

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

Geraldo Henriques Silva

**Estudo das propriedades termo-ópticas em
sistemas vítreos PZABP dopados com
nanocristais semicondutores ZnTe e íons
Eu³⁺**

Juiz de Fora
Fevereiro 2014

Geraldo Henriques Silva

**Estudo das propriedades termo-ópticas em
sistemas vítreos PZABP dopados com
nanocristais semicondutores ZnTe e íons
Eu³⁺**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora
Fevereiro 2014

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus,

Ao prof. Dr. Virgílio C. Anjos pela orientação, as discussões, aos conselhos, por toda a paciência e boa vontade em sanar minhas dúvidas,

À minha namorada e companheira, Rejane, pelo carinho, compreensão, com muita paciência e ajuda nos piores momentos,

Aos meus pais, José e Celina, pelo apoio e tudo que fizeram por mim,

Aos meus irmãos, Carlos e Zezé, pelo incentivo e ajuda, as minhas irmãs, Maria Rita e Rosinha (*in memoriam*),

À Prof.^a Dr.^a Maria José Valenzuela Bell, coordenadora do Grupo de Espectroscopia de Materiais (LEM), pelas ajudas e discussões,

Aos companheiros e amigos do LEM, Alexandre Peixoto, Alexandre Pinheiro, Alysson, Elaine, Marcelino, Leonarde, Lyane, Luiz, Rodrigo, Thiago e Wesley pelas discussões e ajudas nos experimentos,

Aos amigos da Pós-Graduação e em especial ao Alberto, Alison, Cleber, Cristiano, Danilo, Fabiana, José Amâncio, Jefferson, Vanessa pela convivência,

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFJF,

Ao Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), em especial ao Prof. Dr. Noelio O. Dantas, pela colaboração e fornecimento das amostras,

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, ajudaram na realização deste trabalho,

À CAPES, pelo auxílio financeiro, e a UFJF pelo espaço físico.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

RESUMO

Neste trabalho estudou-se vidros co-dopados por meio de técnicas espectroscópicas de absorção óptica, espectroscopia Raman, fotoluminescência, fotoluminescência resolvida no tempo, lente térmica e capacidade térmica volumétrica. A classe de vidro estudada é a de vidros fosfatos denominados PZABP ($P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$), os quais foram dopados com íons de európio (Eu^{3+}), em diferentes concentrações, e telúrio (Te), visando o surgimento de nanopartículas semicondutoras de Telureto de Zinco ($ZnTe$). O objetivo desse trabalho é investigar a emissão do Eu^{3+} e sua interação com as nanopartículas semicondutoras no sentido de melhorar as propriedades ópticas e/ou térmicas do sistema vítreo co-dopado. Com a técnica de absorção óptica foi possível observar a alta transparência desse sistema, com uma janela óptica cobrindo a região desde o ultravioleta (em torno de 300 nm) até ao infravermelho médio (em torno de 3000 nm). Observou-se uma banda de absorbância larga centrada em torno de 540 nm quando o sistema vítreo PZABP foi dopado com Te. Essa banda foi atribuída a nanopartículas de $ZnTe$ com comportamento de material na forma *bulk*. Com a técnica de fotoluminescência observou-se uma emissão avermelhada intensa atribuída aos íons de Eu^{3+} , sendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm) a mais intensa. Os parâmetros de Judd-Ofelt foram obtidos a partir dos espectros de emissão e absorção. De posse desses parâmetros, encontrou-se o tempo de vida radiativo do estado 5D_0 que, juntamente com o tempo de vida experimental, permitiu a determinação da eficiência quântica. Observou-se que a mesma não sofreu uma alteração significativa em função da concentração dos íons de Eu^{3+} e com a presença do $ZnTe$. Com a técnica de lente térmica, na presença de nanopartículas de $ZnTe$, observou-se que a difusividade térmica (D) permaneceu praticamente constante com o aumento da concentração de Eu^{3+} .

Palavras chaves: Vidros Fosfatos, Íons de Eu^{3+} , Nanocristais de $ZnTe$, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Raman, Parâmetros de Judd-Ofelt.

ABSTRACT

In this work we have studied co-doped glasses by means of spectroscopic techniques such as optical absorption, Raman spectroscopy, photoluminescence, time-resolved photoluminescence, thermal lens and volumetric heat capacity. The class of studied glasses was of phosphate glasses called PZABP ($P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$) doped with different concentrations of europium ions (Eu^{3+}), and tellurium (Te), to nucleation of semiconductor nanoparticles of zinc telluride ($ZnTe$). The goal of this work is to investigate the emission of the Eu^{3+} and its interaction with the semiconductor nanoparticles aiming to improve the thermo/optical properties of the glass system. With the optical absorption technique was possible to observe the high transparency of the system, which covers an optical window going from the ultraviolet region (about 300 nm) to mid-infrared (about 3000 nm). Also, was observed a large absorbance band centered around 540 nm when the glass system PZABP was doped with Te . This band was attributed to bulk-like $ZnTe$ nanoparticles. Through the photoluminescence technique was possible to observe an intense reddened emission attributed to Eu^{3+} ions, being the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition (611 nm) the most intense. The Judd-Ofelt parameters were obtained from the absorption and emission spectra. From these parameters, the radiative lifetime of the state 5D_0 was found which together with the experimentally measured lifetime allowed the determination of the quantum efficiency. The latter does not present a significant change when the concentration of Eu^{3+} ions increases and with the presence of $ZnTe$. With the thermal lens technique, in the presence of $ZnTe$ nanoparticles, was observed that the thermal diffusivity (D) remained almost constant with the increasing of concentration of Eu^{3+} .

Keywords: Phosphate Glasses, Eu^{3+} ions, $ZnTe$ nanocrystals, Optical absorption, photoluminescence, Raman, Judd-Ofelt parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	– (a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal; (b) representação esquemática da rede de um vidro onde simetria e periodicidade de longe alcance não estão presentes (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).	17
Figura 2.2	– (a) Localização das impurezas nas matrizes vítreas; (b) representação esquemática dos níveis do íon de energia entre a banda de valência e banda de condução do vidro (CARMO, 2007).	18
Figura 2.3	– Representação dos tetraedros de fósforos de acordo com a terminologia Q^i , onde os átomos de oxigênio (magenta) estão ligados a um átomo de fósforo (azul) (FLETCHER et al., 2011).	19
Figura 2.4	– Tabela Periódica (INTERNET, 2013).	20
Figura 2.5	– Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como uma função do raio r para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^{3+} (WYBOURNE, 1965).	22
Figura 2.6	– Representação do desdobramento dos níveis de energia.	22
Figura 2.7	– Níveis de energia dos Ln^{3+} : LaF_3 (CARNALL et al., 1989).	23
Figura 2.8	– Diagrama dos primeiros níveis de energia do Eu^{3+}	24
Figura 2.9	– Espectro de absorção para o vidro $75 NaPO_3 - 20 CaF_2 - 5 EuF_3$ à temperatura ambiente (parte superior) e à temperatura de nitrogênio líquido (parte inferior) (a) para vários níveis e (b) para o nível 5D_0 que evidenciam efeitos da população térmica (DEUN et al., 1998).	25
Figura 2.10	– Espectros de emissão de íons de Eu^{3+} em vidros com diferentes concentrações de fosfato (EBENDORFF-HEIDEPRIEM; EHRT, 1996).	26
Figura 2.11	– Emissão de soluções coloidais contendo nanocristais semicondutores de $CdSe$ com diferentes tamanhos (BIJU et al., 2008).	27
Figura 2.12	– Diagrama de energia para o confinamento devido ao tamanho da nanopartícula.	27
Figura 3.1	– Origens dos espalhamentos Rayleigh e Raman.	37
Figura 3.2	– Espectro Raman para CCl_4 com os respectivos deslocamentos Raman (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).	38
Figura 3.3	– Representação do efeito de lente térmica. Sendo em (a) divergente e (b) convergente (SILVA, 2011).	40
Figura 4.1	– Imagens das amostras (a) PZABP x Eu e (b) PZABP 1Te x Eu.	44
Figura 4.2	– Refratômetro de Abbe.	45
Figura 4.3	– Espectrômetro UV-2550 da Shimadzu.	46
Figura 4.4	– Espectrômetro FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70.	47
Figura 4.5	– Espectrômetro Raman modelo T64000 da Horiba Jobin Yvon.	48

Figura 4.6	– (a) Diagrama óptico do espectrômetro <i>Jobin Yvon T64000</i> e (b) o esquema de fendas e das redes de difração no modo duplo subtrativo (CARVALHO, 2013).	49
Figura 4.7	– Diagrama de níveis de energia para o processo de excitação, de emissão espontânea e da transição não radiativa.	50
Figura 4.8	– Montagem esquemática da técnica de fotoluminescência do LEM-UFJF.	50
Figura 4.9	– Intensidade de FL em função do tempo devido a modulação da excitação (CARMO, 2011).	52
Figura 4.10	– Montagem esquemática da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo do LEM-UFJF.	52
Figura 4.11	– Montagem esquemática da técnica de lente térmica do LEM-UFJF (SILVA, 2011).	53
Figura 4.12	– Montagem esquemática da técnica ρc do LEM-UFJF (SILVA, 2011).	55
Figura 5.1	– Índice de refração para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	57
Figura 5.2	– Densidade em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	59
Figura 5.3	– Espectro de transmitância para a matriz vítrea PZABP.	60
Figura 5.4	– Espectros de transmitância para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu na região do UV-Vis.	60
Figura 5.5	– Espectros de transmitância para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu na região do infravermelho médio.	61
Figura 5.6	– Espectros de absorbância para as amostras PZABP xEu.	62
Figura 5.7	– Espectros de absorbância para as amostras PZABP 1Te xEu.	62
Figura 5.8	– Espectro do coeficiente de absorção para a amostra PZABP 5Eu com as transições assinaladas.	63
Figura 5.9	– Espectros do coeficiente de absorção para as amostras PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu com as transições assinaladas.	64
Figura 5.10	– Espectro de absorção para as amostras PZABP 1Te com ajuste gaussiano.	65
Figura 5.11	– Espectros Raman das amostras PZABP xEu.	66
Figura 5.12	– Espectros Raman das amostras PZABP 1Te xEu.	66
Figura 5.13	– Espectros Raman das amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu. As setas indicam os modos normais de fônons do <i>ZnTe</i> na forma bulk.	67
Figura 5.14	– Diagrama dos níveis de energia presente na emissão dos íons de Eu^{3+} .	68
Figura 5.15	– Espectro de luminescência para a amostra PZABP 5Eu.	69
Figura 5.16	– Espectro de luminescência para as amostras PZABP xEu.	69
Figura 5.17	– Razão de ramificação experimental para as amostras PZABP xEu.	70
Figura 5.18	– Espectro de luminescência para a amostra PZABP 1Te 5Eu.	71
Figura 5.19	– Espectro de luminescência para a amostra PZABP 1Te xEu.	71

Figura 5.20 – Razão de ramificação experimental para as amostras PZABP 1Te xEu. . .	72
Figura 5.21 – Comparação entre os espectros de luminescência para as amostras PZABP 5Eu e PZABP 1Te 5Eu.	73
Figura 5.22 – Área total integrada de emissão para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	73
Figura 5.23 – Emissão dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu usando o laser 325 nm como fonte de excitação.	74
Figura 5.24 – Emissão dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP 1Te xEu usando o laser 325 nm como fonte de excitação.	75
Figura 5.25 – Área total integrada de emissão para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	76
Figura 5.26 – Emissão para as amostras PZABP, PZABP 5Eu e PZABP 1Te xEu na região do infravermelho próximo usando o laser 532 nm para excitação. .	77
Figura 5.27 – Emissão para as amostras PZABP, PZABP 5Eu e PZABP 1Te xEu na região do infravermelho próximo usando o laser 808 nm para excitação. .	78
Figura 5.28 – Espectros do coeficiente de absorção para as amostras PZABP xEu retirando a linha de fundo.	79
Figura 5.29 – Comparação dos Parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP xEu.	89
Figura 5.30 – Comparação dos Parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP 1Te xEu.	89
Figura 5.31 – Curva de decaimento radiativo para o nível 5D_0 com ajuste exponencial para a amostra PZABP 5Eu.	91
Figura 5.32 – Variação do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	92
Figura 5.33 – Razão de ramificação experimental e teórica para as amostras PZABP xEu.	94
Figura 5.34 – Razão de ramificação experimental e teórica para as amostras PZABP 1Te xEu.	95
Figura 5.35 – Variação do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu, obtido usando o laser 325 nm para excitação.	96
Figura 5.36 – Diferença do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu devido a excitação com 325 nm e 532 nm.	97
Figura 5.37 – Transiente de lente térmica para a amostra PZABP 1Te 0Eu.	98
Figura 5.38 – Difusividade térmica média com desvio médio em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP 1Te xEu.	99
Figura 5.39 – Variação da fase θ em função da potência de excitação (P_e) para a amostra PZABP 1Te 0Eu.	100

Figura 5.40 – Curva de aquecimento para a amostra PZABP 1Te 0Eu com ajuste teórico (Eq. 3.5.1).	101
Figura 5.41 – Curva de resfriamento para a amostra PZABP 1Te 0Eu com ajuste teórico (Eq. 3.5.1).	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Configuração eletrônica dos elementos Terras-Raras no estado neutro, trivalente e o raio iônico do estado de oxidação trivalente.	21
Tabela 2.2	– Alguns parâmetros para o <i>ZnTe</i>	29
Tabela 4.1	– Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica.	54
Tabela 5.1	– Índice de refração para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	57
Tabela 5.2	– Massa, massa imersa em água, densidade (ρ) e a concentração de íons Eu^{3+} (N) para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.	58
Tabela 5.3	– Áreas sob a banda do coeficiente de absorção para as transições dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu.	80
Tabela 5.4	– Força de oscilador experimental (f_{exp}) para as transições dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu.	81
Tabela 5.5	– Intensidade de linha de dipolo elétrico experimental ($S_{exp}^{de} \times 10^{-41} esu^2 cm^2$) para as amostras PZABP xEu.	82
Tabela 5.6	– Transições dos íons de Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda do pico (nm), o número de onda equivalente (cm^{-1}) e os elementos de matriz reduzidos ($U^{(\lambda)}$, $\lambda = 2, 4$ e 6).	83
Tabela 5.7	– Os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP xEu obtidos pelos espectros de absorção.	84
Tabela 5.8	– Os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP xEu obtidos pelos espectros de absorção com a correção térmica.	85
Tabela 5.9	– Transições dos íons de Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda do pico (nm) de emissão, o número de onda equivalente (cm^{-1}) e os elementos de matriz reduzidos ($U^{(\lambda)}$, $\lambda = 2, 4$ e 6).	85
Tabela 5.10	– A razão de intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{\lambda} \times 10^{-20} cm^2$) obtidos para as amostras PZABP xEu usando laser $532 nm$ para excitação.	86
Tabela 5.11	– Áreas sob a banda do coeficiente de absorção e a força de oscilador experimental (f_{exp}) para as amostras PZABP 1Te xEu.	86
Tabela 5.12	– Intensidade de linha de dipolo elétrico experimental (S_{exp}^{de}) e os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP 1Te xEu.	87
Tabela 5.13	– As razões das intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{\lambda} \times 10^{-20} cm^2$) para as amostras PZABP 1Te xEu obtidos pela emissão usando laser $532 nm$ para excitação.	87
Tabela 5.14	– As razões das intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_{\lambda} \times 10^{-20} cm^2$) para as amostras PZABP xEu obtidos pela emissão usando laser $325 nm$ para excitação.	88

Tabela 5.15 – As razões das intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para as amostras PZABP 1Te xEu obtidos pela emissão usando laser 325 nm para excitação.	88
Tabela 5.16 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para outros sistemas vítreos.	90
Tabela 5.17 – Tempos de vida experimental (<i>ms</i>) e calculado (<i>ms</i>) e a eficiência quântica para as amostras PZABP xEu.	93
Tabela 5.18 – Tempos de vida experimental (<i>ms</i>) e calculado (<i>ms</i>) e a eficiência quântica para as amostras PZABP 1Te xEu.	93
Tabela 5.19 – Tempos de vida experimentais de íons de Eu^{3+} em outros sistemas vítreos.	94
Tabela 5.20 – As propriedades termo-ópticas para as amostras PZABP 1Te xEu.	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	MATERIAIS ESTUDADOS: UMA INTRODUÇÃO	17
2.1	Vidros	17
2.1.1	Vidros Fosfatos	18
2.2	Terras Raras	19
2.2.1	Európio	24
2.3	Nanopartículas Semicondutores	26
2.3.1	Telureto de Zinco	29
3	TEORIA e MÉTODOS	30
3.1	Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria	30
3.2	Teoria de Judd-Ofelt	31
3.2.1	Fração de População Térmica	35
3.2.2	Parâmetros de JO – Emissão	36
3.3	Espectroscopia Raman	36
3.4	Lente Térmica	39
3.5	Capacidade Térmica Volumétrica	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	As Amostras	43
4.2	Densidade	44
4.3	Índice de Refração	45
4.4	Absorção Óptica	46
4.4.1	Absorção UV-Vis	46
4.4.2	Absorção IVM	46
4.5	Espectroscopia Raman	47
4.6	Fotoluminescência	49
4.7	Fotoluminescência Resolvida no Tempo	51
4.8	Lente Térmica	53
4.9	Capacidade Térmica Volumétrica	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	Índice de Refração	56
5.2	Densidade	57
5.3	Espectros de Absorção e Análise dos Níveis de Energia	59
5.4	Espectroscopia Raman	65
5.5	Espectros de Emissão	68

5.6	Parâmetros de Judd-Ofelt	78
5.7	Tempo de Vida e Eficiência Quântica	90
5.8	Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica	97
6	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A Trabalhos Desenvolvidos	109

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Vidros dopados com íons terras raras (TR) são muito úteis para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, como lasers de estado sólido, detectores ópticos, amplificadores de fibras ópticas, etc. As pesquisas recentes em vidros dopados com TR não se limitam apenas a dispositivos ópticos infravermelhos, mas também há um enorme interesse em dispositivos ópticos na região espectroscópica do visível (KESAVULU et al., 2013).

Uma matriz vítrea de boa qualidade é um fator muito importante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos eficientes. Dentre os numerosos materiais hospedeiros, os vidros fosfatos são adequados para a dopagem com íons trivalentes de terras raras TR^{3+} , devido a propriedades, tais como a alta transparência, na região espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo, boa resistência à umidade, estabilidade física e química, baixo índice de refração, tudo isso aliado ao baixo custo de produção (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013).

Vidros dopados com íons TR^{3+} , em particular com os íons trivalentes de európio Eu^{3+} , merecem uma atenção especial, devido a possíveis aplicações em lasers por apresentarem uma banda de emissão estreita e intensa (luz avermelhada), devido à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Dentre os íons terras raras trivalentes, o Eu^{3+} se apresenta como um bom candidato para ser usado como uma sonda espectroscópica na investigação de estruturas locais em torno do íons, devido a estrutura simples dos níveis de energia (BABU et al., 2011). A natureza dos estados não-degenerados 7F_0 (estado fundamental) e 5D_0 (estado excitado) faz os íons Eu^{3+} altamente adequados para estudar a simetria e a falta de homogeneidade presente nos materiais hospedeiros (KUMAR; RAI; RAI, 2002).

No intuito de melhorar a emissão de luz em sistemas vítreos dopados com íons terras raras, esses sistemas estão sendo co-dopados com nanopartículas metálicas ou semicondutoras e tem sido investigados por vários autores (ALMEIDA et al., 2008; KASSAB et al., 2009; CARMO et al., 2011; DANTAS et al., 2012). Em particular, o interesse em sistemas semicondutores se deve basicamente às propriedades de confinamento quântico das nanopartículas que

dependendo do seu tamanho podem emitir fótons na região do infravermelho até ultravioleta (BIJU et al., 2008). O material semiconductor escolhido foi o telureto de zinco ($ZnTe$), pertencente ao grupo II-VI da tabela periódica. Ele é interessante para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz na região verde, células solares (DANTAS et al., 2010). Já os nanocristais semicondutoras de $ZnTe$ embebidos em sistemas vítreos apresentam emissões na região do visível (450 nm a 750 nm) (DANTAS et al., 2012).

Recentemente, o LEM-UFJF tem investigado propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos dopados com nanopartículas semicondutoras (DANTAS et al., 2010; SERQUEIRA et al., 2011; DANTAS et al., 2012; NETO et al., 2013). Este trabalho é parte do estudo em busca de um elemento dopante que possa aumentar a seção de choque de absorção do európio para uma possível aplicação do mesmo em meio ativo de lasers.

Baseado no apresentado acima, neste trabalho faremos um estudo, por meio de técnicas espectroscópicas, de vidros fosfatos, denominados PZABP, dopados com íons de Eu^{3+} e nanopartículas semicondutoras $ZnTe$. A caracterização deste materiais se dará por meio de absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo, bem como, análise dos parâmetros de Judd-Ofelt, obtidos utilizando os espectros de absorção e emissão, afim de determinar a eficiência quântica do material. Também serão utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, lente térmica e capacidade térmica volumétrica. Em termos gerais este trabalho objetiva investigar a emissão dos íons de Eu^{3+} , bem como, sua interação com as nanopartículas semicondutoras ($ZnTe$) na expectativa de melhorar as propriedades termo-ópticas para utilizar o sistema vítreo PZABP dopado, por exemplo, como meio ativo de laser.

Esta tese está dividida em 5 capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se a motivação e o objetivo deste trabalho. O Capítulo 2 será dedicado a uma breve revisão bibliográfica, onde serão abordados tópicos sobre os vidros, o nosso material de estudo, além dos íons terras raras, em especial o európio, e o semiconductor telureto de zinco. O Capítulo 3 resumidamente será apresentado a parte teórica sobre a teoria de Judd-Ofelt, raman, lente térmica e capacidade térmica volumétrica. No Capítulo 4 serão apresentadas as metodologias experimentais utilizadas na caracterização das amostras. As montagens experimentais são descritas, bem como, os procedimentos e as configurações dos equipamentos empregados nas medidas de densidade, índice de refração, absorção óptica, luminescência, luminescência resolvida no tempo, Raman, lente térmica e capacidade térmica volumétrica.

O Capítulo 5 dedica-se à apresentação dos resultados obtidos com as técnicas experimentais juntamente com as discussões.

Capítulo 6 são apresentados as conclusões e os possíveis trabalhos futuros.

No Apêndice A são mostrados os trabalhos publicados e submetidos durante o doutorado.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS ESTUDADOS: UMA INTRODUÇÃO

2.1 Vidros

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen, quando o mesmo propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade de longo alcance” e que “as forças interatômicas eram comparáveis aquelas do cristal correspondente” (ZACHARIASEN, 1932). A Figura 2.1 ilustra a diferença entre um cristal e um vidro através de uma representação bidimensional de suas respectivas redes.

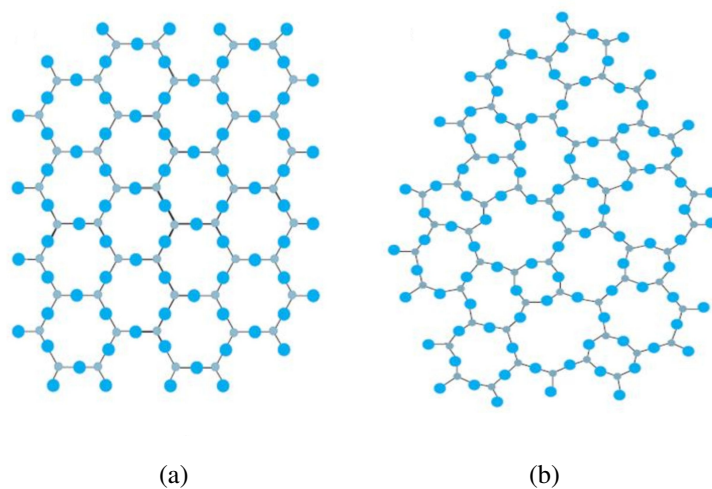


Figura 2.1 – (a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal; (b) representação esquemática da rede de um vidro onde simetria e periodicidade de longo alcance não estão presentes (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

As matrizes vítreas são estudadas para obtenção de novos materiais que podem ser utilizados em lasers de estado sólido, fibras ópticas e materiais fotônicos. Os vidros foram utilizados devido à facilidade de produzi-los com excelente homogeneidade e tamanho (CAMPBELL et al., 2000). Estas matrizes vítreas podem ser dopadas com íons Terras Raras e nanopartículas semicondutoras ou metálicas, sem mencionar a flexibilidade de seus constituintes químicos que é outra característica importante em relação aos materiais cristalinos (CARMO, 2007).

Os elementos usados como dopantes (considerados como impurezas) nas matrizes vítreas, são inseridos durante o processo de produção e ficam localizados nos interstícios da rede do vidro, como pode ser visto na representação esquemática da Figura 2.2(a). Os dopantes utilizados apresentam níveis de energia discretos e estes ficam localizados entre as bandas de condução e valência do vidro (vide Figura 2.2(b)).

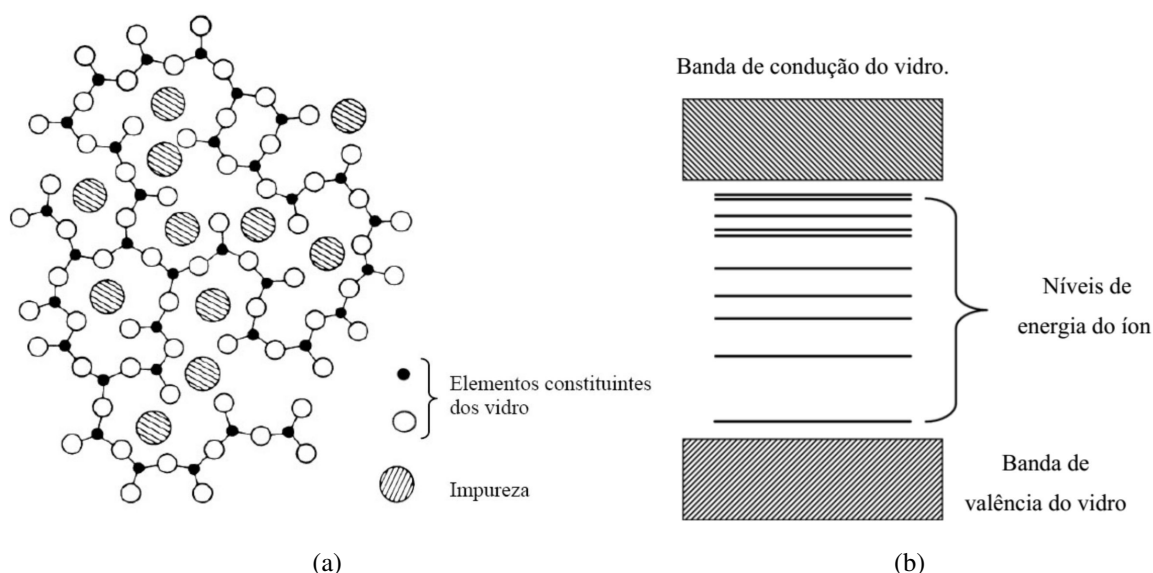


Figura 2.2 – (a) Localização das impurezas nas matrizes vítreas; (b) representação esquemática dos níveis de energia do íon entre a banda de valência e banda de condução do vidro (CARMO, 2007).

2.1.1 Vidros Fosfatos

Dentre os numerosos sistemas vítreos possíveis, escolheu-se o vidro tendo como formadores os óxidos de fósforo (P_2O_5). Devido à baixa durabilidade química, os vidros fosfatos não apresentavam interesse tecnológico até a década de 80. Porém, com adição de óxidos modificadores e intermediários, foi possível aumentar a durabilidade química, promovendo a retomada de interesse nestes vidros.

A estrutura dos vidros fosfatos pode ser descrita como uma rede de tetraedros de fósforos que estão ligados através de ligações covalentes a átomos de oxigênio, que são identificados

como pontes de oxigênio (*bridging*). Os átomos de oxigênio que não ligam dois tetraedros de fósforos são chamados oxigênios não ligantes (*non-bridging oxigens*). A proporção de átomos de oxigênio ligante e não ligante depende da composição do sistema vítreo (FLETCHER et al., 2011).

Os vidros fosfatos consistem tipicamente de uma longa cadeia de fósforos (tipo polimérica). Os tetraedros de fósforos têm um, dois, três ou quatro átomos de oxigênio não ligantes. Estas unidades podem ser classificadas de acordo com a terminologia Q^i (FLETCHER et al., 2011; BROW, 2000), em que i representa o número de átomos de oxigênio ligantes por tetraedro (vide Figura 2.3). O papel dos óxidos modificadores de rede no vidro é quebrar ou despolimerizar as cadeias de fósforo com o aumento da razão de oxigênio por fósforo, ($[O]/[P]$) (FLETCHER et al., 2011), onde esta razão está ligada às unidades tetraédricas Q^i presente no sistema vítreo.

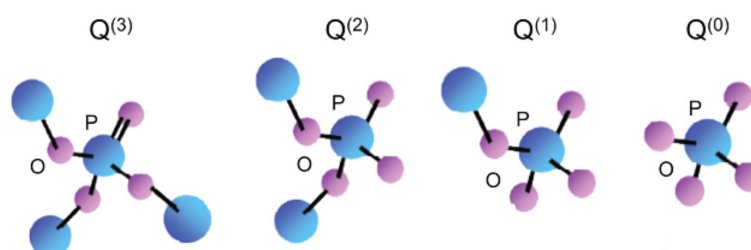


Figura 2.3 – Representação dos tetraedros de fósforos de acordo com a terminologia Q^i , onde os átomos de oxigênio (magenta) estão ligados a um átomo de fósforo (azul) (FLETCHER et al., 2011).

2.2 Terras Raras

Os terras raras (TR) ou metais de terras raras são composto por 17 elementos químicos do grupo 3B da tabela periódica (elementos em destaque na Figura 2.4), sendo eles: o Escândio (*Sc*), o Ítrio (*Y*) e os 15 elementos pertencentes a série dos lantanídeos, isto é, Lantânio (*La*), Cério (*Ce*), Praseodímio (*Pr*), Neodímio (*Nd*), Promécio (*Pm*), Samário (*Sm*), Európio (*Eu*), Gadolínio (*Gd*), Térbio (*Tb*), Disprósio (*Dy*), Hólmio (*Ho*), Érbio (*Er*), Túlio (*Tm*), Itérbio (*Yb*) e Lutécio (*Lu*).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
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
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 Uuq	115 Uup	116 Uuh	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
** Actinídios	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 2.4 – Tabela Periódica (INTERNET, 2013).

Os elementos terras raras apresentam as configurações eletrônicas como descrito na Tabela 2.1, onde $[Ar]$, $[Kr]$ e $[Xe]$ referem-se as configurações eletrônicas dos gases nobres Argônio ($1s^2 2s^2 2p^6$), Criptônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) e Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), respectivamente. Os elementos TR são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada $4f$, com exceção do Escândio e Ítrio, que apresentam a camada $4f$ vazia, e do Lutécio, que possui a camada $4f$ totalmente preenchida. Para chegar ao estado de oxidação $3+$, isto é, TR^{3+} , os elementos TR perdem 3 elétrons, sendo dois elétrons da camada $6s$ e um elétron da camada $4f$, com exceção do Sc , Y , La , Ce , Gd e Lu . Estas configurações eletrônicas são mostradas na Tabela 2.1, além do raio iônico do estado de oxidação trivalente (GSCHNEIDNER; EYRING, 1979).

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos elementos Terras-Raras no estado neutro, trivalente e o raio iônico do estado de oxidação trivalente.

Elemento	Símbolo	z	Distribuição	TR^{3+}	Raio iônico (Å)
Escândio	<i>Sc</i>	21	$[Ar]3d^14s^2$	$[Ar]3d^0$	0,68
Ítrio	<i>Y</i>	39	$[Kr]4d^15s^2$	$[Kr]4d^0$	0,88
Lantânio	<i>La</i>	57	$[Xe]5d^16s^2$	$[Xe]4f^0$	1,061
Cério	<i>Ce</i>	58	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	1,034
Praseodímio	<i>Pr</i>	59	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	1,013
Neodímio	<i>Nd</i>	60	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	0,995
Promécio	<i>Pm</i>	61	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	0,979
Samário	<i>Sm</i>	62	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	0,964
Európio	<i>Eu</i>	63	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	0,950
Gadolínio	<i>Gd</i>	64	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$	0,938
Térbio	<i>Tb</i>	65	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	0,923
Disprósio	<i>Dy</i>	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	0,908
Hólmio	<i>Ho</i>	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	0,894
Érbio	<i>Er</i>	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	0,881
Túlio	<i>Tm</i>	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	0,869
Itérbio	<i>Yb</i>	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	0,858
Lutécio	<i>Lu</i>	71	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$	0,848

A Figura 2.5 mostra a densidade radial de carga, $P^2(r)$, como uma função do raio r para os elétrons nos orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^{3+} a partir dos resultados de Freeman e Watson, a fim de mostrar que os elétrons dos orbitais $4f$ são internos aos orbitais $5s$ e $5p$, e estes não são afetados pelos $6s$ (FREEMAN; WATSON, 1962). Uma consequência deste fato é a de que os elétrons $4f$ são pouco afetados pelo efeitos do campo ligante, devido a blindagem dos orbitais $5s$ e $5p$.

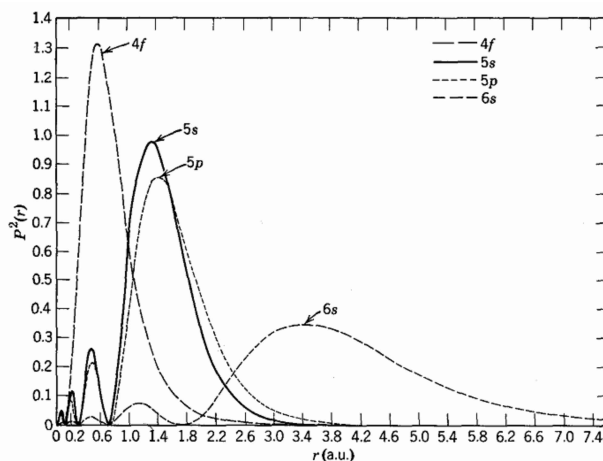


Figura 2.5 – Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como uma função do raio r para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^+ (WYBOURNE, 1965).

A representação dos níveis de energia dos íons terras raras é feita com base na notação espectroscópica pelo acoplamento Russell-Saunders, sendo do tipo $(2S+1)L_J$, onde S representa o número quântico de spin total, L o número quântico de momento angular orbital total e J o número quântico de momento angular total.

Os níveis de energia dos elementos terras-raras são estabelecidos através de três tipos de interações que permitem a abertura do nível $4f$. A interação coulombiana entre elétrons é responsável pelo termo $(2S+1)L$. A interação spin-órbita é responsável pelos níveis $(2S+1)L_J$. A interação entre o campo cristalino e elétrons introduz uma quebra da degenerescência $(2J+1)$ em sub-níveis conhecidos como níveis *Stark*. O número de subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema. A Figura 2.6 apresenta um esquema de desdobramento do nível $4f$ devido a essas interações.

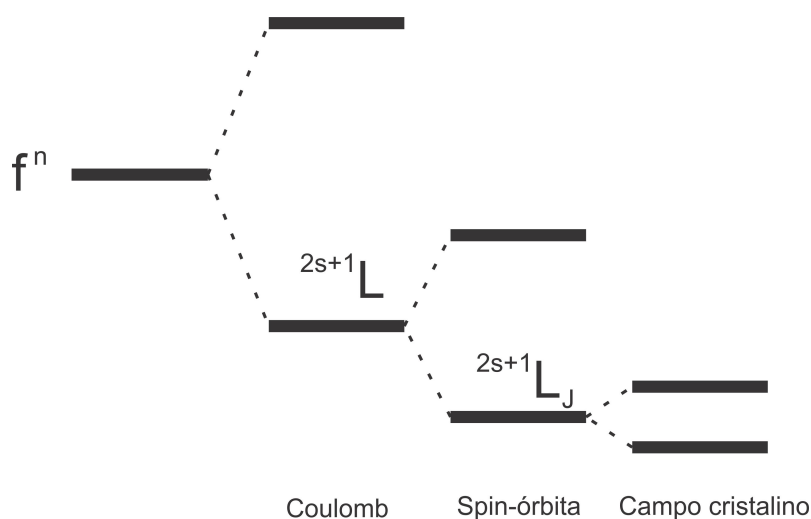


Figura 2.6 – Representação do desdobramento dos níveis de energia.

A Figura 2.7 apresenta o diagrama dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes

(Ln^{3+}) inseridos em um cristal LaF_3 (CARNALL et al., 1989), sendo que as transições no Ln^{3+} ocorrem entre estados do orbital 4f. Na parte inferior da figura são apresentados os níveis de energia fundamental para cada elemento usando a notação espectroscópica.

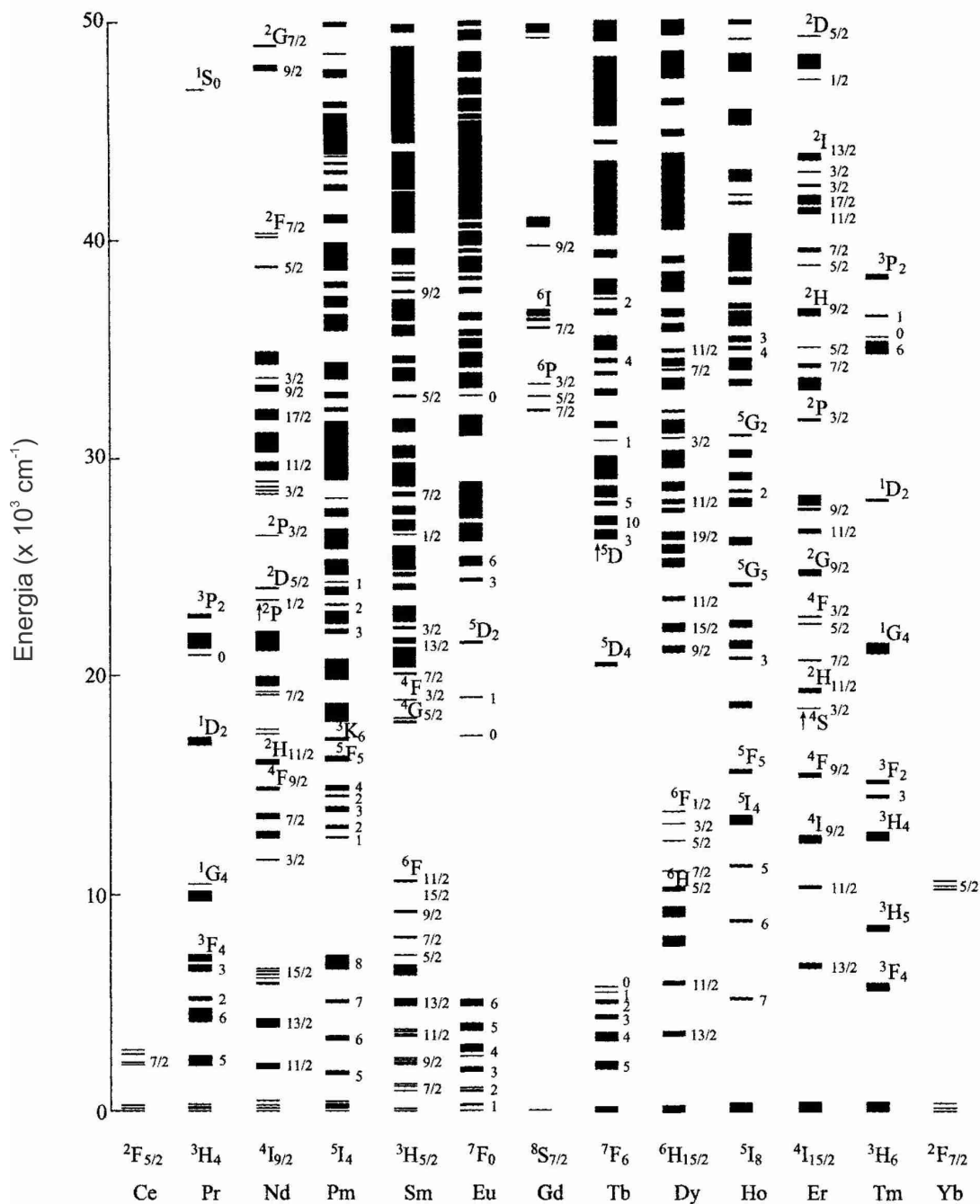


Figura 2.7 – Níveis de energia dos Ln^{3+} : LaF_3 (CARNALL et al., 1989).

2.2.1 Európio

O európio é um elemento químico de símbolo Eu , de número atômico (z) 63, apresenta massa atômica $152 u$ e configuração eletrônica $[Xe]4f^76s^2$. Este é utilizado na forma de óxido de európio (Eu_2O_3) e 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 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 ($J = 0, 1, \dots, 6$) dentro da camada $4f$. O diagrama de energia para os íons de Eu^{3+} são apresentados na Figura 2.8, onde o nível 7F_0 é o estado fundamental.

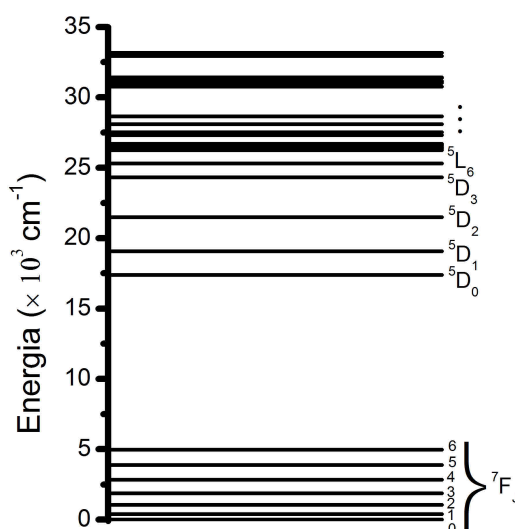


Figura 2.8 – Diagrama dos primeiros níveis de energia do Eu^{3+} .

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).

A Figura 2.9(a) mostra o espectro de absorção para o sistema vítreo $75 NaPO_3 - 20 CaF_2 - 5 EuF_3$ em duas temperaturas: uma a ambiente (parte superior) e outra de nitrogênio líquido (parte inferior). Os retângulos vermelhos destacam as regiões que apresentam transições devido a população térmica. A Figura 2.9(b) apresenta transições dos estados 7F_0 e 7F_1 para o estado 5D_0 dos íons Eu^{3+} (DEUN et al., 1998), no mesmo vidro, sendo possível uma melhor visualização do efeito da população térmica.

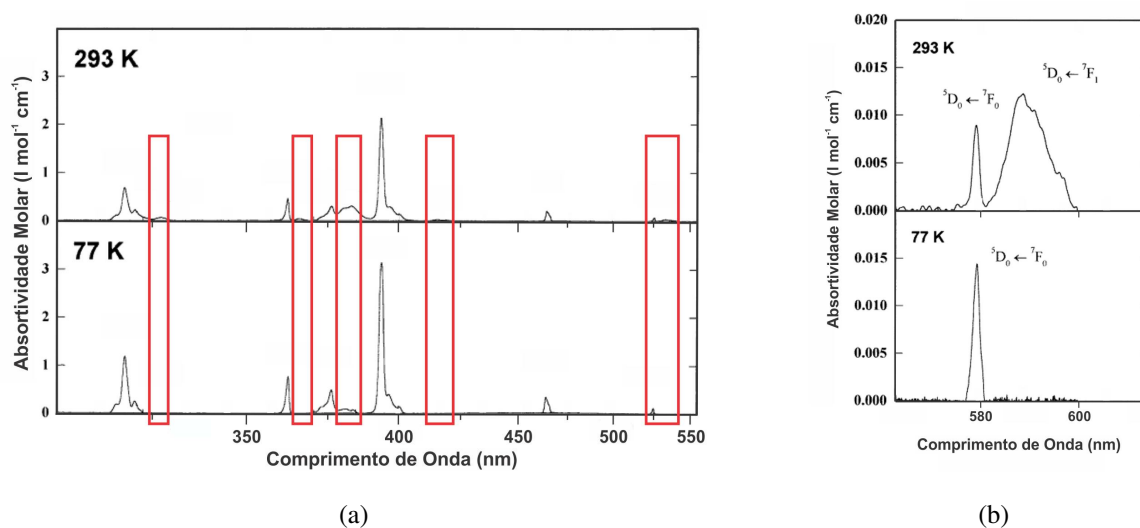


Figura 2.9 – Espectro de absorção para o vidro $75 NaPO_3 - 20 CaF_2 - 5 EuF_3$ à temperatura ambiente (parte superior) e à temperatura de nitrogênio líquido (parte inferior) (a) para vários níveis e (b) para o nível 5D_0 que evidenciam efeitos da população térmica (DEUN et al., 1998).

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. A Figura 2.10 apresenta a emissão de íons de Eu^{3+} inseridos em vidros fosfatos em diferentes concentrações (EBENDORFF-HEIDEPRIEM; EHRT, 1996), onde é possível observar a dependência da intensidade da transição com o ambiente onde estão inseridos os íons sendo que, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ triplicou com o aumento da concentração de fosfato enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permaneceu praticamente com a mesma intensidade.

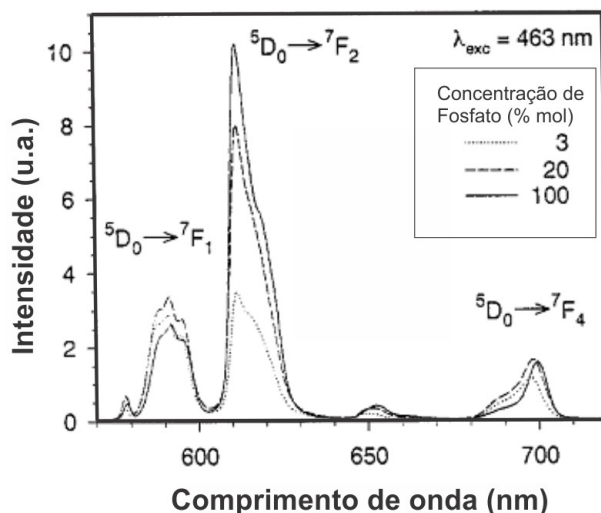


Figura 2.10 – Espectros de emissão de íons de Eu^{3+} em vidros com diferentes concentrações de fosfato (EBENDORFF-HEIDEPRIEM; EHRT, 1996).

2.3 Nanopartículas Semicondutores

Os pontos quânticos (PQs) ou nanocristais (NCs) semicondutores são nanopartículas com tamanho menor que 10 nm e têm atraído muita atenção devido às suas propriedades ópticas e elétricas interessantes, que resultam de confinamento quântico e diferem significativamente das propriedades dos materiais volumosos (*bulk*), i.e., não exibem confinamento quântico (PATRA; PRADHAN, 2011).

A Figura 2.11 apresenta soluções coloidais de nanocristais de seleneto de cádmio-sulfeto de zinco ($CdSe - ZnS$) com diferentes tamanhos, sendo que a cor da solução está ligada com o tamanho dos nanocristais semicondutores (BIJU et al., 2008). Tais efeitos resultam do confinamento quântico dos elétrons limitado pelo tamanho do pontos quânticos. Quanto menor for o ponto quântico mais separados energeticamente estão seus níveis implicando numa emissão que se aproxima do UV.

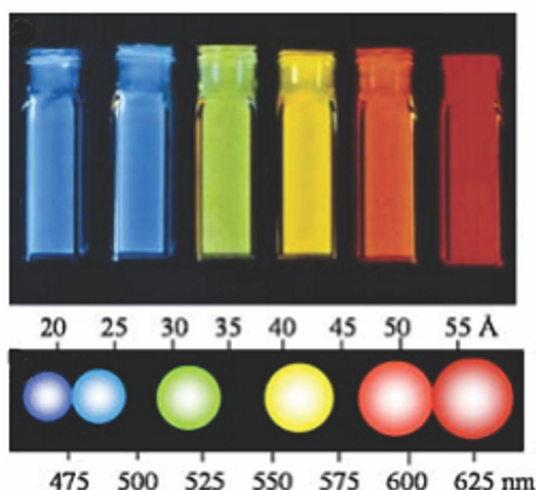


Figura 2.11 – A cor de emissão dos PQs semicondutores de $CdSe - ZnS$ que depende do tamanho (BIJU et al., 2008).

O confinamento quântico altera as propriedades ópticas dos materiais, levando a banda de condução e valências a terem níveis discretos, semelhante aos estados de átomos e moléculas, contrastando com estados volumétricos (*bulk*). Uma diminuição no tamanho das nanopartículas, gera um aumento dos níveis de energia, fazendo com que o pico de absorção apresente um deslocamento para comprimentos de onda menores (ou energias maiores) (DANTAS et al., 2010). A Figura 2.12 apresenta uma ideia da mudança dos níveis de energia com o tamanho das nanopartículas.

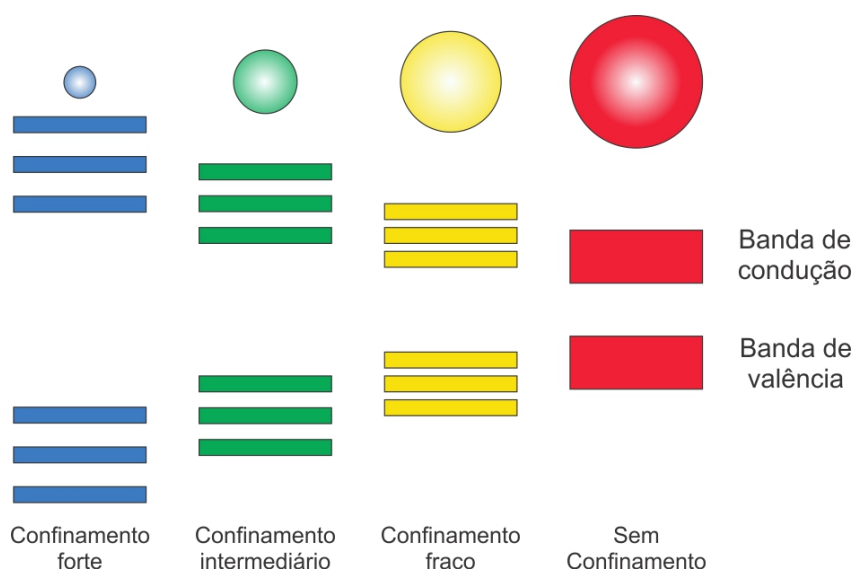


Figura 2.12 – Diagrama de energia para o confinamento devido ao tamanho da nanopartícula.

Considerando o ponto quântico como sendo esférico com raio R e ao compará-lo com o raio de Bohr do éxciton a_B (quasi-partícula formada pela interação coulombiana de um elétron

e um buraco) do material semiconductor *bulk*, pode-se apresentar três casos de confinamento quântico (SERQUEIRA, 2010; CARMO, 2011; SILVA, 2012), sendo:

- **Confinamento fraco:** quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} , ou seja, $R \gg a_{Be}$, $R \gg a_{Bb}$.
- **Confinamento intermediário:** quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e maior que do buraco a_{Bb} , ou seja, $a_{Bb} \ll R \ll a_{Be}$.
- **Confinamento forte:** quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} , ou seja, $R \ll a_{Be}$, $R \ll a_{Bb}$.

onde,

$$a_{Be} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_e^* e^2}, \quad (2.3.1)$$

$$a_{Bb} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_b^* e^2} \quad (2.3.2)$$

e

$$a_B = a_{Be} + a_{Bb} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu^* e^2}, \quad (2.3.3)$$

sendo

$$\mu^* = \frac{m_e^* m_b^*}{m_e^* + m_b^*} \quad (2.3.4)$$

a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco, no qual m_e^* é a massa efetiva do elétron, m_b^* a massa efetiva do buraco e ϵ é a constante dielétrica do semiconductor.

A partir do modelo de confinamento intermediário, o tamanho médio das nanopartículas semicondutoras pode ser estimado de acordo com o modelo de aproximação de massa efetiva (BRUS, 1984; DANTAS et al., 2010), sendo que a transição de energia entre os estados de elétrons e buracos pode ser estimada por

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (2.3.5)$$

onde E_g é a energia do gap do material e R é o raio da região de confinamento. Esta equação é útil pois permite fazer uma estimativa do tamanho médio das partículas utilizando os espectros de absorção óptica, de onde retira-se os valores de E_{conf} e E_g .

A partir dos espectros de absorção óptica pode ser determinada a dispersão de tamanhos (ξ) das nanopartículas. ξ está relacionado com a largura à meia altura, W , do ajuste gaussiano da banda de absorção óptica, dado por (WU et al., 1987; SERQUEIRA, 2010)

$$\xi \cong \frac{W}{4(E_{conf} - E_g)} \quad (2.3.6)$$

2.3.1 Telureto de Zinco

O telureto de zinco ($ZnTe$) é um semicondutor da classe II-VI, com uma estrutura blenda de zinco (zincblende), raio de Bohr do éxciton de $4,6\text{ nm}$ (GRAHN, 1999) e um gap de energia largo ($2,26\text{ eV}$), à temperatura ambiente (GHOSH et al., 2012; GUO et al., 2012). O $ZnTe$ é atraente para vários dispositivos opto-eletrônicos, tais como diodos emissores de luz verde, diodo laser (CAMPOS et al., 2008; LEE; PARK; KIM, 2008), fotocélulas solares eletroquímicas (YU et al., 2009; SALEM; DAHY; EL-GENDY, 2008). Na Tabela 2.2 são apresentados alguns parâmetros para o $ZnTe$, sendo que a massa efetiva dos elétrons (m_e^*) e dos buracos (m_b^*) são medidas em relação a massa de repouso do elétron (m_e).

Tabela 2.2 – Alguns parâmetros para o $ZnTe$ (GRAHN, 1999; SILVA, 2012).

Massa do elétron	m_e^*	0,12
Massa do buraco	m_b^*	0,6
Constante dielétrica do $ZnTe$	ϵ	8,7
Energia de ligação do éxciton	$E_{ex}(meV)$	18,0
Raio de Bohr do elétron	$a_{BeZnTe}(nm)$	3,8
Raio de Bohr do buraco	$a_{BbZnTe}(nm)$	0,8
Raio de Bohr do éxciton	$a_{BZnTe}(nm)$	4,6

Para as nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$, os três casos de confinamento quântico serão:

- **Confinamento fraco:** para $R \gg 3,8\text{ nm}$.
- **Confinamento intermediário:** para $0,8\text{ nm} \ll R \ll 3,8\text{ nm}$.
- **Confinamento forte:** para $R \ll 0,8\text{ nm}$.

As nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$ não apresentarão confinamento quântico quanto o raio for maior que $11,0\text{ nm}$ ($ZnTe\text{ Bulk}$).

CAPÍTULO 3

TEORIA e MÉTODOS

Este capítulo, dedica-se, de forma resumida, à uma breve revisão dos fundamentos e conceitos físicos empregados neste trabalho.

3.1 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

O estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria (gases, líquidos ou sólidos) compreende a área de atuação da espectroscopia óptica. Quando a radiação, com intensidade I_0 , incide sobre um material, vários fenômenos podem ocorrer. Os efeitos podem ser de absorção, espalhamento e reflexão. Assim, a intensidade medida I após a radiação ter passado pela amostra será menor que a intensidade inicial. Estes efeitos, ligados com a intensidade da radiação incidente, podem ser descrito pela relação:

$$I_0 = I + I_A + I_R + I_E \quad (3.1.1)$$

onde I_A , I_R e I_E são as intensidades de radiação absorvida, refletida e espalhada, respectivamente.

As experiências de Pierre Bouguer (1729) e de Johann Heindrich Lambert (1760) são as primeiras investigações acerca da relação entre as intensidades de radiação incidente e transmitida. Posteriormente, August Beer (1852) estudou a influência da concentração sobre a radiação transmitida. Estes experimentos conduziram a lei da espectrofotometria, a Lei Bouguer-Lambert-Beer, mais conhecida como Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\bar{\nu})d} \quad (3.1.2)$$

onde $\alpha(\bar{\nu})$ é o coeficiente de absorção, com unidades de cm^{-1} , e $\bar{\nu}$ é o número de onda, em cm^{-1} . Na espectroscopia é uma grandeza física inversamente proporcional ao comprimento de

onda λ , ou seja, $\bar{\nu} = 1/\lambda$ e d é a espessura da amostra, em *cm*. Rearranjando-se a equação (3.1.2), $\alpha(\bar{\nu})$ pode ser expresso por:

$$\alpha(\bar{\nu}) = \frac{\log(I_0/I)}{d \log e} = \frac{A}{d \log e} \quad (3.1.3)$$

Sendo, a absorvância A , mais conhecida como absorbância, definida por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T = \varepsilon cd \quad (3.1.4)$$

onde ε é a absorvidade molar, c é a concentração do material absorvedor e T é a transmitância, definida por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1.5)$$

A probabilidade de um átomo de absorver um fóton incidente sobre uma unidade de superfície é a seção de choque de absorção σ_{if} . Se existirem N átomos absorvedores por unidade de volume, o coeficiente de absorção $\alpha(\bar{\nu})$ é igual a $\sigma_{if} N$. Então, a seção de choque de absorção é dada por:

$$\sigma_{if} = \frac{\alpha(\bar{\nu})}{N} \quad (3.1.6)$$

De modo a representar a intensidade de radiação absorvida pelo material é utilizada a força de oscilador experimental f_{exp} , uma grandeza adimensional, definida através da seguinte equação (GSCHNEIDNER; EYRING, 1998):

$$f_{exp} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3.1.7)$$

sendo, m_e a massa do elétron, c a velocidade da luz, e a carga do elétron (todas as unidades no sistema cgs).

3.2 Teoria de Judd-Ofelt

Na Mecânica Quântica, transições via dipolo elétrico entre os estados da configuração $4f$ são proibidas (Regra de Laporte). Essa proibição ocorre devido a todos os níveis possuírem a mesma paridade para suas funções de onda. Mas, transições entre estados $4f$ são observadas para os íons Terras Raras.

Brian R. Judd (JUDD, 1962) e George S. Ofelt (OFELT, 1962) desenvolveram independentemente a base teórica para explicar os resultados experimentais. O trabalho é conhecido sob o nome comum de teoria de Judd-Ofelt e são as publicações mais citadas no campo da espectroscopia de lantanídeos. O enfoque deste trabalho não é apresentar o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, mas apenas usar seus resultados. Para uma análise mais detalhada sobre a

teoria consultar as referências (JUDD, 1962; OFELT, 1962; GSCHNEIDNER; EYRING, 1998; HEHLEN; BRIK; KRÄMER, 2013)

Com base na teoria de Judd-Ofelt, a força de oscilador teórica f_{cal}^{de} relacionando o estado fundamental $|(S, L)J\rangle$ e o estado excitado $|(S', L')J'\rangle$ de uma transição permitida por dipolo elétrico é expressa por

$$f_{cal}^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c \bar{\nu}}{3h e^2 (2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S^{de}(J, J') \quad (3.2.1)$$

onde m_e ($= 9,10904 \times 10^{-28}$ g) é a massa do elétron, c ($= 2,997925 \times 10^{10}$ $cm s^{-1}$) é a velocidade da luz, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) é o número de onda relacionado com a transição, $(n^2+2)^2/9n$ é fator de correção do campo local de Lorentz, sendo n o índice de refração, h ($= 6,6261 \times 10^{-27}$ $erg s$) é a constante de Planck, $(2J+1)$ é a degenerescência do estado inicial, sendo J o momento angular total do estado inicial. $S^{de}(J, J')$ é a intensidade de linha de dipolo elétrico, dada por

$$S^{de}(J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle (S, L)J \left| U^{(\lambda)} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2 = e^2 \left(\Omega_2 U^{(2)} + \Omega_4 U^{(4)} + \Omega_6 U^{(6)} \right) \quad (3.2.2)$$

onde $U^{(\lambda)} = \left| \left\langle (S, L)J \left| U^{(\lambda)} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2$, $\lambda = 2, 4, 6$, são os elementos de matriz, que são independentes do material hospedeiro, e são calculados por Carnall et al. (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968; CARNALL; CROSWHITE; CROSWHITE, 1978) e finalmente, Ω_λ , $\lambda = 2, 4, 6$, são os parâmetros de Judd-Ofelt.

Além das transições permitidas por dipolo elétrico, também ocorrem transições devido à dipolo magnético e estas devem ser calculadas. Portanto, a força de oscilador f_{cal}^{dm} permitida por dipolo magnético é

$$f_{cal}^{dm}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c \bar{\nu}}{3h (2J+1)} n S^{dm}(J, J') \quad (3.2.3)$$

onde $S^{dm}(J, J')$ é a intensidade de linha para a transição, que é independente do material hospedeiro, dada por

$$S^{dm}(J, J') = \left(\frac{eh}{4\pi m_e c} \right)^2 \left| \left\langle (S, L)J \left| \widehat{L} + 2\widehat{S} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2 \quad (3.2.4)$$

onde os elementos de matriz $\left| \left\langle (S, L)J \left| \widehat{L} + 2\widehat{S} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2$ são obtidos de acordo com os valores de J e J' dá seguinte maneira:

- Se $J' = J$,

$$\left| \left\langle (S, L)J \left| \widehat{L} + 2\widehat{S} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2 = \frac{2J+1}{4J(J+1)} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]^2 \quad (3.2.5)$$

- Se $J' = J+1$,

$$\left| \left\langle (S, L)J \left| \widehat{L} + 2\widehat{S} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2 = \frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)} \quad (3.2.6)$$

- Se $J' = J - 1$,

$$\left| \left\langle (S, L)J \left| \widehat{L} + 2\widehat{S} \right| (S', L')J' \right\rangle \right|^2 = \frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J} \quad (3.2.7)$$

A ligação entre a parte teórica e experimental é feita com a força de oscilador experimental (equação (3.1.7)), f_{exp} , obtida a partir dos espectros de absorção óptica. Ao igualar a expressão da força de oscilador teórica com a experimental, isto é,

$$f_{exp} = f_{cal} = f_{cal}^{de} + f_{cal}^{dm} \quad (3.2.8)$$

Combinando as equações (3.1.7), (3.2.1) e (3.2.3) com a equação (3.2.8), obtém-se a intensidade de linha experimental permitida por dipolo elétrico $S_{exp}^{de}(J, J')$ é expressa por

$$S_{exp}^{de}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left\{ \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 N \bar{V}} \int \alpha(\bar{v}) d\bar{v} - n S^{dm} \right\} \quad (3.2.9)$$

Definindo-se Δ_{exp} como

$$\Delta_{exp} = \frac{S_{exp}^{de}(J, J')}{e^2} \quad (3.2.10)$$

então,

$$\Delta_{exp} = \frac{9n}{e^2(n^2 + 2)^2} \left\{ \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 N \bar{V}} \int \alpha(\bar{v}) d\bar{v} - n S^{dm} \right\}. \quad (3.2.11)$$

É possível escrever uma equação do tipo $\Delta_{exp} = \Omega_2 U^{(2)} + \Omega_4 U^{(4)} + \Omega_6 U^{(6)}$ (vide equação (3.2.2)) para cada transição observada no espectro de absorbância, resultando num sistema de x equações para as x transições, composto por três variáveis que são os três parâmetros de Judd-Ofelt. O número de equações, também dependerá dos elementos de matriz relacionados com a transição serem diferentes de zero. Para resolver este sistema, devemos ter no mínimo três equações. Se o número de equações forem maior ou igual a três, pode-se empregar o método dos mínimos quadrados para determinar Ω_λ , podendo ser empregado o método matricial para resolver o problema (GSCHNEIDNER; EYRING, 1998). Então, a equação $\Delta_{exp} = \Omega_2 U^{(2)} + \Omega_4 U^{(4)} + \Omega_6 U^{(6)}$ na forma de matriz será representada por:

$$\Delta_{exp} = \mathbf{U} \cdot \boldsymbol{\Omega} \quad (3.2.12)$$

no qual, Δ_{exp} é a matriz contendo os valores da intensidade de linha, \mathbf{U} é a matriz com os elementos de matriz reduzidos $U^{(\lambda)}$ e $\boldsymbol{\Omega}$ é a matriz que representa os parâmetros de JO.

De modo que, $\boldsymbol{\Omega}$ pode ser obtido através de:

$$\boldsymbol{\Omega} = (\mathbf{U}^T \cdot \mathbf{U})^{-1} \cdot \mathbf{U}^T \cdot \Delta_{exp} \quad (3.2.13)$$

sendo \mathbf{U}^T a matriz transposta de \mathbf{U} .

Com os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt, pode-se obter a intensidade de linha S^{de} (Eq. (3.2.2)). Para se determinar a qualidade dos ajustes para a obtenção dos valores de Ω_λ , calcula-se o erro quadrático médio, δ_{RMS} , através de (GSCHNEIDNER; EYRING, 1998):

$$\delta_{RMS} = \left[\frac{\sum_i (S_{exp}^{de} - S^{de})^2}{x - 3} \right]^{1/2}, \quad (3.2.14)$$

onde x é o número de transições utilizadas no ajuste.

Com os valores de Ω_λ , obtêm-se as probabilidades de transição permitida por dipolo elétrico $A_{J,J'}^{de}$ através de:

$$A_{J,J'}^{de} = \frac{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle (S, L)J \mid U^{(\lambda)} \mid (S', L')J' \rangle \right|^2, \quad (3.2.15)$$

onde J e J' , agora, referem-se ao número quântico do estado de maior energia e menor energia, respectivamente, e ($= 4,803 \times 10^{-10}$ esu) é a carga elementar e o termo $n(n^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção. Já a probabilidade de transição permitida por dipolo magnético é obtida por:

$$A_{J,J'}^{dm} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J' + 1)} n^3 S^{dm}. \quad (3.2.16)$$

Portanto, a probabilidade de a transição ocorrer, será dado pelo soma das transições permitidas por dipolos elétricos e dipolos magnéticos, sendo que esta probabilidade é o coeficiente de emissão espontânea, também chamado de probabilidade de emissão espontânea ou coeficiente de Einstein para a emissão espontânea, $A_{J,J'}$ e é dado por:

$$A_{J,J'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J' + 1)} \left[n^3 S^{dm} + \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S^{de} \right]. \quad (3.2.17)$$

Devido ao estado excitado relaxar para vários estados de menor energia, a razão de ramificação radiativo, $\beta_R(J, J')$, é definida como,

$$\beta_R(J, J') = \frac{A_{J,J'}}{\sum_{J'} A_{J,J'}}. \quad (3.2.18)$$

A razão de ramificação pode ser usada para prever as intensidades relativas de todas as linhas de emissão provenientes de um determinado estado excitado. A razão de ramificação experimental pode ser encontrada a partir das áreas relativas das linhas de emissão.

Uma vez que todas as probabilidades de emissão foram calculadas, elas podem ser usadas para determinar a rapidez com que o nível é despovoado. Esta taxa é determinada pelo tempo de vida radiativo τ_R ,

$$\tau_R = \frac{1}{\sum A_{J,J'}}. \quad (3.2.19)$$

O tempo de vida radiativo teórico, τ_R , calculado a partir do conhecimento das intensidade dos parâmetros Ω_λ pode ser comparado com o tempo de vida radiativo medido, τ_{exp} .

A discrepância entre o tempo de vida teórico e o calculado pode ser atribuído à relaxação não radiativa (decaimento multi-fônons e transferência de energia). O tempo de vida medido inclui todos os processos de relaxação (processos tanto radiativo e não radiativo). A eficiência quântica, η , é uma medida do número de fótons emitidos por íons excitados e é dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R}. \quad (3.2.20)$$

A seção de choque de emissão estimulada, $\sigma(J, J')$, entre os estados inicial e final, tendo uma probabilidade $A_{J, J'}$ é dada por:

$$\sigma(J, J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi cn^2 \Delta\lambda_{ef}} A_{J, J'}, \quad (3.2.21)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão (em nm), $\Delta\lambda_{ef}$ é a largura de linha efetiva da transição (em nm) e n é o índice de refração do material. A largura de linha efetiva é definida por

$$\Delta\lambda_{ef} = \int \frac{I(\lambda)}{I_{max}} d\lambda, \quad (3.2.22)$$

sendo $I(\lambda)$ a intensidade no comprimento de onda λ e I_{max} a intensidade máxima da banda de emissão.

3.2.1 Fração de População Térmica

Em uma temperatura de $0 K$, apenas o menor nível de energia está preenchido. Um aumento na temperatura irá preencher os níveis de energia mais elevados. A população térmica $X_A(T)$ do nível inicial A (nível a partir do qual o processo de absorção ou luminescência é iniciado) à temperatura T pode ser calculada usando a fórmula para a distribuição de Boltzmann:

$$X_A(T) = \frac{g_A \exp(-\Delta E_A/kT)}{\sum_i g_i \exp(-\Delta E_i/kT)} \quad (3.2.23)$$

onde g_i é a degenerescência do nível i , g_A é a degenerescência do nível inicial A, ΔE_i é a diferença de energia entre o nível i e o estado fundamental (em cm^{-1}), k é a constante de Boltzmann ($0,695 cm^{-1} K^{-1}$) e T é a temperatura (em K^{-1}).

A soma no denominador da equação (3.2.23) é uma função partição. Em princípio, a soma corre sobre todos os níveis de energia da configuração $4f^N$. Na prática, a soma pode ser truncada a $2000 cm^{-1}$, ou a uma energia ainda mais baixa, uma vez que as contribuições de níveis mais elevados de energia para a soma são muito pequenas. O nível A pode ser tanto um nível de campo cristalino ou um nível $2S+1L_J$ de íons livres. Neste último caso, a degenerescência g_A é igual a $2J + 1$. Assim, a força de oscilador experimental f_{exp} pode ser corrigida para a fração de população térmica como se segue:

$$f'_{exp} = \frac{1}{X_A} f_{exp}. \quad (3.2.24)$$

Para a maioria dos íons lantanídeos, a energia entre o estado fundamental $^{2S+1}L_J$ e o segundo menor estado $^{2S+1}L_J$ é tão grande ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$), mesmo em temperatura ambiente, que a população térmica do primeiro nível excitado $^{2S+1}L_J$ pode ser negligenciada em comparação com a população do estado fundamental. O fator $X_A(T)$ é então igual à unidade e pode ser omitido. Somente para os íons de Eu^{3+} (o nível 7F_1 em $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ e 7F_2 em $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental 7F_0), e, em menor extensão, para os íons de Sm^{3+} (o nível $^6H_{7/2}$ está $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental $^6H_{5/2}$), deve o fator $X_A(T)$ ser considerado.

3.2.2 Parâmetros de JO – Emissão

Anteriormente, foi discutido como obter os parâmetros de JO usando os espectros de absorção. No caso de sistemas vítreos dopados com íons de Eu^{3+} , pode-se utilizar os espectros de emissão para obtenção de tais parâmetros.

A intensidade da emissão, I , pode ser expressa em termos da área abaixo da curva de emissão, ou seja, intensidade integrada que é dada por $\int I d\lambda$. Dentre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J = 0, 1, \dots, 6$, para os íons de Eu^{3+} , a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, que é independente do material hospedeiro. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) são permitidas por dipolo elétrico e dependem exclusivamente de Ω_λ ($J = 2, 4$ e 6). Devido a característica das transições dos íons de Eu^{3+} é possível determinar os parâmetros de JO a partir do espectro de emissão. Assim, para as transições permitidas por dipolo elétrico, tem-se

$$I_J = \int I_J d\lambda = A_{J,J'}^{de} \quad (3.2.25)$$

sendo $A_{J,J'}^{de}$ dado pela equação (3.2.15). Para a transição permitida por dipolo magnético,

$$I_1 = \int I_1 d\lambda = A_{J,J'}^{dm} \quad (3.2.26)$$

no qual $A_{J,J'}^{dm}$ é o obtido na equação (3.2.16). Lembrando-se que $\int I_J d\lambda$ é a intensidade integrada sob a banda de emissão relacionada as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$; $J = 1, 2, 4$ e 6 . Portanto, Ω_λ podem ser calculados a partir da razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) pela intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, então, tem-se:

$$\frac{I_J}{I_1} = \frac{e^2 \bar{\nu}_J^3 n(n^2 + 2)^2}{S^{dm} \bar{\nu}_1^3 9n^3} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle (S, L)J \mid U^{(\lambda)} \mid (S', L')J' \rangle \right|^2. \quad (3.2.27)$$

3.3 Espectroscopia Raman

Na interação da radiação com a matéria pode ocorrer o fenômeno de espalhamento. Este pode ser do tipo elástico ou inelástico. No caso de espalhamento elástico (espalhamento

Rayleigh), a frequência da radiação espalhada é a mesma da incidente. Já no caso inelástico, a frequência da radiação espalhada pode ser maior ou menor que a radiação incidente. O espalhamento inelástico é conhecido como espalhamento Raman, sendo observado em 1928, pelo físico indiano C.V. Raman que recebeu o Prêmio Nobel de física, em 1931, por esta descoberta e por sua exploração sistemática do fenômeno (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O diagrama de níveis de energia na Figura 3.1 fornece um diagrama esquemático dos espalhamentos Rayleigh e Raman. A amostra ao ser irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{ex}$, uma molécula no nível vibracional fundamental ($\nu = 0$), ou no nível vibracional ($\nu = 1$), pode absorver um fóton e reemitir-lo com energia $h\nu_{ex}$. Neste caso, quando a radiação espalhada é de mesma frequência da fonte é chamada espalhamento Rayleigh. Como o comprimento de onda de excitação não é ressonante com uma banda de absorção a excitação envolve um estado virtual de energia vibracional j , indicado pela linha tracejada na Figura 3.1. Uma molécula no nível vibracional fundamental $\nu = 0$ ao absorver um fóton, pode reemitir-lo com uma energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$. A radiação espalhada de frequência menor que a incidente é chamada de espalhamento Stokes. As moléculas em um estado vibracional excitado $\nu = 1$ podem também absorver um fóton e reemitir um de energia $h(\nu_{ex} + \nu_v)$. A radiação espalhada de frequência maior que a incidente é chamada de espalhamento Anti-Stokes.

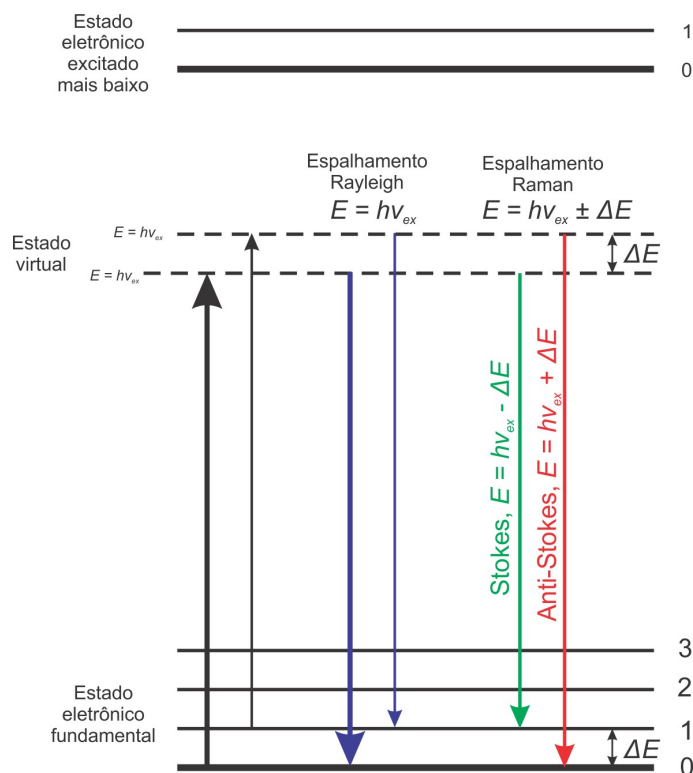


Figura 3.1 – Origens dos espalhamentos Rayleigh e Raman.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos estão vibrando na rede. A energia das vibrações da rede é quantizada sendo o quantum de energia chamado de fônon. Essas frequências de vibrações observadas na

espectroscopia Raman correspondem a modos normais de vibração moleculares que permitem descobrir como os átomos estão ligados entre si obtendo informações portanto sobre a geometria molecular.

A Figura 3.2 mostra parte de um espectro Raman para tetracloreto de carbono CCl_4 , obtido com laser de argônio de comprimento de onda 488 nm (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Geralmente, a abscissa é o deslocamento do número de onda ($\Delta\nu$), em cm^{-1} , que é dado pela diferença entre a radiação observada e a excitação. Como pode ser visto, há três linhas Raman em ambos os lados da linha Rayleigh com deslocamentos em energia iguais. Como o nível vibracional fundamental é mais populado que os níveis vibracionais excitados, tem-se que as linhas Stokes são mais intensas que as anti-Stokes. É importante notar que os deslocamentos Raman independem do comprimento de onda da excitação, sendo que eles tem intensidade no máximo de 0,001% da intensidade da radiação incidente.

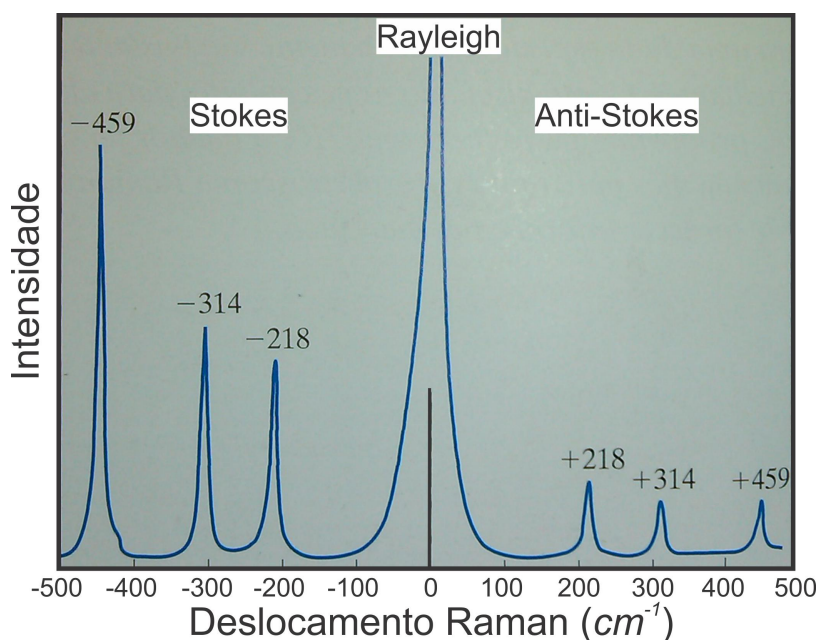


Figura 3.2 – Espectro Raman para CCl_4 com os respectivos deslocamentos Raman (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Os espalhamentos Raman e Rayleigh podem ser explicados por um modelo ondulatório clássico.

Seja um feixe de radiação com frequência ν_{ex} incidindo sobre um material, tendo o seu campo elétrico E descrito por (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009)

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t), \quad (3.3.1)$$

onde E_0 é a amplitude da onda. Quando o campo elétrico da radiação interage com a nuvem eletrônica de uma ligação do material, induzirá um momento de dipolo p na ligação que é dado por

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t), \quad (3.3.2)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica. Esta constante é uma medida do grau de deformação da ligação em um campo elétrico.

A polarizabilidade varia em função da distância entre os núcleos, de acordo com a equação

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right), \quad (3.3.3)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio r_{eq} e r é a separação internuclear em qualquer instante.

O termo que representa a mudança na separação internuclear varia com a frequência da vibração ν_0 e é dado por

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (3.3.4)$$

onde r_m é a separação internuclear máxima com relação à posição de equilíbrio. Substituindo a equação (3.3.4) na (3.3.3) e depois levando o resultado na equação (3.3.2), obtém-se:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext} t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_{ext} t). \quad (3.3.5)$$

Utilizando a identidade trigonométrica, $\cos x \cos y = \frac{1}{2} [\cos(x+y) + \cos(x-y)]$, a equação (3.3.5) pode ser reescrita como

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext} t) + \frac{E_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ext} - \nu_0)t] + \frac{E_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ext} + \nu_0)t]. \quad (3.3.6)$$

O primeiro termo nesta equação corresponde ao espalhamento Rayleigh, o qual ocorre na frequência de excitação ν_{ext} . O segundo corresponde ao espalhamento Raman Stokes, cuja frequência espalhada é menor que a radiação incidente, e o terceiro refere-se ao espalhamento Raman anti-Stokes, cuja frequência espalhada é maior que a frequência da radiação incidente. Observa-se que para haver espalhamento Raman é preciso que exista uma variação na polarizabilidade durante a vibração, isto é, $\partial\alpha/\partial r$ na equação (3.3.6) deve ser maior que zero para que apareçam as linhas Raman.

3.4 Lente Térmica

Um grupo de pesquisadores em 1964, dentre eles os brasileiros Sérgio P. S. Porto e Rogério C. C. Leite, observa pela primeira vez o efeito de lente térmica estudando espectros Raman de corantes introduzidos dentro da cavidade de um laser de He-Ne (GORDON et al., 1964). Eles observaram um transiente na intensidade do laser com constante de tempo da ordem de segundos, ao qual se atribuiu à formação de uma lente induzida pela variação do índice de

refração no líquido fruto da dependência do mesmo com a variação de temperatura causada pela incidência do laser (LEITE; MOORE; WHINERY, 1964).

J. Shen *et al* (SHEN; LOWE; SNOOK, 1992) desenvolveu o modelo teórico para o efeito da lente térmica no modo descasado. De acordo com este modelo, quando se incide um laser que tem um feixe, denominado de feixe de excitação, com perfil de intensidade gaussiano sobre uma amostra, ocorre geração de calor nesta devido ao processo de conversão não radiativa da energia absorvida. Devido à característica do perfil de intensidade do feixe, o mesmo é mais intenso no centro provocando um gradiente de temperatura no plano perpendicular à propagação do feixe. Este gradiente provoca uma mudança no índice de refração (líquidos ou gases) ou no caso de sólidos, uma variação do caminho óptico ($s = nl$). Como o índice de refração depende da variação de temperatura a amostra passa a ter características de uma lente convergente ou divergente, este efeito é conhecido como lente térmica. A Figura 3.3 mostra o comportamento do efeito. Tal efeito é similar ao que acontece na formação de miragens quando o aquecimento de um solo asfáltico produz variação da densidade do ar e consequente curvatura de raios luminosos. A diferença entre lente térmica e o efeito miragem é que a primeira ocorre via transmissão de raios luminosos e a última pela refração dos raios.

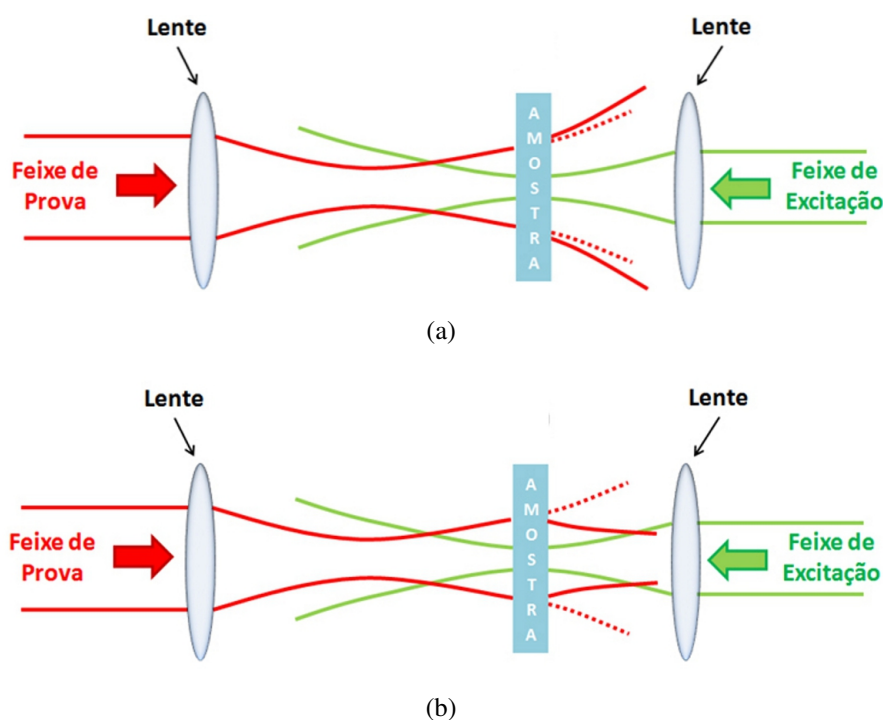


Figura 3.3 – Representação do efeito de lente térmica. Sendo em (a) divergente e (b) convergente (SILVA, 2011).

A partir do sinal de lente térmica várias propriedades dos materiais podem ser estudadas, tais como: difusividade térmica, eficiência quântica e taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT).

Apresentaremos apenas os resultados teóricos necessários para obtenção das propriedades termo-ópticas que serão descritas abaixo. Para mais detalhes sobre a técnica de LT consultar (LIMA et al., 2000; SILVA, 2010; FREITAS, 2010).

A equação que descreve a intensidade no centro do feixe de prova que incide no detector, ou seja, a evolução temporal do sinal de lente térmica é expressa por

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (3.4.1)$$

onde $m = (\omega_{1p}/\omega_{exc})^2$ é o grau de descasamento dos feixes, sendo ω_{1p} e ω_{exc} o raio do feixe de prova e o raio do feixe de excitação na amostra, respectivamente. $V = z_{1p}/z_{cp}$ é um parâmetro experimental, z_{1p} é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, z_{cp} é a distância confocal do feixe de prova. Já,

$$t_c = \frac{\omega_{exc}^2}{4D} \quad (3.4.2)$$

é o tempo térmico característico de formação da lente térmica, sendo D a difusividade térmica do material.

$$\theta = -\frac{\ell_{ef}A}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} P_e \quad (3.4.3)$$

é a diferença de fase induzida pelo efeito de lente térmica, $\ell_{ef} (= [1 - e^{A\ell}]/A)$ é a espessura efetiva da amostra onde ℓ é a espessura e A o coeficiente de absorção, K é a condutividade térmica que está relacionado com a difusividade da seguinte maneira: $K = \rho c D$, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, $\varphi = 1 - \eta(\lambda_{ex}/\langle\lambda_{em}\rangle)$ é fração de energia convertida em calor, sendo η a eficiência quântica, ds/dT é a variação do caminho óptico com a temperatura e P_e é a potência do feixe de excitação incidente na amostra.

3.5 Capacidade Térmica Volumétrica

A capacidade térmica volumétrica conhecida como ρc é o produto da densidade ρ com o calor específico c do material. Não será apresentado a demonstração das equações usadas para fazer ajuste aos dados experimentais, para mais detalhes olhar em (JUÁREZ et al., 2008; PINHEIRO et al., 2011; SILVA, 2011).

Ao incidir um feixe de luz proveniente de um laser sobre a amostra, esta sofrerá um aumento de temperatura de um valor T_0 até T . Sendo interrompido o feixe, a amostra terá sua temperatura diminuída até a temperatura inicial, neste caso a temperatura ambiente. A equação que descreve o comportamento da variação de temperatura ΔT , seja no aquecimento ou resfriamento, é dada por

$$\Delta T = \left(\frac{T^4 - T_0^4}{4T_0^3} \right) (1 - e^{-t/\tau}), \quad (3.5.1)$$

onde T é a temperatura final, T_0 é a temperatura inicial e τ é o tempo de variação da temperatura que é expresso por

$$\tau = \frac{\rho c \ell}{8 \sigma_{sb} T_0^3} \quad (3.5.2)$$

sendo ℓ a espessura da amostra e σ_{sb} a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$). Para a obtenção da equação (3.5.1) foi levado em conta que $\Delta T \ll T_0$.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados as amostras e os métodos experimentais empregados, bem como, as características de cada equipamento. As amostras são vidros óxidos, denominados PZABP, caracterizados por técnicas espectroscópicas para obtenção de propriedades ópticas e térmicas. As técnicas utilizadas são: medidas de densidades, índice de refração, absorção, fotoluminescência, fotoluminescência resolvida no tempo, espectroscopia Raman, lente térmica e capacidade térmica volumétrica. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) em temperatura ambiente.

4.1 As Amostras

Neste trabalho, foi estudado o sistema vítreo PZABP dopado com európio (*Eu*) e telúrio (*Te*). O nome PZABP é devido as iniciais da composição **P**₂O₅ – **ZnO** – **Al**₂O₃ – **BaO** – **PbO**. A matriz vítrea PZABP foi sintetizada à base de óxidos com a seguinte composição: 60P₂O₅ – 15ZnO – 5Al₂O₃ – 10BaO – 10PbO (% mol), empregando o método de fusão/resfriamento. Foram produzidos dois conjuntos de amostras. O primeiro foi adicionando óxido de európio (Eu₂O₃) variando a concentração (% peso) na matriz PZABP. O segundo foi adicionado 1Te (% peso) e Eu₂O₃ variando-se a concentração (% peso) na matriz. Tais amostras sintetizadas foram:

- PZABP + *x* Eu₂O₃ (% peso; *x* = 0, 1, ..., 10).
- PZABP + [1 Te + *x* Eu₂O₃] (% peso; *x* = 0, 1, ..., 5).

Para obtenção da matriz PZABP, os constituintes em forma de pós foram primeiramente misturados e depois fundidos à 1350 °C durante 30 min, em atmosfera rica de carbono, e em seguida o *melt* foi resfriado a 0 °C, aproximadamente. Depois a matriz vítrea PZABP foi pulverizada, sendo dopada com as proporções mencionadas anteriormente. Depois de misturado os elementos, levou-se a mistura ao forno, agora, a uma temperatura de 1300 °C durante 15 min e em seguida o *melt* foi resfriado. Depois as amostras passaram por um tratamento, onde foram mantidas durante 72 h a uma temperatura de 350 °C, para remoção das tensões internas. Através do processo de difusão dos íons de Zn^{2+} e Te^{2-} surgiram os nanocristais de telureto de zinco ($ZnTe$) nas amostras PZABP 1Te xEu. Após todo esse processo, as amostras foram polidas para serem caracterizadas. As amostras sintetizadas são apresentadas na Figura 4.1.

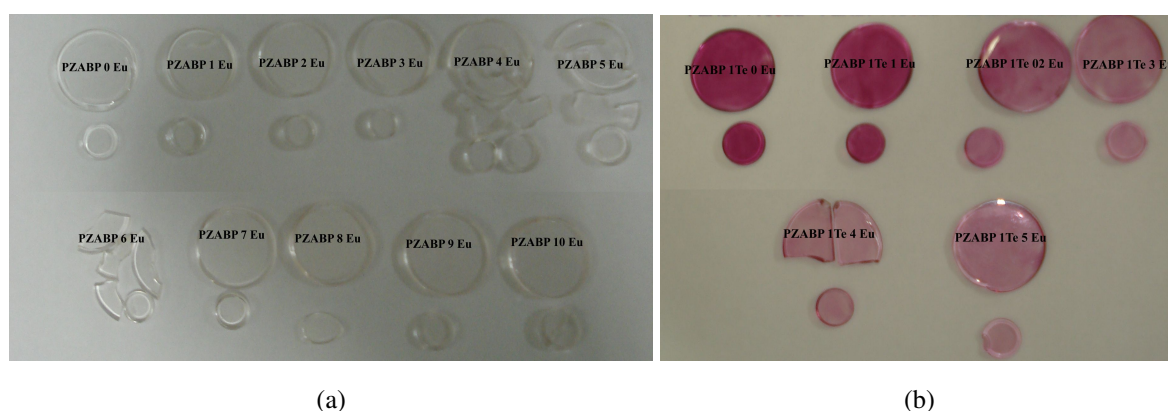


Figura 4.1 – Imagens das amostras (a) PZABP x Eu e (b) PZABP 1Te x Eu.

Essas amostras foram produzidas pelo Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia sob a supervisão do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

4.2 Densidade

O método de Arquimedes é utilizado para a encontrar a densidade de líquidos e materiais sólidos. Pelo princípio de Arquimedes, todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo \vec{E} do líquido, de direção vertical no sentido de baixo para cima e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado. Assim, $E = m_l g$ sendo m_l a massa do líquido deslocado. Mas, $m_l = \rho_l V$, temos que $E = \rho_l Vg$, onde ρ_l é a densidade do líquido e V é o volume submerso. O volume do corpo que se encontra totalmente submerso, pode ser expresso em função da sua massa m_c e da sua densidade ρ_c como $V = m_c/\rho_c$. Assim, $E = \rho_l(m_c/\rho_c)g$. Como $E = m_lg$, temos

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_l} \rho_l \quad (4.2.1)$$

que é a equação da densidade do corpo em função da sua massa e da massa do líquido deslocado.

O método de Arquimedes consiste em utilizar uma balança, um recipiente com um líquido de densidade conhecida e uma cesta acoplada a um suporte imersa no líquido, tomando o cuidado para não tocar a parede e o fundo do recipiente. Neste trabalho foi utilizado uma balança da Shimadzu, modelo AY220, e como líquido de imersão foi água destilada.

Com o arranjo montado, a balança era zerada, os vidros eram colocados cuidadosamente dentro da cesta e suas massas eram medidas em imersão sendo conseqüentemente equivalentes às massas de líquido deslocado.

4.3 Índice de Refração

O índice de refração (n) das amostras foi determinado com um refratômetro de bancada tipo Abbe, da Aaker (vide Fig. 4.2), no qual mede-se o ângulo limite de reflexão total. Existem dois métodos de medição: um por transmissão onde a luz incide rasante (no caso de sólidos) e outro por reflexão através da reflexão total (no caso de líquidos).



Figura 4.2 – Refratômetro de Abbe.

No caso de sólidos transparentes, o índice de refração pode ser medido com luz incidente rasante. Para tal é necessário que o corpo a ser medido possua 02 faces polidas com ângulo entre elas de 90° . Uma das faces polidas fica apoiada no prisma de medição e a outra será usada para a entrada de luz. A camada de ar entre o sólido e o prisma de medição deve ser eliminada empregando um líquido para contato, com índice de refração superior ao da amostra. Neste experimento, usou-se o mono bromonaftaleno com $n = 1,65$. Normalmente, a medida de sólidos se faz com luz rasante, porém é possível de medir através da luz refletida. Em vez de usar luz branca como fonte, foi utilizado um laser de He-Ne ($632,8 \text{ nm}$) para realização das medidas.

4.4 Absorção Óptica

A absorção óptica, como mencionado anteriormente, é baseada na medida da intensidade de radiação incidente e transmitida em uma amostra. As medidas de transmitância foram realizadas nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e no infravermelho médio (IVM).

4.4.1 Absorção UV-Vis

Os espectros de transmitância (ou absorbância) na região do ultravioleta e visível foram obtidos com um espectrômetro da *Shimadzu*, modelo *UV-2550* (vide Figura 4.3).



Figura 4.3 – Espectrômetro *UV-2550* da *Shimadzu*.

Esse equipamento possui duas lâmpadas como fonte de radiação, sendo uma de deutério, para a região de 190 a 350 *nm*, e outra halógena, para região de 350 a 1100 *nm*. Sendo possível selecionar o intervalo entre 282 - 393 *nm* que ocorrerá a troca das lâmpadas. A radiação produzida pelas lâmpadas passa por um monocromador que separa os comprimentos de onda. Esta radiação dispersada se divide em dois feixes, sendo um de referência e outro é o que passa pela amostra, antes de atingir o detector. O detector usado pelo equipamento é uma fotomultiplicadora R-928. Este espectrômetro possui uma resolução espectral de 0,1 *nm*. No modo fotométrico pode ser medido a absorbância (*Abs*), a transmitância (%), a reflectância (%) e a energia (*E*). O controle do espectrômetro, seja para aquisição e armazenamento dos dados são feitos pelo programa *UVProbe*, fornecido juntamente com o equipamento.

4.4.2 Absorção IVM

Já os espectros de absorção óptica (ou transmitância) na região do infravermelho médio foram obtidos com um espectrômetro *FT-IR* (*Fourier Transform Infrared*) da *Bruker*, modelo

Vertex 70, (vide Fig. 4.4).

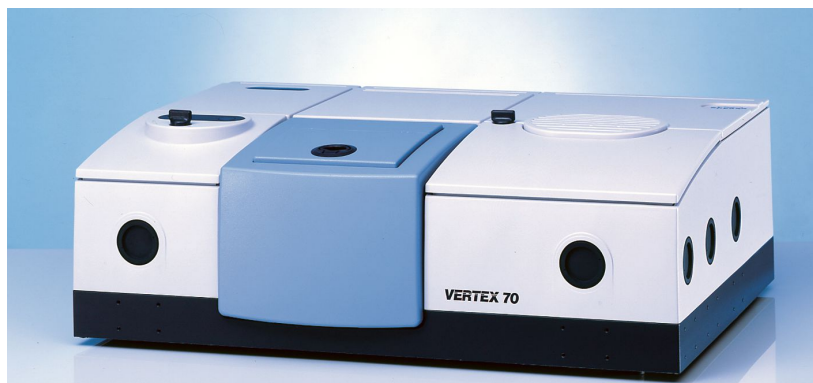


Figura 4.4 – Espectrômetro *FT-IR* da *Bruker*, modelo *Vertex 70*.

O princípio de funcionamento dele é bem diferente do espectrômetro UV-Vis. Uma vez que este emprega como princípio o interferômetro de Michelson. A espectroscopia FT-IR consiste na geração de um interferograma e os espectros (transmitância e/ou absorvância em função do número de onda) são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do interferograma. Este espectrômetro trabalha numa região de 8000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} com uma resolução de 1 cm^{-1} . O controle do equipamento, seja para aquisição e armazenamento dos dados são feitos pelo programa *OPUS*, fornecido juntamente com o equipamento.

4.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com o espectrômetro da *Horiba Jobin Yvon*, modelo *T64000* (vide Figura 4.5).



Figura 4.5 – Espectrômetro Raman modelo *T64000* da *Horiba Jobin Yvon*.

Este espectrômetro tem a possibilidade de três configurações: espectrógrafo único, duplo subtrativo e triplo aditivo. Neste trabalho foi utilizado o modo duplo subtrativo, que abrange uma região espectral de 350 nm à 950 nm (em escala absoluta), com resolução espectral de 1 cm^{-1} . O modo duplo subtrativo contém três estágios, sendo um duplo subtrativo e um espectrógrafo, como mostrado no esquema da Figura 4.6 (a). Os dois primeiros monocromadores funcionam como um filtro sintonizável e o terceiro monocromador dispersa a luz que será detectada por um detector de carga acoplada, CCD (*Charge Coupled Device*). As amostras foram excitadas com um laser de argônio, em 488 nm , da *CVI Melles Griot*, modelo *543-AP-01*. O feixe do laser de excitação é focalizado na amostra com o auxílio de um microscópio confocal da *Olympus*, modelo *BX41*, com uma objetiva de $50\times/0.75$. A luz espalhada pela amostra entra pela mesma objetiva e chega até a fenda F_1 e é dispersa pela rede de difração G_1 (vide Figura 4.6 (b)). Logo em seguida, a fenda F_2 seleciona uma região espectral entre λ_1 e λ_2 . A rede de difração G_2 , recombina a radiação dispersa e ao passar pela fenda F_3 , a radiação é novamente dispersa pela rede de difração G_3 e em seguida chega a CCD, esta é resfriada com nitrogênio líquido a uma temperatura de -130°C .

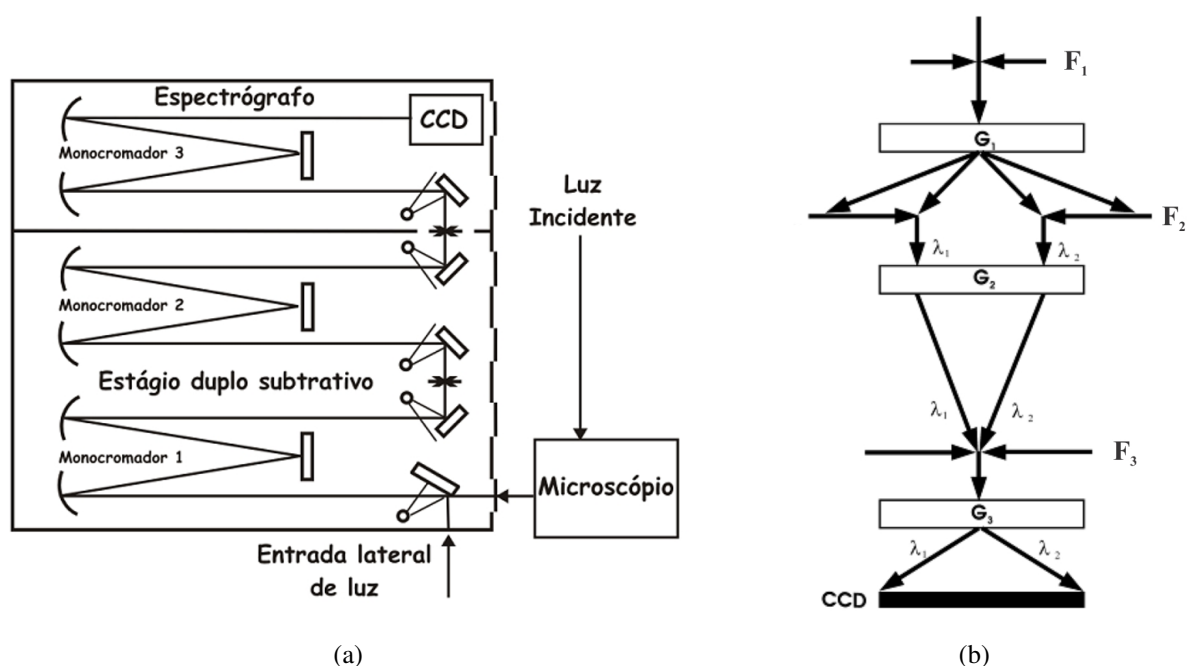


Figura 4.6 – (a) Diagrama óptico do espectrômetro *Jobin Yvon T64000* e (b) o esquema de fendas e das redes de difração no modo duplo subtrativo (CARVALHO, 2013).

4.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica em que o processo de excitação é feito pela absorção de fótons. A Figura 4.7 mostra um esquema para entender os processos envolvidos na fotoluminescência. Ao excitar um material, podendo ser feito através de lasers ou lâmpadas, ocorre uma transição eletrônica do estado fundamental, E_0 , para um estado excitado, neste caso, $E_3 > E_0$. Os elétrons que popularem o nível E_3 tendem a voltar para o nível de fundamental, sendo possíveis vários processos (vide Figura 4.7). Esses processos podem ser emissão espontânea, setas apontadas para baixo, ou transição não radiativa (TNR), setas onduladas.

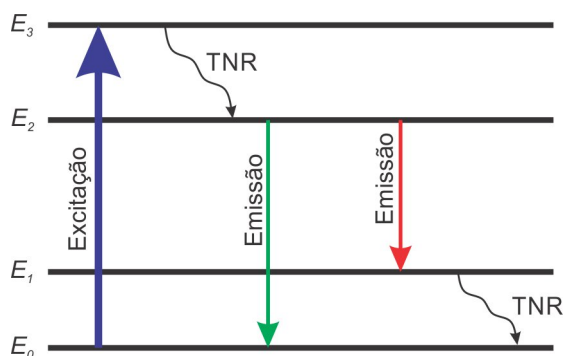


Figura 4.7 – Diagrama de níveis de energia para o processo de excitação, de emissão espontânea e da transição não radiativa.

Na maioria dos casos, a fotoluminescência ocorre para comprimentos de onda maiores que os da excitação (i.e., menor energia).

A Figura 4.8 mostra um esquema da montagem de fotoluminescência utilizado para realização das medidas.

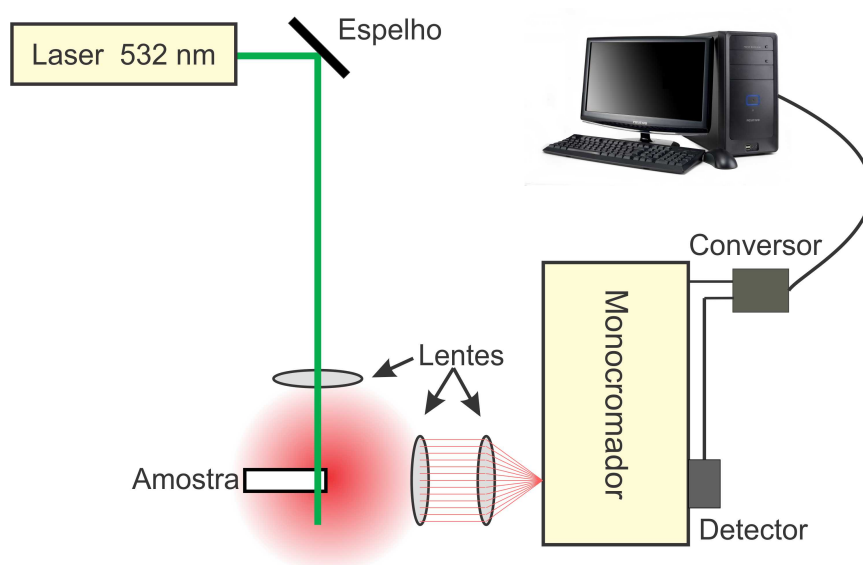


Figura 4.8 – Montagem esquemática da técnica de fotoluminescência do LEM-UFJF.

Como fonte de excitação foi utilizado um laser de estado sólido com emissão em 532 nm tendo uma potência de 200 mW. As lentes são utilizadas para direcionamento do feixe laser e da emissão para a entrada no monocromador. O monocromador da montagem é da *Spectral Products*, modelo *Digikrön DK-480*, sendo a fenda de entrada e saída ajustáveis com valores entre 10 a 3000 μm e três redes de difração que possibilitam obtenção dos espectros de emissão na região de 180 a 3000 nm. O detector utilizado foi a fotomultiplicadora (FM) de GaAs da *Spectral Products*, atuando na região entre 185 e 930 nm. O conversor, da *Spectral Products* modelo *AD111 Photomultiplier Amplifier*, é responsável em converter o sinal de analógico para digital que é enviado ao microcomputador. Este conversor também é responsável pelo controle

das fendas, movimentação das redes de difração, da alta voltagem (amplificação do sinal) da PM, com valores entre 0 até 1000 V, e da constante RC da fotomultiplicadora que varia entre 1 μs e 10 ms que está relacionado com a relação sinal-ruído. O controle desses parâmetros é feito com o auxílio do programa *Spectra ADIII-A.vi* fornecido com o equipamento.

Para os dois conjuntos de amostras, os espectros de emissão foram feitos na região do visível, de 550 nm à 900 nm, utilizando o laser em 532 nm como fonte de excitação, mantendo fixa a alta voltagem da fotomultiplicadora em 700 V, RC em 10 ms e as fendas do monocromador em 250 μm , com uma varredura de passo 0,5 nm. Também, foram realizadas medidas na região do Vis de 400 nm a 900 nm usando o laser de He-Cd com emissão em 325 nm, com a FM em 840 V e as fendas do monocromador em 800 μm com passo 1 nm.

Os espectros de emissão para os dois conjuntos de amostras, na região do infravermelho de 900 nm à 1500 nm, foi utilizado o laser semiconductor em 532 nm como fonte de excitação, modulado com chopper em 160 Hz, utilizando um fotodiodo de *InGaAs* modelo IGA-030-H da *Electro-Optical Systems*, atuando na região entre 185 e 930 nm, ligado a um amplificador tipo *lock-in* da *Stanford Research Systems*, modelo SR530, com uma sensibilidade de 1 mV, sendo as fendas do monocromador mantidas em 2500 μm e realizando uma varredura de passo 1,0 nm. Também, foram realizadas medidas no IV utilizando o laser semiconductor emitindo em 808 nm, modulado com chopper a 160 Hz, com as fendas do monocromador em 750 μm e sensibilidade do lock-in em 5 mV.

4.7 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

O experimento de fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) é utilizado para obter o tempo de vida experimental do estado excitado. Quando uma amostra é irradiada com luz, os elétrons podem ser promovidos para um estado excitado e ao emitir um fóton, retornam ao estado fundamental. Esse retorno ao estado fundamental leva um tempo cujo o valor médio é conhecido como tempo de relaxação. A Figura 4.9 ilustra o processo da modulação da excitação e a intensidade de emissão em função do tempo para a técnica de FLRT.

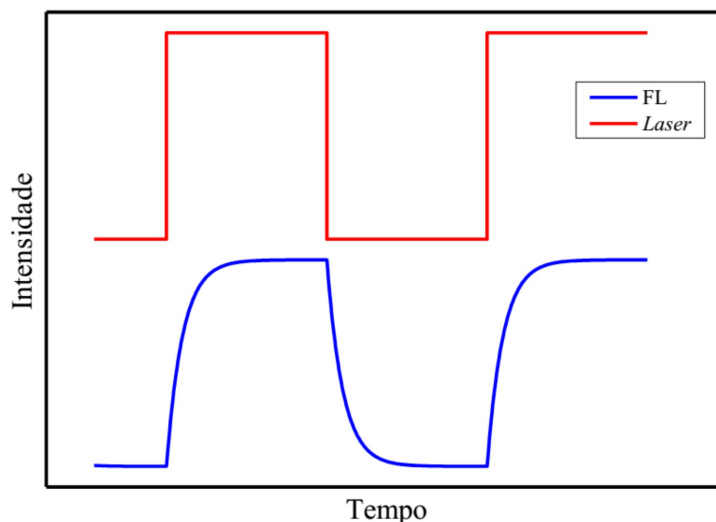


Figura 4.9 – Intensidade de FL em função do tempo devido a modulação da excitação (CARMO, 2011).

A Figura 4.10 mostra a montagem esquemática da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo que é utilizada para obtenção dos tempos de vida radiativos.

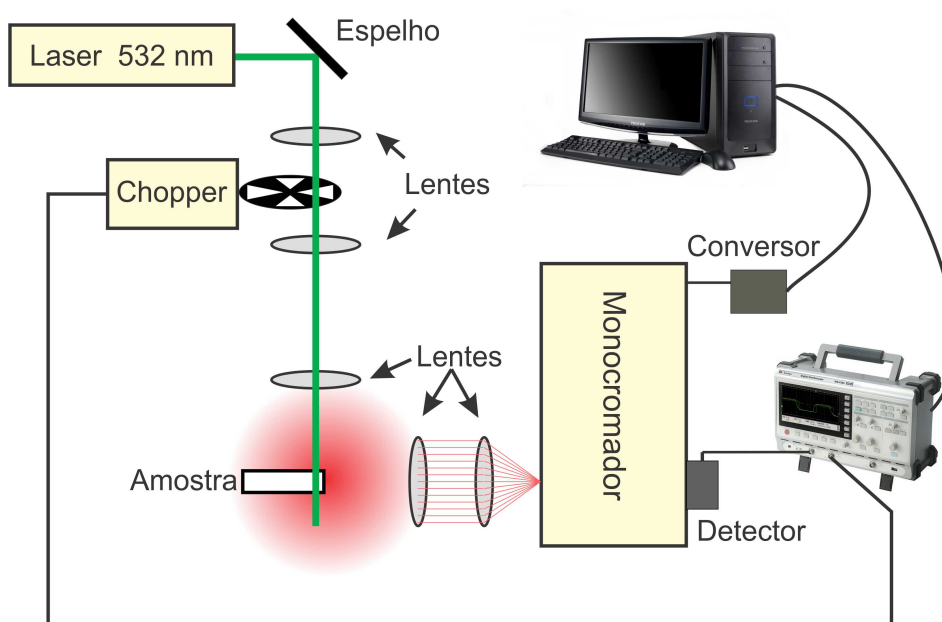


Figura 4.10 – Montagem esquemática da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo do LEM-UFJF.

A montagem utilizada para realização das medidas FLRT é semelhante ao da FL. No entanto, é utilizado um *chopper* da *Bentham*, modelo 218, para modular o feixe de excitação. A lente localizada antes do *chopper* serve para diminuir o raio do feixe. A lente posterior é utilizada para recuperar o tamanho original do feixe. A primeira lente é utilizada para diminuir o tempo de resposta do sistema. O sinal proveniente do detector é conectado a um osciloscópio da *Minipa*, modelo *MO-2300*, que por sua vez é conectado ao computador. O programa *SoftView 2.0* fornecido pelo fabricante faz a aquisição dos dados.

Para os dois conjuntos de amostras, a rede de difração do monocromador foi fixada em 611 nm . O laser com emissão em 532 nm foi utilizado como fonte de excitação, modulado em 16 Hz , mantendo a fotomultiplicadora com uma voltagem de 600 V , RC em $10\text{ }\mu\text{s}$ e as fendas do monocromador em $500\text{ }\mu\text{m}$. O laser com emissão em 325 nm foi modulado em 16 Hz , mantendo a fotomultiplicadora com uma voltagem de 850 V , RC em $10\text{ }\mu\text{s}$ e as fendas do monocromador em $800\text{ }\mu\text{m}$.

4.8 Lente Térmica

A Figura 4.11 mostra a montagem de lente térmica de feixe duplo no modo descasado.

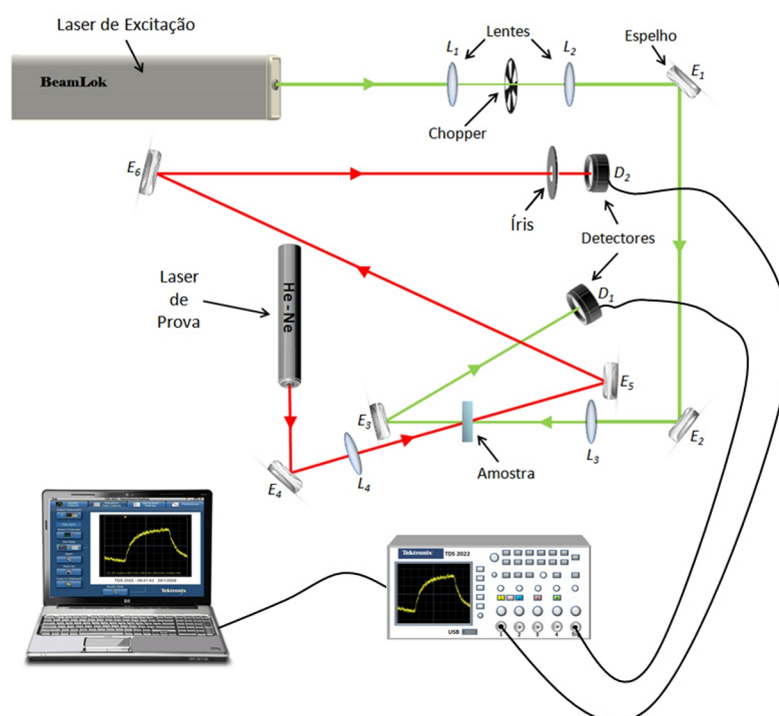


Figura 4.11 – Montagem esquemática da técnica de lente térmica do LEM-UFJF (SILVA, 2011).

Nesta técnica utilizou-se como laser de excitação, laser de Argônio da *Spectra-Physics*, modelo *BeamLok 2060* multilinha, com comprimento de onda em 514 nm e como laser de prova, um laser de He-Ne, com o comprimento de onda em $632,8\text{ nm}$. O laser de prova deve ter uma potência bem menor que o laser de excitação para evitar a formação de lente térmica adicional. Neste caso, o feixe de prova tem potência de 4 mW e o de excitação varia de 50 mW a $2,3\text{ W}$. Os espelhos (E) são utilizados para direcionar os feixes, sendo a amostra posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a intensidade máxima é obtida através da utilização de uma lente convergente de 20 cm de foco montada em um translador xyz .

O tempo em que a amostra fica exposta ao feixe de excitação é obtido utilizando-se um chopper com frequência sintonizável na faixa de 3 Hz até 20 KHz. O feixe de prova também passa por uma lente convergente, sendo que o valor da cintura de seu feixe não coincide com o de excitação na amostra, pois se está trabalhando no modo descasado. Os feixes dos dois lasers cruzam a amostra num mesmo ponto. Depois de passar pela amostra, o laser de prova percorre um longo caminho (z_2) para que através de uma íris apenas seu centro chegue ao detector (D2) e o feixe de excitação incide num fotodiodo (D1), que dispara o osciloscópio. O sinal é enviado a um osciloscópio digital, de onde, através de um software, os dados são coletados via computador e posteriormente analisados.

Na equação (3.4.1) da teoria de lente térmica, m indica o grau de descasamento dos lasers e V é uma grandeza geométrica, são parâmetros que dependem da geometria da montagem. A Tabela 4.1 mostra os principais parâmetros geométricos da montagem descrita anteriormente.

Tabela 4.1 – Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica.

Potência do laser de excitação (em 514 nm)	50 mW – 2,3 W
Cintura do feixe de excitação na amostra (em 514 nm)	41,7 μm
Potência do laser de prova (em 632,8 nm)	4 mW
Cintura do feixe de prova (em 632,8 nm)	96,3 μm
Cintura do feixe de prova na amostra	191,2 μm
Grau de descasamento (m)	21,69
Parâmetro geométrico (V)	1,73

4.9 Capacidade Térmica Volumétrica

A Figura 4.12 mostra a montagem de capacidade térmica volumétrica (ρc).

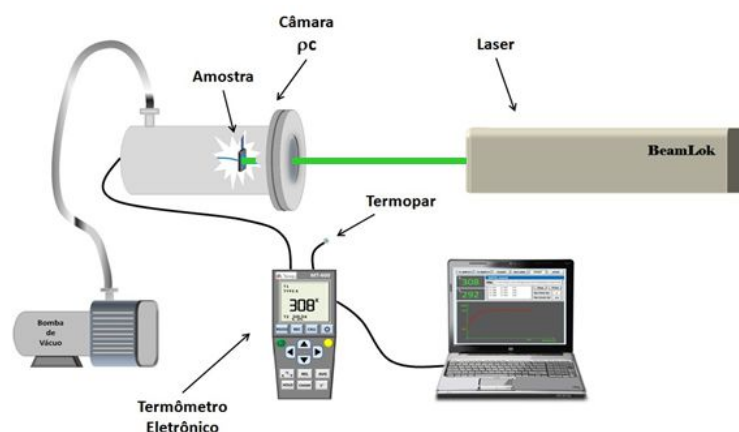


Figura 4.12 – Montagem esquemática da técnica *pc* do LEM-UFJF (SILVA, 2011).

Como pode ser visto, foi utilizado um laser de argônio da *Spectra Physics*, modelo *BeamLok 2060*, com o comprimento de onda 514 nm (o mesmo utilizado na técnica de LT) para aquecer as amostras dentro de uma câmara, feita de aço inoxidável com uma janela óptica de quartzo, suspensa por uma haste de teflon, fixada através de cola quente e coberta de fuligem produzida por uma lamparina à querosene. Na câmara foi feito vácuo com uma bomba de vácuo da empresa *Symbol*, modelo *E-12*, que gera uma pressão de 10^{-2} Torr , aproximadamente. O termômetro eletrônico usado é um *Minipa*, modelo *MT-600*, com termopar tipo k inserido na câmara para aferir a temperatura da amostra e este conectado ao computador com um programa, fornecido pelo fabricante, para aquisição da temperatura em função do tempo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

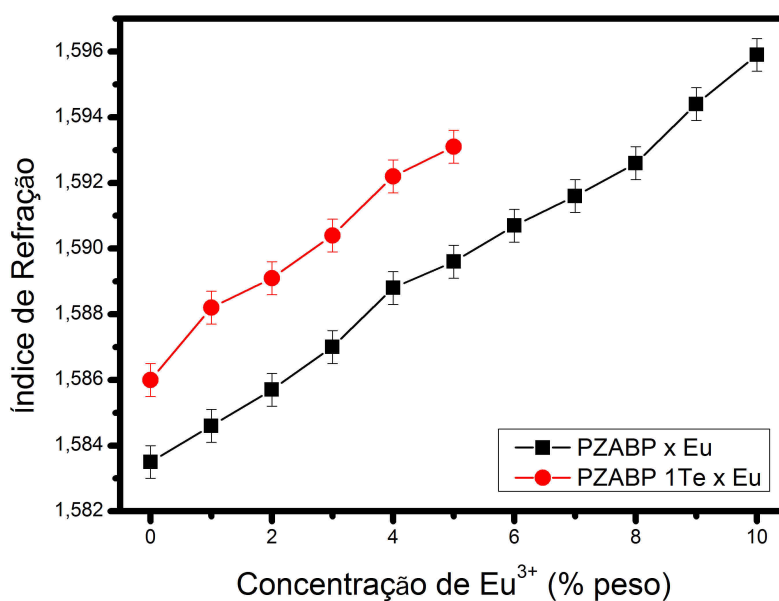
Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com os experimentos descritos no capítulo 4 para os dois conjuntos de amostras, PZABP xEu e PZABP 1Te xEu. Os primeiros resultados são as medidas de índice de refração e densidades. Na sequência são apresentados os resultados de absorção, espectroscopia Raman e fotoluminescência. A partir destes experimentos, comprova-se a incorporação da dopagem na matriz vítrea. A seguir, são mostrados os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt e com estes dados são obtidos as taxas radiativas teóricas. Ao fazer-se a razão das taxas teóricas com as experimentais, obtém-se as eficiências quânticas das amostras. Por fim, as propriedades termo-ópticas são obtidas com as técnicas de lente térmica e ρc .

5.1 Índice de Refração

O índice de refração (n) para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu são mostrados na Tabela 5.1, tendo uma incerteza de 0,0005 nas medidas, e o comportamento em função da concentração dos íons de Eu^{3+} pode ser melhor visualizado na Figura 5.1. As medidas. Para os dois conjuntos, o índice de refração aumentou com o aumento da concentração de Eu^{3+} e sendo n maior para as amostras PZABP 1Te xEu.

Tabela 5.1 – Índice de refração para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.

	<i>n</i>		<i>n</i>
PZABP	1,5835	PZABP 1Te	1,5860
PZABP 1 Eu	1,5846	PZABP 1Te 1 Eu	1,5882
PZABP 2 Eu	1,5857	PZABP 1Te 2 Eu	1,5891
PZABP 3 Eu	1,5870	PZABP 1Te 3 Eu	1,5904
PZABP 4 Eu	1,5888	PZABP 1Te 4 Eu	1,5922
PZABP 5 Eu	1,5896	PZABP 1Te 5 Eu	1,5931
PZABP 6 Eu	1,5916		
PZABP 7 Eu	1,5926		
PZABP 8 Eu	1,5926		
PZABP 9 Eu	1,5944		
PZABP 10 Eu	1,5959		

**Figura 5.1** – Índice de refração para as amostras PZABP x Eu e PZABP 1Te x Eu.

5.2 Densidade

Como apresentado na seção 4.2, foram medidos os valores para a massa (*g*) e a massa imersa (*g*) em água, tendo uma incerteza de 0,0001 nas medidas. Com a utilização da equação (4.2.1) obteve-se as densidades (*g/cm³*) para os dois conjuntos de amostras. A Tabela 5.2

apresenta tais valores para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu. Com os valores da densidade pode-se obter a concentração de íons de Eu^{3+} (N) para cada amostra (vide Tabela 5.2), que posteriormente será usado, por exemplo, para os cálculos dos coeficientes de absorção (α) e dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ).

Tabela 5.2 – Massa, massa imersa em água, densidade (ρ) e a concentração de íons Eu^{3+} (N) para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.

	massa (g)	massa imersa (g)	$\rho(g/cm^3)$	$N(10^{20} \text{ íons}/cm^3)$
PZABP	1,327	0,394	3,365	—
PZABP 1 Eu	1,171	0,346	3,383	1,146
PZABP 2 Eu	0,967	0,285	3,397	2,279
PZABP 3 Eu	0,952	0,279	3,416	3,404
PZABP 4 Eu	0,915	0,267	3,421	4,501
PZABP 5 Eu	0,629	0,184	3,428	5,585
PZABP 6 Eu	0,496	0,144	3,457	6,696
PZABP 7 Eu	0,974	0,281	3,467	7,759
PZABP 8 Eu	1,159	0,332	3,494	8,855
PZABP 9 Eu	1,024	0,293	3,501	9,890
PZABP 10 Eu	0,954	0,271	3,515	10,933
PZABP 1Te	0,882	0,261	3,377	—
PZABP 1Te 1 Eu	0,839	0,245	3,416	1,146
PZABP 1Te 2 Eu	1,013	0,298	3,397	2,257
PZABP 1Te 3 Eu	1,021	0,299	3,415	3,371
PZABP 1Te 4 Eu	0,577	0,166	3,467	4,519
PZABP 1Te 5 Eu	0,767	0,222	3,459	5,583

Já a Figura 5.2 mostra o comportamento da densidade em função da concentração de Eu^{3+} para as mesmas amostras. Observa-se que a densidade aumenta em função do aumento da concentração de európio, sendo ligeiramente maior para as amostras PZABP 1Te xEu. Isso dá uma indicação de que o európio entra no interstício da matriz vítrea e da mesma forma o ZnTe aumentando o grau de “coordenação” e portanto de compactação do sistema vítreo.

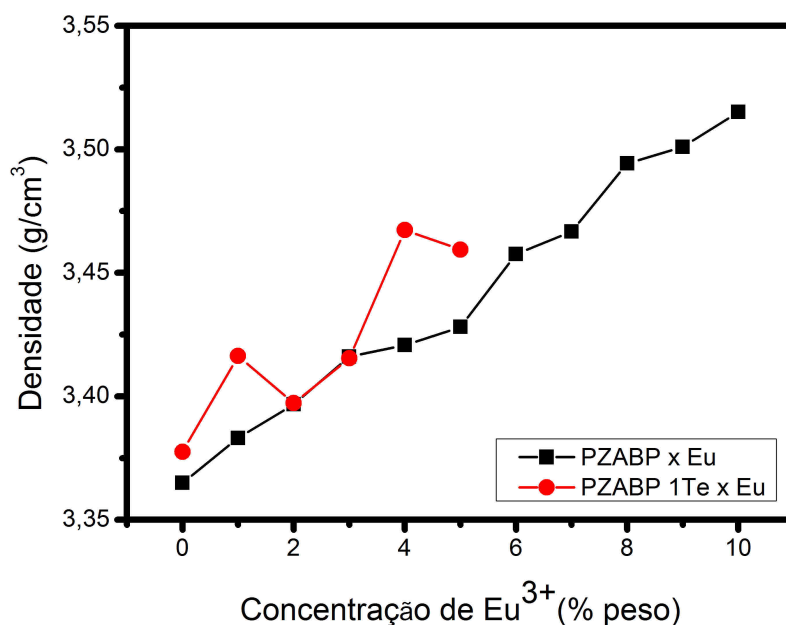


Figura 5.2 – Densidade em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.

5.3 Espectros de Absorção e Análise dos Níveis de Energia

A Figura 5.3 mostra o espectro de transmitância para a matriz vítrea PZABP na região do UV-Vis e infravermelho, obtidos com os equipamentos descritos na seção 4.4. A primeira observação é que este sistema vítreo apresenta uma janela óptica larga (alta transparência), que vai de 290 nm a 3000 nm, aproximadamente, uma característica dos vidros fosfatos. A banda que aparece em torno de 3300 nm se deve a vibrações de estiramento das hidroxilas (OH^-) (PINHEIRO et al., 2014).

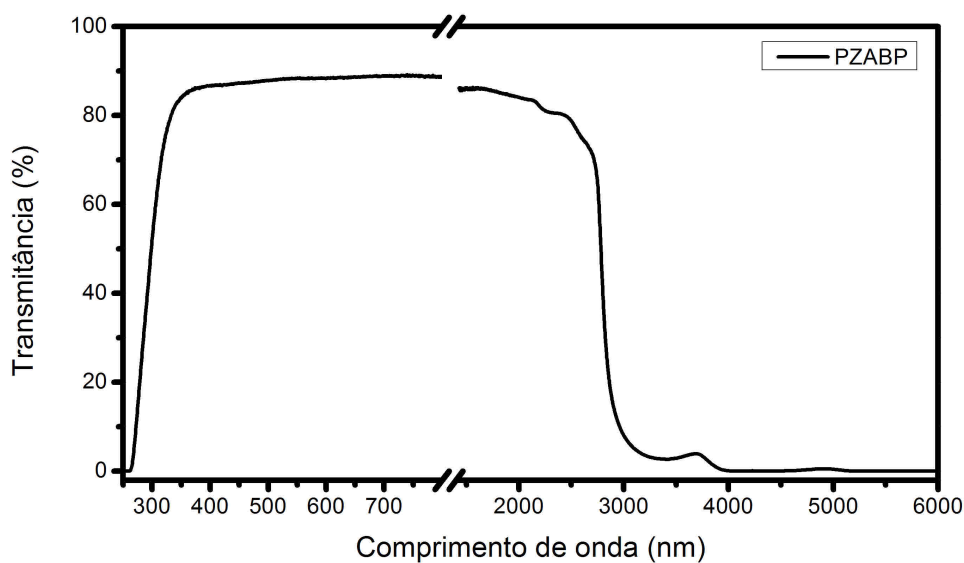


Figura 5.3 – Espectro de transmitância para a matriz vítrea PZABP.

A Figura 5.4 mostra os espectros de transmitância para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu na região do UV-Vis.

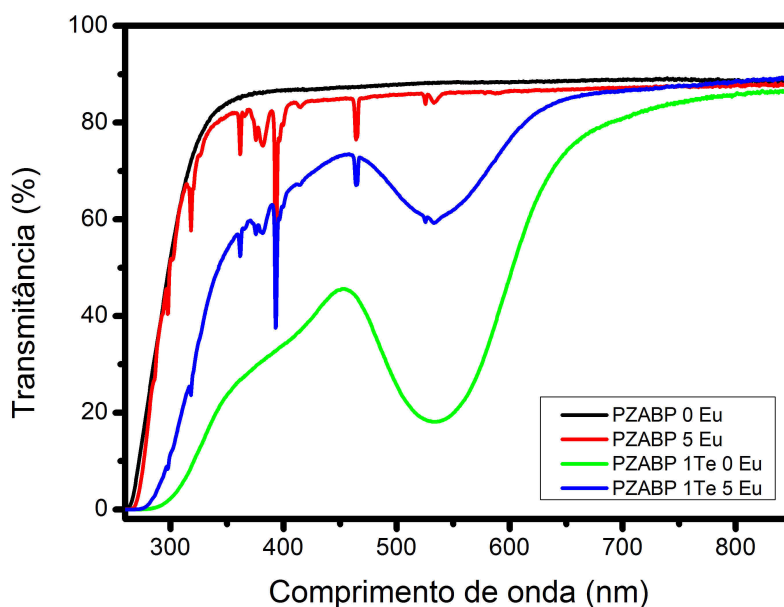


Figura 5.4 – Espectros de transmitância para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu na região do UV-Vis.

Os picos estreitos observados se devem à presença dos íons de Eu^{3+} . A banda larga em torno de 395 nm e 534 nm presentes nas amostras dopadas com Te (PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu) se devem as nanopartículas semicondutoras de ZnTe (DANTAS et al., 2010) que

se formaram durante o resfriamento da massa fundida e ao tratamento térmico que as amostras passaram para a remoção das tensões internas. Observa-se também que a presença do *Te* (*ZnTe*) faz com que a transparência do sistema vítreo na região do ultra violeta diminua.

A Figura 5.5 mostra os espectros de transmitância para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu na região do infravermelho médio.

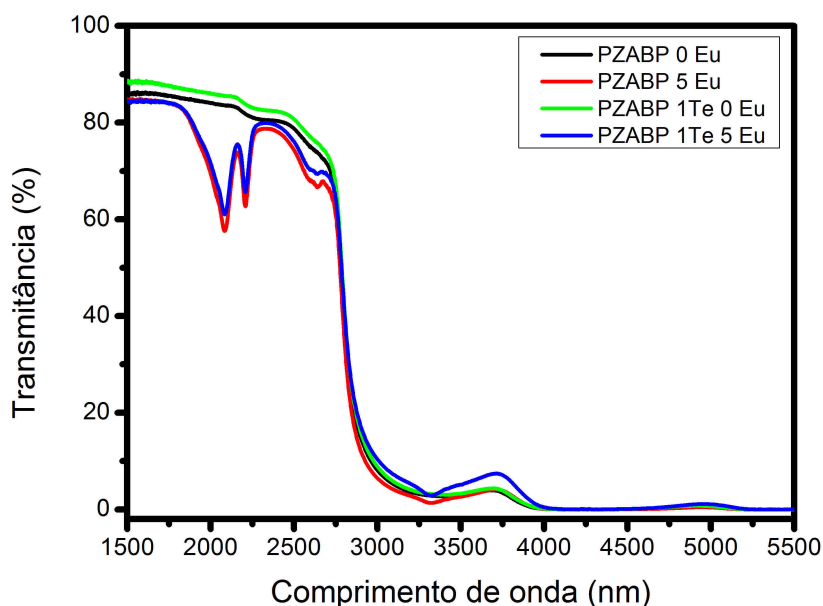


Figura 5.5 – Espectros de transmitância para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu na região do infravermelho médio.

Observa-se que os picos são atribuídos aos íons de Eu^{3+} devido ao fato de as amostras PZABP e PZABP 1Te 0Eu não apresentarem bandas de absorção na região. A banda que aparece em torno de 3300 nm indica a presença de hidroxilas.

De acordo com a equação (3.1.4), a partir dos espectros de transmitância pode-se obter a absorbância. As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os espectros de absorbância deslocados para os dois conjuntos de amostras nas regiões do UV-Vis e do infravermelho médio. Observa-se que há um aumento na absorbância em função do aumento da concentração de Eu^{3+} para os dois conjuntos, uma vez que a absorbância é proporcional a concentração do material absorvedor.

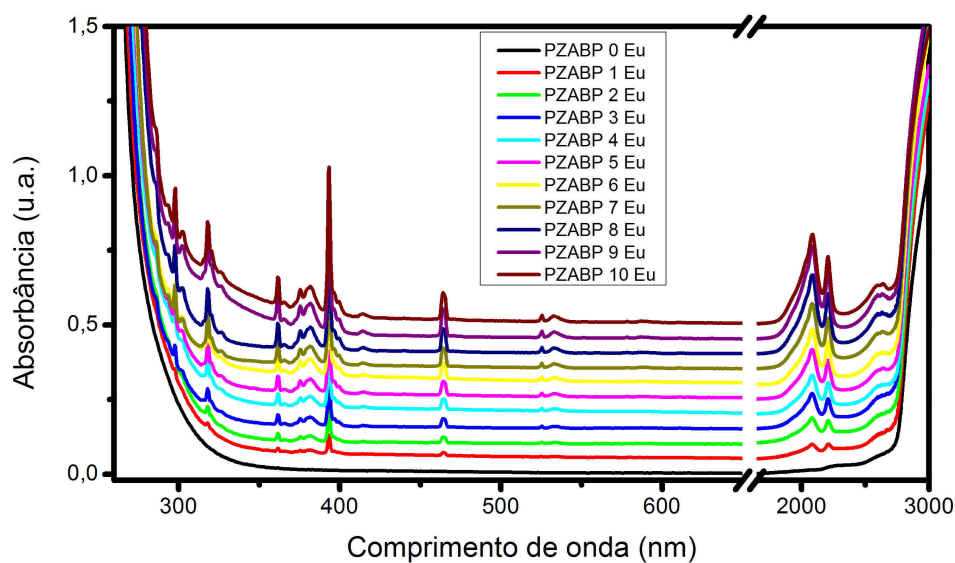


Figura 5.6 – Espectros de absorvância deslocados para as amostras PZABP xEu.

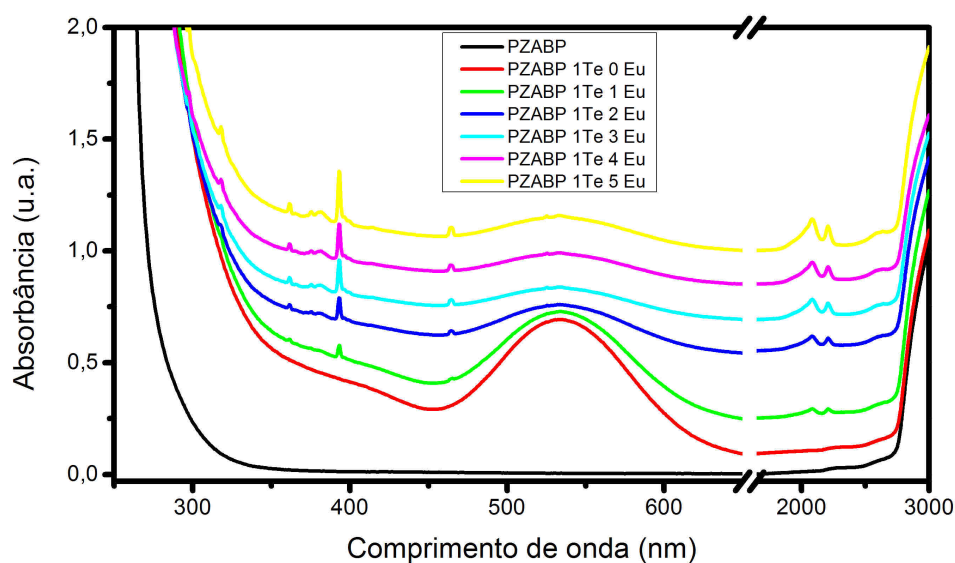


Figura 5.7 – Espectros de absorvância deslocados para as amostras PZABP 1Te xEu.

Como pode ser visto na Figura 5.7, percebe-se que há um decréscimo na absorvância (ou um aumento da transmitância como mostrado na Figura 5.4), para as amostras contendo o *ZnTe*, na região de 537 nm, a medida que é aumentada a concentração de Eu^{3+} . Portanto, pode-se dizer que os íons de Eu^{3+} estão inibindo a formação das nanopartículas de *ZnTe*.

A Figura 5.8 mostra o coeficiente de absorção, obtidos com auxílio da equação (3.1.3), para a amostra PZABP 5Eu e a Figura 5.9 mostra o coeficiente de absorção para as amostras PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu, ambas nas regiões do UV-Vis e infravermelho. O espectro

do coeficiente de absorção da amostra PZABP 5Eu é composto por bandas de absorção originadas dos níveis 7F_0 (estado fundamental) e 7F_1 (primeiro estado excitado) dos íons de Eu^{3+} . O espectro da amostra PZABP 1Te 0Eu é composto por uma banda de absorção em 395 nm (3,14 eV), devido a presença de pontos quânticos (PQs) de ZnTe, e em 537 nm (2,31 eV), devido ao ZnTe na forma *bulk* (DANTAS et al., 2010), ambos formados durante a produção das amostras. O espectro do coeficiente de absorção da amostra PZABP 1Te 5Eu é composto por bandas de absorção do ZnTe e dos íons de Eu^{3+} . Transições a partir do estado fundamental dos íons de Eu^{3+} ocorrerão somente a baixa temperatura (77 K e inferior). Em temperatura ambiente, também é possível observar transições a partir do nível 7F_1 , preenchido termicamente, que está localizado aproximadamente à 380 cm^{-1} acima do nível 7F_0 (DEUN et al., 1998; VIJAYA; JAYASANKAR, 2013). A absorção dos íons de Eu^{3+} proveniente 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), 578 nm (5D_0), 2085 nm (7F_6) e 2639 nm (7F_5). As bandas originadas a partir do nível 7F_1 são centradas em 400 nm (5L_6), 415 nm (5D_3), 533 nm (5D_1), 587 nm (5D_0) e 2208 nm (7F_6) (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968).

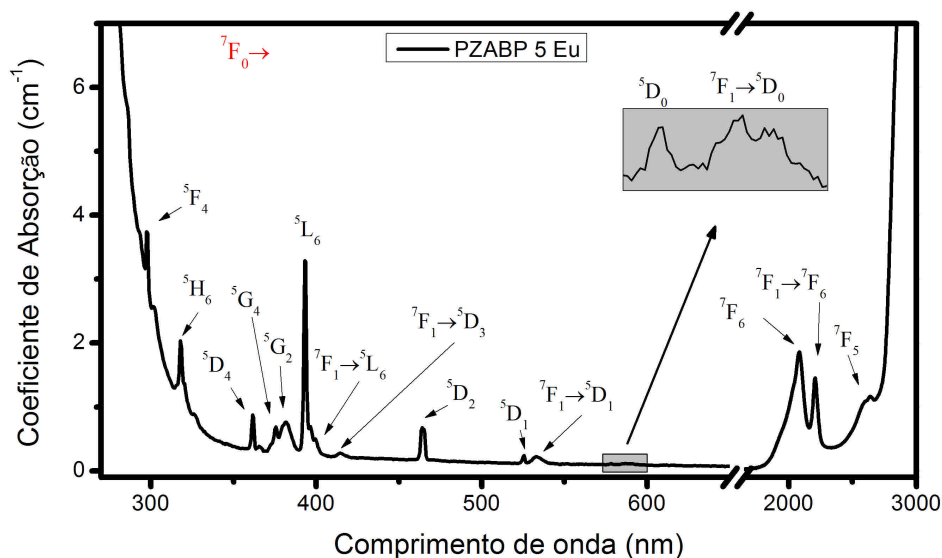


Figura 5.8 – Espectro do coeficiente de absorção para a amostra PZABP 5Eu com as transições assinaladas.

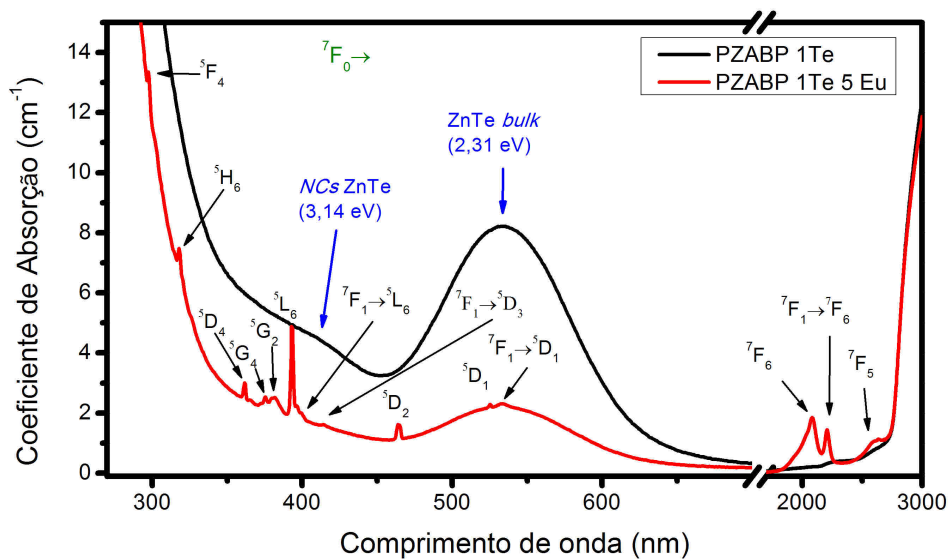


Figura 5.9 – Espectros do coeficiente de absorção para as amostras PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu com as transições assinaladas.

A partir do espectro de absorbância da Figura 5.7 para a amostra PZABP 1Te 0Eu, é possível fazer deconvoluções do mesmo através de curvas gaussianas para tentar reproduzir sua forma de linha. Assim, é possível estimar o pico de absorção dos nanocristais, sintetizados pelo método de fusão, durante a síntese da matriz vítrea dopada com *Te*, demonstrando que a taxa de resfriamento do fundido (*melt*) não foi alta, viabilizando a mobilidade dos íons Zn^{2+} e Te^{2-} , resultando na nucleação dos nanocristais de *ZnTe*. A Figura 5.10 mostra a deconvolução do espectro.

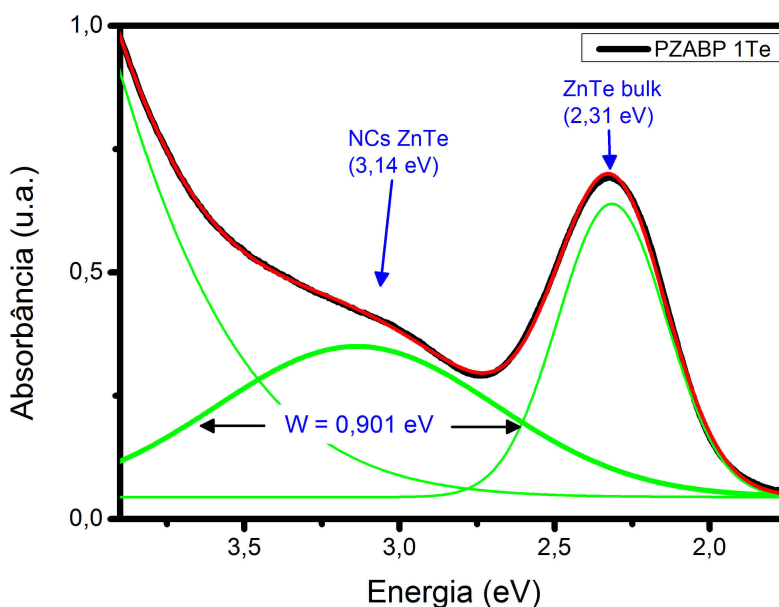


Figura 5.10 – Espectro de absorção para as amostras PZABP 1Te com ajuste gaussiano.

A partir da deconvolução, encontra-se que a energia de confinamento quântico E_{conf} dos pontos quânticos é $3,14 \text{ eV}$ (395 nm) e a energia de gap do material *bulk* E_g é $2,31 \text{ eV}$ (537 nm). Assumindo o regime de confinamento intermediário, o raio médio R para os pontos quânticos de *ZnTe* pode ser estimado pela aproximação de massa efetiva, equação (2.3.5). Assim, o raio médio estimado é de $1,96 \text{ nm}$. Este valor está em concordância ao encontrado por (DANTAS et al., 2010; NETO et al., 2013) através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). Também, a dispersão do tamanho dos pontos quânticos pode ser estimado a partir do espectro de absorção com a utilização da equação (2.3.6). O valor obtido foi de 27%.

5.4 Espectroscopia Raman

A Figura 5.11 mostra os espectros Raman para as amostras PZABP xEu e a Figura 5.12 para as amostras PZABP 1Te xEu. Observa-se que as amostras PZABP xEu apresentam os espectros praticamente idênticos aos das amostras PZABP 1Te xEu. Isso indica que não ocorreu mudança estrutural na matriz. A diferença entre as formas de linha se dá basicamente devido as tensões no vidro e aos modos normais de fônons do *ZnTe* cujas intensidades relativas mudam a medida que se aumenta a concentração de Eu^{3+} .

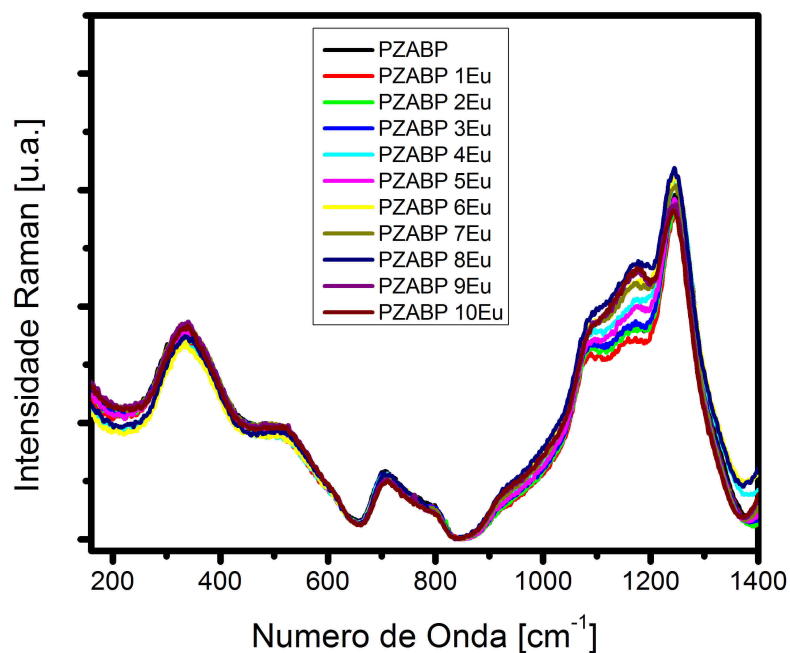


Figura 5.11 – Espectros Raman das amostras PZABP xEu.

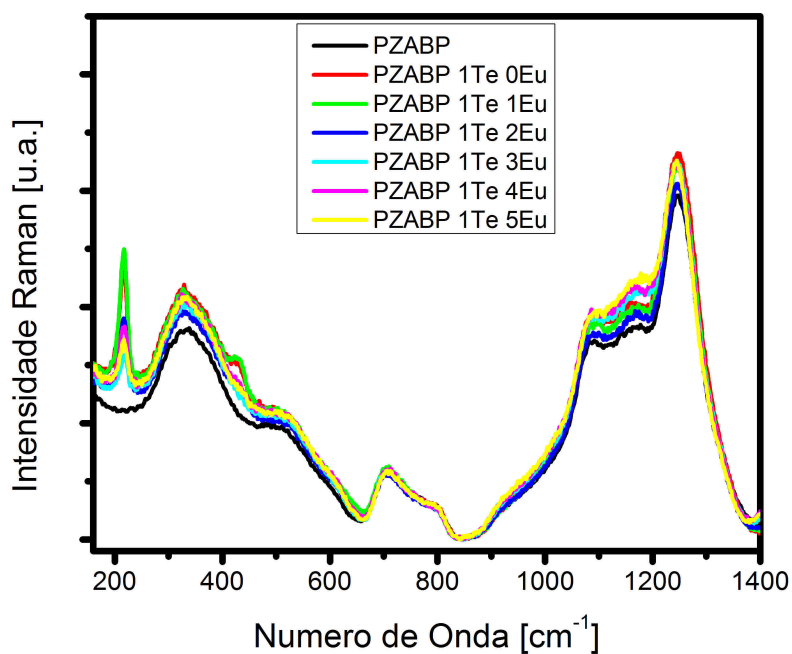


Figura 5.12 – Espectros Raman das amostras PZABP 1Te xEu.

Para uma melhor visualização entre as diferenças nos gráficos das Figuras 5.11 e 5.12, a Figura 5.13 apresenta os espectros Raman para as amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu, onde são assinaladas vibrações com bandas centradas em 216,

333, 428, 504, 706, 930, 1090, 1168 e 1246 cm^{-1} . Observa-se que as intensidades dos modos normais de fônons do ZnTe diminuem com o aumento da concentração de Eu^{3+} , que está em concordância com os resultados apresentados na absorbância.

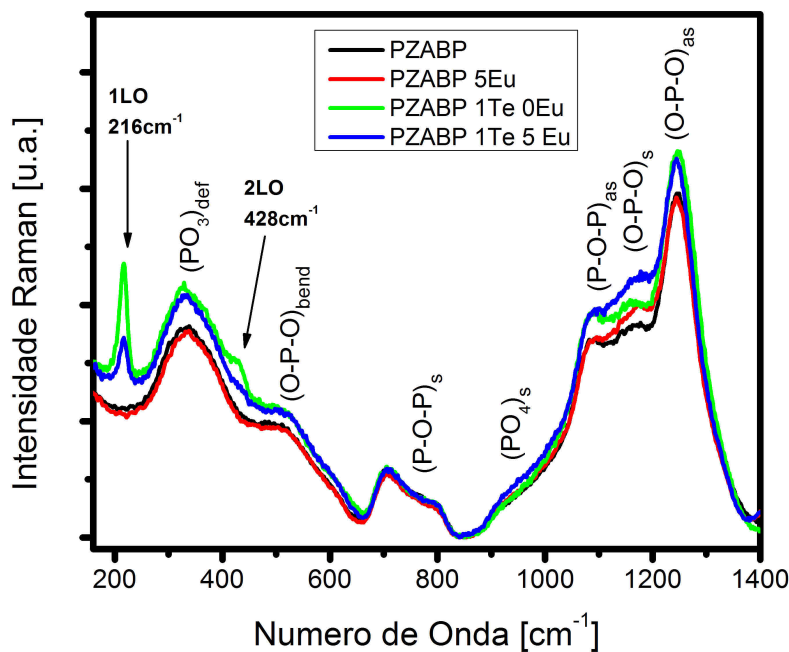


Figura 5.13 – Espectros Raman das amostras PZABP, PZABP 5Eu, PZABP 1Te 0Eu e PZABP 1Te 5Eu. As setas indicam os modos normais de fônons do ZnTe na forma bulk.

As bandas centradas em 216 e 428 cm^{-1} presentes nas amostras com Te correspondem aos modos normais de fônons do ZnTe : longitudinal óptico ($1LO$) e replica do fônons longitudinal óptico ($2LO$), respectivamente (DANTAS et al., 2010). As outras bandas se devem as ligações $P-O$. A banda em 333 cm^{-1} corresponde as vibrações de deformação dos poliedros de fósforo PO_3 (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013). A banda em 504 cm^{-1} correspondem as vibrações de dobramento das ligações $O-P-O$ e modos PO_2 (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013). Às bandas em 706 e 1090 cm^{-1} são atribuídos os modos de estiramento simétrico e antissimétrico das ligações $P-O-P$ de oxigênios ligantes entre tetraedros de fósforo Q^3 (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013; IVASCU et al., 2011). A banda em 930 cm^{-1} se deve ao modo de estiramento simétrico do tetraedro PO_4 (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013). As bandas em 1168 e 1246 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico das ligações $O-P-O$ (átomos de oxigênio não ligantes conectados aos átomos de fósforo) no tetraedro de fósforo Q^2 (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013; IVASCU et al., 2011).

Como a energia de fônons de um sistema vítreo pode ser definida como a máxima energia vibracional medida a partir dos espectros Raman (KESAVULU et al., 2013; VIJAYA; JAYASANKAR, 2013), então, para as amostras deste trabalho, encontra-se uma energia de fônons de

aproximadamente 154 meV (equivalente à 1246 cm^{-1}).

5.5 Espectros de Emissão

As medidas de fotoluminescência foram realizadas como descrito na seção 4.6. O diagrama dos níveis de energia presente no processo de emissão para os íons de Eu^{3+} é apresentado na Figura 5.14, sendo que a seta verde indica a excitação, a seta inclinada os processos não radiativos e as setas vermelhas indicam as emissões dos íons.

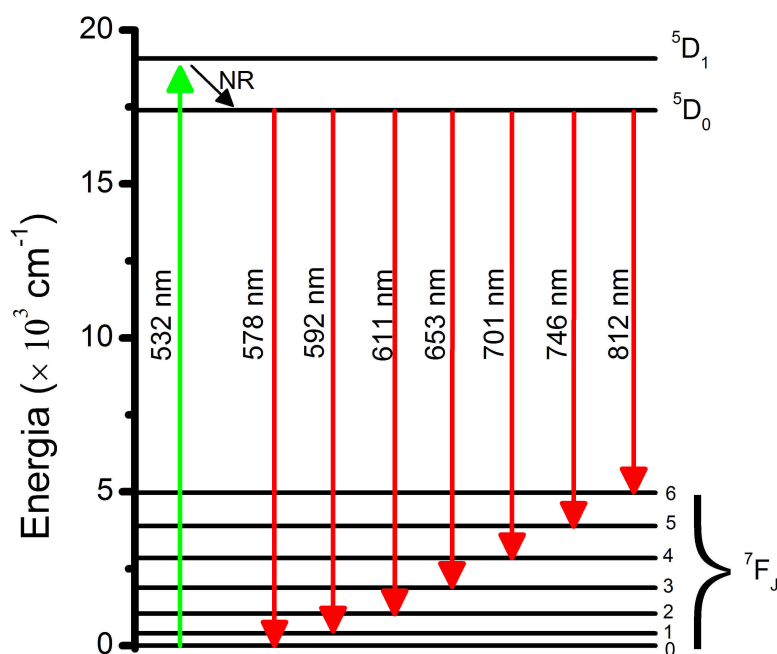


Figura 5.14 – Diagrama dos níveis de energia presente na emissão dos íons de Eu^{3+} .

O espectro de emissão dos íons de Eu^{3+} para a amostra PZABP 5Eu é mostrado na Figura 5.15 com os respectivos níveis de energia relacionados as transições. A inserção na Figura mostra a emissão na região de 725 nm a 900 nm , devido ao fato delas serem bem menores em relação às demais. Já a Figura 5.16 mostra os espectros de emissão para as amostras PZABP xEu; $x = 0, 1, \dots, 10$ (% peso).

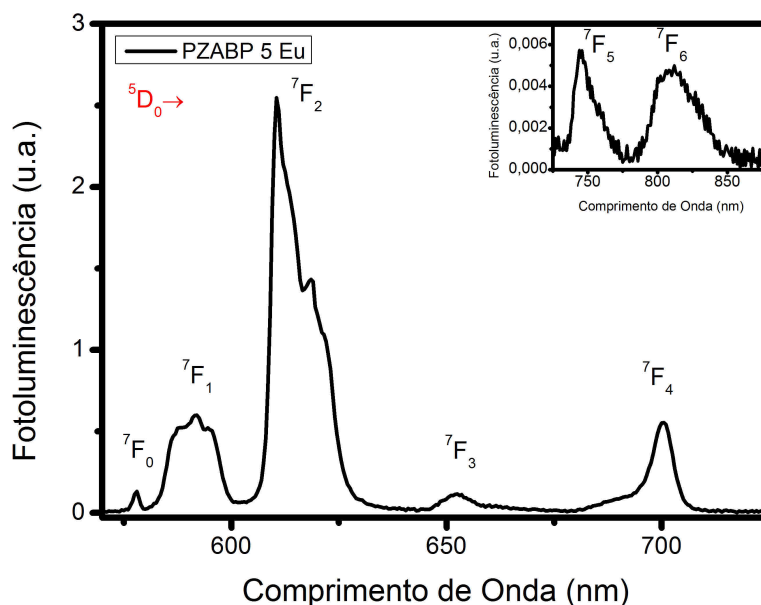


Figura 5.15 – Espectro de luminescência para a amostra PZABP 5Eu.

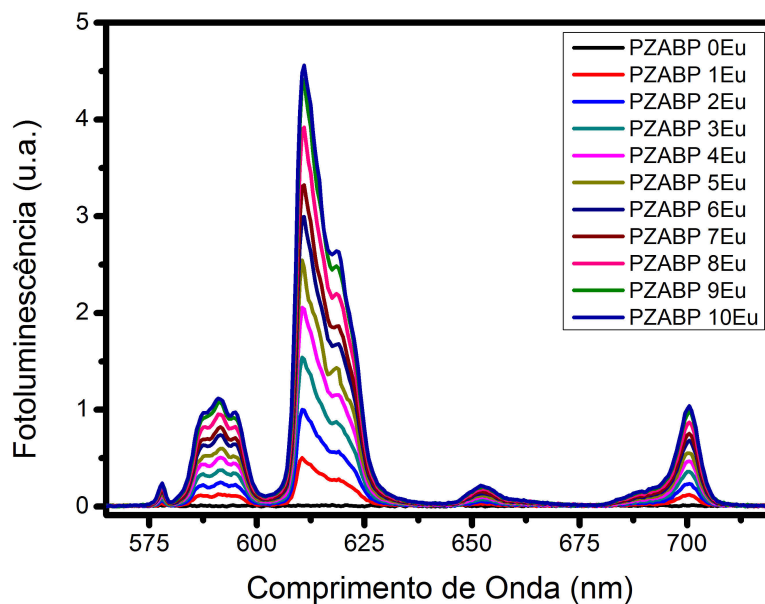


Figura 5.16 – Espectro de luminescência para as amostras PZABP xEu.

As emissões dos íons de Eu^{3+} são provenientes do estado excitado 5D_0 e são centradas em 578 nm (7F_0), 592 nm (7F_1), 611 nm (7F_2), 653 nm (7F_3), 701 nm (7F_4), 746 nm (7F_5) e 812 nm (7F_6). Como pode ser visto, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com pico em 611 nm tem a maior intensidade luminosa comparada às outras.

A partir dos espectros de emissão, pode-se obter a razão de ramificação experimental, dada por:

$$\beta_{exp} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{\sum \int I(\lambda)d\lambda}, \quad (5.5.1)$$

onde $\int I(\lambda)d\lambda$ é a integral sob uma banda de emissão e $\sum \int I(\lambda)d\lambda$ é a soma das integrais de todas as bandas de emissão.

A razão de ramificação experimental para as amostras PZABP xEu são apresentadas na Figura 5.17.

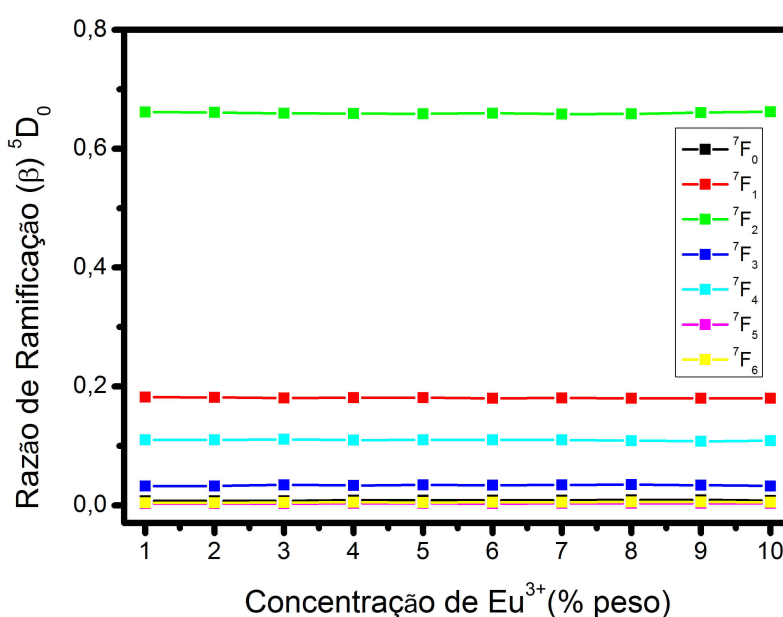


Figura 5.17 – Razão de ramificação experimental para as amostras PZABP xEu.

Os valores obtidos experimentalmente para a razão de ramificação permanecem inalterados a medida que aumenta a concentração de Eu nas amostras. Uma transição que apresenta $\beta > 0,5$ é uma possível candidata para ação laser (HEHLEN; BRIK; KRÄMER, 2013). Como pode ser visto, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta um $\beta > 0,5$, sendo assim, ela é passível de ação laser.

A Figura 5.18 mostra o espectro de emissão dos íons de Eu^{3+} para a amostra PZABP 1Te 5Eu e a Figura 5.19 para PZABP 1Te xEu; $x = 0, 1, \dots, 5$ (% peso). As transições observadas para esse conjunto foram as mesmas daquelas observadas nas amostras PZABP xEu no entanto, com intensidades menores.

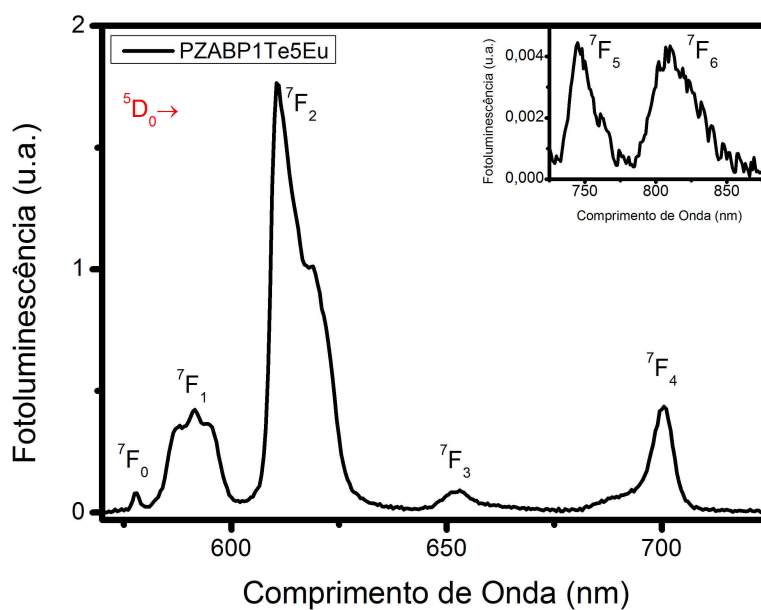


Figura 5.18 – Espectro de luminescência para a amostra PZABP 1Te 5Eu.

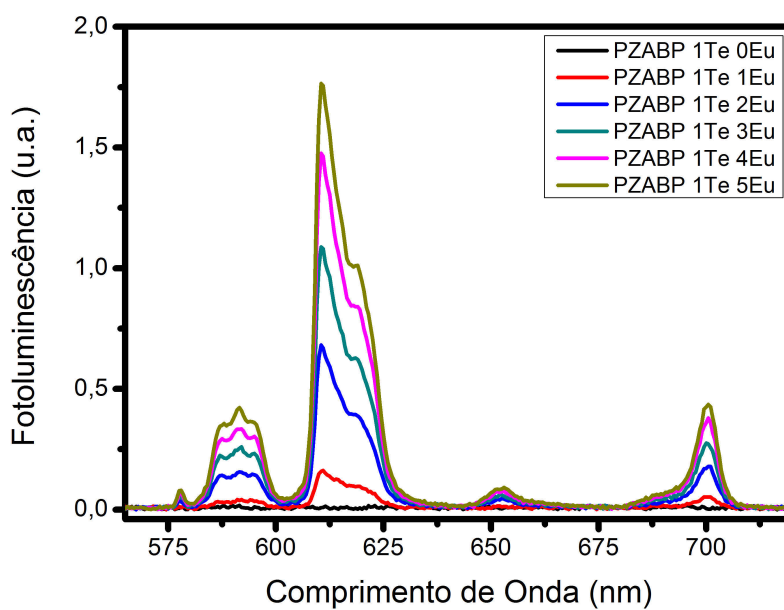


Figura 5.19 – Espectro de luminescência para a amostra PZABP 1Te xEu.

A razão de ramificação experimental para as amostras PZABP 1Te xEu são mostradas na Figura 5.20. Também, observa-se que o valor de $\beta > 0,5$ para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Portanto, esta transição também é uma possível candidata a ação laser.

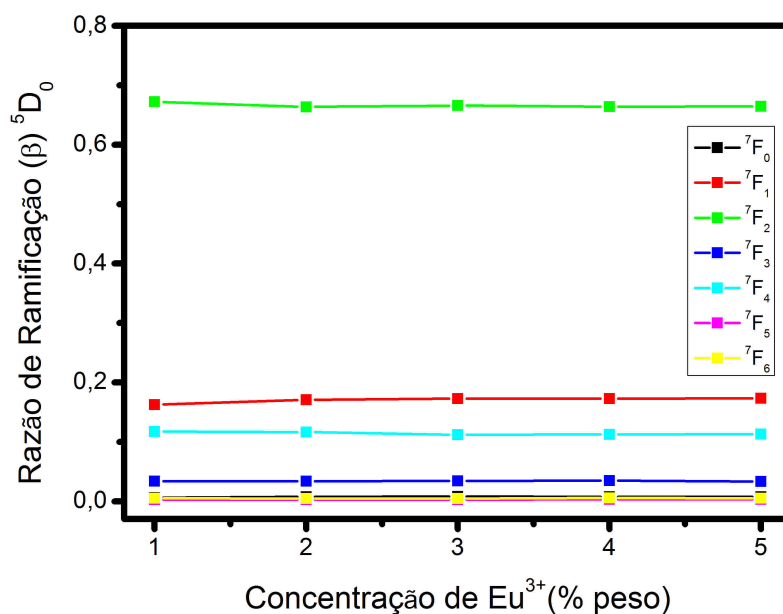


Figura 5.20 – Razão de ramificação experimental para as amostras PZABP 1Te xEu.

Os valores obtidos para a razão de ramificação para os dois conjuntos de amostras permanecem praticamente contantes. Sendo que, a adição de *Te* não alterou a relação das intensidades de emissão dos íons de Eu^{3+} .

Para determinar qual a influência do *ZnTe* na emissão dos íons de Eu^{3+} , são apresentados na Figura 5.21 os espectros de emissão apenas para as amostras PZABP 5Eu e PZABP 1Te 5Eu. Na mesma Figura, também encontra-se o espectro de absorvância da amostra PZABP 1Te. Observa-se que a presença dos nanocristais de *ZnTe* não afetou a forma de emissão dos íons, mas fez com que diminuísse sua intensidade. Atribuímos essa redução ao *ZnTe bulk* que pode se dar de duas formas: através da absorção no comprimento de onda do laser de excitação (532 nm) e através da absorção da emissão dos íons de Eu^{3+} .

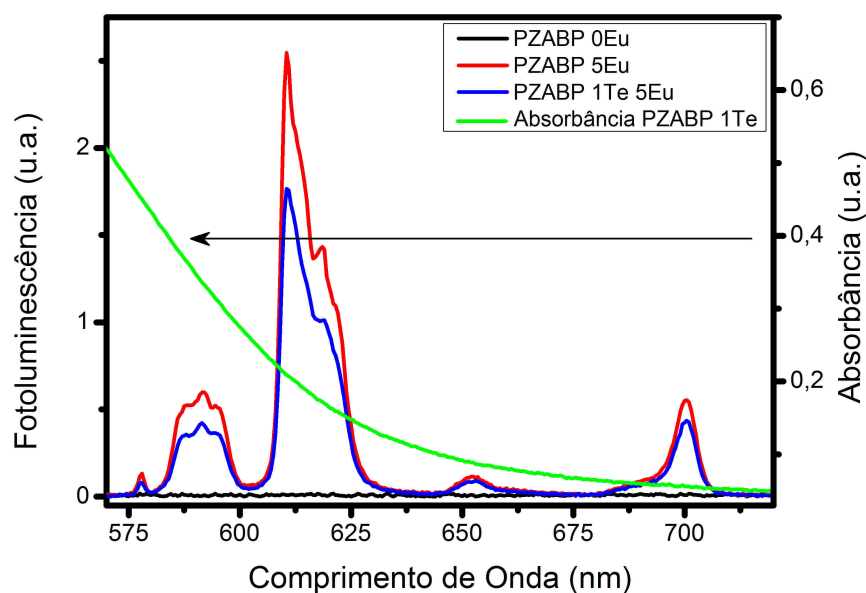


Figura 5.21 – Comparação entre os espectros de luminescência para as amostras PZABP 5Eu e PZABP 1Te 5Eu.

A Figura 5.22 apresenta o comportamento da área total integrada de emissão em função da concentração dos íons de Eu^{3+} para as dois conjuntos de amostras.

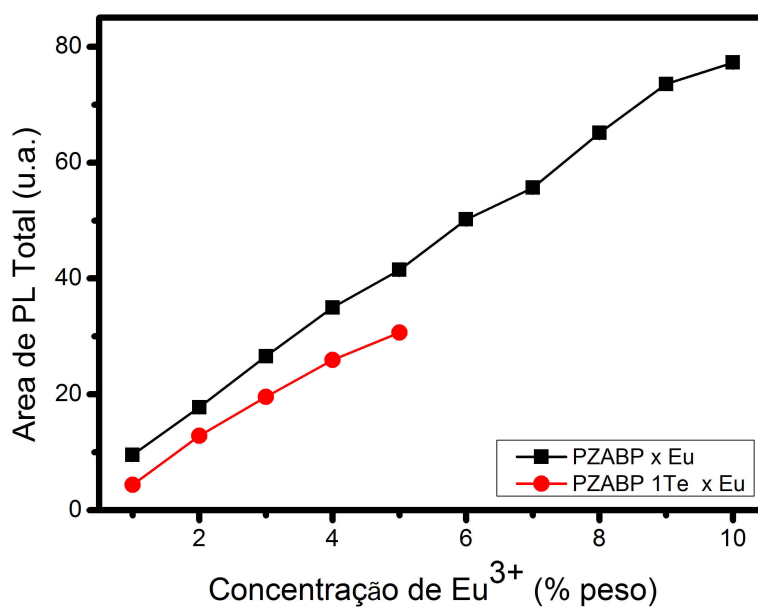


Figura 5.22 – Área total integrada de emissão para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.

Nota-se que a emissão aumenta em função do aumento da concentração de Eu^{3+} para os dois conjuntos de amostras como visto nas Figuras 5.16 e 5.19. Este aumento tem um

comportamento praticamente linear para as amostras PZABP xEu, o que aparentemente não é o caso para as amostras PZABP 1Te xEu. Também, é possível perceber que as emissões do sistema vítreo contendo os nanocristais semicondutores são menores e essa redução é de aproximadamente 26% devido ao fato das nanopartículas absorverem uma parte do feixe de excitação e/ou emissão dos íons de Eu^{3+} .

Os espectros de emissão na região do visível também foram obtidos com laser em 325 nm como fonte excitação para os dois conjuntos de amostras, pois o laser 532 nm excita apenas as nanopartículas de *ZnTe bulk*. Já com a excitação em 325 nm é excitado tanto os pontos quânticos quanto as nanopartículas de *ZnTe bulk*. Essa excitação foi realizada no intuito de verificar a transferência ou não de energia dos pontos quânticos de *ZnTe* para os íons de Eu^{3+} .

A Figura 5.23 apresenta os espectros de emissão para as amostras PZABP xEu e a Figura 5.24 para as amostras PZABP 1Te xEu.

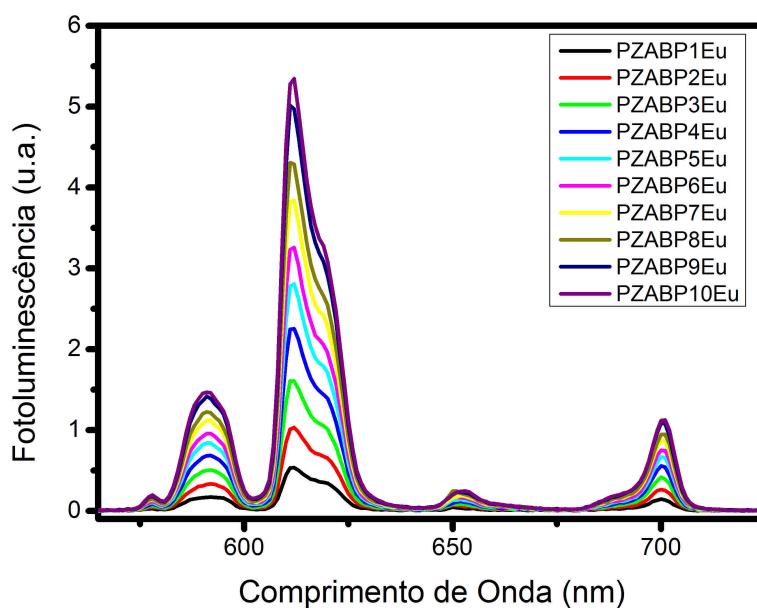


Figura 5.23 – Emissão dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu usando o laser 325 nm como fonte de excitação.

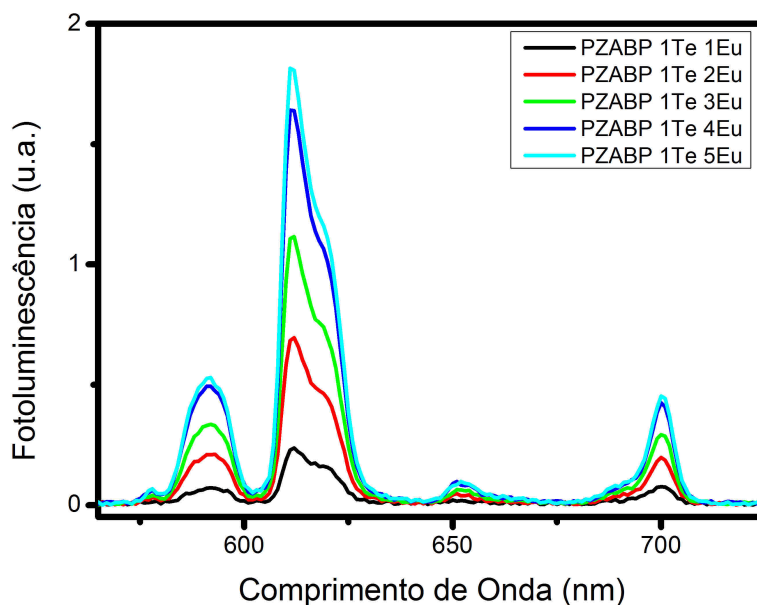


Figura 5.24 – Emissão dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP 1Te xEu usando o laser 325 nm como fonte de excitação.

Como pode ser visto, os espectros de emissão para os íons de Eu^{3+} são semelhantes aos observados anteriormente com o laser 532 nm. Também, observou-se que as amostras PZABP xEu apresentam emissões dos íons Eu^{3+} maiores que as PZABP 1Te xEu. A Figura 5.25 apresenta os espectros apenas para as amostras PZABP 5Eu e PZABP 1Te 5Eu para fim de comparação.

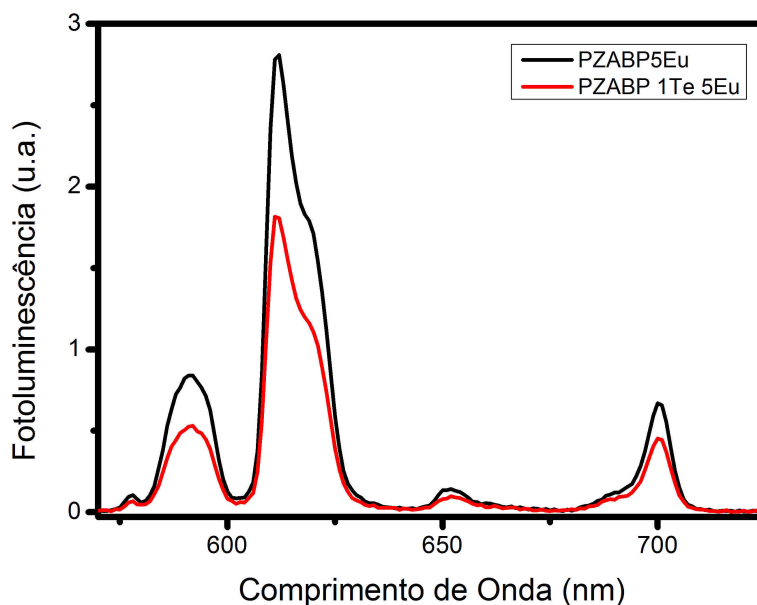


Figura 5.25 – Emissão dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP 5Eu e PZABP 1Te 5Eu usando o laser 325 nm como fonte de excitação.

Concluindo verifica-se que ao excitarmos as amostras com os lasers 325 nm e 532 nm, não foi possível observar transferência de energia das nanopartículas para os íons de Eu^{3+} .

Para os dois conjuntos de amostras foram realizadas medidas na região do infravermelho próximo usando o laser 532 nm como fonte de excitação. A Figura 5.26 apresenta os espectros de emissão para as amostras PZABP, PZABP 5Eu e PZABP 1Te xEu, $x = 0, 1, \dots, 5$. Observa-se que para as amostras sem Te não houve nenhuma emissão. Já para as amostras com presença das nanopartículas e os íons de Eu^{3+} houve emissão larga na região entre 950 nm e 1500 nm, aproximadamente. Pode-se dizer que essa emissão é devido as nanopartículas de ZnTe bulk.

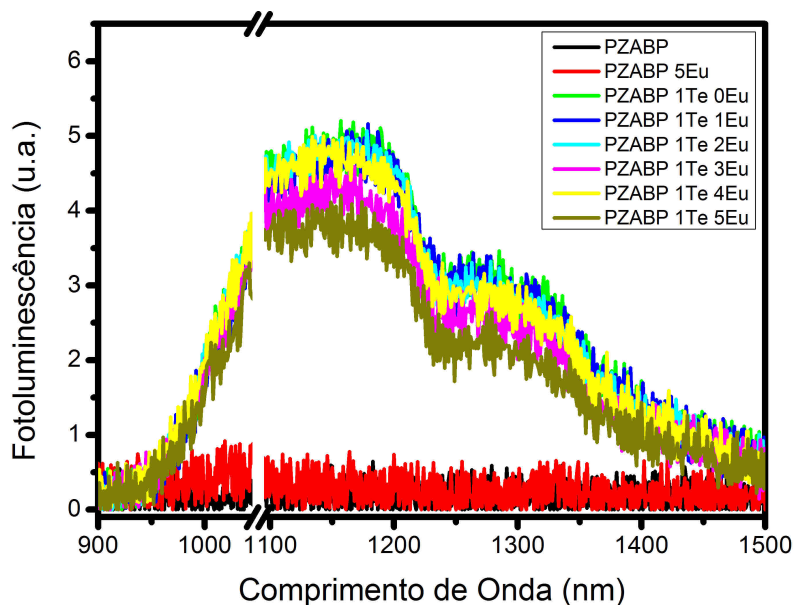


Figura 5.26 – Emissão para as amostras PZABP, PZABP 5Eu e PZABP 1Te xEu na região do infravermelho próximo usando o laser 532 nm para excitação.

Os espectros de emissão no infravermelho próximo usando o laser 808 nm como fonte de excitação são apresentados na Figura 5.27 para as amostras PZABP, PZABP 5Eu e PZABP 1Te xEu. Como visto na Figura 5.26, as amostras PZABP xEu não apresentam emissão na região de 900 nm a 1500 nm quando excitado com o laser 808 nm. No entanto, as amostras PZABP 1Te xEu emitem nessa região. Essa emissão é devido as nanopartículas de *ZnTe bulk* e ela diminui com o aumento da concentração dos íons de Eu^{3+} . A diminuição na emissão do *ZnTe bulk* se deve ao fato dos íons de Eu^{3+} inibirem a formação dos mesmos, como apresentado na Figura 5.7.

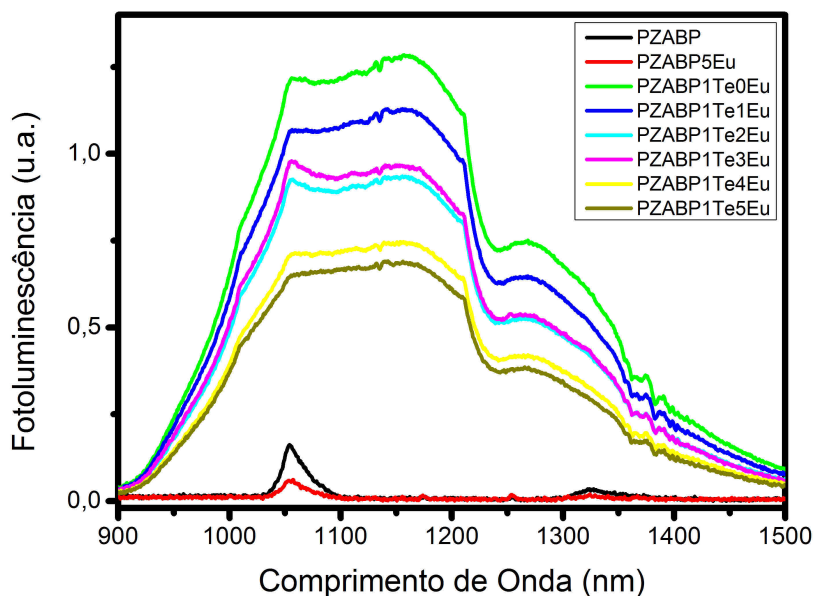


Figura 5.27 – Emissão para as amostras PZABP, PZABP 5Eu e PZABP 1Te xEu na região do infravermelho próximo usando o laser 808 nm para excitação.

5.6 Parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de JO para os íons de Eu^{3+} podem ser obtidos de duas maneiras, como descrito na seção 3.2: uma através dos espectros de absorção e outra a partir dos espectros de emissão. Serão mostrados primeiramente os cálculos usando os resultados da absorção.

Para utilização dos espectros de absorção da Figura 5.6 para obtenção dos parâmetros de JO, deve-se transformar a abscissa para número de onda (cm^{-1}) e a ordenada para coeficiente de absorção (cm^{-1}). Depois de realizado as conversões, tem de se remover o sinal de fundo para cada espectro. A Figura 5.28 apresenta os espectros para o coeficiente de absorção com a correção de linha de base para as amostras PZABP xEu na região do UV-Vis.

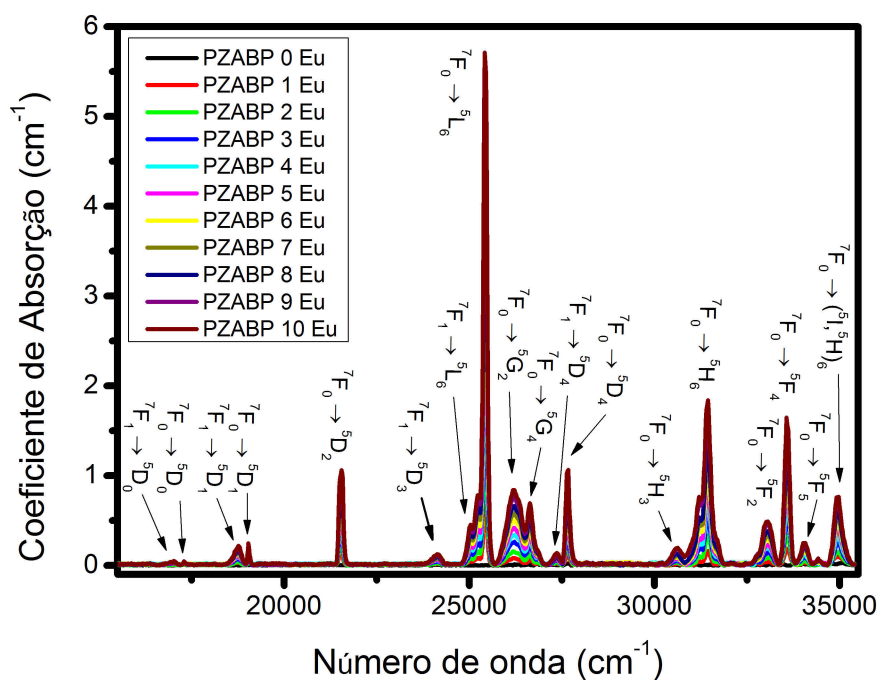


Figura 5.28 – Espectros do coeficiente de absorção para as amostras PZABP xEu retirando a linha de fundo.

A partir da Figura 5.28, os valores das áreas sob a banda do coeficiente de absorção para as transições que foram utilizadas para os cálculos dos parâmetros de JO são determinadas e os valores encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Áreas sob a banda do coeficiente de absorção para as transições dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu.

	Integral do coeficiente de absorção (cm^{-2})					
	${}^7F_0 \rightarrow ({}^5I, {}^5H)_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$
PZABP 1 Eu	38,993	35,630	18,153	42,632	17,108	11,300
PZABP 2 Eu	54,664	63,542	33,978	89,911	33,103	22,610
PZABP 3 Eu	71,274	97,015	50,757	158,324	48,785	45,266
PZABP 4 Eu	93,107	124,691	74,104	211,770	63,910	53,388
PZABP 5 Eu	118,362	154,148	82,610	260,545	74,010	74,398
PZABP 6 Eu	135,033	173,571	105,707	323,754	92,790	94,506
PZABP 7 Eu	153,129	196,418	116,763	380,655	101,918	101,476
PZABP 8 Eu	172,030	219,761	135,233	433,174	118,036	116,424
PZABP 9 Eu	204,318	255,822	164,711	571,395	136,892	134,992
PZABP 10 Eu	217,464	280,439	174,408	617,843	154,212	144,408

	Integral do coeficiente de absorção (cm^{-2})					
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$
PZABP 1 Eu	32,569	78,224	6,228	4,194	16,997	6,385
PZABP 2 Eu	70,721	161,179	9,559	8,969	31,850	11,453
PZABP 3 Eu	122,152	240,707	16,057	13,814	51,494	17,985
PZABP 4 Eu	160,808	315,965	24,964	17,011	68,419	23,728
PZABP 5 Eu	208,916	388,664	30,456	21,818	78,722	30,519
PZABP 6 Eu	263,619	458,040	37,647	25,764	94,209	37,767
PZABP 7 Eu	297,784	518,920	46,733	28,864	106,058	39,700
PZABP 8 Eu	331,210	583,122	51,721	31,292	123,048	44,876
PZABP 9 Eu	382,216	669,879	61,279	36,028	141,179	51,419
PZABP 10 Eu	439,613	732,741	69,578	41,447	158,926	57,819

Utilizando a equação (3.1.7) e os valores apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, obtém-se a força de oscilador experimental (f_{exp}) para as amostras PZABP xEu e os valores são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Força de oscilador experimental (f_{exp}) para as transições dos íons de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu.

	Força de Oscilador Experimental ($\times 10^{-7}$)					
	${}^7F_0 \rightarrow ({}^5I, {}^5H)_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$
PZABP 1 Eu	3,880	3,545	1,806	4,242	1,702	1,124
PZABP 2 Eu	2,755	3,203	1,713	4,532	1,668	1,140
PZABP 3 Eu	2,374	3,231	1,690	5,273	1,625	1,508
PZABP 4 Eu	2,355	3,154	1,874	5,357	1,617	1,350
PZABP 5 Eu	2,341	3,049	1,634	5,153	1,464	1,471
PZABP 6 Eu	2,375	3,053	1,859	5,695	1,632	1,662
PZABP 7 Eu	2,220	2,847	1,693	5,518	1,477	1,471
PZABP 8 Eu	2,180	2,785	1,714	5,489	1,496	1,475
PZABP 9 Eu	2,310	2,892	1,862	6,459	1,547	1,526
PZABP 10 Eu	2,232	2,878	1,790	6,342	1,583	1,482

	Força de Oscilador Experimental ($\times 10^{-7}$)					
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$
PZABP 1 Eu	3,241	7,783	0,620	0,417	1,691	0,635
PZABP 2 Eu	3,564	8,123	0,482	0,452	1,605	0,577
PZABP 3 Eu	4,068	8,016	0,535	0,460	1,715	0,599
PZABP 4 Eu	4,068	7,992	0,631	0,430	1,731	0,600
PZABP 5 Eu	4,132	7,686	0,602	0,431	1,557	0,604
PZABP 6 Eu	4,637	8,057	0,662	0,453	1,657	0,664
PZABP 7 Eu	4,317	7,523	0,677	0,418	1,537	0,576
PZABP 8 Eu	4,197	7,390	0,655	0,397	1,559	0,569
PZABP 9 Eu	4,321	7,572	0,693	0,407	1,596	0,581
PZABP 10 Eu	4,512	7,521	0,714	0,425	1,631	0,593

A força de oscilador experimental (f_{exp}) deve ser igual à força de oscilador teórica (f_{cal}), ou seja,

$$f_{exp} = f_{cal} = f_{cal}^{de} + f_{cal}^{dm}.$$

Desprezando a contribuição da transição por dipolo magnético por ser pequena e utilizando a equação (3.2.1) juntamente com os valores da Tabela 5.4, obtém-se os valores das intensidades de linha experimental permitida por dipolo elétrico (S_{exp}^{de}) cujos valores são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Intensidade de linha de dipolo elétrico experimental ($S_{exp}^{de} \times 10^{-41} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$) para as amostras PZABP xEu.

	$S_{exp}^{de} \times 10^{-41} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$					
	${}^7F_0 \rightarrow ({}^5I, {}^5H)_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$
PZABP 1 Eu	1,654	1,575	0,815	2,011	0,917	0,630
PZABP 2 Eu	1,174	1,422	0,772	2,147	0,898	0,637
PZABP 3 Eu	1,010	1,433	0,761	2,496	0,874	0,843
PZABP 4 Eu	1,001	1,397	0,843	2,532	0,868	0,754
PZABP 5 Eu	0,994	1,349	0,734	2,434	0,786	0,821
PZABP 6 Eu	1,008	1,350	0,835	2,688	0,875	0,926
PZABP 7 Eu	0,941	1,258	0,759	2,603	0,792	0,819
PZABP 8 Eu	0,924	1,230	0,768	2,587	0,801	0,821
PZABP 9 Eu	0,977	1,275	0,833	3,040	0,827	0,848
PZABP 10 Eu	0,943	1,268	0,800	2,981	0,845	0,823
	$S_{exp}^{de} \times 10^{-41} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$					
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$
PZABP 1 Eu	1,844	4,564	1,108	0,774	1,170	1,515
PZABP 2 Eu	2,026	4,759	0,861	0,838	1,110	1,375
PZABP 3 Eu	2,310	4,692	0,954	0,852	1,185	1,426
PZABP 4 Eu	2,307	4,671	1,125	0,795	1,194	1,427
PZABP 5 Eu	2,341	4,489	1,073	0,797	1,073	1,434
PZABP 6 Eu	2,626	4,701	1,178	0,836	1,141	1,577
PZABP 7 Eu	2,443	4,386	1,205	0,772	1,058	1,365
PZABP 8 Eu	2,373	4,305	1,165	0,731	1,072	1,348
PZABP 9 Eu	2,439	4,405	1,229	0,750	1,096	1,376
PZABP 10 Eu	2,545	4,370	1,266	0,782	1,119	1,403

De acordo com a equação (3.2.11), tem-se uma sistema de equações. Neste trabalho, usou-se 12 transições dos íons de Eu^{3+} . A Tabela 5.6 apresenta os elementos de matriz reduzidos ($U^{(\lambda)}$; $\lambda = 2, 4$ e 6) utilizados, retirados de (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968), com os respectivos valores dos comprimentos de onda e números de onda equivalentes para cada transição.

Tabela 5.6 – Transições dos íons de Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda do pico (nm), o número de onda equivalente (cm^{-1}) e os elementos de matriz reduzidos ($U^{(\lambda)}$, $\lambda = 2, 4$ e 6).

Transição	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})	Elementos de Matriz Reduzidos		
			$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
${}^7F_0 \rightarrow ({}^5I, {}^5H)_6$	286	34969	0	0	0,0017
${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$	298	33559	0	0,0034	0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$	302	33059	0,0004	0	0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$	318	31445	0	0	0,0056
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	361	27667	0	0,0011	0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$	376	26631	0	0,0007	0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	382	26210	0,0006	0	0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	393	25429	0	0	0,0155
${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	400	25021	0	0	0,009
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	415	24122	0,0004	0,0012	0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	464	21548	0,0008	0	0
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	533	18759	0,0026	0	0

Para resolver o sistema de equações e encontrar os parâmetros de JO, empregou-se o método dos mínimos quadrados usando o método matricial para determinar os valores dos parâmetros de JO, como descrito na Seção 3.2. A Tabela 5.7 mostra os valores dos parâmetros de JO obtidos usando as 12 transições. Na mesma tabela, encontra-se o erro quadrático médio δ_{RMS} para cada transição.

Os parâmetros de JO, também foram determinados com a utilização de três transições do espectro de absorção, sendo elas: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. O sistema de equações composta por essas transições é simples não sendo necessário a utilização do método dos mínimos quadrados para resolvê-lo. Os valores de Ω_λ encontrado a partir das três transições são mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP xEu obtidos pelos espectros de absorção.

	Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)						
	Usando 3 Transições			Usando 12 Transições			δ_{RMS}
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	
PZABP 1 Eu	6,332	3,610	1,275	3,416	2,166	1,154	0,0037
PZABP 2 Eu	6,006	3,535	1,329	3,267	2,035	1,163	0,0039
PZABP 3 Eu	6,410	3,439	1,310	3,458	2,079	1,181	0,0042
PZABP 4 Eu	6,459	3,417	1,304	3,472	2,003	1,198	0,0041
PZABP 5 Eu	5,807	3,092	1,254	3,422	1,945	1,151	0,0040
PZABP 6 Eu	6,176	3,445	1,313	3,769	1,999	1,221	0,0044
PZABP 7 Eu	5,726	3,116	1,225	3,358	1,848	1,157	0,0041
PZABP 8 Eu	5,803	3,152	1,202	3,313	1,810	1,136	0,0041
PZABP 9 Eu	5,930	3,256	1,230	3,398	1,873	1,194	0,0044
PZABP 10 Eu	6,055	3,327	1,221	3,479	1,876	1,186	0,0044

Como já mencionado anteriormente, os íons de Eu^{3+} em temperatura ambiente (298 K) apresentam elétrons no estado fundamental e nos primeiros estados excitados. Com a utilização da equação (3.2.23) é possível encontrar a fração populacional para cada um desses estados. Para as amostras deste trabalho, obtém-se que a fração populacional é aproximadamente 65,23%, 31,16%, 03,58% e 0,03% para os níveis 7F_0 , 7F_1 (381 cm^{-1} acima do nível fundamental 7F_0), 7F_2 (934 cm^{-1} acima de 7F_0) e 7F_3 (1987 cm^{-1} acima de 7F_0), respectivamente.

Levando em conta a população de cada nível, utilizando a equação (3.2.24) para os cálculos, encontram-se os valores dos parâmetros de JO devido a essa correção térmica. A Tabela 5.8 apresenta os valores dos parâmetros com essa correção utilizando as três transições (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) e as doze transições, mencionadas anteriormente na Tabela 5.6. A seguir determinaremos os parâmetros de JO através dos espectros de emissão.

Tabela 5.8 – Os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP xEu obtidos pelos espectros de absorção com a correção térmica.

	Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)						δ_{RMS}
	Usando 3 Transições			Usando 12 Transições			
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	
PZABP 1 Eu	9,708	5,535	1,954	9,032	3,655	1,973	0,0040
PZABP 2 Eu	9,207	5,420	2,038	8,497	3,502	1,941	0,0044
PZABP 3 Eu	9,826	5,272	2,009	8,913	3,574	1,986	0,0048
PZABP 4 Eu	9,902	5,239	2,000	8,919	3,424	2,044	0,0046
PZABP 5 Eu	8,902	4,740	1,922	8,859	3,335	1,962	0,0046
PZABP 6 Eu	9,468	5,281	2,013	9,738	3,431	2,088	0,0052
PZABP 7 Eu	8,778	4,777	1,878	8,592	3,178	1,995	0,0049
PZABP 8 Eu	8,896	4,832	1,843	8,470	3,097	1,955	0,0048
PZABP 9 Eu	9,092	4,992	1,886	8,670	3,203	2,056	0,0054
PZABP 10 Eu	9,282	5,100	1,871	8,870	3,223	2,051	0,0055

De acordo com a teoria apresentada na seção 3.2.2, para obtenção dos parâmetros de JO 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 dipolos elétricos, 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. Para usar a equação (3.2.27), os elementos de matriz reduzidos ($U^{(\lambda)}$) relacionados as transições devem ser conhecidos e os seus valores são mostrados na Tabela 5.9 (CARNALL; CROSWHITE; CROSWHITE, 1978; BABU; JAYASANKAR, 2000; ZHI-QIANG et al., 2003). Para os cálculos, necessita-se também do valor da intensidade de linha de dipolo magnético S^{dm} que é igual a $1,0798 \times 10^{-41} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ (ZHI-QIANG et al., 2003). Como já foi mencionado, S^{dm} é independente do material hospedeiro.

Tabela 5.9 – Transições dos íons de Eu^{3+} com os respectivos comprimentos de onda do pico (nm) de emissão, o número de onda equivalente (cm^{-1}) e os elementos de matriz reduzidos ($U^{(\lambda)}$, $\lambda = 2, 4$ e 6).

Transição	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})	Elementos de Matriz Reduzidos		
			$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611	16367	0,0032	0	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	701	14265	0	0,0023	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	811	12330	0	0	0,0003

A razão de intensidades (I_J/I_1) são calculadas a partir dos espectros de emissão, sendo que a intensidade I_1 é a área integrada sob a banda de emissão para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e as intensidades I_J estão relacionadas com as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde $J = 2, 4$ e 6), respectiva-

mente. Os valores da razão de intensidades encontram-se na Tabela 5.10. Com a utilização da equação (3.2.27) e dos valores da Tabela 5.9, obtém-se os parâmetros de JO para as amostras PZABP xEu e os seus valores encontram-se na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – A razão de intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) obtidos para as amostras PZABP xEu usando laser 532 nm para excitação.

	Razões das Intensidades			Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)		
	I_2/I_1	I_4/I_1	I_6/I_1	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PZABP 1 Eu	3,639	0,607	0,022	6,518	2,284	0,979
PZABP 2 Eu	3,637	0,605	0,024	6,515	2,278	1,071
PZABP 3 Eu	3,658	0,616	0,025	6,552	2,316	1,099
PZABP 4 Eu	3,641	0,606	0,027	6,522	2,280	1,218
PZABP 5 Eu	3,637	0,607	0,025	6,514	2,285	1,130
PZABP 6 Eu	3,667	0,611	0,028	6,568	2,298	1,257
PZABP 7 Eu	3,650	0,610	0,028	6,537	2,295	1,251
PZABP 8 Eu	3,655	0,604	0,031	6,547	2,273	1,364
PZABP 9 Eu	3,670	0,598	0,031	6,574	2,251	1,376
PZABP 10 Eu	3,677	0,602	0,030	6,586	2,267	1,321

Para as amostras PZABP 1Te xEu, os parâmetros de Judd-Ofelt serão determinados apenas utilizando as três transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ dos espectros de absorção e de emissão óptica. A obtenção dos mesmos é similar ao utilizado para as amostras PZABP xEu.

A Tabela 5.11 apresenta os valores das áreas sob a banda do coeficiente de absorção e a força de oscilador experimental. Já a Tabela 5.12 apresenta os valores obtidos para a intensidade de linha experimental devido as transições permitidas por dipolo elétrico e os parâmetros de Judd-Ofelt, obtidos pela absorção, para as amostras PZABP 1Te xEu.

Tabela 5.11 – Áreas sob a banda do coeficiente de absorção e a força de oscilador experimental (f_{exp}) para as amostras PZABP 1Te xEu.

	Integral do coeficiente de absorção (cm^{-2})			Força de Oscilador Experimental ($\times 10^{-7}$)		
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
PZABP 1Te 1Eu	18,352	82,148	18,851	1,807	8,088	1,856
PZABP 1Te 2Eu	33,675	166,614	34,346	1,683	8,329	1,717
PZABP 1Te 3Eu	46,833	238,652	47,796	1,568	7,988	1,600
PZABP 1Te 4Eu	58,898	297,055	60,484	1,470	7,416	1,510
PZABP 1Te 5Eu	70,071	381,481	72,568	1,416	7,709	1,467

Tabela 5.12 – Intensidade de linha de dipolo elétrico experimental (S_{exp}^{de}) e os parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) para as amostras PZABP 1Te xEu.

	$S_{exp}^{de} \times 10^{-41} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$			Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)		
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PZABP 1Te 1Eu	0,971	4,729	1,281	6,930	3,822	1,321
PZABP 1Te 2Eu	0,904	4,867	1,184	6,407	3,558	1,359
PZABP 1Te 3Eu	0,841	4,663	1,102	5,964	3,310	1,302
PZABP 1Te 4Eu	0,788	4,323	1,039	5,621	3,100	1,207
PZABP 1Te 5Eu	0,758	4,491	1,008	5,455	2,984	1,254

Na Tabela 5.13 são apresentados os valores das razões de intensidades e os parâmetros de JO, obtidos pela emissão, para as amostras PZABP 1Te xEu.

Tabela 5.13 – As razões das intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para as amostras PZABP 1Te xEu obtidos pela emissão usando laser 532 nm para excitação.

	Razões das Intensidades			Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)		
	I_2/I_1	I_4/I_1	I_6/I_1	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PZABP 1Te 1 Eu	4,140	0,724	0,032	7,416	2,723	1,436
PZABP 1Te 2 Eu	3,885	0,682	0,027	6,959	2,567	1,203
PZABP 1Te 3 Eu	3,857	0,648	0,027	6,908	2,439	1,190
PZABP 1Te 4 Eu	3,839	0,649	0,032	6,876	2,444	1,427
PZABP 1Te 5 Eu	3,831	0,653	0,028	6,861	2,456	1,265

Os parâmetros de Judd-Ofelt também foram obtidos usando os espectros de emissão para os dois conjuntos de amostras, sendo utilizado o laser 325 nm para excitação. Os resultados dos mesmos são apresentados na Tabela 5.14, para as amostras PZABP xEu, e na Tabela 5.15, para as amostras PZABP 1Te xEu, juntamente com as razões de intensidades.

Tabela 5.14 – As razões das intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para as amostras PZABP xEu obtidos pela emissão usando laser 325 nm para excitação.

	Razões das Intensidades			Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)		
	I_2/I_1	I_4/I_1	I_6/I_1	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PZABP 1 Eu	3,654	0,812	0,044	6,551	3,059	1,960
PZABP 2 Eu	3,603	0,718	0,030	6,457	2,705	1,319
PZABP 3 Eu	3,648	0,703	0,025	6,537	2,645	1,132
PZABP 4 Eu	3,858	0,715	0,023	6,911	2,691	1,032
PZABP 5 Eu	3,858	0,689	0,026	6,911	2,592	1,154
PZABP 6 Eu	3,865	0,680	0,024	6,922	2,558	1,072
PZABP 7 Eu	3,904	0,688	0,024	6,992	2,590	1,093
PZABP 8 Eu	3,954	0,680	0,024	7,080	2,559	1,063
PZABP 9 Eu	4,012	0,682	0,027	7,181	2,564	1,200
PZABP 10 Eu	4,058	0,680	0,026	7,261	2,559	1,148

Tabela 5.15 – As razões das intensidades de emissões e os parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para as amostras PZABP 1Te xEu obtidos pela emissão usando laser 325 nm para excitação.

	Razões das Intensidades			Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)		
	I_2/I_1	I_4/I_1	I_6/I_1	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PZABP 1Te 1 Eu	4,420	1,321	0,063	7,920	4,973	2,803
PZABP 1Te 2 Eu	4,075	0,906	0,042	7,300	3,409	1,891
PZABP 1Te 3 Eu	3,823	0,780	0,031	6,847	2,937	1,371
PZABP 1Te 4 Eu	3,993	0,783	0,028	7,149	2,945	1,268
PZABP 1Te 5 Eu	4,071	0,780	0,030	7,288	2,936	1,330

Para fim de comparação, são apresentados nas Figuras 5.29 e 5.30 os resultados dos parâmetros de Judd-Ofelt obtidos através dos espectros de absorção, utilizando apenas as três transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. As Figuras também apresentam os resultados obtidos para as mesmas amostras através da fotoluminescência utilizando os lasers 325 nm e 532 nm.

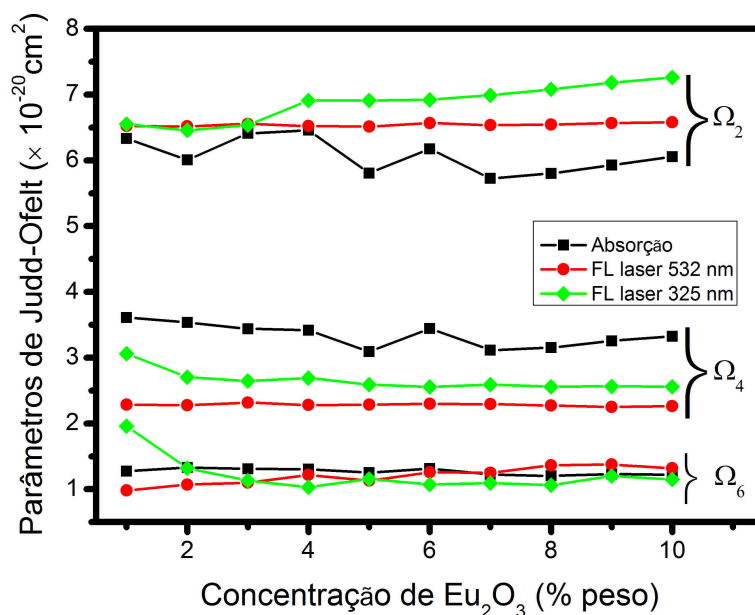


Figura 5.29 – Comparação dos Parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP xEu.

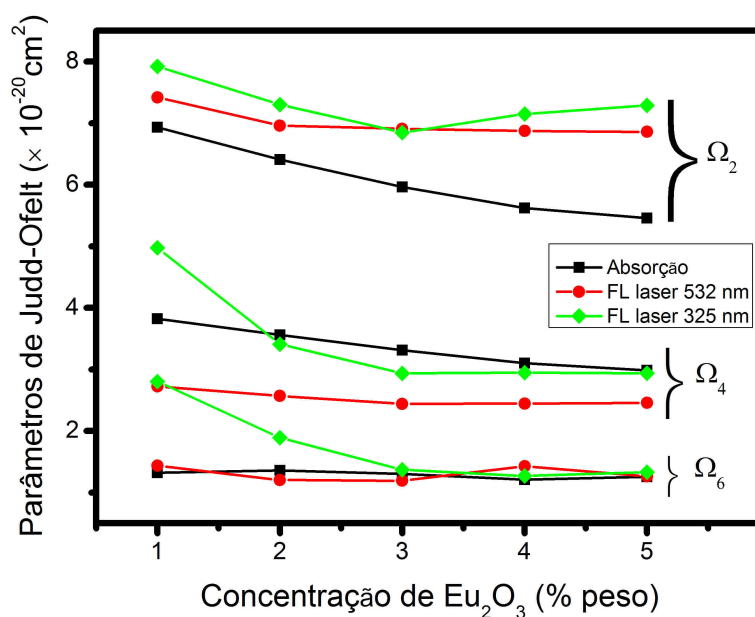


Figura 5.30 – Comparação dos Parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras PZABP 1Te xEu.

Como pode ser visto, os valores encontrados para os parâmetros de JO, seja para as amostras PZABP xEu ou PZABP 1Te xEu, ambos seguem uma mesma tendência, ou seja, $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$. Observa-se também, que Ω_λ obtidos para os dois conjuntos de amostras apresentam praticamente os mesmos comportamentos.

Dentre os três parâmetros de JO, 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 do íon. Já o parâmetro Ω_4 está associado a interação estrutural de longo alcance e o seu aumento indica maior força de repulsão sofrida pelos íons e 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 (GSCHNEIDNER; EYRING, 1998; DANTAS et al., 2011).

Portanto, como o parâmetro Ω_2 é maior para os dois conjuntos de amostras, tem-se que a simetria ao redor dos íons é baixa para ambas amostras. Também, observa-se que Ω_2 para as amostras PZABP 1Te xEu são ligeiramente maiores que os da PZABP xEu. Então, pode-se dizer que a simetria é menor ainda para o conjunto PZABP 1Te xEu.

Para fim de comparação dos resultados deste trabalho com outros sistemas vítreos, a Tabela 5.16 apresenta alguns valores para os parâmetros de Judd-Ofelt para alguns sistemas vítreos. Ao compará-los com os obtidos nesse trabalho, vê-se que os mesmos estão próximos de outros sistemas vítreos.

Tabela 5.16 – Parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para outros sistemas vítreos.

Sistemas vítreos	Ω_2	Ω_4	Ω_6	
ZFPEu	6,06	5,77	0,93	(VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
25CaO - 12,375La ₂ O ₃ - 62,5B ₂ O ₃ - 0,125Eu ₂ O ₃	5,73	5,42	0,42	(CHAKRABARTI et al., 2007)
PKBAEu	8,07	6,30	0,45	(BABU et al., 2007)
PKBFAEu	6,15	3,66	0,45	(BABU et al., 2007)
35K ₂ O - 5MgO - 60SiO ₂	6,54	3,57	0,28	(NAGENO et al., 1994)
79TeO ₂ - 20Li ₂ CO ₃ - 1Eu ₂ O ₃	11,06	4,58	0,96	(KUMAR; RAI; RAI, 2002)
PKFMAEu10	8,47	3,85	1,86	(KUMAR et al., 2011)

5.7 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 4.7. Para os dois conjuntos de amostras foram medidos os tempos do estado excitado 5D_0 dos íons de Eu^{3+} . A Figura 5.31 mostra uma curva típica para o decaimento radioativo dos íons de Eu^{3+} , ao fazer um ajuste do

tipo exponencial sobre os dados experimentais, encontram-se os valores dos tempos de vidas experimentais para emissão destes íons para o estado excitado 5D_0 , medido através da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611 nm). Para todas as amostras, a curva de decaimento é semelhante a curva apresentada na Figura 5.31.

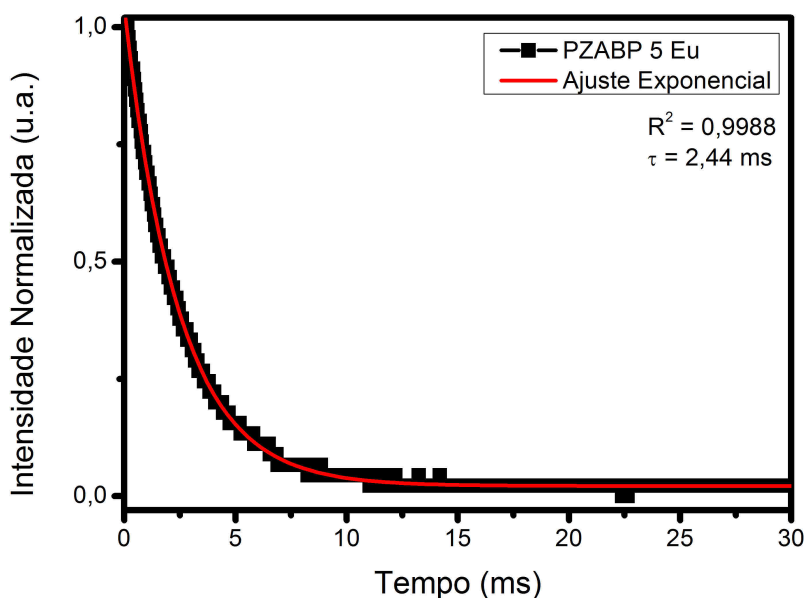


Figura 5.31 – Curva de decaimento radiativo para o nível 5D_0 com ajuste exponencial para a amostra PZABP 5Eu.

Na Figura 5.32 encontra-se o comportamento do tempo de vida (juntamente com os desvios médios) em função da variação da concentração de Eu^{3+} , utilizando o laser 532 nm para excitação. Os tempos de vida mudam de 2,34 à 2,47 ms para as amostras PZABP xEu quando a concentração de íons de Eu^{3+} mudou de 1,0 à 10,0 % peso. Já para as amostras PZABP 1Te xEu, os tempos de vida variam de 2,22 à 2,35 ms quando a concentração de Eu^{3+} mudou de 1,0 a 5,0 % peso. Observa-se que com o aumento da concentração de európio também há um ligeiro aumento do tempo de vida, que pode ser atribuído a diminuição da simetria em torno dos íons de Eu^{3+} (KESAVULU et al., 2013). A reabsorção dos fótons emitidos pelos íons de Eu^{3+} também gera aumento do tempo de vida experimental. Porém, ao adicionar Te (presença de ZnTe), há um decréscimo no valor do tempo de vida das amostras PZABP 1Te xEu comparado com o tempo de vida das amostras PZABP xEu. Portanto, pode-se dizer que os íons de Eu^{3+} estão transferindo energia para as nanopartículas de ZnTe e/ou para a matriz vítrea.

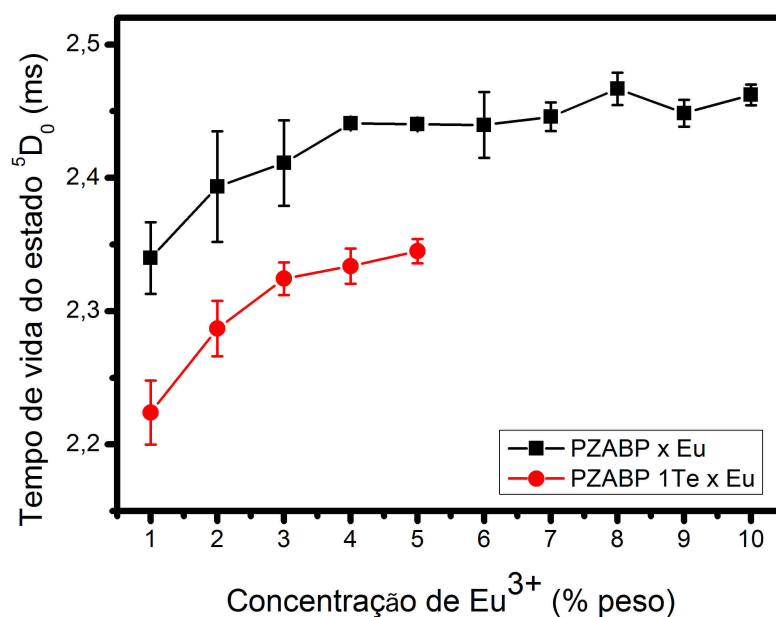


Figura 5.32 – Variação do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.

Como discutido na seção 3.2, com base na teoria de JO pode-se calcular o tempo de vida radiativo τ_{cal} . De posse desse dados, com a utilização da equação (3.2.20) obtém-se a eficiência quântica η de emissão para as amostras. Assim, a Tabela 5.17 mostram os valores obtidos experimentalmente para os tempos de vida e os calculados usando a teoria de JO (equação (3.2.19)), usando os espectros de absorção óptica e emissão (excitados com laser 532 nm), respectivamente, para as amostras PZABP xEu, e os valores das eficiências quânticas para tais amostras. Para as duas maneiras utilizadas nos cálculos, os valores obtidos da eficiência quântica ficaram entre 82% e 89% quando se utilizou os resultados da absorção e em torno de 85% ao usar os espectros de emissão.

Tabela 5.17 – Tempos de vida experimental (*ms*) e calculado (*ms*) e a eficiência quântica para as amostras PZABP xEu.

	$\tau_{exp} (ms)$	$\tau_{cal}^{(Abs)} (ms)$	$\tau_{cal}^{(FL)} (ms)$	$\eta^{(Abs)}(\%)$	$\eta^{(FL)}(\%)$
PZABP 1 Eu	2,34	2,76	2,88	85	81
PZABP 2 Eu	2,39	2,86	2,88	84	83
PZABP 3 Eu	2,41	2,75	2,86	88	84
PZABP 4 Eu	2,44	2,74	2,88	89	85
PZABP 5 Eu	2,44	2,98	2,88	82	85
PZABP 6 Eu	2,44	2,81	2,86	87	85
PZABP 7 Eu	2,45	3,00	2,87	82	85
PZABP 8 Eu	2,47	2,97	2,87	83	86
PZABP 9 Eu	2,45	2,91	2,86	84	86
PZABP 10 Eu	2,46	2,86	2,86	86	86

A Tabela 5.18 mostra os valores obtidos experimentalmente dos tempos de vida e os calculados pela teoria de JO, usando também a absorção óptica e fotoluminescência (laser 532 nm para excitação), juntamente com as eficiências quânticas para as amostras PZABP 1Te xEu, respectivamente. Observa-se que os valores da eficiência quântica obtidos com a absorção diminuem com aumento da concentração de Eu^{3+} e ficaram em torno de 85% usando a emissão. Essa diferença nos resultados é devido a presença das nanopartículas de $ZnTe$. No entanto, ao comparar os resultados para os dois conjuntos de amostras, observa-se que a eficiência quântica não sofre uma variação apreciável a medida que a concentração dos íons de Eu^{3+} foi aumentada, com exceção do resultado de eficiência quântica das PZABP 1Te xEu obtidos com a absorção.

Tabela 5.18 – Tempos de vida experimental (*ms*) e calculado (*ms*) e a eficiência quântica η para as amostras PZABP 1Te xEu.

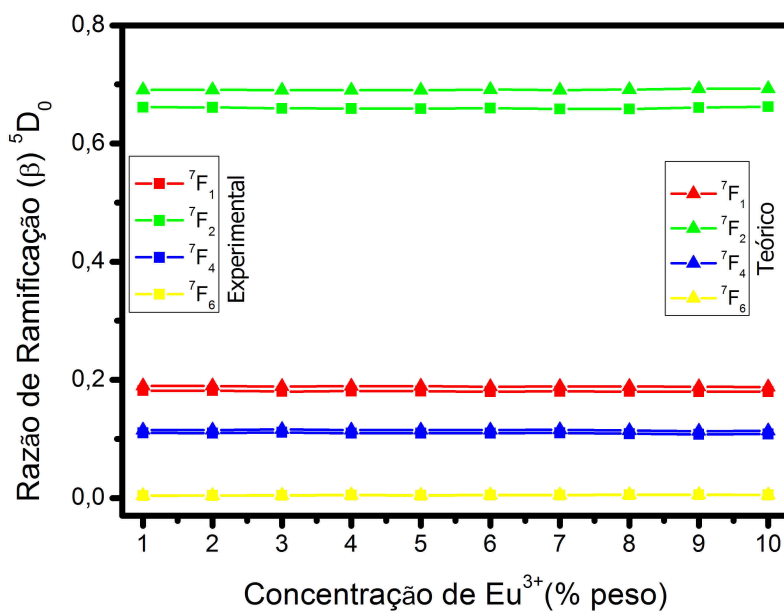
	$\tau_{exp} (ms)$	$\tau_{cal}^{(Abs)} (ms)$	$\tau_{cal}^{(FL)} (ms)$	$\eta^{(Abs)}(\%)$	$\eta^{(FL)}(\%)$
PZABP 1Te 1 Eu	2,22	2,59	2,57	86	86
PZABP 1Te 2 Eu	2,29	2,75	2,71	83	84
PZABP 1Te 3 Eu	2,32	2,91	2,74	80	85
PZABP 1Te 4 Eu	2,33	3,04	2,75	77	85
PZABP 1Te 5 Eu	2,35	3,12	2,75	75	85

Para fim de comparação dos resultados deste trabalho com outros sistemas vítreos, a Tabela 5.19 apresenta alguns valores para os tempos de vida experimentais dos íons de Eu^{3+} em outros sistemas vítreos. Ao compará-los com os obtidos nesse trabalho, vê-se que os mesmos estão próximos de outros sistemas vítreos.

Tabela 5.19 – Tempos de vida experimentais de íons de Eu^{3+} em outros sistemas vítreos.

Sistemas vítreos	τ_{exp} (ms)	
ZFPEu	2,27 - 2,55	(VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
25CaO - 12,375La ₂ O ₃ - 62,5B ₂ O ₃ - 0,125Eu ₂ O ₃	2,12	(CHAKRABARTI et al., 2007)
PKBAEu	2,44 - 2,52	(BABU et al., 2007)
PKBFAEu	2,52	(BABU et al., 2007)
79TeO ₂ - 20Li ₂ CO ₃ - 1Eu ₂ O ₃	0,310	(KUMAR; RAI; RAI, 2002)
PKFMAEu10	2,54	(KUMAR et al., 2011)

É possível obter as razões de ramificação teórica através da utilização da equação (3.2.18) e estas podem ser comparadas às obtidas experimentalmente através dos espectros de fotoluminescência (vide equação (5.5.1)). As Figuras 5.33 e 5.34 apresentam as razões de ramificação experimental e teóricas para comparação.

**Figura 5.33** – Razão de ramificação experimental e teórica para as amostras PZABP xEu.

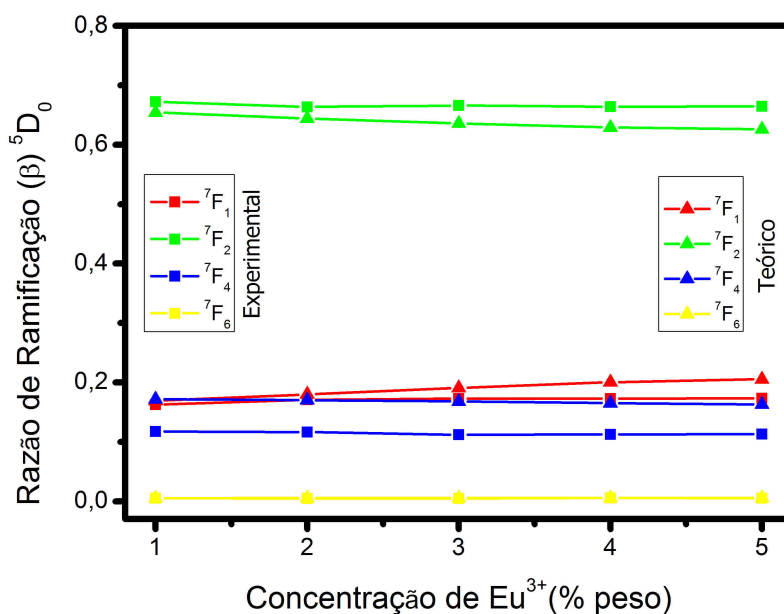


Figura 5.34 – Razão de ramificação experimental e teórica para as amostras PZABP 1Te xEu.

Observa-se que os resultados das razões de ramificação são praticamente iguais para os dois conjuntos de amostras e que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta maior valor em ambas amostras ficando aproximadamente em 0,64.

Também, foram obtidos os tempos de vida experimentais do estado excitado 5D_0 dos íons de Eu^{3+} para os dois conjuntos de amostras utilizando o laser 325 nm como fonte de excitação. A Figura 5.35 apresenta o comportamento do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu.

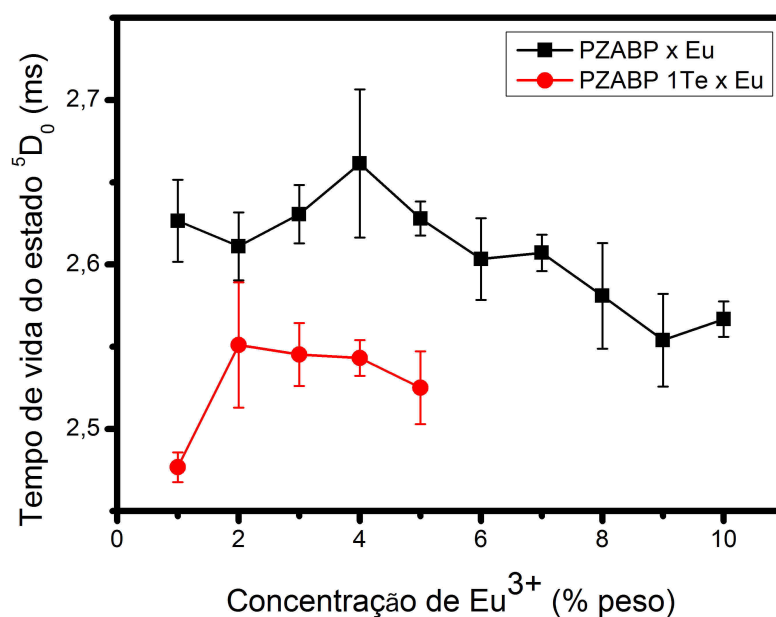


Figura 5.35 – Variação do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu, obtido usando o laser 325 nm para excitação.

Assim, como visto anteriormente, as amostras PZABP xEu apresentam valores dos tempos de vidas experimentais maiores que as PZABP 1Te xEu. Ao comparar os tempos de vida experimentais obtido com as duas excitações, observa-se que os valores obtidos com o laser 325 nm são maiores para os dois conjuntos de amostras. Esse aumento é devido ao fato que a excitação em 325 nm excita os elétrons para o estado ${}^5\text{H}_3$ (estado mais energético que o estado alcançado pelos elétrons quando excitado com o laser 532 nm) e estes levam um tempo para decair ao estado ${}^5\text{D}_0$ (estado onde há emissão de fótons) via emissão não radiativa, o que gera esse aumento. A Figura 5.36 mostra a diferença entre os tempos de vida experimentais devido a excitação com os lasers 325 nm e 532 nm para o estado ${}^5\text{D}_0$ dos íons de Eu^{3+} .

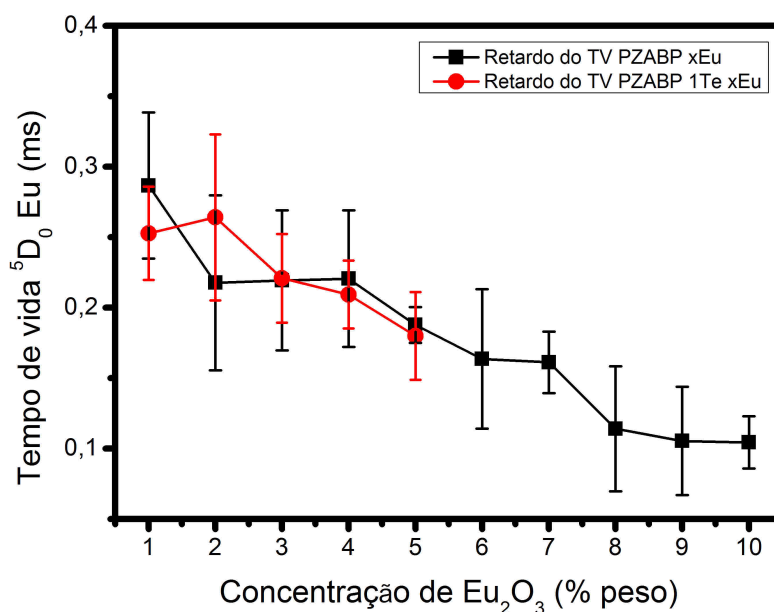


Figura 5.36 – Diferença do tempo de vida em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu devido a excitação com 325 nm e 532 nm.

Observa-se que a diferença dos tempos de vida para o estado 5D_0 dos íons de Eu^{3+} diminui com aumento da concentração e essa diminuição é praticamente a mesma para os dois conjunto de amostras.

5.8 Lente Térmica e Capacidade Térmica Volumétrica

As medidas utilizando a técnica de espectroscopia de LT seguiu a montagem descrita na seção 4.8. Para as amostras sem a presença do *Te* (PZABP xEu) não foi possível de realizar medidas devido à baixa absorção no comprimento de onda para o laser de excitação (514 nm) não formando lente térmica. Os efeitos só foram observados nas amostras PZABP 1Te xEu.

A Figura 5.37 mostra o transiente de lente térmica para a amostra PZABP 1Te 0Eu.

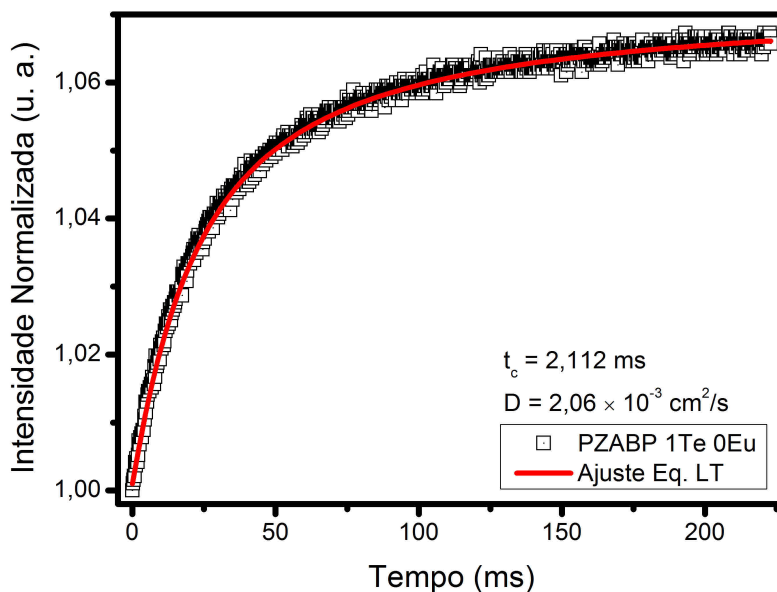


Figura 5.37 – Transiente de lente térmica para a amostra PZABP 1Te 0Eu.

Observa-se que a intensidade do sinal de lente térmica aumenta com o passar do tempo, isso indica que a lente térmica formada é do tipo convergente. Este mesmo comportamento também foi observado para as amostras PZABP 1Te xEu ($x = 1, 2, \dots, 5$). Usando a equação de Lente Térmica (equação (3.4.1)) para fazer ajuste da curva obtido experimentalmente (vide Figura 5.37), obtém-se o tempo térmico característico t_c e utilizando a equação (3.4.2), chega-se a difusividade térmica D .

Os resultados de D encontrados para as amostras PZABP 1Te xEu são apresentados na Figura 5.38 com o correspondente desvio médio, tais valores, são apresentados na Tabela 5.20. Os valores encontrados para difusividade térmica apresentam uma alta dispersão devido a inhomogeneidade local nas amostras. Mas pode-se dizer que a difusividade permaneceu constante com a variação da concentração dos íons de Eu^{3+} .

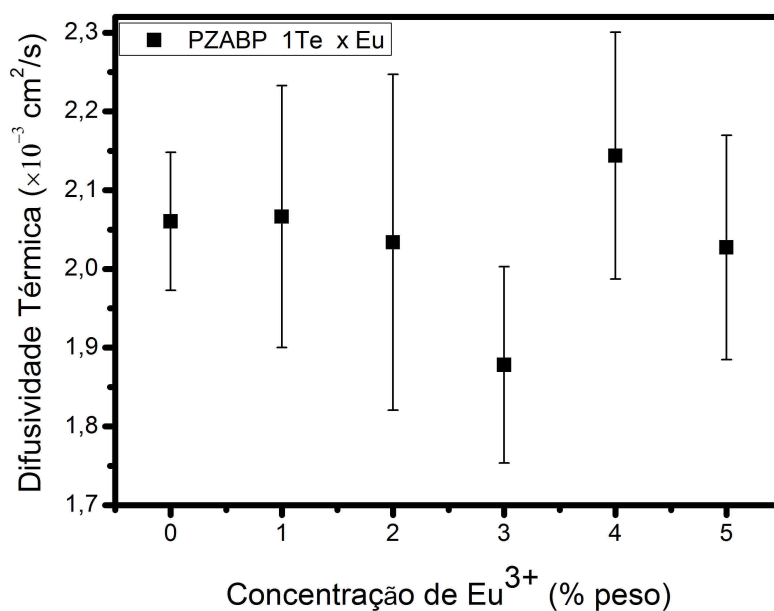


Figura 5.38 – Difusividade térmica média com desvio médio em função da concentração de Eu^{3+} para as amostras PZABP 1Te x Eu.

A condutividade térmica K de um material (a temperatura ambiente) é governada por fônons é dada por $K = C v_s l / 3$, onde v_s é a velocidade média dos fônons, l é o caminho livre médio dos fônons e C é a capacidade térmica. l é limitado pelas interações anarmônicas com outros fônons ou espalhamento com imperfeições, elétrons ou impurezas. Como D está relacionada com a K por $D = K / \rho C$, então $D = v_s l / 3 \rho$ (GAO et al., 2009).

Os modelos que consideram a dependência do tamanho dos nanocristais semicondutores com D , quando comparado ao respectivo *bulk*, tem sido descritos na literatura (SERQUEIRA et al., 2011). Tais modelos incluem também espalhamento de fônons devido a interface e superfície das nanopartículas. Como o efeito de ρ com o tamanho das nanopartículas deve ser desprezível, as contribuições principais para D e K , devem ser dados por v_s e l (YANG; ARMELLIN; LI, 2008). No entanto, outros efeitos como espalhamento de fônons com a interface das nanopartículas e o transporte de fônons na interface das nanopartículas (que pode ser parcialmente especular e parcialmente difuso) também podem desempenhar um papel importante no transporte térmico. Tem sido demonstrado que D diminui com o aumento das superfícies ou interfaces das nanopartículas (YANG; ARMELLIN; LI, 2008). Aparentemente os resultados obtidos para a difusividade térmica, apresentados na Figura 5.38, não sofrem alterações devido aos tamanhos dos nanocristais não mudarem significativamente com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Assim, uma mudança em D não devem ser esperado.

Com a técnica de lente térmica também é possível encontrar a variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), com auxílio da equação (3.4.3). A Figura 5.39 mostra a variação da fase θ com a potência do feixe incidente P_e na amostra PZABP 1Te 0Eu. Ao ajustar

uma reta aos dados experimentais obtém-se a inclinação da reta de $-4,548 \text{ rad/W}$.

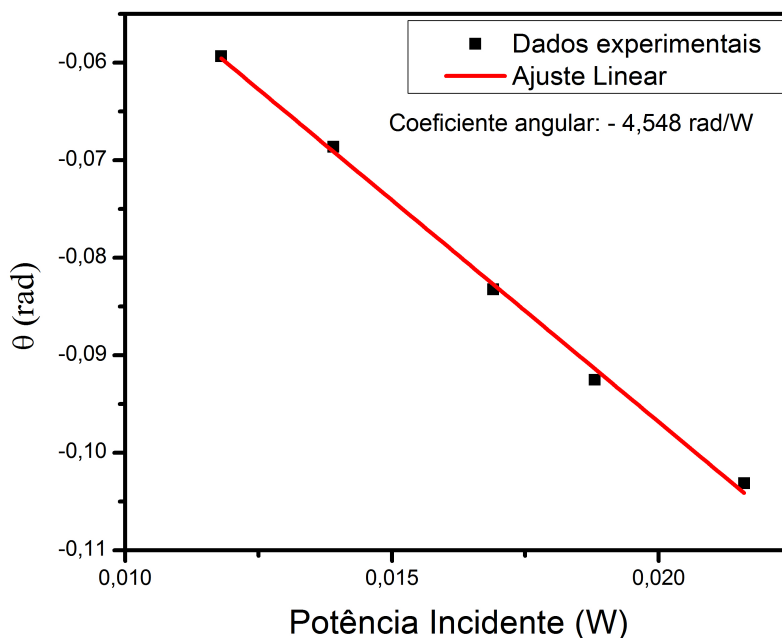


Figura 5.39 – Variação da fase θ em função da potência de excitação (P_e) para a amostra PZABP 1Te 0Eu.

Para utilizar a equação 3.4.3,

$$\theta = -\frac{\ell_{ef}A}{K\lambda_p}\varphi\frac{ds}{dT}P_e \quad (5.8.1)$$

é preciso conhecer a condutividade térmica, que é dada por $K = \rho cD$. Como já se sabe o valor de D , precisa-se do valor ρc . A obtenção do mesmo é feita como descrito nas seções 3.5 e 4.9 através da técnica de medidas de capacidade térmica volumétrica. As Figuras 5.40 e 5.41 mostram as relaxações térmicas para a amostra PZABP 1Te 0Eu.

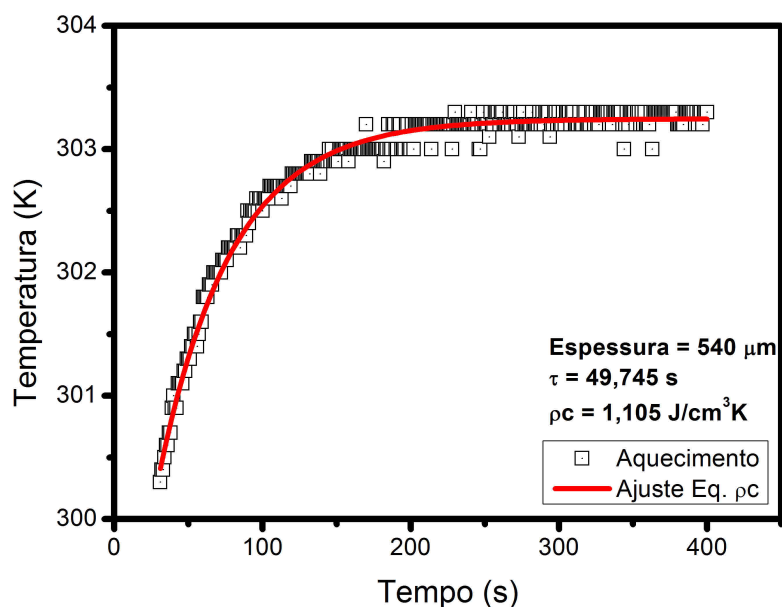


Figura 5.40 – Curva de aquecimento para a amostra PZABP 1Te 0Eu com ajuste teórico (Eq. 3.5.1).

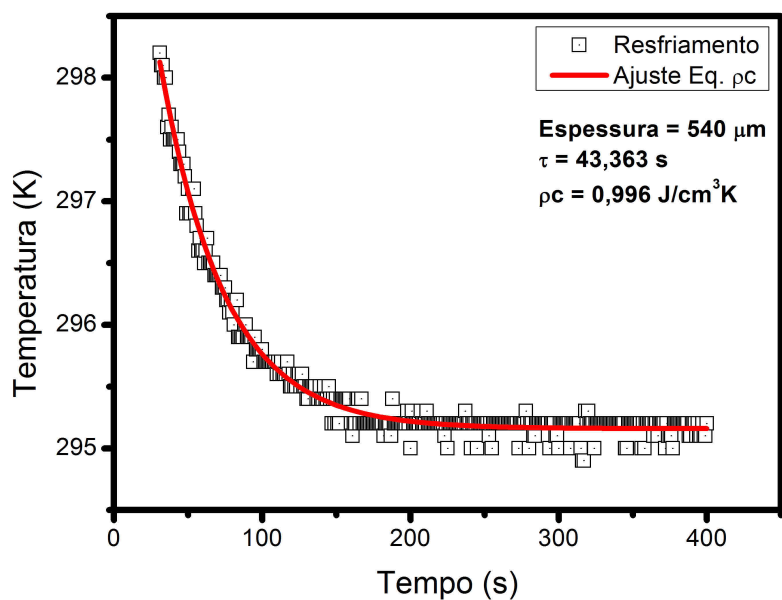


Figura 5.41 – Curva de resfriamento para a amostra PZABP 1Te 0Eu com ajuste teórico (Eq. 3.5.1).

Ao fazer ajuste da equação (3.5.1) com os dados experimentais, obtém-se τ e com o uso da equação (3.5.2), chega-se ao valor da capacidade térmica volumétrica, fazendo a média para cada processo, tem-se que $\rho c = 1,05 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$. Para as outras amostras PZABP 1Te xEu, $x = 1, 2, \dots, 5$, utilizou-se este valor de ρc para a determinação de K . Os parâmetros termo-ópticos tais como, coeficiente de absorção (A), difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), fração

de energia convertida em calor (φ), variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) para as amostras PZABP 1Te xEu são apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – As propriedades termo-ópticas para as amostras PZABP 1Te xEu.

Amostras	ℓ (cm)	A (cm^{-1})	t_c (ms)	D ($10^{-3}cm^2/s$)	ρc (J/cm^3K)	K ($10^{-3}W/cmK$)	φ	ds/dT ($10^{-6}K^{-1}$)
PZABP 1Te 0Eu	0,182	7,514	2,112	2,06	1,05	2,16	1	0,84
PZABP 1Te 1Eu	0,188	5,843	2,104	2,07	1,05	2,17	0,288	3,55
PZABP 1Te 2Eu	0,167	2,902	2,138	2,03	1,05	2,14	0,304	3,26
PZABP 1Te 3Eu	0,165	2,014	2,315	1,88	1,05	1,97	0,294	2,87
PZABP 1Te 4Eu	0,155	2,270	2,028	2,14	1,05	2,25	0,295	4,71
PZABP 1Te 5Eu	0,181	2,042	2,144	2,03	1,05	2,13	0,295	2,81

Nos cálculos da fração de energia convertida em calor, dada por $\varphi = 1 - \eta(\lambda_{ex}/\langle\lambda_{em}\rangle)$, foram utilizados os resultados obtidos na fotoluminescência para obtenção de λ_{em} e η apresentado na Tabela 5.18. Os resultados apresentados na Tabela 5.20 apresentaram alterações nos valores de ds/dT com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Acredita-se que essas variações do ds/dT sejam devidas a variações do coeficiente absorção das amostras no comprimento de onda do laser de excitação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Observou-se que os íons de európio e o telúrio foram bem incorporados pela matriz vítrea PZABP através das técnicas de absorção óptica, fotoluminescência e espectroscopia Raman.

Com a absorção óptica foi possível observar bandas de absorção dos íons de Eu^{3+} na região do ultravioleta (em torno de 300 nm) devido à alta transparência desse sistema vítreo, na faixa do ultravioleta ao infravermelho médio (290 nm – 2500 nm), comparado com outros. Constatou-se também com a absorção óptica que a dopagem com telúrio deu origem aos NCs de *ZnTe* na forma de PQs e *bulk*. Também, foi observado que o aumento da concentração dos íons de Eu^{3+} nas amostras PZABP 1Te xEu inibiu a formação dos *ZnTe bulk*, por causa da diminuição na banda de absorção em torno de 540 nm com o aumento concentração de európio. Dentro da aproximação de massa efetiva estimou-se os tamanhos dos pontos quânticos obtendo uma concordância com os tamanhos obtidos por (DANTAS et al., 2010; NETO et al., 2013) através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM).

Com a técnica de fotoluminescência, na região do visível, foi possível observar uma emissão avermelhada intensa pertencente aos íons de Eu^{3+} , sendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm), a de maior intensidade independente de se excitar com o laser de 325 nm ou de 532 nm. Verificou-se que a presença de *ZnTe* fez diminuir a emissão dos íons de európio. Essa queda é atribuída a absorção do laser de excitação e/ou emissão dos íons de Eu^{3+} pelo *ZnTe bulk*. Com a fotoluminescência resolvida no tempo, verificou-se uma queda no tempo de vida com a adição de nanopartículas de *ZnTe*. Essa queda é se deve à transferência de energia dos íons de Eu^{3+} para as nanopartículas o que resulta na queda da intensidade da fotoluminescência. Contrário a esta tendência, a eficiência quântica não sofreu uma alteração significativa quando aumentamos a concentração dos íons de Eu^{3+} para os dois conjuntos de amostras PZABP xEu e PZABP 1Te xEu. A razão de tal comportamento se deve ao fato dos íons de Eu^{3+} serem fortes emissores de luz o que implica então na pouca mudança da eficiência quântica.

Os parâmetros de Judd-Ofelt foram obtidos para os dois conjuntos de amostras, utilizando os espectros de absorção e emissão com valores praticamente idênticos. A partir dos valores dos parâmetros e pelo fato de $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, pode-se dizer que a simetria é menor em torno dos íons de Eu^{3+} o que confirma a previsão obtida na fotoluminescência (presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$).

A difusividade térmica das amostras PZABP 1Te xEu não apresentaram uma variação com o aumento da concentração dos íons de Eu^{3+} . Este resultado dá indícios de que a adição de dopantes na matriz não cria novos canais térmicos fazendo com que haja diminuição da difusividade térmica.

A técnica de lente térmica juntamente com a técnica de capacidade térmica volumétrica, permitiu a obtenção dos valores da variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT , para as amostras PZABP 1Te xEu. Aparentemente a variação de ds/dT está muito ligado ao valor do coeficiente de absorção de cada amostra. Como o coeficiente de absorção não apresentou um comportamento muito bem definido (vide Tabela 5.20) não foi possível prever um comportamento do ds/dT em função da concentração de Eu^{3+} .

Em resumo, o sistema vítreo PZABP é uma boa matriz hospedeira para íons terras raras devido à larga janela óptica de transmitância. As amostras estudadas são possíveis candidatas para serem usadas como meio ativo de laser no vermelho (611 nm) devido à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos íons de Eu^{3+} , ser a mais intensa ($\beta > 0,5$) e apresentarem alta eficiência quântica de emissão, em torno de 85%. Para ação laser, um valor elevado de difusividade térmica é importante, pois permite que o material dissipe calor rapidamente, além de, se possível, um baixo valor da variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT). As amostras com nanopartículas $ZnTe$ apresentaram valores de difusividade térmica comparáveis a outros sistemas vítreos (CAMPBELL et al., 2000; KASSAB et al., 2006). Portanto, as amostras PZABP co-dopadas se apresentam como boas candidatas a ação laser.

Trabalhos Futuros

Realizar o tratamento térmico nas amostras com nanopartículas semicondutoras de $ZnTe$ para que ocorra a nucleação e o crescimento das mesmas de forma a diminuir a dispersão de tamanho. Estudar melhor a formação e obter um controle de tamanho das nanopartículas. A partir do controle do tamanho das nanopartículas pode ser que se encontre condições ótimas de transferência de energia das mesmas para os íons de Eu^{3+} afim de melhorar as propriedades termo-ópticas do sistema vítreo. Sintetizar o sistema vítreo PZABP em um forno com atmosfera controlada para reduzir o número de hidroxilas para que se possa aumentar a região de transmitância desse sistema no infravermelho médio.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. de et al. *Optics Communications*, v. 281, p. 108–112, 2008.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. de F.; MAZALI, I. O. *Vidros (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola)*. [S.l.: s.n.], 2001. 241 p.
- BABU, A. M. et al. *Solid State Sciences*, v. 13, p. 574–578, 2011.
- BABU, P.; JAYASANKAR, C. K. *Physica B*, v. 279, p. 262, 2000.
- BABU, S. S. et al. *Journal of Luminescence*, v. 126, p. 109–120, 2007.
- BIJU, V. et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 391, p. 2469–2495, 2008.
- BROW, R. K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263-264, p. 1–28, 2000.
- BRUS, L. *Journal of Chemical Physics*, v. 80, p. 4403–4409, 1984.
- CAMPBELL, J. H. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263-264, p. 342–357, 2000.
- CAMPOS, C. E. M. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 3503, 2008.
- CARMO, A. P. et al. *Optical Materials*, v. 33, p. 1995–1998, 2011.
- CARMO, A. P. do. *Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro*. Dissertação (Mestrado em física) — Departamento de Física da 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 em física) — Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.
- CARNALL, W. T.; CROSWHITE, H.; CROSWHITE, H. M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. [S.l.: s.n.], 1978.
- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. *Journal of Chemical Physics*, v. 49, n. 10, p. 4450–4455, 1968.
- CARNALL, W. T. et al. *J. Chem. Phys.*, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- CARVALHO, E. A. *Estudo das propriedades térmicas e ópticas de materiais nanoestruturados*. Tese (Doutorado em física) — Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

- CHAKRABARTI, R. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, p. 1422–1426, 2007.
- DANTAS, N. O. et al. *Applied Physics Letters*, v. 101, p. 121903, 2012.
- DANTAS, N. O. et al. *Journal of Luminescence*, v. 131, p. 1029–1036, 2011.
- DANTAS, N. O. et al. *Optics Letters*, v. 35, p. 1329, 2010.
- DANTAS, N. O. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys*, v. 14, p. 3520–3529, 2012.
- DANTAS, N. O. et al. *Chemical Physics Letters*, v. 500, p. 46–48, 2010.
- DEUN, R. V. et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 7231–7241, 1998.
- EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; EHRT, D. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 208, p. 205–216, 1996.
- FLETCHER, L. B. et al. *Optical Materials Express*, v. 1, p. 845–855, 2011.
- FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. *Physical Review*, v. 127, n. 6, p. 2058–2075, 1962.
- FREITAS, A. M. de. *Espectroscopia de lente térmica aplicada a vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons Er^{3+}* . Dissertação (Mestrado em física) — Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2010.
- GAO, W. L. et al. *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 023507, 2009.
- GHOSH, B. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, p. 104, 2012.
- GORDON, J. P. et al. *Bulletin of the American Physical Society*, v. 9, p. 501, 1964.
- GRAHN, H. T. *Introduction to Semiconductor Physics*. [S.l.: s.n.], 1999. 196 p.
- GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Non-metallic Compounds - I*. [S.l.: s.n.], 1979. 664 p.
- GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [S.l.: s.n.], 1998. 492 p.
- GUO, Q. et al. *Journal of Crystal Growth*, v. 341, p. 7, 2012.
- HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. *Journal of Luminescence*, v. 136, p. 221–239, 2013.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. [S.l.: s.n.], 2009. 1056 p.
- INTERNET. 2013. Disponível em: <<http://www.tabelaperiodica.org/imprimir/>>. Acesso em: 01/10/2013 às 15:40h.
- IVASCU, C. et al. *Journal of Molecular Structure*, v. 993, p. 249, 2011.
- JUÁREZ, G. G. et al. *The European Physical Journal Special Topics*, v. 153, p. 171, 2008.
- JUDD, B. Optical Absorption Intensities of Rare - Earth Ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

- KASSAB, L. R. P. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3647–3652, 2006.
- KASSAB, L. R. P. et al. *Applied Physics Letters*, v. 94, p. 101912, 2009.
- KESAVULU, C. R. et al. *Materials Chemistry and Physics*, v. 141, p. 903–911, 2013.
- 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.
- LEE, H. S.; PARK, H. L.; KIM, T. W. *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 052108, 2008.
- LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; WHINERY, J. R. *Applied Physics Letters*, v. 5, n. 7, p. 141–143, 1964.
- LIMA, S. M. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, p. 215–227, 2000.
- NAGENO, Y. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 169, p. 288–284, 1994.
- NETO, M. C. et al. *Chemical Physics Letters*, v. 588, p. 188–192, 2013.
- OFELT, G. S. *Journal of Chemical Physics*, v. 37, p. 511, 1962.
- PATRA, S.; PRADHAN, S. K. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 5567, 2011.
- PINHEIRO, A. S. et al. *Optical Materials*, v. 33, p. 1975–1979, 2011.
- PINHEIRO, A. S. et al. *Chemical Physics Letters*, v. 592, p. 164–169, 2014.
- SALEM, A. M.; DAHY, T. M.; EL-GENDY, Y. A. *Physica B*, v. 403, p. 3027, 2008.
- SERQUEIRA, E. O. *Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} no sistema vítreo SNAB ($SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$) nanoestruturado com nanocristais de CdS*. Tese (Doutorado em física) — Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- SERQUEIRA, E. O. et al. *Chemical Physics Letters*, v. 504, p. 67–70, 2011.
- SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. *Chemical Physics*, v. 165, p. 385, 1992.
- SILVA, A. dos S. *Crescimento, caracterizações e estudo de nanocristais de ZnTe e $Zn_{1-x}Mn_xTe$ em matrizes vítreas*. Dissertação (Mestrado em física) — Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- SILVA, A. P. da. *Implantação das técnicas de fotoacústica e pc e aplicações em sistemas vítreos*. Tese (Doutorado em física) — Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.
- SILVA, G. H. *Espectroscopia de lente térmica aplicada em sistemas vítreos SNAB dopados com nanocristais de CdS e íons Nd^{3+}* . Dissertação (Mestrado em física) — Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2010.
- VIJAYA, N.; JAYASANKAR, C. K. *Journal of Molecular Structure*, v. 1036, p. 42–50, 2013.
- WU, W.-Y. et al. *Applied Physics Letters*, v. 51, p. 710–712, 1987.
- WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. [S.l.: s.n.], 1965. 241 p.

YANG, C. C.; ARMELLIN, J.; LI, S. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, p. 1482–1486, 2008.

YU, Y. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 471, p. 492, 2009.

ZACHARIASEN, W. H. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841, 1932.

ZHI-QIANG, Z. et al. *Chinese Physics Letters*, v. 20, n. 5, p. 654–656, 2003.

APÊNDICE A

Trabalhos Desenvolvidos

A seguir são listados os trabalhos publicados durante o doutorado.

- Propriedades ópticas de vidros óxidos com nanopartículas semicondutores co-dopado com íons terras raras.

Chemical Physics Letters 588 (2013) 188–192



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cpllett



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.

- Parâmetros de desempenho laser de vidros fosfatos transparentes no UV dopados com Yb^{3+} .

Chemical Physics Letters 592 (2014) 164–169



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Laser performance parameters of Yb^{3+} doped UV-transparent phosphate glasses

A.S. Pinheiro^{a,*}, A.M. Freitas^b, G.H. Silva^b, M.J.V. Bell^b, V. Anjos^b, A.P. Carmo^c, N.O. Dantas^a^a Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNIMS), Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil^b Grupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil^c Instituto Federal Fluminense – Campus Cabo Frio, CP 112015, CEP 28909-971 Cabo Frio, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2013

in final form 12 December 2013

Available online 21 December 2013

ABSTRACT

We report on optical investigation of phosphate glasses doped with Yb_2O_3 . UV-Vis and FT-NIR optical absorption, photoluminescence, time-resolved photoluminescence and refractometry techniques are used. Cluster formation of Yb^{3+} was not observed as well as, no evidence of cooperative luminescence among Yb^{3+} . An exponential decay of the ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ lifetime of ytterbium was found when the inter-ionic distance decreases. The quantum efficiency and laser performance were also investigated. Relatively high figure of merit was found, $0.33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ ms}$. The values of the minimum fraction of Yb^{3+} for minimum laser gain, pump saturation intensity and minimum absorbed pumping intensity were estimated.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Aceito para publicação:

Revista: Journal of Luminescence

Título: Eu³⁺ emission in phosphate glasses with high UV transparency

Autores: G. H. Silva, M. J. V. Bell, A. P. Carmo, A. S. Pinheiro, N. O. Dantas, V. Anjos,

Trabalho submetido ou a submeter:

- Enhancement of Yb^{3+} quantum efficiency and luminescence in Glasses doped with *ZnTe* Nanocrystals.