2.4.10), levando-se em consideração transições por dipolo elétrico que têm o operador:

$$\hat{P} = -e \sum_i \vec{r}_i. \quad (2.5.26)$$

A teoria de Judd-Ofelt considera o potencial cristalino (V_C) na teoria de perturbação de primeira ordem para misturar os estados da configuração $4f^N$ inicial ($|\phi_a\rangle$) e final ($|\phi_b\rangle$), com energias E_a e E_b , respectivamente, e com um estado excitado ($|\beta\rangle$) da configuração $4f^{N-1}5d$ com energia E_β . Os estados com paridades misturadas resultantes são:

$$|\psi_a\rangle = |\phi_a\rangle + \sum_\beta \frac{\langle \phi_a | V | \beta \rangle}{E_a - E_\beta} |\beta\rangle, \quad (2.5.27)$$

$$|\psi_b\rangle = |\phi_b\rangle + \sum_\beta \frac{\langle \phi_b | V | \beta \rangle}{E_b - E_\beta} |\beta\rangle. \quad (2.5.28)$$

Aplicando (2.5.27) e (2.5.28) na expressão da força de linha (2.5.25), considerando a transição por dipolo-elétrico com operador descrito por (2.5.26), obtém-se:

$$\langle \psi_a | \hat{P} | \psi_b \rangle = \sum_{\beta} \left\{ \frac{\langle \phi_a | V | \beta \rangle \langle \beta | \hat{P} | \phi_b \rangle}{E_a - E_{\beta}} + \frac{\langle \phi_b | V | \beta \rangle \langle \beta | \hat{P} | \phi_a \rangle}{E_b - E_{\beta}} \right\}, \quad (2.5.29)$$

no qual os termos com estados iniciais e finais pertencentes à mesma configuração ($4f^N$ ou $4f^{N-1}5d$) - e conseqüentemente mesma paridade - são iguais a zero quando aplicados ao momento de dipolo-elétrico.

A teoria de Judd-Ofelt faz algumas aproximações e presunções sobre (2.5.29):

- Os estados $|\beta\rangle$ são completamente degenerados em J (número quântico para o momento angular total). Presume-se uma energia média para a configuração excitada;
- As energias do denominador são iguais, $E_a - E_{\beta} = E_b - E_{\beta}$. Presume-se que todos os níveis *Stark* são igualmente ocupados;
- A soma é feita sobre todas as orientações do dipolo. Presume-se a situação como opticamente isotrópica.

Pela utilização das considerações em (2.5.29), é possível a retirada das energias do somatório, utilizando a relação de clausura, $\sum_{\beta} |\beta\rangle \langle \beta| = 1$, e a parte angular do operador momento de dipolo elétrico e do campo cristalino podem ser combinados em um único tensor efetivo. Daí são obtidas as expressões utilizadas na teoria de Judd-Ofelt para transições via dipolo elétrico em elementos terras-raras. A força de oscilador teórica para a transição é:

$$P_{cal}^{de}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S^{de}(J, J'), \quad (2.5.30)$$

no qual o termo $(2J+1)$ é a degenerescência do estado inicial, o termo $(n^2+2)^2/9n$ o fator de correção de *Lorentz*, no qual n é o índice de refração do meio, e a força de linha $S^{de}(J, J')$ é dada por:

$$S^{de}(J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle (S, L)J | U^{(\lambda)} | (S', L')J' \rangle|^2 = e^2 \left(\Omega_2 |U^{(2)}|^2 + \Omega_4 |U^{(4)}|^2 + \Omega_6 |U^{(6)}|^2 \right), \quad (2.5.31)$$

que depende dos três parâmetros de Judd-Ofelt Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4, 6$), sendo os elementos de matriz, $|U^{(\lambda)}|^2 = |\langle (S, L)J | U^{(\lambda)} | (S', L')J' \rangle|^2$, independentes do material hospedeiro e tabelados em (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978), possuindo as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$, $\Delta J \leq 6$ ($\Delta J = 2, 4, 6$ se J ou $J' = 0$).

A partir dos parâmetros de Judd-Ofelt é possível calcular a probabilidade de transição por dipolo elétrico utilizando (2.5.30) e (2.5.31) em (2.5.23):

$$A_{J', J}^{de} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle (S, L)J | U^{(\lambda)} | (S', L')J' \rangle|^2. \quad (2.5.32)$$

Se os íons terras-raras estiverem inseridos em um cristal cuja estrutura cristalina seja conhecida, é possível calcular os parâmetros de Judd-Ofelt por método "*ab-initio*". Como este trabalho está focado em íons terras-raras inseridos em vidro, não é possível o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt por método *ab-initio*, já que não há uma estrutura cristalina bem definida com periodicidade de longo alcance. Contudo, uma das características dos elementos terras-raras é a blindagem que as camadas mais externas fazem na camada $4f^N$, onde ocorrem as transições. Dessa forma as propriedades espectroscópicas dos íons não apresentam forte dependência com a matriz hospedeira, e podem utilizar os valores dos elementos de matriz empregados na Eq.(2.5.31), já calculados para cristais de LaF_3 .

2.5.3 Transição por dipolo magnético

Transições por dipolo magnético são possíveis e a taxa de transição relacionada a essa interação deve ser calculada. Para isso, considerando o acoplamento *Russell-Saunders*, é necessário utilizar a expressão para o operador de dipolo magnético:

$$\hat{M} = -\frac{e}{2m_e c} \sum_i (\hat{L}_i + 2\hat{S}_i), \quad (2.5.33)$$

na Eq.(2.5.25), e posteriormente, na (2.5.24) para obter a expressão para a força de oscilador dessas transições, dadas por (WEBER, 1967), (SHORTLEY, 1940).

$$P_{cal}^{dm}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J+1)} n S^{dm}(J, J'), \quad (2.5.34)$$

no qual o termo $(2J+1)$ é devido a degenerescência do estado inicial, n é o índice de refração do meio, e a força de linha para transição por dipolo magnético é dado por:

$$S^{dm}(J, J') = \left(\frac{eh}{4\pi m_e c} \right)^2 |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2. \quad (2.5.35)$$

As regras de seleção para as transições devido a dipolo-magnético são:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \\ \Delta L &= 0, \\ \Delta J &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (2.5.36)$$

Para calcular os elementos de matriz, utiliza-se:

$$\begin{aligned} J' = J &\Rightarrow |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 = \\ &= \frac{2J+1}{4J(J+1)} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]^2 \end{aligned} \quad (2.5.37)$$

$$\begin{aligned} J' = J+1 &\Rightarrow |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 = \\ &= \frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)} \end{aligned} \quad (2.5.38)$$

$$\begin{aligned}
J' = J - 1 &\Rightarrow |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 = \\
&= \frac{[(S + L + 1)^2 - J^2][J^2 - (L - S)^2]}{4J}
\end{aligned} \tag{2.5.39}$$

A taxa de transição por dipolo magnético é obtida inserindo-se (2.5.34) e (2.5.35) em (2.5.23):

$$A_{J',J}^{dm} = \frac{64\pi^4 E^3}{3h(2J' + 1)} n^3 S^{dm}(J', J). \tag{2.5.40}$$

As transições por dipolo magnético nos elementos terras-raras apresentam uma dependência ainda menor que a de dipolo elétrico com a matriz hospedeira. Por essa razão, pode-se utilizar uma forma alternativa para a obtenção do valor da força de oscilador entre o estado fundamental e o estado excitado de interesse, através do uso da expressão:

$$P_{cal}^{dm}[fundamental; (S', L')J'] = nP', \tag{2.5.41}$$

no qual n é o índice de refração do meio hospedeiro e P' está tabelado na referência (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968a) para os estados excitados nos quais a transição por dipolo magnético ocorre nos íons 3+ de terras-raras. Conhecendo-se a força de oscilador teórica, é possível a obtenção da força de linha $S^{dm}(J, J')$ para a transição e, assim, obter a taxa de transição, lembrando que:

$$S^{dm}(J, J') = S^{dm}(J', J). \tag{2.5.42}$$

2.6 Cálculo e interpretação dos parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt são características da matriz hospedeira onde os íons terras-raras estão inseridos, e sua obtenção é feita a partir do espectro de absorção utilizando-se a força de oscilador experimental, descrita pela Eq.(2.4.10). A força de oscilador experimental deve ser igual à força de oscilador teórica, notando-se o fato de que a força de oscilador experimental corresponde a transições de dipolo elétrico e dipolo magnético sendo preciso somar as duas contribuições, obtendo-se:

$$P_{cal}^{de} + P_{cal}^{dm} = P_{exp}. \tag{2.6.1}$$

Com base na Eq.(2.6.1) e nas forças de oscilador teóricas dadas por (2.5.30) e (2.5.34), e força de oscilador experimental fornecida pela Eq.(2.4.10), é possível definir a *força de linha medida* devido a dipolo elétrico como sendo:

$$S_{med}^{de}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J + 1)}{8\pi^3 e^2 NE} \int \alpha_{J,J'}(E) dE - nS^{dm}(J, J') \right]. \tag{2.6.2}$$

Igualando a Eq.(2.5.31) para a força de linha por dipolo elétrico, que depende dos três parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), com a força de linha medida mostrada na Eq.(2.6.2),

o resultado é um sistema em que as incógnitas são os parâmetros de Judd-Ofelt e o número de equações (q) é definido pelo número de transições que foram observadas no espectro de absorvância e calculado o valor de $S_{med}^{de}(J, J')$.

Para esse sistema ter solução, é preciso que q seja igual ou maior que três; para o caso em que q for maior que três, utiliza-se o método dos mínimos quadrados para a obtenção do Ω_λ :

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_{i=1}^q \left(S_{med}^{de}(J, J'_i) \right)^2 = 0. \quad (2.6.3)$$

Dessa forma, o resultado é um sistema com três incógnitas e três equações.

Uma forma alternativa para calcular os Ω_λ pelos mínimos quadrados é através da utilização de matrizes conforme demonstrado em (LIU; JACQUIER, 2005), definindo-se a igualdade entre as forças de linha teórica e medida em forma de matrizes:

$$S_{de}^{med} = U \cdot \Omega, \quad (2.6.4)$$

na qual S_{med}^{de} é a matriz com os valores obtidos em (2.6.2), com q linhas e uma coluna, U é a matriz dos elementos de matriz $|U^{(\lambda)}|^2$ tabelados em (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978) com q linhas e três colunas (porque $\lambda = 2, 4, 6$), e Ω é a matriz dos parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) com três linhas e uma coluna. Pode-se obter os valores dos Ω_λ através de:

$$\Omega = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot S_{med}^{de}, \quad (2.6.5)$$

no qual U^T é a matriz transposta de U .

Para verificar a qualidade dos ajustes empregados para a obtenção dos valores de Ω_λ calcula-se o erro quadrático médio:

$$\delta(rms) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q [(S_{med}^{de})_i - (S^{de})_i]^2}{q-3}}. \quad (2.6.6)$$

Com os resultados mostrados aqui da Teoria de Judd-Ofelt, temos como explicar as transições em íons terras-raras no estado de oxidação 3+. Usaremos neste trabalho o método desenvolvido por Capobianco (CAPOBIANCO et al., 1990), amplamente utilizado por (ZHENG et al., 2003) e (BABU et al., 2007) que consiste em calcular os parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Eu^{3+} a partir da razão entre as intensidades do espectro de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$). Isso é possível porque a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é devido a interação de dipolo magnético e independe da matriz, e as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$) são devido as interações de dipolo elétrico que dependem somente de Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). A expressão utilizada para calcular Ω_λ é :

$$\frac{\int I_{0,J} d\lambda}{\int I_{0,1} d\lambda} = \frac{A_{0,J}^{de}}{A_{0,1}^{dm}} = \frac{e^2}{S_{0,1}^{dm}} \frac{\lambda_1^3}{\lambda_J^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \sum_{\lambda} \Omega_\lambda |\langle (S, L)0 \| U^{(\lambda)} \| (S, L)J \rangle|^2 \quad (2.6.7)$$

onde λ_1 é o comprimento de onda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e λ_J o comprimento de onda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$). $S_{0,1}^{dm}$ é a força de dipolo magnético da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} . S^{dm} é definido pela Eq.(2.5.35).

É sabido que o nível 5D_0 apresenta transições devido à interação de dipolo elétrico e dipolo magnético, sendo assim a taxa de transição total desse nível será dada por

$$A_{J',J}^{Total} = \left(\sum_J A_{J',J}^{de} \right) + \left(\sum_J A_{J',J}^{dm} \right) \quad (2.6.8)$$

onde $A_{J',J}^{de}$ é a taxa de transição da interação com dipolo elétrico dada pela Eq.(2.5.32), e $A_{J',J}^{dm}$ é a taxa de transição da interação com dipolo magnético dada pela Eq.(2.5.40).

A interpretação de forma isolada dos parâmetros de Judd-Ofelt é ainda controversa. Aqueles que aceitam a interpretação de cada parâmetro relacionam Ω_2 com efeitos de curto alcance, simetria em torno do íon e devido a ligações covalentes na matriz; Ω_4 e Ω_6 estão relacionados com efeitos de longo alcance e com a rigidez do meio. Dessa forma, quanto maior o valor de Ω_2 , maior a covalência da ligação na matriz e menor a simetria em torno do íon.

Define-se a *qualidade espectroscópica* como a razão entre Ω_4 e Ω_6 :

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}. \quad (2.6.9)$$

A qualidade espectroscópica está relacionada com a capacidade do sistema de apresentar emissão estimulada. E essa capacidade é de suma importância para sistemas utilizados em *laser*, quanto maior X , mais propício o sistema para *laser*. Um exemplo é o sistema *laser Nd³⁺ : YAG* que possui $X = 2,4$ (CARMO, 2011).

Uma interpretação aceita na literatura que utiliza os parâmetros de Judd-Ofelt de forma conjunta é o cálculo do tempo de vida radiativo, da eficiência quântica e da razão de ramificação. Esses temas serão descritos na próxima seção.

2.7 Tempo de vida, Eficiência quântica e Razão de ramificação

Com os parâmetros de Judd-Ofelt calculados, utilizando-se (2.6.5) ou (2.6.7), é possível calcular a taxa de transição espontânea por dipolo elétrico através da Eq.(2.5.32). Somada a taxa de transição por dipolo magnético, dada por (2.5.40), quando ocorre essa transição, obtém-se a *taxa de transição espontânea radiativa*, ou *coeficiente de Einstein para a emissão espontânea*, entre os níveis de interesse para os elementos terras-raras, sendo:

$$A_{J',J} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J'+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S^{de}(J',J) + n^3 S^{dm}(J',J) \right]. \quad (2.7.1)$$

Seja pela Eq.(2.7.1), utilizada para os elementos terras-raras, ou pela Eq.(2.5.21), forma geral para a taxa de transição espontânea, percebe-se que um sistema num estado excitado tem

uma tendência espontânea para relaxar através de uma transição radiativa envolvendo um fóton. Isso se justifica pelo *princípio de mínima energia: todos os sistemas tendem ao estado de menor energia*.

Suponhamos que existam $N_{J'}$ átomos no nível excitado J' num instante t . Conhecendo-se a taxa de transição entre os níveis J' e J ($E_{J'} > E_J$) pode-se escrever a equação de taxa para o nível J' em função do tempo, como:

$$\frac{dN_{J'}}{dt} = -N_{J'}A_{J',J}. \quad (2.7.2)$$

A Eq.(2.7.2) diz meramente que o número total de átomos fazendo transições é proporcional ao número de átomos no estado excitado e a probabilidade de transição $A_{J',J}$ fornecida pela mecânica quântica. Resolvendo-se a Eq.(2.7.2), com a condição inicial do número de átomos no nível J' , no instante $t = 0$, ser $N_{J'}(0)$, é obtida a dependência da população do nível J' com o tempo:

$$N_{J'}(t) = N_{J'}(0) \exp(-At). \quad (2.7.3)$$

Pela Eq.(2.7.3) conclui-se que a relaxação do sistema não ocorre de forma instantânea. Cada sistema apresenta um tempo característico para a relaxação. Esse tempo é denominado *tempo de vida espontâneo* do estado excitado. O coeficiente de Einstein para a emissão espontânea está relacionado com o tempo de vida espontâneo do estado excitado ($\tau_{J'}^{cal}$). O tempo de vida espontâneo é o tempo que o número de elétrons do nível excitado levaria para cair por um fator $1/e$ se a única transição possível para um estado de menor energia fosse de forma radiativa. No caso geral, o estado excitado (J') pode decair para vários estados de menor energia (J), e o tempo de vida do estado é relacionado com a soma das taxas de transição para cada estado de menor energia:

$$\tau_{J'}^{cal} = \frac{1}{\sum_J A_{J',J}}. \quad (2.7.4)$$

A taxa de transição espontânea e, por consequência, o tempo de vida calculado, reportam à situação em que toda a energia absorvida pelo átomo, ou íon, é emitida de forma radiativa no processo de relaxação. No entanto, é possível que o sistema relaxe de forma não radiativa, ou seja, sem a emissão de fótons e com isso o tempo de vida experimental ($\tau_{J'}^{exp}$) medido difere do tempo de vida calculado ($\tau_{J'}^{cal}$) pela Eq.(2.7.4). A relação entre $\tau_{J'}^{exp}$, $\tau_{J'}^{cal}$, e a taxa de transição não radiativa total $W_{J'}^{NR}$, é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{J'}^{exp}} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}} + W_{J'}^{NR}. \quad (2.7.5)$$

Medidas de tempo de vida podem ser feitas com um pulso de excitação ou uma onda quadrada (um feixe cw que passa por um *chopper*). O tempo de subida ou de descida definido pelo *chooper* deve ser muito curto comparado com o tempo de vida.

A relação entre os tempos de vida pode ser utilizada para o cálculo da *eficiência quântica* ($\eta_{J'}$) do sistema através da expressão:

$$\eta_{J'} = \frac{\tau_{J'}^{exp}}{\tau_{J'}^{cal}}. \quad (2.7.6)$$

Um longo tempo de vida radiativo, alta eficiência quântica e, conseqüentemente, um longo tempo de vida medido são desejáveis para a obtenção de um baixo limiar *laser*. O tempo de vida do estado excitado é um fator importante para que ocorra a emissão estimulada.

Com as taxas de transição calculadas, é possível calcular a razão de ramificação para cada transição de decaimento, que será:

$$\beta_{J',J} = \frac{A_{J',J}}{\sum_J A_{J',J}}. \quad (2.7.7)$$

A Eq.(2.7.7) resultará na fração do fluxo de fótons para cada nível de menor energia na transição radiativa. Ou seja, a razão de ramificação diz qual a proporção de intensidade para cada uma das transições que possuem o mesmo nível excitado.

2.8 Processos não radiativos

É sabido que transições radiativas - que emitem fótons, de um estado de maior energia para um estado de menor energia - não são as únicas possibilidades para um sistema excitado voltar ao estado fundamental. Também pode ocorrer transição não radiativa. Denomina-se transição não radiativa qualquer transição de um sistema cuja energia não é convertida em radiação eletromagnética, ou seja, transições sem emissão de fótons. Esses processos vão sempre competir com os processos radiativos. A operação e característica de um *laser* estão intrinsecamente relacionadas à combinação adequada de processos radiativos e não radiativos.

Nas próximas subseções serão discutidos alguns processos não radiativos com maior importância para sistemas vítreos dopados com terras-raras. Para maiores detalhes dos processos, consulte (DIBARTOLO, 1979).

2.8.1 Processos multi-fônons

A teoria dos processos multi-fônons é estudada desde os anos 1960. Na sua forma geral, é complexa e envolve inúmeras aproximações. Neste trabalho, o foco são íons terras-raras inseridos em sistemas vítreos, ou seja, em um sólido. Devem-se então considerar os íons como parte da estrutura do sólido, mesmo que esses não interfiram nas características do sólido, vibrando junto com o resto da estrutura. As vibrações dos sólidos são tratadas aqui como osciladores harmônicos, em que cada modo normal de vibração representa um oscilador independente.

Um desenho esquemático de transição entre estados eletrônicos é mostrado na Fig.2.20. Considera-se uma transição não radiativa de um estado eletrônico excitado $|2\rangle$, com energia E_2 , para o estado $|1\rangle$, com energia E_1 , sendo $E_2 > E_1$.

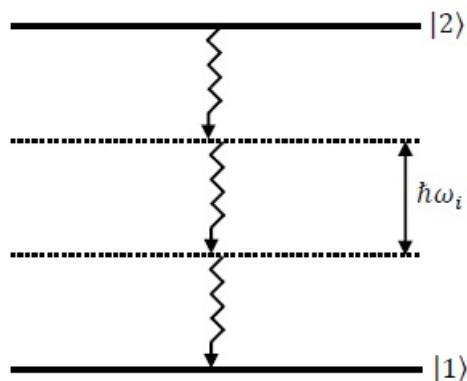


Figura 2.20 – Transição do estado de maior energia $|2\rangle$ para o estado de menor energia $|1\rangle$ por multi-fônons.

A diferença de energia entre os níveis é repartida por dois ou mais fônons da rede com frequência ω_i . Essa repartição da energia poderia ser feita por fônons com frequências distintas, porém, para fins práticos, consideram-se, nesta tese, apenas fônons com a mesma frequência. A diferença de energia pode então ser escrita como:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sum_i \hbar\omega_i. \quad (2.8.1)$$

O processo multi-fônons é independente da concentração dos íons, pois se trata da interação de cada íon com fônons da rede de maneira isolada, e depende fortemente da máxima energia de fônon da matriz hospedeira e do *gap* de energia entre os níveis subsequentes do íon terra-rara. Estudos mostram que para sistemas vítreos o número de fônons envolvidos é de três a cinco. Para maiores detalhes, consulte (DIBARTOLO, 1979).

2.8.2 Transferência de energia

Outro processo não radiativo de consequências significativas é a transferência de energia entre íons. A transferência de energia ocorre num sistema de emissão e absorção realizadas por íons diferentes. É possível a distinção entre processos radiativos e não radiativos, ressonantes ou assistidos por fônon. A transferência de energia depende da distância entre os íons, ou seja, depende da concentração de íons. Estudos mostram que sistemas com concentrações que resultam em distâncias entre íons da ordem de alguns nanômetros já apresentam interação e, conseqüentemente, transferência de energia (CARMO, 2011).

Nos casos em que a transferência de energia é de forma não radiativa, a interação entre os íons ocorre pela interação de Coulomb de forma multipolar e interação de troca, sendo essas

interações tratadas pela teoria de Dexter. Não será apresentado o desenvolvimento da teoria de Dexter, apenas serão discutidos os aspectos principais das interações. Para maiores detalhes, consulte (DIBARTOLO, 1979). A seguir, estão algumas formas de transferência de energia:

Transferência radiativa ressonante

Na transferência radiativa de energia, esquematizada na Fig.2.21, um elemento *A* passa do estado excitado para o de menor energia emitindo um fóton; esse fóton, então percorre uma certa distância até ser absorvido por outro elemento *B* que passa para o nível de maior energia. Os elementos *A* e *B* não precisam necessariamente ser do mesmo tipo. Em processos de transferência de energia radiativa, a forma de linha da emissão de *A* é afetada pela concentração de *B*. Quanto maior a concentração do elemento *B* maior será a intensidade da absorção sobre a linha de emissão do elemento *A*. Sendo o processo radiativo, o tempo de vida do elemento *A* não depende da concentração de *B*. A probabilidade de ocorrer transferência de energia está diretamente relacionada com a superposição entre a forma da emissão de *A* e a forma de linha da absorção de *B*.

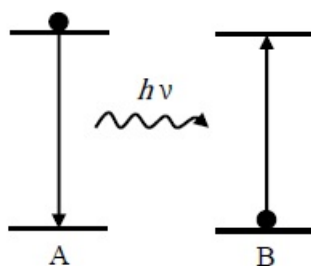


Figura 2.21 – Transferência de energia radiativa ressonante.

Transferência não radiativa ressonante

A transferência de energia não radiativa ressonante ocorre quando o íon *A*, estando no estado excitado, transfere sua energia para o íon *B* antes que ocorra uma emissão do íon *A*. A Fig.2.22 mostra um esquema de transferência de energia não radiativa ressonante. O íon *A* retorna para o estado fundamental, o íon *B* passa do estado fundamental para o excitado e pode emitir em suas transições características. A interação de Coulomb entre *A* e *B* é que proporciona a transferência de energia e pode ser expandida em multipolos, de forma a apresentar termos devidos à interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo etc. A probabilidade de ocorrer essas interações, sendo R_i a distância entre os íons *A* e *B*, é respectivamente proporcional a R_i^{-6} , R_i^{-8} , R_i^{-10} . Podem ocorrer interações devido a dipolo-dipolo magnético, porém elas apresentam intensidades inferiores as interações de quadrupolo-quadrupolo elétrico. As interações de troca apresentam dependência exponencial com a distância (R_i) entre os íons.

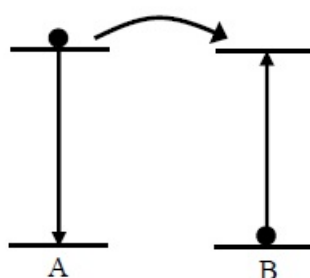


Figura 2.22 – Transferência de energia não radiativa ressonante.

Relaxação cruzada

A Fig.2.23 mostra, de forma esquemática, processos de transferência de energia não radiativa denominada *relaxação cruzada*. No processo de transferência de energia não radiativa ressonante descrito anteriormente, a configuração total do sistema final é igual à inicial: um íon no estado fundamental e um íon no estado excitado. No processo de relaxação cruzada, ocorrem mudanças na configuração total do sistema: inicialmente há um íon no estado excitado e um no estado fundamental; após a interação, os dois íons estão em níveis intermediários. A energia total do sistema é conservada, da mesma forma que em processos não radiativos ressonantes. A relaxação cruzada pode ocorrer entre níveis intermediários e ressonantes em íons do mesmo tipo, ou entre níveis ressonantes em íons de tipos diferentes.

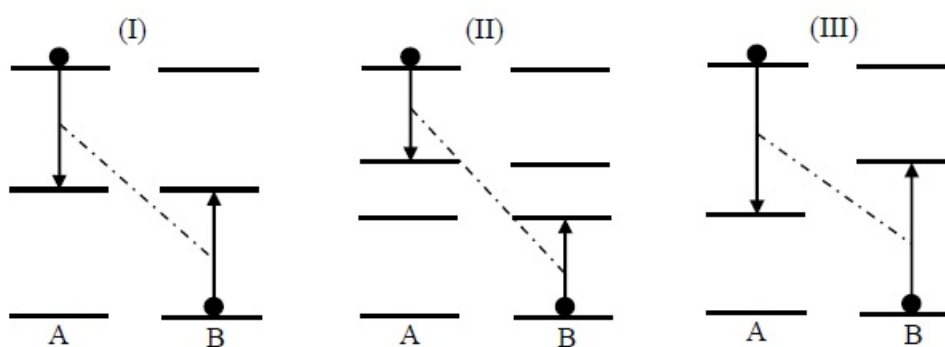


Figura 2.23 – Processos de relaxação cruzada.

Transferência de energia não radiativa assistida por fônon

Considerando-se dois íons com níveis excitados e energias diferentes, a probabilidade de transferência de energia ressonante torna-se zero, pois os níveis não serão mais ressonantes. Entretanto, o processo de transferência de energia pode ocorrer com a criação ou aniquilação de um fônon, com energia determinada pela temperatura de Debye da matriz, de modo a manter a conservação de energia. Esse processo é assim denominado *transferência de energia não radiativa assistida por fônon*. Um esquema desse processo está apresentado na Fig.2.24, na qual ϵ_f é a energia de fônon envolvida.

Para diferenças de energia pequenas ($\cong 100\text{cm}^{-1}$), a transferência pode ocorrer sendo assistida por um ou dois fônons. Os íons terras-raras apresentam diferença de energia altas, superior a 1000cm^{-1} , para a maioria dos estados. A temperatura de Debye normalmente encontrada nas matrizes não é suficiente para suprir essa diferença de energia. Nesses casos, processos multi-fônons devem ser considerados.

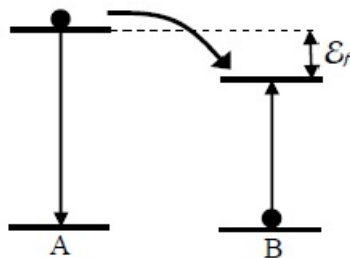


Figura 2.24 – Transferência de energia assistida por fônons.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as composições das amostras utilizadas nesta tese, assim como o processo pelo qual elas foram obtidas. Será feita a exposição das montagens experimentais utilizadas, bem como um breve comentário sobre cada técnica utilizada: absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida. Serão apresentados os aspectos teóricos de cada técnica e as características dos equipamentos utilizados nas montagens experimentais. **Todos os conjuntos de amostras estudadas nesta tese foram produzidos pela equipe do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), da Universidade Federal de Uberlândia, sob a supervisão do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.** As amostras foram medidas em temperatura ambiente.

3.1 Preparação das amostras

O vidro denominado *PZABP* tem a composição $60P_2O_5.15ZnO.5Al_2O_3.10BaO.10PbO$ em porcentagem (%) de mol. Os constituintes (em pó) foram misturados, homogeneizados e, posteriormente, fundidos dentro de cadinho de porcelana em forno de resistência de barras de carbeto de silício à temperatura de $1300^\circ C$ por cerca de 30 min com atmosfera rica em carbono (barras de grafite). Após a fusão da composição química, a solução fundida (ou *melt*) resultante foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente evitando com isso a cristalização do material. O vidro *PZABP* foi escolhido porque é transparente à radiação eletromagnética do UV ao NIR, faixa em que ocorrem as absorções e emissões de íons terras-raras, em nosso caso, íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} , e também nanopartículas semicondutoras de *ZnTe*.

A dopagem foi feita reduzindo a pó o sistema vítreo sintetizado, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana, seguida da adição dos elementos dopantes com pureza de 99,99%. Pesou-se diferentes concentrações de dopantes e as colocaram separadamente em cadinhos de porcelana. A matéria-prima dos dopantes utilizados para a formação dos íons terras-raras Eu^{3+} e Yb^{3+} foram, respectivamente, o Eu_2O_3 e o Yb_2O_3 . O dopante utilizado para a síntese de nanopartículas semicondutoras de *ZnTe* foi o telúrio (*Te*). Tanto o *Te* em pó quanto os óxi-

dos Eu_2O_3 e Yb_2O_3 foram acrescentados com percentual em peso relativo ao sistema vítreo *PZABP*. Adicionou-se 5 g do sistema vítreo a cada concentração de dopante. Depois de misturado os elementos, levou-se a mistura ao forno, aquecendo novamente a uma temperatura de $1300^\circ C$ durante 30 min. Em seguida, o *melt* resultante foi resfriado a $350^\circ C$. Depois as amostras passaram por um tratamento, onde foram mantidas por 48 h a uma temperatura de $400^\circ C$ para remoção das tensões internas. Através do processo de difusão dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} surgiram as nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$ (telureto de zinco) durante o resfriamento do *melt* de $1300^\circ C$ a $350^\circ C$, nas amostras dopadas com telúrio. Após todo esse procedimento, as amostras passaram por processo de corte e polimento rigoroso utilizando lixas d'água para diminuir a rugosidade das suas superfícies a fim de obter faces planas e com qualidade óptica para a realização das caracterizações ópticas e morfológicas, obtendo-se desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

Em particular, este processo de polimento é apropriado para a obtenção de imagens AFM de boa qualidade, mostrando a distribuição regular de pontos sobre as nano-superfícies planas do sistema vítreo. Além disso, as amostras vítreas foram limpas imediatamente antes das medidas de AFM, a fim de evitar a incorporação de quaisquer contaminantes na superfície polida, o que poderia diminuir a qualidade da imagem.

A Fig.3.1 ilustra esquematicamente o processo de síntese das amostras vítreas pelo método de fusão/resfriamento.

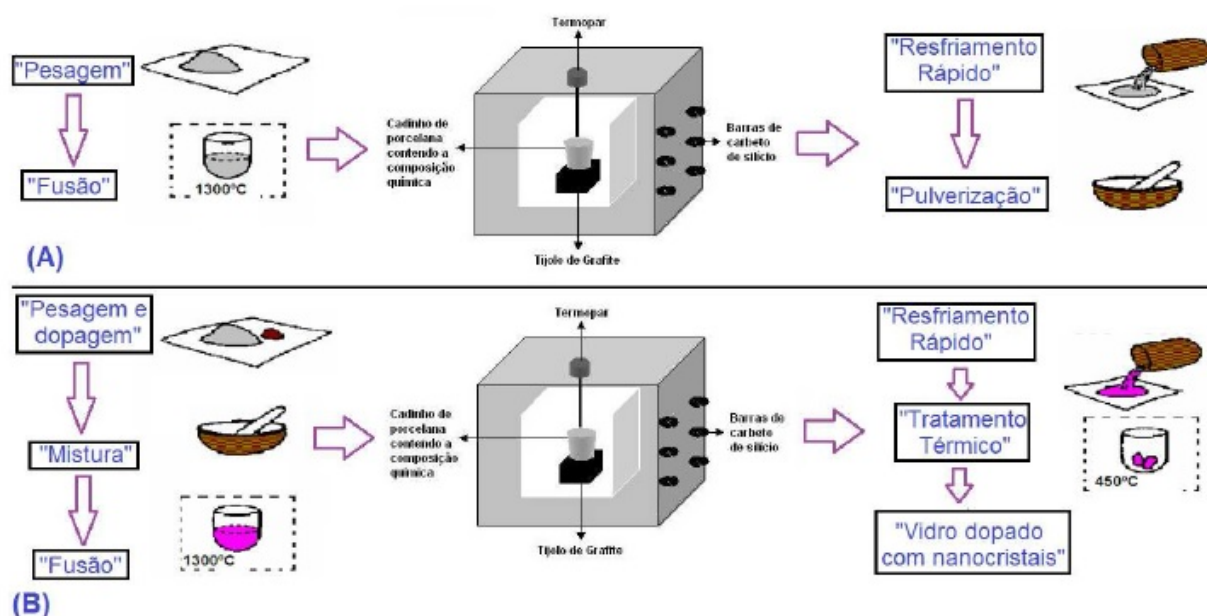


Figura 3.1 – Representação esquemática do método de fusão e resfriamento rápido para a formação de amostras (A) não-dopadas e (B) dopadas com nanopartículas (SILVA, 2012).

A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível através do controle das dimensões das nanoestruturas, a partir de tratamentos térmicos. Estes permitem a difusão controlada dos íons de Zn^{2+} e Te^{2-} no sistema vítreo para o cresci-

mento de nanopartículas de $ZnTe$. Nenhuma dessas amostras passou por tratamento térmico. A formação das nanopartículas de $ZnTe$ observadas ocorreu de forma espontânea, possivelmente durante o processo de resfriamento do *melt*.

As medidas de densidade volumétrica de massa, índice de refração e espessura das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora: Utilizou-se o princípio de Arquimedes para a medida da densidade com a água como líquido de imersão; Os índices de refração das amostras foram determinados com um refratômetro Abbe (Fig.3.2) usando bromonaftaleno como revestimento adesivo e o laser de He-Ne (632,8 nm) como fonte de luz.



Figura 3.2 – Refratômetro Abbe usado para a determinação do índice de refração.

Usando o micrômetro digital (Fig.3.3) da Mitutoyo Products, com variação de 0-25 mm ($\pm 0,001$ mm), a espessura das amostras foram obtidas.



Figura 3.3 – Micrômetro digital da Mitutoyo Products utilizado para obtenção da espessura das amostras.

A seguir, descreveremos os conjuntos de amostras tratadas nesta tese:

3.1.1 Amostras $PZABP + 2Eu + xYb$.

O conjunto de amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ é constituído pelo sistema vítreo $PZABP$, letras iniciais da composição $60P_2O_5.15ZnO.5Al_2O_3.10BaO.10PbO$ (% mol), dopado com

$2\text{Eu}_2\text{O}_3$ (% peso de *PZABP*) para formação de íons Eu^{3+} e co-dopado com $x\text{Yb}_2\text{O}_3$ para formação de íons Yb^{3+} , onde $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ (% peso de *PZABP*). Detalhes dessas amostras são vistas na Fig.3.4. Com esse conjunto é possível determinar a influência da concentração de Yb^{3+} nas propriedades espectroscópicas do Yb^{3+} e Eu^{3+} .

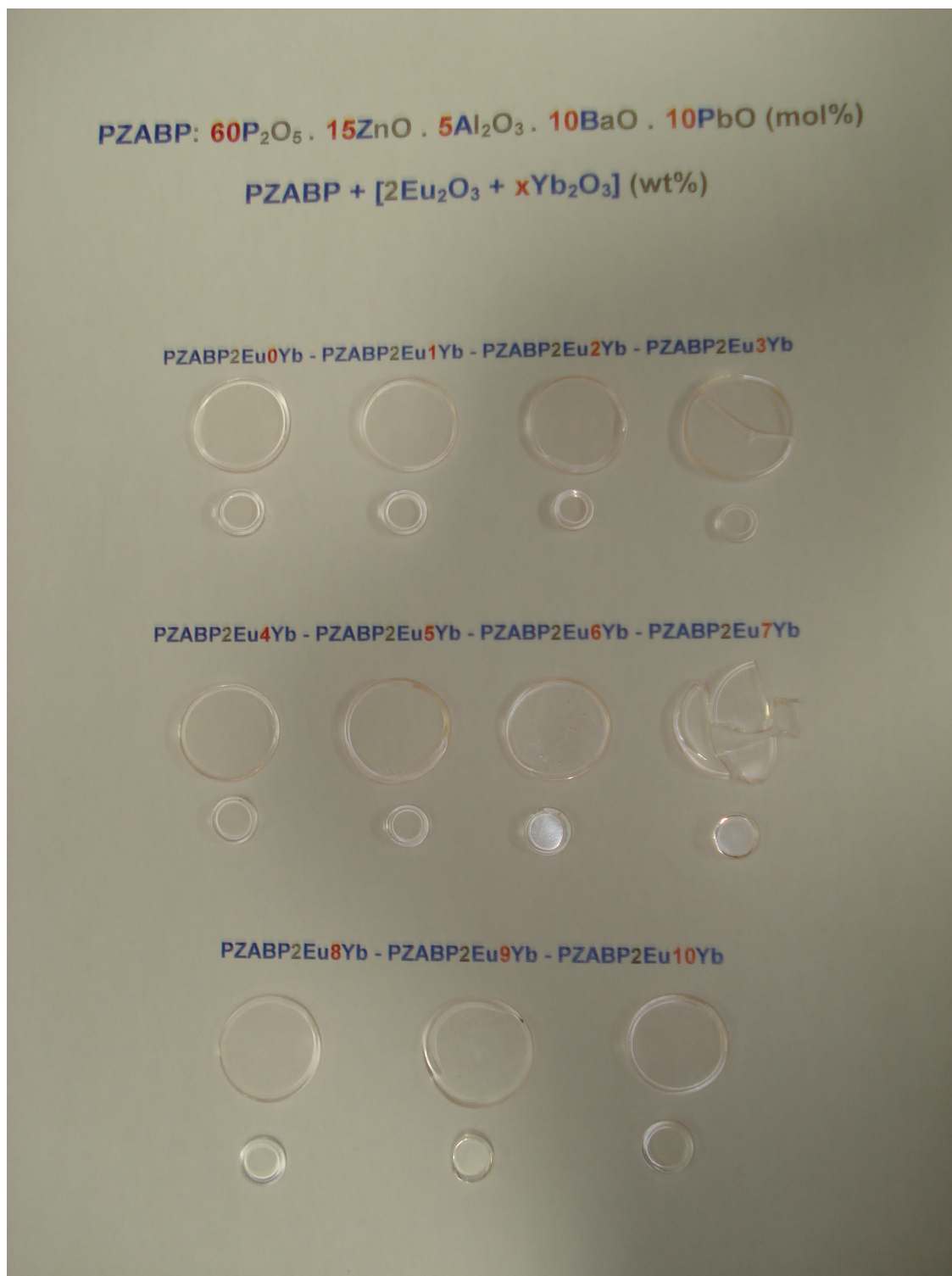


Figura 3.4 – Conjunto de amostras PZABP+2Eu+xYb.

Os valores encontrados para a espessura (ℓ), densidade (ρ) e índice de refração (n) do

conjunto podem ser vistos na Tabela 4.1.

3.1.2 Amostras $PZABP + 2Yb + xEu$.

O conjunto de amostras $PZABP + 2Yb + xEu$ é constituído pelo sistema vítreo $PZABP$, letras iniciais da composição $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$ (% mol), dopado com $2Yb_2O_3$ (% peso de $PZABP$) para formação de íons Yb^{3+} e co-dopado com xEu_2O_3 para formação de íons Eu^{3+} , onde $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ (% peso de $PZABP$). Detalhes dessas amostras são vistas na Fig.3.5. Com esse conjunto é possível determinar a influência da concentração de Eu^{3+} nas propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} e Yb^{3+} .

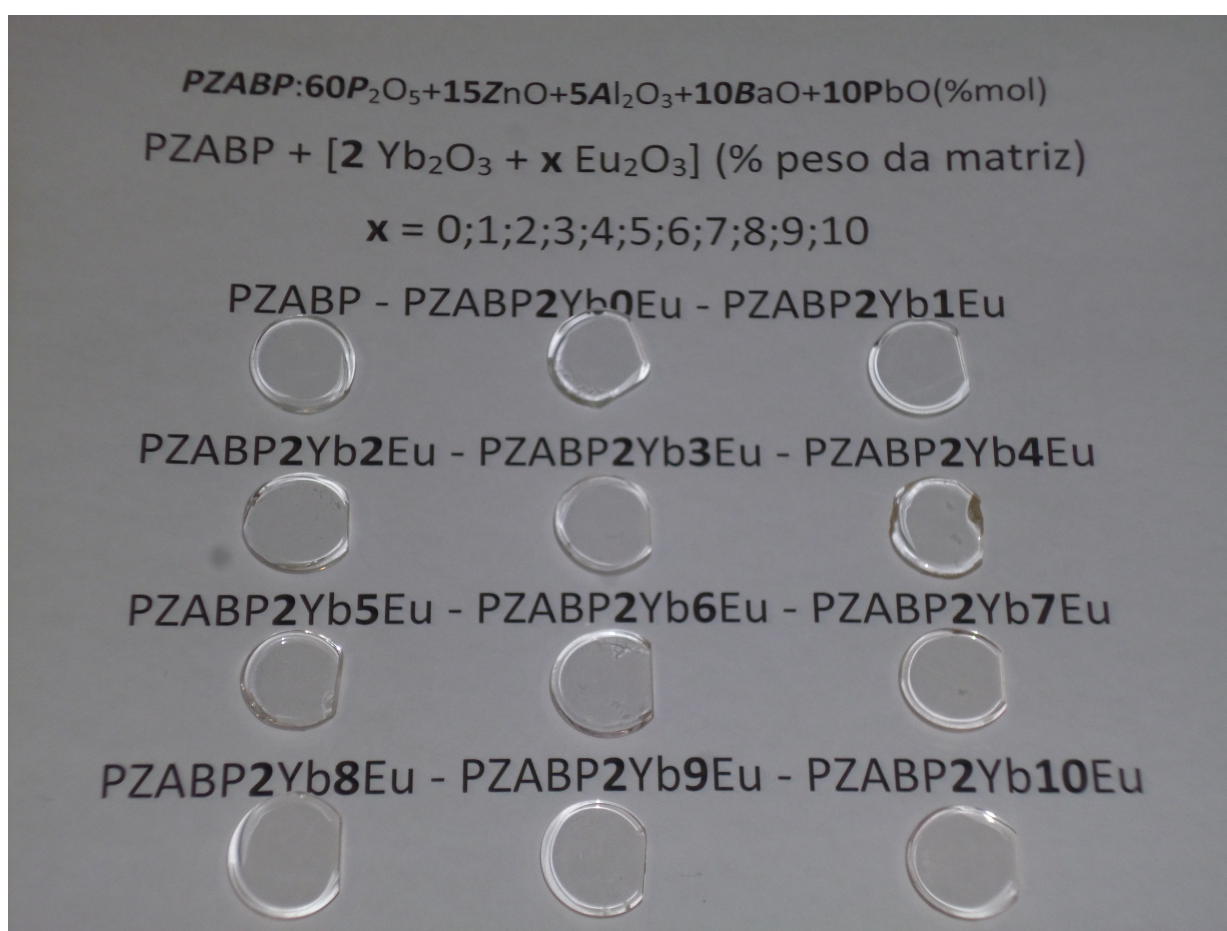


Figura 3.5 – Conjunto de amostras $PZABP+2Yb+xEu$.

Os valores encontrados para a espessura (ℓ), densidade (ρ) e índice de refração (n) do conjunto podem ser vistos na Tabela 4.11.

3.1.3 Amostras $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$.

O conjunto de amostras $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$ é constituído pelo sistema vítreo $PZABP$, letras iniciais da composição $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$ (% mol), dopado

com 1Te (% peso de PZABP) para a formação de nanopartículas semicondutoras de ZnTe e codopado com $2Yb_2O_3$ (% peso de PZABP) para formação de íons Yb^{3+} e com xEu_2O_3 para formação de íons Eu^{3+} , onde $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ (% peso de PZABP). Detalhes dessas amostras são vistas na Fig.3.6. Com esse conjunto é possível determinar a influência da concentração de Eu^{3+} nas propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} e Yb^{3+} e nanopartículas de ZnTe juntamente com a interação entre as nanopartículas semicondutoras e os íons terras-raras.

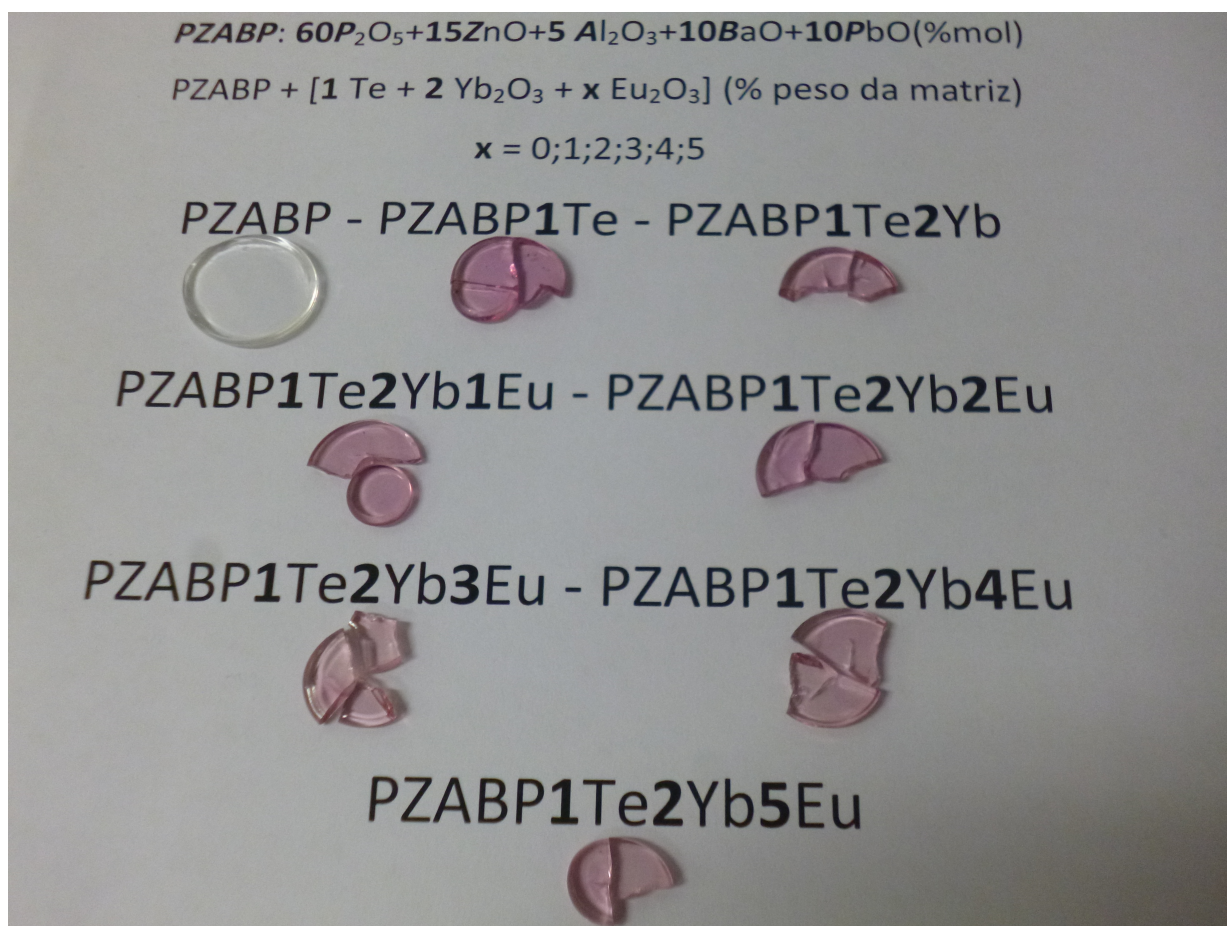


Figura 3.6 – Conjunto de amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu.

Os valores encontrados para a espessura (ℓ), densidade (ρ) e índice de refração (n) do conjunto podem ser vistos na Tabela 4.21.

3.2 Caracterização morfológica - AFM

Essa técnica permite determinar o tamanho médio das nanopartículas em uma específica área nanométrica do material em estudo. O princípio fundamental da técnica de AFM (do inglês, *Atomic Force Microscopy* = *Microscopia de Força Atômica*) é a medida das deflexões de um braço ou suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$) de diâmetro que varre a superfície da amostra em inspeção. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre sonda e amostra. O

modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. Para maiores informações, consultar as referências (SILVA, 2012) e (DANTAS; SILVA; FREITAS, 2012).

O tamanho das nanopartículas de *ZnTe* foi estimado com base no modelo da massa efetiva (BRUS, 1984) usando a Eq.(2.3.4) e obtidos com a técnica de AFM pelo microscópio de sonda de escaneamento da Shimadzu, modelo SPM-9600 (Scanning Probe Microscopy), veja Fig.3.7, do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia sob a supervisão do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.



Figura 3.7 – Microscópio da Shimadzu (SPM-9600) usado na técnica de AFM.

3.3 Caracterização óptica - Técnica de absorção

A absorção óptica indica a quantidade de radiação eletromagnética que foi absorvida pelo material. Utiliza-se a lei de Lambert-Beer, para a determinação do coeficiente de absorção (α), grandeza relacionada com a quantidade de radiação eletromagnética absorvida pelo material e com a taxa de transição. Essa absorção só irá ocorrer quando a energia da radiação incidente ($h\nu$) coincidir com a diferença de energia entre os estados com transição permitida ($E_2 - E_1$), conforme esquematizado na Fig.3.8.

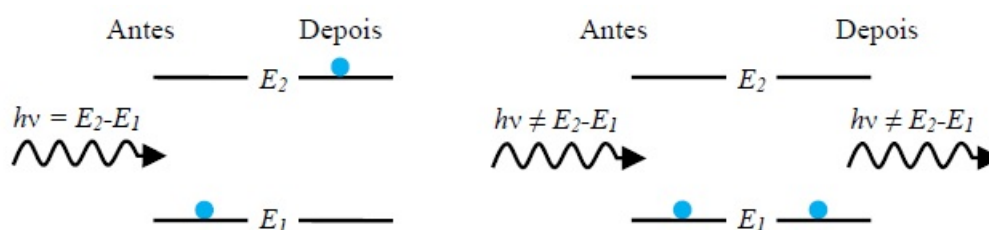


Figura 3.8 – Esquema de níveis de energia na absorção.

Há no mercado inúmeras marcas e modelos de espectrômetros destinados a medidas de transmitância, absorbância e refletância em diversas faixas de energia, mas o princípio básico de

funcionalidade de todos é idêntico. Um espectrômetro é constituído de três elementos básicos: fonte de radiação, elemento dispersor e sistema de detecção. Esses elementos são alterados de acordo com a faixa de energia que se quer estudar. É comum um espectrômetro comercial, ou mesmo um sistema experimental de bancada, ter diversas fontes de radiação, elementos dispersores e detetores para o estudo de uma ampla faixa de energias. Neste trabalho será dada ênfase a sistemas utilizados para medidas de espectros de transmitância e absorbância na região entre o UV e o NIR do espectro eletromagnético.

Abaixo estão algumas considerações sobre cada elemento constituinte de um espectrômetro ou montagem para medidas de absorbância e transmitância.

- A fonte de radiação consiste de uma lâmpada que irá emitir radiação eletromagnética na região em que se quer estudar o material. A intensidade e estabilidade da fonte estão diretamente relacionadas com a qualidade das medidas obtidas;
- O elemento dispersor pode ser um prisma, uma rede de difração, uma sequência de filtros ou um interferômetro (muito utilizado em sistemas destinados ao IR). A rede de difração é o elemento dispersor que apresenta maior eficiência e versatilidade nos dias atuais, principalmente na faixa UV-Vis;
- Os sistemas de detecção são utilizados para registrar a intensidade da radiação eletromagnética. Esses sistemas são constituídos de materiais que possuem alguma propriedade (condutividade, resistividade etc) dependente com a intensidade da radiação eletromagnética incidente. Na região UV-Vis, as fotomultiplicadoras (PM) e câmeras CCD são as mais eficientes, podendo ser utilizados, também, fotodiodos de silício ou LDR. No IR são usados fotodiodos de InGaAs, Si, Ge e PbS, dependendo da faixa de interesse. Uma melhor eficiência é obtida com detetores resfriados, para reduzir o ruído proveniente da agitação térmica.

A medida de absorbância e de transmitância consiste no registro dos valores da intensidade da radiação eletromagnética em função do comprimento de onda, quando essa não atravessa a amostra (I_0) e quando atravessa a amostra (I), utilizando-se a Eq.2.4.1 para calcular a transmitância e a Eq.2.4.7 para calcular a absorbância. A maioria dos espectrômetros comerciais apresenta diretamente o valor da transmitância e absorbância. A forma de medição de I_0 e I pode se dar através de um sistema que divide o feixe ao sair do monocromador, de modo que um feixe vá direto ao detetor e o outro passe pela amostra antes de chegar ao detetor. Nesse caso a medida é feita de forma simultânea em cada comprimento de onda. Outro modo de medição consiste em medir inicialmente o valor de I_0 para toda a faixa de interesse e, posteriormente medir o valor de I para a mesma faixa, com a colocação da amostra na frente do feixe.

A absorção óptica é a técnica utilizada para comprovar a incorporação dos íons terras-raras na forma trivalente à matriz vítrea. É também utilizada para medir as bandas de absorção

associadas às nanopartículas semicondutoras. Nas subseções seguintes serão apresentados os equipamentos utilizados nas medições e as características utilizadas em cada conjunto de amostras.

3.3.1 Medidas de absorção nas regiões ultravioleta e visível.

Os espectros de transmissão e absorção óptica nas regiões UV-Vis, cobrindo os intervalos de 250 nm a 800 nm, foram obtidos usando o espectrômetro *Shimadzu*, modelo UV-2550 (Fig.3.9).

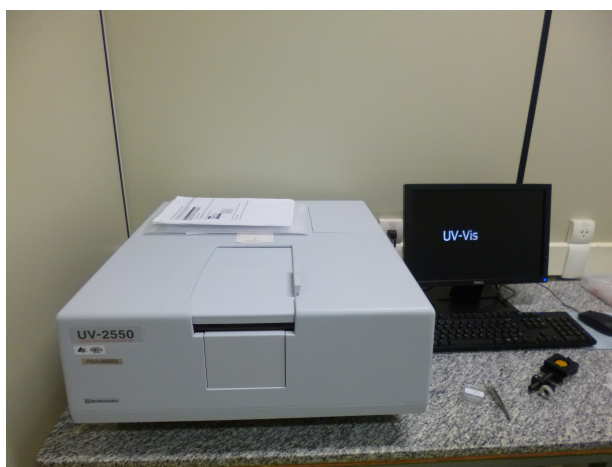


Figura 3.9 – Espectrômetro *Shimadzu* UV-2550.

3.3.2 Medidas de absorção na região infravermelho.

Os espectros de transmissão e absorção óptica na faixa do infravermelho próximo, de 800 nm a 2850 nm, foram medidos usando o espectrômetro FT-NIR, modelo MPA (Multi Purpose Analyzer) fabricado pela *Bruker Optics* usando o detector TE-InGaAs do compartimento de amostras com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra (Fig.3.10).



Figura 3.10 – Espectrômetro FT-NIR, modelo MPA da *Bruker Optics*.

3.4 Caracterização óptica - Técnica de fotoluminescência

A técnica de luminescência tem como objetivo o estudo das emissões de fótons pelas amostras quando estas relaxam, passando de um nível de maior energia para um de menor energia de forma radiativa. Denomina-se fotoluminescência (FL) a técnica que utiliza a absorção da radiação eletromagnética (fótons) para excitar o material a ser estudado. Na Fig.3.11 é apresentado um desenho esquemático de níveis de energia para a técnica de fotoluminescência. A excitação, proveniente de um laser ou lâmpada, faz com que os íons da amostra, pela absorção de energia, sejam levados a um nível de energia mais alto. Os íons excitados tendem a voltar para o estado de mínima energia (estado fundamental) através de emissões de radiação eletromagnética e/ou por transição não radiativa (TNR).

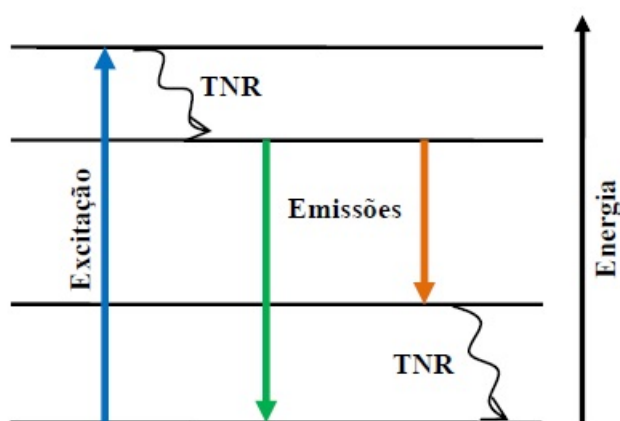


Figura 3.11 – Processos de fotoluminescência.

Analisando a luz emitida pela amostra, é possível a obtenção de informações sobre os estados existentes no material e suas interações. A técnica de fotoluminescência é largamente utilizada para análise de materiais devido à capacidade em detectar pequenas parcelas de constituintes e dar informações sobre os níveis excitados do material e suas interações. Em materiais semicondutores, ela é empregada no estudo de contaminantes na composição e de imperfeições e rugosidades na estrutura. Neste trabalho, a técnica de fotoluminescência será empregada no estudo dos íons terras-raras, identificando as emissões características de interesse, no estudo das nanopartículas semicondutoras e na interação entre nanopartículas e íons terras-raras.

Existem inúmeros equipamentos comerciais para medidas de fotoluminescência. Neste trabalho foi feita a opção de se utilizar uma montagem própria (Fig.3.12) para a fotoluminescência, por apresentar melhor flexibilidade de uso. A montagem de fotoluminescência do Grupo de Espectroscopia de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora já vem sendo desenvolvida e utilizada há vários anos (SILVA, 2005), (CARMO, 2007), (CARMO, 2011), (SILVA, 2014).

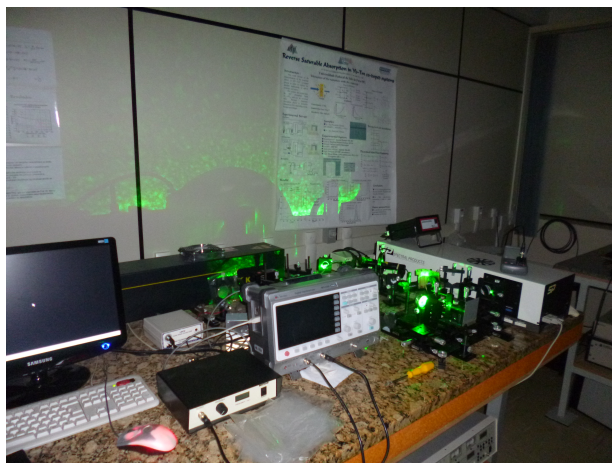


Figura 3.12 – Técnica de fotoluminescência.

Na Fig.3.13 é apresentada o desenho esquemático da montagem experimental da técnica de fotoluminescência.

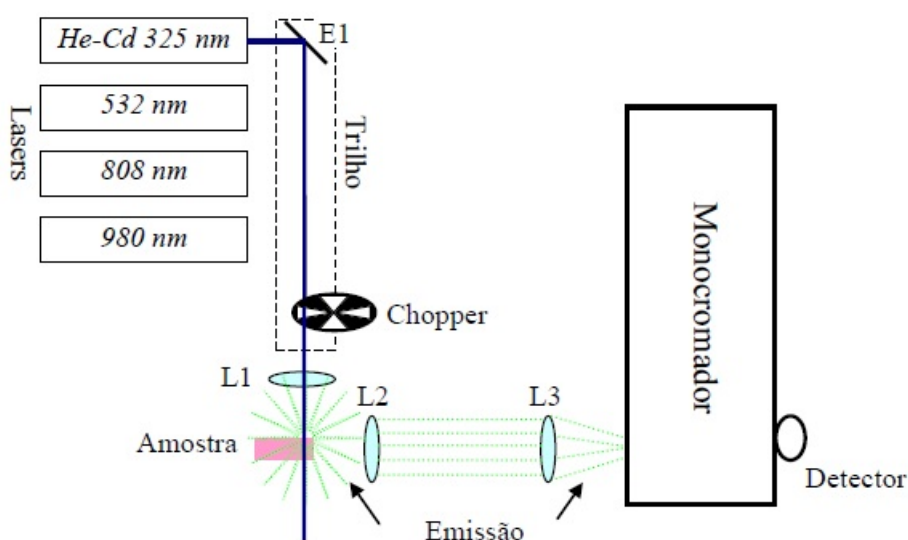


Figura 3.13 – Montagem de fotoluminescência.

A excitação é feita por *lasers* que podem ser alterados facilmente pelo deslizamento do espelho "E1" pelo trilho de apoio. Há quatro opções:

- i Laser de gás He-Cd que emite em 325 nm, com potência de saída de 30 mW;
- ii Laser semicondutor que emite em 532 nm, com potência de saída de 1 W;
- iii Laser semicondutor que emite em 808 nm, com potência de saída de 1,3 W;
- iv Laser semicondutor que emite em 980 nm, com potência de saída de 300 mW.

O laser descrito em *ii* pode ser modulado com um gerador de frequência, com sinal TTL¹, para operar no modo pulsado com frequência máxima de pulso de 25 kHz; na montagem utiliza-se o gerador de funções modelo MFG-4201A da *Minipa*. Os demais *lasers* são contínuos, para medidas que requerem excitação modulada faz-se o uso do *chopper* óptico da *Bentham* modelo 218.

Um conjunto de lentes, posicionadas em sistemas que permitem movimentos micrométricos nas três direções perpendiculares, foca o laser sobre a amostra (L1 com foco de 60 mm) e direciona a emissão para o monocromador (L2 com foco de 30 mm e L3 com foco de 100 mm). As primeiras montagens do grupo possuíam apenas uma lente para direcionar a emissão para o monocromador, e a adição de outra lente resultou em um aumento de sinal de aproximadamente 90%. A posição perpendicular da amostra em relação ao feixe *laser* reduz a incidência do *laser* no monocromador, sendo a melhor opção para amostras transparentes (caso deste trabalho). A amostra é posicionada de modo que o feixe *laser* fique a uma distância de aproximadamente 1 mm da borda da amostra. O posicionamento correto da amostra é vital para a comparação entre intensidades de fotoluminescência. Para amostras opacas, pode-se mudar facilmente a posição da amostra de forma a obter uma incidência oblíqua do feixe *laser* com a superfície da amostra.

Utiliza-se um monocromador para dispersar a emissão de forma a ter a relação de intensidade da emissão para cada comprimento de onda e, assim, determinar entre quais níveis ocorreu a transição correspondente. O monocromador da montagem é um *Digikron* DK-480 da *Spectral Products*. A Fig.3.14 apresenta o desenho esquemático do monocromador. Ele é do tipo *Czerny-Turner*, possui uma distância focal de 480 mm, fenda de entrada e saída ajustável com valores entre 10 μm a 3000 μm . Está equipado com três redes de difração, com tamanho de 68 mm \times 68 mm, que possibilitam o estudo de uma região do espectro eletromagnético entre 180 nm e 3000 nm. As especificações da rede são:

- G1: 600 linhas/mm, região de atuação entre 350nm e 1300nm, resolução máxima de 0,1nm;
- G2: 600 linhas/mm, região de atuação entre 900nm e 3000nm, resolução máxima de 0,1nm;
- G3: 2400 linhas/mm, região de atuação entre 180nm e 680nm, resolução máxima de 0,02nm.

¹ *Transistor-Transistor Logic*: consiste de uma onda quadrada com máximo de 5 V e mínimo de 0 V.

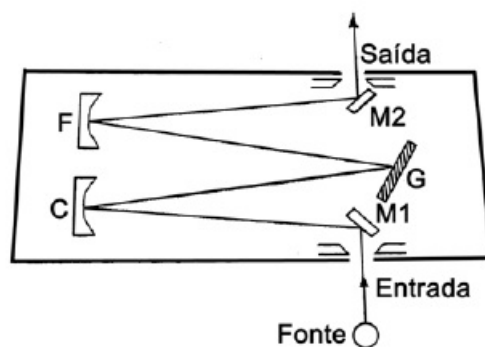


Figura 3.14 – Desenho esquemático do monocromador DK-480.

O posicionamento e alinhamento das redes de difração foram realizados com o auxílio do *laser* de He-Cd e um *laser* de He-Ne, maximizando-se o sinal com pequenos ajustes na posição das redes para as três ordens de difração da cada *laser*.

A detecção da radiação eletromagnética dispersa pelo monocromador é feita na região entre 185 nm e 930 nm pela fotomultiplicadora (PM) de GaAs (estendido) da *Spectral Products*, tipo R636-10, e na região entre 900 nm e 1700 nm utiliza-se o fotodiodo de InGaAs da *Electro-Optical Systems*, modelo IGA-030-H. Nas medidas com o IGA-030-H, utiliza-se a excitação modulada para amplificar o sinal do detetor com o amplificador tipo *lock-in* da *Stanford Research Systems* modelo SR530. Depois de amplificado, o sinal é convertido de analógico para digital pelo sistema "AD111 Photomultiplier Amplifier" da *Spectral Products* e enviado ao microcomputador utilizando-se o *software* "Spectra AD111-A.vi" que acompanha o sistema conversor. Nas medidas com a PM, a excitação deve ser contínua; o sinal não precisa passar por amplificadores, sendo diretamente convertido e enviado ao microcomputador de forma idêntica à descrita anteriormente. O sistema AD111 é responsável também pela alimentação em alta voltagem da PM, com valores até 1000 V.

O *software* "Spectra AD111-A.vi" controla todo o processo de aquisição de dados, movendo a rede de difração do monocromador e registrando as intensidades indicadas pelos detetores. Pelo *software* também é possível definir características do monocromador, como: espessura das fendas, qual rede de difração será utilizada, qual região do espectro será analisada, qual o intervalo entre cada registro da intensidade (passo) e, no caso da PM, o valor da alta voltagem aplicada e da constante RC. A constante RC da fotomultiplicadora possui valores entre 10 ms e 1 μ s, sendo que quanto maior o valor melhor a relação sinal ruído, mantendo sempre no valor máximo de 10 ms.

Nas subseções seguintes serão apresentadas as características utilizadas para a obtenção de cada espectro de emissão dos conjuntos de amostras. Realizou-se três medições para cada uma das amostras, seguindo uma ordem aleatória para as medições. As amostras foram posicionadas de modo a obter uma distância entre o feixe e a borda da amostra de aproximadamente 1 mm.

3.4.1 Medidas de fotoluminescência nas regiões visível e infravermelho.

A fotoluminescência foi executada com um *laser* semiconductor emitindo em 532 nm e um *laser* semiconductor emitindo em 808 nm. Na região visível, os sinais de luminescência foram coletados em um monocromador DIGIKROM DK480 acoplado a uma fotomultiplicadora R928. Na região do infravermelho próximo, o monocromador DIGIKROM DK480 foi usado junto com um detetor de InGaAs da *Electro-Optical Systems*, modelo IGA-030-H conectado a um amplificador *Lock-in* da *Stanford Research Systems*, modelo SR530.

3.5 Técnica de fotoluminescência resolvida no tempo

A técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) tem como objetivo medir o tempo de vida experimental do estado excitado $J'(\tau_{J'}^{exp})$ por meio de uma transição radiativa. A Eq.(2.7.3) relaciona a população de um estado excitado com o passar do tempo, considerando-se a relaxação unicamente por transição radiativa, dando origem ao tempo de vida calculado ($\tau_{J'}^{cal}$) expresso pela Eq.(2.7.4). Devido a processos não radiativos, o tempo de vida experimental medido por FLRT é reduzido em comparação ao calculado, como expresso pela Eq.(2.7.5).

A intensidade de fotoluminescência de uma transição é proporcional ao número de fótons que são emitidos nessa transição. O fóton é emitido quando um elétron passa de um estado excitado J' para um estado de menor energia de forma radiativa. Considerando os argumentos citados anteriormente e a Eq.(2.7.3), obtém-se a expressão para a intensidade de fotoluminescência de uma transição em função do tempo como sendo:

$$I^{PL}(t) = I_0^{PL} \exp(-W_T t), \quad (3.5.1)$$

na qual I_0^{PL} é a intensidade de fotoluminescência no instante em que a excitação é interrompida ($t = 0$) e W_T é a taxa de transição total (taxa radiativa mais taxa não radiativa) dada pela Eq.(2.7.5), reescrita na forma

$$W_T = \frac{1}{\tau_{J'}^{exp}} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}} + W_{J'}^{NR}. \quad (3.5.2)$$

A técnica de fotoluminescência resolvida no tempo consiste na excitação de um número N de elétrons e, após a excitação ser interrompida, em registrar a variação da intensidade da fotoluminescência com o passar do tempo. O tempo gasto para a intensidade de FL cair por um fator e é o *tempo de vida experimental* do estado excitado que dá origem à transição ($\tau_{J'}^{exp}$).

A montagem utilizada para a técnica de FLRT é a mesma utilizada para a técnica de FL (veja Fig.3.13). No entanto, há diferença na metodologia da medição. Nas medições em que se utiliza a técnica de FL, varia-se a posição de rede de difração continuamente em uma faixa espectral para que a intensidade que chega até o detector mude em função do comprimento de

onda de emissão e, assim, obtém-se o espectro de emissão. Para a técnica de FLRT, o interesse é apenas em uma transição; por essa razão fixa-se a rede de difração na posição de máxima intensidade de FL da transição de interesse. Outra diferença é que na técnica de FLRT o tempo de resposta do sistema é crucial para a medida de tempo de vida, sendo que o tempo de resposta do sistema deve ser muito menor que o tempo de vida que se quer medir.

Para medidas de tempo de vida, utilizando-se a técnica de FLRT, a excitação deve ser sempre modulada para ocorrer a excitação e, posteriormente, o decaimento espontâneo, como indicado de forma esquemática na Fig.3.15.

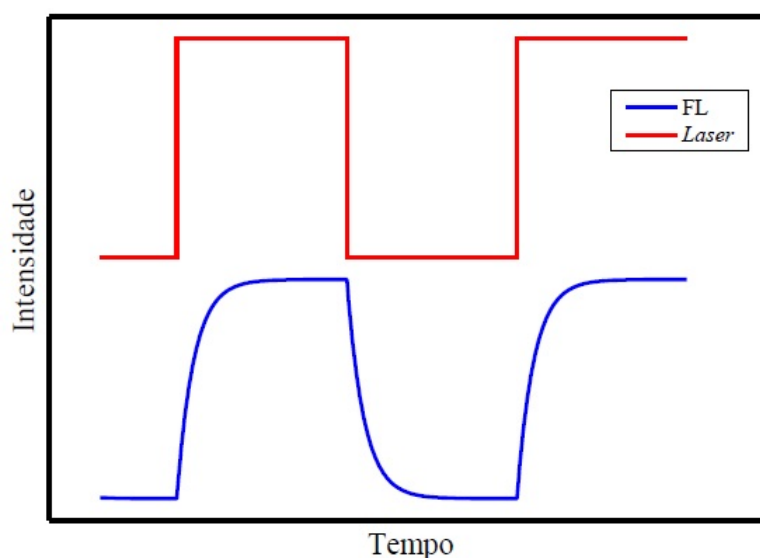


Figura 3.15 – Gráfico esquemático do sinal de FL e modulação do laser de excitação.

O laser semiconductor com emissão em 532 nm é modulado pelo gerador de funções da *Minipa*, modelo MFG-420. Para os demais *lasers*, utiliza-se o *chopper* da *Bentham*, modelo 218 para a modulação. O tempo gasto para a intensidade do *laser* ser totalmente interrompida é um fator fundamental para o tempo de resposta da técnica. O feixe *laser* possui uma dimensão e a pá do *chopper* demora um tempo para bloqueá-lo completamente. Para reduzir esse tempo, usa-se um sistema com lentes L_c1 e L_c2 (foco de 60 mm) equidistantes do *chopper*, de acordo como o mostrado de forma esquemática na Fig.3.16: o laser é focado sobre a pá e retorna à sua forma original, tornando-se menor o tempo de resposta dessa forma.

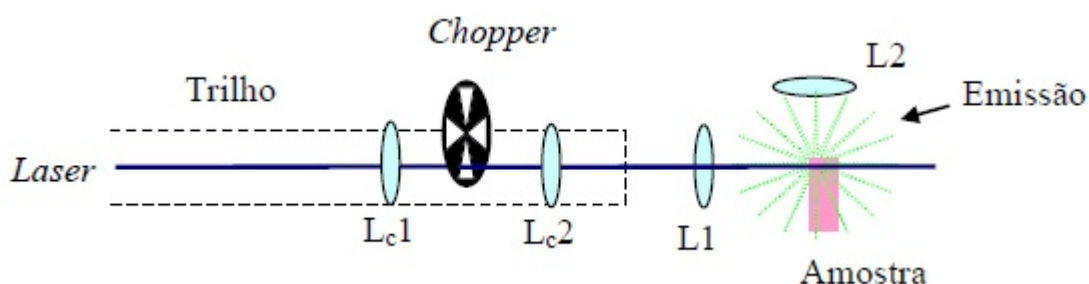


Figura 3.16 – Esquema de lentes utilizadas no chopper para medições de FLRT.

Os detetores também representam papel fundamental no tempo de resposta do sistema, e utiliza-se nessa técnica o detetor IGA-010-H da *Electro-Optical Systems* para medições na região de 850 nm a 1700 nm. Esse detetor difere do IGA-030-H, utilizado na técnica de FL, por apresentar tempo de resposta menor (tempo de resposta do IGA-010 é de $(74,1 \pm 0,2)\mu s$, enquanto o IGA-030-H possui tempo de resposta de $(534 \pm 3)\mu s$). Em contrapartida, a sensibilidade do detetor do IGA-010-H é menor do que a do IGA-030-H (a intensidade apresentada pelo IGA-010-H é menor na ordem 10^4). Para medições na região entre 195 nm e 900 nm, utiliza-se a mesma fotomultiplicadora da técnica de FL. A diferença consiste no valor utilizado para a constante RC. Para medições na técnica de FL, utiliza-se o RC no valor máximo 10 ms, o que melhora a relação sinal ruído do sinal. Para medições na técnica de FLRT, utiliza-se o valor de RC no mínimo $2 \mu s$, o que reduz o tempo de resposta que é o próprio valor de RC.

A determinação do tempo de resposta dos detetores foi realizada através do direcionamento direto do feixe *laser* ao monocromador, incidindo sobre o detetor de forma modulada, e daí determinando-se o tempo que a intensidade levou para se reduzir por um fator e . A modulação feita com o gerador de funções ou pelo *chopper* não afetou de forma significativa o tempo de resposta.

Amplificadores do tipo *lock-in*, como o utilizado na técnica de FL, apesar de amplificarem o sinal de forma eficiente e eliminarem ruídos, não podem ser utilizados na técnica de FLRT por serem demasiadamente lentos. É utilizado para amplificar o sinal o amplificador modelo *SR445A* da *Stanford Research Systems*. Esse amplificador possui cinco canais para amplificação com voltagem máxima de entrada em cada canal de ± 200 mV, sendo possível a amplificação de sinais de até 350 MHz. Contudo, esse amplificador não filtra os ruídos e geralmente a relação sinal ruído torna-se pior. A aquisição dos dados é feita pelo osciloscópio da *Minipa*, modelo MO-2300, conectado ao computador por porta *USB*. O fabricante disponibiliza juntamente com o osciloscópio o *software "SoftView 2.0"*, que controla as funções do osciloscópio a partir do computador e grava os dados para posterior análise.

Não é necessário utilizar a curva toda como descrita na Fig.3.15 para analisar o decaimento do sinal de FL. O valor do tempo de vida é obtido a partir do sinal de decaimento, como mostrado na Fig.3.17. Após a aquisição dos dados, seleciona-se a região de interesse, desloca-se o eixo temporal e a intensidade mínima com a finalidade da posição inicial coincidir com o zero e normalizando a intensidade pelo valor máximo, obtendo-se, assim, uma curva de decaimento entre 0 e 1. Para comprovar que o decaimento é do tipo exponencial, é utilizado um gráfico com escala logarítmica para a intensidade normalizada (gráfico menor da Fig.3.17. Sendo exponencial a forma de decaimento, é possível ajustar uma equação do tipo (3.5.1) para a obtenção do valor do tempo de vida experimental $\tau_{j'}^{exp}$ para o estado excitado de origem da transição observada.

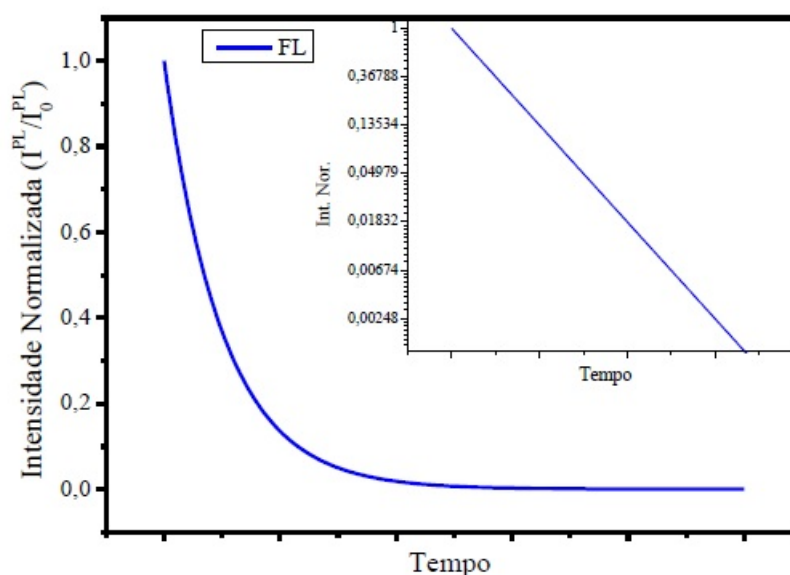


Figura 3.17 – Dados típicos utilizados para obter o tempo de vida.

Para a determinação do erro nas medições de tempo de vida, são realizadas três medições para cada amostra, tomando-se pontos diferentes na amostra e realizando sorteio para garantir uma ordem aleatória das medições. O valor do tempo de vida considerado é o valor médio dos tempos obtidos para cada medição, com o desvio padrão entre valores correspondendo à incerteza da medida.

3.5.1 Tempo de vida de todas as amostras

As medidas do tempo de vida foram realizadas usando dois *lasers* semicondutores com excitações em 532 nm para o Eu^{3+} e Yb^{3+} e 980 nm somente para o Yb^{3+} , modulados por um *chopper* de modo que o sinal foi conectado a um detetor acoplado a um osciloscópio. Uma fotomultiplicadora modelo R928 foi usada na região visível, e um detetor de InGaAs modelo IGA-010-H, na região infravermelha. Um pré-amplificador modelo SR445A da *Standard Research Systems* foi usado para sinais fracos. Nesta tese, o nível de energia de interesse para o Yb^{3+} foi o $^2F_{5/2}$, que possui apenas uma transição para relaxar, $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ em torno de 975 nm. Para o Eu^{3+} , o nível de energia de interesse foi o 5D_0 . O európio apresenta várias emissões originando-se do nível 5D_0 , em seguida, decaindo para os níveis $^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ com picos em 560 nm, 591 nm, 611 nm, 657 nm, 701 nm, 745 nm e 808 nm, respectivamente. A transição mais intensa é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 611 nm. Realizou-se a aquisição dos dados com o osciloscópio sendo efetuadas 128 médias para cada medida. Para cada amostra foram realizadas três medidas em ordem aleatória.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para os conjuntos de amostras descritos no Capítulo 3, através das técnicas discutidas no mesmo capítulo. As discussões e análises são feitas com base nos aspectos teóricos discutidos no Capítulo 2.

4.1 Amostras $PZABP + 2Eu_2O_3 + xYb_2O_3$.

Apresentaremos as propriedades espectroscópicas do conjunto de amostras com a matriz vítrea *PZABP* dopada com $2Eu_2O_3$ (% em peso da matriz) e xYb_2O_3 com $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ (% em peso da matriz), nesta seção. Com o objetivo de avaliar as relações entre európio e itérbio, foram realizadas medidas de transmitância, absorvância, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo efetuando-se cálculos para o tempo de vida e eficiência quântica do material.

4.1.1 Absorção Óptica

Uma matriz vítrea de boa qualidade é fator muito importante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos eficientes dopados com íons terras-raras (TR^{3+}). Dentre os numerosos materiais hospedeiros, vidros fosfatos são adequados para íons TR^{3+} devido às suas propriedades ópticas, como a alta transparência. Com isso, a primeira observação que se faz é analisar o espectro de transmitância da matriz *PZABP* e relatar que a mesma apresenta uma janela óptica larga, de aproximadamente 290 nm a 3000 nm, característica dos vidros fosfatos (Fig.4.1). Já o pico que aparece em torno de 3300 nm é devido as vibrações de estiramento das hidroxilas (OH^- presentes na matriz vítrea (PINHEIRO et al., 2014)). Dopando os vidros fosfatos com Yb^{3+} é atraente, uma vez que é possível acrescentar elevadas concentrações de Yb^{3+} junto com outros dopantes.

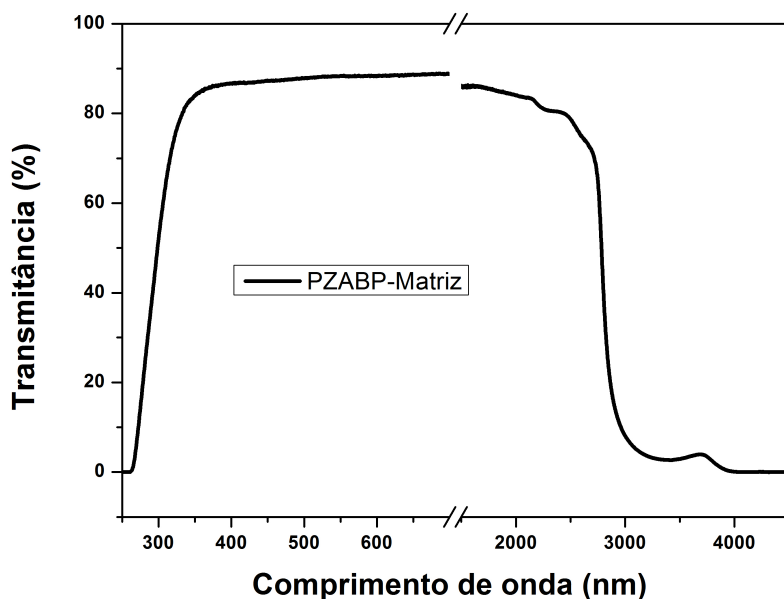


Figura 4.1 – Transmitância para o sistema vítreo PZABP (amostra com 0,2 cm de espessura, 300 K).

A primeira característica analisada para o conjunto de amostras foi a transmitância. Realizaram-se medições como descrito na seção 3.3.1 e seção 3.3.2 de forma a obter os espectros de transmissão nas regiões UV-Vis (Fig.4.2) e na região NIR (Fig.4.3), onde pode-se constatar a incorporação dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} através de seus picos característicos.

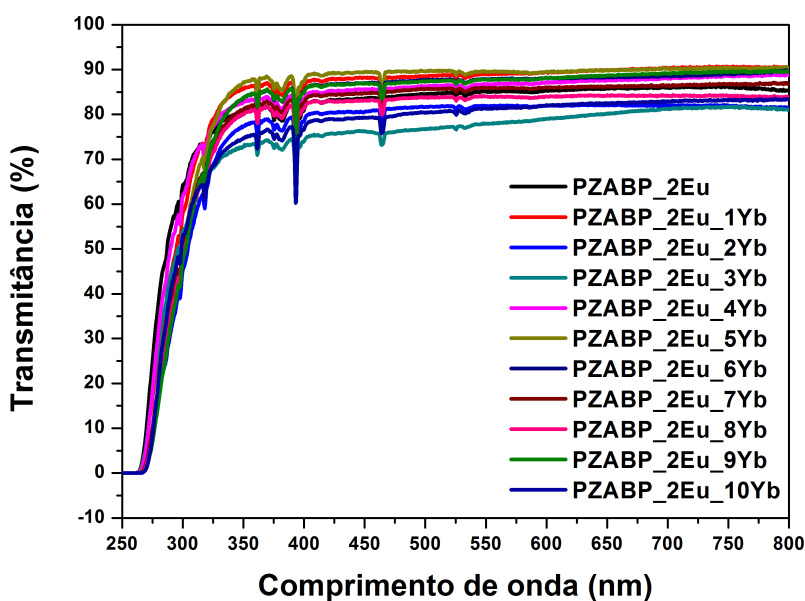


Figura 4.2 – Espectros de transmitância do conjunto PZABP+2Eu+xYb na região UV-Vis. Amostras com espessuras (Tabela 4.1) a 300 K.

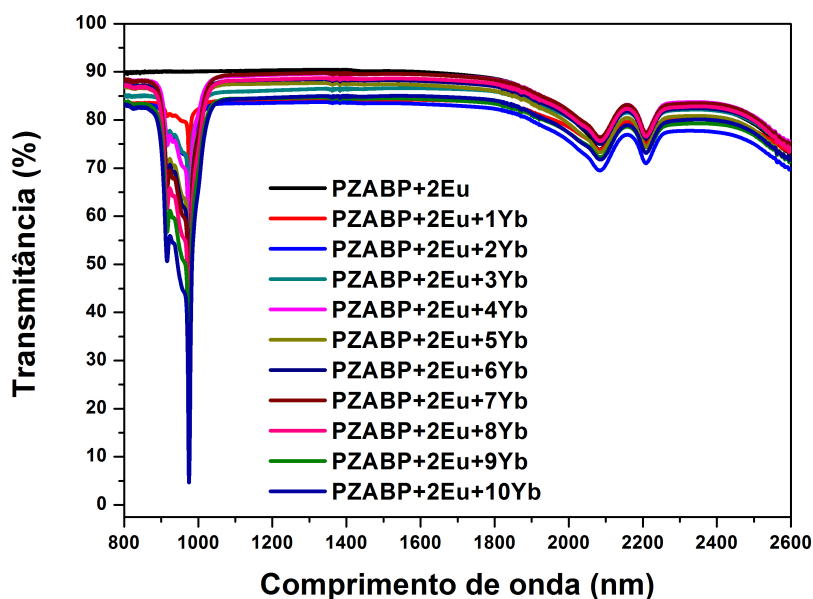


Figura 4.3 – Espectros de transmitância do conjunto PZABP+2Eu+xYb na região NIR. Amostras com espessuras (Tabela 4.1) a 300 K.

Em seguida, utilizando a Eq.2.4.6, que define o coeficiente de absorção (α), e a Tabela 4.1, com as espessuras das amostras, obtemos os espectros do coeficiente de absorção (em cm^{-1}) como função do comprimento de onda (em nm).

Tabela 4.1 – Espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons (N) de Eu^{3+} e Yb^{3+} das amostras PZABP+2Eu+xYb.

Amostras	ℓ (cm)	n	ρ (g/cm ³)	N (íons Eu/cm ³)	N (íons Yb/cm ³)
PZABP+2Eu+1Yb	0,1820	1,5793	3,43	$2,292 \times 10^{+20}$	$1,023 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+2Yb	0,2055	1,5800	3,46	$2,248 \times 10^{+20}$	$2,008 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+3Yb	0,1845	1,5806	3,48	$2,203 \times 10^{+20}$	$2,951 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+4Yb	0,2130	1,5813	3,52	$2,272 \times 10^{+20}$	$4,057 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+5Yb	0,2035	1,5815	3,56	$2,235 \times 10^{+20}$	$4,990 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+6Yb	0,2000	1,5823	3,60	$2,171 \times 10^{+20}$	$5,820 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+7Yb	0,1925	1,5826	3,63	$2,281 \times 10^{+20}$	$7,130 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+8Yb	0,1870	1,5829	3,65	$2,194 \times 10^{+20}$	$7,834 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+9Yb	0,1980	1,5831	3,68	$2,190 \times 10^{+20}$	$8,798 \times 10^{+20}$
PZABP+2Eu+10Yb	0,2185	1,5835	3,69	$2,132 \times 10^{+20}$	$9,521 \times 10^{+20}$

Usando os dados da Tabela 4.1 observa-se através da Fig.4.4 a linearidade do gráfico do índice de refração em função da concentração de Yb_2O_3 ; a variação para a densidade volumétrica de massa das amostras PZABP+2Eu+xYb é vista pela Fig.4.5.

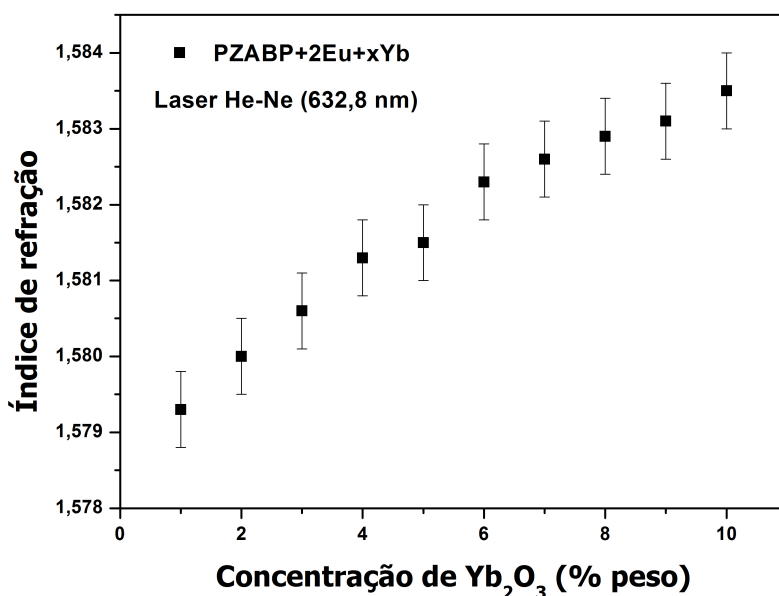


Figura 4.4 – Índice de refração das amostras PZABP+2Eu+xYb em função da concentração de Yb_2O_3 .

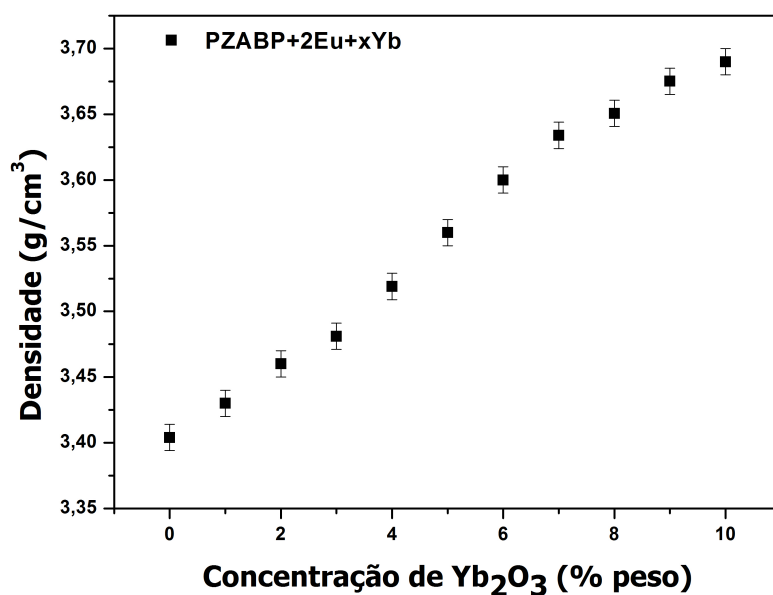


Figura 4.5 – Densidades das amostras PZABP+2Eu+xYb em função da concentração de Yb_2O_3 .

Com relação ao número de íons por volume, (Apêndice A), observa-se pela Tabela 4.1, que com o aumento da concentração de Yb_2O_3 , essa densidade aumenta proporcionalmente. Porém, como a concentração de Eu^{3+} é fixa em 2% em peso da matriz, o resultado é praticamente constante.

Os espectros do coeficiente de absorção nas regiões UV-Vis-NIR das amostras dopadas em função das concentrações de Yb^{3+} estão ilustrados na Fig.4.6. Através dos espectros é possível analisar a banda de absorção característica do itérbio: ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (975 nm), tão quanto as bandas de absorção do európio: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$ (298 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ (318 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ (376 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (379 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (530 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (533 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ (2085 nm) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ (2208 nm) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b).

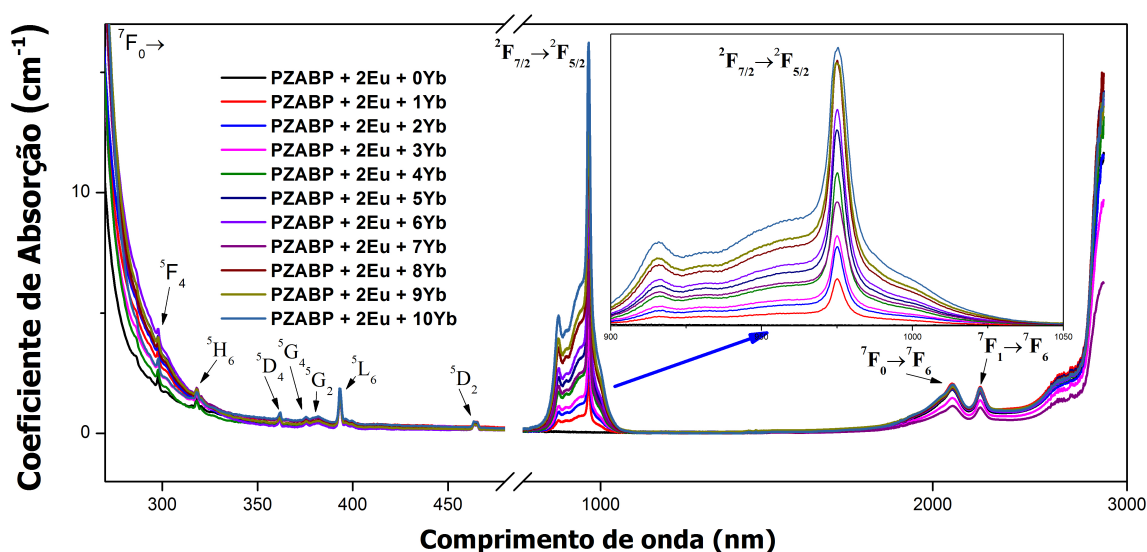


Figura 4.6 – Espectros do coeficiente de absorção das amostras PZABP + 2Eu + xYb, com espessuras (Tabela 4.1) a 300 K

É conhecido o fato que os espectros de absorção de Eu^{3+} contêm transições de absorção não somente do estado fundamental (7F_0) mas também do primeiro estado excitado (7F_1) devido a alta proximidade dos estados 7F_0 e 7F_1 . O gráfico menor da Fig.4.6 mostra a variação em intensidade do coeficiente de absorção do pico 975 nm com a concentração de Yb_2O_3 . Nota-se que a absorção aumenta linearmente em função do aumento da concentração de Yb_2O_3 como pode ser analisado através da Fig.4.7 onde mediu-se a área total integrada dos íons Yb^{3+} na região NIR para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb. O sistema vítreo PZABP mostra que não há efeito de aglomeração de íons de Yb^{3+} para esta concentração (PINHEIRO et al., 2014). A absorção larga dos íons de Yb^{3+} é devido as transições eletrônicas envolvendo os subníveis Stark dos níveis ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$.

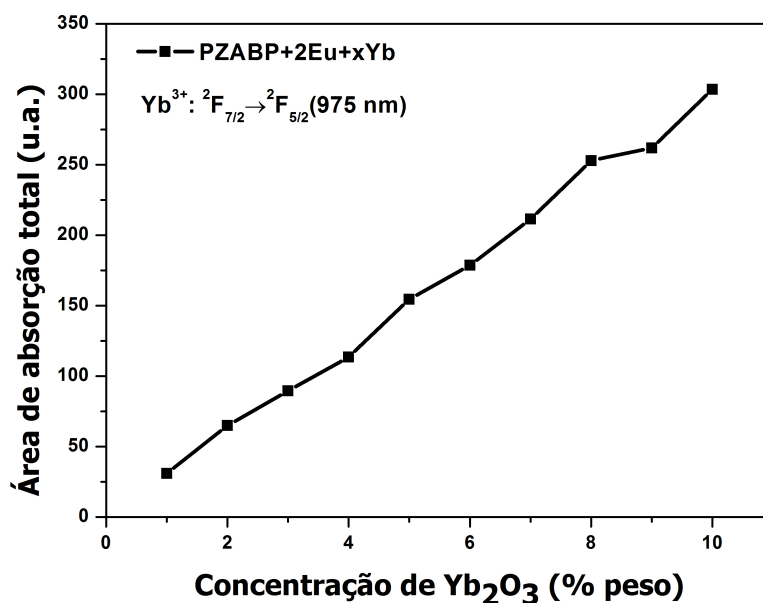


Figura 4.7 – Área total integrada de absorção dos íons Yb^{3+} na região NIR para o conjunto PZABP+2Eu+xYb.

4.1.2 Cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+} .

A banda de absorção do Yb^{3+} é localizada aproximadamente em 975 nm possuindo uma seção de choque relativamente alta. Esta alta seção de choque associada à privilegiada posição no espectro, permite que o Yb^{3+} seja bombeado com laser de diodo, sendo muito utilizado como sensibilizador da luminescência de uma outra terra-rara presente na matriz. Além de sensibilizador, as referidas características fazem deste íon um atraente candidato para a construção de laser em torno de 1000 nm. A simplicidade de sua estrutura eletrônica minimiza problemas não desejados como, por exemplo, transições não radiativas, que surgem em sistemas com níveis de energia complexos. O tempo de vida longo do nível ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ permite um maior armazenamento de energia e sua alta seção de choque de absorção torna mais eficiente o bombeio enquanto que a larga seção de choque de emissão possibilita a sintonia do laser. Através da Fig.4.8 observa-se as características da seção de choque do itérbio tanto de absorção quanto de emissão para a amostra PZABP+2Eu+1Yb.

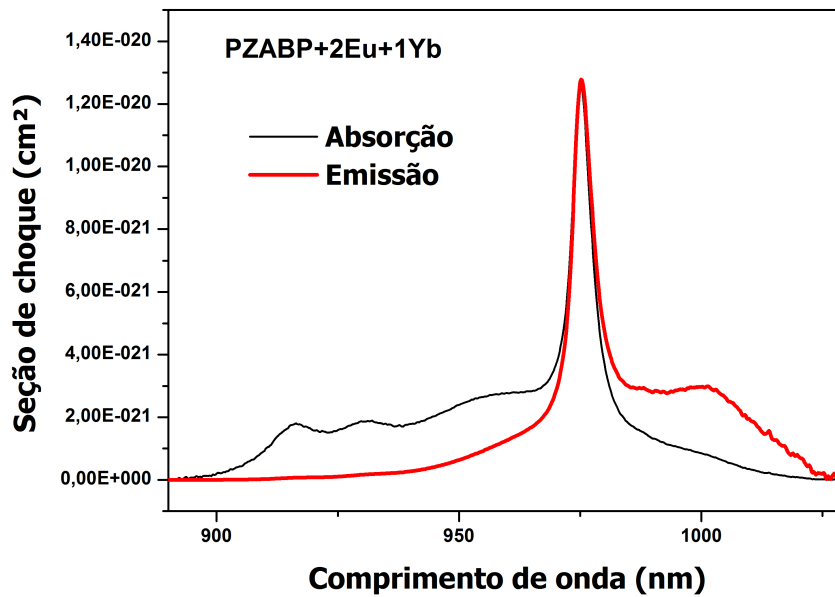


Figura 4.8 – Seção de choque de absorção e emissão do Yb.

O cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+} é feito de forma simples utilizando o elemento de matriz obtido quando se iguala a Eq.(2.4.10) com a Eq.(2.5.30) para em seguida substituí-lo na Eq.(2.5.32). Então, usando a Eq.(2.4.8) que relaciona o coeficiente de absorção linear e com a seção de choque, obtém-se:

$$A = \frac{8\pi cn^2(2J' + 1)}{\lambda_p^4(2J + 1)} \int \sigma_{Abs}(\lambda) d\lambda, \quad (4.1.1)$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração, λ_p é o comprimento de onda do pico de absorção, σ_{Abs} é a seção de choque de absorção, J e J' são os momentos totais dos níveis excitado e fundamental, respectivamente. Essa simplicidade para o cálculo da taxa de transição, quando comparado a outros elementos terras-raras, é devido ao fato que o ítrbio possui apenas dois níveis de energia. A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos do cálculo da Eq.(4.1.1).

Tabela 4.2 – Valores do comprimento de onda do pico de absorção λ_p , área sob a curva da seção de choque de absorção σ_{Abs} , taxa de transição radiativa A e tempo de vida calculado τ_{cal} do nível $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o conjunto de amostras PZABP + 2Eu + xYb

Amostras	λ_p (nm)	σ_{Abs} ($\times 10^{-32} m^3$)	A (s^{-1})	τ_{cal} (ms)
PZABP+2Eu+1Yb	975,0	2,93	822,35	1,22
PZABP+2Eu+2Yb	975,0	2,92	819,45	1,22
PZABP+2Eu+3Yb	975,0	2,89	811,49	1,23
PZABP+2Eu+4Yb	975,0	2,64	741,78	1,35
PZABP+2Eu+5Yb	975,0	2,89	813,57	1,23
PZABP+2Eu+6Yb	975,0	2,84	798,74	1,25
PZABP+2Eu+7Yb	975,0	2,72	764,71	1,31
PZABP+2Eu+8Yb	975,0	2,93	824,60	1,21
PZABP+2Eu+9Yb	975,0	2,68	753,76	1,33
PZABP+2Eu+10Yb	975,0	2,85	799,76	1,25

4.1.3 Fotoluminescência

A Fig.4.9 mostra espectros de fotoluminescência do sistema vítreo *PZABP* em função da concentração de Yb_2O_3 acrescentado com $2Eu_2O_3$ (% em peso da matriz) com *laser* de excitação de 532 nm na região do infravermelho próximo. Uma larga emissão de 950 nm até 1100 nm é observada. Os comprimentos de onda dos picos de emissão são os mesmos dos picos de absorção estando localizados em 975 nm e 1005 nm, respectivamente, cujas características são dos espectros de emissão dos íons Yb^{3+} . Estas emissões correspondem a divisão da transição eletrônica $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ devido a quebra de degenerescência. Pode também ser verificado que o aumento de intensidade não é uniforme sendo a taxa de crescimento do pico 1005 nm maior que do pico 975 nm. Além disso, não foi detectado emissão perto de 500 nm que é uma impressão digital dos efeitos de emissão cooperativa (GOLDNER et al., 2000), (RYAN; JACKSON, 2007), (MESSIAS et al., 2007). Ambos os fatos fornecem fortes evidências que não há formação de aglomerados de Yb^{3+} no sistema vítreo *PZABP* sugerindo que este vidro é um bom candidato para aplicações fotônicas ou dispositivos ópticos.

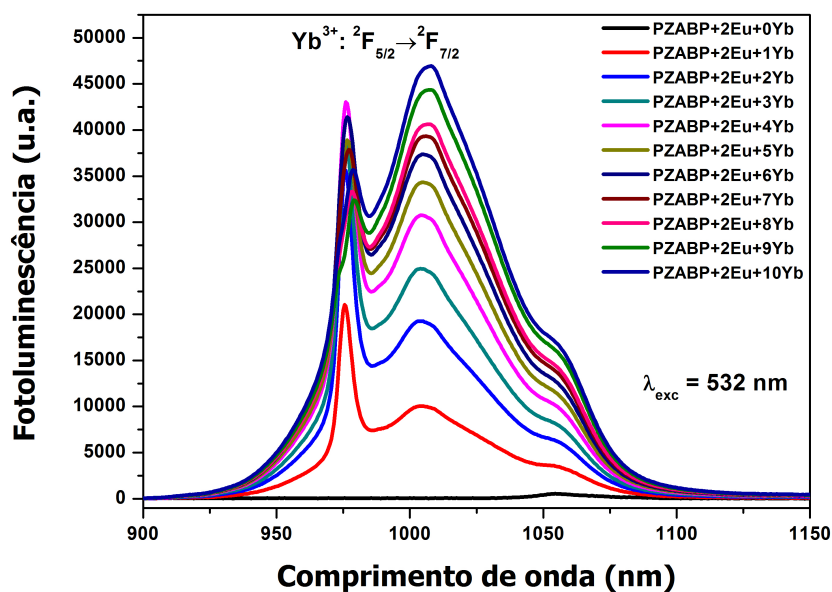


Figura 4.9 – Espectros de fotoluminescência no infravermelho dos íons Yb^{3+} do conjunto PZABP + 2Eu + xYb com excitação de 532 nm.

A Fig.4.10 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com laser de 532 nm de excitação em função da concentração de Yb_2O_3 para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb. Nota-se que a emissão aumenta em função do aumento da concentração de Yb^{3+} como visto na Fig.4.9. Este aumento tem um comportamento praticamente linear.

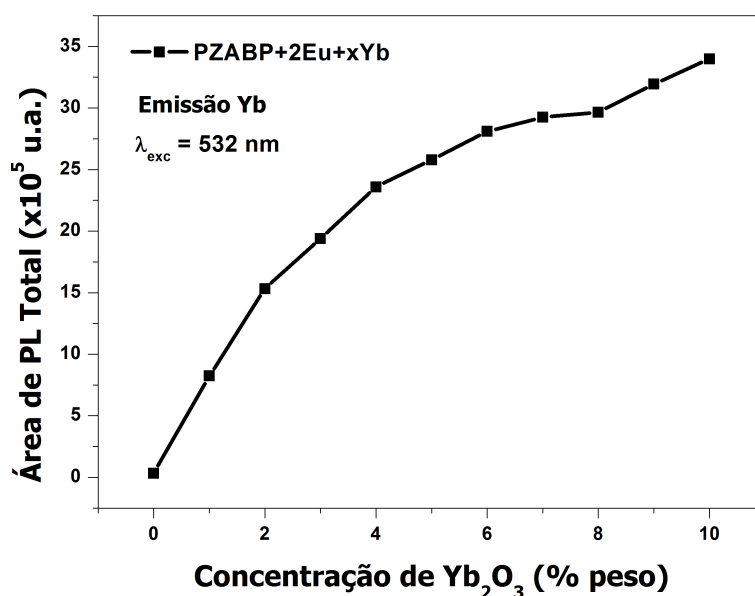


Figura 4.10 – Área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb.

A Fig.4.11 apresenta os espectros de fotoluminescência na região visível, excitados por fonte de luz de 532 nm. As características nos espectros são as emissões dos íons Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (578 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (654 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (701 nm). As outras duas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ (752 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (808 nm) não são vistas porque suas intensidades são pequenas comparadas com as outras. Um decréscimo na luminescência do Eu^{3+} com aumento da concentração de Yb^{3+} foi observado e pode ser visto em detalhe no gráfico inserido.

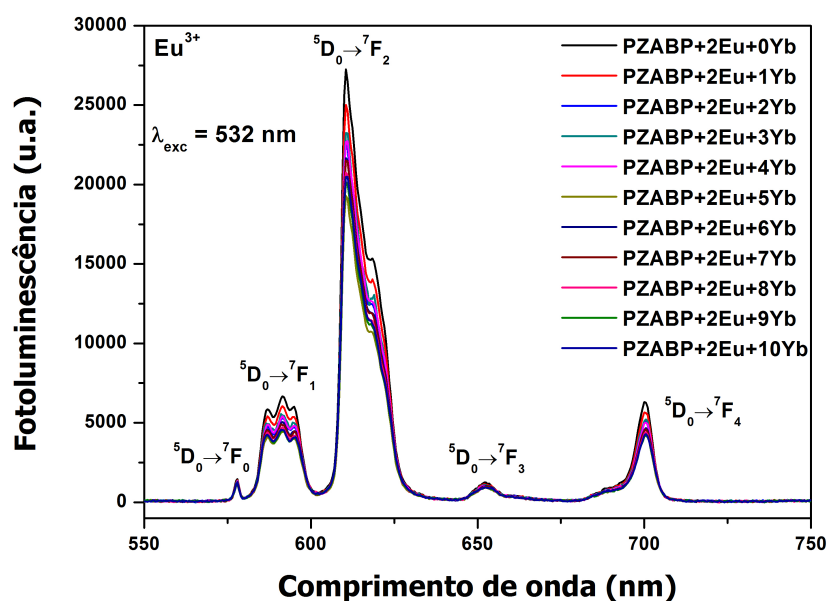


Figura 4.11 – Espectros de fotoluminescência no visível dos íons Eu^{3+} do conjunto PZABP + 2Eu xYb com excitação de 532nm

A Fig.4.12 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} com laser de 532 nm de excitação em função da concentração de Yb_2O_3 para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb. Nota-se que a emissão diminui em função do aumento da concentração de Yb^{3+} como visto na Fig.4.11.

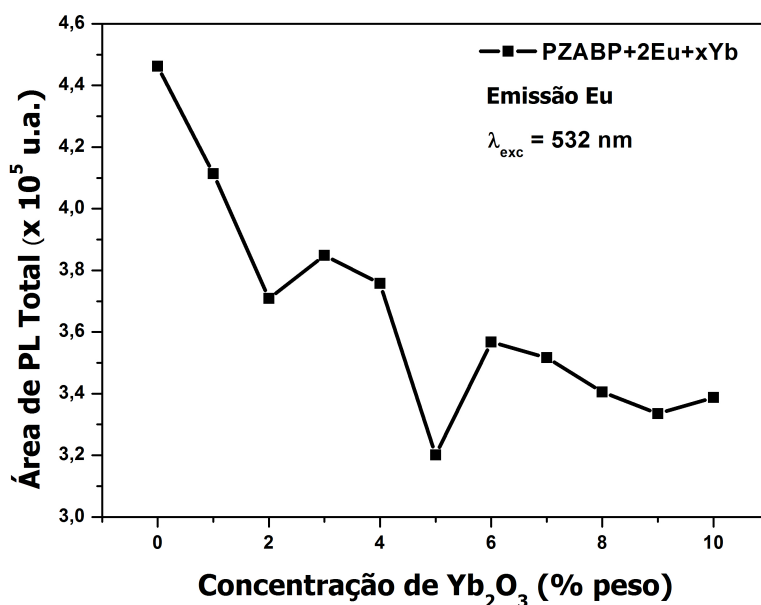


Figura 4.12 – Área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb.

O mecanismo proposto para interpretar esta redução é a transferência de energia dos íons Eu^{3+} para os íons Yb^{3+} por relaxação cruzada entre o nível do európio ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (12 000 cm^{-1}) e o nível do itérbio ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^7F_{5/2}$ (10 000 cm^{-1}) (Fig.4.13) (JUBERA et al., 2007). A diferença entre os dois *gaps* de energia podem ser compensados por emissão de fônons.

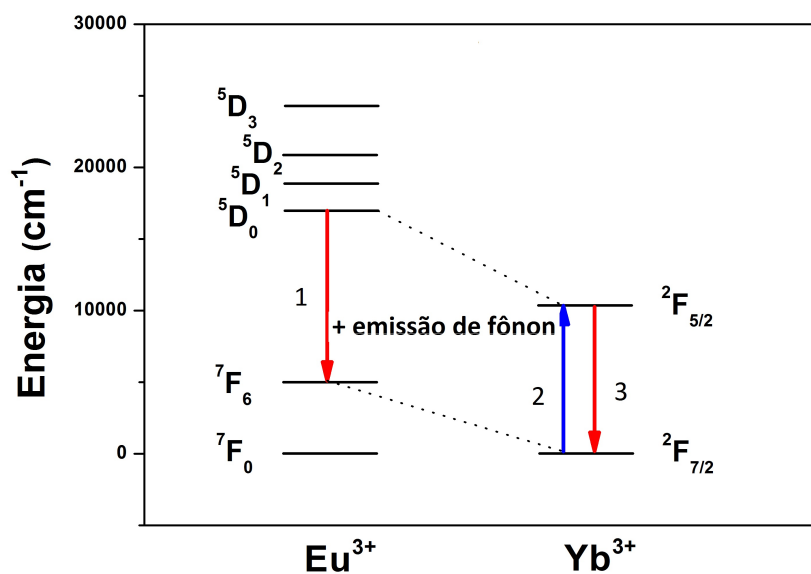


Figura 4.13 – Mecanismo proposto para transferência de energia do Eu para Yb.

4.1.4 Parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt foram calculados utilizando a Eq.(2.6.7) a partir dos espectros de emissão (BABU et al., 2007; RAJU; REDDY, 2012), através da razão de intensidades de luminescência das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) permitidas por dipolo elétrico, com relação a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permitida por dipolo magnético. A Tabela 4.3 mostra inicialmente as áreas sob a curva do espectro de emissão para as respectivas transições.

Tabela 4.3 – Áreas da banda de emissão das respectivas transições.

Amostras	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (591 nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (701 nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (808 nm)
PZABP+2Eu+1Yb	141123,0	552010,5	91023,5	3168,7
PZABP+2Eu+2Yb	145149,0	575099,5	92725,0	3474,9
PZABP+2Eu+3Yb	139088,0	554542,0	90666,0	3488,7
PZABP+2Eu+4Yb	140546,0	566419,0	89856,5	3460,9
PZABP+2Eu+5Yb	140918,5	572217,0	91529,0	3457,9
PZABP+2Eu+6Yb	133444,5	544701,0	86677,0	3460,9
PZABP+2Eu+7Yb	141124,0	567925,5	90504,5	3782,3
PZABP+2Eu+8Yb	133058,0	522729,5	90301,5	3624,1
PZABP+2Eu+9Yb	133541,5	554857,5	87236,5	3367,6
PZABP+2Eu+10Yb	135829,5	563970,5	86028,0	3626,2

A Tabela 4.4 apresenta os valores das razões entre as áreas das transições.

Tabela 4.4 – Razão das áreas de emissão das respectivas transições.

Amostras	$\frac{I_2}{I_1}$	$\frac{I_4}{I_1}$	$\frac{I_6}{I_1}$
PZABP+2Eu+1Yb	3,912	0,6450	0,0225
PZABP+2Eu+2Yb	3,962	0,6388	0,0239
PZABP+2Eu+3Yb	3,987	0,6519	0,0251
PZABP+2Eu+4Yb	4,030	0,6393	0,0246
PZABP+2Eu+5Yb	4,061	0,6495	0,0245
PZABP+2Eu+6Yb	4,082	0,6495	0,0259
PZABP+2Eu+7Yb	4,024	0,6413	0,0268
PZABP+2Eu+8Yb	3,929	0,6787	0,0272
PZABP+2Eu+9Yb	4,155	0,6533	0,0252
PZABP+2Eu+10Yb	4,152	0,6334	0,0267

Os elementos de matriz ($\|U^\lambda\|^2$, $\lambda = 2, 4, 6$) usados nos cálculos são 0,0032; 0,0023 e

0,0003 (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978), respectivamente, vistos de forma organizada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Transições dos íons Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda (λ), número de onda (E) e os elementos de matriz das transições por dipolo elétrico ($\|U^\lambda\|^2, \lambda = 2, 4, 6$).

Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611	16367	0.0032	0	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	701	14265	0	0,0023	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	808	12376	0	0	0,0003

Com isso, os parâmetros de Judd-Ofelt foram calculados e os resultados mostrados na Tabela 4.6 para as amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ ($x = 0, 1, \dots, 10$), os valores encontrados seguem uma mesma tendência, isto é, $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$. Dentre os três parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_2 está relacionado à sensibilidade do ambiente ao redor do íon TR^{3+} e é fortemente afetado pela covalência entre os íons TR^{3+} e os ânions ligantes. Quanto maior o valor de Ω_2 , mais forte é a covalência e menor é a simetria ao redor dos íons Eu^{3+} . Já os Ω_4 e Ω_6 estão relacionados com a viscosidade e a rigidez do material hospedeiro onde os íons estão inseridos.

Tabela 4.6 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados a partir do espectro de emissão.

Amostras	$\Omega_2(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20} cm^2)$
PZABP+2Eu+1Yb	7,01	2,43	0,99
PZABP+2Eu+2Yb	7,10	2,40	1,06
PZABP+2Eu+3Yb	7,14	2,45	1,11
PZABP+2Eu+4Yb	7,22	2,41	1,09
PZABP+2Eu+5Yb	7,27	2,44	1,08
PZABP+2Eu+6Yb	7,31	2,44	1,15
PZABP+2Eu+7Yb	7,21	2,41	1,18
PZABP+2Eu+8Yb	7,04	2,55	1,20
PZABP+2Eu+9Yb	7,44	2,46	1,11
PZABP+2Eu+10Yb	7,44	2,38	1,18

Pode-se comparar os parâmetros de Judd-Ofelt apresentados na Tabela 4.6 com os de outros sistemas vítreos. A Tabela 4.7 apresenta alguns valores desses parâmetros o que sugere que nossos resultados se aproximam dos de outros vidros.

Tabela 4.7 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) de diversos sistemas vítreos.

Sistemas vítreos	$\Omega_2(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\Omega_6(10^{-20} \text{cm}^2)$
ZFPEu (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)	6,06	5,77	0,93
PKBAEu (BABU et al., 2007)	8,07	6,30	0,45
PKBFAEu (BABU et al., 2007)	6,15	3,66	0,45
PKFMAEu (KUMAR et al., 2011)	8,47	3,85	1,86
25CaO - 12,375La ₂ O ₃ - 62,5B ₂ O ₃ - 0,12Eu ₂ O ₃ (CHAKRABARTI et al., 2007)	5,73	5,42	0,42
35K ₂ O - 5MgO - 60SiO ₂ (NAGENO et al., 1994)	6,54	3,57	0,28
79TeO ₂ - 20Li ₂ CO ₃ - 1Eu ₂ O ₃ (KUMAR; RAI; RAI, 2002)	11,06	4,58	0,96

Com os parâmetros de Judd-Ofelt pode-se então determinar as taxas de transição espontâneas A_2 , A_4 e A_6 das transições mais relevantes para as amostras $PZABP + 2Yb + xEu$. A taxa de transição A_1 é calculada através da Eq.(2.5.40) usando o valor de $S_{0,1}^{dm}$ igual a $1,07883 \times 10^{-41} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-5} \cdot \text{s}^{-2}$ (ZHENG et al., 2003). Usando a Eq.(2.6.8) calcula-se a taxa de transição total e em seguida o tempo de vida radiativo pela Eq.(2.7.4) do nível 5D_0 para os íons Eu^{3+} . Esses resultados estão mostrados na Tabela 4.8. Utilizaremos os valores do tempo de vida posteriormente para calcular a eficiência quântica do conjunto de amostras $PZABP + 2Eu + xYb$.

Tabela 4.8 – Taxa de transição total e tempo de vida radiativo do nível 5D_0 .

Amostras	$A_{total} (s^{-1})$	$\tau_{cal} (ms)$
PZABP+2Eu+1Yb	367,73	2,72
PZABP+2Eu+2Yb	370,76	2,70
PZABP+2Eu+3Yb	373,33	2,68
PZABP+2Eu+4Yb	375,32	2,66
PZABP+2Eu+5Yb	378,00	2,65
PZABP+2Eu+6Yb	379,49	2,64
PZABP+2Eu+7Yb	375,21	2,67
PZABP+2Eu+8Yb	371,39	2,69
PZABP+2Eu+9Yb	384,51	2,60
PZABP+2Eu+10Yb	383,10	2,61

4.1.5 Tempo de vida e Eficiência quântica

De modo a provar a transferência de energia dos íons Eu^{3+} para os íons Yb^{3+} na matriz vítrea $PZABP$, os tempos de vida do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e 5D_0 do Eu^{3+} foram medidos de

acordo com a concentração de Yb_2O_3 . A Fig.4.14 mostra uma curva típica para o decaimento tanto dos íons Eu^{3+} quanto dos íons Yb^{3+} . Ao fazer um ajuste do tipo exponencial sobre os dados experimentais obtém-se os valores dos tempos de vida experimentais para a emissão destes íons. Para todas as amostras, a curva de decaimento é semelhante a curva apresentada na Fig.4.14.

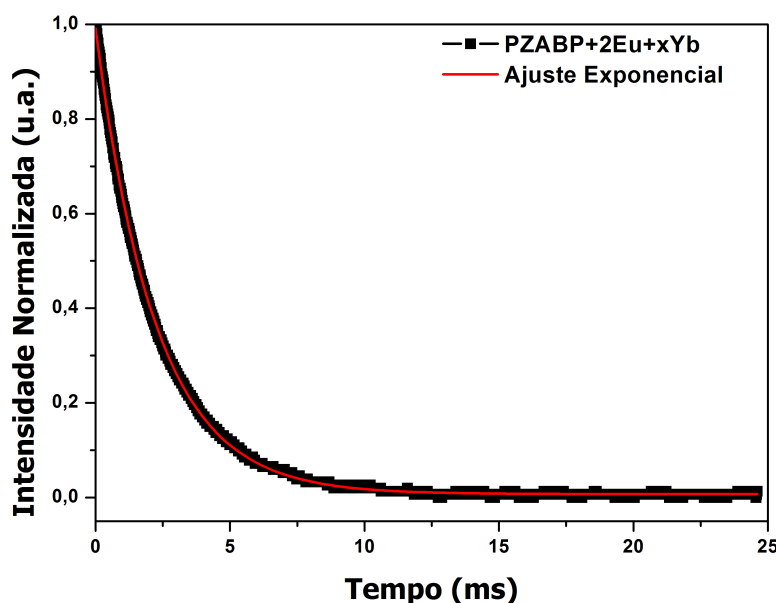


Figura 4.14 – Curva de decaimento radiativo com ajuste exponencial para o conjunto PZABP + 2Eu + xYb.

Analisando a Tabela 4.9 é possível observar que o tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ decresce com o aumento de concentração de Yb^{3+} quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada. A diminuição do tempo de vida é devido a energia de migração dos íons Yb^{3+} e/ou transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e OH^- diretamente ligados a matriz PZABP (PINHEIRO et al., 2014). Quando excitados com 532 nm, pode-se analisar que o tempo de vida do Eu^{3+} decresce com o aumento de concentração do Yb_2O_3 e que o tempo de vida do Yb^{3+} aumenta comparados com a excitação ressonante. O decréscimo do tempo de vida do európio é explicado pela energia de transferência deste íon para o itérbio, resultando com isso no aumento do tempo de vida do itérbio, como observado na Fig. 4.15. Portanto, estes resultados evidenciam a transferência de energia do Eu para o Yb previamente discutido.

Tabela 4.9 – Tempos de vida experimentais para as amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ com laser de excitação de 532 nm para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , e laser de 980 nm para Yb^{3+} .

Amostras	τ_{exp} (ms): Eu^{3+} laser 532 nm Nível 5D_0	τ_{exp} (ms): Yb^{3+} laser 532 nm Nível $^2F_{5/2}$	τ_{exp} (ms): Yb^{3+} laser 980 nm Nível $^2F_{5/2}$
PZABP+2Eu+1Yb	$2,51 \pm 0,01$	$3,17 \pm 0,10$	$1,21 \pm 0,02$
PZABP+2Eu+2Yb	$2,45 \pm 0,01$	$3,08 \pm 0,08$	$1,20 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+3Yb	$2,38 \pm 0,01$	$2,99 \pm 0,05$	$1,19 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+4Yb	$2,34 \pm 0,01$	$2,65 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+5Yb	$2,27 \pm 0,01$	$2,39 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+6Yb	$2,20 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+7Yb	$2,15 \pm 0,01$	$2,08 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+8Yb	$2,08 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+9Yb	$2,05 \pm 0,01$	$1,90 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,01$
PZABP+2Eu+10Yb	$1,99 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,01$

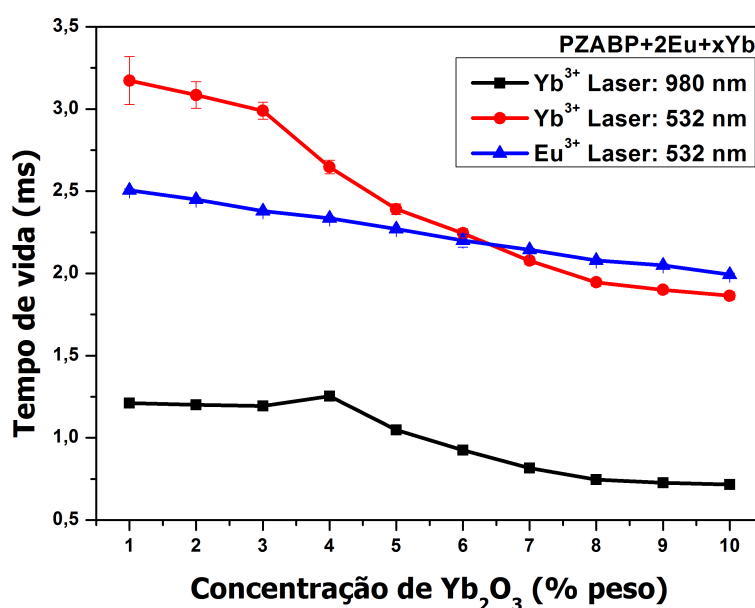


Figura 4.15 – Tempos de vida experimentais das amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (quadrado sólido) quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada; o mesmo para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (círculos sólidos) e 5D_0 do Eu^{3+} (triângulo sólido) quando excitado com laser 532 nm.

A Tabela 4.10 mostra os resultados da eficiência quântica para o conjunto de amostras $PZABP + 2Eu + xYb$, com x variando de 1 a 10% em peso da matriz. Quando a excitação das amostras é feita com laser de 532 nm, ou seja, dirigido aos íons de Eu^{3+} , percebe-se uma queda na eficiência quântica com variação de 92,2% para 76,3%. Fato já observado na Fig.4.11 onde

a intensidade de fotoluminescência das respectivas transições de emissão do Eu decai com o aumento da concentração de Yb_2O_3 . Sugere-se então que os íons de Eu^{3+} estejam transferindo energia para os íons de Yb^{3+} , pois como visto anteriormente, os tempos de vida da transição característica do itérbio ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ quando excitado com laser de 532 nm é maior que com laser de 980 nm. Com relação a excitação ressonante de 980 nm direcionados aos íons Yb^{3+} também ocorre um decaimento da eficiência quântica sendo agora mais acentuado que o anterior, de 99,6% a 57,3%. De fato, isso sugere uma transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e a presença do grupo hidroxila OH^- presentes na matriz *PZABP*, como havíamos discutido anteriormente.

Tabela 4.10 – Tempos de vida e eficiência quântica para o conjunto de amostras *PZABP* + 2Eu + xYb.

Amostras	$\tau_{exp}(ms)$	$\tau_{cal}(ms)$	$\eta(\%)$	$\tau_{exp}(ms)$	$\tau_{cal}(ms)$	$\eta(\%)$
	Eu^{3+} Laser 532nm Nível 5D_0	Eu^{3+}	Eu^{3+}	Yb^{3+} Laser 980nm Nível ${}^2F_{5/2}$	Yb^{3+}	Yb^{3+}
PZABP+2Eu+1Yb	2,51	2,72	92,2	1,21	1,22	99,6
PZABP+2Eu+2Yb	2,45	2,70	90,7	1,20	1,22	98,3
PZABP+2Eu+3Yb	2,38	2,68	88,8	1,19	1,23	96,9
PZABP+2Eu+4Yb	2,34	2,66	87,7	1,25	1,35	93,0
PZABP+2Eu+5Yb	2,27	2,65	85,8	1,05	1,23	85,3
PZABP+2Eu+6Yb	2,20	2,64	83,6	0,93	1,25	73,8
PZABP+2Eu+7Yb	2,15	2,67	80,5	0,82	1,31	62,5
PZABP+2Eu+8Yb	2,08	2,69	77,2	0,75	1,21	61,5
PZABP+2Eu+9Yb	2,05	2,60	78,8	0,73	1,33	54,8
PZABP+2Eu+10Yb	1,99	2,61	76,3	0,72	1,25	57,3

4.2 Amostras $PZABP + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.

Serão apresentadas, nesta seção, as propriedades espectroscópicas do conjunto de amostras *PZABP* dopadas com Yb^{3+} e Eu^{3+} . Medidas de absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo foram realizadas, efetuando-se os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt e com esses dados são obtidos as taxas radiativas teóricas. Ao fazer a razão das taxas teóricas com as experimentais, obtém-se as eficiências quânticas das amostras com o objetivo de avaliar o papel efetivo do európio como sensibilizador do itérbio ou vice-versa.

4.2.1 Absorção Óptica

As espessuras (ℓ) e os índices de refração (n) para as amostras *PZABP*+2Yb+xEu são mostrados na Tabela 4.11 e o comportamento em função da concentração dos íons de Eu^{3+} pode ser melhor visualizado na Fig.4.16. Para o conjunto, o índice de refração cresceu com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Também são apresentados os valores da densidade (ρ). Com

esses valores pode-se obter o número de íons (Apêndice A) de Eu^{3+} e Yb^{3+} por volume (N) para cada amostra que posteriormente será usado, por exemplo, para os cálculos dos coeficientes de absorção (α) e dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ). Com relação a variação volumétrica do número de íons tanto de európio quanto de itérbio pela concentração de íons de Eu^{3+} observamos resultados já esperados, ou seja, valores constantes para o itérbio e aumento linear para o európio.

Tabela 4.11 – Espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons (N) de Yb^{3+} e Eu^{3+} das amostras PZABP+2Yb+xEu.

Amostras	ℓ (cm)	n	ρ (g/cm ³)	N (íons Yb/cm ³)	N (íons Eu/cm ³)
PZABP+2Yb+1Eu	0,2429	1,5910	3,41	$2,083 \times 10^{+20}$	$1,166 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+2Eu	0,2715	1,5926	3,43	$2,079 \times 10^{+20}$	$2,329 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+3Eu	0,2757	1,5937	3,46	$2,116 \times 10^{+20}$	$3,554 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+4Eu	0,2760	1,5948	3,50	$2,159 \times 10^{+20}$	$4,835 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+5Eu	0,2705	1,5955	3,53	$2,106 \times 10^{+20}$	$5,897 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+6Eu	0,2654	1,5965	3,54	$2,163 \times 10^{+20}$	$7,268 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+7Eu	0,2618	1,5971	3,55	$2,169 \times 10^{+20}$	$8,501 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+8Eu	0,2587	1,5986	3,56	$2,165 \times 10^{+20}$	$9,669 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+9Eu	0,2528	1,59955	3,57	$2,182 \times 10^{+20}$	$10,996 \times 10^{+20}$
PZABP+2Yb+10Eu	0,2577	1,6005	3,60	$2,139 \times 10^{+20}$	$11,975 \times 10^{+20}$

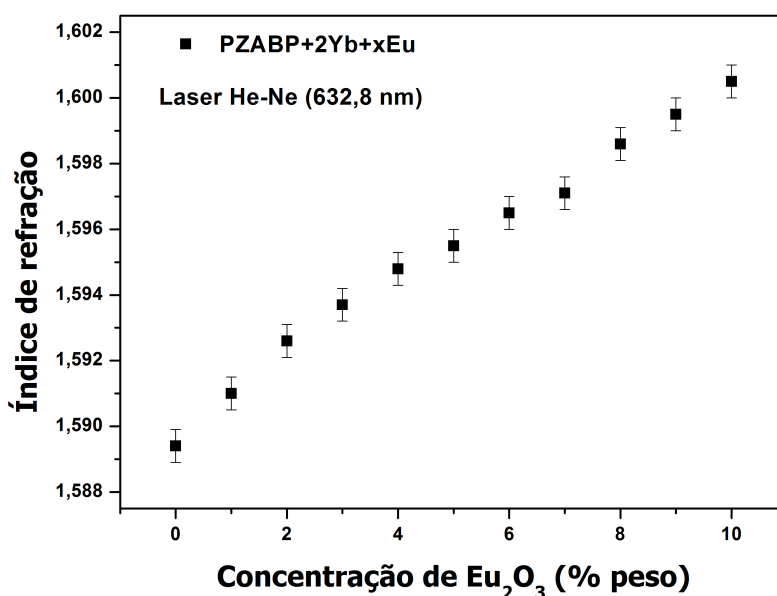


Figura 4.16 – Índice de refração das amostras PZABP+2Yb+xEu em função da concentração de Eu_2O_3 .

Já a Fig.4.17 mostra o comportamento da densidade em função da concentração de

Eu^{3+} para as mesmas amostras. Observa-se que a densidade cresce em função do aumento da concentração de európio. Isso dá uma indicação de que tanto európio quanto o itérbio entram no interstício da matriz vítrea contribuindo para a compactação do sistema vítreo.

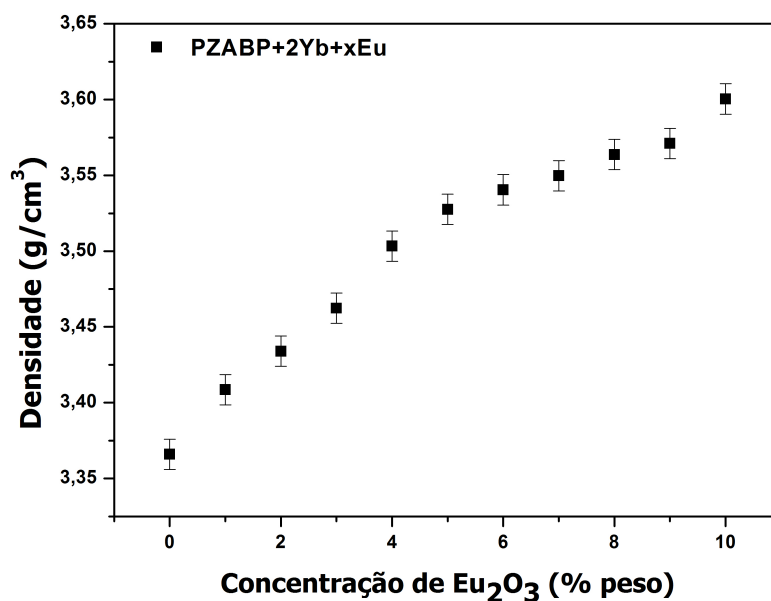


Figura 4.17 – Densidade das amostras PZABP+2Yb+xEu em função da concentração de Eu_2O_3 .

A Fig.4.18 apresenta o gráfico do coeficiente de absorção para o conjunto de amostras formada pela matriz vítrea PZABP dopada com 2% de Yb_2O_3 (% em peso da matriz) e x% de Eu_2O_3 , onde $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ (% em peso da matriz). Os picos estreitos observados se devem à presença dos íons de Eu^{3+} devido ao fato de as amostras PZABP e PZABP+2Yb não apresentarem bandas de absorção na região UV-Vis. Observa-se que há um aumento no coeficiente de absorção em função do aumento da concentração de Eu^{3+} . Pelo fato de a amostra PZABP+2Yb+5Eu apresentar uma não uniformidade na faixa do ultravioleta comparada com as outras amostras, faremos uso somente do espectro de absorção da amostra PZABP+2Yb+10Eu apresentada na Fig.4.19 para uma melhor visualização dos picos de absorção característicos do Eu^{3+} .

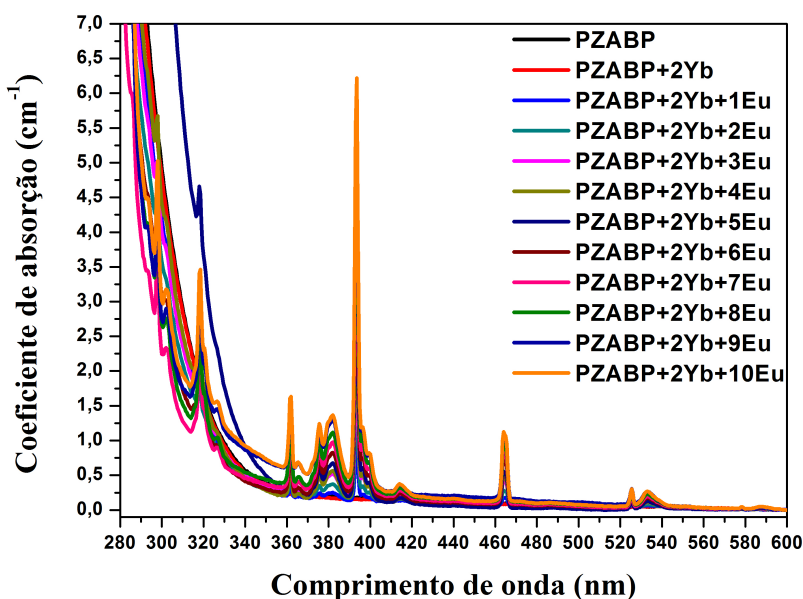


Figura 4.18 – Espectros de absorção UV-Vis do conjunto PZABP+2Yb+xEu, com espessuras (Tabela 4.11) a 300 K.

O espectro do coeficiente de absorção da amostra PZABP + 2Yb + 10Eu (Fig.4.19) é composto por bandas de absorção originadas dos níveis 7F_0 (estado fundamental) e 7F_1 (primeiro estado excitado) dos íons de Eu^{3+} . A absorção dos íons de Eu^{3+} do estado fundamental 7F_0 foram centradas em 298 nm (5F_4), 318 nm (5H_6), 362 nm (5D_4), 376 nm (5G_4), 382 nm (5G_2), 393 nm (5L_6), 464 nm (5D_2), 526 nm (5D_1) e 578 nm (5D_0). As bandas originadas a partir do nível 7F_1 são centradas em 400 nm (5L_6), 415 nm (5D_3), 533 nm (5D_1) e 587 nm (5D_0) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b).

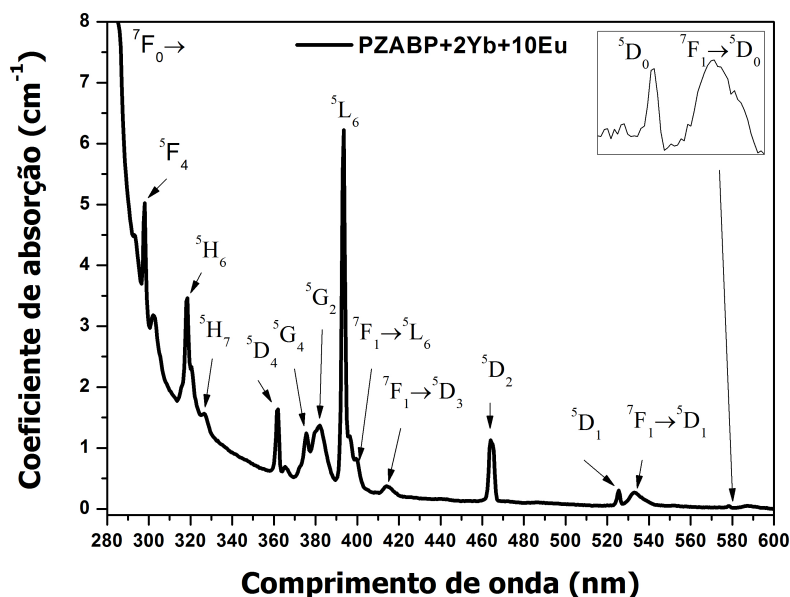


Figura 4.19 – Espectros do coeficiente de absorção na região UV-Vis da amostra PZABP+2Yb+10Eu, com espessura (Tabela 4.11) a 300 K.

Na Fig.4.20 têm-se os espectros do coeficiente de absorção das amostras PZABP + 2Yb + xEu na faixa do infravermelho próximo (NIR) onde é observado o pico característico de absorção do itérbio, cuja transição é denominada por ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ em torno de 975 nm. Devido a porcentagem de Yb_2O_3 ser constante, isto é, 2% em peso da matriz, a intensidade de absorção de todas as amostras para essa transição praticamente é a mesma. Algo que não é visto nas transições características do Eu^{3+} onde as intensidades de absorção são crescentes com o aumento de Eu_2O_3 , de 0 a 10% em peso da matriz. Um resultado esperado uma vez que a absorbância é proporcional a concentração do material absorvedor. São observadas duas transições para o Eu^{3+} nessa região NIR: uma do nível fundamental ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ (2085 nm); a outra do primeiro nível excitado ${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ (2208 nm) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b).

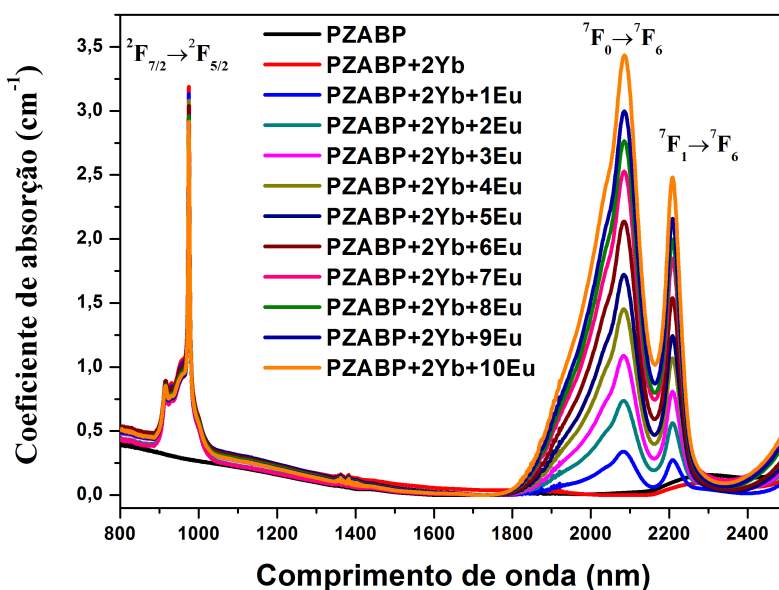


Figura 4.20 – Espectros de absorção NIR do conjunto PZABP+2Yb+xEu, com espessuras (Tabela 4.11) a 300K.

4.2.2 Cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+} .

O cálculo do tempo de vida teórico (τ_{cal}) dos íons Yb^{3+} para as amostras PZABP + 2Yb + xEu ($x = 1$ a 10%) são mostrados na Tabela 4.12. Os mesmos foram obtidos usando a Eq.(4.1.1), discutida na subseção 4.1.2, para o cálculo das taxas de transição radiativas do itérbio cujos pico de absorção e transição características são 975 nm e ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, respectivamente. Foi necessário também a obtenção da área sob a curva da seção de choque de absorção das respectivas amostras. Os tempos de vida calculados vão ser empregados posteriormente junto com os tempos de vida experimentais com laser de excitação de 980 nm para determinar a eficiência quântica do sistema vítreo.

Tabela 4.12 – Valores do comprimento de onda do pico de absorção λ_p , área sob a curva da seção de choque de absorção σ_{Abs} , taxa de transição radiativa A e tempo de vida calculado τ_{cal} do nível $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o conjunto de amostras PZABP + 2Yb + xEu.

Amostras	λ_p (nm)	σ_{Abs} ($\times 10^{-32} m^3$)	A (s^{-1})	τ_{cal} (ms)
PZABP+2Yb+1Eu	975,0	2,16	607,36	1,65
PZABP+2Yb+2Eu	975,0	2,16	606,35	1,65
PZABP+2Yb+3Eu	975,0	2,08	583,82	1,71
PZABP+2Yb+4Eu	975,0	2,02	568,41	1,76
PZABP+2Yb+5Eu	975,0	1,94	545,87	1,83
PZABP+2Yb+6Eu	975,0	1,98	556,27	1,80
PZABP+2Yb+7Eu	975,0	1,94	543,88	1,84
PZABP+2Yb+8Eu	975,0	1,91	536,29	1,86
PZABP+2Yb+9Eu	975,0	1,82	512,62	1,95
PZABP+2Yb+10Eu	975,0	1,92	540,92	1,85

4.2.3 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas como descrito na seção 3.4. Os espectros de emissão dos íons Eu^{3+} , excitados com laser de 532 nm na região do visível para as amostras PZABP+2Yb+xEu, onde $x = 0,1,\dots,10$ (% em peso da matriz), são mostrados na Fig.4.21 com os respectivos níveis de energia relacionados com as transições.

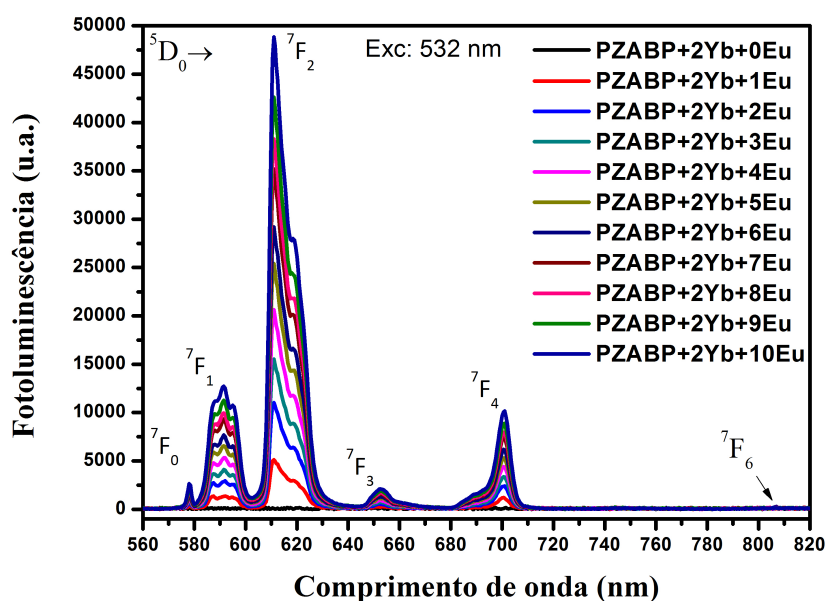


Figura 4.21 – Espectros de luminescência na região do visível com laser de excitação de 532 nm para o conjunto PZABP+2Yb+xEu.

A Fig.4.22 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} com laser de 532 nm de excitação em função da concentração de Eu_2O_3 para o conjunto PZABP+2Yb+xEu. Nota-se que a emissão aumenta em função do aumento da concentração de Eu^{3+} como visto na Fig.4.21. Este aumento tem um comportamento praticamente linear.

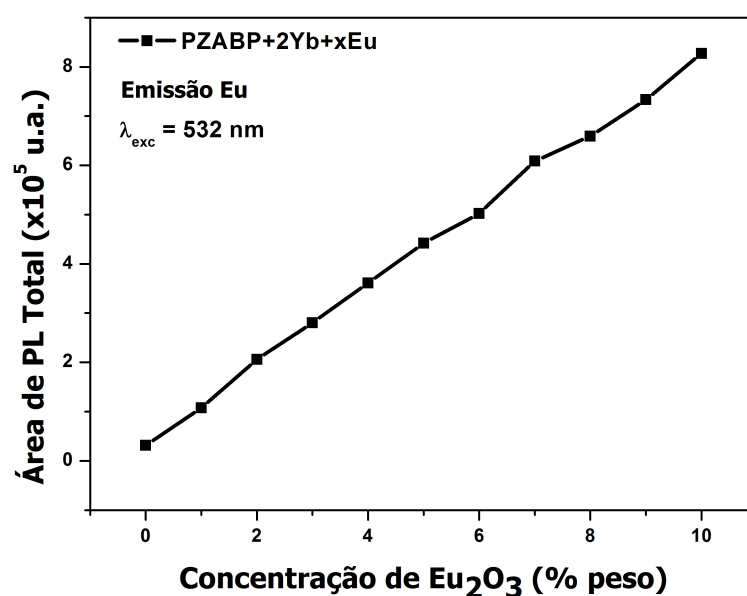


Figura 4.22 – Área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras PZABP + 2Yb + xEu.

As emissões dos íons de Eu^{3+} são provenientes do estado excitado 5D_0 estando as mesmas centradas em 578 nm (7F_0), 591 nm (7F_1), 611 nm (7F_2), 653 nm (7F_3), 701 nm (7F_4), 746 nm (7F_5) e 808 nm (7F_6). Pelo fato das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ terem intensidade muito pequena comparada com as outras transições, é feita uma análise mais detalhada com inserção de gráfico na Fig.4.23. Como pode ser visto, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com pico em 611 nm tem a maior intensidade luminosa comparada às outras.

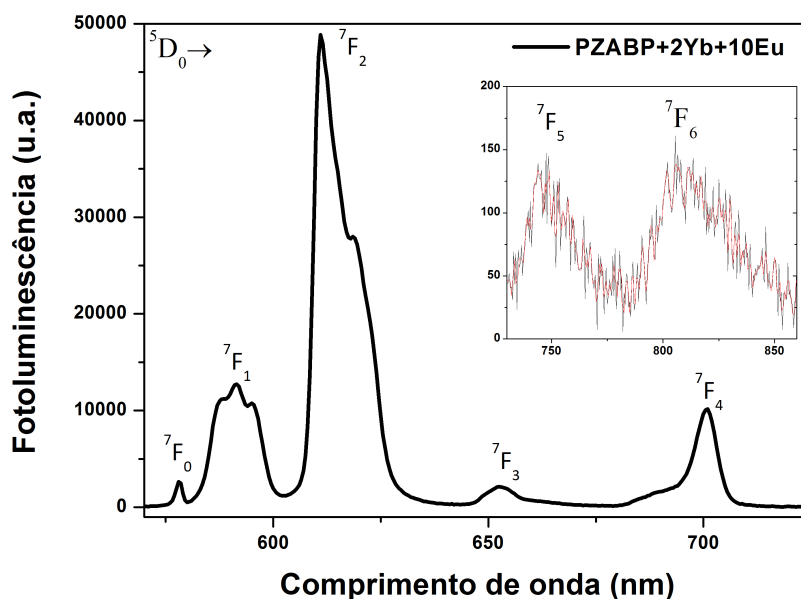


Figura 4.23 – Espectro de luminescência para a amostra PZABP+2Yb+10Eu.

Para o conjunto de amostras, também foram realizadas medidas na região do infravermelho próximo usando o laser de 532 nm como fonte de excitação. A Fig. 4.24 apresenta os espectros de emissão para as amostras PZABP+2Yb+xEu, $x = 0, 1, \dots, 10$. Observa-se que a intensidade de fotoluminescência para a transição característica do Yb^{3+} em 975 nm ${}^7F_{5/2} \rightarrow {}^7F_{7/2}$ cresce com o aumento de concentração do Eu^{3+} . De fato, isso sugere que há transferência de energia dos íons de Eu^{3+} para os íons de Yb^{3+} pois com laser de 532 nm a excitação ocorre para o európio e não para o itérbio. Também, para essa faixa de 900 nm a 1100 nm, não ocorre emissão do európio.

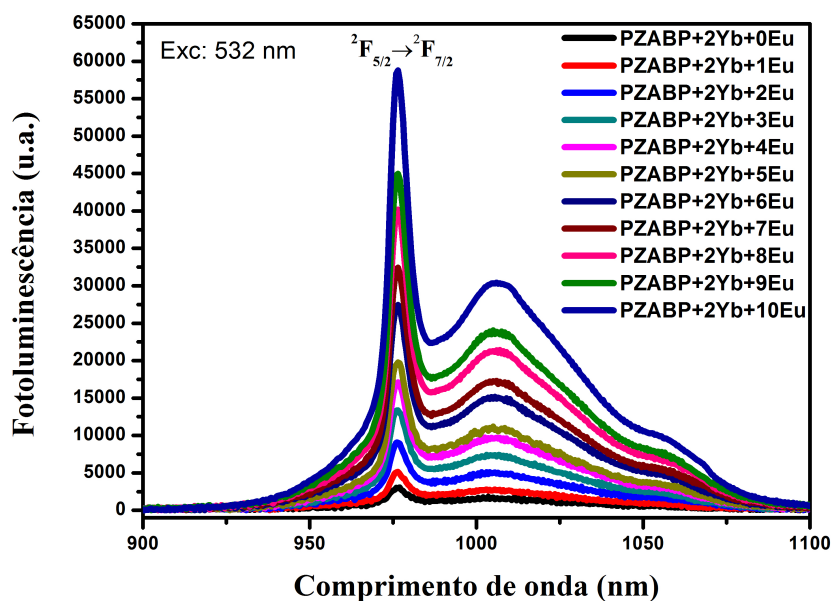


Figura 4.24 – Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 532 nm para o conjunto PZABP+2Yb+xEu.

A Fig.4.25 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com laser de 532 nm de excitação em função da concentração de Eu_2O_3 para o conjunto PZABP+2Yb+xEu. Nota-se que a emissão aumenta em função do aumento da concentração de Eu^{3+} como visto na Fig. 4.24. Este aumento tem um comportamento praticamente linear.

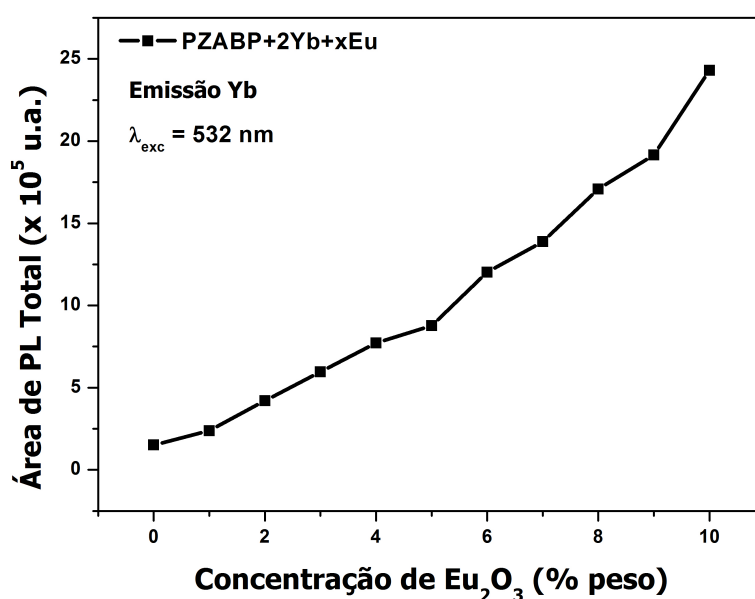


Figura 4.25 – Área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras PZABP + 2Yb + xEu.

Os espectros de emissão no infravermelho próximo usando o laser 808 nm como fonte de excitação são apresentados na Fig.4.26 para a matriz PZABP e o conjunto de amostras PZABP+2Yb+xEu, $x = 0, 1, \dots, 10$ (% em peso da matriz). Observa-se que a matriz PZABP apresenta uma pequena emissão em torno de 1055 nm e que o conjunto de amostras PZABP+2Yb+xEu apresenta praticamente a mesma intensidade de fotoluminescência devido o laser de excitação 808 nm ser próximo a excitação dos íons de Yb^{3+} e distante da excitação dos íons de Eu^{3+} .

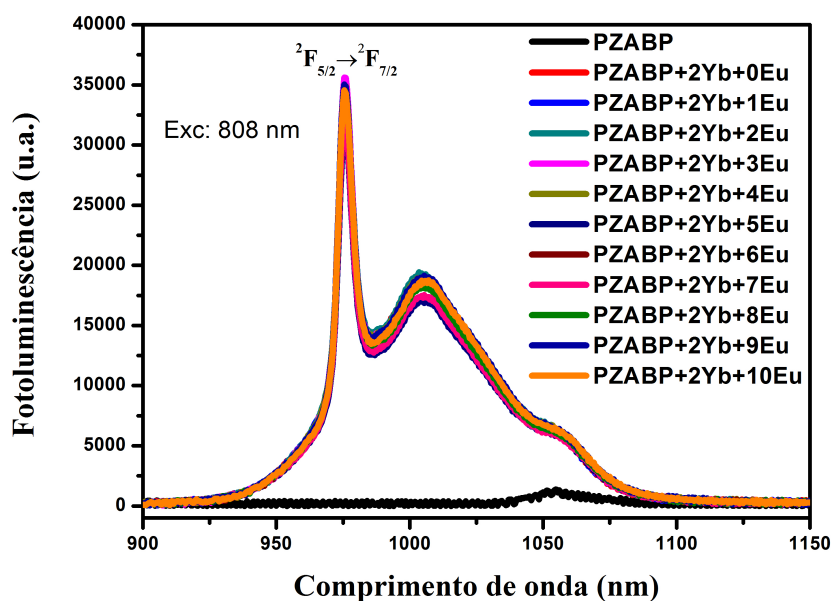


Figura 4.26 – Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 808 nm para o conjunto PZABP+2Yb+xEu.

4.2.4 Parâmetros de Judd-Ofelt

Para obtenção dos parâmetros de Judd-Ofelt a partir do espectro de emissão, utiliza-se a razão de intensidades de luminescência das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6), que são permitidas por dipolo elétrico, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que é permitida por dipolo magnético, que não sofre influência do meio e é utilizada como referência. Os elementos de matriz reduzidos ($\|U^\lambda\|^2, \lambda = 2, 4, 6$), relacionados as transições, devem ser conhecidos e os seus valores são mostrados na Tabela 4.13 (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978). Para os cálculos, necessita-se também do valor da intensidade de linha de dipolo magnético S^{dm} , que é independente do material hospedeiro, cujo valor é igual a $1,0798 \times 10^{-41} \text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ (ZHENG et al., 2003).

Tabela 4.13 – Transições dos íons Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda (λ), número de onda (E) e os elementos de matriz reduzidos das transições por dipolo elétrico ($\|U^\lambda\|^2, \lambda = 2, 4, 6$).

Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611	16367	0.0032	0	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	701	14265	0	0,0023	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	808	12376	0	0	0,0003

A intensidade I_1 que é a área integrada sob a banda de emissão para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e as intensidades I_J relacionadas com as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde $J = 2, 4, 6$), foram calculadas e valores podem ser vistos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Áreas da banda de emissão das respectivas transições.

Amostras	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (591 nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (701 nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (808 nm)
PZABP+2Yb+1Eu	150364,5	579124,0	99926,0	3719,8
PZABP+2Yb+2Eu	145756,5	556578,5	95938,0	3834,1
PZABP+2Yb+3Eu	149707,5	575300,5	99618,5	4330,2
PZABP+2Yb+4Eu	149234,0	577601,0	99671,5	4268,2
PZABP+2Yb+5Eu	150641,0	589686,5	99481,0	4409,5
PZABP+2Yb+6Eu	156656,0	603110,0	104959,0	4960,7
PZABP+2Yb+7Eu	154634,0	589332,5	100153,0	4367,2
PZABP+2Yb+8Eu	151530,5	592172,0	102845,0	4801,9
PZABP+2Yb+9Eu	154607,0	589005,5	101506,0	4832,5
PZABP+2Yb+10Eu	155566,0	613856,5	105464,0	5028,4

Os valores da razão de intensidades (I_J/I_1) (onde $J = 2, 4, 6$) são mostrados na Tabela 4.15. Esses valores foram calculados a partir das áreas dos espectros de emissão exibidos na Tabela 4.14.

Tabela 4.15 – Razão entre as intensidades das áreas de emissão das respectivas transições.

Amostras	$\frac{I_2}{I_1}$	$\frac{I_4}{I_1}$	$\frac{I_6}{I_1}$
PZABP+2Yb+1Eu	3,851	0,665	0,025
PZABP+2Yb+2Eu	3,819	0,658	0,026
PZABP+2Yb+3Eu	3,843	0,665	0,029
PZABP+2Yb+4Eu	3,870	0,668	0,029
PZABP+2Yb+5Eu	3,915	0,660	0,029
PZABP+2Yb+6Eu	3,850	0,670	0,032
PZABP+2Yb+7Eu	3,811	0,648	0,028
PZABP+2Yb+8Eu	3,908	0,679	0,032
PZABP+2Yb+9Eu	3,810	0,657	0,031
PZABP+2Yb+10Eu	3,946	0,678	0,032

Com a utilização da Eq.2.6.7 e dos valores da Tabelas 4.13 e 4.15, obtêm-se os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP+2Yb+xEu cujos resultados estão expostos na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados do espectro de emissão.

Amostras	$\Omega_2(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20}cm^2)$
PZABP+2Yb+1Eu	6,90	2,50	1,09
PZABP+2Yb+2Eu	6,84	2,48	1,16
PZABP+2Yb+3Eu	6,88	2,50	1,28
PZABP+2Yb+4Eu	6,93	2,51	1,26
PZABP+2Yb+5Eu	7,01	2,49	1,29
PZABP+2Yb+6Eu	6,90	2,52	1,40
PZABP+2Yb+7Eu	6,83	2,44	1,25
PZABP+2Yb+8Eu	7,00	2,55	1,40
PZABP+2Yb+9Eu	6,82	2,47	1,38
PZABP+2Yb+10Eu	7,07	2,55	1,43

Dentre os três parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_2 está relacionado a sensibilidade do ambiente ao redor do íon terra-rara sendo fortemente afetado pela covalência entre os íons terras-raras e os ânions ligantes. Quanto maior o valor de Ω_2 , mais forte é a covalência e menor é a simetria ao redor do íon. Com relação ao parâmetro Ω_4 , o mesmo está associado a interação estrutural de longo alcance e o seu aumento indica maior força de repulsão sofrida pelos íons. Já o parâmetro Ω_6 está relacionado com a viscosidade e a rigidez do material hospedeiro onde os íons estão inseridos sendo que o seu aumento implica em propriedades mecânicas melhores

dos materiais (SILVA, 2014). Portanto, como o parâmetro $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ a simetria ao redor dos íons é baixa.

Para fim de comparação dos resultados deste trabalho com outros sistemas vítreos, a Tabela 4.17 apresenta alguns valores para os parâmetros de Judd-Ofelt. Ao compará-los com os obtidos nessa tese, vê-se que os mesmos estão próximos de outros sistemas vítreos.

Tabela 4.17 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) de diversos sistemas vítreos.

Sistemas vítreos	$\Omega_2(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20} cm^2)$
ZFPEu (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)	6,06	5,77	0,93
PKBAEu (BABU et al., 2007)	8,07	6,30	0,45
PKBFAEu (BABU et al., 2007)	6,15	3,66	0,45
PKFMAEu (KUMAR et al., 2011)	8,47	3,85	1,86
25CaO - 12,375La ₂ O ₃ - 62,5B ₂ O ₃ - 0,12Eu ₂ O ₃ (CHAKRABARTI et al., 2007)	5,73	5,42	0,42
35K ₂ O - 5MgO - 60SiO ₂ (NAGENO et al., 1994)	6,54	3,57	0,28
79TeO ₂ - 20Li ₂ CO ₃ - 1Eu ₂ O ₃ (KUMAR; RAI; RAI, 2002)	11,06	4,58	0,96

Com os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 podem-se obter as taxas de transição espontânea usando a Eq.2.5.32 para transições por dipolo elétrico (A_2, A_4, A_6) e a Eq.2.5.40 para transição por dipolo magnético (A_1). Assim, a probabilidade de emissão espontânea total (ou taxa de transição total) para cada amostra do conjunto PZABP+2Yb+xEu foi calculada de modo a obter o tempo de vida teórico (calculado) para o nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} . Os resultado são mostrados na Tabela 4.18. Utilizaremos esses dados do tempo de vida calculados juntamente com os tempos de vida experimentais para medir a eficiência quântica do material na próxima subseção.

Tabela 4.18 – Taxa de transição total e tempo de vida radiativo do nível 5D_0 .

Amostras	$A_{total} (s^{-1})$	$\tau_{cal} (ms)$
PZABP+2Yb+1Eu	365,21	2,74
PZABP+2Yb+2Eu	362,72	2,76
PZABP+2Yb+3Eu	364,97	2,74
PZABP+2Yb+4Eu	366,93	2,73
PZABP+2Yb+5Eu	369,39	2,71
PZABP+2Yb+6Eu	365,92	2,73
PZABP+2Yb+7Eu	361,67	2,76
PZABP+2Yb+8Eu	370,33	2,70
PZABP+2Yb+9Eu	362,36	2,76
PZABP+2Yb+10Eu	372,82	2,68

4.2.5 Tempo de vida e Eficiência quântica

As medidas dos tempos de vida radiativos foram realizadas com o experimento de fotoluminescência resolvida no tempo como descrito na seção 3.5. Para o conjunto de amostras PZABP+2Yb+xEu foram medidos tanto os tempos do estado excitado 5D_0 dos íons de Eu^{3+} com laser de 532 nm quanto os tempos do estado $^2F_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} . Porém, com o nível excitado do itérbio foram realizadas medidas com lasers de excitação de 532 nm e 980 nm. A Fig.4.27 mostra uma curva típica para o decaimento tanto dos íons Eu^{3+} quanto dos íons Yb^{3+} . Ao fazer um ajuste do tipo exponencial sobre os dados experimentais obtém-se os valores dos tempos de vida experimentais para a emissão destes íons. Para todas as amostras, a curva de decaimento é semelhante a curva apresentada na Fig.4.27.

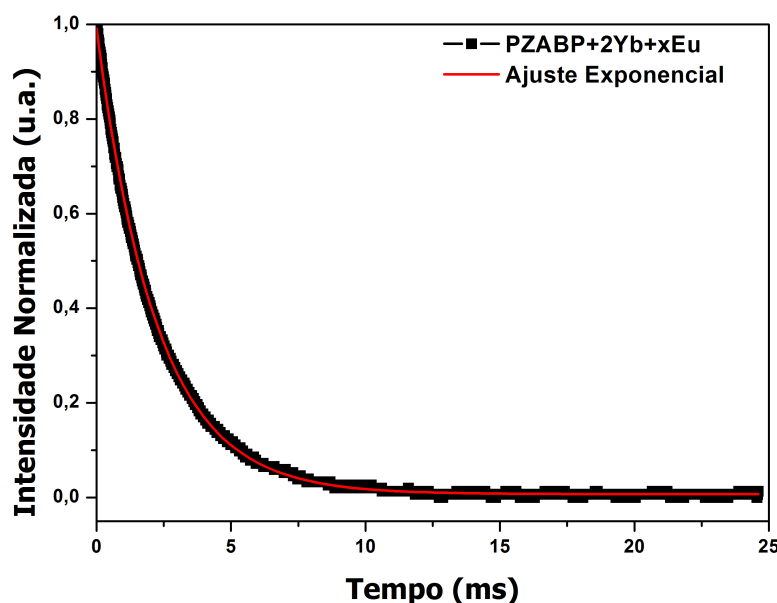


Figura 4.27 – Curva de decaimento radiativo com ajuste exponencial para o conjunto PZABP + 2Yb + xEu.

Os valores dos tempos de vida experimentais dos níveis 5D_0 (íons Eu^{3+}) e $^2F_{5/2}$ (íons Yb^{3+}) encontram-se na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Tempos de vida experimentais para as amostras PZABP + 2Yb + xEu com laser de excitação de 532 nm para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , e laser de 980 nm para Yb^{3+} .

Amostras	τ_{exp} (ms): Eu^{3+} laser 532 nm Nível 5D_0	τ_{exp} (ms): Yb^{3+} laser 532 nm Nível $^2F_{5/2}$	τ_{exp} (ms): Yb^{3+} laser 980 nm Nível $^2F_{5/2}$
PZABP+2Yb+1Eu	$2,27 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,01$
PZABP+2Yb+2Eu	$2,26 \pm 0,01$	$2,84 \pm 0,10$	$1,20 \pm 0,01$
PZABP+2Yb+3Eu	$2,26 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,04$	$1,19 \pm 0,01$
PZABP+2Yb+4Eu	$2,27 \pm 0,01$	$2,92 \pm 0,05$	$1,17 \pm 0,01$
PZABP+2Yb+5Eu	$2,25 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,04$
PZABP+2Yb+6Eu	$2,27 \pm 0,01$	$2,99 \pm 0,04$	$1,20 \pm 0,02$
PZABP+2Yb+7Eu	$2,27 \pm 0,01$	$3,02 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,02$
PZABP+2Yb+8Eu	$2,25 \pm 0,02$	$3,04 \pm 0,04$	$1,17 \pm 0,02$
PZABP+2Yb+9Eu	$2,26 \pm 2,26$	$3,09 \pm 0,05$	$1,21 \pm 0,02$
PZABP+2Yb+10Eu	$2,23 \pm 2,23$	$3,06 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,01$

Na Fig.4.28 encontram-se o comportamento dos tempos de vida em função da variação da concentração de Eu^{3+} utilizando os lasers de 532 nm e 980 nm para excitação. Para as medidas dos tempos de vida do Eu^{3+} para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que é a mais intensa ou

com maior probabilidade de emissão, foi usado o laser 532 nm para excitação. Observa-se uma pequena variação decrescente de 2,27 ms para 2,23 ms quando o Eu_2O_3 varia de 1 a 10%. Em compensação, comparando com os tempos de vida do Yb^{3+} para sua transição de emissão característica $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ com a mesma excitação de 532 nm e mesma variação de Eu_2O_3 (1 a 10% em peso da matriz), percebe-se um aumento de 2,70 ms para 3,06 ms. Agora, quando os íons de Yb^{3+} são excitados com laser de 980 nm, não mais excitando os íons de Eu^{3+} , os tempos de vida são inferiores, variando de 1,21 ms, com queda a 1,12 ms, finalizando em 1,22 ms. Assim, pode-se sugerir que os íons de Eu^{3+} estão transferindo energia para os íons de Yb^{3+} .

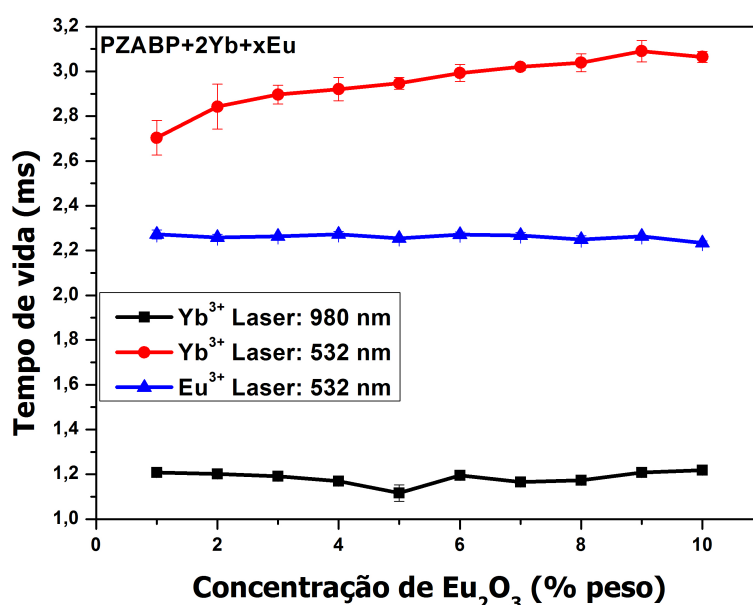


Figura 4.28 – Tempos de vida experimentais das amostras $PZABP + 2Yb + xEu$ para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (quadrado sólido) quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada; o mesmo para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (círculos sólidos) e 5D_0 do Eu^{3+} (triângulo sólido) quando excitado com laser 532 nm.

A Tabela 4.20 mostra os valores da eficiência quântica, utilizando a Eq.(2.7.6), tanto dos íons Eu^{3+} excitados com laser de 532 nm quanto dos íons Yb^{3+} excitados com laser de 980 nm para as amostras $PZABP + 2Yb + xEu$ ($x = 1$ a 10%). É observado que a eficiência quântica para o európio é alta, mantendo-se em torno de 83%. Enquanto que para o itérbio ocorre uma variação decrescente de 73,4% a 65,9%.

Tabela 4.20 – Tempos de vida e eficiência quântica para os íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} com *lasers* de excitação de 532 nm e 980 nm, respectivamente.

Amostras	$\tau_{exp}(ms)$ Eu^{3+} Laser532nm Nível 5D_0	$\tau_{cal}(ms)$ Eu^{3+}	$\eta(\%)$ Eu^{3+}	$\tau_{exp}(ms)$ Yb^{3+} Laser980nm Nível $^2F_{5/2}$	$\tau_{cal}(ms)$ Yb^{3+}	$\eta(\%)$ Yb^{3+}
PZABP+2Yb+1Eu	2,27	2,74	83,0	1,21	1,65	73,4
PZABP+2Yb+2Eu	2,26	2,76	81,9	1,20	1,65	72,9
PZABP+2Yb+3Eu	2,26	2,74	82,6	1,19	1,71	69,5
PZABP+2Yb+4Eu	2,27	2,73	83,4	1,17	1,76	66,4
PZABP+2Yb+5Eu	2,25	2,71	83,3	1,12	1,83	61,0
PZABP+2Yb+6Eu	2,27	2,73	83,1	1,20	1,80	66,5
PZABP+2Yb+7Eu	2,27	2,76	82,0	1,17	1,84	63,4
PZABP+2Yb+8Eu	2,25	2,70	83,3	1,17	1,86	63,0
PZABP+2Yb+9Eu	2,26	2,76	82,0	1,21	1,95	61,9
PZABP+2Yb+10Eu	2,23	2,68	83,3	1,22	1,85	65,9

4.3 Amostras $PZABP + 1Te + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.

Nesta seção serão apresentadas as propriedades espectroscópicas do conjunto de amostras *PZABP* dopadas com *Te*, Yb^{3+} e Eu^{3+} . Realizaram-se medidas de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo, e efetuaram-se os cálculos de Judd-Ofelt e os cálculos para a eficiência quântica do material, com o objetivo de avaliar o papel efetivo do telúrio como sensibilizador do itérbio e európio. São apresentadas medições de microscopia de força atômica (AFM) das amostras para comprovar a presença de nanopartículas de *ZnTe* (telureto de zinco).

4.3.1 Imagens de AFM

As Figs. 4.29(a) e 4.29(b) mostram imagens de AFM tridimensionais da distribuição de tamanho e morfologia dos nanocristais (NCs) de *ZnTe* crescidos na matriz vítrea *PZABP+1Te* (% peso da matriz). Considerando que os NCs de *ZnTe* estejam embutidos no vidro, presume-se que suas alturas sejam equivalentes a seus raios (*R*). Somente a direção vertical *z* é considerada para avaliar o tamanho do NCs, desde que ao longo do plano *x-y* há uma convolução entre a ponta da sonda e os NCs. Para maiores informações sobre AFM, consultar (DANTAS; SILVA; FREITAS, 2012).

Claramente, duas nanoestruturas são identificadas com tamanhos médios de 2,15 nm e 7,0 nm. De acordo com a referência (DANTAS et al., 2010b) o raio de Bohr do *ZnTe* está em torno de 5,39 nm. Então, nanoestruturas de *ZnTe* com tamanhos menores que 5,39 nm são chamados de *pontos quânticos*, pois considera-se que apresentem propriedades de confinamento

quântico. Por outro lado, estruturas com tamanhos superiores que 5,39 nm são denominados nanocristais com propriedades de *bulk* de *ZnTe*.

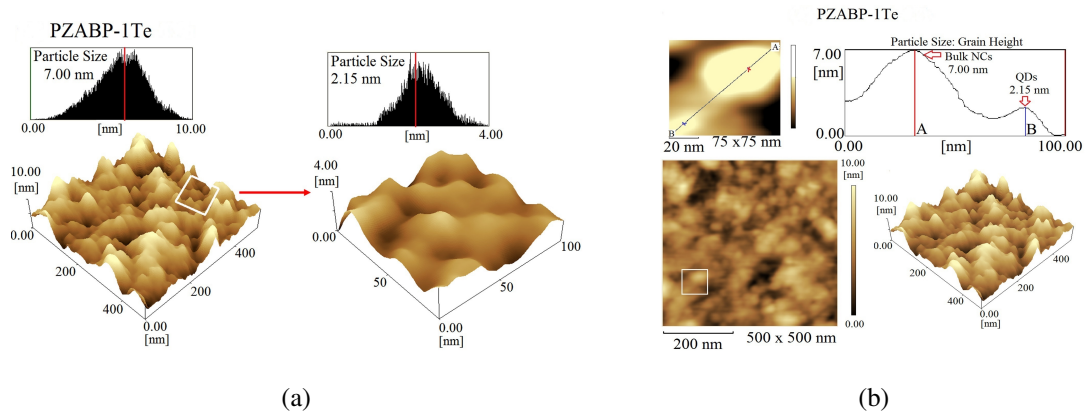


Figura 4.29 – (a) Imagens AFM de nanoestruturas de *ZnTe* com tamanhos médios de 7,0 nm e 2,15 nm crescidos no vidro PZABP dopado com 1%(em peso da matriz) de Te; (b) Imagens da morfologia de pontos quânticos (PQs) e regiões de nanocristais (NCs) com propriedades de *bulk* de *ZnTe* para a matriz PZABP 1Te.

4.3.2 Absorção Óptica

A Fig.4.30 mostra os espectros de absorção das amostras *PZABP* e *PZABP+1Te*. A matriz *PZABP* é transparente, exceto para comprimentos de onda inferiores a 350 nm que corresponde ao limiar de absorção do vidro. Quando a matriz é dopada com *Te* pode-se observar a formação de duas bandas de absorção do *ZnTe*, estando o *gap* de energia do *ZnTe* em torno de 2,3 eV (FOX, 2001) : uma em forma volumétrica (*bulk*) centrada em 531 nm (2,32 eV); a outra, em torno de 414 nm (2,99 eV), com efeitos de confinamento quântico (*quantum dots* = *QDs* ou *pontos quânticos* = *PQs*).

A fim de estimar os tamanhos médios das nanopartículas de *ZnTe* foi usado a teoria de aproximação de massa efetiva (DANTAS et al., 2008; BRUS, 1984), através da Eq.(2.3.4):

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R},$$

onde E_g é o *gap* de energia do semiconductor em forma volumétrica (*bulk*), μ é a massa efetiva reduzida do elétron-buraco ($\mu_{ZnTe} = 0,1m_e$) e R é o raio da região de confinamento esférico. O terceiro termo é uma estimativa da interação coulombiana, onde ϵ é a constante dielétrica ($\epsilon_{ZnTe} = 8,7$) (GRAHN, 1999). Então, considerando que a energia de absorção dos pontos quânticos (Fig.4.30) é 2,99 eV, os tamanhos médios estimados para os pontos quânticos de *ZnTe* foram de aproximadamente 2 nm. Por outro lado, a banda de absorção centrada em 531 nm (2,32 eV) pode estar relacionada com as estruturas com propriedades ópticas em forma volumétrica (*bulk*) com tamanho médio maior que o raio de Bohr de *ZnTe* (DANTAS; SILVA; FREITAS, 2012). Enfim, deve-se salientar a correspondência das imagens de AFM (Fig.4.29)

com os resultados do cálculo de aproximação de massa efetiva, utilizando as duas bandas de absorção óptica centradas em 414 nm e 531 nm (ver Fig.4.30).

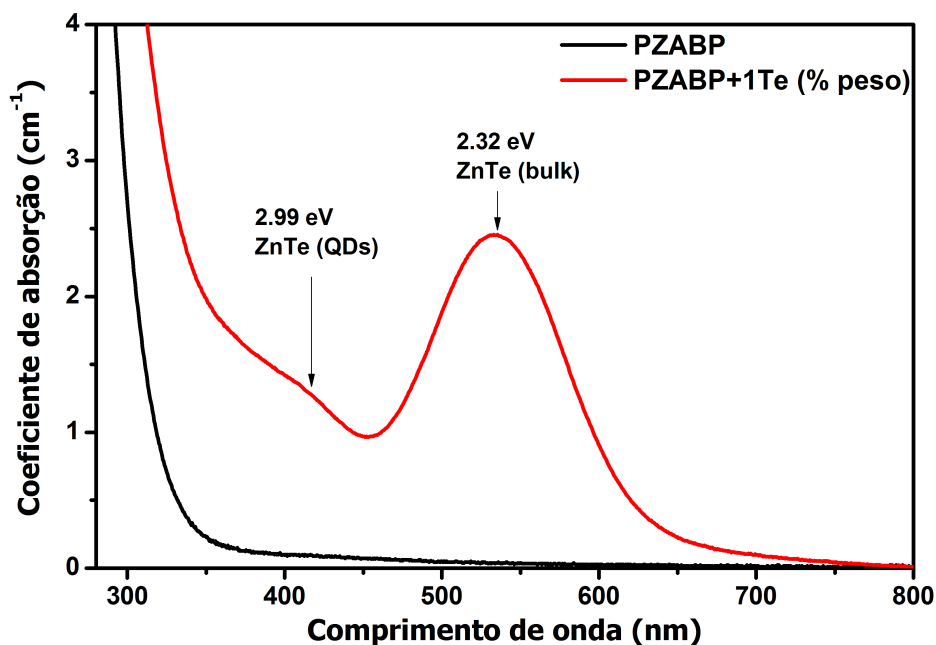


Figura 4.30 – Espectros de absorção UV-Vis dos vidros PZABP e PZABP+1Te (% peso).

Através da Tabela 4.21 temos informações sobre as propriedades físicas do conjunto de amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu, tais como, espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons por volume (N) (Apêndice A) tanto de itérbio quanto de európio. Observa-se que as amostras possuem espessuras em torno de 2,5 mm, com variação linear do índice de refração (Fig.4.31) e densidade (Fig.4.32) com o aumento da concentração de Eu_2O_3 . Observa-se a constância no número de íons de itérbio por centímetros cúbicos e o aumento linear do número de íons de európio também por centímetros cúbicos para a mesma variação de concentração de Eu_2O_3 .

Tabela 4.21 – Espessura (ℓ), índice de refração (n), densidade (ρ) e número de íons por volume (N) de Yb^{3+} e Eu^{3+} das amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu.

Amostras	ℓ (cm)	n	ρ (g/cm ³)	N (íons Yb/cm ³)	N (íons Eu/cm ³)
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	0,2619	1,5915	3,42	$2,113 \times 10^{+20}$	$1,183 \times 10^{+20}$
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	0,2583	1,5919	3,46	$2,115 \times 10^{+20}$	$2,369 \times 10^{+20}$
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	0,2599	1,5922	3,48	$2,072 \times 10^{+20}$	$3,480 \times 10^{+20}$
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	0,2709	1,5934	3,50	$2,141 \times 10^{+20}$	$4,794 \times 10^{+20}$
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	0,2664	1,5941	3,56	$2,175 \times 10^{+20}$	$6,090 \times 10^{+20}$

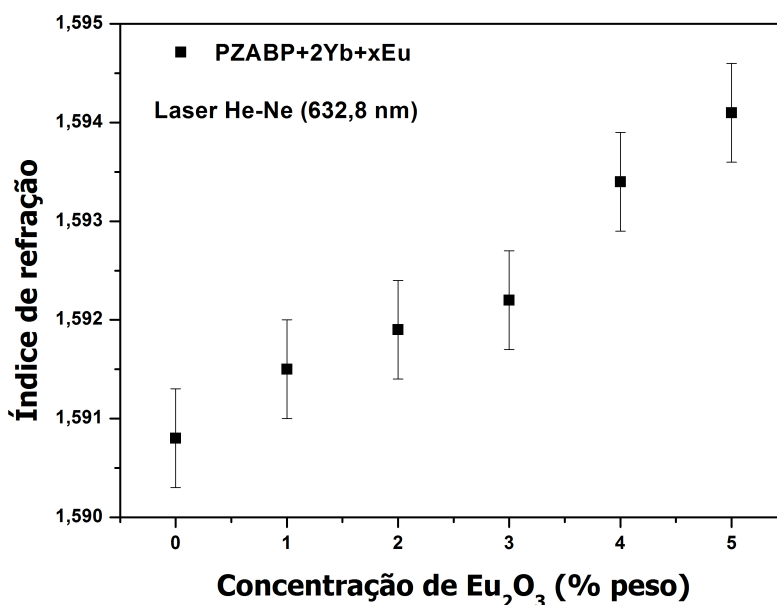


Figura 4.31 – Índice de refração das amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu em função da concentração de Eu_2O_3 .

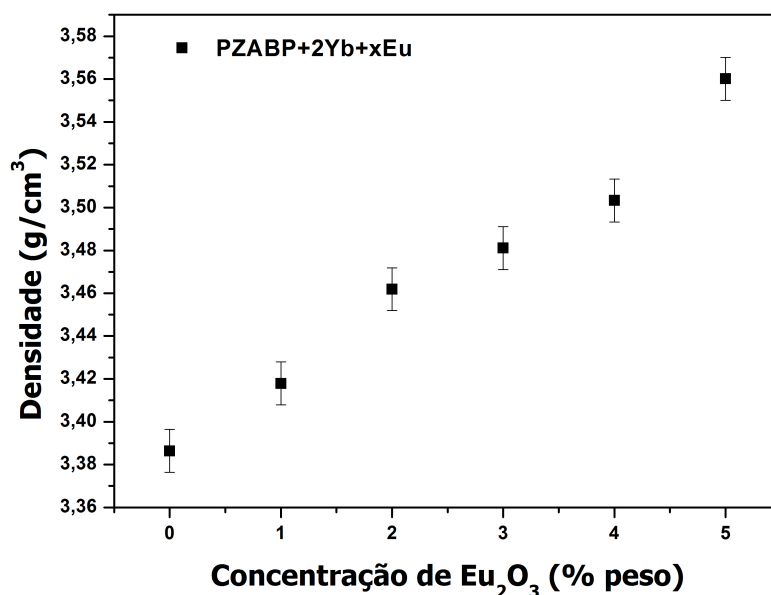


Figura 4.32 – Densidade das amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu em função da concentração de Eu_2O_3 .

Com os dados de espessura das amostras mostrados na Tabela 4.21 obtém-se os espectros do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda na região UV-Vis (Fig.4.33) do sistema vítreo PZABP dopado com Te e Yb^{3+} , 1% e 2% em peso da matriz, respectivamente, e com diferentes concentrações de íons Eu^{3+} (0 a 5% em peso da matriz). Observa-se a transparência da matriz PZABP nas regiões UV-Vis (350 nm a 700 nm) e a formação de ZnTe-bulk. A

presença dos íons Eu^{3+} é verificada pelas suas transições características do estado fundamental 7F_0 : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ (376 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (382 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (526 nm). Enquanto que as bandas originadas do nível 7F_1 são: ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$ (400 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (533 nm) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b).

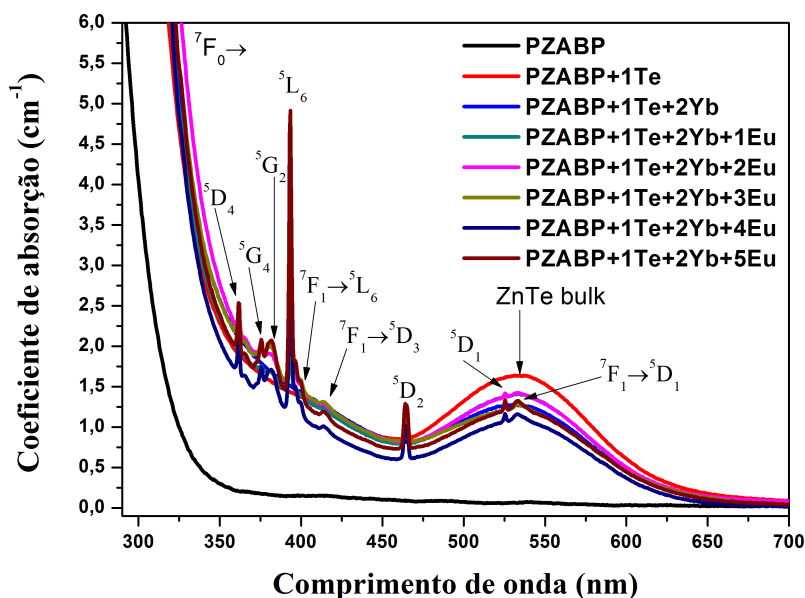


Figura 4.33 – Espectros de absorção UV-Vis do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xEu, com espessuras (Tabela 4.21) a 300 K.

De modo a verificar a presença de íons Yb^{3+} , espectros do coeficiente de absorção na faixa do infravermelho próximo (NIR) foram obtidos. Pode-se observar claramente através da Fig.4.34 a banda de absorção característica do itérbio ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (975 nm) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b). Em 2085 nm e 2208 nm pode-se ver transições do európio tanto do estado fundamental ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ quanto do estado excitado ${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$, respectivamente. (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968b)

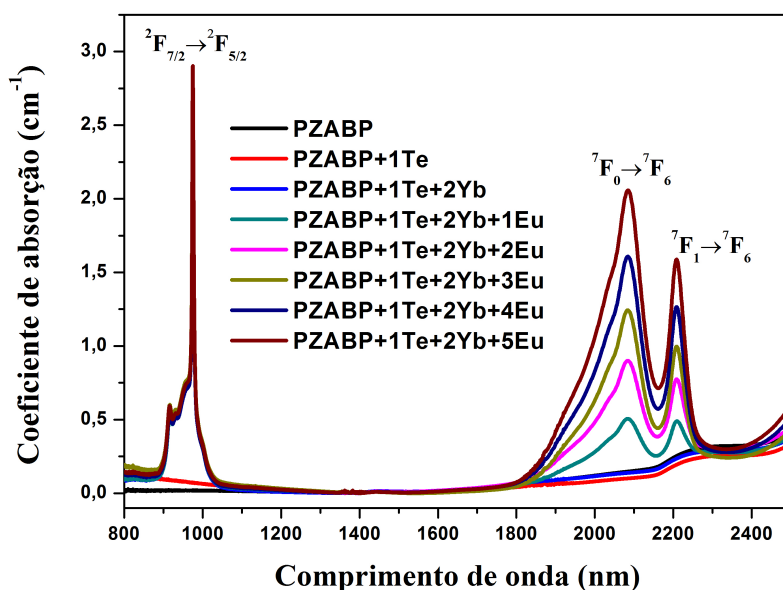


Figura 4.34 – Espectros de absorção NIR do conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xEu, com espessuras (Tabela 4.21) a 300 K.

4.3.3 Cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+} .

Com os mesmos procedimentos utilizados nas subseções 4.1.2 e 4.2.2 são apresentados na Tabela 4.22 os tempos de vida calculados para o conjunto de amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu, com $x = 1, 2, 3, 4, 5$ (% em peso da matriz), para a transição característica de absorção para os íons Yb^{3+} em 975 nm (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$). De posse desses dados e tempos de vida experimentais, obteremos a eficiência quântica η para as amostras.

Tabela 4.22 – Valores do comprimento de onda do pico de absorção λ_p , área sob a curva da seção de choque de absorção σ_{Abs} , taxa de transição radiativa A e tempo de vida calculado τ_{cal} do nível ${}^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o conjunto de amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.

Amostras	λ_p (nm)	σ_{Abs} ($\times 10^{-32} m^3$)	A (s^{-1})	τ_{cal} (ms)
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	975,0	2,28	641,30	1,56
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	975,0	2,18	612,19	1,63
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	975,0	2,31	649,76	1,54
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	975,0	2,14	600,51	1,67
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	975,0	2,20	617,53	1,62

4.3.4 Fotoluminescência

A Fig.4.35 apresenta os espectros de fotoluminescência na faixa do visível excitado por fonte de luz de 532 nm. As principais características do espectro são as emissões de íons

Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (578 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (654 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (808 nm). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ (752 nm) não é vista porque sua intensidade é muito pequena em comparação com as outras.

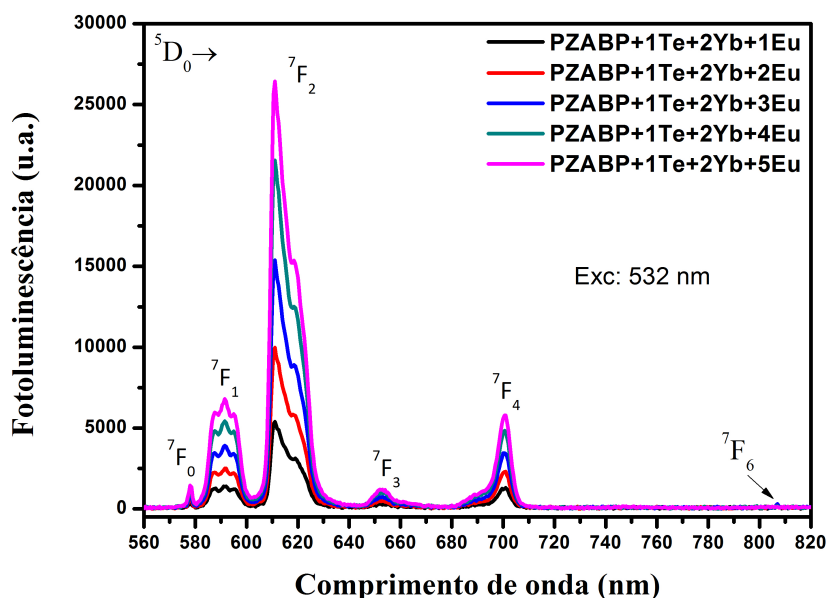


Figura 4.35 – Espectros de fotoluminescência na região Vis com laser de excitação de 532 nm para o conjunto PZABP+1Te+2Yb+xEu .

A Fig.4.36 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão dos íons Eu^{3+} com laser de 532 nm de excitação em função da concentração de Eu_2O_3 para o conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xEu. Nota-se que a emissão aumenta em função do aumento da concentração de Eu^{3+} como visto na Fig.4.35. Este aumento tem um comportamento praticamente linear.

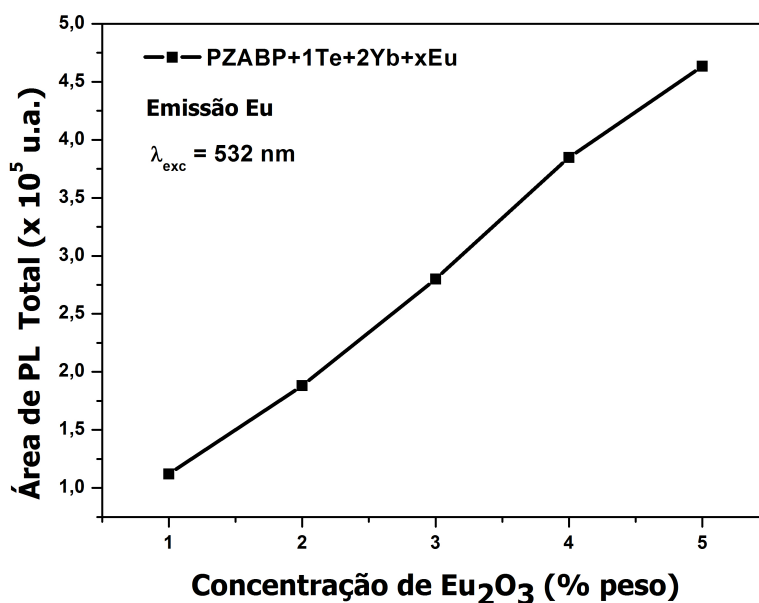


Figura 4.36 – Área total integrada de emissão dos íons de Eu^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.

Observa-se que a intensidade dos picos de fotoluminescência aumenta linearmente com o acréscimo de 1% a 5% de Eu_2O_3 . Porém, se compararmos essa Figura 4.35 com as amostras PZABP+1Te+2Yb+xEu com a Figura 4.21 com as amostras PZABP+2Yb+xEu, ou seja, sem Te temos uma intensidade de fotoluminescência menor. Um esclarecimento desta conjectura pode ser percebido se compararmos as intensidades relativas dos picos de fotoluminescência dos dois tipos de amostras analisados na Fig.4.37. A escala da direita corresponde à absorção da matriz PZABP com Te (linha verde). A partir da mesma Fig.4.37, pode-se ver que a intensidade de fotoluminescência da amostra dopada com terras-raras e Te é aparentemente menor do que a correspondente matriz dopada com Yb^{3+} e Eu^{3+} . Isto sugere que a presença de Te diminui a emissão de európio.

Calculando então a diferença percentual na emissão dos principais picos de FL, pode-se ver que há uma redução de 23,2 % para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 18,3 % para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e 14,6 % para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Esta redução é seguida do aumento da absorbância da PZABP + ZnTe, como mostrado na Fig.4.37. Portanto, os nanocristais de ZnTe podem reabsorver a luz emitida pelo európio.

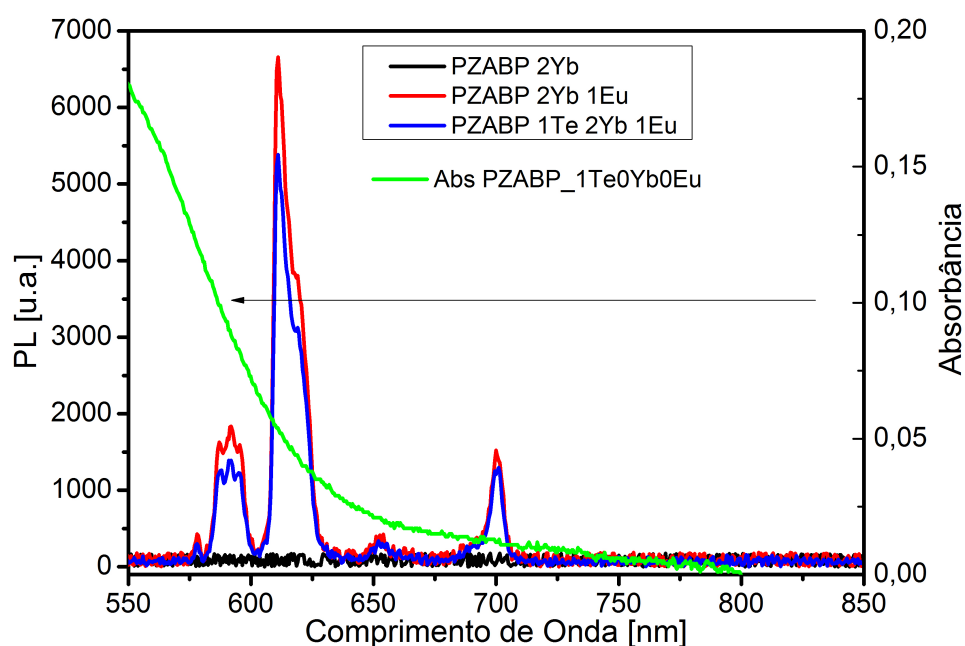


Figura 4.37 – Espectros de fotoluminescência e absorbância para as amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.

Na Fig.4.38 mostramos a emissão no infravermelho próximo (*NIR*) para as várias possibilidades de dopagem da matriz *PZABP* com *Te*, e íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} . As amostras foram consistentemente excitadas com laser de 532 nm como feito anteriormente. A emissão característica do itérbio em torno de 975 nm é representada pela transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Os espectros das linhas preta e azul representam, respectivamente, as emissões *NIR* da matriz *PZABP* e *PZABP+ITe* onde nenhuma emissão é observada. Os demais espectros são diferentes combinações de dopagem da matriz *PZABP* com *ITe* (% em peso da matriz) e $2Yb_2O_3$ (% em peso da matriz) e concentrações crescentes de Eu_2O_3 variando de 0 a 5 (% em peso da matriz). Em termos gerais, há um aumento da emissão do *Yb* quando se dopa a matriz *PZABP* com *Eu* e *ZnTe* de forma que a intensidade de fotoluminescência aumenta por um fator de 5. Interpreta-se esses resultados como havendo transferência de energia para o *Yb* independentemente do tipo de dopagem (*Te* ou *Eu*). Quando ambos os dopantes estão presentes os mecanismos possíveis são: (a) transferência direta de energia do *Eu* para o *Yb* e/ou do *ZnTe* para o *Yb*; (b) transferência de energia indireta do *Eu* para o *ZnTe* e deste para o *Yb*.

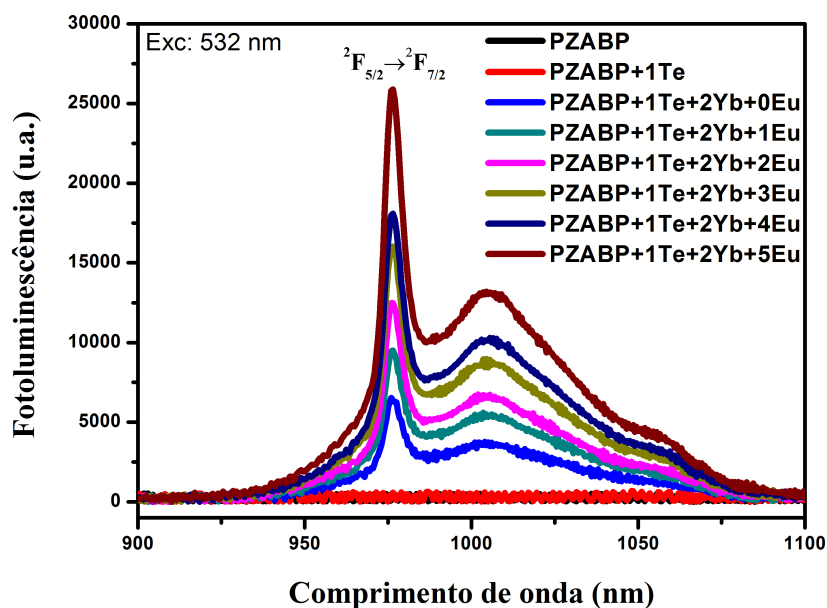


Figura 4.38 – Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 532 nm para o conjunto PZABP+1Te+2Yb+xEu .

A Fig.4.39 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com laser de 532 nm de excitação em função da concentração de Eu_2O_3 para o conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + xEu. Nota-se que a emissão aumenta em função do aumento da concentração de Eu^{3+} como visto na Fig.4.35. Este aumento tem um comportamento praticamente linear.

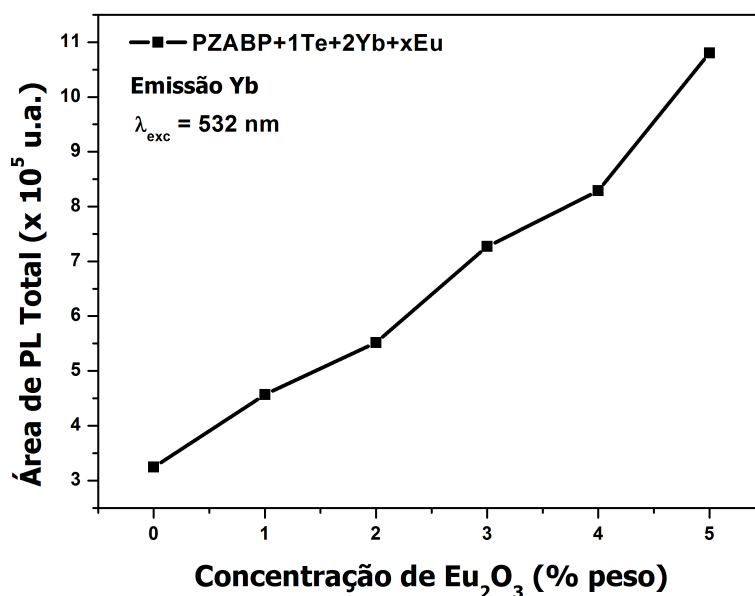


Figura 4.39 – Área total integrada de emissão dos íons Yb^{3+} com excitação de 532 nm para as amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu.

Os espectros de fotoluminescência no infravermelho próximo, excitados a 808 nm, são apresentados na Fig.4.40. É importante salientar que, neste caso, o comprimento de onda de bombeio não é ressonante com a absorção do itérbio. Portanto, a emissão é obtida pela excitação dos defeitos que normalmente existem nos vidros, formando praticamente um contínuo de estados dentro do *gap* da banda (STAMBOULI et al., 2012). Todos os espectros são muito semelhantes, mesmo em intensidade. A única diferença entre os espectros ocorre para a própria matriz *PZABP* e a mesma dopada somente com *Te* onde há praticamente nenhuma emissão em comparação com os outros. Este conjunto de espectros mostra que não existe transferência de energia para os íons Yb^{3+} a partir dos outros dopantes. Em outras palavras, o aumento na emissão do itérbio é alcançado quando o comprimento de onda de bombeio é ressonante com estruturas *ZnTe*.

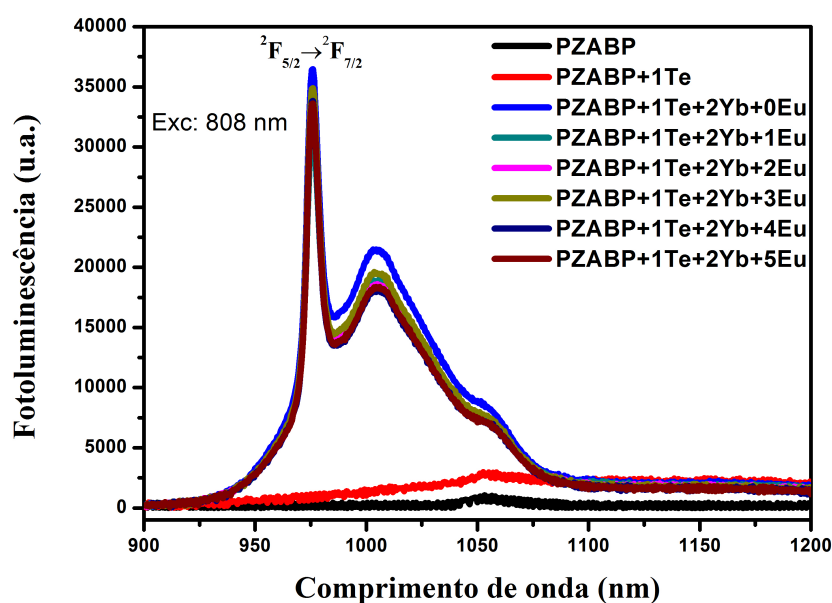


Figura 4.40 – Espectros de luminescência na região NIR com laser de excitação de 808 nm para o conjunto $PZABP+1Te+2Yb+xEu$.

4.3.5 Parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt também foram obtidos de forma semelhante as subseções 4.1.4 e 4.2.4 usando os espectros de emissão para o conjunto de amostras $PZABP+1Te+2Yb+xEu$, sendo utilizado o laser de 532 nm para excitação das mesmas. As respectivas transições e elementos de matriz reduzidos são apresentados na Tabela 4.23. As razões entre as intensidades estão na Tabela 4.24. Por fim, os resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt são apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4.23 – Transições dos íons Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda (λ), número de onda (E) e os elementos de matriz reduzidos das transições por dipolo elétrico ($\|U^\lambda\|^2, \lambda = 2, 4, 6$).

Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611	16367	0.0032	0	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	701	14265	0	0,0023	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	808	12376	0	0	0,0003

Tabela 4.24 – Razão entre as intensidades das áreas de emissão das respectivas transições.

Amostras	$\frac{I_2}{I_1}$	$\frac{I_4}{I_1}$	$\frac{I_6}{I_1}$
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	3,921	0,683	0,024
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	3,890	0,689	0,028
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	3,877	0,666	0,030
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	4,032	0,732	0,033
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	3,933	0,699	0,033

Tabela 4.25 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados do espectro de emissão.

Amostras	$\Omega_2(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20}cm^2)$
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	7,02	2,57	1,04
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	6,97	2,59	1,24
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	6,95	2,51	1,33
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	7,22	2,76	1,47
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	7,05	2,63	1,44

A Tabela 4.26 apresenta alguns valores dos parâmetros de Judd-Ofelt para outros sistemas vítreos de modo a poder compará-los com os apresentados na Tabela 4.25 para o conjunto de amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu. Percebe-se que nossos resultados estão de acordo com os de outros vidros.

Tabela 4.26 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) de diversos sistemas vítreos.

Sistemas vítreos	$\Omega_2(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20}cm^2)$
ZFPEu (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)	6,06	5,77	0,93
PKBAEu (BABU et al., 2007)	8,07	6,30	0,45
PKBFAEu (BABU et al., 2007)	6,15	3,66	0,45
PKFMAEu (KUMAR et al., 2011)	8,47	3,85	1,86
25CaO - 12,375La ₂ O ₃ - 62,5B ₂ O ₃ - 0,12Eu ₂ O ₃ (CHAKRABARTI et al., 2007)	5,73	5,42	0,42
35K ₂ O - 5MgO - 60SiO ₂ (NAGENO et al., 1994)	6,54	3,57	0,28
79TeO ₂ - 20Li ₂ CO ₃ - 1Eu ₂ O ₃ (KUMAR; RAI; RAI, 2002)	11,06	4,58	0,96

Com os parâmetros de Judd-Ofelt (Tabela 4.6) pode-se calcular as taxas de transição total para o conjunto de amostras para, em seguida, obter os tempos de vida teóricos (Tabela 4.27).

Tabela 4.27 – Taxa de transição total e tempo de vida radiativo do nível 5D_0 .

Amostras	$A_{total} (s^{-1})$	$\tau_{cal} (ms)$
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	370,91	2,70
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	369,58	2,71
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	367,40	2,72
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	382,18	2,62
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	373,37	2,68

4.3.6 Tempo de vida e Eficiência quântica

As medidas dos tempos de vida radiativos foram realizadas com o experimento de fotoluminescência resolvida no tempo como descrito na seção 3.5. Para o conjunto de amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu foram medidos tanto os tempos do estado excitado 5D_0 dos íons de Eu^{3+} com laser de 532 nm quanto os tempos do estado $^2F_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} . Porém, com o nível excitado do itérbio foram realizadas medidas com lasers de excitação de 532 nm e 980 nm. A Fig.4.41 mostra uma curva típica para o decaimento tanto dos íons Eu^{3+} quanto dos íons Yb^{3+} . Ao fazer um ajuste do tipo exponencial sobre os dados experimentais obtém-se os valores dos tempos de vida experimentais para a emissão destes íons. Para todas as amostras, a curva de decaimento é semelhante a curva apresentada na Fig.4.41.

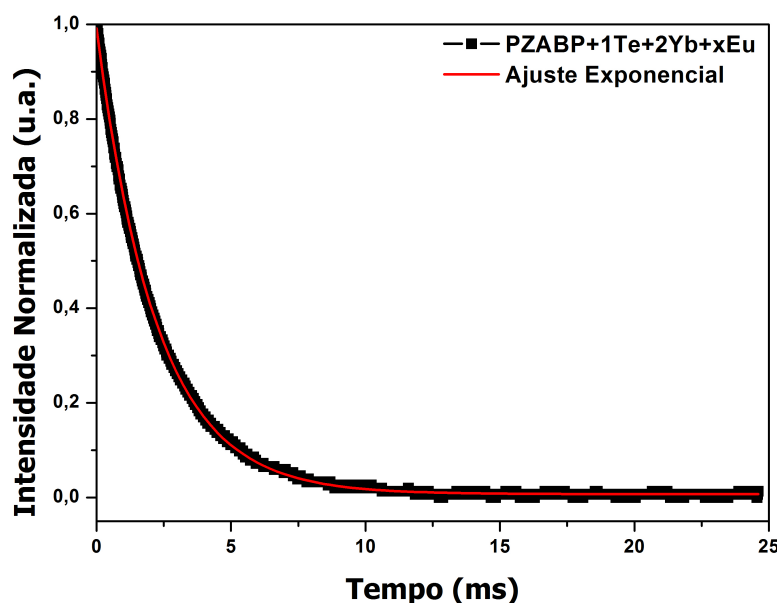


Figura 4.41 – Curva de decaimento radiativo com ajuste exponencial para o conjunto PZABP + 1Te + 2Yb + 2Eu.

Para o conjunto de amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu a Tabela 4.28 mostra os tempos de vida experimentais dos íons Eu^{3+} com excitação em 532 nm para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e íons Yb^{3+} com excitações tanto em 532 nm quanto em 980 nm para a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ em função da concentração de Eu_2O_3 . Para uma melhor análise foi plotado esses resultados na Fig.4.42 sendo observado para o laser de excitação em 532 nm um decréscimo no tempo de vida do európio, de 2,26 ms para 2,23 ms, e um acréscimo no tempo de vida do itérbio de 2,07 ms para 2,89 ms. Para excitação do itérbio com laser de 980 nm, também ocorre um aumento no tempo de vida, de 1,20 ms para 1,26 ms, porém menor comparado ao de 532 nm. Sugere-se, então, uma transferência de energia do európio para o itérbio ou do európio para o ZnTe e em seguida para o itérbio.

Tabela 4.28 – Tempos de vida experimentais para as amostras PZABP + 2Eu + xYb com laser de excitação de 532 nm para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , e excitação de 980 nm para Yb^{3+} .

Amostras	τ_{exp} (ms): Eu^{3+} Laser 532 nm Nível 5D_0	τ_{exp} (ms): Yb^{3+} Laser 532 nm Nível ${}^2F_{5/2}$	τ_{exp} (ms): Yb^{3+} Laser 980 nm Nível ${}^2F_{5/2}$
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	$2,26 \pm 0,02$	$2,07 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,02$
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	$2,24 \pm 0,04$	$2,47 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,04$
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	$2,23 \pm 0,01$	$2,63 \pm 0,04$	$1,26 \pm 0,02$
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	$2,23 \pm 0,01$	$2,83 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,01$
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	$2,23 \pm 0,01$	$2,89 \pm 0,03$	$1,26 \pm 0,02$

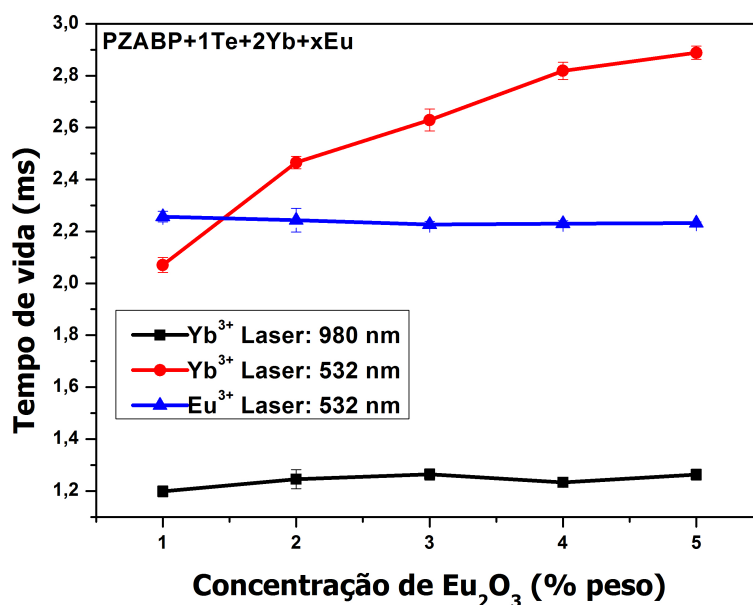


Figura 4.42 – Tempos de vida experimentais das amostras $\text{PZABP} + 1\text{Te} + 2\text{Eu} + x\text{Yb}$ para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} quando excitação ressonante (980 nm) é aplicada; o mesmo para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e 5D_0 do Eu^{3+} quando excitado com laser 532 nm.

Na Tabela 4.29 têm-se as eficiências quânticas para as amostras $\text{PZABP} + 1\text{Te} + 2\text{Yb} + x\text{Eu}$, para os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} . Tanto as do európio quanto as do itérbio sofrem um acréscimo. Variação do Eu: entre 81,8% e 85,2%. Variação do Yb: entre 76,2% e 82,1%. Pode-se então sugerir que as nanopartículas semicondutoras de ZnTe contribuem para esse aumento.

Tabela 4.29 – Tempos de vida experimental e calculado e eficiência quântica para o conjunto de amostras $\text{PZABP} + 1\text{Te} + 2\text{Yb} + x\text{Eu}$.

Amostras	$\tau_{exp}(\text{ms})$	$\tau_{cal}(\text{ms})$	$\eta(\%)$	$\tau_{exp}(\text{ms})$	$\tau_{cal}(\text{ms})$	$\eta(\%)$
	Eu^{3+} Laser 532 nm Nível 5D_0	Eu^{3+}	Eu^{3+}	Yb^{3+} Laser 980 nm Nível ${}^2F_{5/2}$	Yb^{3+}	Yb^{3+}
PZABP+1Te+2Yb+1Eu	2,26	2,70	83,7	1,20	1,56	76,9
PZABP+1Te+2Yb+2Eu	2,24	2,71	82,9	1,25	1,63	76,2
PZABP+1Te+2Yb+3Eu	2,23	2,72	81,8	1,26	1,54	82,1
PZABP+1Te+2Yb+4Eu	2,23	2,62	85,2	1,23	1,67	74,1
PZABP+1Te+2Yb+5Eu	2,23	2,68	83,3	1,26	1,62	78,0

CAPÍTULO 5

Conclusões

5.1 Conclusões sobre o conjunto $PZABP + 2Eu_2O_3 + xYb_2O_3$.

O conjunto de amostras $PZABP + 2Eu + xYb$ relata o efeito da concentração de Yb_2O_3 sobre as propriedades espectroscópicas do sistema vítreo $PZABP$ dopado com Eu^{3+} e Yb^{3+} . Os resultados de absorção óptica demonstram a presença dos íons de Eu^{3+} (faixas do ultravioleta, visível e infravermelho) e íons de Yb^{3+} (faixa do infravermelho) por meio de suas transições características, confirmando que esses íons foram bem incorporados pela matriz vítrea $PZABP$. A banda de absorção do Yb^{3+} foi localizada aproximadamente em 975 nm possuindo uma seção de choque relativamente alta. Sua alta seção de choque de absorção torna mais eficiente o bombeio. A característica do itérbio como sensibilizador da luminescência de uma outra terrarara, em nosso caso, o európio presente no sistema vítreo, não foi detectada. Observou-se o contrário, isto é, o európio como sensibilizador do itérbio.

Com os espectros de fotoluminescência na região infravermelha, com excitação de 532 nm, é possível observar a transição característica dos íons de Yb^{3+} e sua banda larga de emissão em torno de 975 nm. Percebe-se um acréscimo na intensidade de luminescência a medida que se aumenta a concentração de Yb_2O_3 .

A fotoluminescência no visível, com excitação de 532 nm, sugere a transferência de energia radiativa dos íons de Eu^{3+} para os íons de Yb^{3+} . Com os resultados do tempo de vida experimental obtido pela técnica de fotoluminescência resolvida no tempo para o estado 5D_0 do Eu^{3+} juntamente com os valores calculados usando os parâmetros de Judd-Ofelt é possível determinar a eficiência quântica das amostras. Verifica-se que a mesma diminui com o aumento de concentração de Yb_2O_3 confirmando a diminuição na intensidade dos espectros de luminescência analisados na região do visível.

Dados do tempo de vida experimental, com excitação de 532 nm, mostram diminuição do tempo do Eu, de 2,51 ms para 1,99 ms. Com relação ao Yb, observa-se que seu tempo de vida experimental com excitação de 532 nm (sensibilizando o Eu) é maior que seu tempo de vida experimental com excitação em 980 nm (sem excitação do Eu). Isso sugere que os íons de

Eu^{3+} estão transferindo energia para os íons de Yb^{3+} ;

Analisando a eficiência quântica das amostras com excitação de 532 nm, através da razão dos tempos de vida experimentais e calculados para os íons de Eu^{3+} observa-se uma queda, de 92,2% para 76,3%, confirmando os dados de fotoluminescência;

É observado uma queda (de 99,6% para 57,3%) da eficiência quântica das amostras quando excitadas com 980 nm (sensibilizando somente o Yb) que sugere uma perda de energia dos íons de Yb^{3+} provavelmente para hidroxilas OH^- presentes na matriz vítrea PZABP.

Para este conjunto de amostras foram encontrados resultados interessantes sobre a transferência de energia entre íons Eu^{3+} e Yb^{3+} em vidros PZABP sintetizado pelo método de fusão. Não foram encontradas evidências, tanto da formação de *clusters* de Yb^{3+} quanto de luminescência cooperativa, para as várias concentrações utilizadas. As amostras exibem para o itérbio uma ampla emissão no infravermelho, com picos a 975 e 1005 nm, bem como diminuição das emissões do európio no visível. O decréscimo da luminescência do Eu e diminuição do tempo de vida deste íon acompanhado pelo aumento do tempo de vida do Yb provam a transferência de energia dos íons de Eu^{3+} para os íons de Yb^{3+} .

5.2 Conclusões sobre o conjunto $PZABP + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.

As medidas de absorção óptica demonstram a presença dos íons de Yb^{3+} e Eu^{3+} para o conjunto PZABP + 2Yb + xEu. Devido a alta transparência do sistema vítreo PZABP observou-se bandas de absorção características dos íons Eu^{3+} na faixa do ultravioleta ao infravermelho (290 nm - 2500 nm). Constatou-se também, na região do infravermelho, a banda de absorção característica dos íons Yb^{3+} , com pico em torno de 975 nm.

Com a técnica de fotoluminescência, as amostras foram excitadas com laser de 532 nm na região do visível onde foi possível observar o aumento de intensidade para todas as transições de emissão pertencentes aos íons de Eu^{3+} com o aumento de concentração de Eu_2O_3 , sendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611 nm), com emissão avermelhada, a de maior valor.

Os espectros de fotoluminescência na região infravermelha, com excitação também de 532 nm, revelaram um aumento da intensidade de emissão da transição em torno de 975 nm para os íons de Yb^{3+} com o aumento de concentração de Eu_2O_3 , fato relevante pois o Yb é fixo(2%). Esse aumento da fotoluminescência é confirmado com o resultado do tempo de vida dos íons de Yb^{3+} que aumenta com a variação crescente de Eu_2O_3 . Observa-se, com isso, evidências de transferência de energia entre os íons de Eu^{3+} aos íons Yb^{3+} .

Quando usado laser de excitação de 808 nm, a estrutura da emissão do Yb^{3+} permanece inalterada com o acréscimo da concentração de Eu_2O_3 , visto que a porcentagem de Yb é constante(2%). O tempo de vida dos íons Yb^{3+} para o estado $^2F_{5/2}$ quando excitado com laser ressonante de 980 nm é menor que quando excitado com 532 nm. A eficiência quântica das

amostras quando excitadas com 980 nm decresce significando que os íons de Yb^{3+} transferem energia para as hidroxilas OH^- presentes na matriz vítrea.

Dados do tempo de vida experimental, com excitação de 532 nm, mostram um valor constante do tempo do Eu, em torno de 2,25 ms e um aumento do tempo de vida experimental do Yb (de 2,70 ms para 3,06 ms). Com excitação de 980 nm, sensibilizando somente o Yb, o valor do tempo experimental das amostras é praticamente constante, em torno de 1,20 ms. Uma observação importante: os valores do tempo de vida experimental do Yb excitado com 532 nm são maiores que os tempos com excitação de 980 nm; Novamente, isso sugere que os íons de Eu^{3+} estão transferindo energia para os íons de Yb^{3+} ;

Para os íons de Eu^{3+} , a eficiência quântica é obtida utilizando os valores dos tempos de vida radiativos calculados com os parâmetros de Judd-Ofelt e com os tempos de vida experimental medidos pela técnica de fotoluminescência resolvida no tempo para o estado 5D_0 . O valor da eficiência quântica manteve-se em torno de 83%. Isso demonstra que o aumento da FL dos íons de Eu^{3+} é causado pelo aumento da absorção que ocorre quando se aumenta a concentração de európio, dando a entender que essa eficiência quântica é a máxima para o Eu.

Também é observado uma queda da eficiência quântica (de 73,4% para 65,9%), agora menor comparado com o conjunto anterior, das amostras quando excitadas com 980 nm (sensibilizando somente o Yb) que, também, sugere uma perda de energia dos íons de Yb^{3+} provavelmente para hidroxilas OH^- presentes na matriz vítrea PZABP, ou seja, a presença de água nesse conjunto é menor que no anterior.

Portanto, com a análise dos resultados de fotoluminescência e tempo de vida das amostras PZABP + 2Yb + xEu, pode-se afirmar que existe transferência de energia dos íons de Eu^{3+} aos íons de Yb^{3+} .

5.3 Conclusões sobre o conjunto $PZABP + 1Te + 2Yb_2O_3 + xEu_2O_3$.

Medidas de absorção óptica demonstram a incorporação dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} na matriz vítrea PZABP por meio de suas transições características. É sugerido, das imagens de AFM e espectros de absorção, a formação de nanopartículas de ZnTe que comportam-se com propriedades de *bulk* e *pontos quânticos*. Observa-se na região do visível, em torno de 540 nm, que com o aumento de concentração dos íons de Eu^{3+} , os espectros do coeficiente de absorção do ZnTe *bulk* diminuem, ou seja, o Eu inibe a formação dessas nanopartículas. Medidas de microscopia de força atômica foram realizadas a fim de confirmar a presença das nanopartículas de ZnTe.

Dados de fotoluminescência na região visível, excitação de 532 nm, mostram aumento de intensidade dos íons de Eu^{3+} . Porém, as intensidades de FL para o conjunto de amostras

PZABP+1Te+2Yb+xEu, com ZnTe, são menores que com o conjunto PZABP+2Yb+xEu, sem as nanopartículas semicondutoras.

Os espectros de fotoluminescência na região infravermelha, excitados com laser de 532 nm, revelam um aumento da intensidade de emissão para os íons de Yb^{3+} na presença de ZnTe. Esse aumento da fotoluminescência é confirmado com o resultado do tempo de vida experimental que aumenta com a presença de nanopartículas de ZnTe. Com excitação de 808 nm, as intensidades de fotoluminescência das amostras permanecem praticamente iguais pelo fato da concentração do Yb ser constante (2%). Ou seja, o ZnTe para essa excitação de 808 nm não contribui com transferência de energia para os íons de Yb^{3+} , visto que 808 nm, também não excita os íons de Eu^{3+} .

Dados do tempo de vida experimental com excitação de 532 nm para o nível 5D_0 do Eu mostram valores constantes em torno de 2,23 ms. Em compensação, para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb ocorre um aumento de 2,07 ms para 2,89 ms; Para excitação de 980 nm para os íons de Yb^{3+} , o tempo de vida experimental das amostras permaneceu na média de 1,24 ms.

Dados sobre a eficiência quântica dos íons de Eu^{3+} , com excitação de 532 nm, mostram que o valor manteve-se com média de 83% não recebendo energia das nanopartículas semicondutoras de ZnTe como se esperava. Para excitação de 980 nm, a eficiência quântica dos íons de Yb^{3+} mantem-se estável com média de 77%.

Com isso, resultados de fotoluminescência e tempo de vida indicam que existem mecanismos de transferência de energia a partir dos íons de Eu^{3+} e nanopartículas semicondutoras de ZnTe aos íons Yb^{3+} . Esses mecanismos podem ser diretos ou indiretos. O mecanismo direto é atribuído a uma transferência do Eu^{3+} para Yb^{3+} ou do ZnTe para Yb^{3+} , como sugerido por medições de FLRT (fotoluminescência resolvida no tempo) que indicam que o tempo de vida da transição característica do Yb^{3+} , $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (975 nm), aumenta na presença de európio e ZnTe.

De uma forma geral, a adição de nanopartículas na estrutura vítrea dopada com íons de európio e itérbio representa novas possibilidades para a excitação dos referidos íons. O objetivo inicial em estudá-las era que as mesmas contribuíssem com o aumento da seção de choque de absorção do sistema vítreo de modo a intensificar a emissão dos íons de Yb^{3+} . Contudo a intensidade de emissão das amostras PZABP + 1Te + 2Yb + xEu, ou seja, com ZnTe, foram menores do que o conjunto PZABP + 2Yb + xEu (sem ZnTe) dando a entender que as nanopartículas semicondutoras de ZnTe não contribuem eficazmente para intensificar a emissão dos íons de Yb^{3+} , pelo menos para esse conjunto de amostras estudadas nesta tese com valor fixo de 1% de Te, 2% de Yb e variações de Eu, em peso da matriz, requerendo um estudo futuro com conjuntos de amostras com variações de Te e valores fixos de Yb e Eu para se obter uma conclusão definitiva.

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras apresentaram resultados satisfa-

tórios, sendo possível observar a formação das nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$ na forma de pontos quânticos e com propriedades de *bulk* com a técnica de absorção óptica e imagens de AFM, e efeitos de transferência de energia dos íons de Eu^{3+} juntamente com nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$ para os íons de Yb^{3+} com a técnica de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. Assim, com as análises dos espectros de emissão e dados de tempos de vida dos três conjuntos de amostras estudadas nesta tese, isto é, $PZABP + 2Eu + xYb$, $PZABP + 2Yb + xEu$ e $PZABP + 1Te + 2Yb + xEu$, o sistema vítreo $PZABP + 2Yb + xEu$ é o mais qualificado como potencialmente útil para construção de dispositivos de emissão de luz na região de 920 nm a 1060nm.

5.4 Perspectivas de trabalhos futuros.

- Sintetizar o sistema vítreo PZABP em um forno com atmosfera controlada a fim de reduzir o número de hidroxilas para que se possa aumentar a região de transmitância desse sistema no infravermelho médio;
- Realizar tratamento térmico no conjunto de amostras com nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$ para que ocorra a nucleação e o crescimento controlado do tamanho das mesmas.
- Desenvolver modelo de equações de taxa para explicar quantitativamente os resultados obtidos.
- Verificar a contribuição dos fônons nos processos de interação Yb-Eu através de experimentos em função da temperatura.

Acreditamos que nossos resultados possam inspirar uma investigação mais profunda de sistemas similares, a fim de alcançar possíveis aplicações de laser ou dispositivos ópticos.

REFERÊNCIAS

- AINSLE, B. J. et al. *IEEE Proc.*, v. 137, p. 205, 1990.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, v. 2, p. 13–24, 2001.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. USA: Saunders College Publishing, 1976.
- AUZEL, F. et al. *Opt. Mater.*, v. 4, p. 35, 1994.
- BABU, S. S. et al. *Journal of Luminescence*, v. 126, p. 109, 2007.
- BANYAI, L.; KOCH, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*. [S.l.]: World Scientific, 1993.
- BLIXT, P. et al. *IEEE Photonic Technol. Lett.*, v. 3, p. 996, 1991.
- BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. *Physica*, v. 11, p. 231–250, 1945.
- BRUS, L. E. *J. Chem. Phys.*, v. 80, p. 4403, 1984.
- CAETANO, M. *Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er³⁺ Visando Aplicações em Fibras e Amplificadores Ópticos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- CAPOBIANCO, J. A. et al. *Phys. Rev. B*, v. 42, p. 5936, 1990.
- CARMO, A. et al. *Journal of Physics D - Applied Physics*, v. 42, p. 155404, 2009.
- CARMO, A. P. do. *Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2007.
- CARMO, A. P. do. *Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.
- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. Argonne: [s.n.], 1978.
- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 4424, 1968.

- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 4450, 1968.
- CHAKRABARTI, R. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, p. 1422–1426, 2007.
- CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*. London: Cambridge University Press, 1935.
- DANTAS, N.; SILVA, A. S.; FREITAS, E. S. In: *Optical Imaging Technology, Methods and Applications*. [S.l.]: Nova Science Publishers, INC, 2012.
- DANTAS, N. O. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 93, p. 193115, 2008.
- DANTAS, N. O. et al. *App. Phys. Lett.*, v. 101, p. 121903, 2012.
- DANTAS, N. O. et al. *Optics Letters*, v. 35, p. 1329–1331, 2010.
- DANTAS, N. O. et al. *Chem. Phys. Lett.*, v. 500, p. 46–48, 2010.
- DEMTRÖDER, W. *Laser Spectroscopy*. Germany: Springer, 1996.
- DESNICA, U. V. et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 216, p. 407, 2004.
- DEUN, R. V. et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 7231–7241, 1998.
- DIBARTOLO, B. *Radiationless Processes*. US: Springer, 1979.
- DIGONNET, M. J. F. *Rare-Earth-Doped Fiber lasers and Amplifiers*. USA: Dekker, 2001.
- DONG, Z. Y. et al. *Laser Physics*, v. 21(3), p. 536–539, 2011.
- EFROS, A. L.; EFROS, A. L. *Sov. Phys. Semicond*, v. 16, p. 772–775, 1982.
- EL-SHERIF, A. F.; EL-TAHLAWY, M. K. *Optical Engineering*, v. 50(4), p. 044201, 2011.
- ERSCHING, K. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 105, p. 123532, 2009.
- FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*. New York: Dover Publications, 1989.
- FOX, M. *Optical Properties of Solids*. Sheffield: Oxford University Press, 2001.
- GAN, F. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 129, p. 299–310, 1991.
- GAN, F.; XU, L. *Photonic Glasses*. China: World Scientific, 2006.
- GOLDNER, P. et al. *J. Lumin.*, v. 87-89, p. 688, 2000.
- GRAHN, H. T. *Introduction to Semiconductor Physics*. New York: World Scientific Publishing, 1999.
- HAO, Q. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 92, p. 211106, 2008.
- JUBERA, V. et al. *J. Lumin.*, v. 124, p. 10–14, 2007.
- JUDD, B. R. *Phys. Rev.*, v. 128, p. 750, 1962.
- KOECHENER, W.; BASS, M. *Solid-State Laser: A Graduate Text*. New York: Springer, 2003.

- KUMAR, A.; RAI, D. K.; RAI, S. B. *Spectrochimica Acta part A*, v. 58, p. 2115–2125, 2002.
- KUMAR, K. U. et al. *Optics Communications*, v. 284, p. 2909–2914, 2011.
- LAPORTE, O. Z. *Physics*, v. 23, p. 135, 1924.
- LAVÍN, V. et al. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 319, p. 200, 2003.
- LIU, G.; JACQUIER, B. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. New York: Springer, 2005.
- LUO, Q. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 95, p. 1042–1047, 2012.
- MALINOWSKI, A. et al. *Opt. Lett.*, v. 29, p. 2073, 2004.
- MARTÍNS, I. R. et al. *Appl. Phys.*, v. 86, p. 935, 1999.
- MESSIAS, D. M. et al. *J. Quantum Electron.*, v. 43, p. 751, 2007.
- NAGENO, Y. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 169, p. 288–284, 1994.
- NASCIMENTO, C. M. *Absorção Saturável Reversa em Íons Terras-Raras*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2004.
- NETO, M. C. et al. *Chem. Phys. Lett.*, v. 588, p. 188–192, 2013.
- OFELT, G. S. *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 511, 1962.
- PECORARO, E. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 86, p. 1, 1999.
- PINHEIRO, A. S. et al. *Chem. Phys. Lett.*, v. 592, p. 164–169, 2014.
- QUIRINO, W. G. *Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos dopados com Yb³⁺*. Dissertação (Mestrado) — Uninersidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- RAJU, B. D. P.; REDDY, C. M. *Opt. Mat.*, v. 34, p. 1251, 2012.
- REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- RYAN, G.; JACKSON, S. D. *Opt. Commun.*, v. 273, p. 159, 2007.
- SAKURAI, J. J. *Advanced Quantum Mechanics*. Chicago: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- SERQUEIRA, E. O. et al. *Journal of Luminescence*, v. 131, p. 1401–1406, 2011.
- SHORTLEY, G. H. *Phys. Rev.*, v. 57, p. 225, 1940.
- SILVA, A. P. da. *Desenvolvimento de Instrumentação Óptica no Visível e Infravermelho para estudo de Materiais Dopados com Yb³⁺ e Tb³⁺*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2005.
- SILVA, A. S. *Crescimento, Caracterizações e Estudo de Nanocristais de ZnTe e Zn_{1-x}Mn_xTe em Matrizes Vítreas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- SILVA, G. H. *Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu³⁺*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

- SMEDSKJAER, M. M. et al. *Appl. Lett.*, v. 98, p. 071911, 2011.
- SONG, H. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 91, p. 2959, 2002.
- SOUZA, R. F. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 171917, 2006.
- STAMBOULI, W. et al. *J. Lumin.*, v. 132, p. 205, 2012.
- TANABE, S.; KOUUDA, T.; HANADA, Y. *Optical Materials*, v. 12, p. 35, 1999.
- VIJAYA, N.; JAYASANKAR, C. K. *Journal of Molecular Structure*, v. 1036, p. 42–50, 2013.
- VLECK, J. H. V. *J. Phys. Chem.*, v. 41, p. 67–80, 1937.
- WEBER, M. J. *Phys. Rev.*, v. 157, p. 262, 1967.
- WOGGON, U. *Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots*. Berlin: Springer, 1996.
- WYBOURNE, B. G. *Spectroscopy Properties of Rare Earths*. Illinois: Interscience, 1965.
- YARIV, A. *Quantum Electronics*. California: Wiley, 1988.
- ZHANG, L. et al. *Opt. Comm.*, v. 285, p. 2410, 2012.
- ZHAO, L. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 092111, 2006.
- ZHENG, Z. Q. et al. *Chin. Phys. Lett.*, v. 20, p. 654, 2003.

APÊNDICE A

Número de íons por volume (N)

Para o cálculo da seção de choque de absorção ou a força de oscilador experimental e, conseqüentemente, os parâmetros de Judd-Ofelt, é preciso conhecer o número de íons por volume (N) responsáveis pela absorção presentes na amostra. Para o cálculo de N , considere-se um composto dado por:

$$x\%A + y\%B, \quad (\text{A.0.1})$$

no qual x e y são as concentrações em massa e A e B são as moléculas constituintes. Essas moléculas são compostas pelos elementos C, D, E e F (que podem ou não se repetir) da seguinte forma:

$$A = C_\alpha D_\beta; \quad B = E_\gamma F_\delta, \quad (\text{A.0.2})$$

no qual α, β, γ e δ são os números de átomos de cada elemento C, D, E e F , respectivamente.

A densidade do composto é dada por ρ_t , sendo definida pela razão entre a massa total (m_t) e o volume (V):

$$\rho_t = \frac{m_t}{V}. \quad (\text{A.0.3})$$

Sabendo-se qual a proporção de massa de cada constituinte (A e B), pode-se escrever:

$$m_A = x\%m_t; \quad m_b = y\%m_t. \quad (\text{A.0.4})$$

Dividindo-se ambos os lados de (A.0.4) pelo volume, obtém-se a densidade de cada molécula no composto, dada pelas equações:

$$\frac{m_A}{V} = \frac{x\%m_t}{V} \Rightarrow \rho_A = \frac{x}{100}\rho_t, \quad (\text{A.0.5})$$

e

$$\frac{m_B}{V} = \frac{y\%m_t}{V} \Rightarrow \rho_B = \frac{y}{100}\rho_t. \quad (\text{A.0.6})$$

Por outro lado, a massa em gramas é dada pela seguinte relação:

$$m = \frac{K * M}{N_a}, \quad (\text{A.0.7})$$

em que K é o número de moléculas, N_a é o número de Avogadro ($N_a = 6,02 \times 10^{23}$ elementos por mol) e M é a massa molar da molécula. Divide-se ambos os lados de (A.0.7) pelo volume para obter:

$$\frac{m}{V} = \frac{K * M}{N_a} \frac{1}{V} \Rightarrow \frac{K}{V} = \frac{\rho * N_a}{M}. \quad (\text{A.0.8})$$

Aplicando-se a expressão (A.0.8) para obter a densidade de moléculas B (K_B/V) do composto, encontra-se:

$$N_B = \frac{K_B}{V} = \frac{\rho_B * N_a}{M_B} = \frac{y}{100} \frac{\rho * N_a}{M_B}. \quad (\text{A.0.9})$$

Para a densidade do elemento F que constitui a molécula B , basta multiplicar a expressão (A.0.9) pelo número de elementos F em cada molécula B , e finalmente chega-se à expressão para o número de íons por centímetros cúbicos na amostra:

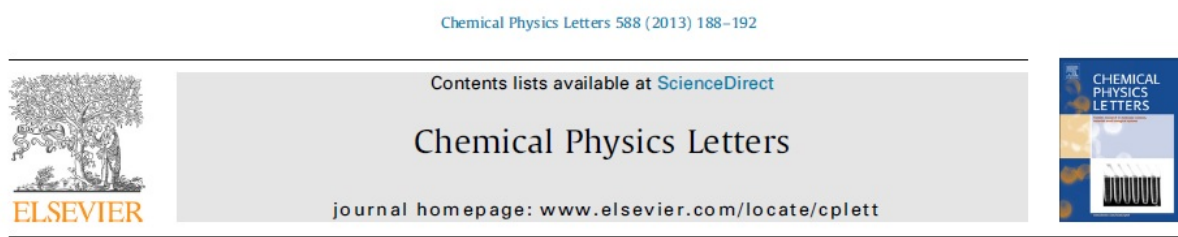
$$N_F = \frac{K_F}{V} = \frac{y}{100} \frac{\rho_t * N_a}{M_B} * \delta. \quad (\text{A.0.10})$$

É importante ressaltar que a concentração do elemento de interesse deve estar expressa em porcentagem da massa total do composto. Se a concentração estiver expressa em porcentagem de moles, é preciso primeiro realizar a conversão para porcentagem de massa para se utilizar a Eq.(A.0.10).

ANEXO A

Artigo Publicado

Figura A.1 – Propriedades ópticas de vidros óxidos com nanopartículas semicondutoras co-dopados com íons terras-raras.



Optical properties of oxide glasses with semiconductor nanoparticles co-doped with rare earth ions



M.C. Neto^{a,b}, G.H. Silva^b, A.P. Carmo^c, A.S. Pinheiro^d, N.O. Dantas^d, M.J.V. Bell^b, V. Anjos^{b,*}

^a Instituto Federal do Amazonas (IFAM), Campus Coari, CEP 69460-000 Coari, AM, Brazil

^b Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-300 Juiz de Fora, MG, Brazil

^c Instituto Federal Fluminense, Campus Cabo Frio, CP 112015, CEP 28909-971 Cabo Frio, RJ, Brazil

^d Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 July 2013
In final form 7 October 2013
Available online 16 October 2013

ABSTRACT

This letter investigates PZABP glasses with nominal composition, $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{ZnO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO}$, doped with tellurium and co-doped with different concentrations of rare earth ions, ytterbium and europium. AFM, optical absorption, photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TRPL) techniques characterized the vitreous systems. The formation of semiconductor nanoclusters ZnTe bulk-like and ZnTe quantum dots were identified. PL and TRPL show the energy transfer from the ZnTe nanocrystals and Eu^{3+} ions to Yb^{3+} ions. The optical properties presented qualify the system as potentially useful for light emission devices in the infrared region from 920 to 1060 nm.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.