

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física  
Pós-Graduação em Física

Alexandre Peixoto do Carmo

**Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados  
com terras-raras para aplicações fotônicas**

Juiz de Fora  
2011

Alexandre Peixoto do Carmo

**Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados  
com terras-raras para aplicações fotônicas**

Tese apresentada ao Departamento de Física  
da Universidade Federal de Juiz de Fora, para  
a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadora:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria José Valenzuela Bell

Juiz de Fora  
Agosto de 2011

*Dedico este trabalho a todos que fazem  
ciência em prol da humanidade, e não para  
alimentar o próprio ego!*

## Agradecimentos

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria José V. Bell pela orientação, por todos os ensinamentos e pela paciência em momentos que travei ou fiz bobagem. Serei eternamente grato por você ter acreditado no meu potencial quando eu era apenas um aluno do terceiro período da graduação e por ter me dado suporte para chegar até aqui!

À minha noiva Penha Raggi pelo carinho e amor incondicional, por compartilhar os momentos de alegria e me incentivar a superar as dificuldades, e por ter tido paciência em esperar mais de nove anos para eu “terminar meus estudos”. Te amo Penha!!

À toda minha família pela educação e construção de valores. Em especial à minha super Mãe e minha irmã Cláudia pelo apoio e suporte, e ao meu Pai e minha irmã Cristina (*in memoriam*) que mesmo ausentes representam exemplos a serem seguidos.

Aos amigos de longa data Alberto Assafrão, Bruno Rizzuti, Gilberto Freitas, Leandro Guarniere, André de Lima, Wagner Augusto (Wagão), Denilson Resende, Filipe Salles, Odaléa e Vicente Rizzuti, Neide Santiago, Jonathas Guarine, Angela Coimbra, Grazielle Caon, Otávio Lomar, Rodolfo Grillo e Felipe Santos pelos momentos de descontração, incentivo e ajudas.

Aos amigos que já venceram a jornada e servem de inspiração Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise Assafrão, Prof. Dr. Marciano Carneiro, Pesquisador Dr. Carlos Eduardo Galhardo e Prof. Dr. Bruno Gonçalves.

A todos os amigos da pós, em especial ao Cleber, Alberto, Baltazar, Vanessa, Dante, Cristiano, Fabiana, Evandro, Danilo, Alcides, Tiago, Douglas e Luciana pelos churrascos.

Aos companheiros do Grupo de Espectroscopia de Materiais da UFJF Elaine, Alexandre, Rodrigo, Wesley, Alysson, Geraldo, Lyane, Thiago, Rogério e Samuel pelas ajudas e discussões. Agradeço também ao coordenador do grupo Prof. Dr. Virgílio dos Anjos.

Ao Mestre Paulo Santos do Hapkido e todos seus alunos e companheiros de treino pela ajuda em manter corpo e mente em equilíbrio e sadios.

Ao Prof. Dr. Noelio O. Dantas do LNMIS da UFU e ao Prof. Dr. Luiz C. Barbosa do GMVN da Unicamp e todos os seus colaboradores pela preparação das amostras.

A todos os professores e funcionários da UFJF, em especial ao Prof. Dr. José Luiz e ao secretário da pós-graduação Domingos.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para este trabalho e não citei o nome muito obrigado!

Este trabalho teve o apoio financeiro da CAPES.

*“Quando a gente chega numa encruzilhada  
Olha prum lado é nada  
Olha pro outro é nada também  
Aí o céu escurece, o céu desaba  
Tudo se acaba  
Quando tudo tá perdido na vida  
Só quando tudo tá perdido na vida  
É que a gente descobre que na vida  
nunca tudo tá perdido.”*  
Zé Geraldo (Galho Seco)

## Resumo

O vidro é um material fascinante e vem sendo utilizado pelo homem em diversas maneiras durante a história da humanidade, desde artefatos cortantes feito com vidro natural no período pré-histórico até fibras ópticas para telecomunicações e *laser* de estado sólido nos dias atuais. Os elementos terras-raras possuem características peculiares nos orbitais e transições eletrônicas que possibilitam o uso desses elementos como emissores de radiação eletromagnética em uma ampla faixa do espectro, que vai do ultravioleta ao infravermelho. Ao reduzir o tamanho de sistemas até a escala de nanômetros obtêm-se efeitos e propriedades distintas devido à quantização, a compreensão e aplicação desses novos efeitos têm atraído muita atenção na comunidade acadêmica.

Vidros, terras-raras e nanoestruturas já representam separadamente um desafio na caracterização e compreensão dos fenômenos físicos apresentados, assim como potencial em aplicações tecnológicas. O objetivo desse trabalho é estudar as interações que ocorrem ao juntar os três sistemas, de forma mais específica o objetivo é determinar a interação entre as nanopartículas metálicas e semicondutoras com íons terras-raras em matrizes vítreas. Os sistemas vítreos estudados são silicatos dopados com íons terras-raras de érbio ( $\text{Er}^{3+}$  com importante emissão em  $1,5 \mu\text{m}$ ) e neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$  com importante emissão em  $1,06 \mu\text{m}$ ) e nanopartículas de prata (Ag) e sulfeto de cádmio (CdS).

As amostras foram preparadas pelo método de fusão seguido de resfriamento rápido, e algumas amostras passaram por processo de tratamento térmico para a nucleação e crescimento das nanopartículas. A caracterização das amostras foi feita utilizando-se as técnicas de absorção óptica (AO), fotoluminescência (FL) e fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) com foco na transição de  $1,5 \mu\text{m}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  e  $1,06 \mu\text{m}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$ . Nas análises dos dados utilizou-se a teoria de Judd-Ofelt para os íons terras-raras, a teoria de Mie para as nanopartículas metálicas e a teoria de confinamento quântico para as nanopartículas semicondutoras. Os resultados obtidos demonstram a transferência de energia entre nanopartículas de CdS para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  de forma radiativa, e o aumento da eficiência quântica dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  com a presença de nanopartículas de Ag.

Palavras chave: Espectroscopia; Nanopartículas; Terras-raras; Judd-Ofelt; Vidros.

## Abstract

Glass is a fascinating material and it has been used by man in many ways during the history of mankind, from cutting artifacts made of natural glass in the prehistoric age up to optical fibers for telecommunications and solid-state laser today. The rare-earth elements have unique characteristics in the orbital and electronic transitions that allow the use of these elements as emitting electromagnetic radiation in a wide range of the spectrum, ranging from ultraviolet to infrared. By reducing the size of systems to the nanometer range one obtains distinct properties and effects due to quantization, the understanding and application on how these new effects have attracted much attention.

Glasses, rare-earths and nanostructures already represent a separate challenge in the characterization and understanding of physical phenomena presented, as well as potential technological applications. The aim of this work is to study the interactions that occur when joining the three systems, ie, to determine the interaction between metal and semiconductor nanoparticles with rare-earth ions in glassy matrices. The systems studied are glassy silicates doped with rare-earth ions erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) and neodymium ( $\text{Nd}^{3+}$ ) and nanoparticles of silver (Ag) and cadmium sulfide (CdS).

The samples were prepared by the fusion method followed by rapid cooling, and some samples had undergone heat treatment process for the nucleation and growth of nanoparticles. The characterization of the samples was done using the techniques of optical absorption (AO), photoluminescence (FL) and time-resolved photoluminescence (FLRT) focusing on the transition from  $1.5 \mu\text{m}$  to  $\text{Er}^{3+}$  and  $1.06 \mu\text{m}$  to  $\text{Nd}^{3+}$ . In the data analysis it was used the Judd-Ofelt theory for rare-earth ions, the Mie theory for metal nanoparticles, and the theory of quantum confinement for the semiconductor nanoparticles. The results demonstrate the energy transfer from CdS nanoparticles to the  $\text{Nd}^{3+}$  ions in a radioactive and increased quantum efficiency of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the presence of Ag nanoparticles.

Keywords: Spectroscopy; Nanoparticles; Rare-earth; Judd-Ofelt; Glasses.

## Lista de figuras

Figura 2-1: Ferramentas pré-históricas feitas com obsidiana [4]. .....	22
Figura 2-2: Taça de Licurgo século IV d.C., provavelmente feita em Roma. Na figura da esquerda a taça é iluminada do lado externo, na figura da direita a taça é iluminada pelo seu interior. A taça atualmente encontra-se no Museu Britânico [5].....	23
Figura 2-3: Agrupamento atômico ilustrativo em duas dimensões (a) Cristal (b) Vidro. [6] ..	25
Figura 2-4: Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido.....	26
Figura 2-5: Mudança de $C_p$ com a temperatura para vidro e cristal. ....	28
Figura 2-6: Posição de impurezas na estrutura do vidro. ....	28
Figura 2-7: Distribuição dos níveis de energia do íon entre a banda de valência e banda de condução do vidro. ....	29
Figura 2-8: Estrutura tetraédrica $\text{SiO}_4$ . ....	30
Figura 3-1: Representação do desdobramento dos níveis de energia. ....	37
Figura 3-2: Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como função do raio ( $r$ ) para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do $\text{Gd}^+$ [17].....	38
Figura 3-3: Níveis de energia para alguns terras-raras no estado trivalente [20]. ....	40
Figura 3-4: Alguns níveis de energia e transições de interesse do $\text{Nd}^{3+}$ . ....	41
Figura 3-5: Alguns níveis de energia do $\text{Er}^{3+}$ e transições de interesse. ....	44
Figura 4-1: Emissão de soluções contendo nanopartículas de semicondutor, o tamanho das nanopartículas cresce da esquerda pra a direita [28]. ....	49
Figura 5-1: Interação da radiação eletromagnética com a matéria.....	51
Figura 5-2: Espectro medido e contribuição da reflexão (A). Espectro sem a reflexão (B). ...	53
Figura 5-3: Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão. ....	55
Figura 5-4: Sistema de coordenadas usadas para calcular a integral na equação (5.27) .....	58
Figura 5-5: Transição do estado de maior energia $ 2\rangle$ para o de menor energia $ 1\rangle$ por multifônons.....	69
Figura 5-6: Transferência de energia radiativa ressonante.....	70
Figura 5-7: Transferência de energia não radiativa ressonante. ....	71
Figura 5-8: Processos de relaxação cruzada. ....	71
Figura 5-9: Transferência de energia assistida por fônon.....	72



Figura 5-10: Nanopartícula metálica está exposta a um campo elétrico, os elétrons são deslocados em relação à rede de íons. As cargas induzidas provocam um campo interno de restauração [48].	73
Figura 5-11: Representação da densidade de estados com o confinamento quântico.	76
Figura 5-12: Representação da mudança no <i>gap</i> com o tamanho da nanopartícula de CdS.	78
Figura 5-13: Processo de fotoluminescência em semicondutores.	79
Figura 7-1: Esquema de níveis de energia na absorção.	84
Figura 7-2: Esquema de um espectrômetro.	85
Figura 7-3: Espectrômetro <i>Shimadzu</i> UV-3600.	87
Figura 7-4: Espectrômetro <i>Shimadzu</i> UV-1800.	88
Figura 7-5: Processos na fotoluminescência.	88
Figura 7-6: Montagem de fotoluminescência.	89
Figura 7-7: Desenho esquemático do monocromador DK-480.	91
Figura 7-8: Gráfico esquemático do sinal de FL e modulação do laser de excitação.	94
Figura 7-9: Esquema de lentes utilizadas no <i>chopper</i> para medições de FLRT.	94
Figura 7-10: Dados típicos utilizados para obter o tempo de vida.	96
Figura 8-1: Coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) da matriz SNAB pura e dopada com 5% em peso de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .	99
Figura 8-2: Variação da absorbância com a concentração de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .	100
Figura 8-3: Espectro de absorbância SNAB+2CdS+2 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (% em peso) com diversos tempo de tratamento térmico à 560°C.	101
Figura 8-4: Espectro de fotoluminescência vidro SNAB dopado com diferentes concentrações de $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .	102
Figura 8-5: Área sob o espectro de FL do $\text{Nd}^{3+}$ variando a concentração.	103
Figura 8-6: Razão de ramificação obtida com os dados experimentais da FL para o nível $^4\text{F}_{3/2}$ do $\text{Nd}^{3+}$ .	104
Figura 8-7: Espectros de FL amostra SNAB+2% $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . A legenda refere-se aos diferentes tempos de tratamento térmico a 560 °C.	105
Figura 8-8: Espectros de FL amostras SNAB+2%(CdS+ $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). A legenda refere-se aos diferentes tempos de tratamento térmico a 560 °C.	105
Figura 8-9: Comparação da área da FL do $\text{Nd}^{3+}$ na amostra com e sem CdS.	106
Figura 8-10: Razão de ramificação em função do tempo de tratamento térmico.	107
Figura 8-11: Fotoluminescência Vis amostras SNAB+CdS excitada em 325 nm.	107
Figura 8-12: Fotoluminescência Vis amostras SNAB+CdS+Nd excitada em 325nm.	108

Figura 8-13: Superposição dos espectros de AO e FL. ....	109
Figura 8-14: Decaimento e ajuste para a amostra SNAB+5%Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	110
Figura 8-15: Dependência do tempo de vida com a concentração de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	111
Figura 8-16: Comparação entre o tempo de vida do estado <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> do Nd <sup>3+</sup> com e sem CdS. ..	112
Figura 8-17: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras: (a) SLAS+0,25%Ag e (b) SLAS+1%Er+0,25%Ag [68]......	113
Figura 8-18: Espectro do coeficiente de absorção das amostras SLAS+Er+Ag. ....	114
Figura 8-19: Coeficiente de Absorção sem a linha de fundo para as amostras SLAS+Er+Ag. ....	115
Figura 8-20: Fotoluminescência Vis SLAS+Er+Ag excitado em 325nm. ....	120
Figura 8-21: Fotoluminescência NIR SLAS+Er+Ag excitado em 808 nm.....	121
Figura 8-22: Fotoluminescência NIR SLAS+Er+Ag excitado em 325 nm.....	122
Figura 8-23: Decaimento em escala logarítmica. ....	123

## Lista de tabelas

Tabela 3-1: Configuração eletrônica e estado fundamental dos elementos terras-raras neutros. .....	35
Tabela 3-2: Letras correspondente a cada valor de $L$ . .....	36
Tabela 3-3: Configuração eletrônica e estado fundamental dos elementos lantanídeos trivalentes. ....	39
Tabela 3-4: Propriedades radiativas ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do $Nd^{3+}$ para várias matrizes. ....	42
Tabela 3-5: Propriedades radiativas ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do $Nd^{3+}$ para várias matrizes. ....	42
Tabela 3-6: Tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ do $Nd^{3+}$ em diferentes vidros. ....	43
Tabela 6-1: Relação de dopantes da matriz SNAB. ....	81
Tabela 6-2: Relação de dopantes da matriz SLAS. ....	82
Tabela 8-1: Raio médio das nanopartículas de CdS. ....	101
Tabela 8-2: Tempo de vida do estado ${}^4F_{3/2}$ do $Nd^{3+}$ . ....	110
Tabela 8-3: Comparação tempo de vida com tratamento térmico com e sem CdS. ....	112
Tabela 8-4: Área sob as bandas de absorção $Er^{3+}$ . ....	116
Tabela 8-5: Densidade de íons de $Er^{3+}$ do conjunto SLAS. ....	116
Tabela 8-6: Valores para a força de oscilador experimental para as amostras do conjunto SLAS. ....	117
Tabela 8-7: Elementos da matriz $S_{de}^{med}$ para cada amostra. ....	117
Tabela 8-8: Elementos de matriz $U^\lambda$ constituinte da matriz $A$ . ....	118
Tabela 8-9: Parâmetros de Judd-Ofelt para o conjunto SLAS+Er+Ag. ....	118
Tabela 8-10: Parâmetros de Judd-Ofelt com os respectivos erros do ajuste ....	119
Tabela 8-11: Taxas de transição e tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ do $Er^{3+}$ . ....	120
Tabela 8-12: Tempo de vida do estado ${}^4I_{13/2}$ do $Er^{3+}$ . ....	124
Tabela 8-13: Eficiência quântica para amostras SLAS+Er+Ag. ....	124

## Lista de abreviaturas e siglas

a.C.	Abreviação para Antes de Cristo.
AO	Sigla para Absorção Óptica.
CCD	Sigla para dispositivo de carga acoplado (do inglês <i>charge-coupled device</i> ).
d.C.	Abreviação para Depois de Cristo.
DTA	Sigla para análise térmica diferencial (do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i> ).
FADE	Sigla para Fibra Amplificadora Dopada com Érbio (Em inglês EDFA de <i>Erbium Doped Fiber Amplifier</i> ).
AEE	Sigla para Absorção do Estado Excitado (Em inglês ESA de <i>Excited State Absorption</i> ).
GMVN	Grupo de Materiais Vítreos e Nanoestruturados.
IR	Região do infravermelho do espectro eletromagnético (do inglês <i>Infrared</i> ), comprimentos de onda maiores que $800\text{ nm}$ .
ISO	Sigla para Organização Internacional de Normalização.
LDR	Sigla para resistor dependente de luz (do inglês <i>Light Dependent Resistor</i> ).
LNMIS	Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores.
NIR	Região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético (do inglês <i>Near Infrared</i> ), comprimentos de onda entre $800\text{ nm}$ e $3000\text{ nm}$ .
FL	Abreviação para fotoluminescência (Em inglês PL de <i>Photoluminescence</i> ).
PM	Abreviação de fotomultiplicadora (Do inglês <i>Photomultiplier</i> ).
ERMS	Sigla para Espalhamento Raman Melhorado por Superfícies (Em inglês SERS de <i>Surface Enhanced Raman Scattering</i> ).
SLAS	Matriz vítrea com composição $55\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3$ em mol %.
SNAB	Matriz vítrea com composição $40\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29\text{B}_2\text{O}_3$ em mol %.
TNR	Sigla para Transição Não Radiativa.
TR	Mistura de terras-raras.
FLRT	Sigla para fotoluminescência resolvida no tempo (do inglês <i>Time-Resolved Photoluminescence</i> ).
TTL	Sigla em inglês de <i>Transistor-Transistor Logic</i> , consiste de uma onda quadrada com

máximo de  $5V$  e mínimos de  $0V$ .

USB Sigla para barramento universal serial (do inglês *Universal Serial Bus*).

UV Região do ultravioleta do espectro eletromagnético (do inglês *ultraviolet*), comprimento de onda entre  $10\text{ nm}$  e  $400\text{ nm}$ .

Vis Região do visível do espectro eletromagnético (do inglês *visible*), comprimentos de onda entre  $400\text{ nm}$  e  $800\text{ nm}$ .

## Lista de símbolos

$\Omega_t$	Parâmetros de Judd-Ofelt ( $t=2, 4$ e $6$ ).
$A_{J',J}^{de}$	Taxa de transição radiativa por dipolo-elétrico do estado $J'$ para o $J$ .
$A_{J',J}^{dm}$	Taxa de transição radiativa por dipolo-magnético do estado $J'$ para o $J$ .
$C_p$	Capacidade térmica a pressão constante.
$H_s$	Entalpia do sistema.
$I_{E'}$	Intensidade da radiação eletromagnética emitida.
$I_0$	Intensidade da radiação eletromagnética incidente.
$I_0^{PL}$	Intensidade de fotoluminescência inicial.
$I_A$	Intensidade da radiação eletromagnética absorvida.
$I_E$	Intensidade da radiação eletromagnética espalhada.
$I^{PL}$	Intensidade de fotoluminescência.
$I_R$	Intensidade da radiação eletromagnética refletida.
$N_{J'}$	Número de átomos no estado $J'$ .
$N_e$	Densidade de elétron.
$P_{cal}^{de}$	Força de oscilador teórico para transição por dipolo-elétrico.
$P_{cal}^{dm}$	Força de oscilador teórico para transição por dipolo-magnético.
$P_{exp}$	Força de oscilador experimental.
$R_i$	Distância entre íons.
$R_p$	Raio da partícula.
$S_{de}$	Força de linha de transição por dipolo-elétrico.
$S_{de}^{med}$	Força de linha por dipolo-elétrico medida.
$S_{dm}$	Força de linha de transição por dipolo-magnético.
$S_s$	Entropia do sistema.
$T_g$	Temperatura de transição vítrea.
$T_m$	Temperatura de fusão do cristal.
$T_s$	Temperatura do sistema.
$U^{(\lambda)}$	Elementos de matriz da teoria de Judd-Ofelt.
$V_c$	Potencial cristalino.
$W_{J'}^{NR}$	Taxa de transição não radiativa do nível $J'$ .
$W_{J'}^{mf}$	Taxa de transição por multifônons.
$W_T$	Taxa de transição total.
$a_B$	Raio de Bohr do éxciton.

$a_{Bb}$	Raio de Bohr do buraco.
$a_{Be}$	Raio de Bohr do elétron.
$c_s$	Velocidade do som no sólido.
$g_i$	Número de estados degenerados no nível $i$ .
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $k_B=1,3806503 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ).
$m_b^*$	Massa efetiva do buraco.
$m_e$	Massa do elétron ( $m_e=9,109 \times 10^{-28} \text{ g}$ )
$m_e^*$	Massa efetiva do elétron.
$\bar{n}$	Número de fônons.
$v_f$	Velocidade de Fermi.
$\hat{M}$	Operador para transições por dipolo-magnético.
$\hat{P}$	Operador para transições por dipolo-elétrico.
$\beta_{J',J}$	Razão de ramificação entre o nível excitado $J'$ e o nível de menor energia $J$ .
$\beta_v$	Compressibilidade volumétrica.
$\epsilon_0$	Constante dielétrica do vácuo.
$\epsilon_f$	Energia de fônon.
$\epsilon_m$	Função dielétrica do meio.
$\eta_{J'}$	Eficiência quântica do nível $J'$ .
$\lambda_B$	Comprimento de onda de de Broglie.
$\mu_{eb}^*$	Massa efetiva reduzida do par elétron buraco.
$\tau_{J'}^{cal}$	Tempo de vida teórico para o nível $J'$
$\tau_{J'}^{exp}$	Tempo de vida experimental para o nível $J'$ .
$h$	Constante de Planck ( $h=6,62 \times 10^{-27} \text{ gcm}^2/\text{s}$ )
$A$	Absorção.
$Abs$	Absorbância.
$I$	Intensidade da radiação eletromagnética transmitida.
$N$	Concentração do elemento absorvedor.
$P'$	Fator constante da força de oscilador por dipolo-magnético tabelado.
$R$	Refletância.
$T$	Transmitância.
$c$	Velocidade da luz no vácuo ( $c=29979245800 \text{ cm/s}$ )
$e$	Carga do elétron ( $e=4,81 \times 10^{-10} (\text{gcm}^3/\text{s}^2)^{1/2}$ )
$g$	Números de fônons envolvidos no processo multifônons.
$q$	Número de equações utilizadas no ajuste.
$A$	Matriz com os elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ das transições observadas.

$\Omega$	Matriz coluna com os parâmetros de Judd-Ofelt.
$\alpha$	Coefficiente de absorção linear.
$\gamma$	Expansividade térmica.
$\delta(rms)$	Erro quadrático médio.
$\nu$	Frequência da radiação eletromagnética.
$\tau$	Constante de amortecimento.
$\omega$	Frequência angular.



## Sumário

<b>Capítulo 1 – Introdução .....</b>	<b>19</b>
<b>Capítulo 2 – Vidros .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 História do vidro.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Propriedades gerais dos vidros .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3 Vidros silicatos.....</b>	<b>30</b>
<b>Capítulo 3 – Terras-raras .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 A descoberta das terras-raras .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2 Propriedades gerais das terras-raras .....</b>	<b>35</b>
<b>3.3 Neodímio .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Érbio.....</b>	<b>43</b>
<b>Capítulo 4 – Nanopartículas .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 Aspectos gerais.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2 Nanopartículas metálicas.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3 Nanopartículas semicondutoras.....</b>	<b>49</b>
<b>Capítulo 5 – Revisão teórica.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1 Lei de Lambert-Beer.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2 Taxas de transições radiativas .....</b>	<b>54</b>
5.2.1 Transição espontânea e induzida .....	54
5.2.2 Teoria de Judd – Ofelt .....	60
5.2.3 Transição por dipolo-magnético .....	63
<b>5.3 Cálculo e interpretação dos parâmetros de Judd-Ofelt.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4 Tempo de vida, Eficiência quântica e Razão de ramificação .....</b>	<b>66</b>
<b>5.5 Processos não radiativos .....</b>	<b>68</b>
5.5.1 Processos multifônons .....	68
5.5.2 Transferência de energia.....	70
<b>5.6 Interação entre ondas eletromagnéticas e nanopartículas.....</b>	<b>72</b>
5.6.1 Teoria de Mie (nanopartículas metálicas).....	73
5.6.2 Confinamento quântico (nanopartículas semicondutoras).....	76

<b>Capítulo 6 – Amostras .....</b>	<b>80</b>
<b>6.1 Amostras SNAB dopadas com <math>\text{Nd}^{3+}</math> e nanopartículas de CdS .....</b>	<b>80</b>
<b>6.2 Amostras SLAS dopadas com <math>\text{Er}^{3+}</math> e Ag .....</b>	<b>82</b>
<b>Capítulo 7 – Montagem experimental.....</b>	<b>84</b>
<b>7.1 Técnica de absorção óptica (AO) .....</b>	<b>84</b>
7.1.1 Medições de absorção do conjunto SNAB+Nd+CdS .....	86
7.1.2 Medições de absorção do conjunto SLAS+Er+Ag .....	87
<b>7.2 Técnica de fotoluminescência (FL) .....</b>	<b>88</b>
7.2.1 Fotoluminescência conjunto SNAB+Nd+CdS .....	92
7.2.2 Fotoluminescência conjunto SLAS+Er+Ag .....	92
<b>7.3 Técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) .....</b>	<b>93</b>
7.3.1 Tempo de vida do conjunto SNAB+Nd+CdS.....	96
7.3.2 Tempo de vida do conjunto SLAS+Er+Ag.....	97
<b>Capítulo 8 – Resultados e discussões .....</b>	<b>98</b>
<b>8.1 Amostras SNAB dopadas com <math>\text{Nd}^{3+}</math> e nanopartículas de CdS .....</b>	<b>99</b>
8.1.1 Absorbância SNAB+Nd+CdS .....	99
8.1.2 Fotoluminescência SNAB+Nd+CdS .....	101
8.1.3 Tempo de Vida SNAB+Nd+CdS.....	109
<b>8.2 Amostras SLAS dopadas com <math>\text{Er}^{3+}</math> e Ag .....</b>	<b>113</b>
8.2.1 Absorção do conjunto SLAS+Er+Ag .....	114
8.2.2 Parâmetros de Judd-Ofelt para o conjunto SLAS+Er+Ag .....	117
8.2.3 Fotoluminescência do conjunto SLAS+Er+Ag.....	120
8.2.4 Tempo de vida do conjunto SLAS+Er+Ag.....	123
<b>Capítulo 9 – Conclusão .....</b>	<b>125</b>
<b>9.1 Conclusões sobre o conjunto SNAB.....</b>	<b>125</b>
<b>9.2 Conclusões para o conjunto SLAS.....</b>	<b>126</b>
<b>Apêndice I: Densidade de elementos .....</b>	<b>127</b>
<b>Anexo I- Trabalhos publicados durante o doutorado .....</b>	<b>129</b>
<b>I-a Propriedades ópticas e espectroscópicas de vidro <i>soda lime</i> alumínio-silicato dopada com érbio e prata.....</b>	<b>129</b>
<b>I-b Transferência de energia entre nanocristais de CdS e íons de neodímio inseridos em substratos vítreos.....</b>	<b>130</b>

<b>I-c Caracterização de leite por espectroscopia infra-vermelho.....</b>	<b>130</b>
<b>I-d Propriedades termo-ópticas de vidros teluretos dopados com Eu<sup>3+</sup> e nanopartículas de Au .....</b>	<b>131</b>
<b><i>Referências</i>.....</b>	<b>132</b>

## Capítulo 1 – Introdução

Este trabalho será focado no estudo de sistemas vítreos dopados com íons de érbio e neodímio com oxidação 3+ e nanopartículas de prata e sulfeto de cádmio. O objetivo é identificar as interações entre as nanopartículas metálicas e semicondutoras com os íons terras-raras quando inseridos em sistemas vítreos. Para alcançar esse objetivo é necessário a compreensão dos componentes que constituem as amostras, os constituintes das amostras serão abordados nos três primeiros capítulos subsequentes desse trabalho.

No Capítulo 2 serão abordados os aspectos do vidro. Uma linha do tempo na evolução do vidro será montada com os aspectos históricos, indo do uso de vidros naturais pelo homem pré-histórico até as aplicações do vidro na vida moderna. Destacando as principais evoluções nas técnicas de preparo do vidro e na composição. Na sequência são apresentadas as propriedades gerais dos vidros, e a definição do que é o vidro utilizando-se o diagrama volume-temperatura para exemplificar o processo de transição vítrea. Por fim serão abordadas as características dos vidros silicatos, constituinte básico das amostras estudadas neste trabalho.

No Capítulo 3 o foco será nos elementos terras-raras. Abordando os aspectos históricos das descobertas dos elementos que constituem as terras-raras, assim como a razão desse nome para esse conjunto de elementos. As propriedades que distingue os elementos terras-raras dos demais elementos, e as implicações dessas propriedades na utilização das terras-raras em aplicações tecnológicas serão abordadas posteriormente. Uma maior atenção será dada aos íons de interesse do trabalho, érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), apresentando seus níveis de energia e transições de interesse para o desenvolvimento do trabalho assim como algumas características individuais desses íons.

No Capítulo 4 serão abordados os conceitos sobre nanotecnologia, primeiras observações desses efeitos em nanopartículas metálicas e semicondutoras. Para as nanopartículas metálicas serão apresentados os aspectos principais da teoria de Mie e os desenvolvimentos que levaram a essa teoria assim como a definição de *plasmons de superfície*. Por fim serão apresentados os principais trabalhos que resultaram na teoria de confinamento quântico em semicondutores introduzido por Efros e Efros, assim como o controle da técnica de crescimento de materiais semicondutores que apresentam confinamento quântico.

Os aspectos teóricos que serão utilizados para as análises dos dados experimentais serão abordados no Capítulo 5. Inicialmente serão abordados os aspectos da interação da radiação eletromagnética com a matéria, com a definição da força de oscilador da transição com base na teoria de Lambert-Beer. Serão desenvolvidos os cálculos para a taxa de transição pela teoria de perturbação de primeira ordem, e a relação entre a taxa de transição com a força de oscilador. Nesse ponto faz-se necessário um tratamento específico para os íons terras-raras utilizando a teoria de Judd-Ofelt, uma vez que as taxas de transições obtidas pela teoria de perturbação de primeira ordem não prevêem as transições observadas nos íons terras-raras. Não será feita uma dedução da teoria de Judd-Ofelt, apenas serão abordados os fatos que levaram ao desenvolvimento dessa teoria assim como as aproximações e consideração necessárias. Com o uso da teoria de Judd-Ofelt é possível determinar o tempo de vida radiativo para os níveis excitados dos íons terras-raras. Nesse capítulo também serão apresentados alguns processos não radiativos de interesse nesse trabalho e suas implicações. Por fim serão apresentados os principais resultados da teoria de Mie, que serão utilizados para o tratamento das nanopartículas de prata, e para a teoria de confinamento quântico proposto por Efros e Efros para as nanopartículas semicondutoras.

Os conjuntos de amostras utilizadas nesse trabalho são apresentados no Capítulo 6. Essas amostras foram preparadas por colaboradores do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia e pelo Grupo de Materiais Vítreos e Nanoestruturas (GMVN) da Universidade Estadual de Campinas. Serão utilizados neste trabalho dois conjuntos de amostras:

- i. Conjunto denominado SNAB+Nd+CdS contendo amostras com concentrações variadas de íons  $\text{Nd}^{3+}$  e amostras contendo  $\text{Nd}^{3+}$  e CdS com tratamento térmico diferenciado. O tratamento térmico é utilizado para a nucleação e crescimento das nanopartículas de CdS. Nesse conjunto o interesse é no estudo da transferência de energia entre as nanopartículas de CdS e os íons  $\text{Nd}^{3+}$ .
- ii. Conjunto denominado SLAS+Er+Ag contendo amostras com concentrações variadas de íons de  $\text{Er}^{3+}$  e prata. Essas amostras não passaram por tratamento térmico, porém foi observada a formação de nanopartículas de prata nas amostras. O objetivo nesse conjunto é no estudo da variação da eficiência quântica dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  com a presença da nanopartículas de prata.

No Capítulo 7 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras. As técnicas utilizadas neste trabalho foram a absorção óptica (AO), a fotoluminescência (FL) e a fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT). Nesse capítulo

serão apresentados os aspectos gerais de cada uma das técnicas, assim como as características dos equipamentos e montagens utilizadas nesse trabalho. Para as medidas de AO utilizou-se espectrômetros comerciais, para as medidas de FL e FLRT utilizou-se montagem própria.

Os resultados obtidos com as técnicas experimentais, assim como as análises feitas são apresentados no Capítulo 8. Os resultados de AO demonstram a incorporação dos íons de érbio e neodímio no estado de oxidação 3+, além da presença de nanopartículas. Para o conjunto contendo CdS o espectro de AO mostra a mudança do tamanho das nanopartículas com o tratamento térmico. Além disso, utilizam-se os dados de AO para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, e utilizam-se esses parâmetros para o cálculo dos tempos de vida radiativo dos estados excitados dos íons terras-raras. Os resultado de FL na região visível para as amostras contendo  $\text{Nd}^{3+}$  e CdS demonstram a transferência de energia de forma radiativa das nanopartículas de CdS para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Para o conjunto SLAS+Er+Ag os resultados de FL indicam um aumento de intensidade para a transição entorno de  $1,5 \mu\text{m}$  do  $\text{Er}^{3+}$  quando há nanopartículas de prata na amostra. Com os dados de tempo de vida experimental obtido pela técnica de FLRT, juntamente com os tempos de vida radiativos calculados, foi possível determinar a eficiência quântica. Para o conjunto SLAS+Er+Ag a eficiência quântica aumenta com a adição de nanopartículas de prata, confirmando o resultado da FL. As conclusões e considerações finais são feitas no Capítulo 9.

## Capítulo 2 – Vidros

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

Neste capítulo serão apresentados fatos históricos sobre o vidro, indo da utilização de vidros naturais pelo homem pré-histórico até as atuais aplicações tecnológicas. Nesse apanhado histórico serão abordados também a possível descoberto do vidro pelos egípcios e alguns passos importantes na evolução das técnicas de fabricação desse fantástico material.

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

### 2.1 História do vidro

Vidros naturais existem desde os primórdios dos tempos. Eles são formados quando determinados tipos de rochas são derretidas por fenômenos de alta temperatura – como erupções vulcânicas, quedas de raios e impactos de meteoritos –, esfriando-se e solidificando-se rapidamente em seguida. Um exemplo de vidro natural é a obsidiana, formada a partir do resfriamento rápido da lava vulcânica. A obsidiana é composta basicamente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com proporção entre 65% e 85%, e sua coloração, de verde escuro a preta, é determinada pela presença de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e tetróxido de triferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [1]. O homem da Idade da Pedra, período paleolítico, já utilizava ferramentas de corte e pontas de lanças feitas de obsidiana, como as da Figura 2-1 [2]. Os Astecas também utilizavam obsidiana na fabricação de lâminas [3].



**Figura 2-1: Ferramentas pré-históricas feitas com obsidiana [4].**

Os primeiros objetos de vidro fabricados pelo homem, contas opacas, datadas de 3500 a.C., e foram encontradas no Egito e na Mesopotâmia Oriental. Um possível acaso no cozimento da louça de barro fabricada na época teria dado origem ao vidro. Nesse período os objetos eram utilizados apenas para ornamentação. No século 16 a.C. os artesãos começaram a fazer vasos ocos reunindo vidro fundido em torno de um núcleo temporário. Esse processo era lento e caro, e só os mais ricos possuíam objetos de vidro. Por volta de 50 a.C., na costa siro-palestina foi desenvolvida a técnica de inflar um bulbo de vidro por meio de um tubo oco. Esse processo tornou os artefatos de vidro mais baratos e acessíveis. Mesmo assim os romanos continuaram produzindo objetos de vidro luxuosos. Um exemplo é a taça que retrata o mito de Licurgo na Figura 2-2. Ela é composta de vidro com nanopartículas de ouro que produz o efeito na coloração [5], a explicação para esse efeito será dada na seção 5.6.1.



**Figura 2-2: Taça de Licurgo século IV d.C., provavelmente feita em Roma. Na figura da esquerda a taça é iluminada do lado externo, na figura da direita a taça é iluminada pelo seu interior. A taça atualmente encontra-se no Museu Britânico [5].**

Foram os romanos que começaram a usar vidros para fins arquitetônicos nas janelas, com a descoberta do vidro transparente (através da introdução de óxido de manganês) em Alexandria, por volta do ano 100 d.C. Nos séculos seguintes ocorreram melhorias nas formulações dos vidros e na técnica para obter vidros planos. Essas descobertas abriram caminho para a arte da fabricação de vitrais das igrejas cristãs e palácios durante a idade média.

Durante o renascimento a vidraria de luxo floresceu, principalmente em Veneza, na Itália, com a descoberta do vidro *cristallo*, um tipo de vidro fino totalmente límpido (parecido com um cristal). No final do século XVII surgiu na Inglaterra um novo vidro com o objetivo de substituir o vidro *cristallo* veneziano, denominado *cristal de chumbo*. O cristal de chumbo é um vidro contendo altas concentrações de óxido de chumbo, o que produz vidros brilhantes com alto índice de refração e resistência. Lupas e lentes já existiam desde o século XI, mas



somente foram aperfeiçoadas no século XVII, favorecendo o surgimento de instrumentos ópticos e dando início a novos campos de pesquisa da natureza.

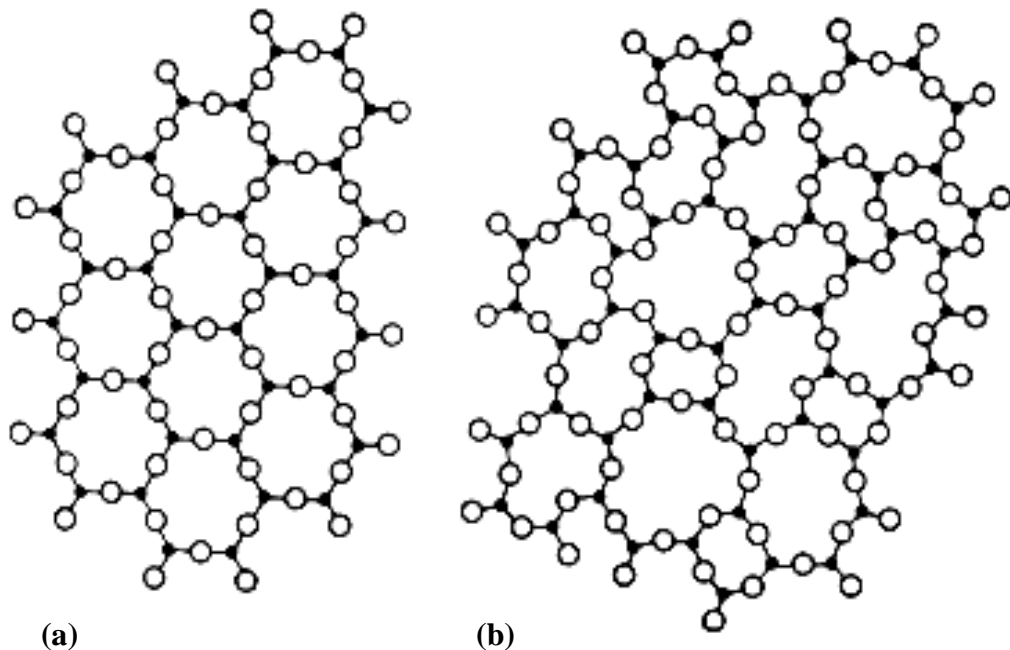
Todas as peças em vidro, entretanto, continuaram sendo um bem de luxo, sinal de *status* e poder até o final do século XVIII. Só seria possível mudar essa situação com a produção em série. E foi Friedrich Siemens quem deu uma contribuição essencial para isso, ao desenvolver o forno de recuperação térmica. Nesses fornos foram produzidos, por exemplo, os bulbos para as lâmpadas inventadas por Thomas Edison. Eles também facilitaram a fabricação de vidros planos em produção contínua, com os processos criados pelo belga Fourcault e pelos norte-americanos Colburn e Owens. Mais recentemente, a partir dos anos 1950, a tecnologia de fabricação alcançou outros níveis, com o aperfeiçoamento de novos produtos, utilização de tratamento térmico e tratamento nas superfícies.

Nos dias atuais, os objetos de vidro estão por toda a parte, passando muitas vezes despercebidos aos nossos olhos, talvez porque são feitos para se ver e não para serem vistos. É difícil imaginar um mundo sem os bulbos das lâmpadas ou recipientes para perfumes, remédios, bebidas e alimentos feitos com vidro. E a história do vidro não se limita a isso. Nas últimas décadas, com o advento das fibras ópticas, de *lasers* feitos com vidro, lentes para microscópios e espelhos para telescópios com altíssima qualidade e telas sensíveis ao toque, uma nova revolução tecnológica e social teve início. É na linha da fotônica, ramo da ciência que estuda dispositivos e técnicas capazes de criar detectar e guiar fótons, que este trabalho vem a contribuir com a evolução da ciência. O foco do trabalho será em sistema vítreo com possíveis aplicações em *lasers* e fibras ópticas. Serão apresentados resultados que demonstram a possibilidade de obter materiais emissores de fótons introduzindo impurezas (íons terras-raras e nanopartículas semicondutora ou metálica) de forma controlada nos sistemas vítreos. Para maiores detalhes, consulte-se [6, 7, 8, 9].

## 2.2 Propriedades gerais dos vidros

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

Matrizes vítreas são amplamente estudadas visando à obtenção de materiais *lasers* de estado sólido, fibras ópticas com baixas perdas e materiais fotônicos [10]. Vidros possuem estrutura atômica desorganizada (não é possível identificar arranjos estruturais de longo alcance que se repete periodicamente) e são isolantes, ou seja, para que ocorram excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, seriam necessárias energias maiores que 5 eV. Cristais se diferem dos vidros por possuírem uma estrutura atômica ordenada e periódica. A diferença entre a estrutura de um cristal e a de um vidro pode ser vista na Figura 2-3.



**Figura 2-3: Agrupamento atômico ilustrativo em duas dimensões (a) Cristal (b) Vidro. [6]**

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

Pode-se definir vidro como “um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea”.

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

A Figura 2-4 apresenta um diagrama volume-temperatura ( $V-T_s$ ) para o processo de formação de vidro e de cristal a partir do *melt*. No ponto “a” tem-se um pequeno volume de material em alta temperatura na forma **líquida**. Pelo resfriamento, o pequeno volume gradualmente decresce pelo caminho “abc”. No ponto “b”, correspondente à temperatura de fusão do cristal ( $T_m$ ), que pode ser definida como a temperatura em que o sólido e o líquido possuem a mesma temperatura de vapor ou a mesma energia livre de Gibbs, uma pequena quantidade de cristais estão em equilíbrio termodinâmico com o líquido. Para haver cristalização apreciável é preciso que a temperatura diminua abaixo de  $T_m$ , chegando em “c”. A cristalização irá ocorrer se, e somente se, (i) houver um número suficientemente grande de núcleos presentes no volume de material, e (ii) a taxa de crescimento de cristais for suficientemente grande. A localização do ponto “c” abaixo de  $T_m$  varia com o material e a

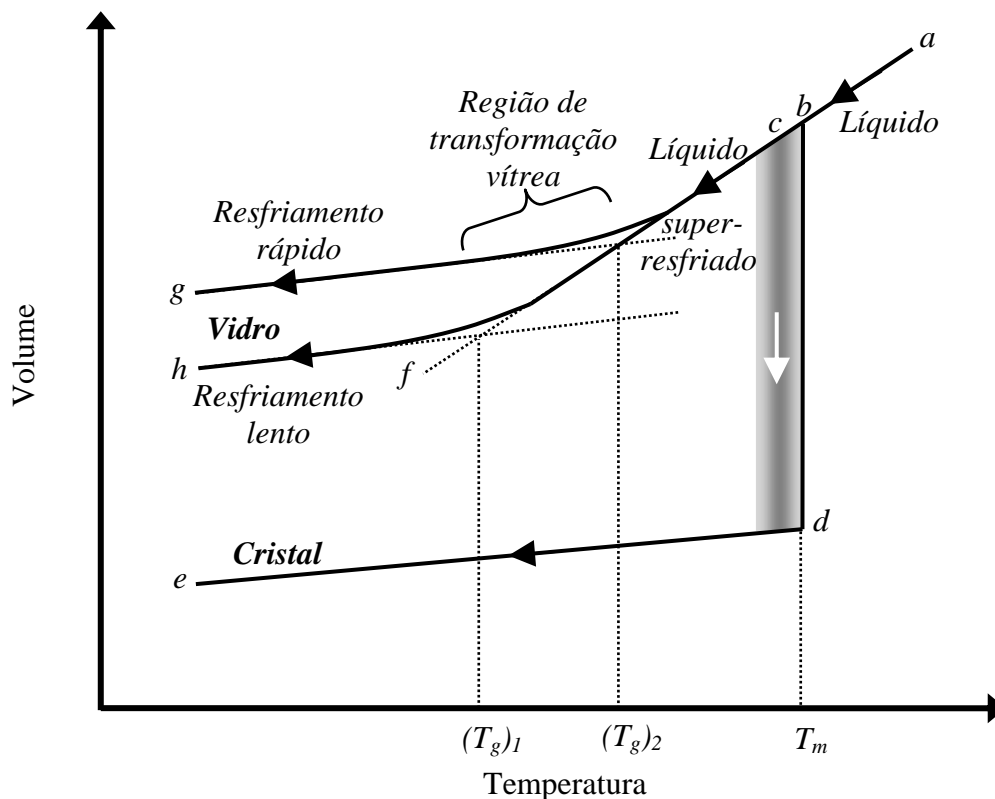


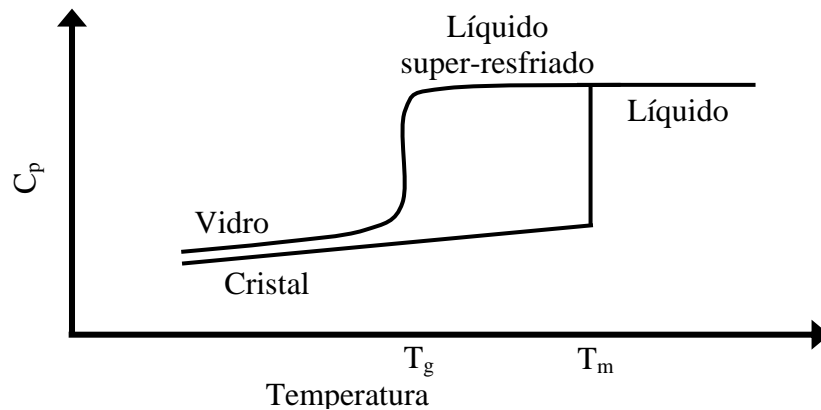
Figura 2-4: Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido.

velocidade do processo de cristalização; por essa razão é apresentada uma linha larga em “c”. Uma retração do volume geralmente acompanha a cristalização. Após resfriamento adicional, os cristais formados contraem-se ao longo da linha “de”, chegando ao estado de **crystal**.

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

A *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ) é obtida pela intersecção da linha “bcf” com a linha que termina no estado vítreo (pontos “g” e “h”). É possível notar que a taxa de resfriamento utilizada no processo altera a temperatura de transição vítrea. A taxa de resfriamento é uma característica da composição vítrea, para algumas composições a taxa pode ser inferior a  $1\text{ K/s}$ , para outras deve ser superior a  $1000\text{ K/s}$ . Na Figura 2-4 são apresentados dois processos de resfriamento. O mais rápido resulta em uma temperatura  $(T_g)_2$  e o mais lento em uma temperatura  $(T_g)_1$ , com  $(T_g)_2 > (T_g)_1$ . O volume final é menor para taxas mais lentas (comparando uma mesma composição), pois as moléculas têm mais tempo para se ordenarem. Assim, pode-se dizer que a  $T_g$  carrega informação da composição e da forma como o vidro foi obtido.

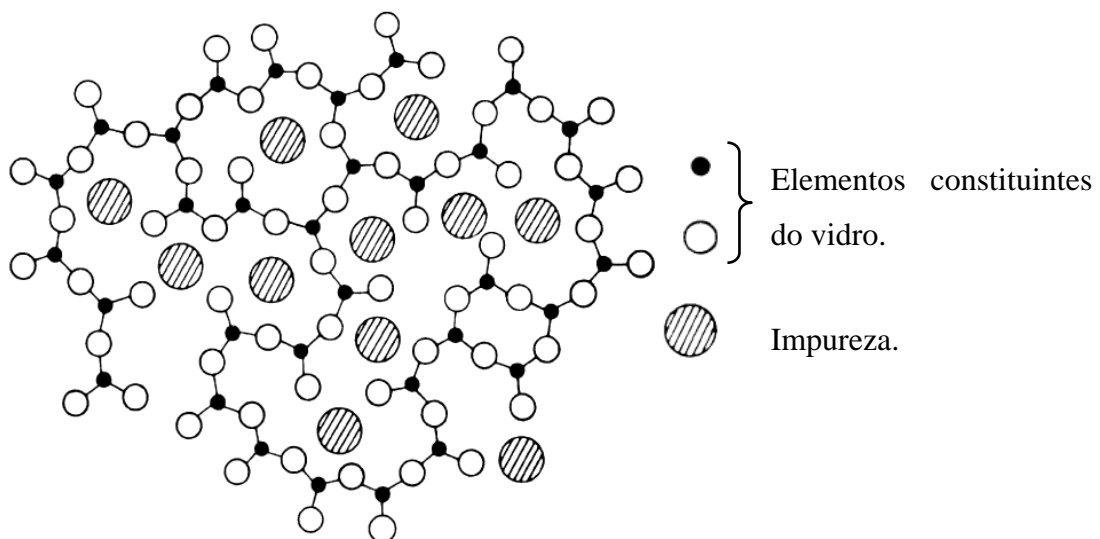
O comportamento da entropia ( $S_s$ ) e entalpia ( $H_s$ ) do vidro formado a partir do fundido (*melt*) são semelhantes. Alterações discretas são observadas em  $T_m$  na entalpia ( $\Delta H_s$ ) e entropia ( $\Delta S_s$ ) para a fase cristalina, mas, para o vidro, uma contínua mudança ocorre em torno de  $T_g$  com apenas uma mudança de inclinação. A capacidade térmica ( $C_p$ ) muda abruptamente na transição vítrea, como pode ser visto na Figura 2-5. A expansividade térmica ( $\kappa$ ) e compressibilidade volumétrica ( $\beta$ ) também apresentam mudanças do tipo degrau na transição vítrea de maneira similar à capacidade térmica. As mudanças tipo degrau em  $C_p$ ,  $\kappa$  e  $\beta$  são devidas à mudança de inclinações em  $\Delta H_s$ ,  $V$  e  $S_s$ , todas em  $T_g$ .



**Figura 2-5: Mudança de  $C_p$  com a temperatura para vidro e cristal.**

Na transição vítrea as quantidades provenientes da primeira derivada da energia livre de Gibbs ( $V$  e  $S_s$ ) permanecem contínuas, enquanto as quantidades provenientes da segunda derivada ( $C_p$ ,  $\kappa$  e  $\beta$ ) apresentam (aparentes) descontinuidades. A transição vítrea, portanto, comporta-se como uma transição de segunda ordem no sentido de Ehrenfest. Muitas vezes a transição vítrea é descrita como uma *pseudo transição de segunda ordem*, uma vez que as descontinuidades não são nítidas, e geralmente ocorrem em um intervalo razoavelmente amplo de temperatura. Na verdade  $T_g$  é muitas vezes referida como a "*faixa de transição vítrea*" [6, 9].

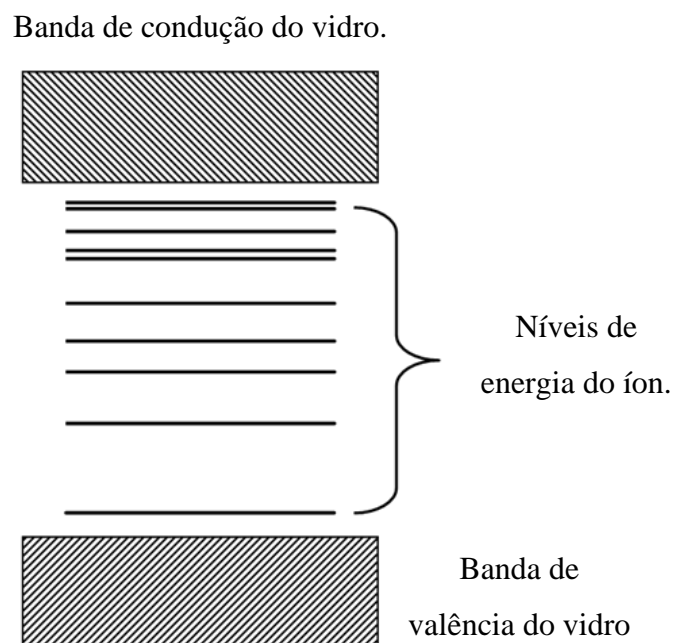
Os elementos dopantes na estrutura vítrea são tratados como impurezas que são inseridas no vidro durante sua fabricação e ocupam lugares aleatórios em sua estrutura, como mostra a Figura 2-6. O vidro se destaca na utilização como matriz hospedeira para a fabricação de *laser* e na fabricação de fibras ópticas por apresentar propriedades isotrópicas;



**Figura 2-6: Posição de impurezas na estrutura do vidro.**

pode ser dopado em altas concentrações, com excelente uniformidade; e pode ser feito em uma grande variedade de formas e tamanhos, desde fibras com alguns micrômetros de diâmetro a hastes de 2 m de comprimento e 7,5 cm de diâmetro ou discos de até 90 cm de diâmetro e 5 cm de espessura.

Os níveis de energia das impurezas<sup>1</sup> no vidro ficam organizados de forma discreta entre a banda de condução e banda de valência do vidro, como mostrado de forma esquemática na Figura 2-7, sendo essa distribuição semelhante à do elemento puro. A diferença é que quando os íons estão inseridos no vidro, ocorre um alargamento dos níveis de energia, em comparação com o elemento puro. Esse alargamento é devido à distribuição aleatória dos íons no vidro e não haver um potencial cristalino significativo.



**Figura 2-7: Distribuição dos níveis de energia do íon entre a banda de valência e banda de condução do vidro.**

Há duas diferenças importantes entre os *lasers* de vidro e de cristal. Primeiro, a condutividade térmica do vidro é consideravelmente menor do que a maioria dos cristais hospedeiros. Em segundo lugar, as linhas de emissão de íons em vidros são naturalmente mais largas do que nos cristais. Uma linha larga de emissão aumenta o limiar *laser*; por outro lado, oferece a possibilidade de obtenção e ampliação de pulsos curtos de luz e, além disso, permite o armazenamento de grandes quantidades de energia no meio de amplificação para o mesmo coeficiente linear de amplificação. Assim, os *lasers* de vidro são mais adequados para operação pulsada de alta energia por causa de seu grande tamanho (*laser* Nd:Vidro NOVA

<sup>1</sup> Neste trabalho consideram-se impurezas como sendo íons terras-raras e/ou nanopartículas metálicas e semicondutoras.

construído no *Lawrence Livermore National Laboratory* tinha meio ativo com 91 m de comprimento), flexibilidade em seus parâmetros físicos e linha de emissão alargada. Para *lasers* contínuos ou com taxa de repetição muito alta, materiais cristalinos são mais adequados, pois proporcionam maior ganho e maior condutividade térmica [11].

### 2.3 Vidros silicatos.

Apesar de haver uma grande variedade de composições vítreas, como já citado, uma maior ênfase será dada a vidros a base de óxido de silício por ser o tipo de vidro estudado neste trabalho. A sílica é um material extraordinário. É forte, estável, abundante, de fácil processamento, pode ser fabricado de forma extremamente pura e, acima de tudo, é extremamente transparente à luz com comprimentos de onda do UV (200 nm) ao infravermelho próximo (2000 nm). A sílica é o mineral mais comum na crosta terrestre, existente em uma ampla variedade de formas cristalinas e não cristalinas, devido à flexibilidade da ligação entre os tetraedros  $\text{SiO}_4$ , Figura 2-8. Sílicas Cristalinas contêm disposições ordenadas de ânions tetraédricos, enquanto que sílica vítrea tem um alto grau de aleatoriedade. Comparações destas redes indicam que ambas têm a unidade básica tetraédrica, o mesmo ângulo de ligação O-Si-O ( $109,5^\circ$ ), uma razão O/Si de dois, e conectividade total de tetraedros. Uma equivalente ordem de curto alcance é encontrada em ambas as sílicas, cristalina e vítrea. Três parâmetros estruturais relacionados para a caracterização da estrutura em escala atômica de sílica vítrea são o ângulo de ligação Si-O-Si entre tetraedros adjacentes, o ângulo de rotação entre tetraedros adjacentes e os "anéis" de átomos de oxigênio.

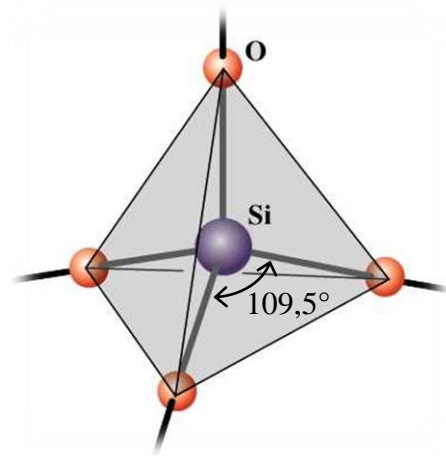


Figura 2-8: Estrutura tetraédrica  $\text{SiO}_4$ .

Cada um desses parâmetros tem um valor constante, ou conjunto de valores em sílica cristalina, mas variam em uma ampla gama em sílica vítrea. O ângulo de Si-O-Si predominante em *quartzo* e *crystalita* é  $143,61^\circ$  e  $148^\circ$ , respectivamente, e para *tridimita* é  $180^\circ$  (um entre um grande grupo de ângulos). Sílica vítrea, no entanto, tem uma ampla gama contínua de valores entre  $120^\circ$  e  $180^\circ$  (média inferior a  $150^\circ$ ). O ângulo de rotação entre tetraedros é  $0^\circ$  ou  $60^\circ$  para a sílica cristalina e é aleatória, em vidro. Em materiais cristalinos

os “anéis” formados sempre apresentam o mesmo número de átomos constituintes e mesma forma, devido à periodicidade da rede; nos vidros os “anéis” formados possuem forma e número de átomos variados, devido à formação aleatória. Essas diferenças podem ser vistas na Figura 2-3. A característica geral da sílica vítrea como um agrupamento "aleatório" de tetraedros  $\text{SiO}_4$  foi definido primeiramente por Zachariasen [12]. Ao incorporar na composição dos vidros outros constituintes além de  $\text{SiO}_2$ , podem ocorrer uma quebra nos anéis de oxigênio ocorrendo uma modificação na rede.

Vidros à base de sílica são um dos mais importantes materiais em optoeletrônica e fotônica. Eles apresentam perda óptica (diminuição da intensidade da luz ao percorrer o material) extremamente baixa ao longo de uma ampla banda de transmissão, do ultravioleta até o infravermelho próximo. Assim, vidros à base de sílica possuem aplicações muito importantes como guias de ondas ópticas e outros dispositivos fotônicos. Os vidros de sílica são os materiais mais importantes na fabricação de fibras ópticas de telecomunicações, correspondendo a mais de 95% de suas composições. Vidro de sílica possui excelentes propriedades térmicas, com um coeficiente de expansão muito baixo,  $0,55 \times 10^{-6} \text{ cm}/^\circ\text{C}$  ( $0^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ ). Outra propriedade apresentada é a sua alta resistência ao choque térmico. As lâminas podem ser aquecidas e resfriadas rapidamente, sem que ocorram rachaduras [13].



## Capítulo 3 – Terras-raras

Décadas de pesquisas científicas sobre as propriedades espectroscópicas dos elétrons da camada  $f$  geraram uma ampla gama de aplicações dos elementos terras-raras como materiais luminescentes ativados e materiais para *lasers*. Neste capítulo são apresentadas informações sobre íons terras-raras.

É mostrado um pouco da história desses íons, aspectos de suas descobertas e a escolha do nome terras-raras. As propriedades dos elementos terras-raras serão apresentadas bem como sua importância científica e tecnológica, sendo dada ênfase aos íons de érbio e neodímio em seu estado de oxidação  $3+$ . Esses íons, objeto de estudo desse trabalho, serão considerados dopantes em matrizes vítreas. O objetivo do trabalho é determinar a interação entre os íons terras-raras e nanopartículas (metálicas e semicondutoras) quando inseridos em sistemas vítreos.

### 3.1 A descoberta das terras-raras

Os gregos antigos definiram *terras* como os materiais que não poderiam ser alterados pelas fontes de calor então disponíveis. Até o final do século XVIII, essa concepção grega permaneceu forte em química e os óxidos de metais como cálcio, alumínio e magnésio eram conhecidos como terras e eram considerados elementos.

Em 1794, Johan Gadolin (1760-1852), um químico finlandês, enquanto investigava um mineral raro, encontrado na Suécia, descobriu uma nova terra, na forma impura, que ele acreditava ser um elemento novo e ao qual deu o nome *itérbia*, em homenagem a aldeia onde o mineral foi encontrado, Ytterby. Posteriormente o nome foi alterado para *íttria*. Em 1803, a partir do mesmo mineral – o qual passou a ser denominado de *gadolinita* em homenagem Gadolin – outra terra foi descoberta por Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) e Wilhelm Hisinger (1766-1852) e, independentemente, por Martin Klaproth (1743-1817), recebendo o nome de *céria*. Uma vez que *íttria* e *céria* tinham sido descobertas em um mineral raro, de forma muito semelhante a outras terras conhecidas, esses elementos foram denominados *terras-raras*. Só em 1808 que Sir Humphry Davy (1778-1829) demonstrou que as terras como uma classe não eram elementos em si, mas sim compostos de oxigênio e elementos metálicos. Os elementos dos quais *íttria* e *céria* eram óxidos foram nomeados de **ítrio** (Y) e **cério** (Ce), respectivamente.

No período de 1839 a 1843, Carl Gustaf Mosander (1797-1858), um químico sueco (aluno de Berzelius), constatou que *íttria* e *céria* não eram sequer os óxidos de elementos individuais, mas eram, na verdade, misturas. Da *céria* foi obtido o **lantânio** (La) e *didímio*, da *íttria* foram obtidos os elementos **érbio** (Er) e **térbio** (Tb). Mosander também foi o primeiro a obter os metais das terras-raras a partir de seus óxidos, embora só em forma impura. As pesquisas de Mosander intrigaram os cientistas do seu tempo. Esse novo grupo que estava sendo descoberto apresentava elementos formados da mesma classe de composto e propriedades similares, e os elementos podiam ser distinguidos uns dos outros, naquele tempo, apenas por pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos diferentes compostos.

Com a invenção do espectroscópio<sup>2</sup>, em 1859, muitas dúvidas acerca das terras-raras foram sanadas, como, por exemplo, a duplicidades de nomes. A partir daí a determinação do espectro tornou-se uma das ferramentas mais importantes no progresso de fracionamento de terras-raras.

Em 1869, quando Dmitri Mendeleev (1834-1907) propôs a primeira tabela periódica, achou necessário deixar um espaço em branco na posição agora ocupada pelo **escândio** (Sc). Ele previu que um novo elemento poderia ser encontrado para que se encaixasse no espaço em branco da tabela, e também previu certas propriedades do elemento. A descoberta do escândio alguns anos mais tarde (1879) por Lars Nilson (1840-1899), com as propriedades previstas por Mendeleev, contribuiu para a aceitação científica geral da tabela periódica de Mendeleev. Curiosamente, um dos maiores problemas na tabela de Mendeleev foi a de não prover um lugar lógico para os lantanídeos, uma dificuldade que perdurou por anos.

Entre os anos de 1843 e 1939 o fracionamento químico dos sais mistos de terras-raras obtidos a partir de muitos minerais foi intensamente investigado na Europa e na América do Norte. O óxido que tinha dado origem ao *didímio* foi resolvido em vários óxidos e deu origem aos elementos **samário** (Sm) – em 1879 –, **gadolínio** (Gd) – em 1880 –, **praseodímio** (Pr) – em 1885 –, **neodímio** (Nd) – em 1885 –, e **europio** (Eu) – em 1901. O óxido que deu origem ao térbio e érbio foi resolvido em vários novos óxidos dando origem aos elementos **hólmio** (Ho) – em 1878 –, **túlio** (Tm) – em 1879 –, **disprósio** (Dy) – em 1886 –, **itérbio** (Yb) – em 1876 –, e **lutécio** (Lu) – em 1907.

Durante este período, muitos desses elementos foram descobertos de forma independente por mais de um pesquisador, mas o crédito pela descoberta era dado a quem

---

<sup>2</sup> Instrumento que possibilita identificar os níveis de energia dos compostos.

primeiro separou quantidade suficiente de óxido para determinar algumas de suas propriedades e que primeiro publicou seus resultados.

O físico britânico Henry G. J. Moseley (1887-1915), ao estudar os espectros de emissão de raios-X dos elementos entre 1913 e 1914, encontrou uma relação direta entre as frequências de raios-X e os números atômicos dos elementos. Essa relação possibilitou atribuir de forma inequívoca os números atômicos dos elementos e verificar suas localizações na tabela periódica. Dessa forma, Moseley foi capaz de mostrar claramente que estava faltando um elemento de número atômico 61 na série dos lantanídeos. Como nenhum isótopo estável desse elemento existe na natureza, o isótopo radioativo só foi isolado em 1945 a partir do produto de fissão atômica produzida em um reator nuclear. O elemento foi nomeado **promécio** (Pm) em homenagem ao titã grego que roubou o fogo dos deuses e o deu à humanidade, Prometeu.

Como na maioria dos campos da ciência, o estado atual do conhecimento sobre as terras-raras é o resultado de centenas de milhares de trabalhos científicos e do avanço proporcionado por cada cientista, individualmente, baseado em trabalhos anteriores. Houve, naturalmente, uma série de pessoas cujas notáveis contribuições mudaram o rumo das pesquisas, mas o espaço não permite relacioná-las pelo nome.

Embora chamado terras-raras, esse elementos não são escassos na natureza. Calcula-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos e 0,00002% de prata. Abundância, no entanto, não significa necessariamente disponibilidade industrial. Dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo terras-raras, poucos podem ser processados industrialmente, já que a pequena quantidade de terras-raras nos minerais impede a exploração comercial. Os minerais mais importantes contendo terras-raras são a *monazita* ( $\text{TRPO}_4$ ), a *bastanazita* ( $\text{TRFCO}_3$ ) e a *xenotina* ( $\text{YPO}_4$ ), nos quais o símbolo TR se refere a uma mistura de terras-raras e Y é o símbolo do elemento ítrio. A China possui cerca de 80% das reservas mundiais, sendo elas basicamente de *bastanazita*. Os depósitos de *monazita* e *xenotina* encontram-se em forma de areia de praia. Estas areias podem ser vistas na costa brasileira, no estado do Espírito Santo, principalmente no município de Guarapari, e na Índia. Maiores detalhes sobre os aspectos históricos das terras-raras são encontrados em [14, 15].

### 3.2 Propriedades gerais das terras-raras

Das lâmpadas fluorescentes aos *lasers* de estado sólido ou como amplificadores ópticos em fibra óptica, os elementos terras-raras, têm sido amplamente utilizados para materiais luminescentes e fotônicos.

Os terras-raras são constituídos pelos 15 elementos da série dos lantanídeos e pelos elementos escândio e ítrio. Com exceção do escândio e do ítrio, os elementos terras-raras são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada  $4f$ , sendo que o itérbio e o lutécio possuem a camada  $4f$  totalmente preenchida. Os elementos terras-raras neutros possuem configurações eletrônicas descritas na Tabela 3-1. Sendo [Ar], [Kr] e [Xe] referentes, respectivamente, às configurações eletrônicas dos gases nobres argônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), criptônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ) e xenônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ).

**Tabela 3-1: Configuração eletrônica e estado fundamental dos elementos terras-raras neutros.**

Número atômico	Elemento	Configuração/ Estado fundamental
21	Sc – Escândio	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
39	Y – Ítrio	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
57	La – Lantânio	[Xe]4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
58	Ce – Cério	[Xe]4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>3</sup> G <sub>4</sub>
59	Pr – Praseodímio	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
60	Nd – Neodímio	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>5</sup> I <sub>4</sub>
61	Pm – Promécio	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>8</sup> H <sub>5/2</sub>
62	Sm – Samário	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>7</sup> F <sub>0</sub>
63	Eu – Európio	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
64	Gd – Gadolínio	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>9</sup> D <sub>2</sub>
65	Tb – Térbio	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>5</sup> H <sub>15/2</sub>
66	Dy – Disprósio	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>5</sup> I <sub>5</sub>
67	Ho – Hólmio	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
68	Er – Érbio	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>3</sup> H <sub>6</sub>
69	Tm – Túlio	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
70	Yb – Itérbio	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>2</sup> S <sub>0</sub>
71	Lu – Lutécio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> / <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>

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

$$^{2S+1}L_J,$$

no qual  $S$  representa o número quântico de *spin* total,  $L$  o número quântico de momento orbital total, e  $J$  o número quântico de momento angular total. O número quântico de momento angular total ( $L$ ) é representado por letras, conforme descrito na Tabela 3-2.

**Tabela 3-2: Letras correspondente a cada valor de  $L$ .**

Valor de L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...
Letra correspondente	S	P	D	F	G	H	I	J	K	...

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

$$^{2S+1}L_{J(M_J)},$$

na qual  $M_J$  representa os níveis *Stark*.

Na Figura 3-1 é apresentado de forma esquemática o desdobramento dos níveis. O termo  $H_0$  representa o campo central sentido pelos elétrons provenientes do núcleo. O termo  $H_C$  representa o campo de Coulomb devido a repulsão mútua dos elétrons. O termo  $H_{SO}$  representa o campo spin-órbita devido ao acoplamento entre os spins e o momento angular orbital. O termo  $V_C$  é o campo cristalino da matriz hospedeira.

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

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

A maioria das aplicações envolvendo transições eletrônicas entre os estados dentro da configuração  $4f^N$  dos íons terras-raras trivalentes (ou divalentes) utiliza-se do dopamento de materiais hospedeiros transparentes. O *laser* de estado sólido mais conhecido Nd:YAG, por exemplo, utiliza a transição eletrônica de  $1,06 \mu\text{m}$  do estado  $^4F_{3/2}$  para o  $^4I_{11/2}$  dentro da configuração  $4f^3$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Similarmente, a emissão em  $1,5 \mu\text{m}$  do  $\text{Er}^{3+}$  do primeiro estado excitado  $^4I_{13/2}$  para o estado fundamental  $^4I_{15/2}$  da configuração  $4f^{11}$  é importante por causa da alta eficiência quântica e ótimo comprimento de onda pra amplificadores ópticos em telecomunicações.

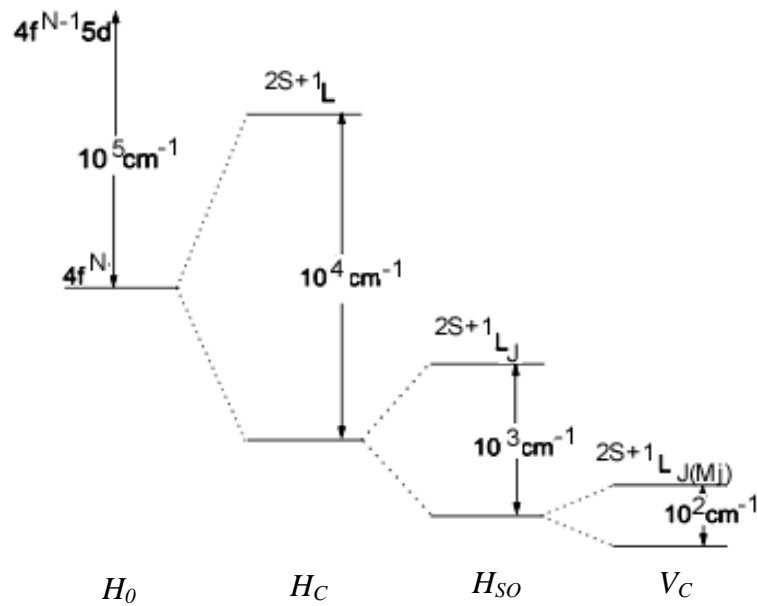


Figura 3-1: Representação do desdobramento dos níveis de energia.

Materiais isolantes dopados com íons terras-raras apresentam comportamento luminescente com aplicações em física do estado sólido, física de altas energias, biofísica, fotoquímica, ciências médicas e telecomunicações. Recentemente, a incorporação de íons trivalentes de terras-raras em guias de onda gerou um aumento considerável do interesse na área de processamento de sinais de telecomunicações, com base no sucesso da fibra amplificadora dopada com érbio (FADE) para as transmissões de longo alcance, juntamente com a explosão da Internet.

É conhecido que a energia e a extensão espacial da autofunção  $4f$  diminuem abruptamente nos primeiros elementos da série dos lantanídeos. Quando a série (lantanídeos) é percorrida, ocorre uma contração progressiva dos raios iônicos. Essa “contração lantanídea” ocorre porque, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceado por um aumento na carga eletrônica, a característica direcional dos orbitais  $4f$  faz com que ocorra apenas uma leve blindagem por parte dos elétrons  $4f$  da carga nuclear. Isso causa um aumento na atração de toda nuvem eletrônica e cada íon fica ligeiramente contraído [16].

Os elétrons do orbital  $4f$ , por estarem em uma camada interna, sofrem uma forte blindagem por parte dos elétrons dos orbitais mais externos  $5s$  e  $5p$ , principalmente quando se encontram nos estados trivalentes, caso do érbio e neodímio que serão estudados nesse trabalho. Freeman e Watson obtiveram as funções de ondas analíticas pelo método de Hartree-Fock não relativístico para alguns íons terras-raras [17], na Figura 3-2 é apresentado um gráfico desse resultado obtido para o  $Gd^+$ . Tal blindagem faz com que esses elementos

não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes em que estão inseridos.

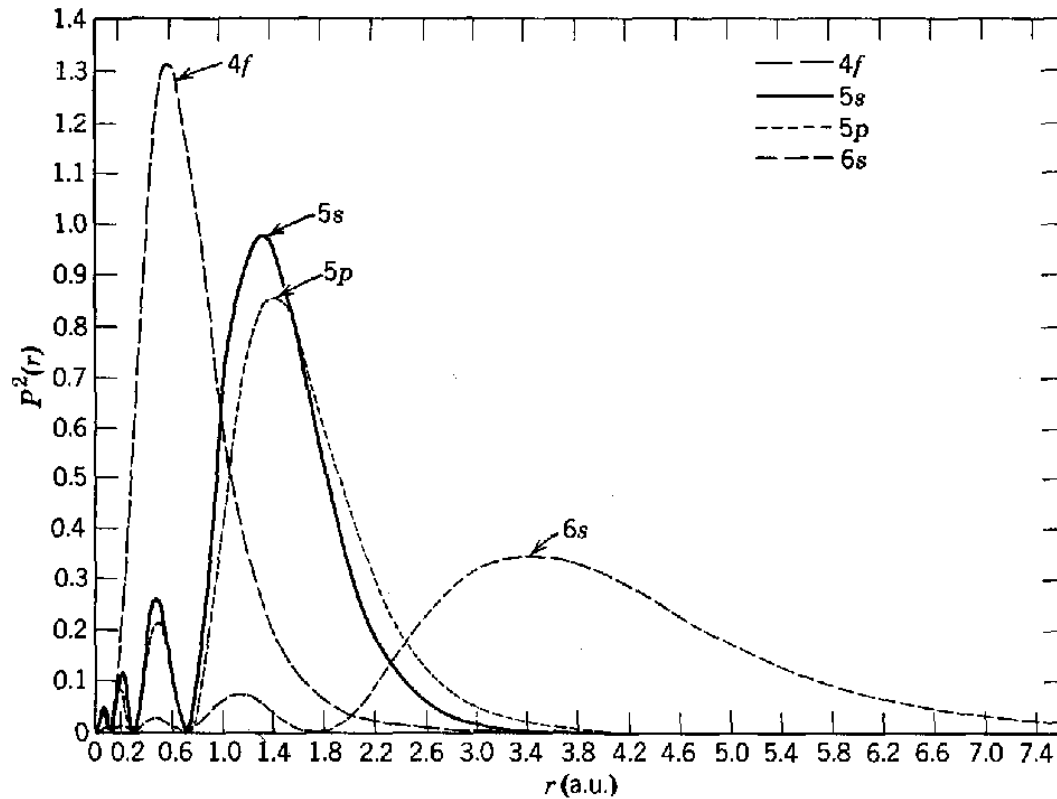


Figura 3-2: Distribuição radial de carga  $P^2(r)$  como função do raio ( $r$ ) para os orbitais  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  do  $Gd^{+3}$  [17].

Embora a história dos *lasers* de estado sólido baseados em materiais dopados com terras-raras tenha começado no início dos anos sessenta com  $Sm^{+2}:CaF_2$  e  $Sm^{+2}:SrF_2$  [18, 19], utilizando-se cristais dopados com íons terras-raras divalentes, a maioria dos materiais *lasers* descobertos e desenvolvidos posteriormente foram materiais dopados com íons terras-raras trivalentes. Na Tabela 3-3 são apresentados os elementos da série lantanídea no estado trivalente com os respectivos estados fundamentais.

As transições eletrônicas nos terras-raras trivalentes ocorrem entre estados da configuração  $4f$  e muitas dessas transições são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Na Figura 3-3 podem ser observados alguns níveis onde ocorrem as transições [20]. A explicação para essas transições foi feita por B. R. Judd e G. S. Ofelt [21, 22], sendo conhecida como teoria de Judd – Ofelt e será explanada com maiores detalhes no Capítulo 5.

Tabela 3-3: Configuração eletrônica e estado fundamental dos elementos lantanídeos trivalentes.

Elemento	Configuração/ Estado fundamental
La – Lantânio	[Xe]4f <sup>0</sup> / <sup>1</sup> S <sub>0</sub>
Ce – Cério	[Xe]4f <sup>1</sup> / <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
Pr – Praseodímio	[Xe]4f <sup>2</sup> / <sup>3</sup> H <sub>4</sub>
Nd – Neodímio	[Xe]4f <sup>3</sup> / <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
Pm – Promécio	[Xe]4f <sup>4</sup> / <sup>5</sup> I <sub>4</sub>
Sm – Samário	[Xe]4f <sup>5</sup> / <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
Eu – Európio	[Xe]4f <sup>6</sup> / <sup>7</sup> F <sub>0</sub>
Gd – Gadolínio	[Xe]4f <sup>7</sup> / <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
Tb – Térbio	[Xe]4f <sup>8</sup> / <sup>7</sup> F <sub>6</sub>
Dy – Disprósio	[Xe]4f <sup>9</sup> / <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
Ho – Hólmio	[Xe]4f <sup>10</sup> / <sup>5</sup> I <sub>8</sub>
Er – Érbio	[Xe]4f <sup>11</sup> / <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
Tm – Túlio	[Xe]4f <sup>12</sup> / <sup>3</sup> H <sub>6</sub>
Yb – Itérbio	[Xe]4f <sup>13</sup> / <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
Lu – Lutécio	[Xe]4f <sup>14</sup> / <sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Entre todos os materiais contendo terras-raras, é claro que apenas alguns deles, mesmo após todos esses anos, realmente representam um grande mercado. Os mais utilizados são os *lasers* de cristais dopados com Nd<sup>3+</sup>, tais como Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) e Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> (em menor grau) para os de alta potência e sistemas de *laser* compactos, respectivamente, e os *lasers* de vidro fosfato e silicato dopado com Nd<sup>3+</sup> para amplificadores *laser* de alta potência que operam em torno de 1  $\mu\text{m}$ . Há também Er<sup>3+</sup> como dopantes em vidros fosfato e silicato utilizados como fibra óptica amplificadora e micro-*laser* utilizados em telecomunicações ópticas e de telemetria. No entanto, muitas fontes de *laser* (que operam a partir do UV próximo ao infravermelho distante) baseadas em diferentes tipos de materiais dopados com outros íons de terras-raras estão atualmente sendo estudadas de forma intensa e poderão ter muitas aplicações futuras em áreas biológicas, físicas, químicas, médicas e industriais, com considerável mercado.



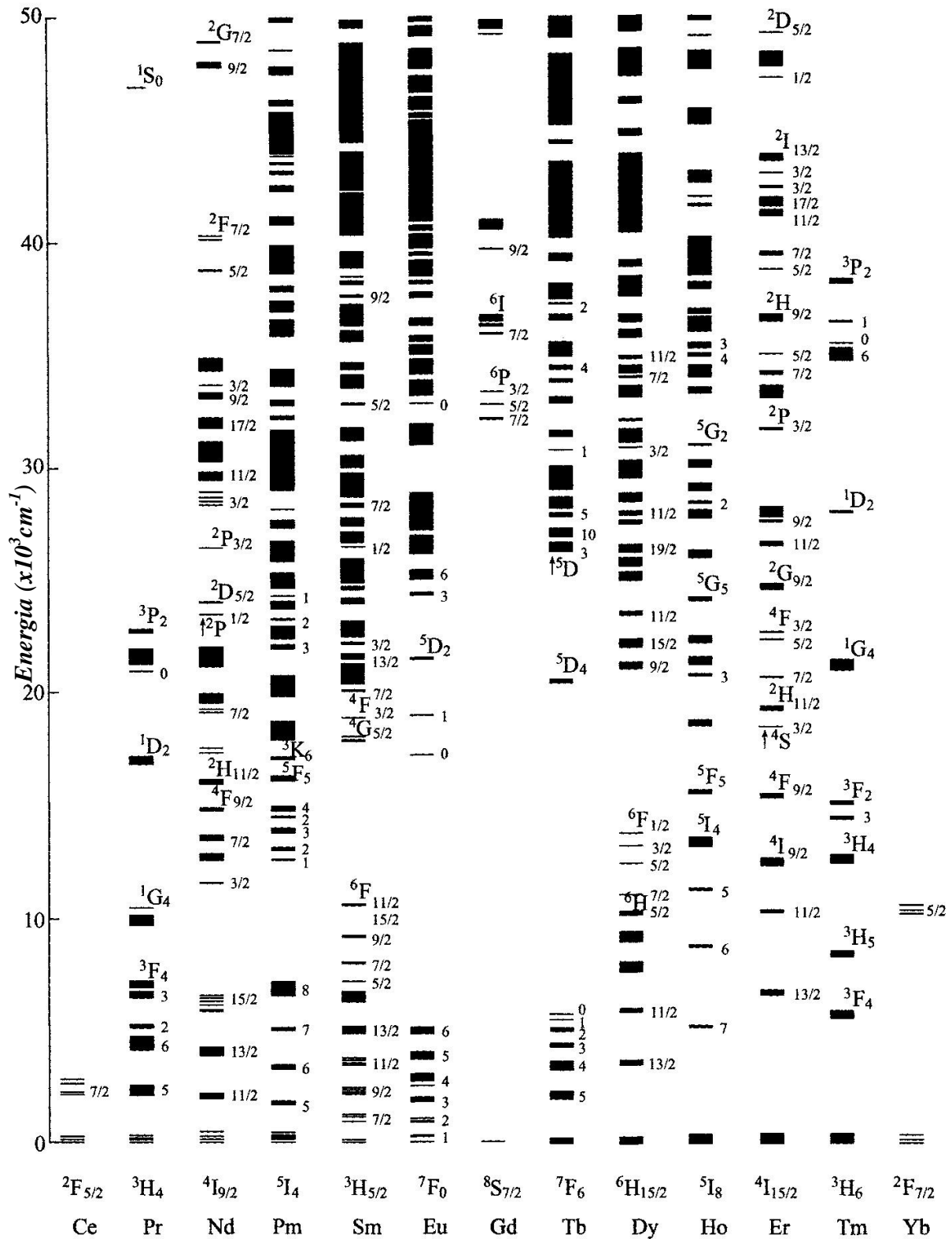


Figura 3-3: Níveis de energia para alguns terras-raras no estado trivalente [20].

### 3.3 Neodímio

O íon de neodímio tem um grande número de bandas de absorção espaçadas e intensas entre as regiões *UV* e *IR* próximo. A Figura 3-4 apresenta alguns níveis de energia do íon  $\text{Nd}^{3+}$ . O nível  ${}^4F_{3/2}$  é o único estado metaestável em vidros óxidos, devido à rápida taxa de decaimento não-radiativo dos níveis excitados mais altos, e nenhum outro nível apresenta emissão substancial em temperatura ambiente. É bem conhecido que a emissão em  $1,06 \mu\text{m}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  é uma emissão com grande eficiência para *laser* [23]. As absorções do  $\text{Nd}^{3+}$  possibilitam o uso de inúmeras fontes de excitação com alta eficiência, como lâmpadas de *flash*, *laser* de argônio ( $514,5 \text{ nm}$ ) e *laser* semicondutores.

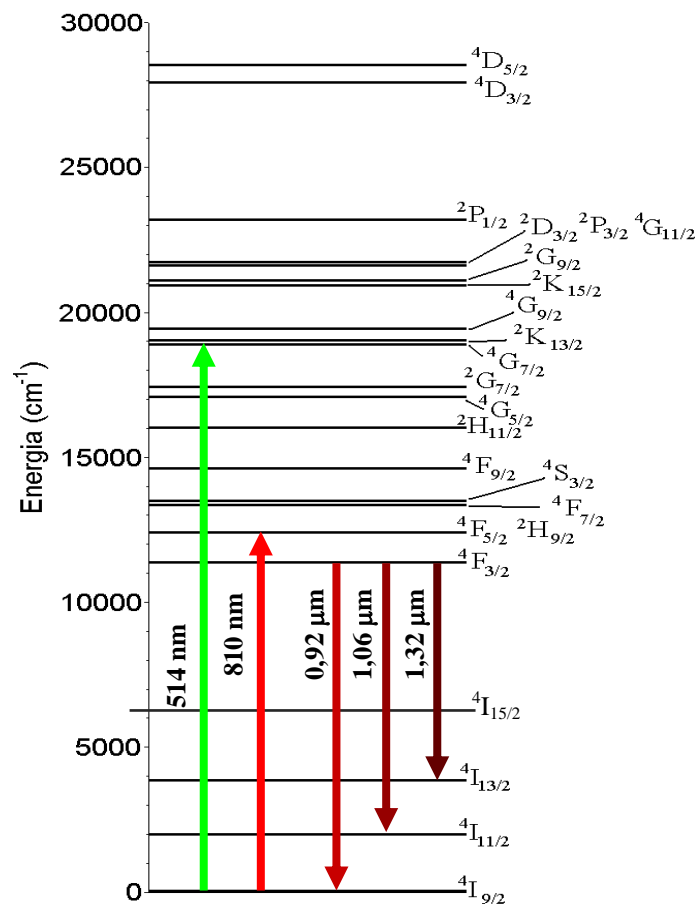


Figura 3-4: Alguns níveis de energia e transições de interesse do  $\text{Nd}^{3+}$ .

Em 1961, E. Snitzer demonstrou o primeiro *laser* de neodímio como dopante em vidro ( $\text{Nd}$ :Vidro). Rapidamente se percebeu o potencial de obtenção de altas energias a partir de pulsos curtos de *laser*  $\text{Nd}$ :Vidro e, dessa forma, aquecer a matéria a temperaturas termonucleares, liberando-se energia em pequenas explosões controladas. O mais poderoso

desses sistemas, o *laser* NOVA, concluído em 1985, produziu  $100 \text{ kJ}$  de energia em um pulso de  $2,5 \text{ ns}$ . Sistemas com energias dez vezes maiores estão atualmente em construção [11].

A absorção em  $810 \text{ nm}$  ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$ ) é importante para o bombeio com *laser* de diodos *AlGaAs* (que são estáveis e de baixo custo). Esta transição é extremamente eficiente para a excitação do estado metaestável  $^4F_{3/2}$ , levando a *lasers*  $\text{Nd}^{3+}$  muito eficientes. *Lasers* de vidro dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  podem operar em  $0,92 \mu\text{m}$  ( $^3F_{3/2} \rightarrow ^3I_{9/2}$ ),  $1,06 \mu\text{m}$  ( $^3F_{3/2} \rightarrow ^3I_{11/2}$ ) e  $1,32 \mu\text{m}$  ( $^3F_{3/2} \rightarrow ^3I_{13/2}$ ). A emissão  $^4F_{3/2} \rightarrow ^3I_{11/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  como dopante em vidro tem sido utilizada para *lasers* de alta potência. A emissão  $^4F_{3/2} \rightarrow ^3I_{13/2}$  ( $1,32 \mu\text{m}$ ) tem sido utilizada em amplificadores em fibras ópticas na banda em torno de  $1,3 \mu\text{m}$  em sistemas de comunicação.

O primeiro amplificador em fibra óptica foi construído em 1963 com um  $1 \text{ m}$  de fibra de vidro dopada com neodímio enrolado em uma lâmpada de *flash*. No entanto, o conceito recebeu pouca atenção até a década de 1980, quando fibras ópticas de baixas perdas se tornaram disponíveis e a indústria de comunicação explorou esses dispositivos para amplificação de sinais [11].

Infelizmente, há uma absorção do estado excitado (AEE) na transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$  em  $1,3 \mu\text{m}$  que reduz a eficiência da emissão estimulada da transição  $^3F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ . O espectro de AEE sofre alterações no comprimento de onda e intensidade com a composição do vidro. Algumas propriedades da transição  $^3F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  são apresentadas na Tabela 3-4, e da transição  $^3F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , na Tabela 3-5 [24].

**Tabela 3-4: Propriedades radiativas  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  para várias matrizes.**

Matriz vítrea	Pico [nm]	Largura de linha [nm]	Seção de choque de emissão ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
Silicato	1057-1065	34-43	0,9-3,6
Fosfato	1052-1057	22-35	2,0-4,8
Fluorofosfato	1049-1056	27-34	2,2-4,3
Borato	1054-1063	34-38	2,1-3,2
Germanato	1060-1063	36-40	1,7-2,4
Telureto	1056-1063	26-31	3,0-5,1

**Tabela 3-5: Propriedades radiativas  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  para várias matrizes.**

Matriz vítrea	Pico [nm]	Largura de linha [nm]	Seção de choque de emissão ( $10^{-21} \text{ cm}^2$ )
Silicato	1325-1366	52-66	3,1-6,7
Fosfato	1323-1324	45-55	8,9-11
Fluorofosfato	1320-1324	59-60	6,8-7,0

O tempo de vida radiativo é um parâmetro importante que influencia a eficiência quântica. A Tabela 3-6 mostra alguns valores para o estado metaestável  $^4F_{3/2}$  do  $Nd^{3+}$  como dopante em várias matrizes vítreas à base de óxidos [24].

**Tabela 3-6: Tempo de vida do nível  $^4F_{3/2}$  do  $Nd^{3+}$  em diferentes vidros.**

Vidro	Tempo de vida radiativo [ $\mu s$ ]
Silicato	170-1090
Fosfato	280-530
Borato	270-450
Germanato	300-460
Telureto	140-240

Neste trabalho serão apresentadas propriedades de emissão e tempo de vida radiativo para o íon  $Nd^{3+}$  inserido em matriz vítrea à base de  $SiO_2$ . Será apresentado também o processo de transferência de energia de nanopartículas de CdS para os íons de  $Nd^{3+}$  na mesma matriz vítrea.

### 3.4 Érbio

As atribuições e as probabilidades de absorções ópticas devidas a transições eletrônicas  $4f$  do íon  $Er^{3+}$  são bem compreendidas, pois a maioria das bandas são bem separadas e suas transições são devidas a dipolo-elétrico. O íon  $Er^{3+}$  pode ser considerado um dos melhores elementos terras-raras, pois as probabilidades de transição podem ser interpretadas corretamente com a teoria de Judd-Ofelt [21, 22] com os menores erros.

Vidros dopados com óxido de érbio não são geralmente fosforescentes eficientes na região do visível em comparação com outros materiais fosforescentes de terras-raras bombeados com luz UV. Existem três bandas em torno de  $410\text{ nm}$ ,  $550\text{ nm}$  e  $660\text{ nm}$ , devidas à transição para o estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) a partir dos níveis  $^2H_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ , respectivamente. Todos estes níveis têm um *gap* de energia menor que  $3500\text{ cm}^{-1}$ , o que torna a eficiência quântica desses níveis inferiores às dos outros elementos fosforescentes azuis, verdes e vermelhos em vidros de óxido com energia de fônon maior do que  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Entre as várias transições radiativas do  $Er^{3+}$ , a  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  em  $1,55\ \mu m$  é atualmente a mais interessante para aplicação prática em amplificador de fibra óptica [10, 11]. Uma vez que  $\Delta J=1$  ( $J$  é o número quântico para o momento angular total) para essa transição, ela inclui a contribuição da transição por dipolo-magnético, a força de linha de dipolo magnético ( $S_{dm}$ ) é

independente do campo ligante. Normalmente, a fração da contribuição da transição por dipolo-magnético na seção de choque total é de cerca de 30% e, portanto, a seção transversal de emissão dos  $1,5 \mu\text{m}$  de fluorescência ainda depende do campo ligante [25].

O íon  $\text{Er}^{3+}$  é um dos íons paramagnéticos primeiramente estudados para transientes ópticos coerentes com a possível exceção do rubi. A transição em  $1,5 \mu\text{m}$  está dentro da faixa importante para telecomunicações e tem, assim, atraído muita atenção. A mesma transição é utilizada em amplificadores dopados com érbio em telecomunicações. Na Figura 3-5, alguns níveis de energia e transições de interesse para o íon  $\text{Er}^{3+}$  são apresentados.

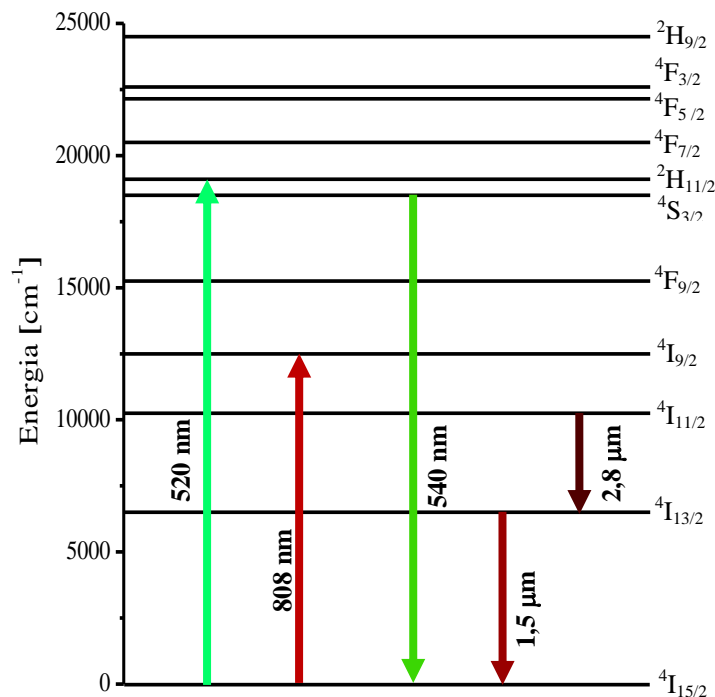


Figura 3-5: Alguns níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  e transições de interesse.

A ação *laser* do érbio tem sido demonstrada em uma variedade de materiais, entre eles o vidro. O desempenho do *laser* de érbio não é muito impressionante em termos de eficiência ou de potência de saída. No entanto, o érbio tem atraído a atenção por causa de dois comprimentos de onda de interesse particular. Um cristal, como YAG, altamente dopado com érbio produz uma saída em torno de  $2,8 \mu\text{m}$  devido à transição  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , e vidro fosfato dopado com érbio gera uma saída em  $1,54 \mu\text{m}$  devido à transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Esses comprimentos de onda são absorvidos pela água, o que leva a interessantes aplicações médicas, no caso dos *lasers*  $2,8 \mu\text{m}$ , e em telecomunicação, para o caso dos *lasers* em  $1,5 \mu\text{m}$  [11].

A invenção da fibra amplificadora dopado com érbio (FADE) pode ser considerada um dos avanços mais importantes no campo das telecomunicações ópticas nos últimos anos.

Ao utilizar o FADE o sinal de luz pode ser amplificado diretamente sem a conversão luz/eletricidade/luz, e a comunicação óptica de longa distância pode assim ser alcançada [13].

O interesse em  $\text{Er}^{3+}$  foi estimulado pelo fato de que a transição *laser* com pico em torno de  $1,5 \mu\text{m}$  cai na janela de baixa perda de fibras de sílica. FADE estão sendo desenvolvidos de forma rápida e amplamente utilizados em sistemas de comunicações ópticas [13].

## Capítulo 4 – Nanopartículas

A nanotecnologia está associada ao processo de construção, síntese, controle e utilização de materiais ou produtos em escala nanométrica. A nanotecnologia é capaz de criar objetos com propriedades especiais que podem levar ao avanço multidisciplinar em inovação, ciência e tecnologia

Neste capítulo serão apresentadas as características gerais das nanopartículas. Neste trabalho são utilizadas nanopartículas metálicas e semicondutoras dopando o vidro juntamente com íons terras-raras, o objetivo é estudar as interações entre nanopartículas e os íons terras-raras. Serão abordados conceitos básicos sobre nanotecnologia, e suas implicações em aplicações tecnológicas.

### 4.1 Aspectos gerais

.O físico americano Richard Feynman deu uma palestra: "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (Há mais espaço lá embaixo.), em uma reunião da Sociedade Americana de Física do *Caltech* em 29 de dezembro de 1959, que para muitos é o marco inicial da nanotecnologia. Feynman descreveu processos pelo qual a habilidade de manipular átomos e moléculas pode ser desenvolvida, utilizando um conjunto de ferramentas precisas para construir e operar outro conjunto proporcionalmente menor, de maneira progressiva até a escala necessária. No entanto o termo nanotecnologia foi utilizado primeiro pelo cientista japonês Norio Taniguchi da *Tokyo University of Science* em uma conferência de 1974, para descrever processos em semicondutores. O primeiro trabalho publicado com o termo nanotecnologia foi em 1987 [26].

A história das nanopartículas é mais velha do que a nanotecnologia. O primeiro uso conhecido de nanopartículas foi feito por artesãos no século IV, na Mesopotâmia. O propósito de usá-las foi a de criar um efeito brilhante sobre as superfícies de potes. O método foi utilizado por toda a Idade Média e Renascimento para produzir recipientes com aspecto brilhante, gerar cores vibrantes em artefatos de vidro e na coloração dos vitrais das igrejas ou com coloração que remetia ao ouro. O método de tornar objetos brilhantes comprova que artesãos antigos tinham um conhecimento experimental sobre materiais nanoestruturados. Esse método também é usado na taça Romana, chamada taça de Licurgo, Figura 2-2. Foi

Michael Faraday quem fez a primeira descrição científica sobre nanopartículas metálicas. Ele ressaltou as propriedades ópticas de escala nanométrica em seu artigo de 1857.

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

Existem dois tipos de nanopartículas utilizadas como dopantes em vidros de interesse neste trabalho: os *pontos quânticos* ou *nanocristais* semicondutores e as nanopartículas metálicas. Ao reduzir-se o tamanho das partículas, as propriedades físicas são alteradas; para sistemas de nanopartículas, efeitos de superfícies tornam-se mais pronunciados, além de apresentarem efeitos de confinamento quântico [13]. Nas próximas seções serão apresentados alguns aspectos históricos sobre o desenvolvimento do conhecimento em nanopartículas metálicas e semicondutoras. Os aspectos teóricos envolvendo nanopartículas serão discutidos na seção 5.6.

## 4.2 Nanopartículas metálicas

Uma das características mais importantes em nanopartículas metálicas é o efeito de *plasmons de superfície*. Alguns dos primeiros estudos científicos em que os *plasmons* de superfície foram observados datam do início do século XX. No ano de 1902, Robert W. Wood observa características inexplicáveis em medições ópticas de reflexão sobre grades metálicas. Na mesma época, em 1904, Maxwell Garnett descreve as cores brilhantes observadas em vidros dopados com metal, pelo uso da teoria – então recém desenvolvida – de Drude para metais, e as propriedades eletromagnéticas de pequenas esferas conforme desenvolvida por Lord Rayleigh. Em um esforço para desenvolver uma maior compreensão, em 1908, Gustav



Mie desenvolve sua teoria, hoje amplamente utilizada, de espalhamento de luz por partículas esféricas. Cerca de cinquenta anos depois, em 1956, David Pines descreve teoricamente as perdas de energia característica experimentadas por elétrons rápidos que viajam através de metais e atribui essas perdas às oscilações coletivas dos elétrons livres no metal. Em analogia com trabalhos anteriores sobre as oscilações de plasma em descargas de gás, ele chama essas oscilações de “*plasmons*”.

Coincidentemente, no mesmo ano, Robert Fano introduz o termo “*polariton*” para a oscilação de elétrons acoplados e ligados à luz no interior de meios transparentes. Em 1957, um estudo foi publicado por Rufus Ritchie sobre as perdas de energia de elétrons em filmes finos, no qual é mostrado que os modos de *plasmons* podem existir perto da superfície dos metais. Este estudo representa a primeira descrição teórica de *plasmons* de superfície. Em 1968, quase 70 anos após observações originais de Wood, Ritchie e colaboradores descrevem o comportamento anômalo de grades metálicas em termos de excitação ressonante de *plasmons* de superfície. Um grande avanço no estudo de *plasmons* de superfície é feito em 1968, quando Andreas Otto, Erich Kretschmann e Heinz Raether apresentam o método para a excitação óptica de *plasmons* de superfície em filmes metálicos.

Neste ponto, as propriedades de *plasmons* de superfície são bem conhecidas, porém a conexão com as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas ainda não foi feita. Em 1970, mais de 60 anos após o trabalho de Garnett sobre as cores de vidros dopados com metal, Uwe Kreibig e Pedro Zacharias publicam estudo em que comparam as respostas eletrônicas e ópticas de nanopartículas de ouro e prata. Em seu trabalho, pela primeira vez são descritas as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas em termos de *plasmons* de superfície. Como o campo continua a se desenvolver e a importância do acoplamento entre os elétrons oscilantes e o campo eletromagnético se tornam mais aparentes, Stephen Cunningham e seus colaboradores introduzem o termo *polariton* de *plasmons* de superfície em 1974.

Outra grande descoberta na área da óptica de metais ocorre no mesmo ano, quando Martin Fleischmann e colaboradores observaram espalhamento Raman intenso a partir de moléculas de piridina na vizinhança de superfícies de prata rugosas. Embora não tenha sido percebido na época, o espalhamento Raman foi reforçado pelo campo eletromagnético perto da superfície de prata áspera devido à presença de *plasmons* de superfície. Essa observação levou ao desenvolvimento do campo hoje bem estabelecido *espalhamento Raman melhorado por superfície* (ERMS). Todas essas descobertas criaram a base para a atual situação do conhecimento em *plasmons* de superfície em nanofotônica. [27]

### 4.3 Nanopartículas semicondutoras

Neste trabalho o interesse recai sobre pontos quânticos crescidos em sistemas vítreos, que é uma das técnicas mais antigas e usadas com frequência na obtenção de pontos quânticos semicondutores. Os primeiros indícios da existência de pequenas inclusões de, por exemplo, CdSe e CdS em vidros de silicato causando uma coloração amarela para vermelha no vidro foram publicados por Rocksby (1932). Desde 1960, vidros dopados com semicondutores têm sido amplamente aplicados como filtros de cor corta baixo (*sharp-cut*) em óptica. O conceito de confinamento quântico explica a distinção entre a coloração dos vidros por mudanças na estequiometria dos cristais mistos de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  ou por alterações de tamanho dos nanocristais binário, esse conceito foi introduzido por Alexander L. Efros e Alexei L. Efros (1982), e confirmado experimentalmente por Ekimov e Onushenko (1984). Ao mesmo tempo, a mudança de cor de soluções de semicondutores coloidais, Figura 4-1 [28] foi discutida no contexto dos efeitos de confinamento quântico por Rosetti e outros (1984). Um período de processos para o controle do crescimento desses nanocristais semicondutores seguiu-se pela década de 1980, combinado com uma investigação detalhada do comportamento óptico linear e não linear.



**Figura 4-1: Emissão de soluções contendo nanopartículas de semicondutor, o tamanho das nanopartículas cresce da esquerda pra a direita [28].**

As posições espectrais dos picos de absorção mudam para energias mais elevadas e as linhas tornam-se mais amplas com a redução do tamanho dos nanocristais. A explicação para essas mudanças espectrais no espectro de absorção por um efeito dependente do tamanho foi o início de pesquisas intensivas sobre o confinamento quântico tridimensional em materiais semicondutores. A dependência com o tamanho das propriedades ópticas de pontos quânticos foi um dos principais temas abordados em pesquisas nas últimas décadas. O enorme

crescimento de dados experimentais (Ekimov e outros 1985, 1991; Borelli e outros 1987; Brus 1991; Bawendi e outros 1990a; Henglein 1988; Wang 1991), e o aumento da exatidão dos conceitos teóricos (Banyai and Koch 1993; Hang and Banyai 1989; D'Andrea e outros 1992) resultou em um entendimento crescente das propriedades eletrônicas e ópticas de pontos quânticos. [29]

## Capítulo 5 – Revisão teórica

Neste capítulo serão abordados os aspectos teóricos utilizados neste trabalho para a análise dos dados experimentais. Inicialmente será considerada a interação da radiação eletromagnética com a matéria, utilizando a lei de Lambert-Beer e as taxas de transições radiativas. Uma breve explicação sobre o caminho percorrido para chegar à teoria de Judd-Ofelt, que explica as transições nos íons terras-raras, é feita na sequência. Também serão abordadas considerações gerais sobre transições não radiativas que ocorrem nos sistemas estudados neste trabalho, vidros dopados com íons terras-raras e nanopartículas. Na parte final são apresentadas as considerações teóricas sobre as nanopartículas metálicas e semicondutoras.

### 5.1 Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia óptica consiste no estudo da interação da radiação – na faixa do ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IR) – com a matéria (sólido, líquido ou gás).

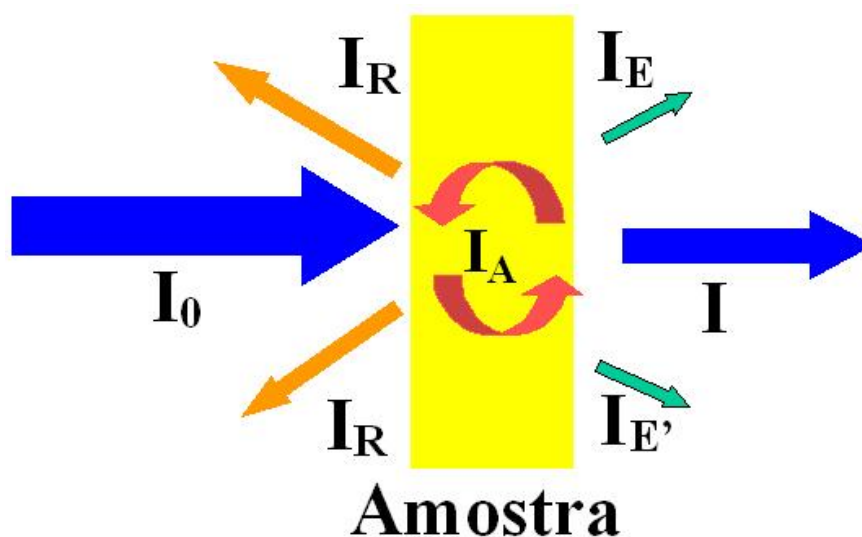


Figura 5-1: Interação da radiação eletromagnética com a matéria.

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que interage com a matéria por uma grande variedade de maneiras, dentre elas: absorção, espalhamento, emissão e reflexão da radiação incidente. Isso pode ser visto na Figura 5-1, na qual as intensidades das radiações

incidente, espalhada, refletida, emitida, absorvida e transmitida são  $I_0$ ,  $I_E$ ,  $I_R$ ,  $I_{E'}$ ,  $I_A$  e  $I$ , respectivamente.

Dessas grandezas podem ser obtidas as seguintes relações [30]: para o coeficiente de transmissão, denominado *transmitância* ( $T$ ):

$$T = \frac{I}{I_0}; \quad (5.1)$$

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

$$R = \frac{I_R}{I_0}; \quad (5.2)$$

para a *absorção* ( $A$ ):

$$A = \frac{I_A}{I_0}. \quad (5.3)$$

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

$$T + R + A = 1. \quad (5.4)$$

A lei de Lambert – Beer [31] relaciona a intensidade transmitida ( $I$ ) com a intensidade incidente ( $I_0$ ), com a distância percorrida  $d$  ( $[d]=cm$ ) no meio e com o coeficiente de absorção  $\alpha$  ( $[\alpha]=cm^{-1}$ ), da seguinte forma:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}. \quad (5.5)$$

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

$$\alpha(E) = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{d \log e} = \frac{Abs}{d \log e}, \quad (5.6)$$

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

$$Abs = \log\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (5.7)$$

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

O coeficiente de absorção apresenta uma dependência linear com a concentração do elemento absorvedor, na qual a constante de proporcionalidade é a *seção de choque de*

absorção ( $\sigma$ ) do elemento absorvedor. Sendo  $N$  a concentração do elemento absorvedor ( $[N]=\text{íons/cm}^3$ ) a seção de choque de absorção é dada por:

$$\sigma_{0j}(E) = \frac{\alpha(E)}{N}. \quad (5.8)$$

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

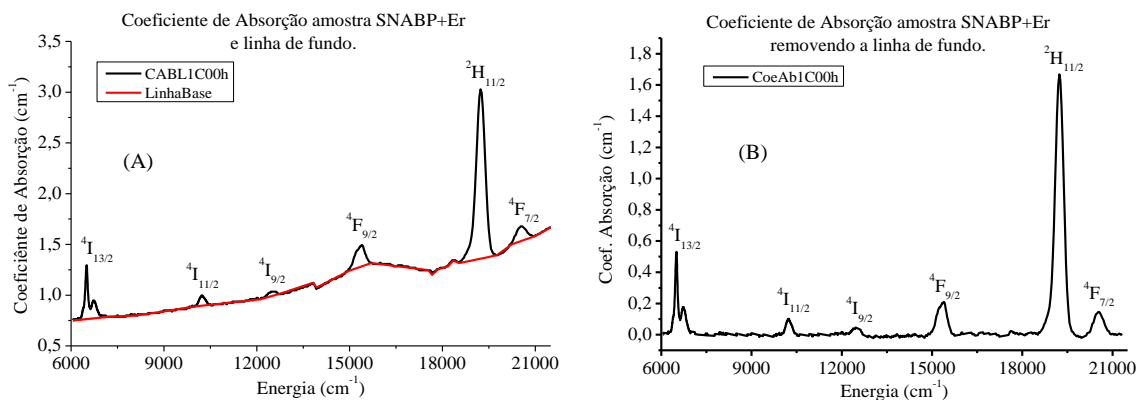
Na análise dos espectros de absorção (ou emissão) verifica-se que as intensidades são diferentes para cada comprimento de onda (energia). Já foi visto que cada material possui uma estrutura de níveis (ou banda) de energia característica que define quais as energias que ocorreram nas transições.

A partir da seção de choque de absorção, é possível definir uma grandeza denominada *força de oscilador experimental* ( $P_{exp}(i,f)$ ) que irá variar para cada transição, como sendo [32]:

$$P_{exp}(i,f) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2} \int \sigma_{i,f}(E) dE, \quad (5.9)$$

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

Um ponto importante é que a integral (5.9) deve ser calculada apenas sobre a contribuição da absorção do elemento de interesse retirando, por exemplo, a contribuição da reflexão que aparece nos espectros. Na Figura 5-2 é apresentado um exemplo do espectro medido antes e após a remoção da linha de base, que é devida à reflexão.



**Figura 5-2: Espectro medido e contribuição da reflexão (A). Espectro sem a reflexão (B).**

Note-se que na Figura 5-2 o gráfico apresenta o coeficiente de absorção; pela substituição de (5.8) em (5.9), a forma mais usual para a força de oscilador experimental pode ser obtida:

$$P_{exp}(i, f) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha_{i,f}(E) dE. \quad (5.10)$$

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

## 5.2 Taxas de transições radiativas

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

Nem todas as interações entre a radiação eletromagnética e a matéria podem ser explicadas em termos da teoria de ondas. A compreensão de certas interações requer que a radiação seja visualizada como uma partícula ou um pacote de energia denominado *fóton*. O foco deste trabalho está na análise dos processos de absorção e emissão de fótons pelas amostras. Com os procedimentos experimentais que serão discutidos no Capítulo 6, foi possível observar esses processos e verificar que eles ocorrem apenas para alguns comprimentos de onda (energia) característicos. Nesta seção serão expostas as explicações para os processos de absorção e emissão de fótons através dos cálculos das taxas de transições.

### 5.2.1 Transição espontânea e induzida

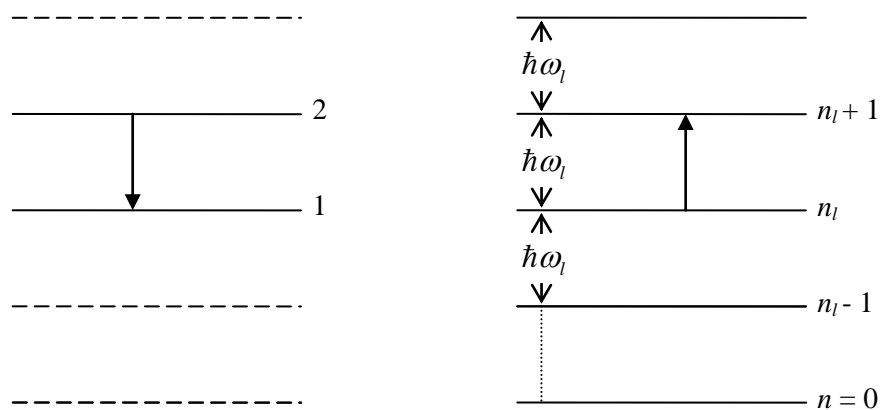
Para a obtenção das taxas de transições é preciso considerar o campo eletromagnético quantizado e a teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem. Daí será possível compreender fenômenos como a emissão espontânea, que se refere à situação que um átomo faz a transição de um estado excitado para outro de menor energia, na ausência de qualquer campo externo, emitindo um fóton com a diferença de energia dos níveis.

Esteja inicialmente um átomo excitado no nível 2 colocado em um meio óptico grande ao ponto de os efeitos de bordas serem irrelevantes. Inicialmente será calculado a taxa para o

processo descrito na Figura 5-3, no qual o átomo decai do estado 2 para o estado 1 devido à interação com um simples modo de radiação do meio óptico, por exemplo,  $l$ . O modo  $l$ , simultaneamente, faz a transição do estado  $|n_l\rangle$  para o estado  $|n_l + 1\rangle$ .

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

$$H = \frac{1}{2m_e} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + V(\vec{r}). \quad (5.11)$$



**Figura 5-3: Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão.**

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

$$[p_i, F(\vec{q}, t)] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial q_i}, \quad (5.12)$$

verifica-se que

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} - i\hbar \nabla \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (5.13)$$

no qual os índices repetidos representam soma na equação (5.12) e foi utilizado a escolha do calibre de Coulomb,  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ . Então o hamiltoniano total será :

$$H = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e}{m_e} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{m_e} A^2 + V(\vec{r}). \quad (5.14)$$

O termo contendo  $A^2$  pode ser negligenciado, pois corresponde a fenômenos que envolvem dois fótons. Atinge-se assim o hamiltoniano de interação, sendo o modo  $k$  correspondente a uma onda plana propagando-se ao longo de  $\vec{k}$  com polarização  $\epsilon$ :

$$H' = ie \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\epsilon_m}} [a_{\vec{k},\epsilon}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k},\epsilon} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] \hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}. \quad (5.15)$$



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

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

Considerando-se a transição descrita na Figura 5-3, o estado inicial é  $|2, n_k\rangle$ , no qual o átomo está no nível 2 e o modo  $(\vec{k}, \epsilon)$  tem  $n_k$  *quanta*. No estado final o átomo estará no nível 1, e o modo ganhará um *quantum de radiação eletromagnética* passando para o estado  $(n_k + 1)$ . A taxa de transição do sistema do estado inicial  $|2, n_k\rangle$  para o estado final  $|1, n_k + 1\rangle$  é obtida a partir da teoria de perturbação dependente do tempo, utilizando-se o hamiltoniano de interação descrito por (5.15) na aproximação de dipolo-elétrico, como sendo

$$\begin{aligned} W &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 1, n_k + 1 | H' | 2, n_k \rangle|^2 \delta(E_{inicial} - E_{final}) = \\ &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left( \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\epsilon_m} \right) \left| \langle 1, n_k + 1 | (a_{\vec{k},\epsilon}^+ - a_{\vec{k},\epsilon}) \hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r} | 2, n_k \rangle \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Usando-se  $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k},\epsilon}^+ | n_k \rangle = \sqrt{n_k + 1}$  e  $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k},\epsilon} | n_k \rangle = 0$  a equação (5.16) se torna:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\epsilon_m} |\langle 1 | \hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r} | 2 \rangle|^2 (n_k + 1) \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}). \quad (5.17)$$

A equação (5.17) representa a taxa de transição total para o modo  $(\vec{k}, \epsilon)$ ; no entanto, com a divisão dessa taxa em dois termos, a taxa induzida será descrita pela parte proporcional a  $n_k$ , e o termo independente de  $n_k$  descreverá a taxa espontânea. Ou seja, para ocorrer à transição induzida é necessária a interação com um *quanta* de radiação  $n_k$  já existente, e a transição espontânea ocorre mesmo sem a presença de outros *quantas* de radiação.

$$W_{induzida/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}) n_k, \quad (5.18)$$

$$W_{\text{espontânea/modo}} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}}), \quad (5.19)$$

$$W_{\text{modo}} = W_{\text{espontânea/modo}} + W_{\text{induzida/modo}}, \quad (5.20)$$

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

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

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} \left| \langle 2, n_k | (a_{\vec{k},\epsilon}^+ - a_{\vec{k},\epsilon}) \hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r} | 1, n_k + 1 \rangle \right|^2 \delta(E_1 + \hbar \omega_{\vec{k}} - E_2). \quad (5.21)$$

Utilizando-se  $\langle n_k | a_{\vec{k},\epsilon}^- | n_k + 1 \rangle = \sqrt{n_k}$  e  $\langle n_k | a_{\vec{k},\epsilon}^+ | n_k + 1 \rangle = 0$ , a equação (5.21) se torna:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\langle 2 | \hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r} | 1 \rangle|^2 n_k \delta(E_1 + \hbar \omega_{\vec{k}} - E_2). \quad (5.22)$$

A equação (5.22) representa a taxa induzida e nota-se que  $W_{\text{espontânea}} = 0$ . Ou seja, um sistema atômico não faz espontaneamente uma transição para um estado de maior nível de energia. A taxa de transição induzida entre dois pares de auto-estados é a mesma tanto para subir o nível de energia (absorção) quanto para diminuir o nível de energia (emissão).

A expressão (5.19) representa a taxa de transição espontânea para um simples modo de radiação. Para determinarmos a taxa de transição espontânea total, é preciso somar todos os modos da radiação (presumindo-se que não há interação entre os modos). A soma dos modos será:

$$W_{\text{espontânea}} = \sum_{\vec{k},\epsilon} \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}}). \quad (5.23)$$

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

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \iiint F(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (5.24)$$

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

$$\rho(\vec{k})d\vec{k} = \frac{V}{8\pi^3} d\vec{k} = \frac{Vk^2 dk \sin \theta d\theta d\phi}{8\pi^3}. \quad (5.25)$$

A taxa de transição espontânea será então:

$$\begin{aligned} W_{\text{espontânea}} &= \frac{e^2}{8\pi^2 \epsilon_m} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \omega_{\vec{k}} |\hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi = \\ &= \frac{e^2 n^3}{8\pi^2 c^3 \hbar \epsilon_m} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) (\hbar\omega_{\vec{k}})^3 d(\hbar\omega_{\vec{k}}) \sin \theta d\theta d\phi, \end{aligned} \quad (5.26)$$

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

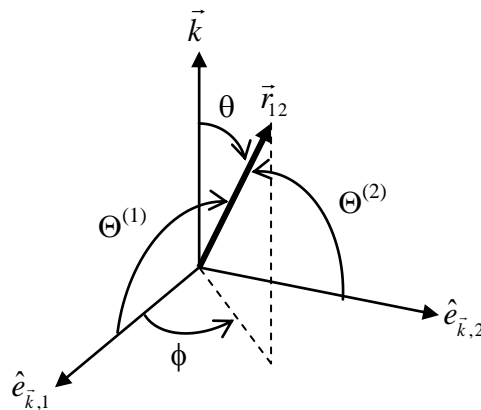
$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\vec{r}_{12}|^2 (\cos \Theta^\lambda)^2 \sin \theta d\theta d\phi, \quad (5.27)$$

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

$$\cos \Theta^\lambda = \frac{|\hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12}|}{|\vec{r}_{12}|}. \quad (5.28)$$

Agora é necessário somar sobre os dois estados de polarização independente de  $\vec{k}$  e integrar sobre todas as direções de propagação. Da Figura 5-4 é possível concluir que

$$\cos \Theta^1 = \sin \theta \cos \phi, \quad \cos \Theta^2 = \sin \theta \sin \phi \quad (5.29)$$



**Figura 5-4: Sistema de coordenadas usadas para calcular a integral na equação (5.27)**

Substituindo-se (5.29) em (5.27), a taxa de transição espontânea será dada por:

$$\begin{aligned} W_{\text{espontânea}} &= \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [(\sin \theta \cos \phi)^2 \\ &\quad + (\sin \theta \sin \phi)^2] \sin \theta d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (5.30)$$

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

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2, \quad (5.31)$$

na qual:

$$|\vec{r}_{12}|^2 = |x_{12}|^2 + |y_{12}|^2 + |z_{12}|^2. \quad (5.32)$$

A expressão (5.31) foi obtida primeiramente por W. Heisenberg pela utilização do princípio da correspondência. Os resultados apresentados aqui foram também obtidos por Einstein através de argumentos clássicos em 1917, e são conhecidos como *coeficientes de Einstein*. Para maiores detalhes, consulte-se [33, 34].

É mais usual na literatura a utilização do símbolo  $A_{i,f}$  como o coeficiente de Einstein de emissão espontânea ( $W_{\text{espontânea}}$ ),  $B_{i,f}$  como o coeficiente de emissão induzida (ou estimulada) ( $W_{\text{induzida}}$ ) para uma transição do estado excitado  $i$  para um estado de menor energia  $f$ , e para a absorção utiliza-se também  $B_{i,f}$ , mas nesse caso o estado inicial  $i$  é o de menor energia e o estado final  $f$  é o de maior energia. É mais conveniente para o estudo nesse trabalho relacionar o coeficiente  $A_{i,f}$  com a *força de oscilador* nas unidades cgs [35]:

$$A_{i,f} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 E^2}{m_e c} P(i, f), \quad (5.33)$$

na qual a força de oscilador  $P(i, f)$  é a força de oscilador experimental (5.10) ou a *força de oscilador teórica*  $P_{\text{cal}}(i, f)$  do estado inicial  $i$  para o estado final  $f$ , para um sistema em que o estado inicial possui  $g_i$  estados degenerados, definida por:

$$P_{\text{cal}}(i, f) = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_i} S(i, f). \quad (5.34)$$

Na equação (5.34) a divisão por três é devido à orientação aleatória dos elementos absorvedores (emissores). Foi introduzido o símbolo  $S(i, f)$ , definido por Condon e Shortley [36] como a força de linha entre os níveis  $i$  e  $f$ :

$$S(i, f) = \sum_{\alpha, \beta} |\langle \alpha | \hat{V} | \beta \rangle|^2, \quad (5.35)$$

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

O cálculo do valor de (5.32) ou, de forma mais geral, (5.35) pode-se tornar um trabalho muito árduo para sistemas complexos constituídos por vários átomos ou elétrons. A dificuldade surge na hora da descrição das funções de ondas dos estados iniciais e finais. Os

elementos terras-raras apresentam conflitos entre o cálculo de (5.35) e os dados experimentais. Por essa razão, B. R. Judd e G. S. Ofelt desenvolveram uma teoria que leva seus nomes e que descreve as transições desses elementos. Ela será tratada na próxima seção.

### 5.2.2 Teoria de Judd – Ofelt

A teoria de Judd – Ofelt foi desenvolvida em 1962 de forma independente por Brian R. Judd e George S. Ofelt. Eles consideraram contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino nas funções de onda da configuração  $4f^N$ . Esses termos misturam as funções de onda da configuração  $4f^N$  com as das configurações  $4f^{N-1}5d$ . O desenvolvimento dessa teoria requer um árduo trabalho matemático e inúmeras aproximações. O enfoque deste trabalho não é apresentar o desenvolvimento da Teoria de Judd – Ofelt, mas apenas enfatizar as passagens mais importantes e usar seus resultados, ficando a critério do leitor uma análise mais detalhada que pode ser feita através das referências [21, 22, 32, 35].

As funções de onda de cada estado possuem paridade ímpar (-1) ou par (+1), e por convenção a paridade do fóton é determinada pelo termo da expansão de multipolo envolvida na transição: dipolo-elétrico possui paridade ímpar (-1); dipolo-magnético possui paridade par (+1); e quadrupolo-elétrico possui paridade par (+1). Otto Laporte (1902-1971) em 1924 descobriu de forma empírica a lei de conservação de paridade [37]:

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

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

As transições nos elementos terras-raras ocorrem entre estados da configuração  $4f^N$ . Isso significa que as funções de onda dos estados possuem a mesma paridade e, conseqüentemente, não seria possível ocorrer transições via dipolo-elétrico. O trabalho de Van Vleck de 1937 [38] e posteriormente o de Broer em 1945 [39] verificaram que as transições nos elementos terras-raras são predominantemente via dipolo-elétrico, tendo o dipolo-magnético intensidade entre 10 e 1000 vezes menor, e a do quadrupolo-elétrico é quase inexistente. Assim, o problema reside no cálculo de (5.35) e na explicação dos valores

encontrados por (5.10), levando-se em consideração transições por dipolo-elétrico que têm o operador:

$$\hat{P} = -e \sum_i \vec{r}_i. \quad (5.36)$$

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

$$|\psi_a\rangle = |\phi_a\rangle + \sum_\beta \frac{\langle\phi_a|V|\beta\rangle}{E_a - E_\beta} |\beta\rangle, \quad (5.37)$$

$$|\psi_b\rangle = |\phi_b\rangle + \sum_\beta \frac{\langle\phi_b|V|\beta\rangle}{E_b - E_\beta} |\beta\rangle. \quad (5.38)$$

Aplicando-se (5.37) e (5.38) na expressão da força de linha (5.35), considerando-se a transição por dipolo-elétrico com operador descrito por (5.36), obtém-se:

$$\langle\psi_a|\hat{P}|\psi_b\rangle = \sum_\beta \left\{ \frac{\langle\phi_a|V|\beta\rangle\langle\beta|\hat{P}|\phi_b\rangle}{E_a - E_\beta} + \frac{\langle\phi_b|V|\beta\rangle\langle\beta|\hat{P}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta} \right\}, \quad (5.39)$$

na qual os termos com estados iniciais e finais pertencentes à mesma configuração ( $4f^N$  ou  $4f^{N-1}5d$ ) – e consequentemente mesma paridade – são iguais a zero quando aplicados ao momento de dipolo-elétrico.

A teoria de Judd-Ofelt faz algumas aproximações e presunções sobre (5.39):

- os estados  $|\beta\rangle$  são completamente degenerados em  $J$  (número quântico para o momento angular total). Presume-se uma energia média para a configuração excitada.
- as energias do denominador são iguais,  $E_a - E_\beta = E_b - E_\beta$ . Presume-se que a diferença de energia média,  $\Delta E(4f-5d)$ , é igual à diferença entre a energia média do  $4f^{N-1}5d$  e a energia dos estados iniciais e finais de  $4f^N$ .
- a soma é feita sobre todas as divisões dos níveis  $J$ . Presume-se que todos os níveis *Stark* são igualmente ocupados.
- a soma é feita sobre todas as orientações do dipolo. Presume-se a situação como opticamente isotrópica.

Pela utilização das considerações em (5.39), é possível a retirada das energias do somatório, utilizando-se a relação de clausura,  $\sum_\beta |\beta\rangle\langle\beta| = 1$ , e a parte angular do operador momento de dipolo-elétrico e do campo cristalino podem ser combinados em um único tensor efetivo. Daí

são obtidas as expressões utilizadas na teoria de Judd-Ofelt para transições via dipolo-elétrico em elementos terras-raras. A força de oscilador teórica para a transição é:

$$P_{cal}^{de}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J + 1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{de}(J, J'), \quad (5.40)$$

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

$$S_{de}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle (S, L)J || U^{(\lambda)} || (S', L')J' \rangle|^2, \quad (5.41)$$

que depende dos três parâmetros de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ), e tem os elementos de matriz tabelados em [40] e possui as seguintes regras de seleção:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \\ \Delta L &\leq 6, \\ \Delta J &\leq 6 \quad (\Delta J = 2, 4, 6 \text{ se } J \text{ ou } J'=0). \end{aligned} \quad (5.42)$$

A partir dos parâmetros de Judd-Ofelt é possível calcular a probabilidade de transição por dipolo-elétrico utilizando-se (5.40) e (5.41) em (5.33):

$$A_{J',J}^{de} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle (S, L)J || U^{(\lambda)} || (S', L')J' \rangle|^2. \quad (5.43)$$

Se os íons terras-raras estiverem inseridos em um cristal cuja estrutura cristalina seja conhecida, é possível calcular os parâmetros de Judd-Ofelt por método “*ab-initio*”. Como este trabalho está focado em íons terras-raras inserido em vidro, não é possível o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt por método *ab-initio*, já que não há uma estrutura cristalina bem definida com periodicidade de longo alcance. Contudo, uma das características dos elementos terras-raras, conforme foi explicado no “Capítulo 3– Terras-raras”, é a blindagem que as camadas mais externas fazem na camada  $4f^N$ , onde ocorrem as transições. Dessa forma as propriedades espectroscópicas dos íons não apresentam forte dependência com a matriz hospedeira, e podem-se utilizar os valores dos elementos de matriz empregados na (5.41), já calculados para cristais de  $\text{LaF}_3$ . Os parâmetros de Judd-Ofelt são considerados fenomenológicos e serão obtidos a partir dos espectros de absorção utilizando-se (5.10) conforme será explicado na seção “5.3 Cálculo e interpretação dos parâmetros de Judd-Ofelt”.

### 5.2.3 Transição por dipolo-magnético

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

$$\hat{M} = -\frac{e}{2m_e c} \sum_i (\hat{L}_i + 2\hat{S}_i), \quad (5.44)$$

na expressão (5.35) e, posteriormente, na (5.34) para obter a expressão para a força de oscilador dessas transições, dada por [35, 41]:

$$P_{cal}^{dm}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J+1)} n S_{dm}(J, J'), \quad (5.45)$$

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

$$S_{dm}(J, J') = \left(\frac{h}{4\pi m_e c}\right)^2 |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2. \quad (5.46)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \\ \Delta L &= 0, \\ \Delta J &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Para calcular os elementos de matriz, utiliza-se:

$$\begin{aligned} J'=J: \quad & |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 \\ &= \frac{2J+1}{4J(J+1)} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]^2 \end{aligned} \quad (5.48)$$

$$\begin{aligned} J'=J+1: \quad & |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 \\ &= \frac{[(S+L+1)^2 - (J+1)^2][J+1)^2 - (L-S)^2]}{4(J+1)} \end{aligned} \quad (5.49)$$

$$J'=J-1: \quad |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 = \frac{[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{4J} \quad (5.50)$$

A taxa de transição por dipolo-magnético é obtida inserindo-se (5.45) e (5.46) em (5.33):

$$A_{J',J}^{dm} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J'+1)} n^3 S_{dm}(J', J). \quad (5.51)$$



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

$$P_{cal}^{dm}[fundamental; (S', L')J'] = nP', \quad (5.52)$$

no qual  $n$  é o índice de refração do meio hospedeiro e  $P'$  está tabelado na referência [42] para os estados excitados nos quais a transição por dipolo-magnético ocorre nos íon 3+ de terras-raras. Conhecendo-se a força de oscilador teórica, é possível a obtenção da força de linha  $S_{dm}(J, J')$  para a transição e, assim, obter a taxa de transição, lembrando-se que:

$$S_{dm}(J, J') = S_{dm}(J', J). \quad (5.53)$$

### 5.3 Cálculo e interpretação dos parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt são características da matriz hospedeira onde os íons terras-raras estão inseridos, e sua obtenção é feita a partir do espectro de absorbância utilizando-se a força de oscilador experimental, descrita pela equação (5.10). A força de oscilador experimental deve ser igual à força de oscilador teórica, notando-se o fato de que a força de oscilador experimental corresponde a transições de dipolo-elétrico e dipolo-magnético e é preciso somar as duas contribuições, obtendo-se:

$$P_{cal}^{de} + P_{cal}^{dm} = P_{exp}. \quad (5.54)$$

Com base na expressão acima e nas forças de oscilador teóricas dada por (5.40) e (5.45) é possível definir a *força de linha medida* devido a dipolo-elétrico como sendo:

$$S_{de}^{med}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[ \frac{3hc(2J + 1)}{8\pi^3 e^2 NE} \int \alpha_{J, J'}(E) dE - nS_{dm}(J, J') \right]. \quad (5.55)$$

Igualando-se a expressão (5.41) para a força de linha por dipolo-elétrico, que depende dos três parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ), com a força de linha medida mostrada na equação (5.55), o resultado é um sistema em que as incógnitas são os parâmetros de Judd-Ofelt e o número de equações ( $q$ ) é definido pelo número de transições que foram observadas no espectro de absorbância e calculado o valor de  $S_{de}^{med}(J, J')$ .

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

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_{i=1}^q \left( S_{de}^{med}(J, J_i') - S_{de}(J, J_i') \right)^2 = 0. \quad (5.56)$$

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

Uma forma alternativa para calcular os  $\Omega_\lambda$  pelos mínimos quadrados é através da utilização de matrizes conforme demonstrado em [32], definindo-se a igualdade entre as forças de linha teórica e medida em forma de matrizes:

$$\mathbf{S}_{de}^{med} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{\Omega}, \quad (5.57)$$

na qual  $\mathbf{S}_{de}^{med}$  é a matriz com os valores obtidos em (5.55), com  $q$  linhas e uma coluna,  $\mathbf{A}$  é a matriz dos elementos de matriz  $U^{(\lambda)}$  tabelados em [40] com  $q$  linhas e três colunas (porque  $\lambda=2, 4, 6$ ), e  $\mathbf{\Omega}$  é a matriz dos parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) com três linhas e uma coluna. Podem-se obter os valores dos  $\Omega_\lambda$  através de:

$$\mathbf{\Omega} = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A})^{-1} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{S}_{de}^{med}, \quad (5.58)$$

no qual  $\mathbf{A}^T$  é a matriz transposta de  $\mathbf{A}$ .

Para verificar a qualidade dos ajustes empregados para a obtenção dos valores de  $\Omega_\lambda$  calcula-se o erro quadrático médio

$$\delta(rms) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q [(S_{de}^{med})_i - (S_{de})_i]^2}{q - 3}}. \quad (5.59)$$

A interpretação de forma isolada dos parâmetros de Judd-Ofelt é ainda controversa. Aqueles que aceitam a interpretação de forma isolada de cada parâmetro relacionam  $\Omega_2$  com efeitos de curto alcance, simetria em torno do íon e devido a ligações covalentes na matriz;  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  estão relacionados com efeitos de longo alcance e com a rigidez do meio. Dessa forma, quanto maior o valor de  $\Omega_2$ , maior a covalência da ligação na matriz e menor a simetria em torno do íon. Define-se a *qualidade espectroscópica* como a razão entre  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ :

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}. \quad (5.60)$$

A qualidade espectroscópica está relacionada com a capacidade do sistema de apresentar emissão estimulada. E essa capacidade é de suma importância para sistemas utilizados em *laser*, quando maior X mais propício o sistema para *laser*. Um exemplo é o sistema *laser* Nd<sup>3+</sup>:YAG que possui X=2,4.

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

## 5.4 Tempo de vida, Eficiência quântica e Razão de ramificação

Com os parâmetros de Judd-Ofelt calculados, utilizando-se (5.58), é possível calcular a taxa de transição espontânea por dipolo-elétrico através da expressão (5.43). Somada à taxa de transição por dipolo-magnético dada por (5.51), quando ocorre essa transição, obtém-se a *taxa de transição espontânea radiativa*, ou *coeficiente de Einstein para a emissão espontânea*, entre os níveis de interesse para os elementos terras-raras, sendo:

$$A_{J',J} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J' + 1)} \left[ \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{de}(J', J) + n^3 S_{dm}(J', J) \right]. \quad (5.61)$$

Seja pela equação (5.61), utilizada para os elementos terras-raras, ou pela equação (5.31), forma geral para a taxa de transição espontânea, percebe-se que um sistema num estado excitado tem uma tendência espontânea para relaxar através de uma transição radiativa envolvendo um fóton. Isso se justifica pelo princípio de mínima energia: todos os sistemas tendem ao estado de menor energia.

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

$$\frac{dN_{J'}}{dt} = -A_{J',J} N_{J'}. \quad (5.62)$$

A equação (5.62) diz meramente que o número total de átomos fazendo transições é proporcional ao número de átomos no estado excitado e a probabilidade de transição  $A_{J',J}$  fornecida pela mecânica quântica. Resolvendo-se a equação (5.62), com a condição inicial do número de átomos no nível  $J'$  no instante  $t=0$  ser  $N_{J'}(0)$ , é obtida a dependência da população do nível  $J'$  com o tempo:

$$N_{J'}(t) = N_{J'}(0) \exp(-At). \quad (5.63)$$

Pela equação (5.63) conclui-se que a relaxação do sistema não corre de forma instantânea, cada sistema apresenta um tempo característico para a relaxação esse tempo é denominado *tempo de vida espontâneo* do estado excitado. O coeficiente de Einstein para a emissão espontânea está relacionado com o tempo de vida espontâneo do estado excitado ( $\tau_{J'}^{cal}$ ). O tempo de vida espontânea é o tempo que o número de elétrons do nível excitado levaria para cair por um fator  $1/e$  se a única transição possível para um estado de menor energia fosse de forma radiativa. No caso geral, o estado excitado ( $J'$ ) pode decair para vários estados de menor energia ( $J$ ), e o tempo de vida do estado é relacionado com a soma das taxas de transições para cada estado de menor energia:

$$\sum_J A_{J',J} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}}. \quad (5.64)$$

A taxa de transição espontânea e, por consequência, o tempo de vida calculado, reportam à situação em que toda a energia absorvida pelo átomo, ou íon, é emitida de forma radiativa no processo de relaxação. No entanto, como veremos na próxima seção, é possível que o sistema relaxe de forma não radiativa, ou seja, sem a emissão de fótons e com isso o tempo de vida experimental ( $\tau_{J'}^{exp}$ ) medido difere do tempo de vida calculado ( $\tau_{J'}^{cal}$ ) pela equação (5.64). A relação entre  $\tau_{J'}^{exp}$ ,  $\tau_{J'}^{cal}$ , e a taxa de transição não radiativa total  $W_{J'}^{NR}$ , é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{J'}^{exp}} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}} + W_{J'}^{NR}. \quad (5.65)$$

Medidas de tempo de vida são difíceis, pois é necessário preparar o estado excitado apenas o suficiente para a detecção, com uma largura de pulso muito menor que qualquer constante de tempo de relaxamento. A precisão é de cerca de 10%.

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

$$\eta_{J'} = \frac{\tau_{J'}^{exp}}{\tau_{J'}^{cal}}. \quad (5.66)$$

Um longo tempo de vida radiativo, alta eficiência quântica e, conseqüentemente, um longo tempo de vida medido são desejáveis para a obtenção de um baixo limiar *laser*. O tempo de vida do estado excitado é um fator importante para que ocorra a emissão estimulada. No entanto, é possível obter sistemas amplificadores de luz com tempos de vida curtos e baixa eficiência quântica, denominados *ASE* (sigla em inglês para emissão espontânea amplificada, “*Amplified Spontaneous Emission*”).

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

$$\beta_{J',J} = \frac{A_{J',J}}{\sum_J A_{J',J}}. \quad (5.67)$$

A equação (5.67) resultará na fração do fluxo de fótons para cada nível de menor energia na transição radiativa. Ou seja, a razão de ramificação diz qual a proporção de intensidade para cada uma das transições que possuem o mesmo nível excitado.

## 5.5 Processos não radiativos

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

É importante frisar a necessidade de buscar materiais com baixas probabilidades de processos não radiativos que acarretem perdas, mas há processos não radiativos que favorecem o aumento da luminescência da transição de interesse. Como exemplo, podem ser citadas transições não radiativas que aumentam a população de níveis com energias mais baixas, podendo efetuar transições radiativas; ou transferência de energia entre íons de forma a obter uma maior emissão do íon aceitador. A operação e característica de um *laser* estão intrinsecamente relacionadas à combinação correta de processos radiativos e não radiativos.

Nas próximas subseções serão discutidos alguns processos não radiativos com maior importância para sistemas vítreos dopados com terras-raras. Para maiores detalhes dos processos, consulte-se [43]. A obtenção direta da taxa de transição não radiativa ( $W_{j'j}^{NR}$ ) pelos cálculos de mecânica quântica geralmente é difícil, por se tratar de sistemas complexos com muitas partículas e com aspectos de termodinâmica envolvidos. Uma forma de se obter a taxa de transição não radiativa é através da equação (5.65).

### 5.5.1 Processos multifônons

Neste trabalho o foco são íons, terras-raras, inseridos em matrizes vítreas, ou seja, em um sólido. Devem-se então considerar os íons como parte da estrutura do sólido, mesmo que esses não interfiram nas características do sólido, vibrando junto com o resto da estrutura. As vibrações dos sólidos são tratadas aqui como osciladores harmônicos, em que cada modo normal de vibração representa um oscilador independente.

Se um oscilador com frequência  $\omega$  está no  $n$ -ésimo estado excitado, dizemos que há  $\bar{n}$  fônons (vibração quantizada da estrutura cristalina) com energia  $\hbar\omega$  no sólido. O número de fônons, quando é considerada a vibração térmica, para temperatura ambiente num intervalo  $(\omega, \omega + d\omega)$  é:

$$\bar{n}(\omega)\rho(\omega)d\omega, \quad (5.68)$$

sendo  $\bar{n}(\omega)$  dado pela estatística de Bose-Einstein

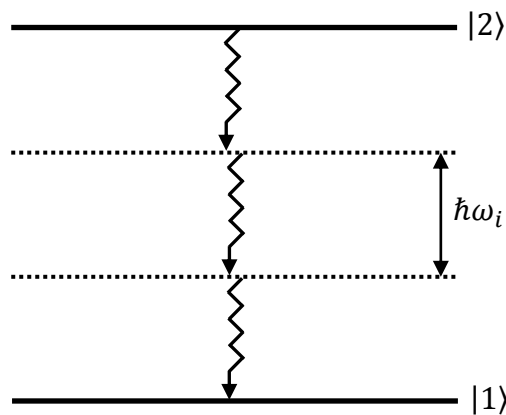
$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T_A} - 1}, \quad (5.69)$$

e a densidade de ocupação é

$$\rho(\omega) \propto \frac{\omega^2}{c_s^3}, \quad (5.70)$$

em que  $c_s$  é a velocidade do som no sólido ( $\approx 5 \times 10^5$  cm/s). Note-se que o número de fônons é alto quando comparado ao número de fótons, pois nesse caso utiliza-se a velocidade da luz ( $\approx 3 \times 10^{10}$  cm/s) para o cálculo da densidade de ocupação.

A teoria dos processos multifônons é estudada desde os anos 1960. Na sua forma geral, é complexa e envolve inúmeras aproximações. Neste trabalho serão mostrados alguns resultados e as idéias nas quais são baseados, usando para isso as aproximações mais simples. Considera-se uma transição não radiativa de um estado eletrônico excitado  $|2\rangle$ , com energia  $E_2$ , para o estado  $|1\rangle$ , com energia  $E_1$ , sendo  $E_2 > E_1$ . Um desenho esquemático da transição é mostrado na Figura 5-5:



**Figura 5-5: Transição do estado de maior energia  $|2\rangle$  para o de menor energia  $|1\rangle$  por multifônons.**

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

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sum_i \hbar\omega_i. \quad (5.71)$$

Para os elementos terras-raras, devido ao fraco acoplamento elétron-fônon, a taxa de transição devida a processo multifônons resulta na lei empírica conhecida como *lei do gap de energia*, dada por:

$$W_{j'}^{mf} = W_0 [\bar{n}(T_A) + 1]^g e^{-\alpha_{ef}\Delta E} . \quad (5.72)$$

na qual os valores de  $W_0$  e  $\alpha_{ef}$  ( $\alpha_{ef} > 0$ ) dependem apenas da matriz hospedeira,  $\bar{n}(T_A)$  é o número de ocupação pela estatística de Bose-Einstein (5.69), o *gap* de energia dos níveis ( $\Delta E$ ) está definido por (5.71) e  $g$  é o número de fônons envolvidos no processo ( $g = \Delta E / \hbar\omega_i$ ).

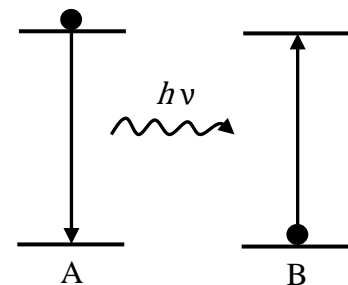
O processo multifônons é independente da concentração dos íons, pois se trata da interação de cada íon com fônons da rede de maneira isolada, e depende fortemente da máxima energia de fônon da matriz hospedeira e do *gap* de energia entre os níveis subsequentes do íon terra-rara. Estudos mostram que para sistemas vítreos o número de fônons envolvidos é de três a cinco. Para maiores detalhes, consulte-se [44, 45].

### 5.5.2 Transferência de energia

Outro processo não radiativo de consequências significativas é a transferência de energia entre íons. A transferência de energia ocorre num sistema de emissão e absorção realizadas por íons diferentes. É possível a distinção entre processos radiativos e não radiativos, ressonantes ou assistidos por fônon. A transferência de energia depende da distância entre os íons, ou seja, depende da concentração de íons. Estudos mostram que sistemas com concentrações que resultam em distâncias entre íons da ordem de alguns nanômetros já apresentam interação e, conseqüentemente, transferência de energia [46].

Nos casos em que a transferência de energia é de forma não radiativa, a interação entre os íons ocorre pela interação de Coulomb de forma multipolar e interação de troca, sendo essas interações tratadas pela teoria de Dexter. Não será apresentado o desenvolvimento da teoria de Dexter, apenas serão discutidos os aspectos principais das interações. Para maiores detalhes consulte-se [47]. Abaixo estão algumas formas de transferência de energia:

**Transferência radiativa ressonante:** na transferência radiativa de energia, esquematizada na Figura 5-6, um elemento (A) passa do estado excitado para o de menor energia emitindo um fóton; esse fóton então percorre uma certa distância até ser absorvido por outro elemento (B) que passa para o nível de maior energia. Os elementos A e B não precisam necessariamente ser do mesmo tipo. Em processos de transferência de energia radiativa, a forma de linha da



**Figura 5-6: Transferência de energia radiativa ressonante.**

emissão de A é afetada pela concentração de B. Quanto maior a concentração do elemento B maior será a intensidade da absorção sobre a linha de emissão do elemento A. Sendo o processo radiativo, o tempo de vida do elemento A não depende da concentração de B. A probabilidade de ocorrer transferência de energia está diretamente relacionada com a superposição entre a forma de linha da emissão de A e a forma de linha da absorção de B.

**Transferência não radiativa ressonante:** a transferência de energia não radiativa ressonante ocorre quando o íon A, estando no estado excitado, transfere sua energia para o íon B antes que ocorra uma emissão do íon A. A Figura 5-7 mostra um esquema de transferência de energia não radiativa ressonante. O íon A retorna para o estado fundamental, o íon B passa do estado fundamental para o excitado e pode emitir em suas transições características. A interação de Coulomb entre A e B é que proporciona a transferência de energia e pode ser expandida em multipolos, de forma a apresentar termos devidos à interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc. A probabilidade de ocorrer essas interações, sendo  $R_i$  a distância entre os íons A e B, é respectivamente proporcional a  $R_i^{-6}$ ,  $R_i^{-8}$ ,  $R_i^{-10}$ . Podem ocorrer interações devido a dipolo-dipolo magnético, porém elas apresentam intensidades inferiores as interações de quadrupolo-quadrupolo elétrico. As interações de troca apresentam dependência exponencial com a distância ( $R_i$ ) entre os íons.

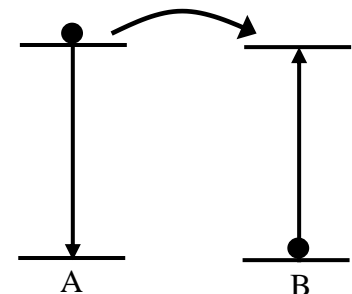


Figura 5-7: Transferência de energia não radiativa ressonante.

**Relaxação cruzada:** a Figura 5-8 mostra, de forma esquemática, processos de transferência de energia não radiativa denominada *relaxação cruzada*. No processo de transferência de energia não radiativa ressonante descrito anteriormente, a configuração total

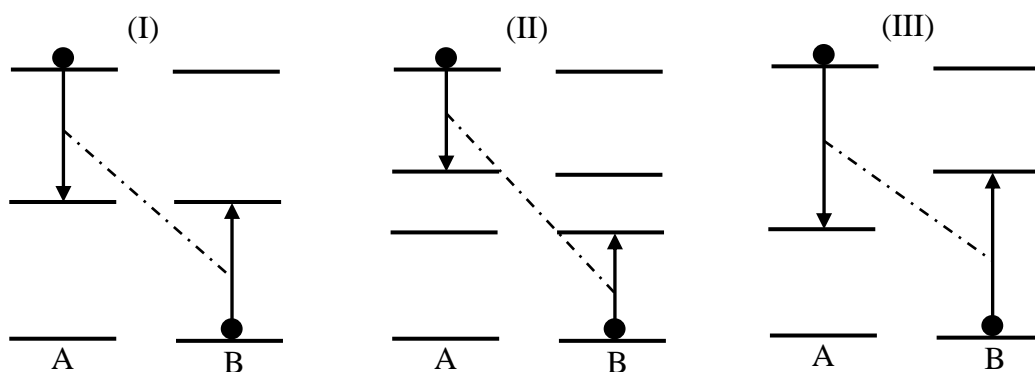
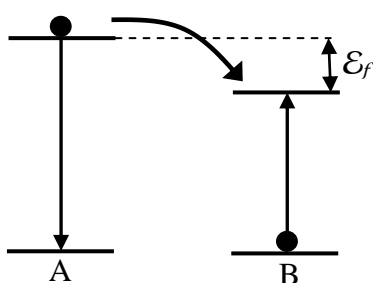


Figura 5-8: Processos de relaxação cruzada.



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

**Transferência de energia não radiativa assistida por fônon:** considerando-se dois íons com níveis excitados com energias diferentes, a probabilidade de transferência de energia ressonante torna-se zero, pois os níveis não serão mais ressonantes. Entretanto, o processo de



**Figura 5-9:** Transferência de energia assistida por fônon.

transferência de energia pode ocorrer com a criação ou aniquilação de um fônon, com energia determinada pela temperatura de Debey da matriz, de modo a manter a conservação de energia. Esse processo é assim denominado *transferência de energia não radiativa assistida por fônon*. Um esquema desse processo está apresentado na Figura 5-9, na qual  $\mathcal{E}_f$  é a energia de fônon envolvida.

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

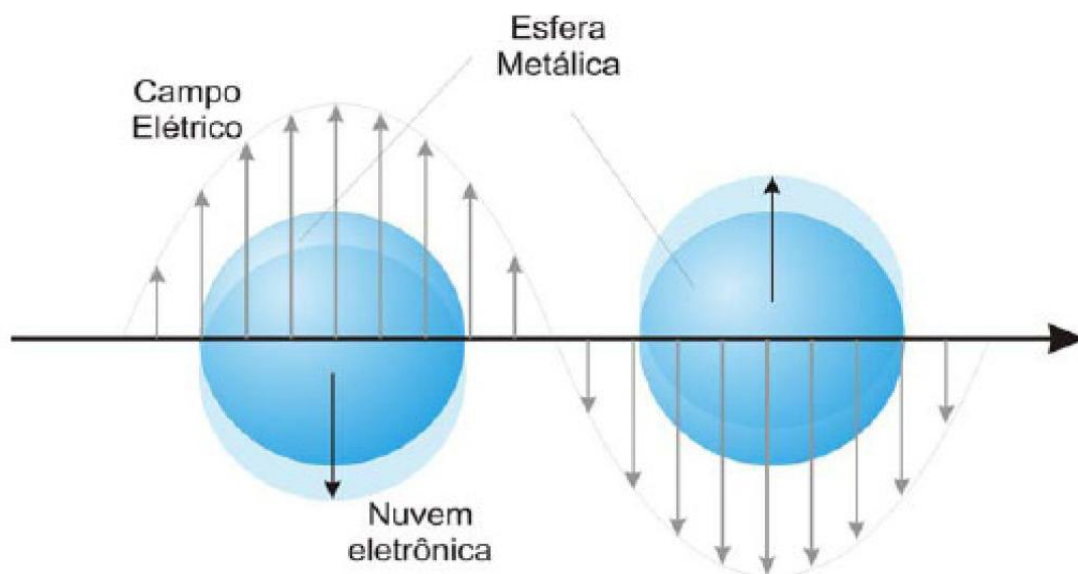
## 5.6 Interação entre ondas eletromagnéticas e nanopartículas

Nesta seção serão abordados os aspectos teóricos sobre quantização em nanopartículas. Serão apresentados os resultados principais da teoria desenvolvida por Gustav Mie sobre a interação entre nanopartículas metálicas e ondas eletromagnéticas, e os efeitos da quantização em nanopartículas semicondutoras.

### 5.6.1 Teoria de Mie (nanopartículas metálicas)

Metais são definidos por seus elétrons estarem quase livres no estado fundamental, que não estão ligados a átomos individuais, mas permanecem na estrutura do material. Estes elétrons livres são responsáveis pelas propriedades bem conhecidas de alta condutividade elétrica e alta refletividade óptica. Qualitativamente, os elétrons livres do metal se comportam como um gás de portadores de carga livre (um plasma) e podem ser excitados para sustentar a propagação das ondas de plasma. Ondas de plasma são ondas eletromagnéticas longitudinais com densidade de carga e seus *quanta* são referidos como *plasmons*. Elas existem em duas formas: *plasmons de volume* no interior de um plasma; e *plasmons de superfície*, que estão vinculados à interface de um plasma e um dielétrico.

Para partículas metálicas pequenas isoladas, com tamanhos na faixa da profundidade de penetração de um campo eletromagnético no metal ( $\approx 20 \text{ nm}$  para a prata na faixa espectral



**Figura 5-10: Nanopartícula metálica está exposta a um campo elétrico, os elétrons são deslocados em relação à rede de íons. As cargas induzidas provocam um campo interno de restauração [48].**

óptica), a clara distinção entre *plasmons* de superfície e de volume desaparece. Em contraste com metais *bulk*, um campo eletromagnético externo pode penetrar nas nanopartículas metálicas e deslocar os elétrons livres de condução com relação à estrutura das partículas de íons de metal, Figura 5-10 [48]. Com o deslocamento da nuvem eletrônica, ocorre um acúmulo de cargas positivas na outra extremidade da partícula, com isso surgindo um campo restaurador local dentro da partícula, que aumenta com a crescente mudança do gás de elétrons em relação aos íons. Os elétrons deslocados da partícula metálica de forma coerente em conjunto com o campo de restauração representam um oscilador, cujo comportamento é

definido pela carga e massa efetiva do elétron, a densidade de elétrons e a geometria da partícula. As ressonâncias desse oscilador são chamadas *plasmons de superfície de nanopartícula metálica* [49].

O modelo, proposto por Gustav Mie em 1908, usa a teoria eletromagnética clássica para determinar a absorção e espalhamento de uma onda eletromagnética plana por uma partícula esférica com dimensões da ordem de nanômetros incorporada em uma matriz hospedeira transparente [50]. O modelo considera que as dimensões das partículas são muito menores que o comprimento de onda da luz e resulta na seção de choque de absorção dada por:

$$\sigma(\omega) = \frac{9Vn^3\omega}{c} \frac{\epsilon_{m2}(\omega)}{[\epsilon_{m1}(\omega) + 2n^2]^2 + \epsilon_{m2}(\omega)^2}, \quad (5.73)$$

na qual  $n$  é o índice de refração do meio hospedeiro,  $V$  é o volume da nanopartícula,  $\omega$  é a frequência angular da radiação incidente e  $\epsilon_m = (\epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2})$  é a função dielétrica da nanopartícula.

A frequência de ressonância é determinada pela condição  $\epsilon_{m1} = -2n^2$ , quando  $\epsilon_{m2}(\omega)$  não for grande e não variar próximo à frequência de ressonância. Existem dois tipos de contribuição para a função dielétrica do metal: a dos elétrons da camada  $d$ , que descrevem transições interbandas (do orbital  $d$  para a camada de condução), e a dos elétrons livres que é descrita pela equação (5.74):

$$\epsilon_m(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(1 - i\omega\tau)}, \quad (5.74)$$

na qual  $\tau$  é a constante de amortecimento (*damping*) e  $\omega_p = (N_e e^2 / \epsilon_0 m_e^*)^{1/2}$  é a frequência de plasma do metal ( $N_e$ ,  $e$  e  $m_e^*$  são densidade eletrônica, carga e a massa efetiva do elétron, respectivamente). Na teoria clássica, a constante de amortecimento do elétron livre do metal é devida ao espalhamento elétron-elétron, elétron-fônon, elétron-defeito ou elétron-impureza.

Para uma partícula esférica muito menor que o livre caminho médio do elétron em um material,  $l_\infty$ , as colisões dos elétrons de condução com a superfície da partícula tornam-se importantes, como um processo de relaxação adicional e o livre caminho médio,  $l$ , é restrito pelo tamanho da partícula,  $2R_p$ , sendo  $R_p$  o raio da partícula. Desse modo, o tempo de relaxação  $t$  pode ser substituído pela constante de amortecimento:

$$\tau = \frac{2R_p}{v_f}, \quad (5.75)$$

na qual  $v_f$  ( $1,39 \times 10^8$  cm/s) é a velocidade de Fermi.

A função dielétrica ( $\epsilon_m$ ) é que define a localização e forma da banda de ressonância dos *plasmons* de superfícies, e a função dielétrica depende da forma e tamanho das nanopartículas metálicas. Assim, nanopartículas com mesma composição e tamanhos diferentes apresentarão bandas de ressonância distintas. A dependência entre a frequência de ressonância de *plasmon* e o tamanho das nanopartículas é de tal forma que quanto maior a nanopartícula mais para o infravermelho se desloca a frequência de ressonância de *plasmon*. A largura da banda é devida à dispersão nos tamanhos de nanopartículas presentes na amostra [51, 52].

Com o modelo de Mie, é possível explicar o efeito na coloração da taça de Licurgo, Figura 2-2, apresentada no Capítulo 2: o tamanho das nanopartículas de ouro contidas na taça absorve a luz na região do azul, reflete a luz na região do verde e transmite a luz na região do vermelho. Dessa forma, quando a taça é iluminada pelo lado externo ela apresenta uma coloração esverdeada, pois as cores complementares são absorvidas (azul) e transmitidas para o interior da taça (vermelho). Quando a taça é iluminada pelo interior, ela apresenta uma coloração vermelha, pois a luz transmitida do interior é a vermelha.

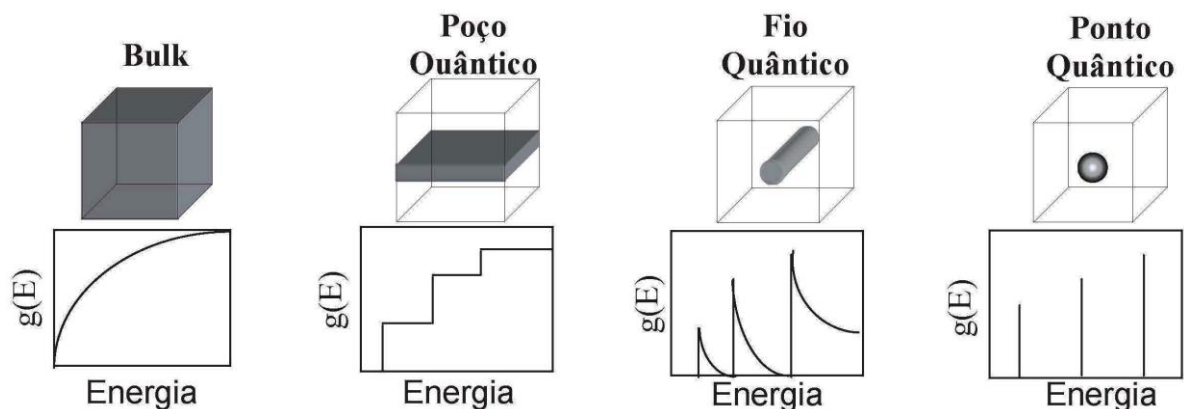
O interesse neste trabalho é determinar a influência que as nanopartículas metálicas têm sobre as propriedades ópticas dos íons terras-raras, em especial o íon  $\text{Er}^{3+}$ . Ainda não há na literatura muitos estudos sobre esse tema, mas devido o potencial de aplicações desses sistemas em “*displays*”, *lasers* e dispositivos fotônicos, o número de trabalhos sobre esse assunto cresce fortemente nos últimos anos. Os efeitos que podem influenciar a emissão dos íons terras-raras pelas nanopartículas metálicas são:

1. **Aumento do campo local:** o aumento do campo local na vizinhança dos íons de terras-raras devido à presença das nanopartículas metálicas concentra a densidade de excitação local ao redor dos íons, aumentando a emissão luminescente.
2. **Transferência de energia entre as nanopartículas metálicas e os íons de terras-raras:** esta interação introduz um canal adicional de decaimento não radiativo, que depende da distância entre o íon e a nanopartícula. Assim, íons mais próximos do que  $5 \text{ nm}$  da superfície das nanopartículas têm geralmente sua luminescência diminuída [53].
3. **Aumento da taxa radiativa:** se o aumento do campo local e das taxas radiativas forem maiores que as taxas não-radiativas, observa-se o aumento na luminescência dos íons de terras-raras. Caso o aumento da taxa radiativa seja muito maior do que o aumento do campo local observa-se uma diminuição significativa do tempo de vida

calculado. Por outro lado, se a taxa de decaimento não radiativo predominar em relação ao aumento do campo local e ao aumento das taxas radiativas ocorrerá uma redução na luminescência. Para distâncias entre  $5 \text{ nm}$  e  $20 \text{ nm}$ , o aumento da luminescência pode ser favorecido, tanto pelo aumento do campo local, como pelo aumento das taxas radiativas.

### 5.6.2 Confinamento quântico (nanopartículas semicondutoras)

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie  $\lambda_B$ , o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema. No semicondutor *bulk*, a densidade de estados de portadores varia de um modo contínuo. Ao colocarem-se barreiras de potenciais, limitando ou quantizando os movimentos de portadores, ocorrerá uma discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas. Se somente uma das direções é comparável a  $\lambda_B$ , o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (poços quânticos). Já quando a limitação de movimento de portadores ocorre em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos), respectivamente. As diferentes possibilidades de discretização, de acordo com os vários tipos de confinamentos, são mostradas qualitativamente na Figura 5-11.



**Figura 5-11: Representação da densidade de estados com o confinamento quântico.**

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

$$e_{blind}^2 \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_m}. \quad (5.76)$$

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

$$\mu_{eb}^* = \frac{m_e^* m_b^*}{m_e^* + m_b^*}, \quad (5.77)$$

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

$$a_B = \frac{\epsilon_m \hbar^2}{\mu_{eb}^* e^2}. \quad (5.78)$$

Em 1982, Alexander L. Efros e Alexei L. Efros [54] apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas  $m_i$  ( $i = e, b$ , respectivamente, para elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio  $R_p$ , utilizando-se a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico [55, 56], sendo:

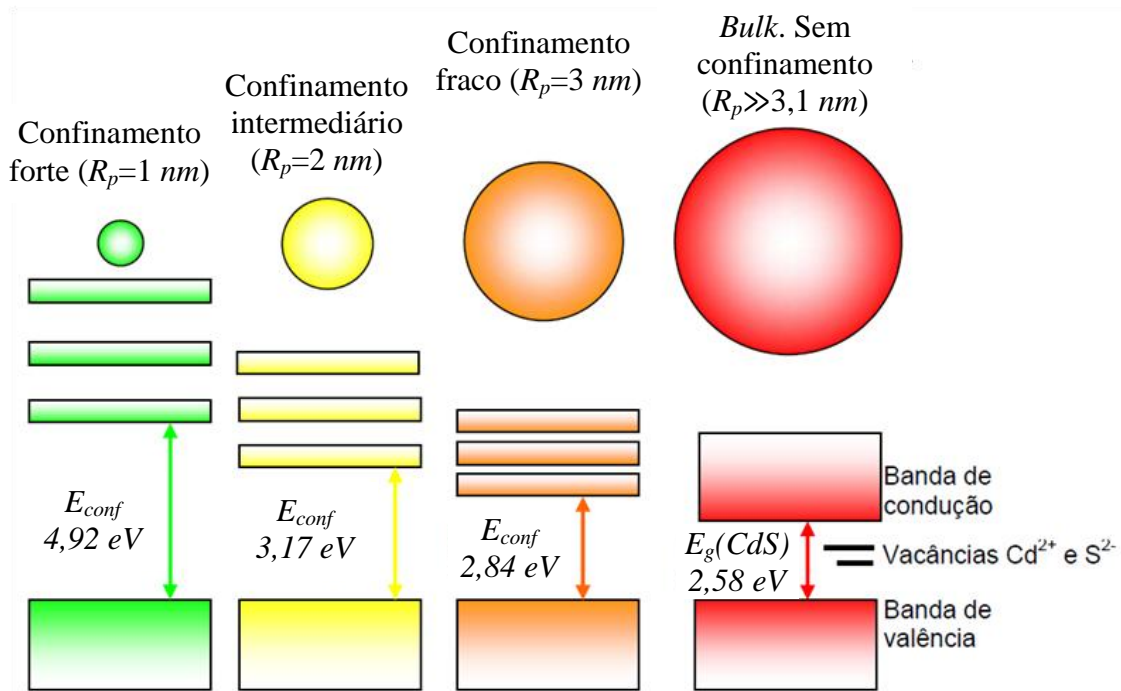
**1. Confinamento fraco**, quando o raio  $R_p$  do ponto quântico é maior que raio de Bohr do elétron  $a_{Be}$  e do buraco  $a_{Bb}$ . Nesse regime presume-se tipicamente que o confinamento quântico não interfere no movimento relativo do par elétron-buraco, tendo a quantização apenas no movimento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

**2. Confinamento médio**, quando o raio  $R_p$  do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron  $a_{Be}$  e maior que do buraco  $a_{Bb}$ . Essa situação ocorre quando a massa do buraco é muito maior que a massa do elétron. Nesse regime a influência do confinamento quântico é substancialmente diferente para elétron e buraco;

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

As propriedades ópticas de nanopartículas semicondutoras são muito diferentes daquela da forma volumétrica (*bulk*). Devido ao efeito de confinamento quântico bandas de condução e de valência dos materiais volumétricos separam-se em uma série de níveis de energia discretos, e os efeitos de superfície também se tornam cada vez mais importantes [57]. Com a redução do tamanho das nanopartículas ocorre um deslocamento da banda de absorção para o azul, ou seja, o *gap* de energia se torna maior. Na Figura 5-12 é apresentada de forma

esquemática a dependência entre o *gap* de energia e o tamanho das nanopartículas de CdS, observa-se também o desdobramento dos níveis de energia para os elétrons.



**Figura 5-12: Representação da mudança no *gap* com o tamanho da nanopartícula de CdS.**

O tamanho das nanopartículas pode ser estimado utilizando-se um simples modelo de confinamento baseado na aproximação de massa efetiva [65]. Neste caso, a energia do estado de mais baixa energia da nanopartícula com raio  $R_p$  menor que o raio de Bohr do éxciton  $a_B$  pode ser estimado por

$$E_{conf}(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{eb}^* R_p^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon_m R_p} \quad (5.79)$$

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

A fotoluminescência apresentada por semicondutores é proveniente da absorver fótons com energia superior ao *gap*. Após a absorção cria-se um par elétron-buraco que relaxa via fônons para o estado excitado com menor energia. A emissão de luz ocorre a partir do estado excitado com menor energia e por isso apresenta comprimento de onda maior que a do fóton

incidente (energia menor que a do fóton incidente), Figura 5-13. O tempo gasto para a emissão é chamado de tempo de vida de fluorescência. Os fótons emitidos têm uma energia correspondente ao *gap* dos nanocristais e, por isso, a cor de emissões pode ser ajustada alterando-se o tamanho das partículas. A largura da banda de emissão está relacionada com a dispersão de tamanho das nanopartículas na amostra.

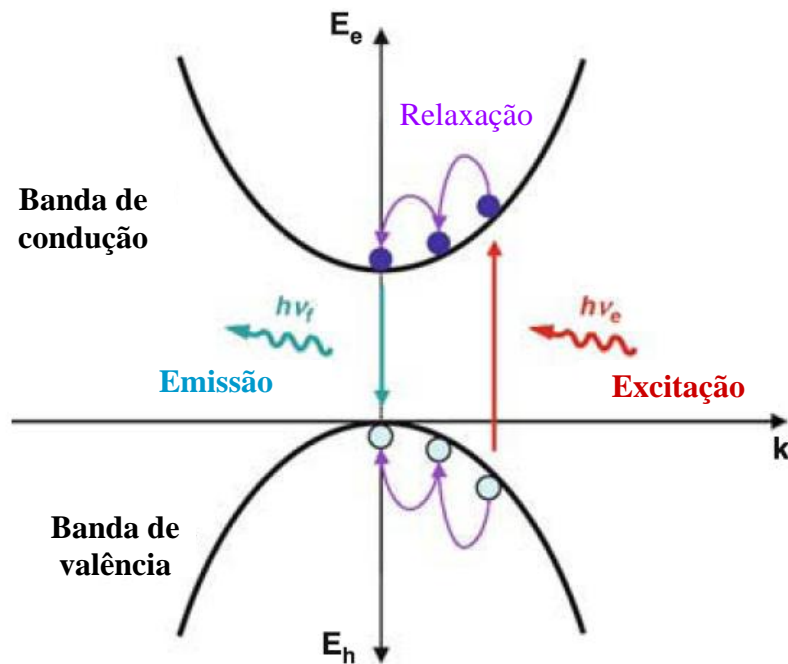


Figura 5-13: Processo de fotoluminescência em semicondutores.

Neste trabalho foram utilizadas nanopartículas de CdS inseridas em matrizes vítreas, sendo a energia de *gap* do CdS de  $2,58 \text{ eV}$  e o raio de Bohr do éxciton para o CdS de  $3,1 \text{ nm}$ . Assim, para nanopartículas menores que  $3,1 \text{ nm}$ , será possível a observação de efeitos de confinamento quântico.



## Capítulo 6 – Amostras

Nesta seção serão apresentadas as composições das amostras utilizadas nesse trabalho, assim como o processo pelo qual elas foram obtidas. Serão apresentadas também algumas características das amostras como o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), densidade ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n$ ).

### 6.1 Amostras SNAB dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ e nanopartículas de CdS

O conjunto de amostras SNAB+Nd+CdS é constituído pela matriz vítrea SNAB (Letras iniciais da composição  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ ) dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  e nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS). Esse conjunto de amostras foi produzido pela equipe do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), da Universidade Federal de Uberlândia, sob a supervisão do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

A matriz vítrea, denominada SNAB, tem a composição  $40\text{SiO}_2$ - $30\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $1\text{Al}_2\text{O}_3$ - $29\text{B}_2\text{O}_3$  em porcentagem (%) de mol. Os constituintes (em pó) foram misturados, homogeneizados e, posteriormente, fundidos dentro de cadinho de porcelana em forno de resistência de barras de Carbetto de Silício à temperatura de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  por cerca de  $15\text{ min}$  com atmosfera rica em carbono (barras de grafite). Após a fusão da composição química, o *melt* resultante foi resfriado rapidamente até a temperatura final de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  para evitar a cristalização do material, obtendo-se assim o vidro como descrito na seção 2.2.

A matriz SNAB foi escolhida não apenas porque favorece o crescimento de nanopartículas de CdS com alta qualidade [58], mas – o mais importante – porque é transparente à radiação eletromagnética do UV ao NIR, faixa em que ocorrem as absorções e emissões do  $\text{Nd}^{3+}$ .

A dopagem foi feita a partir da pulverização da matriz vítrea seguida da adição dos elementos dopantes com pureza de 99,99%, na proporção descrita na Tabela 6-1. O processo de mistura dos componentes, fusão e resfriamento são idênticos ao descrito anteriormente para a matriz. Após o resfriamento as amostras passaram por processo de corte e polimento para a obtenção de faces planas e com qualidade óptica.

Tabela 6-1: Relação de dopantes da matriz SNAB.

<b>Matriz (SNAB)</b>	40SiO <sub>2</sub> -30Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -29B <sub>2</sub> O (mol %)
<b>Dopagem simples</b>	SNAB + xNd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 em % peso da matriz)
	SNAB + 2CdS (% peso da matriz) na forma <i>bulk</i> .
<b>Codopagem</b>	SNAB + 2CdS + 2Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% peso da matriz)

A temperatura de transição ( $T_g$ ) vítrea foi medida através da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) no LNMIS. O valor obtido para a matriz SNAB foi de 529 °C [59]. Com base no valor da  $T_g$ , foi definida a temperatura para o tratamento térmico em 560 °C. O tratamento térmico, além de reduzir tensões produzidas durante o resfriamento, permite a difusão dos precursores (Cd<sup>2+</sup> e S<sup>2-</sup>) pela amostra, liberados durante o processo de fusão.

Portanto, com o tratamento térmico é possível a obtenção da nucleação e crescimento das nanopartículas de CdS. O tempo do tratamento térmico, juntamente com a quantidade de precursores existente, define o tamanho das nanopartículas. Para esse conjunto de amostras, o tratamento térmico foi feito pelos tempos de 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Amostras que contém apenas 2% em peso de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foram submetidas ao mesmo tratamento térmico para controle do efeito do tratamento térmico nos íons de Nd<sup>3+</sup>.

Esse conjunto de amostras pode ser dividido em quatro subconjuntos:

- i) matriz SNAB com concentrações variadas de Nd<sup>3+</sup>, com 27 amostras. Com esse subconjunto é possível determinar a influência da concentração de Nd<sup>3+</sup> nas propriedades espectroscópicas do Nd<sup>3+</sup>;
- ii) matriz SNAB dopada com 2% em peso de CdS com tratamento térmico descrito acima, com 6 amostras. Com esse subconjunto é possível estudar o crescimento das nanopartículas de CdS e as propriedades espectroscópicas das nanopartículas de CdS;
- iii) matriz SNAB dopada com 2% em peso de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tratamento térmico descrito acima, com 6 amostras. Esse subconjunto é utilizado como controle dos efeitos do tratamento térmico sobre os íons de Nd<sup>3+</sup>, e para a comparação com os resultados do subconjunto (iv) contendo Nd<sup>3+</sup> e nanopartículas de CdS;
- iv) matriz SNAB dopada com 2% em peso de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2% em peso de CdS com tratamento térmico descrito acima, com 6 amostras. Comparando os resultados desse subconjunto com os resultados dos subconjuntos (ii) e (iii) é

possível determinar a interação entre as nanopartículas de CdS com os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

## 6.2 Amostras SLAS dopadas com $\text{Er}^{3+}$ e Ag

O conjunto SLAS+Er+Ag é constituído pela matriz vítrea SLAS (Letras iniciais de Soda-Lime AluminoSilicato) dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e Ag. Esse conjunto foi produzido pela equipe do Grupo de Materiais Vítreos e Nanoestruturas (GMVN) do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, sob a supervisão do Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa.

Dentre as matrizes vítreas, os vidros *soda-lime* aluminosilicato (SLAS) são materiais atraentes devido à sua durabilidade química e adaptabilidade a sistemas de fibras já utilizados em telecomunicações [60]. Aliado ao baixo custo na fabricação de amplificadores ópticos e lasers operando a  $1,5 \mu\text{m}$ . Além disso, a dopagem de prata em vidros *soda-lime* silicato provou ser eficiente e propício à formação de nanopartículas.

A matriz vítrea, denominada SLAS, tem a composição  $55\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3$  em porcentagem (%) de mol. Na Tabela 6-2 é apresentada a relação de dopantes, em que foram utilizados dopantes com 99,99% de pureza. Os constituintes (em pó) foram misturados e homogeneizados e, posteriormente, fundidos dentro de cadinho de alumina, em forno elétrico *Jung* com atmosfera ambiente, durante quatro horas a  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ . O resfriamento do *melt* foi feito em aço inoxidável à temperatura ambiente, sendo assim obtido o vidro como descrito na seção 2.2.

**Tabela 6-2: Relação de dopantes da matriz SLAS.**

Amostra	Composição (% mol)
SLAS (Matriz)	$55\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3$
Ag025	$54,75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25\text{AgNO}_3$
Er025Ag025	$54,5\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25\text{AgNO}_3\text{-}0,25\text{Er}_2\text{O}_3$
Er1	$54\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3$
Er1Ag025	$53,75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11\text{CaO-}8\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,25\text{AgNO}_3\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3$

As medidas de densidade e índice de refração foram realizadas pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zélia Maria da Costa. Utilizou-se princípio de Arquimedes para a medida da densidade, o valor encontrado para a densidade ( $\rho$ ) foi de  $2,66 \text{ g/cm}^3$ . Para o índice de refração ( $n$ ) foi

utilizado o equipamento *Prism Coupler* modelo 2010 da *Metricon*, o valor encontrado foi de 1,54. A adição dos dopantes não alterou de forma apreciável o valor de  $\rho$  e  $n$ .

Com essas cinco amostras é possível determinar a influência das nanopartículas de prata sobre o íon de  $\text{Er}^{3+}$  comparando os resultados obtidos para a amostra Er1 e Er1Ag025. A comparação entre as amostras Er025Ag025 e Er1A025 possibilita determinar a influência da adição de érbio ao sistema. As amostras Ag025 e a matriz SLAS são utilizadas para determinar efeitos unicamente da matriz vítrea e das nanopartículas de prata.

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

## Capítulo 7 – Montagem experimental

Neste capítulo será feita a exposição das montagens experimentais utilizadas, bem como um breve comentário sobre cada técnica utilizada: absorção óptica, fotoluminescência e tempo de vida. Serão apresentados os aspectos teóricos de cada técnica e as características dos equipamentos utilizados nas montagens experimentais.

### 7.1 Técnica de absorção óptica (AO)

A absorção óptica indica a quantidade de radiação eletromagnética que foi absorvida pelo material. Utiliza-se a lei de Lambert-Beer, descrita na seção 5.1, para a determinação do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), grandeza relacionada com a quantidade de radiação eletromagnética absorvida pelo material e com a taxa de transição. Essa absorção só irá ocorrer quando a energia da radiação incidente ( $h\nu$ ) coincidir com a diferença de energia entre os estados com transição permitida ( $E_2-E_1$ ), conforme esquematizado na Figura 7-1. A equação (5.6) relaciona o coeficiente de absorção com as intensidades da radiação eletromagnética incidente e transmitida, como definida na Figura 5-1.

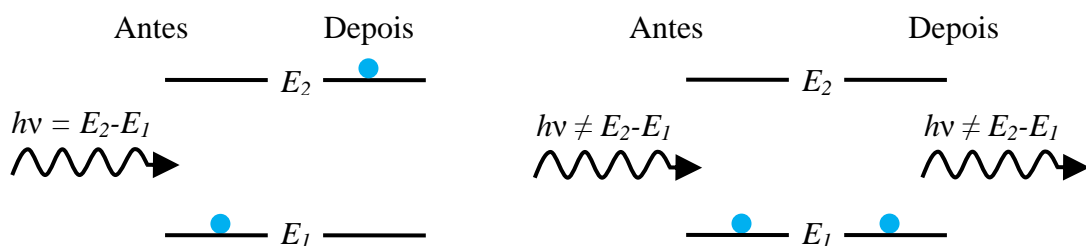


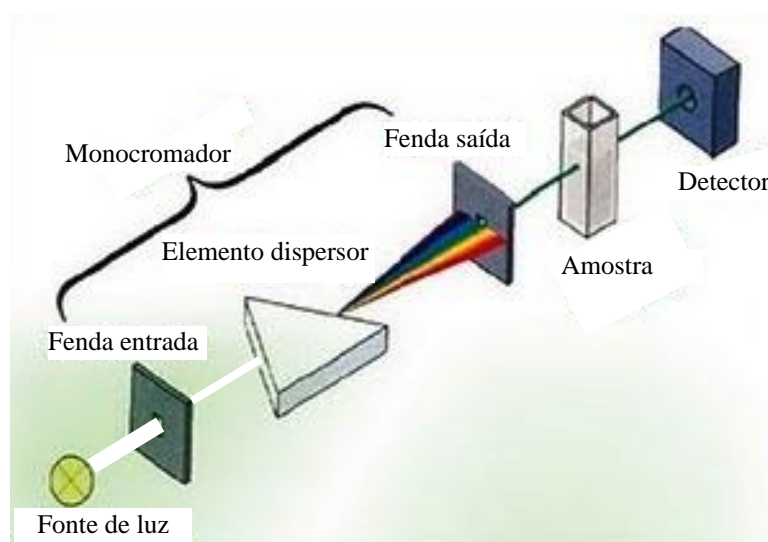
Figura 7-1: Esquema de níveis de energia na absorção.

Há no mercado inúmeras marcas e modelos de espectrômetros destinados a medidas de transmitância, absorbância e refletância em diversas faixas de energia, mas o princípio básico de funcionamento de todos é idêntico. Um espectrômetro é constituído de três elementos básicos: fonte de radiação, elemento dispersor e sistema de detecção. Esses elementos são alterados de acordo com a faixa de energia que se quer estudar. É comum um espectrômetro comercial, ou mesmo um sistema experimental de bancada, ter diversas fontes de radiação, elementos dispersores e detectores para o estudo de uma ampla faixa de energias. Neste trabalho será dada ênfase a sistemas utilizados para medidas de espectros de transmitância e absorbância na região entre o UV e o NIR do espectro eletromagnético.

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

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

A Figura 7-2 mostra um desenho esquemático de um espectrômetro. Pelo esquema observa-se que um feixe de radiação eletromagnética é direcionado ao elemento dispersor (representado por um prisma). Após passar por uma fenda de entrada, a radiação eletromagnética é separada em vários comprimentos de onda e passa pela fenda de saída; a seleção de cada comprimento de onda depende do ângulo formado entre o feixe incidente e o



**Figura 7-2: Esquema de um espectrômetro.**

elemento. É denominado monocromador o sistema formado pelas fendas, elemento dispersor e outros espelhos e/ou lentes utilizadas para direcionar e colimar o feixe. A luz com comprimento de onda determinado pelo monocromador passa pela amostra e atinge o detector.

A medida de absorvância e de transmitância consiste no registro dos valores da intensidade da radiação eletromagnética em função do comprimento de onda, quando essa não atravessa a amostra ( $I_0$ ) e quando atravessa a amostra ( $I$ ), utilizando-se a equação (5.1) para calcular a transmitância e a equação (5.7) para calcular a absorvância. A maioria dos espectrômetros comerciais apresenta diretamente o valor da transmitância e absorvância. A forma de medição de  $I_0$  e  $I$  pode se dar através de um sistema que divide o feixe ao sair do monocromador, de modo que um feixe vá direto ao detector e o outro passe pela amostra antes de chegar ao detector. Nesse caso a medida é feita de forma simultânea em cada comprimento de onda. Outro modo de medição consiste em medir-se inicialmente o valor de  $I_0$  para toda a faixa de interesse e, posteriormente, mede-se o valor de  $I$  para a mesma faixa, com a colocação da amostra na frente do feixe.

A absorção óptica é a técnica utilizada para comprovar a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente à matriz vítrea. É também utilizada para medir as bandas de absorção associadas às nanopartículas metálicas e semicondutoras. Nas subseções seguintes serão apresentados os equipamentos utilizados nas medições e as características utilizadas em cada conjunto de amostras.

### **7.1.1 Medições de absorção do conjunto SNAB+Nd+CdS**

As medições foram feitas pela equipe do LNMIS utilizando-se do espectrômetro *Shimadzu* UV-3600, Figura 7-3. Esse espectrômetro possibilita medições na região do espectro eletromagnético do UV ao NIR, correspondendo à faixa de  $185\text{ nm}$  a  $3300\text{ nm}$ . Para isso, ele é equipado com uma lâmpada de deutério para a região UV e uma lâmpada de halogênio de  $50\text{ W}$  para a região Vis-NIR. Há três detectores, sendo um detector PM (fotomultiplicadora) para as regiões ultravioleta e visível (faixa entre  $185\text{ nm}$  a  $1000\text{ nm}$ ), um fotodiodo de InGaAs (faixa entre  $700\text{ nm}$  a  $1800\text{ nm}$ ) e um fotocondutivo resfriado de PbS (faixa entre  $1600\text{ nm}$  a  $3300\text{ nm}$ ) para a região do infravermelho próximo. O detector InGaAs opera na região onde a PM e o PbS não apresentam boa sensibilidade, assegurando-se dessa forma a alta sensibilidade (valor máximo de absorvância de 6) sobre toda faixa analítica de comprimento de onda. Há ruído máximo de  $0,0008$  no valor da absorvância em  $900\text{ nm}$ .

O espectrômetro *Shimadzu UV-3600* possui um sistema óptico de alto desempenho composto por duplo monocromador, cada um contendo duas redes para varrer toda a faixa, o que possibilita uma alta resolução nos espectros (resolução máxima de  $0,1 \text{ nm}$ ) com feixe duplo. A precisão para o comprimento de onda para a região UV-Vis é de  $\pm 0,2 \text{ nm}$  e para a região NIR é de  $\pm 0,8 \text{ nm}$ . A precisão para o valor da absorbância é de  $\pm 0,003$ , em toda a faixa. Todo o controle do espectrômetro, aquisição e armazenamento de dados é feito pelo *software UVProbe* fornecido junto com o espectrômetro.



**Figura 7-3: Espectrômetro *Shimadzu UV-3600*.**

### **7.1.2 Medições de absorção do conjunto SLAS+Er+Ag**

As medições de absorção do conjunto SLAS dopada com Er e Ag foram realizadas no departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora em um espectrômetro *Shimadzu UV-1800*, Figura 7-4. Esse espectrômetro possui resolução espectral de  $1 \text{ nm}$ , podendo ser usado como um instrumento autônomo ou controlado por computador. Possibilita medidas na região do espectro eletromagnético do UV ao NIR, correspondendo à faixa de  $190 \text{ nm}$  a  $1100 \text{ nm}$ . Está equipado com uma lâmpada de deutério para a região UV e uma lâmpada de halogênio  $20 \text{ W}$  para a região Vis-NIR, o operador seleciona o comprimento de onda no qual a lâmpada será trocada entre  $295 \text{ nm}$  e  $264 \text{ nm}$ . O detector é um fotodiodo de silício e possibilita medidas de absorbância com valor máximo de  $4$ , o ruído máximo no valor da absorbância é de  $0,0005$  em  $700 \text{ nm}$ , e a precisão no valor da absorbância é de  $\pm 0,006$ . O monocromador é simples, do tipo Czerny-Turner com rede de difração holográfica com precisão em  $\pm 0,3 \text{ nm}$  e feixe duplo. Todo o controle do espectrômetro, aquisição e armazenamento de dados pode ser feito pelo *software UVProbe*, fornecido junto com o espectrômetro, ou diretamente no painel frontal do espectrômetro. O painel frontal possui



ainda uma tela para visualização dos menus e espectros e entrada USB<sup>3</sup> para a gravação dos dados em pente de memória.



Figura 7-4: Espectrômetro *Shimadzu* UV-1800.

## 7.2 Técnica de fotoluminescência (FL)

A técnica de luminescência tem como objetivo o estudo das emissões de fótons pelas amostras quando estas relaxam, passando de um nível de maior energia para um de menor energia de forma radiativa. Denomina-se fotoluminescência (FL) a técnica que utiliza a absorção de radiação eletromagnética (fótons) para excitar o material a ser estudado. Na Figura 7-5 é apresentado um desenho esquemático de níveis de energia para a técnica de fotoluminescência. A excitação, proveniente de um laser ou lâmpada, faz com que os elétrons da amostra, pela absorção de energia, sejam levados a um nível de energia mais alto. Os elétrons excitados tendem a voltar para o estado de mínima energia (estado fundamental), através de emissões de radiação eletromagnética ou por transição não radiativa (TRN).

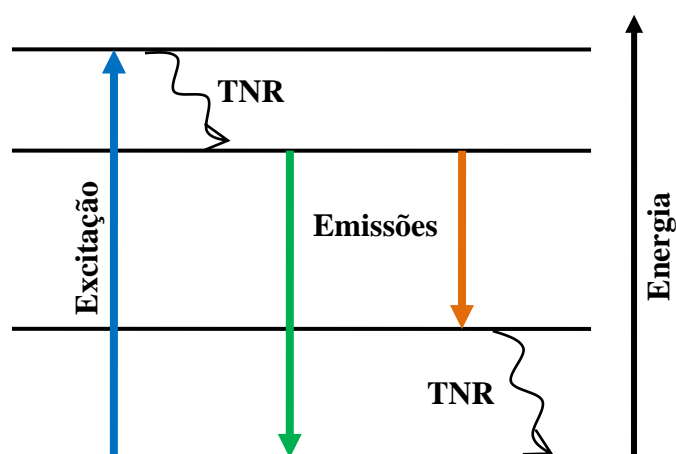
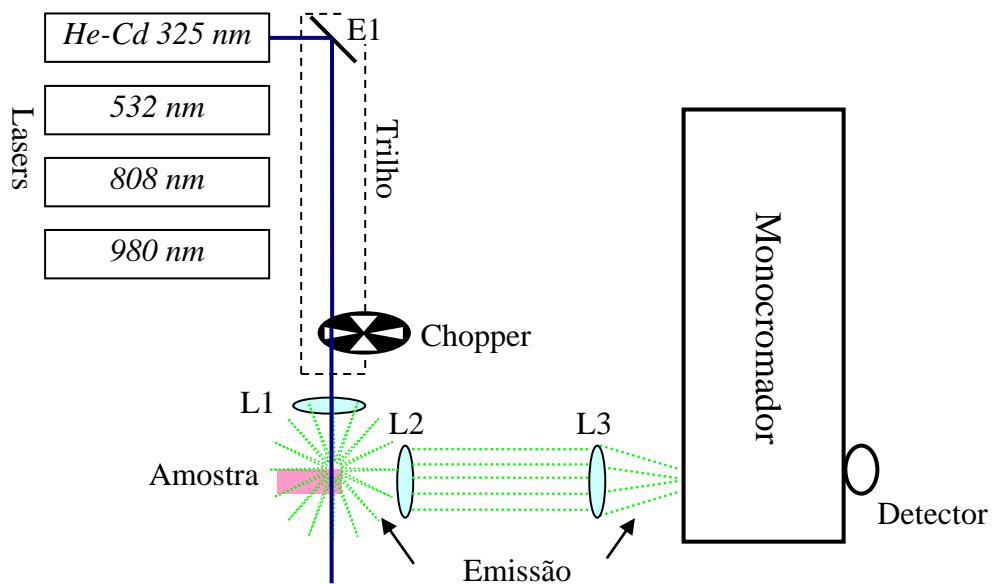


Figura 7-5: Processos na fotoluminescência.

<sup>3</sup> Sigla para barramento universal serial (do inglês *Universal Serial Bus*).

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

Existem inúmeros equipamentos comerciais para medidas de fotoluminescência. Neste trabalho foi feita a opção de se utilizar uma montagem própria para a fotoluminescência, por apresentar melhor flexibilidade de uso. A montagem de fotoluminescência do Grupo de Espectroscopia de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora já vem sendo desenvolvida e utilizada há vários anos [61, 62, 63]. Nesse período, diversas mudanças e melhorias ocorreram até a obtenção da configuração atual, apresentada pela primeira vez neste trabalho. Na Figura 7-6, é apresentado o desenho esquemático da montagem experimental da técnica de fotoluminescência.



**Figura 7-6: Montagem de fotoluminescência.**

A excitação é feita por *lasers* que podem ser alterados facilmente pelo deslizamento do espelho “E1” pelo trilho de apoio; há quatro opções:

- i. Laser de gás He-Cd que emite em  $325\text{ nm}$ , com potência de saída de  $30\text{ m W}$ ;
- ii. Laser semiconductor que emite em  $532\text{ nm}$ , com potência de saída de  $1\text{ W}$ ;

- iii. Laser semiconductor que emite em  $808\text{ nm}$ , com potência de saída de  $1,3\text{ W}$ ;
- iv. Laser semiconductor que emite em  $980\text{ nm}$ , com potência de saída de  $300\text{ mW}$ .

O *laser* descrito em ii pode ser modulado com um gerador de frequência, com sinal TTL<sup>4</sup>, para operar no modo pulsado com frequência máxima de pulso de  $25\text{ kHz}$ ; na montagem utiliza-se o gerador de funções modelo MFG-4201A da *Minipa*. Os demais *lasers* são contínuos, para medidas que requerem excitação modulada faz-se o uso do *chopper* óptico da *Bentham* modelo 218.

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

Utiliza-se um monocromador para dispersar a emissão de forma a ter a relação de intensidade da emissão para cada comprimento de onda e, assim, determinar entre quais níveis ocorreu a transição correspondente. O monocromador da montagem é um *Digikrön* DK-480 da *Spectral Products*. A Figura 7-7 apresenta o desenho esquemático do monocromador. Ele é do tipo *Czerny-Turner*, possui uma distância focal de  $480\text{ mm}$ , fenda de entrada e saída ajustável com valores entre  $10\text{ }\mu\text{m}$  a  $3000\text{ }\mu\text{m}$ . Está equipado com três redes de difração, com tamanho de  $68\text{ mm}$  x  $68\text{ mm}$ , que possibilitam o estudo de uma região do espectro eletromagnético entre  $180\text{ nm}$  e  $3000\text{ nm}$ . As especificações das redes de difração são:

- i. G1:  $600\text{ linhas/mm}$ , Blaze  $500\text{ nm}$  com  $R=80\%$ , região de atuação entre  $350\text{ nm}$  e  $1300\text{ nm}$  com  $R>30\%$ , resolução máxima de  $0,1\text{ nm}$ ;
- ii. G2:  $600\text{ linhas/mm}$ , Blaze  $1600\text{ nm}$  com  $R=95\%$ , região de atuação entre  $950\text{ nm}$  e  $3000\text{ nm}$  com  $R>30\%$ , resolução máxima de  $0,1\text{ nm}$ ;

---

<sup>4</sup> *Transistor-Transistor Logic*, consiste de uma onda quadrada com máximo de  $5\text{ V}$  e mínimos de  $0\text{ V}$ .

- iii. G3: 2400 linhas/mm, Blaze 240 nm com R=70%, região de atuação entre 180 nm e 680 nm com R>30%, resolução máxima de 0,02 nm.

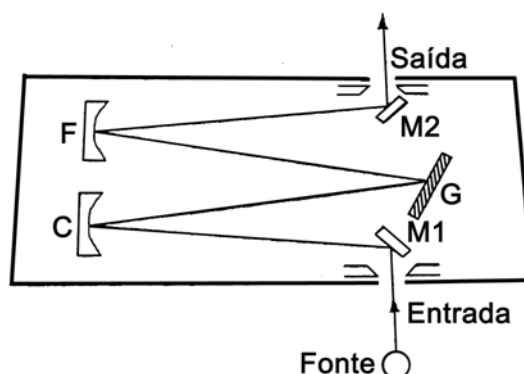


Figura 7-7: Desenho esquemático do monocromador DK-480.

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

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

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

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

### **7.2.1 Fotoluminescência conjunto SNAB+Nd+CdS**

Para espectros na região NIR entre  $850\text{ nm}$  e  $1500\text{ nm}$  utilizou-se como excitação o *laser* semiconductor emitindo em  $532\text{ nm}/1\text{ W}$  modulado em  $200\text{ Hz}$  pelo gerador de funções, detector IGA-030-H, sensibilidade do *lock-in* em  $500\text{ mV}$ , fendas do monocromador em  $500\text{ }\mu\text{m}$ , rede G2, passo de  $1\text{ nm}$ .

Para os espectros na região Vis entre  $350\text{ nm}$  e  $900\text{ nm}$  utilizou-se o *laser* de He-Cd, emissão em  $325\text{ nm}$  com potência de  $30\text{ mW}$ , para a excitação; como detector a fotomultiplicadora (PM) com alta voltagem de  $987\text{ V}$ , fendas do monocromador em  $1000\text{ }\mu\text{m}$ , rede G1, passo de  $1\text{ nm}$ .

### **7.2.2 Fotoluminescência conjunto SLAS+Er+Ag**

Para os espectros na região Vis entre  $350\text{ nm}$  e  $900\text{ nm}$  utilizou-se o *laser* de He-Cd, emissão em  $325\text{ nm}$  com potência de  $30\text{ mW}$ , para a excitação; como detector a fotomultiplicadora (PM) com alta voltagem em  $987\text{ V}$ , fendas do monocromador em  $1000\text{ }\mu\text{m}$ , rede G1, passo de  $1\text{ nm}$ .

Para espectros na região NIR entre  $1400\text{ nm}$  e  $1700\text{ nm}$  utilizou-se o detector IGA-030-H, rede G2, passo de  $1\text{ nm}$ . Para a excitação utilizou-se dois *lasers*: o semiconductor emitindo em  $808\text{ nm}/1,3\text{ W}$  modulado pelo *chopper* em  $100\text{ Hz}$ , sensibilidade do *lock-in* em  $100\text{ mV}$ , fendas do monocromador em  $750\text{ }\mu\text{m}$ ; o *laser* de He-Cd emitindo em  $325\text{ nm}$  com potência de  $30\text{ mW}$  modulado pelo *chopper* em  $100\text{ Hz}$ , sensibilidade do *lock-in* em  $200\text{ }\mu\text{V}$ , e fendas do monocromador em  $1000\text{ }\mu\text{m}$ .

### 7.3 Técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT)

A técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) tem como objetivo medir o tempo de vida experimental do estado excitado  $J'$  ( $\tau_{J'}^{exp}$ ) por meio de uma transição radiativa. A equação (5.63) relaciona a população de um estado excitado com o passar do tempo, considerando-se a relaxação unicamente por transição radiativa, dando origem ao tempo de vida calculado ( $\tau_{J'}^{cal}$ ) expresso pela equação (5.64). Devido a processos não radiativos, como visto na seção 5.5, o tempo de vida experimental medido por FLRT é reduzido em comparação ao calculado, como expresso pela equação (5.65).

A intensidade de fotoluminescência de uma transição é proporcional ao número de fótons que são emitidos nessa transição. O fóton é emitido quando um elétron passa de um estado excitado  $J'$  para um estado de menor energia de forma radiativa, como visto na seção 7.3. Considerando-se os argumentos citados acima e a equação (5.63), obtém-se a expressão para a intensidade de fotoluminescência de uma transição em função do tempo como sendo:

$$I^{PL}(t) = I_0^{PL} \exp(-W_T t), \quad (7.1)$$

na qual  $I_0^{PL}$  é a intensidade de fotoluminescência no instante em que a excitação é interrompida ( $t=0$ ) e  $W_T$  é a taxa de transição total (taxa radiativa mais taxa não-radiativa) dada pela expressão (5.65), reescrita na forma

$$W_T = \frac{1}{\tau_{J'}^{exp}} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}} + W_{J'}^{NR}. \quad (7.2)$$

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

A montagem utilizada para a técnica de FLRT é a mesma utilizada para a técnica de FL (seja Figura 7-6). No entanto, há diferença na metodologia da medição. Nas medições em que se utiliza a técnica de FL, varia-se a posição da rede de difração continuamente em uma faixa espectral para que a intensidade que chega até o detector mude em função do comprimento de onda de emissão e, assim, obtém-se o espectro de emissão. Para a técnica de FLRT, o interesse é apenas em uma transição; por essa razão fixa-se a rede de difração na posição de máxima intensidade de FL da transição de interesse. Outra diferença é que na técnica de FLRT o tempo de resposta do sistema é crucial para a medida de tempo de vida,

sendo que o tempo de resposta do sistema deve ser muito menor que o tempo de vida que se quer medir.

Para medidas de tempo de vida utilizando-se a técnica de FLRT, a excitação deve ser sempre modulada, para ocorrer a excitação e, posteriormente, o decaimento espontâneo, como indicado de forma esquemática na Figura 7-8.

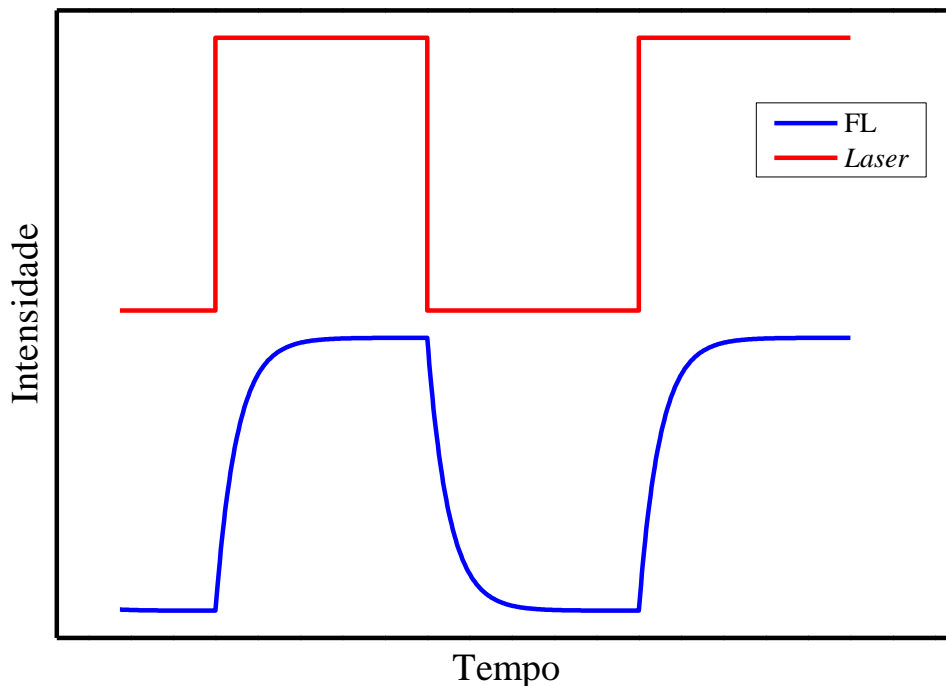


Figura 7-8: Gráfico esquemático do sinal de FL e modulação do laser de excitação.

O laser semiconductor com emissão em  $532\text{ nm}$  é modulado pelo gerador de funções da *Minipa* modelo MFG-420. Para os demais lasers utiliza-se o *chopper* da *Bentham* modelo 218 para a modulação. O tempo gasto para a intensidade do *laser* ser totalmente interrompida é um fator fundamental para o tempo de resposta da técnica. O feixe laser possui uma dimensão e a pá do *chopper* demora um tempo para bloqueá-lo completamente. Para reduzir esse tempo, usa-se um sistema com lentes  $L_{c1}$  e  $L_{c2}$  (foco de  $60\text{ mm}$ ) equidistantes do *chopper*, de acordo com o mostrado de forma esquemática na Figura 7-9: o laser é focado sobre a pá e retorna à sua forma original, tornando-se menor o tempo de resposta dessa forma.

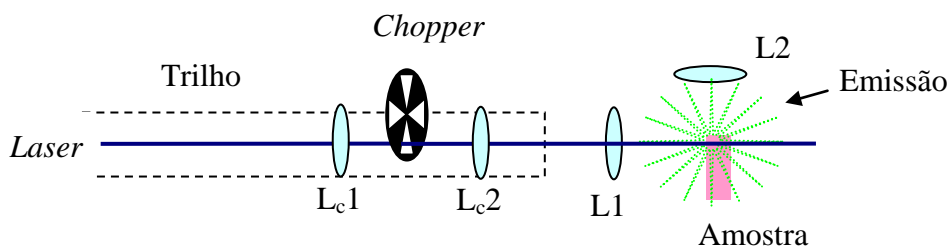


Figura 7-9: Esquema de lentes utilizadas no *chopper* para medições de FLRT.

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

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

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

Não é necessário se utilizar a curva toda como descrita na Figura 7-8 para analisar o decaimento do sinal de FL. O valor do tempo de vida é obtido a partir apenas do sinal de decaimento, como mostrado na Figura 7-10. Após a aquisição dos dados, seleciona-se a região de interesse, desloca-se o eixo temporal e a intensidade mínima para a posição inicial coincidir com o zero e normaliza-se a intensidade pelo valor máximo, obtendo-se assim uma curva de decaimento entre 0 e 1. Para comprovar que o decaimento é do tipo exponencial, é



utilizado um gráfico com escala logarítmica para a intensidade normalizada (gráfico menor da Figura 7-10). Sendo exponencial a forma de decaimento, é possível ajustar uma equação do tipo (7.1) para a obtenção do valor do tempo de vida experimental  $\tau_{j'}^{exp}$  para o estado excitado de origem da transição observada.

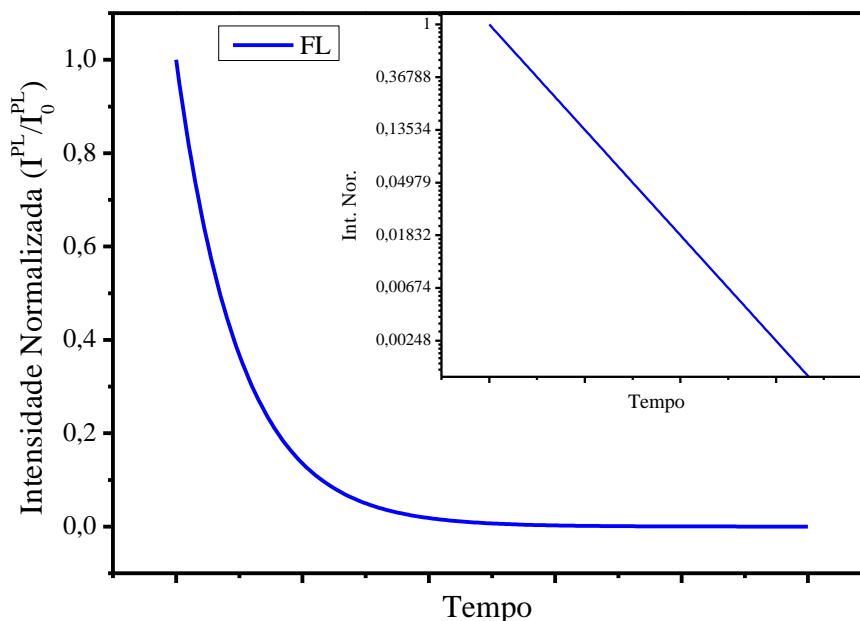


Figura 7-10: Dados típicos utilizados para obter o tempo de vida.

Para a determinação do erro nas medições de tempo de vida, são realizadas três medições para cada amostra, tomando-se pontos diferentes na amostra e realizando-se sorteio para garantir uma ordem aleatória das medições. O valor do tempo de vida considerado é o valor médio dos tempos obtidos para cada medição, com o desvio padrão entre valores correspondendo à incerteza da medida. Na maioria das vezes o desvio do ajuste é muito menor que o desvio padrão; no caso em que o desvio do ajuste é comparável ao desvio padrão, soma-se o valor máximo do desvio do ajuste ao valor do desvio padrão para a obtenção da incerteza da medida.

Abaixo serão apresentados os detalhes da configuração da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo para cada uma das medições realizadas.

### 7.3.1 Tempo de vida do conjunto SNAB+Nd+CdS

O nível de energia de interesse do íon  $\text{Nd}^{3+}$  neste trabalho é o  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . Esse nível apresenta quatro possibilidades de decaimento, mas, com a montagem utilizada neste trabalho, é possível a observação de apenas três. A transição mais intensa é a  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  em

1061 nm. Utilizaram-se a rede G1 do monocromador fixa em 1061 nm e fendas com 2000  $\mu\text{m}$ . O detector utilizado foi o IGA-010-H; para a excitação, utilizou-se o *laser* semiconductor com emissão em 532 nm e potência de 1 W, modulado com o gerador de funções com frequência de 10 Hz. Realizou-se a aquisição dos dados com o osciloscópio, sendo efetuadas 128 médias pelo osciloscópio para cada medida. Para cada amostra foram realizadas três medições em ordem aleatória.

### 7.3.2 Tempo de vida do conjunto SLAS+Er+Ag

O nível de energia de interesse neste trabalho para o  $\text{Er}^{3+}$  é o  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , que possui apenas uma transição para relaxar,  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  em 1538 nm. Foi utilizada a rede G2 do monocromador fixa em 1538 nm, as fendas com 2000  $\mu\text{m}$ . Realizou-se a excitação com o *laser* semiconductor emitindo em 808 nm, com potência de 1,3 W, sendo a modulação foi feita com o *chopper* a 40 Hz, de acordo com o esquema de lentes apresentado na Figura 7-9. Foi realizada a aquisição dos dados com o osciloscópio e foram efetuadas 128 médias pelo osciloscópio para cada medida. Para cada amostra foram realizadas três medições em ordem aleatória.

## Capítulo 8 – Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para os dois conjuntos de amostras descritos no Capítulo 6, através das técnicas discutidas no Capítulo 7. As discussões e análises são feitas com base nos aspectos teóricos discutidos no Capítulo 5.

Inicialmente será apresentado os resultados para o conjunto de amostras SNAB+Nd+CdS. Os resultados de absorção óptica demonstram a presença dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  por meio das transições características desse íon. Nas amostras contendo CdS são observadas bandas de absorção características das nanopartículas de CdS que mudam a posição com o tratamento térmico, caracterizando o crescimento das nanopartículas. Com os espectros de fotoluminescência na região infravermelha é possível observar as transições características dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . A fotoluminescência no visível revela a transferência de energia radiativa entre as nanopartículas de CdS e os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Com os resultados do tempo de vida experimental obtido pela técnica de fotoluminescência resolvida no tempo para o estado  $^4\text{F}_{3/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  juntamente com os valores calculados usando os parâmetros de Judd-Ofelt é possível determinar a eficiência quântica e suas variações com a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  e nanopartículas de CdS.

Para o conjunto SLAS+Er+Ag as medidas de absorção óptica demonstram a presença dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e de nanopartículas de prata, além de serem utilizados para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. Medidas de microscopia eletrônica foram realizadas a fim de confirmar a presença das nanopartículas de prata. Os espectros de fotoluminescência na região infravermelha revelam um aumento da intensidade de emissão da transição entorno de  $1,5 \mu\text{m}$  para os íons de  $\text{Er}^{3+}$  na presença de nanopartículas de prata. Esse aumento da fotoluminescência é confirmado com o resultado da eficiência quântica que aumenta com a presença de nanopartículas de prata. A eficiência quântica é obtida utilizando-se os valores de tempo de vida radiativo calculado com os parâmetros de Judd-Ofelt e com os tempos de vida experimental medidos pela técnica de fotoluminescência resolvida no tempo para o estado  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ .

## 8.1 Amostras SNAB dopadas com $\text{Nd}^{3+}$ e nanopartículas de CdS

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais para o conjunto de amostras descrito na seção 6.1. Um dos resultados obtidos dessas amostras foi a transferência de energia das nanopartículas de CdS para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  no sistema vítreo SNAB. Esse trabalho foi publicado com o título “*Energy transfer between CdS nanocrystals and neodymium ions embedded in vitreous substrates*” na revista “*Optics Letters*” em abril de 2010. A referência completa se encontra na seção I-b e [64].

### 8.1.1 Absorbância SNAB+Nd+CdS

A primeira característica analisada foi a absorvância. Realizaram-se as medições como descrito na seção 7.1.1 e o valor do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi obtido usando-se a equação (5.6). A Figura 8-1 apresenta o gráfico do coeficiente de absorção para a matriz SNAB em preto e a matriz dopada com 5% em peso de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em vermelho. A matriz apresenta-se transparente, exceto para a região com comprimento de onda menor que  $350 \text{ nm}$ , na qual começa a banda de condução do vidro. Quando a matriz SNAB está dopada com  $\text{Nd}^{3+}$ , podem-se observar as transições entre o nível fundamental e os níveis excitados característicos do íon, como mostrado anteriormente na Figura 3-4.

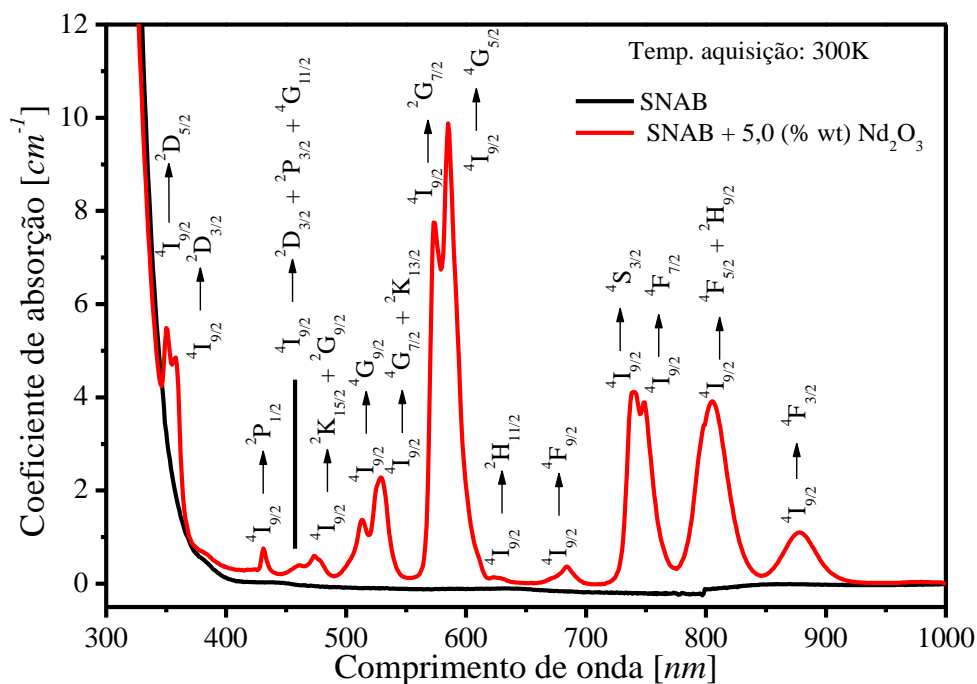
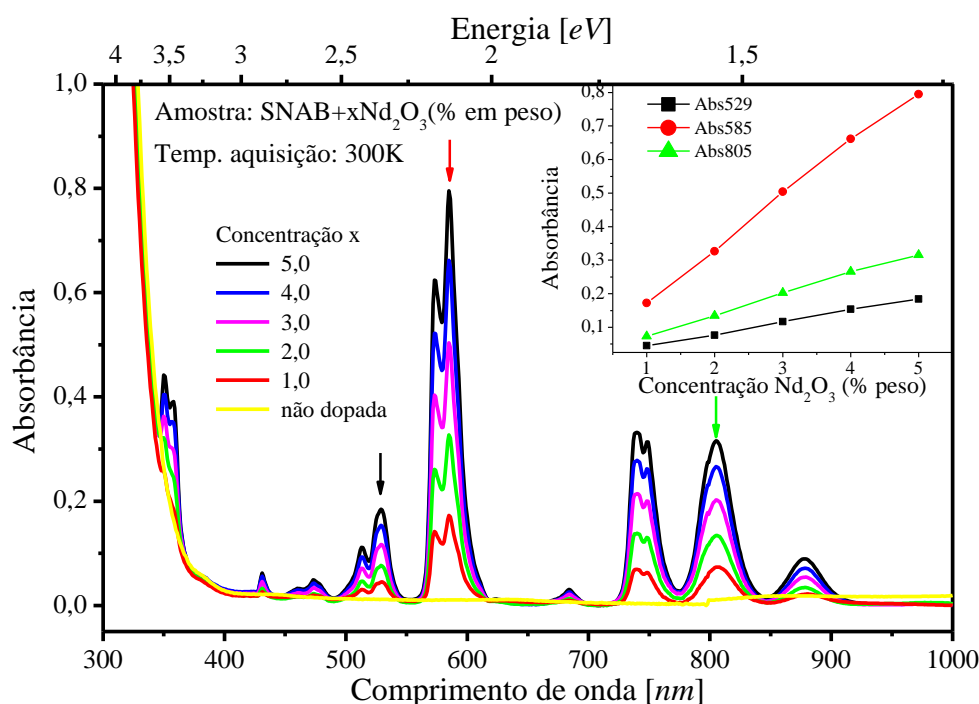


Figura 8-1: Coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) da matriz SNAB pura e dopada com 5% em peso de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 8-2 são apresentados os espectros do coeficiente de absorção (em que as notações das transições foram suprimidas para melhor visualização) para algumas concentrações de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  na matriz SNAB. Pode-se observar a dependência do coeficiente de absorção com a concentração de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Ele cresce de forma linear com a concentração, como previsto pela equação (5.8). A constante de proporcionalidade é a seção de choque de absorção ( $\sigma$ ). No gráfico menor da Figura 8-2 é explicitada essa dependência para os valores do pico de três transições  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$  (Abs529),  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$  (Abs585),  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$  (Abs805).

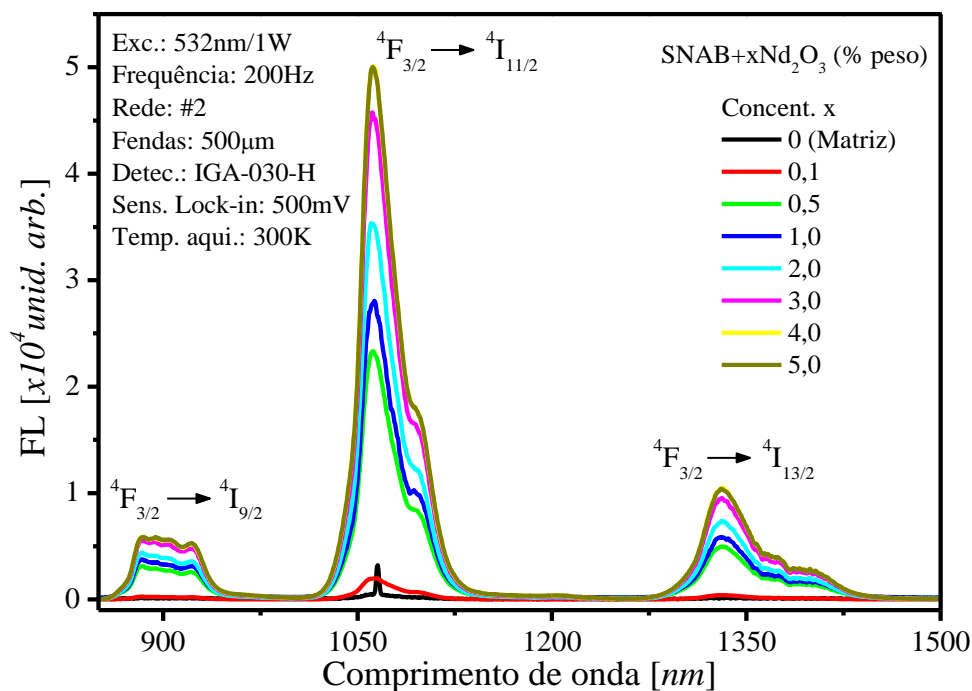


**Figura 8-2: Variação da absorbância com a concentração de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .**

Na Figura 8-3 são apresentados os espectros de absorbância para as amostras SNAB dopadas com 2% em peso de CdS e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e com tempos de tratamento térmico a  $560^\circ\text{C}$  diferentes. Notam-se duas bandas de absorção associadas à adição de CdS. Uma não é alterada com o tratamento térmico em torno de  $480\text{ nm}$  ( $2,58\text{ eV}$ ), sendo referente à energia do *gap* do CdS *bulk* [59]. A outra banda de absorção, referente às nanopartículas de CdS, sofre um deslocamento para o vermelho (*redshift*), comprovando-se o crescimento das nanopartículas com o tratamento térmico. O tamanho das nanopartículas de CdS foi estimado com base no modelo da massa efetiva [65] utilizando-se a equação (5.79) e medidos com a técnica de AFM no LNMIS e os valores obtidos estão dispostos na Tabela 8-1 [59]. As bandas de absorção do íon  $\text{Nd}^{3+}$  não apresentam mudanças na forma ou intensidade com o tratamento térmico. Desse fato é possível concluir que os íons não estão inseridos nas nanopartículas. As nanopartículas possuem estrutura cristalina, e o íon inserido em um campo



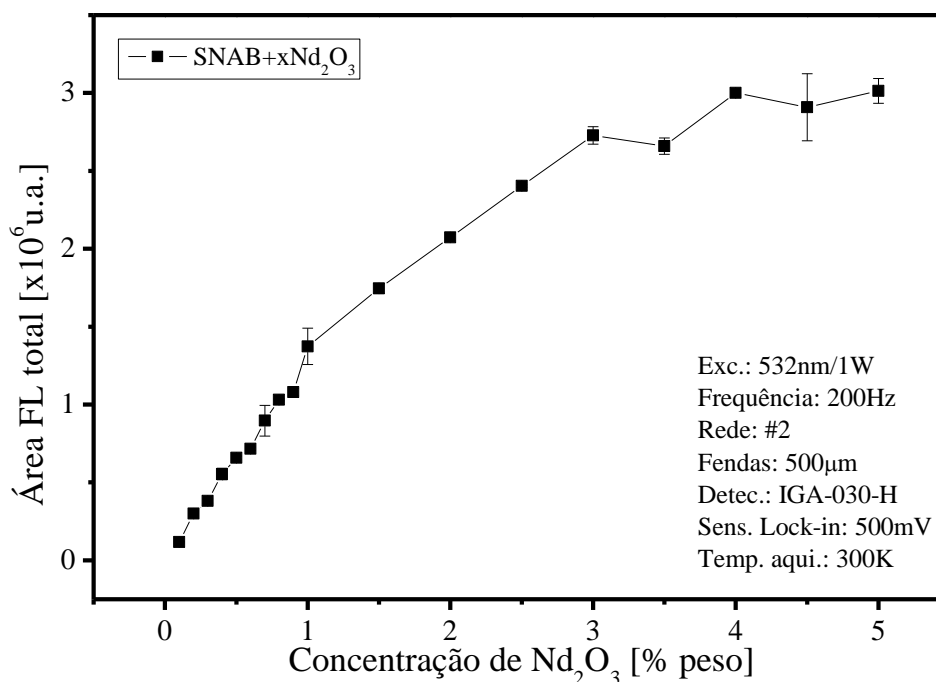
apresentam importantes aplicações tecnológicas, já descritas na seção 3.3. Todos os espectros apresentados consistem na média das três medições feitas. A Figura 8-4 apresenta os espectros de fotoluminescência para as amostras SNAB dopadas com diversas concentrações de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com excitação em 532nm.



**Figura 8-4: Espectro de fotoluminescência vidro SNAB dopado com diferentes concentrações de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .**

A matriz não apresenta nenhuma emissão, como era esperado; ocorre uma pequena estrutura estreita no espectro da matriz com pico em  $1064 \text{ nm}$ , que corresponde ao espalhamento do *laser*. O comprimento de onda da radiação eletromagnética na saída do monocromador é determinado pelo ângulo de incidência do feixe de radiação com a rede de difração. Para cada ângulo de incidência passará pela fenda de saída do monocromador um comprimento de onda característico e seus múltiplos. Cada múltiplo é denominado como sendo uma ordem de difração, a cada ordem de difração a intensidade torna-se mais fraca. Dessa forma o *laser* utilizado para a excitação ( $532 \text{ nm}$ ) irá ser refletido para os ângulos de incidência correspondente aos comprimentos de onda  $532 \text{ nm}$  (primeira ordem),  $1064 \text{ nm}$  (segunda ordem),  $1596 \text{ nm}$  (terceira ordem) e assim sucessivamente. As emissões referentes ao íon  $\text{Nd}^{3+}$  apresentam-se como reportado na literatura, com a transição de maior intensidade sendo a  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  com pico em  $1061 \text{ nm}$ , seguido pela  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  com pico em  $1330 \text{ nm}$  e pela  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  com pico em  $885 \text{ nm}$ .

A intensidade da FL varia de acordo com a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ , como pode ser visto de forma mais explícita na Figura 8-5. O valor apresentado para a área refere-se à média das integrais de cada transição para cada uma das três medidas de FL feitas, as barras de erro referem-se ao desvio padrão dos três valores encontrados para a área.



**Figura 8-5: Área sob o espectro de FL do  $\text{Nd}^{3+}$  variando a concentração.**

Na exposição da teoria para as transições radiativas, foi definida a razão de ramificação, como descrita na equação (5.67). A transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $\approx 2,8 \mu\text{m}$ ) não foi observada devido a limitações do equipamento, os detectores disponíveis são sensíveis apenas para comprimentos de onda menores de  $1700 \text{ nm}$ . Desconsiderando-se essa transição é possível calcular uma razão de ramificação com os dados experimentais para as transições observadas com a variação da concentração de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , Figura 8-6. A razão de ramificação diz qual a proporção de intensidade de emissão para cada uma das transições de um mesmo nível excitado para os níveis de menor energia.

Os valores foram obtidos pelo cálculo da integral do espectro de FL de cada uma das transições ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ : entre  $850 \text{ nm}$  e  $980 \text{ nm}$ , pico em  $885 \text{ nm}$ ;  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ : entre  $1010 \text{ nm}$  e  $1170 \text{ nm}$ , pico em  $1061 \text{ nm}$ ;  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ : entre  $1270 \text{ nm}$  e  $1460 \text{ nm}$ , pico em  $1330 \text{ nm}$ ) para cada medida e, posteriormente, pela sua divisão pelo valor da área total. As barras de erros resultam do desvio padrão das três medidas e da propagação de erro dos cálculos. A razão de ramificação obtida com os dados experimentais não apresenta variação significativa com a concentração de neodímio, com a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  correspondendo a  $\approx 67\%$  da emissão,



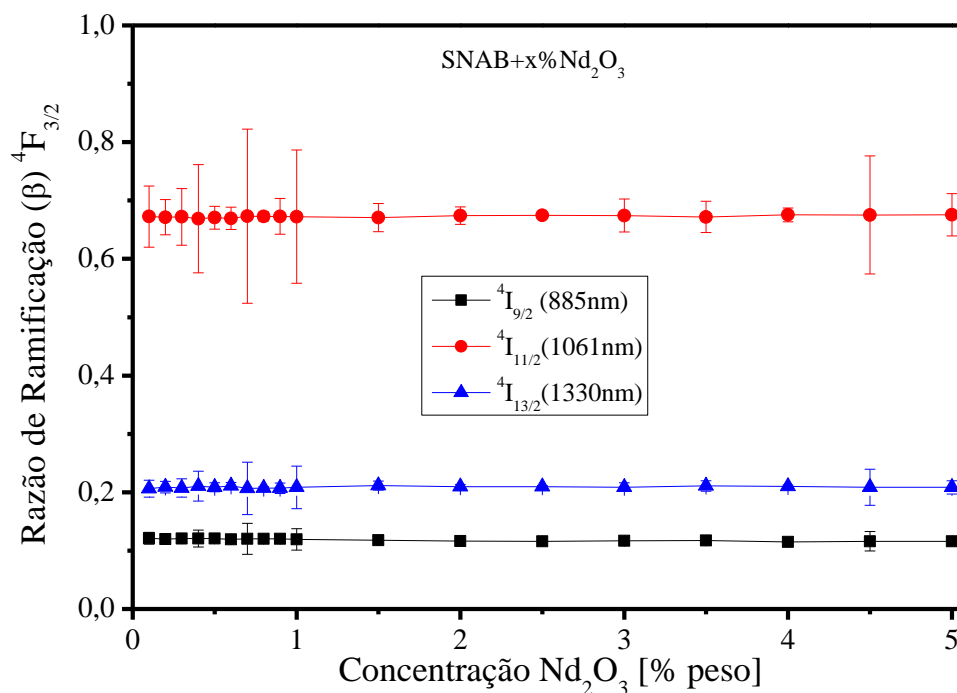
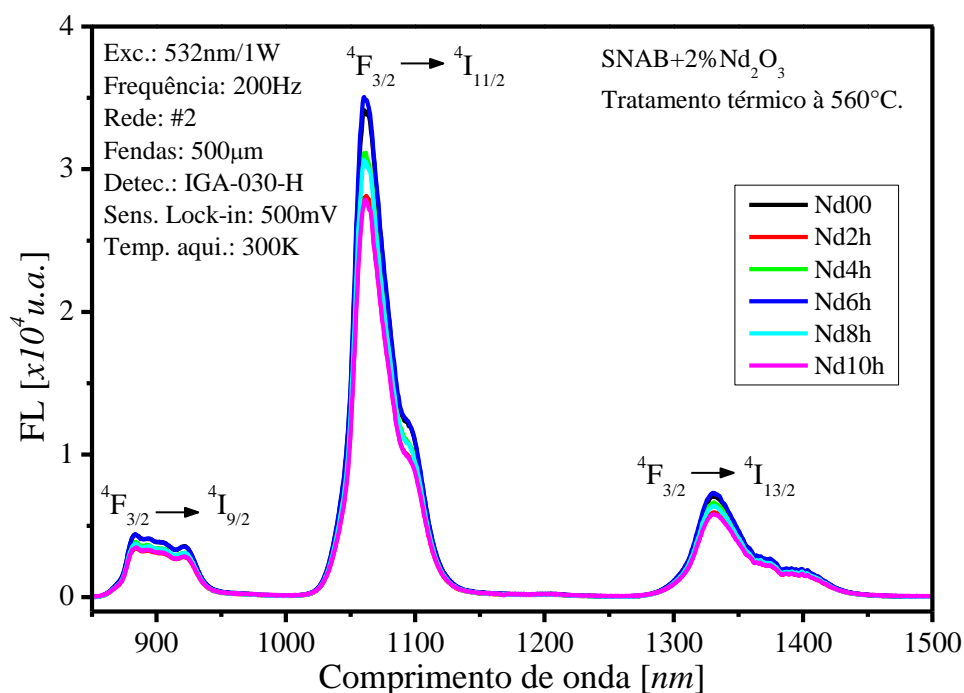


Figura 8-6: Razão de ramificação obtida com os dados experimentais da FL para o nível  $4F_{3/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$ .

a transição  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  correspondendo a  $\approx 21\%$  da emissão e a transição  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  correspondendo a  $\approx 12\%$ .

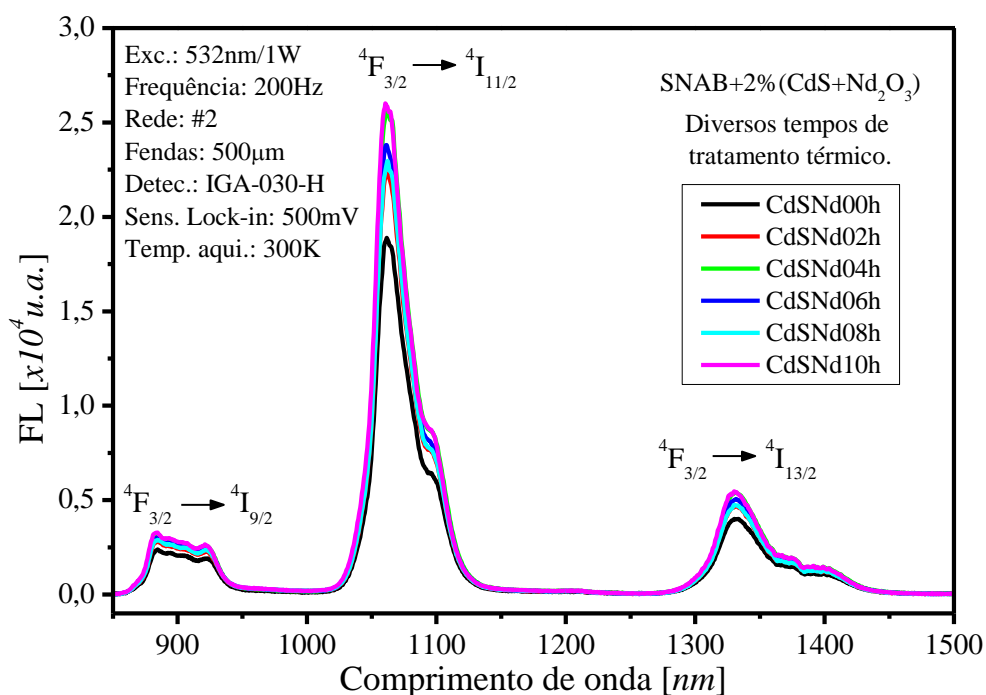
Na Figura 8-7 são apresentados os espectros de fotoluminescência das amostras SNAB dopadas com 2% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com tratamento térmico a 560 °C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Observa-se que o tratamento térmico não alterou a forma das emissões do  $\text{Nd}^{3+}$ . Na legenda, “Nd00” refere-se à amostra sem o tratamento térmico, e os demais termos referem-se aos respectivos tempos de tratamento térmico. As intensidades de FL oscilam com a variação do tempo de tratamento térmico, a relação da intensidade com o tempo de tratamento térmico fica mais clara no gráfico da área sob a curva de FL mostrado na Figura 8-9.

Na Figura 8-8 são apresentados os espectros de fotoluminescência das amostras SNAB dopadas com 2% de CdS e 2% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com tratamento térmico a 560 °C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Observa-se que a adição de CdS e o tratamento térmico não alteraram a forma das emissões do  $\text{Nd}^{3+}$ . Na legenda, “CdSNd00” refere-se à amostra sem o tratamento térmico, e os demais termos referem-se aos respectivos tempos de tratamento térmico. Não é possível determinar uma relação entre as intensidades de FL com a variação do tempo de tratamento térmico, na Figura 8-9 é apresentado o gráfico da área sob a curva de FL com a variação do tempo de tratamento térmico.

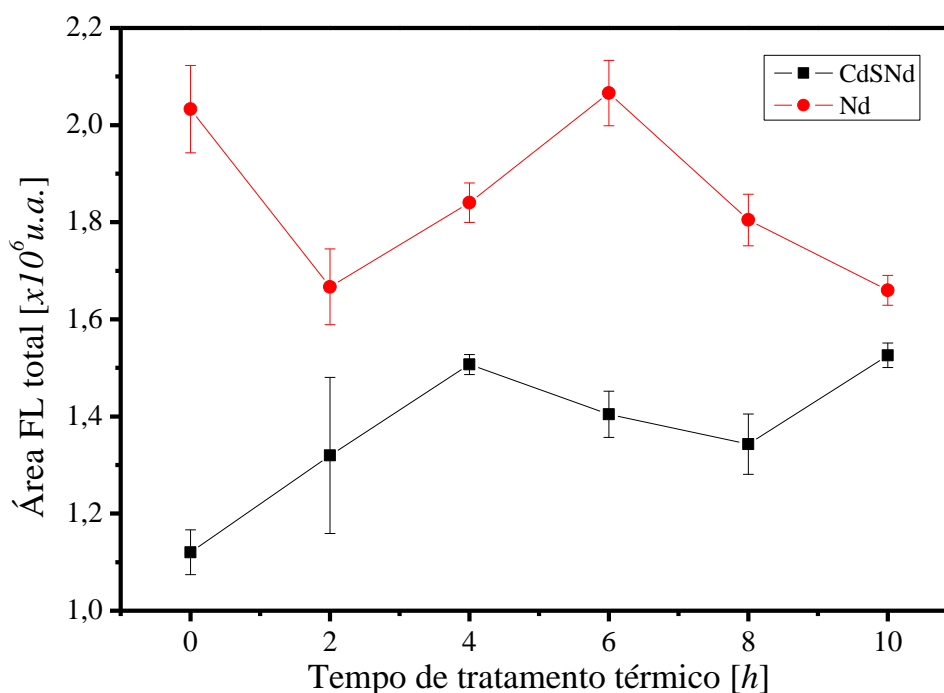


**Figura 8-7:** Espectros de FL amostra SNAB+2%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A legenda refere-se aos diferentes tempos de tratamento térmico a 560 °C.

O fato de o formato de linha das emissões do Nd<sup>3+</sup> não ser alterado com o crescimento das nanopartículas de CdS, causado pelo tratamento térmico, demonstra mais uma vez que os íons de Nd<sup>3+</sup> não estão inseridos no interior das nanopartículas. Se o íon de Nd<sup>3+</sup> estivesse dentro da nanopartícula, que possui estrutura cristalina, seria possível observar linhas estreitas na emissão referentes aos desdobramentos *Stark* dos níveis.



**Figura 8-8:** Espectros de FL amostras SNAB+2%(CdS+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A legenda refere-se aos diferentes tempos de tratamento térmico a 560 °C.



**Figura 8-9: Comparação da área da FL do Nd<sup>3+</sup> na amostra com e sem CdS.**

Na Figura 8-9, observa-se a comparação das intensidades de fotoluminescência entre o conjunto de amostra contendo neodímio e sulfeto de cádmio com o conjunto de amostra contendo apenas neodímio. A comparação revela que a adição do sulfeto de cádmio (CdS) provoca uma redução na intensidade de fotoluminescência com a excitação em 532nm, e que na média para os tempos de tratamento térmico é de  $\approx 26\%$ . A queda na intensidade de fotoluminescência indica um aumento nos processos não radiativos para a relaxação dos íons de neodímio, tendo em vista que a absorbância manteve-se constante com a adição do CdS. Uma análise em relação ao tratamento térmico não revela nenhuma tendência aparente em relação à intensidade de fotoluminescência. A diferença entre o valor máximo e mínimo na área da FL com a variação do tempo de tratamento térmico foi de  $\approx 25\%$  para o conjunto que contém somente neodímio é de  $\approx 36\%$  para o conjunto que contém sulfeto de cádmio e neodímio. As amostras do conjunto que contém Nd e CdS+Nd não possuem nenhuma face lateral polida. Isso reduz a confiabilidade da comparação entre as intensidades, pois os efeitos de espalhamento aumentam consideravelmente.

Os valores para a razão de ramificação, considerando-se novamente apenas as três transições observadas, obtida pelos dados experimentais são apresentadas na Figura 8-10. Observe-se que os valores permanecem constantes com a adição de sulfeto de cádmio e com o tratamento térmico. Isso demonstra que a adição das nanopartículas de CdS não influenciam a relação de intensidade das emissões do íon de Nd<sup>3+</sup>.

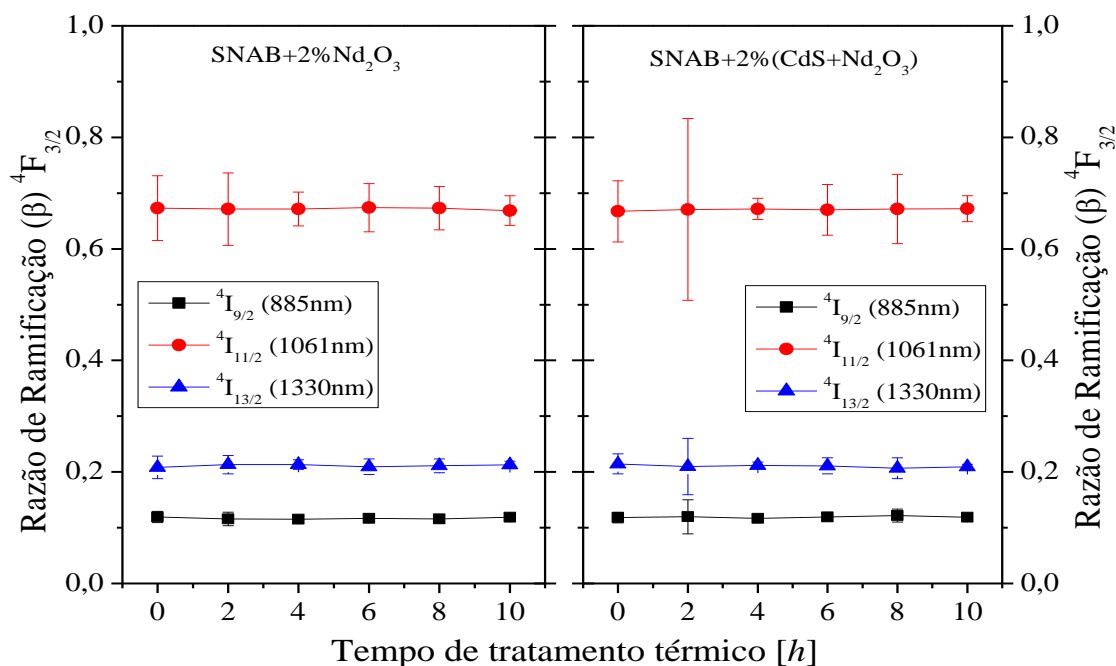


Figura 8-10: Razão de ramificação em função do tempo de tratamento térmico.

Na Figura 8-11 são apresentados os espectros de fotoluminescência na região visível para a matriz SNAB dopada com 2% em peso de CdS com diferentes tempos (2, 4, 6, 8 e 10 horas) de tratamento térmico à temperatura de  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para a excitação, utilizou-se o laser de He-Cd com emissão em  $325\text{ nm}$ . O objetivo da utilização desse comprimento de onda de excitação é alcançar a banda de condução das nanopartículas. A estrutura que aparece em

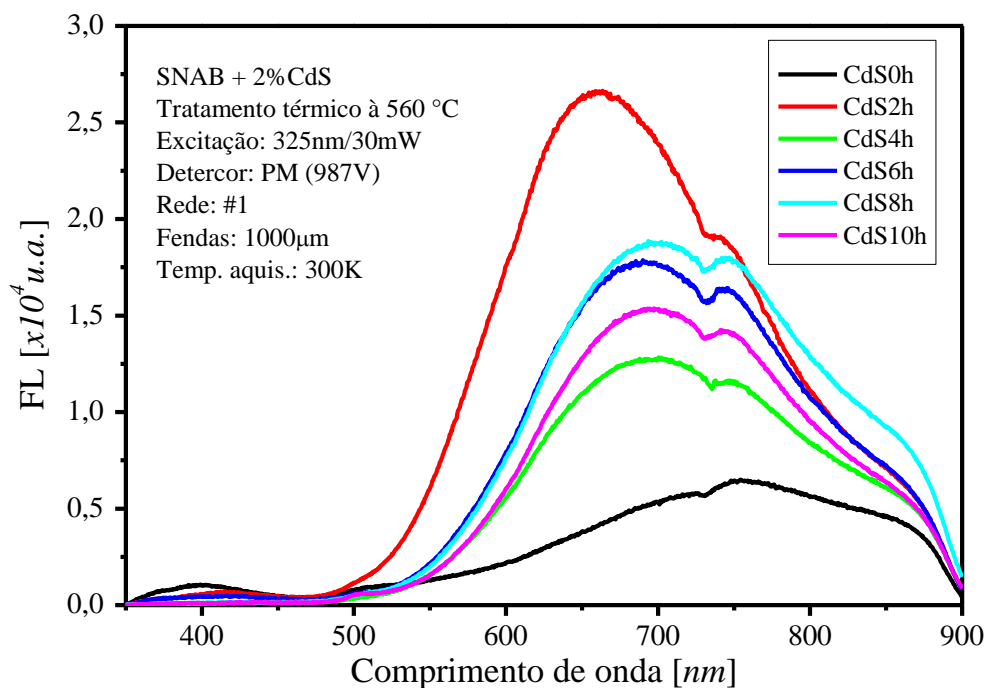
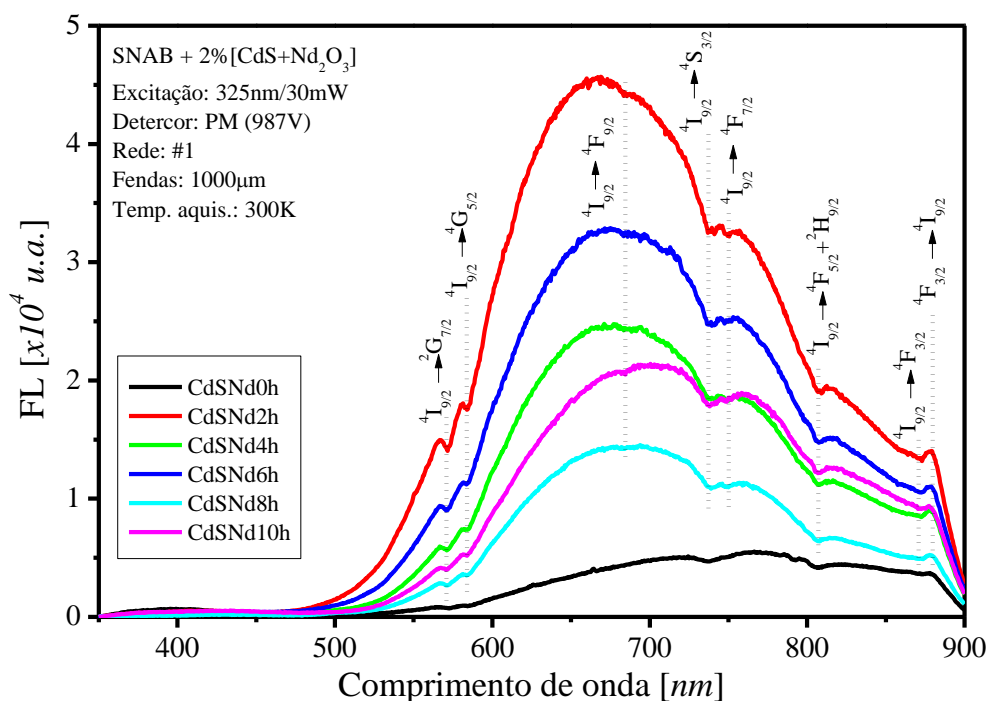


Figura 8-11: Fotoluminescência Vis amostras SNAB+CdS excitada em  $325\text{ nm}$ .

$\approx 730\text{ nm}$  é devida a uma queda na refletância na rede de difração nessa região. A queda abrupta que ocorre a partir de  $870\text{ nm}$  até  $900\text{ nm}$  é devida à baixa sensibilidade da

fotomultiplicadora nessa região. A ampla largura de linha da fotoluminescência das amostras pode ser atribuída à dispersão de tamanho dos pontos quânticos (nanopartículas) de CdS e à vacância de níveis do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$ , normalmente presentes em nanopartículas de CdS. A emissão intensa na faixa do visível, originária dos pontos quânticos de CdS, depende do tamanho dos pontos quânticos, distribuição e densidade de defeitos.

A Figura 8-12 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras SNAB dopadas com 2% em peso de CdS e 2% em peso de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com diferentes tempos (2, 4, 6, 8 e 10 horas) de tratamento térmico à temperatura de  $560^\circ\text{C}$ . Comparando-se esses espectros com os espectros da Figura 8-11, percebe-se que com a adição de neodímio, as fotoluminescências apresentam algumas estruturas que correspondem às absorções e emissões do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .



**Figura 8-12: Fotoluminescência Vis amostras SNAB+CdS+Nd excitada em 325nm.**

Na Figura 8-13 é apresentada a superposição entre os espectros de absorção óptica (AO) em preto e fotoluminescência (FL) em vermelho da amostra SNAB+2%(CdS+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com 2h de tratamento térmico à temperatura de  $560^\circ\text{C}$ . Com a superposição dos espectros torna-se mais evidente a correspondência entre as estruturas na fotoluminescência das amostras SNAB+2%(CdS+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com as absorções e emissões características do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

A faixa de emissão das nanopartículas de CdS é ressonante com as transições eletrônicas dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$   $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 2\text{G}_{7/2}$ ,  $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{G}_{5/2}$ ,  $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{F}_{9/2}$ ,  $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{S}_{3/2}$ ,  $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{F}_{7/2}$ ,  $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{F}_{5/2} + 2\text{H}_{9/2}$  e  $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{F}_{3/2}$ , o que propicia a transferência de energia de forma radiativa como descrito na seção 5.5.2 no item “*Transferência radiativa ressonante*”. O íon excitado passa a emitir conforme visto pela transição  $4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{9/2}$ . Vale ressaltar que a excitação do íon

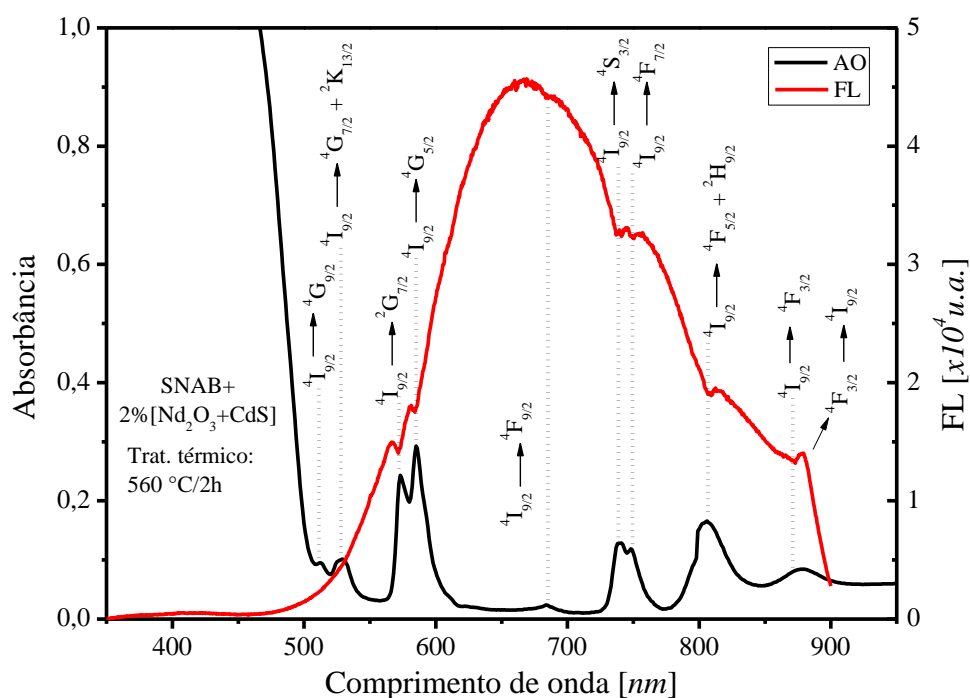


Figura 8-13: Superposição dos espectros de AO e FL.

de  $\text{Nd}^{3+}$  ocorre tanto pela transferência de energia dos pontos quânticos de CdS, como da transferência da matriz. Para aplicações, é sempre desejável ter transferência de energia eficiente entre os pontos quânticos e íons  $\text{Nd}^{3+}$ , processos semelhantes aos explorados em *lasers* Nd:YAG ou Nd:YVO<sub>4</sub>. Certamente, apenas uma pequena fração de fótons emitidos das nanopartículas de CdS chegam até um íon  $\text{Nd}^{3+}$  inserido na matriz vítrea. A baixa intensidade dos picos de absorção significa que esses estados não foram totalmente ocupados durante a absorção. Um aumento da concentração de neodímio pode tornar o processo de transferência mais eficiente.

### 8.1.3 Tempo de Vida SNAB+Nd+CdS

Realizaram-se as medições de tempo de vida experimental ( $\tau_{j'}^{exp}$ ) do estado  $4F_{3/2}$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$  utilizando-se a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo como descrito na seção 7.3.1. Na Figura 8-14, são apresentados o decaimento típico para o conjunto de amostras SNAB+CdS+Nd e o ajuste teórico de um decaimento exponencial. O valor de  $R^2$  para o ajuste é próximo de um, confirmando que o decaimento tem forma exponencial, como previsto pela equação (7.1).

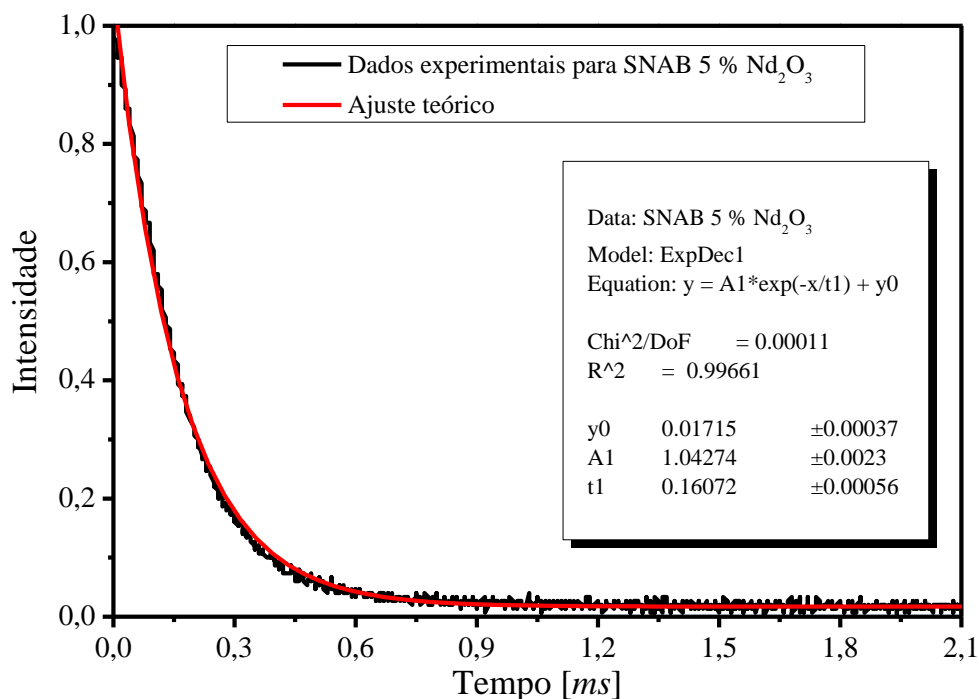


Figura 8-14: Decaimento e ajuste para a amostra SNAB+5%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os valores médios encontrados para o tempo de vida do estado  $^4F_{3/2}$  do íon Nd<sup>3+</sup> com a mudança na concentração são apresentados na Tabela 8-2, em que o desvio do tempo de vida é determinado pelo desvio padrão das três medições realizadas para cada amostra.

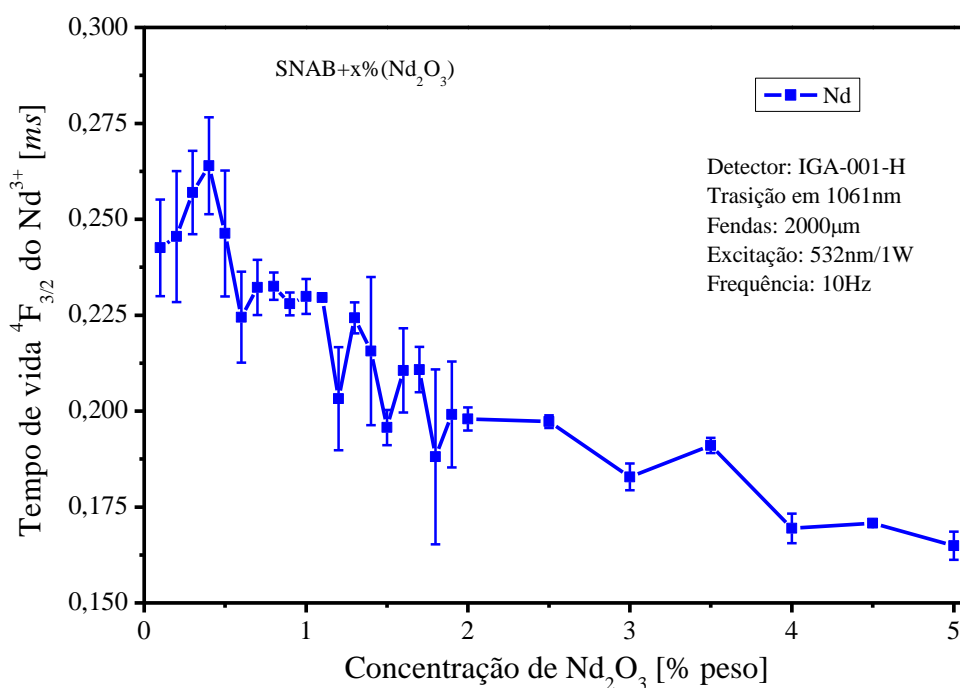
Tabela 8-2: Tempo de vida do estado  $^4F_{3/2}$  do Nd<sup>3+</sup>.

Concentração de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% peso)	Tempo de vida estado $^4F_{3/2}$ do Nd <sup>3+</sup> [ms]
0,1	0,24±0,01
0,2	0,25±0,02
0,3	0,26±0,01
0,4	0,26±0,01
0,5	0,25±0,02
0,6	0,23±0,01
0,7	0,232±0,007
0,8	0,233±0,004
0,9	0,227±0,003
1,0	0,230±0,005
1,1	0,2296±0,0002
1,2	0,20±0,01
1,3	0,224±0,004
1,4	0,22±0,02
1,5	0,196±0,005

Continuação Tabela 8-2.

1,6	0,21±0,01
1,7	0,211±0,006
1,8	0,19±0,02
1,9	0,20±0,01
2,0	0,198±0,003
2,5	0,197±0,002
3,0	0,183±0,004
3,5	0,191±0,002
4,0	0,169±0,004
4,5	0,1708±0,0008
5,0	0,165±0,004

Na Figura 8-15 observa-se de forma mais clara uma queda do tempo de vida experimental com a concentração. Essa queda no valor do tempo de vida experimental pode induzir à conclusão antecipada de que a eficiência quântica ( $\eta_f'$ ) do material está caindo com o aumento da concentração de neodímio. Porém, é preciso analisar o tempo de vida calculado para a obtenção do valor da eficiência quântica como descrito na equação (5.66). Os valores para o tempo de vida calculado ( $\tau_f^{cal}$ ) para esse conjunto de amostras foram calculados pela utilização da teoria de Judd-Ofelt e são apresentados juntamente com a eficiência quântica em [66], sendo que o valor da eficiência quântica fica em  $\approx 25\%$ , independentemente da

Figura 8-15: Dependência do tempo de vida com a concentração de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



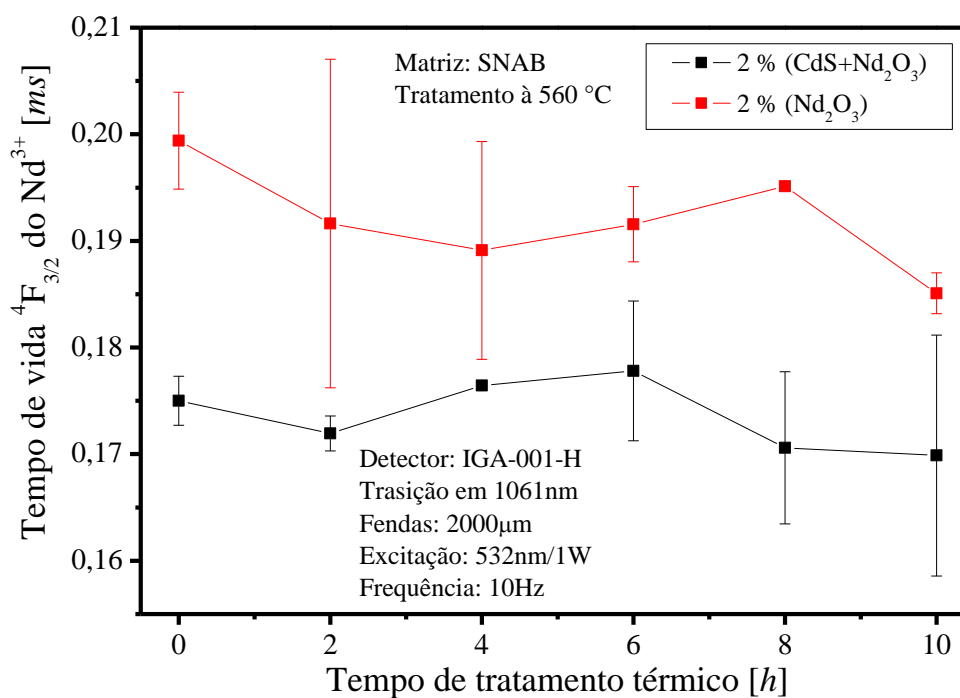
concentração de neodímio.

Os valores médios para o tempo de vida do estado  ${}^4F_{3/2}$  do  $Nd^{3+}$  para as amostras que foram tratadas termicamente à temperatura de 560 °C contendo apenas neodímio e contendo neodímio e nanopartículas de sulfeto de cádmio estão apresentados na Tabela 8-3.

**Tabela 8-3: Comparação tempo de vida com tratamento térmico com e sem CdS.**

Tempo de tratamento térmico [h]	Tempo de vida estado ${}^4F_{3/2}$ do $Nd^{3+}$ [ms]	
	SNAB+2% $Nd_2O_3$	SNAB+2% $[CdS+Nd_2O_3]$
0	0,199±0,005	0,175±0,002
2	0,19±0,02	0,172±0,002
4	0,19±0,01	0,1764±0,0004
6	0,192±0,004	0,178±0,007
8	0,195±0,003	0,171±0,007
10	0,185±0,002	0,17±0,01

Os gráficos da Figura 8-16 mostram de forma mais clara a queda no tempo de vida experimental com a adição das nanopartículas de sulfeto de cádmio para todos os valores do tempo de tratamento térmico. Observa-se também que o tempo de tratamento térmico não produz mudanças significativas no tempo de vida do estado dentro de cada conjunto.



**Figura 8-16: Comparação entre o tempo de vida do estado  ${}^4F_{3/2}$  do  $Nd^{3+}$  com e sem CdS.**

Baseando-se na comparação entre a intensidade de fotoluminescência das amostras que contém apenas  $Nd^{3+}$  com as que contém nanopartículas de CdS e  $Nd^{3+}$ , feita na seção

anterior, e a comparação do tempo de vida das mesmas amostras, pode-se dizer que há um aumento das taxas não radiativas na presença de nanopartículas de CdS. Esse fato é confirmado a partir dos valores para o tempo de vida calculados para o conjunto de amostras contendo nanopartículas de CdS com os diferentes tempo de tratamento térmico apresentados em [67], em que a eficiência quântica para o conjunto contendo nanopartículas de CdS fica em torno de 18 %, enquanto a eficiência quântica para os sistemas contendo apenas  $\text{Nd}^{3+}$  é de aproximadamente 26% como dito anteriormente.

## 8.2 Amostras SLAS dopadas com $\text{Er}^{3+}$ e Ag

Nesta seção serão apresentadas as propriedades espectroscópicas do conjunto de amostras SLAS dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e Ag descritas na seção 6.2. Realizaram-se medidas de absorção, fotoluminescência, e fotoluminescência resolvida no tempo e efetuaram-se os cálculos de Judd-Ofelt e os cálculos para a eficiência quântica do material, com o objetivo de avaliar o papel efetivo da prata como um sensibilizador do érbio. Partes desses resultados estão aceitos para publicação ainda esse ano na revista “*Optical Materials*” com o título “*Optical and spectroscopic properties of soda lime alumino-silicate glasses doped with erbium and silver*”, cuja referência completa se encontra na seção I-a e [68]. Na Figura 8-17 são apresentadas medições de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras para comprovar a presença de nanopartículas de prata. As medições foram realizadas com um

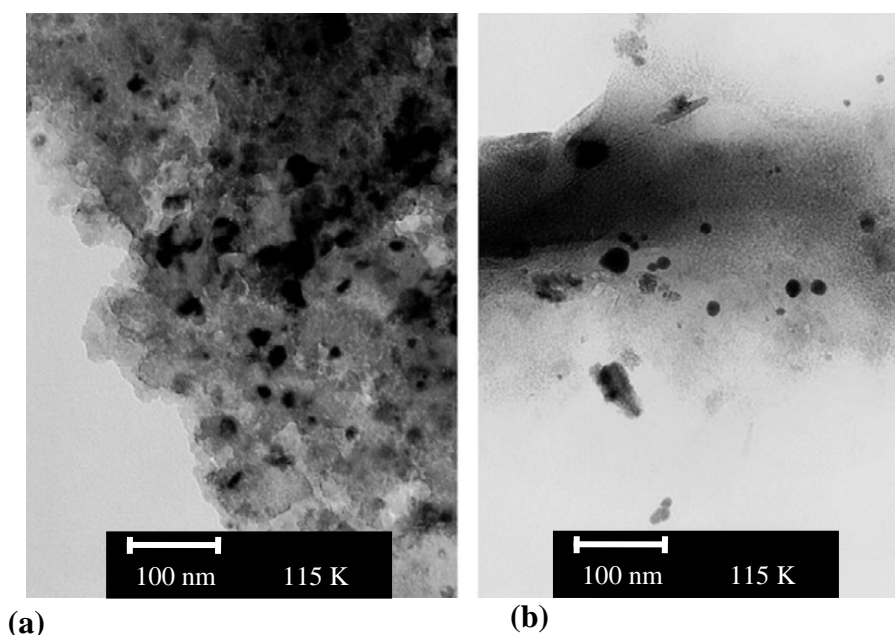


Figura 8-17: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras: (a) SLAS+0,25%Ag e (b) SLAS+1%Er+0,25%Ag [68].

microscópio eletrônico de transmissão *Philips* CM 200 operando a 200 kV no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP.

### 8.2.1 Absorção do conjunto SLAS+Er+Ag

A Figura 8-18 mostra o espectro do coeficiente de absorção nas regiões UV-Vis-NIR das amostras SLAS dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e Ag. A amostra não dopada (Matriz) apresenta absorção em comprimentos de onda menores que 600 nm, com dois ombros em cerca de 350nm e 480 nm, sendo que o primeiro pode ser atribuído à introdução de pequenas quantidades de  $\text{SiO}_2$  (1% mol) [69]. A amostra com 0,25%  $\text{AgNO}_3$  apresenta claramente dois picos em 345 nm e 490 nm, o que pode ser atribuído a centros isolados  $\text{Ag}^+$  [69] e à absorção de *plasmons* de superfície ressonante [50], respectivamente. As amostras contendo 0,25% e 1% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  exibem as bandas de absorção em relação ao estado fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) características do  $\text{Er}^{3+}$ .

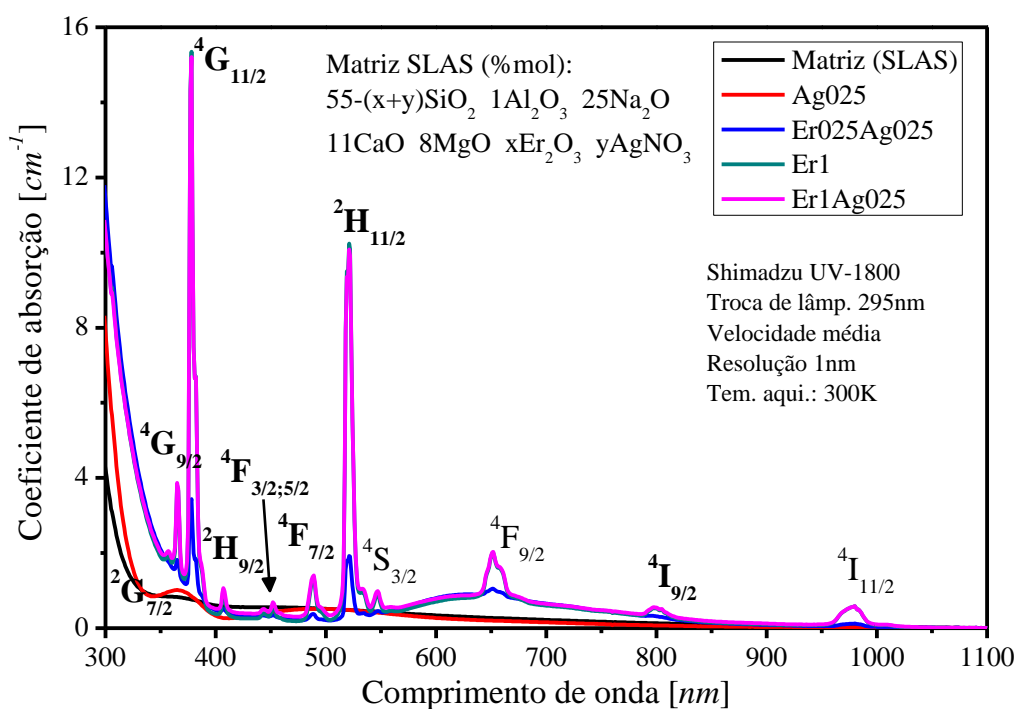


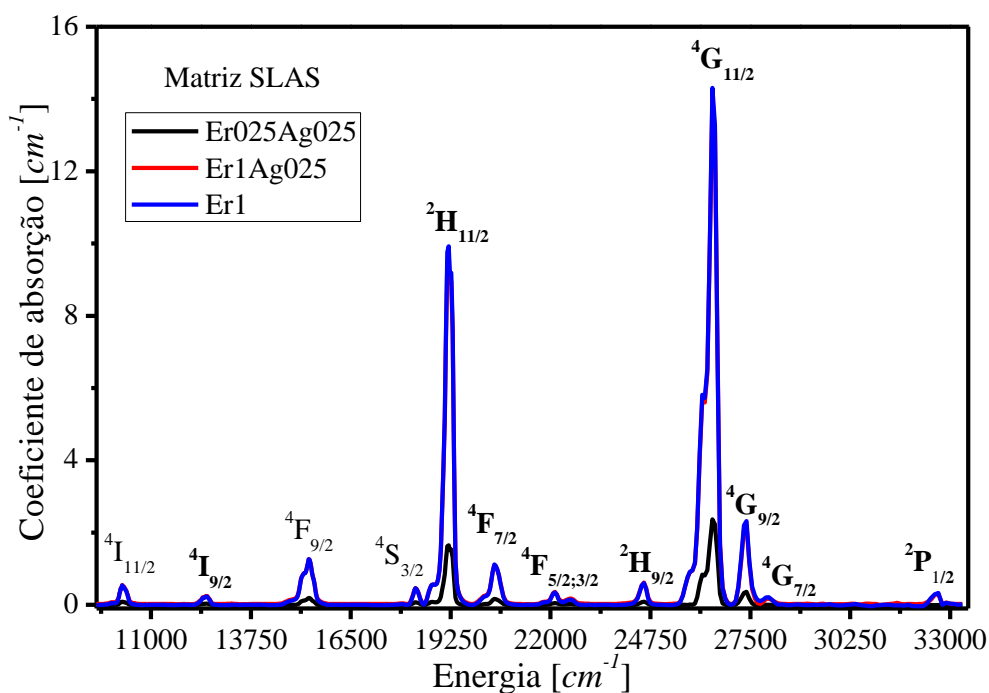
Figura 8-18: Espectro do coeficiente de absorção das amostras SLAS+Er+Ag.

Ressonância de plasma pode ser produzida por nucleação e crescimento de partículas que atingem raios maiores que 5-10 Å, por meio de adequados tratamentos térmicos e exposição à irradiação de luz laser. Neste ponto, convém ressaltar que ao contrário de trabalhos anteriores [70], significativa intensidade devido à absorção de *plasmon* de superfície das nanopartículas de prata foi observada nas medições de absorção (Figura 8-18), no qual as nanopartículas correspondentes foram identificadas nas imagens de TEM (Figura 8-17).

Varma e outros [71] mostraram a formação de nanopartículas com diâmetro de cerca de 50 nm em vidros *soda lime* com composição semelhante às utilizadas no presente trabalho para temperaturas superiores a 500 °C (independentemente do tempo).

Neste trabalho, a banda centrada em cerca de 495 nm (Figura 8-18) no espectro de absorção foi atribuída à ressonância de plasma de nanopartículas [50]. A posição do pico da ressonância de plasma pode ser usada para determinar as dimensões das nanopartículas a partir do modelo proposto por Mie, descrito na seção 5.6.1. Uma vez que no presente trabalho a posição de pico de absorção do plasmon é centrada em cerca de 495 nm, sugere-se que as nanopartículas com raios cerca de 45 nm são formadas [72]. A meia largura a meia altura (MLMA), dada por 100 nm também está de acordo com os resultados da teoria de Mie [50]. Os resultados da TEM mostrados na Figura 8-17 são consistentes com o tamanho médio estimado a partir do pico de absorção, considerando-se a grande dispersão dada pelo MLMA.

Com o isolamento das transições provenientes exclusivamente dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  obtêm-se os espectros apresentados na Figura 8-19, na qual o eixo das abscissas é apresentado em função da energia com unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . Não foi possível separar de forma clara as transições referentes à absorção do estado fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) para os estados excitados  $^4\text{F}_{5/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2}$ . Observe-se que as transições  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$  e  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  não foram observadas para a amostra Er025Ag025.



**Figura 8-19:** Coeficiente de Absorção sem a linha de fundo para as amostras SLAS+Er+Ag.

Está apresentado na Tabela 8-4 o valor para a integral do coeficiente de absorção do íon  $\text{Er}^{3+}$  para cada banda de absorção com os respectivos comprimentos de onda de pico da

transição, exceto para as transições  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2+}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ . Os valores dessa tabela serão utilizados posteriormente para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. Para uma melhor precisão nos parâmetros de Judd-Ofelt utilizam-se todos os algoritmos fornecidos do cálculo das áreas, realizando-se as aproximações apenas sobre os parâmetros de Judd-Ofelt.

**Tabela 8-4: Área sob as bandas de absorção Er<sup>3+</sup>.**

Transição ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ )	Integral do coeficiente de absorção [cm <sup>-2</sup> ]		
	Er 025Ag025	Er1Ag025	Er1
${}^4G_{9/2}$ (365nm)	86,69912	593,30658	642,62967
${}^4G_{11/2}$ (378nm)	796,22480	5235,27952	5279,00091
${}^2H_{9/2}$ (407nm)	19,35991	173,53927	150,12548
${}^4F_{7/2}$ (489nm)	47,95730	400,03728	378,32593
${}^2H_{11/2}$ (521nm)	469,37022	2850,19252	2894,43472
${}^4S_{3/2}$ (547nm)	13,81625	97,81987	90,66587
${}^4F_{9/2}$ (652nm)	57,82498	502,55637	475,33409
${}^4I_{9/2}$ (797nm)	8,25355	71,44433	61,02642
${}^4I_{11/2}$ (980nm)	17,97376	148,78245	131,31142

Com o método descrito no Apêndice I, foi obtido o valor da densidade de íons de Er<sup>3+</sup> para cada amostra, conforme descrito na Tabela 8-5.

**Tabela 8-5: Densidade de íons de Er<sup>3+</sup> do conjunto SLAS.**

Amostra	Densidade de íons (N) [íons/cm <sup>3</sup> ]
<b>Er025Ag025</b>	$1,3336 \times 10^{+20}$
<b>Er1Ag025</b>	$5,1278 \times 10^{+20}$
<b>Er1</b>	$5,1504 \times 10^{+20}$

Utilizando-se os valores apresentados na Tabela 8-4 e na Tabela 8-5, foi obtida a força de oscilador experimental pela equação (5.10). Os valores da força de oscilador experimental estão apresentados na Tabela 8-6. A força de oscilador é uma grandeza adimensional que representa a intensidade da transição.

Tabela 8-6: Valores para a força de oscilador experimental para as amostras do conjunto SLAS.

Transição ( $^4I_{15/2} \rightarrow$ )	Força de oscilador experimental ( $\times 10^{-7}$ )		
	Er 025Ag025	Er1Ag025	Er1
$^4G_{9/2}$ (365nm)	7,334	13,05	14,08
$^4G_{11/2}$ (378nm)	67,35	115,2	115,6
$^2H_{9/2}$ (407nm)	1,638	3,818	3,288
$^4F_{7/2}$ (489nm)	4,057	8,801	8,286
$^2H_{11/2}$ (521nm)	39,70	62,70	63,40
$^4S_{3/2}$ (547nm)	1,169	2,152	1,986
$^4F_{9/2}$ (652nm)	4,891	11,06	10,41
$^4I_{9/2}$ (797nm)	0,6982	1,572	1,337
$^4I_{11/2}$ (980nm)	1,520	3,273	2,876

### 8.2.2 Parâmetros de Judd-Ofelt para o conjunto SLAS+Er+Ag

Para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt, foi utilizado o método descrito na seção 5.3, pela resolução do sistema de equações pelo método dos mínimos quadrados de forma matricial, como descrita na equação (5.58). As transições utilizadas para os cálculos foram as mesmas descritas na Tabela 8-4, sendo que essas transições não apresentam dependência de dipolo-magnético apreciável. Desprezando-se o termo correspondente a transições por dipolo-magnético no cálculo da força de linha de dipolo-elétrico medida ( $S_{de}^{med}$ ). Utilizando-se a equação (5.55), foram efetuados os cálculos com os valores descritos na Tabela 8-4 para a integral do coeficiente de absorção, para o comprimento de onda de pico de cada transição e para o valor da densidade de íons de  $Er^{3+}$  da Tabela 8-5. Obtiveram-se então os elementos da matriz coluna  $S_{de}^{med}$  para cada amostra, como descrito na Tabela 8-7.

Tabela 8-7: Elementos da matriz  $S_{de}^{med}$  para cada amostra.

Transição ( $^4I_{15/2} \rightarrow$ )	Elementos da matriz $S_{de}^{med}$ [ $\times 10^{-21} cm^{-2}$ ]		
	Er 025Ag025	Er1Ag025	Er1
$^4G_{9/2}$	2,86108	5,09195	5,491
$^4G_{11/2}$	27,2114	46,5312	46,7134
$^2H_{9/2}$	0,712395	1,66075	1,43036
$^4F_{7/2}$	2,12025	4,59962	4,33084
$^2H_{11/2}$	22,1094	34,916	35,302
$^4S_{3/2}$	0,683283	1,25813	1,16099

Continuação Tabela 8-7

${}^4F_{9/2}$	3,40868	7,70451	7,25511
${}^4I_{9/2}$	0,594733	1,33887	1,13861
${}^4I_{11/2}$	1,59253	3,42839	3,01249

A matriz  $A$  é constituída dos elementos de matriz ( $U^\lambda$ ) tabelados para cada transição por dipolo-elétrico dos íons terras-raras [40]. Neste trabalho utilizaram-se nove transições do íon de  $Er^{3+}$ , descritas na Tabela 8-7, e os valores para os elementos da matriz  $A$  estão descritos na Tabela 8-8.

Tabela 8-8: Elementos de matriz  $U^\lambda$  constituinte da matriz  $A$ .

Transição ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ )	Elementos da matriz $A$		
	$U^2$	$U^4$	$U^6$
${}^4G_{9/2}$	0	0,2337	0,1368
${}^4G_{11/2}$	0,9156	0,5263	0,1167
${}^2H_{9/2}$	0	0,0243	0,2147
${}^4F_{7/2}$	0	0,1465	0,6272
${}^2H_{11/2}$	0,7158	0,4138	0,0927
${}^4S_{3/2}$	0	0	0,2225
${}^4F_{9/2}$	0	0,5511	0,4621
${}^4I_{9/2}$	0	0,1587	0,0072
${}^4I_{11/2}$	0,0276	0,0002	0,3942

Substituindo-se os valores para cada amostra da Tabela 8-7 e da Tabela 8-8 de forma matricial na equação (5.58), são obtidos os parâmetros de Judd-Ofelt para cada amostra descritos na Tabela 8-9.

Tabela 8-9: Parâmetros de Judd-Ofelt para o conjunto SLAS+Er+Ag.

Amostra	Parâmetros de Judd-Ofelt [ $\times 10^{-20} cm^2$ ]		
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
<b>Er025Ag025</b>	2,675	0,550643	0,189446
<b>Er1Ag025</b>	4,29164	1,1403	0,445115
<b>Er1</b>	4,33161	1,14024	0,386369

A partir dos valores dos parâmetros de Judd-Ofelt, calcula-se a força de linha de dipolo-elétrico  $S_{de}(J, J')$ , utilizando-se a equação (5.41). Posteriormente o erro médio quadrático do ajuste é obtido pela utilização da equação (5.59) juntamente com os valores da

Tabela 8-7. Os valores obtidos para o erro médio quadrático foram  $6,5944 \times 10^{-22}$ ,  $9,8836 \times 10^{-22}$  e  $1,1356 \times 10^{-21}$ , respectivamente, para as amostras Er025Ag025, Er1Ag025 e Er1. Os parâmetros de Judd-Ofelt com os respectivos erros para cada amostra são mostrados na Tabela 8-10.

**Tabela 8-10: Parâmetros de Judd-Ofelt com os respectivos erros do ajuste**

Amostra	Parâmetros de Judd-Ofelt [ $\times 10^{-20} \text{cm}^2$ ]		
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
<b>Er025Ag025</b>	$2,67 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,07$	$0,19 \pm 0,07$
<b>Er1Ag025</b>	$4,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
<b>Er1</b>	$4,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$

Pela comparação dos valores de  $\Omega_2$  para cada amostra, seguindo a interpretação que considera esse parâmetro ligado à simetria e covalência da ligação em torno do íon, pode-se concluir que a adição de prata não afeta a simetria local, considerando-se nesse caso as duas amostras contendo 1% em mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Contudo, com o aumento da concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  de 0,25% para 1% em mol, mantendo-se inalterada a concentração de prata, ocorreu uma queda na simetria em torno do íon e o aumento da covalência das ligações.

Um fator importante obtido a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt é o tempo de vida radiativo dos níveis do  $\text{Er}^{3+}$ . O nível de energia de interesse neste trabalho é o  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , sendo que esse é o nível excitado que dá origem à emissão em torno de  $1,5 \mu\text{m}$  com a transição para o estado fundamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Para o cálculo do tempo de vida radiativo do nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , é necessário calcular primeiro a taxa de transição radiativa ( $A_{J,J'}$ ) dada pela equação (5.61). Esse nível é o primeiro nível excitado que tem a possibilidade de decair de forma espontânea apenas para o estado fundamental. A transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  possui  $\Delta J=1$ , essa é uma característica para transições com dependência de dipolo-magnético, sendo assim necessário calcular o valor de  $S_{dm}(J,J')$ . Calcula-se  $S_{dm}(J,J')$  pela utilização da equação (5.46) com a (5.49) e os valores apresentados na notação espectroscópica  $S=3/2$ ,  $L=6$  e  $J=13/2$ . Calcula-se o valor de  $S_{de}(J,J')$  pela utilização da equação (5.41) com os valores para os parâmetros de Judd-Ofelt da Tabela 8-9 e dos elementos de matriz  $U^\lambda$  referentes à transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $U^2=0,0195$ ;  $U^4=0,1172$ ;  $U^6=1,4325$ ) tabelados em [40]. Na Tabela 8-11 são apresentados os valores para a taxa de transição por dipolo-elétrico  $A_{J,J'}^{de}$ , para a taxa de transição por dipolo-magnético  $A_{J,J'}^{dm}$  e para o tempo de vida radiativo  $\tau_J^{cal}$ , todos referentes ao nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  do íon de  $\text{Er}^{3+}$ .



Tabela 8-11: Taxas de transição e tempo de vida do nível  $^4I_{13/2}$  do  $Er^{3+}$ 

Amostra	$A_{JJ'}^{de}$ [ $s^{-1}$ ]	$A_{JJ'}^{dm}$ [ $s^{-1}$ ]	$\tau_f^{cal}$ [ms]
Er025Ag025	18,06779	37,15367	18,11
Er1Ag025	39,80418	37,15367	12,99
Er1	35,92214	37,15367	13,68

Estima-se um erro de  $\pm 2$  ms no tempo de vida radiativo para todas as amostras decorrente da propagação de erro dos parâmetros de Judd-Ofelt.

### 8.2.3 Fotoluminescência do conjunto SLAS+Er+Ag

A Figura 8-20 mostra os espectros de fotoluminescência para as amostras SLAS com concentrações diferentes de  $AgNO_3$  e  $Er_2O_3$ , com a excitação das amostras em  $325$  nm. A matriz vítrea hospedeira SLAS apresenta uma emissão própria ampla, com bandas centradas em  $520$  nm e  $690$  nm. Essas emissões correspondem aos conhecidos centros  $L$  em vidros *soda lime*, caracterizados por um cátion de sódio vinculado a um centro *silanolate*  $\equiv Si-O-Na$  [73]. A presença de prata resulta nas bandas adicionais que variam de  $350$  nm a  $600$  nm e de  $600$  nm até  $800$  nm. Na literatura é reportado que vários agregados de prata podem contribuir para a emissão e absorção. A banda de  $400$  nm a  $460$  nm é relacionada com a emissão de

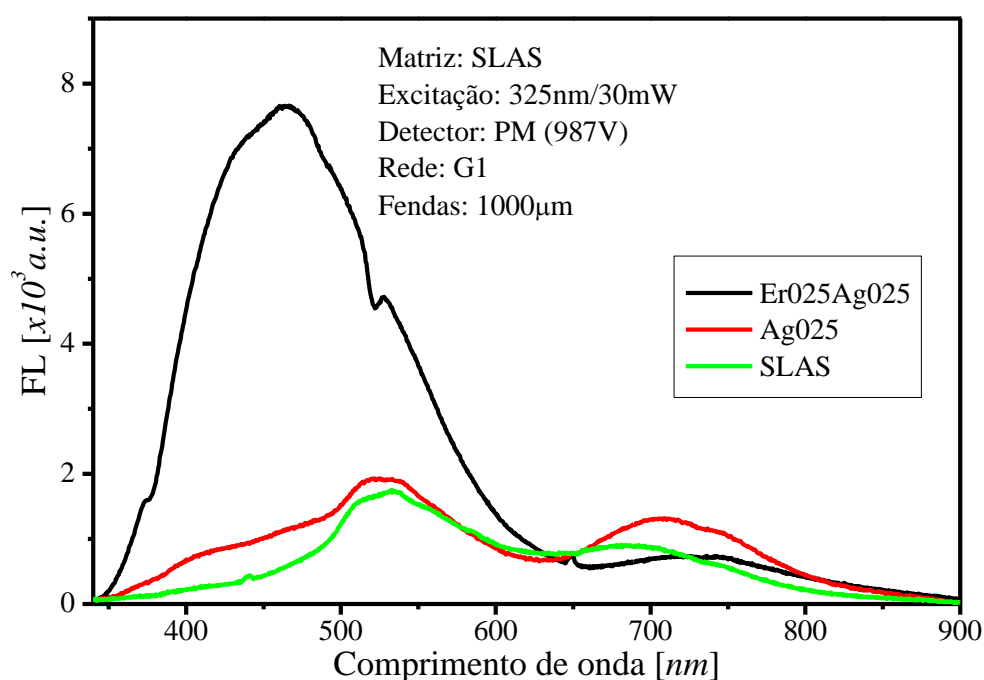


Figura 8-20: Fotoluminescência Vis SLAS+Er+Ag excitado em 325nm.

conglomerados (*cluster*) de  $\text{Ag}_4$  [74], *dimmers* de prata [73], monômeros de prata ( $\text{Ag}^0$ ) [73, 74] e  $\text{Ag}^{2+}$  [71]. A banda no infravermelho próximo é atribuída aos  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  ou  $\text{Ag}^{2+}_3$  [71]. Quando há dopagem com íons  $\text{Er}^{3+}$ , ocorre um forte aumento da emissão de Ag de 350 nm a 650 nm, aliada à presença da emissão correspondente à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , centrada em 540 nm.

A fotoluminescência na região Vis excitada em 325 nm pode ser entendida considerando-se que tal bombeamento é ressonante com a absorção do vidro e com a absorção do  $\text{Er}^{3+}$   $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}_{11/2}$ . Assim, a FL é o resultado de uma emissão mista da matriz vítrea hospedeira SLAS, agregados de prata e  $\text{Er}^{3+}$ . A Figura 8-20 sugere que há uma transferência de energia dos íons  $\text{Er}^{3+}$  para os agregados de prata na faixa visível do espectro. A excitação em 325 nm está na banda de condução do vidro SLAS. Na banda de condução há disponível um contínuo de níveis vazios que podem aceitar uma população razoável de fotoelétrons, que relaxam sucessivamente. Com a relaxação proveniente da matriz SNAB ocorre a transferência de energia para os estados do  $\text{Er}^{3+}$   $^2\text{G}_{11/2}$ ,  $^2\text{G}_{9/2}$ ,  $^2\text{S}_{11/2}$ ,  $^2\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ , por meio da rede do vidro. Os fotoelétrons também são capturados pelas partículas de Ag que emitem na faixa de 350 nm até 650 nm.

A Figura 8-21 apresenta o espectro de fotoluminescência da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  centrada em 1540 nm para as amostras SLAS+Er+Ag. A excitação das amostras é feita em 808 nm, ressonante com a transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ . A influência da dopagem de prata na

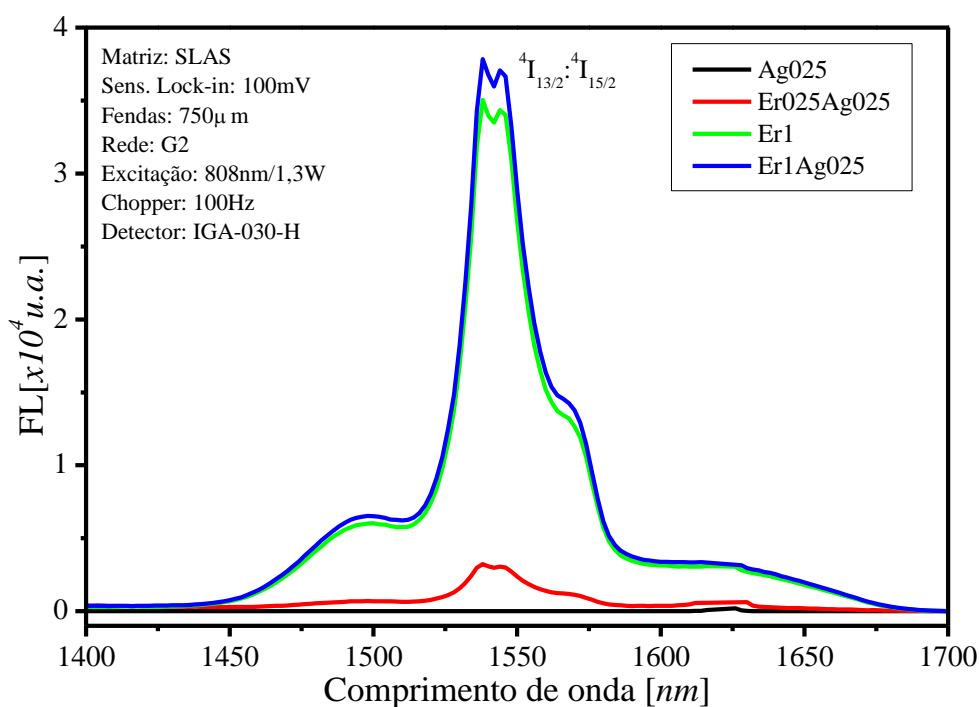


Figura 8-21: Fotoluminescência NIR SLAS+Er+Ag excitado em 808 nm.

fotoluminescência do  $\text{Er}^{3+}$  para a emissão em  $1,5 \mu\text{m}$  é evidente: a amostra que contém Ag apresenta um aumento de aproximadamente 15% na intensidade da fotoluminescência. A meia largura a meia altura (MLMA) é cerca de  $26 \text{ nm}$ , maior do que em vidros *soda lime* convencionais [75, 76]. A dopagem com prata não contribuiu para mudanças na largura de banda, pelo menos até os níveis de dopagem utilizados no presente trabalho.

Resultados semelhantes foram encontrados com o *laser* de bombeamento na região UV ( $325 \text{ nm}$ ), mostrados na Figura 8-22. Nesse caso, a fotoluminescência do  $\text{Er}^{3+}$  aumentou em cerca de 20% com a adição da prata.

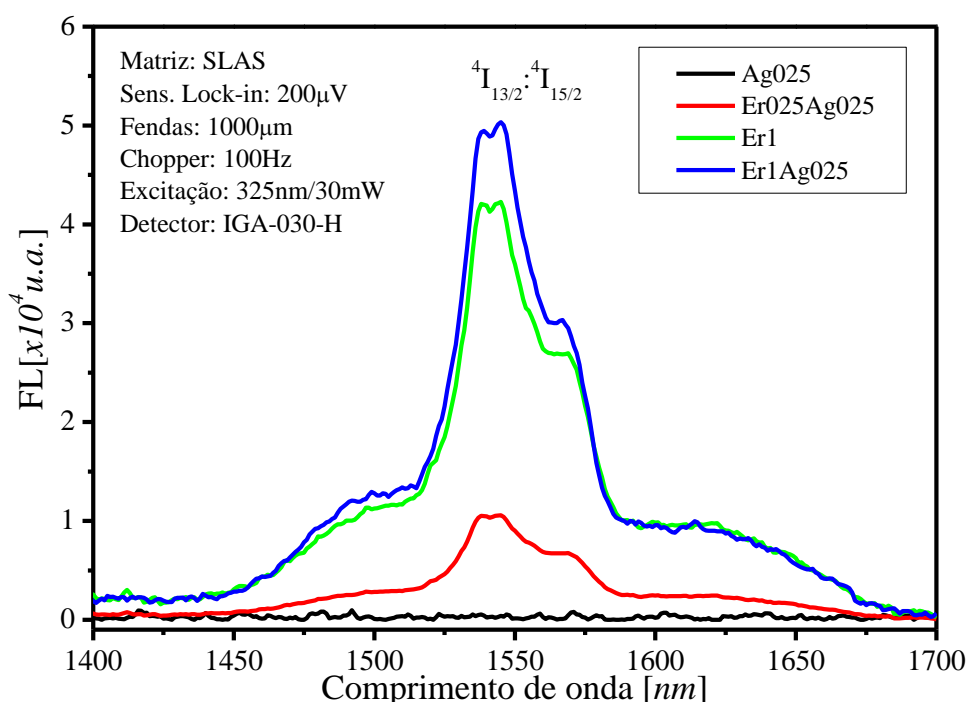


Figura 8-22: Fotoluminescência NIR SLAS+Er+Ag excitado em  $325 \text{ nm}$ .

Os resultados da emissão infravermelha  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  excitados em  $325 \text{ nm}$  e  $808 \text{ nm}$  sugerem que o mecanismo sensibilizador principal do  $\text{Er}^{3+}$  vem do aumento do campo local devido à *plasmon* ressonante de superfície das nanopartículas de prata que aumenta a probabilidade de absorção dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Resultados semelhantes foram encontrados por Marques e outros em guias de ondas planar sol-gel dopada com Ag [77]. Na verdade, a banda de plasma está longe da ressonância com o *laser* de excitação ( $808 \text{ nm}$ ) e, portanto, o único nível capaz de aceitar fotoelétrons é o nível  $4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ . A fotoluminescência infravermelha mostrada na Figura 8-21 foi obtida com energia de excitação que se encontra em uma região muito transparente dentro do *gap* do vidro. Como não há níveis existentes no Ag para comprimentos de ondas maiores que  $808 \text{ nm}$ , o pequeno reforço da fotoluminescência do  $\text{Er}^{3+}$  pode ser produzido por traços de átomos  $\text{Ag}^0$ , uma vez que as nanopartículas de prata não são ressonantes. Por outro lado, quando o comprimento de onda de bombeio é  $325 \text{ nm}$ , a

excitação é próximo à absorção de *plasmon*, de modo que o aumento da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  é mais significativa (20%).

### 8.2.4 Tempo de vida do conjunto SLAS+Er+Ag

Com as medições do tempo de vida para o nível de energia de interesse do íon de  $\text{Er}^{3+}$  neste trabalho ( ${}^4I_{13/2}$ ) será possível determinar a eficiência quântica do material. Os resultados da fotoluminescência a partir desse nível de energia mostram um aumento da intensidade com a adição da prata.

A Figura 8-23 mostra a dependência da intensidade da fotoluminescência com o tempo para a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do íon de  $\text{Er}^{3+}$ , com pico em  $1538 \text{ nm}$ , utilizada na obtenção do tempo de vida. Ao utilizar-se da escala logaritmo natural no eixo da ordenada, evidencia-se a dependência de acordo com a equação (7.1). Realizaram-se as medições conforme descrito na seção 7.3.2.

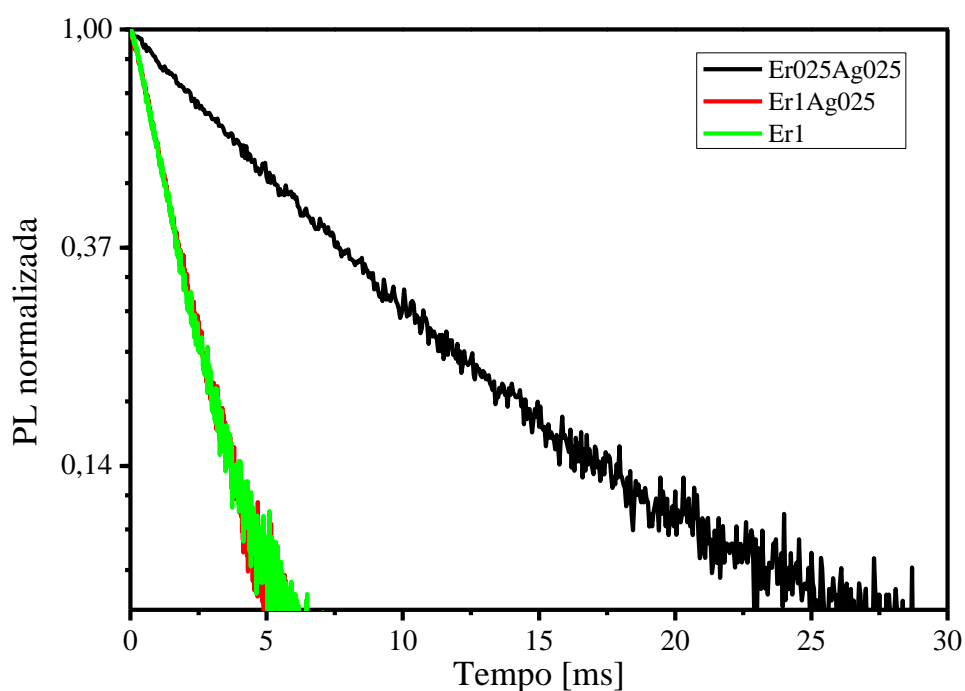


Figura 8-23: Decaimento em escala logarítmica.

Realizaram-se as análises das curvas de decaimento conforme descrito na seção 7.3; os resultados obtidos podem ser vistos de forma detalhada na Tabela 8-12. A amostra com a menor concentração de Er (Er025Ag025) apresenta o maior tempo de vida ( $7,52 \text{ ms}$ ). Isso já era esperado, pois para baixas concentrações a interação íon-íon torna-se mais fraca. Quando a concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  cresce para 1%, mantendo-se a quantidade de 0,25%  $\text{AgNO}_3$ , (Er1Ag025), o tempo de vida cai para  $1,64 \text{ ms}$ . A presença da prata causa um aumento no

tempo de vida, como pode ser visto na comparação dos valores para as duas amostras que contém a mesma quantidade de érbio (1% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ). Sem a adição de prata (Er1), o tempo de vida é de  $1,58 \text{ ms}$  e com 0,25% de  $\text{AgNO}_3$  (Er1Ag025), o tempo passa para  $1,64 \text{ ms}$ .

**Tabela 8-12: Tempo de vida do estado  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ .**

Amostra	Med1[ms]	Med2[ms]	Med3[ms]	Média [ms]	Desvio [ms]
Er025Ag025	7,57833	7,4599	7,51733	7,52	$\pm 0,06$
Er1Ag025	1,6183	1,6531	1,6609	1,64	$\pm 0,02$
Er1	1,5843	1,5927	1,56634	1,58	$\pm 0,01$

O aumento do tempo de vida experimental é uma característica que se busca em materiais *laser*, já que com um tempo de vida longo é mais propício que ocorra a inversão de população entre os níveis e, assim, ter emissão estimulada em grande quantidade. Outro fator importante para materiais *laser* é a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ). Utilizando-se a equação (5.66), com os valores para os tempos de vida da Tabela 8-12 ( $\tau_J^{exp}$ ), e com os valores para os tempos de vida calculados pela teoria de Judd-Ofelt ( $\tau_J^{cal}$ ), Tabela 8-11, obtêm-se os valores para a eficiência quântica, apresentadas na Tabela 8-13.

**Tabela 8-13: Eficiência quântica para amostras SLAS+Er+Ag.**

Amostra	$\tau_J^{rad}$ [ms]	$\tau_J^{exp}$ [ms]	$\eta$ [%]
<b>Er025Ag025</b>	18,11	7,52	41,5
<b>Er1Ag025</b>	12,99	1,64	12,6
<b>Er1</b>	13,68	1,58	11,6

O resultado da eficiência quântica vem reforçar a idéia de que a adição da prata provocou um aumento na emissão do íon  $\text{Er}^{3+}$ , como já tinha sido visto nos espectros de FL.

## Capítulo 9 – Conclusão

### 9.1 Conclusões sobre o conjunto SNAB

Os resultados de absorção óptica demonstram o controle do crescimento de nanocristais de CdS em uma matriz SNAB dopada com neodímio. O crescimento, proveniente do tratamento térmico, muda o pico de absorção em direção ao infravermelho. Os resultados da absorção e fotoluminescência mostraram que os íons dopantes permaneceram na matriz do vidro durante o tratamento térmico, sem ser incorporado pelas nanopartículas. As nanopartículas de CdS apresentam estruturas cristalinas, o íon inseridos em estruturas cristalinas apresentariam desdobramento *Stark* dos níveis.

Observa-se um aumento da fotoluminescência com o aumento da concentração de neodímio, mas a eficiência quântica se mantém constante com o aumento da concentração. Isso demonstra que o aumento da FL é causado pelo aumento da absorção que ocorre quando se aumenta a concentração de neodímio. Observa-se, também, evidências de transferência de energia entre os nanocristais de CdS aos íons  $\text{Nd}^{3+}$  pela forte superposição da emissão dos nanocristais de CdS e a estruturas de nível de energia do íon. A estrutura da emissão do  $\text{Nd}^{3+}$  permanece inalterada com o acréscimo da concentração de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , tratamento térmico ou adição de nanopartículas de CdS. A adição de nanopartículas de CdS possibilita a transferência de energia radiativa, porém aumenta os canais de decaimento não radiativos para os íons de neodímio provocando uma queda na eficiência quântica e conseqüentemente na fotoluminescência.

O aumento da concentração de íons provoca uma maior interação entre os íons reduzindo o tempo de vida medido experimentalmente. O tratamento térmico não afeta de forma significativa o tempo de vida, porém a adição de sulfeto de cádmio reduz o tempo de vida do íon. A queda do tempo de vida com a adição de nanopartículas de CdS, diferentemente da queda com o aumento da concentração de neodímio, é devido ao aumento da taxa de transição não radiativa e por essa razão observa-se a queda na intensidade de fotoluminescência.

De uma forma geral a adição de nanopartículas na estrutura vítrea dopada com neodímio representa novas possibilidades para a excitação dos íons, porém deve-se investir mais estudos para reduzir as taxas não radiativas e obter materiais mais eficientes para a

produção de *lasers*. As técnicas utilizadas para caracterização das amostras apresentaram resultados satisfatórios, sendo possível observar o efeito do crescimento das nanopartículas com o tratamento térmico com a técnica de absorção, e efeitos de transferência de energia com a técnica de fotoluminescência.

## 9.2 Conclusões para o conjunto SLAS

Os resultados de fotoluminescência e eficiência quântica demonstram que o papel da Ag na emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em vidros SLAS é de melhorar as qualidades emissoras de fótons do íon por meio do aumento do campo local. A partir de medições de FL concluiu-se que há emissão de vários agregados de Ag. Além disso, a presença de *plasmons* de nanopartículas de Ag com raios em cerca de  $45 \text{ nm}$  também foi confirmada a partir de absorção na região UV - Vis e imagens TEM. Essas nanopartículas formaram-se, provavelmente, durante o processo de resfriamento do vidro, pois as amostras não passaram por tratamento térmico adicional.

A emissão no infravermelho referente a transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  ( $1538 \text{ nm}$ ) foi intensificada em até 20% quando a prata foi adicionada. O efeito foi atribuído ao aumento do campo local devido à *plasmon* de superfície. Essa transição é importante para telecomunicação, e o aumento da FL, assim como o aumento da eficiência quântica observada nesse conjunto de amostras, representa resultado importante para aplicações tecnológicas.

Pelos parâmetros de Judd-Ofelt, pode-se concluir que a adição da Ag não afeta a simetria entorno do íon. A análise com a teoria de Judd-Ofelt mostrou de forma mais concreta a melhoria das propriedades emissoras das amostras com a adição da prata.

Apesar do aumento da eficiência quântica dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  provocada pela adição de prata, de uma forma geral, essa eficiência ainda é baixa. A busca por sistemas com menos efeitos não radiativos deve ser considerada em trabalhos futuros. O tratamento térmico é vantajoso no crescimento de nanopartículas por conseguir um maior controle no tamanho das nanopartículas. No aspecto do crescimento das nanopartículas é fundamental não ter a formação das nanopartículas durante o resfriamento, para o crescimento ocorrer de forma controlada durante o tratamento térmico.

## Apêndice I: Densidade de elementos

Para o cálculo da seção de choque de absorção pela equação (5.8) ou a força de oscilador experimental pela equação (5.10) e, conseqüentemente, os parâmetros de Judd-Ofelt pela equação (5.56) ou (5.58), é preciso conhecer a concentração de elementos responsáveis pela absorção ( $N$ ) presentes na amostra. Para o cálculo de  $N$ , considere-se um composto dado por:

$$x\%A + y\%B, \quad (\text{I.1})$$

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

$$A = C_\alpha D_\beta \text{ e } B = E_\gamma F_\delta, \quad (\text{I.2})$$

no qual  $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$  são os números de átomos de cada elemento,  $C, D, E$  e  $F$ , respectivamente.

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

$$\rho_t = \frac{m_t}{V}. \quad (\text{I.3})$$

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

$$m_A = x\%m_t \text{ e } m_B = y\%m_t. \quad (\text{I.4})$$

Dividindo-se ambos os lados de (I.4) pelo volume, obtém-se a densidade de cada molécula no composto, dada pelas equações:

$$\frac{m_A}{V} = \frac{x\%m_t}{V} \Rightarrow \rho_A = \frac{x}{100}\rho_t, \quad (\text{I.5})$$

$$\frac{m_B}{V} = \frac{y\%m_t}{V} \Rightarrow \rho_B = \frac{y}{100}\rho_t. \quad (\text{I.6})$$

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

$$m = \frac{K * M}{N_a}, \quad (\text{I.7})$$

em que  $K$  é o número de moléculas,  $N_a$  é o número de Avogadro ( $N_a=6,02 \times 10^{23}$  elementos por mol) e  $M$  é a massa molar da molécula. Dividem-se ambos os lados de (I.7) pelo volume para obter:

$$\frac{m}{V} = \frac{K * M}{N_a} \frac{1}{V} \Rightarrow \frac{K}{V} = \frac{\rho * N_a}{M}. \quad (\text{I.8})$$



Aplicando-se a expressão (I.8) para obter a densidade de moléculas  $B$  ( $K_B/V$ ) do composto, encontra-se:

$$N_B = \frac{K_B}{V} = \frac{\rho_B * N_a}{M_B} = \frac{y}{100} \frac{\rho_t * N_a}{M_B}. \quad (\text{I.9})$$

Para a densidade do elemento  $F$  que constitui a molécula  $B$ , basta multiplicar a expressão (I.9) pelo número de elementos  $F$  em cada molécula  $B$ , e finalmente chega-se à expressão para o número de elementos por centímetros cúbicos na amostra:

$$N_F = \frac{K_F}{V} = \frac{y}{100} \frac{\rho_t * N_a}{M_B} * \delta. \quad (\text{I.10})$$

É importante ressaltar que a concentração do elemento de interesse deve estar expressa em percentagem da massa total do composto. Se a concentração estiver expressa em percentagem de moles, é preciso primeiro realizar-se a conversão para percentagem de massa para se utilizar a equação (I.10).

## Anexo I- Trabalhos publicados durante o doutorado

### I-a Propriedades ópticas e espectroscópicas de vidro *soda lime* alumínio-silicato dopada com érbio e prata

ARTICLE IN PRESS

Optical Materials xxx (2011) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/optmat](http://www.elsevier.com/locate/optmat)



#### Optical and spectroscopic properties of soda lime alumino-silicate glasses doped with erbium and silver

A.P. Carmo<sup>a</sup>, M.J.V. Bell<sup>a,\*</sup>, Z.M. Da Costa<sup>a</sup>, V. Anjos<sup>a</sup>, L.C. Barbosa<sup>b</sup>, E.F. Chillce<sup>b</sup>, J.M. Giehl<sup>c</sup>, W.M. Pontuschka<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brazil

#### ARTICLE INFO

Article history:  
Available online xxx

Keywords:  
Glasses  
Nanoparticles  
Soda lime aluminosilicate  
Luminescence

#### ABSTRACT

Spectroscopic properties of Ag/Er co-doped soda lime silicate glasses have been studied with the aim of assessing the effective role of silver as a sensitizer for erbium. Changes in spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> as a function of silver addition to the base composition have been measured. Transmission electron microscopy (TEM), absorption as well as photoluminescence measurements in the visible and infrared spectral region, particularly <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transition of the Er<sup>3+</sup> ion were performed; excitation wavelengths in the range from 325 to 808 nm were used. Enhancement of the Er<sup>3+</sup> luminescence at 1.54 μm was observed when Ag was added.

© 2011 Published by Elsevier B.V.

## I-b Transferência de energia entre nanocristais de CdS e íons de neodímio inseridos em substratos vítreos

May 1, 2010 / Vol. 35, No. 9 / OPTICS LETTERS 1329

### Energy transfer between CdS nanocrystals and neodymium ions embedded in vitreous substrates

N. O. Dantas,<sup>1</sup> E. O. Serqueira,<sup>1</sup> A. P. Carmo,<sup>2</sup> M. J. V. Bell,<sup>2</sup> V. Anjos,<sup>2</sup> and G. E. Marques<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores-LNMIS, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

<sup>2</sup>Grupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil

<sup>3</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, 13560-905, São Carlos, São Paulo, Brazil

\*Corresponding author: gmarques@df.ufscar.br

Received December 17, 2009; accepted February 27, 2010;  
posted March 25, 2010 (Doc. ID 121576); published April 22, 2010

Experimental evidence has been observed for energy transfer from CdS nanocrystals, synthesized by the fusion method, to Nd<sup>3+</sup> ions embedded in vitreous substrates. These dot samples doped with neodymium have been investigated by combined optical absorption (OA), photoluminescence (PL), and time-resolved photoluminescence (PLRT) techniques. Radiative and nonradiative energy transfers between CdS dot and Nd<sup>3+</sup> ion levels, to our knowledge not reported before, can be clearly observed in the PL spectra where the emission band valleys correspond exactly to the energy absorption peaks of the doping ion. The PLRT data reinforce these energy transfer mechanisms in which the increasing overlap between the CdS PL band and the OA to the Nd<sup>3+</sup> levels decreases stimulated emissions from the doping ions. © 2010 Optical Society of America

OCIS codes: 160.5690, 160.3380, 160.0160, 260.0260.

## I-c Caracterização de leite por espectroscopia infra-vermelho

Pág. 30

Rev. Inst. Latic. "Cândido Tostes", Mar/Abr, nº 373, 65: 30-33, 2010

### CHARACTERIZATION OF MILK BY INFRARED SPECTROSCOPY

#### Caracterização de leite por espectroscopia infra-vermelho

Mariana C. M. P. BRANDÃO<sup>1</sup>

Alexandre P. CARMO<sup>2</sup>

Maria José V. BELL<sup>3</sup>

Virgílio C. ANJOS<sup>4</sup>

#### SUMMARY

The present paper reports on the optical characterization of milk in order to evaluate its composition, by means of non invasive techniques, the FT-IR (Fourier Transform Infrared) and NIR (Near Infrared) absorption.. Samples were diluted with water and the fat density was found to decrease linearly with the increase of water.

**Index terms:** Milk; fat; infrared spectroscopy.

## I-d Propriedades termo-ópticas de vidros teluretos dopados com $\text{Eu}^{3+}$ e nanopartículas de Au

IOP PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS

J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 155404 (5pp)

doi:10.1088/0022-3727/42/15/155404

# Thermo-optical properties of tellurite glasses doped with $\text{Eu}^{3+}$ and Au nanoparticles

A P Carmo<sup>1</sup>, M J V Bell<sup>1</sup>, V Anjos<sup>1</sup>, Ricardo de Almeida<sup>2</sup>,  
Davinson M da Silva<sup>2</sup> and L R P Kassab<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da USP, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

<sup>3</sup> Laboratório de Vidros e Datação, Faculdade de Tecnologia de São Paulo/CEETEPS, São Paulo, SP, Brazil

Received 28 February 2009, in final form 11 May 2009

Published 7 July 2009

Online at [stacks.iop.org/JPhysD/42/155404](http://stacks.iop.org/JPhysD/42/155404)

### Abstract

This work presents a study of tellurite glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and Au nanoparticles. Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the yellow–red region was examined as a function of Au nanoparticles concentration, while the thermal lens technique furnished the thermal diffusivity of the samples. The influence of the nanoparticles concentration on the thermal diffusivity of the glass and the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence is discussed.

## Referências

---

- [1] **Obsidian**; *Encyclopædia Britannica Online*. Encyclopædia Britannica, acessado em 08/05/2011 <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/424074/obsidian>>.
- [2] N. Vogel, S. Nomade, A. Negash, P. R. Renne; *Journal of Archaeological Science*, **33** (12), 1749-1765 (2006).
- [3] N.J. Saunders; *World Archaeology*; **33** (2) 220-236 (2001).
- [4] **Obsidiana**; InfoEscola, Acessado em 08/05/2011 <<http://static.infoescola.com/wp-content/uploads/2010/05/obsidiana2.jpg>>
- [5] **The Lycurgus Cup**; The British Museum, acessado em 08/05/2011 <[http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight\\_objects/pe\\_mla/t/the\\_lycurgus\\_cup.aspx](http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx)>
- [6] Arun K. Varshneya; *Fundamentals of Inorganic Glasses*; Society of Glass Technology (2006)
- [7] Robert H. Doremus; *Glass Science*; John Willy & Sons Inc., capítulo 1 (1994)
- [8] **Timeline of Glass History**; Corning Museum of Glass, acessado em 08/05/2011 <<http://www.cmog.org/timeline/>> .
- [9] K. J. Rao; *Structural Chemistry of Glasses*; Elsevier (2002).
- [10] Souza, R. F.; Alencar, M. A. R. C.; Hickmann, J. M.; Kobayashi, R.; Kassab, L. R. P.; *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 171917 (2006)
- [11] Walter Koechner, Michael Bass; *Solid-State Laser: A Graduate Text*; Springer (2003)
- [12] L. P. Davila, S. H. Risbud, J. F. Shackelford; *Ceramic and Glass materials: Structure, Properties and Processing*; J. H. Shackelford and R. H. Doremus (ed.); Springer 70 (2008).
- [13] Fuxi Gan, Lei Xu; *Photonic Glasses*; World Scientific (2006).
- [14] César Moura Nascimento; *Absorção Saturável Reversa em Íons Terras-Raras – Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Mestre em Física; Juiz de Fora (2004).*
- [15] **Rare-earth element**; The British Museum, acessado em 15/05/2011 <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/491579/rare-earth-element/81142/History>>
- [16] Robert Eisberg, Robert Resnick; *Física Quântica*; Editora Campus, 1979.
- [17] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**, 2058 (1962).
- [18] W. Kaiser et, D.L. Wood, C.G.B. Garrett; *Phys. Rev.*; **123** (3) 766 (1961).

- 
- [19] P.P. Sorokin, G.D. Pettit, M.J. Stevenson, J.R. Lankard; *Phys. Rev.*; **127** (2) 503 (1962) .
- [20] Camall, W. T., G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana. *J. Chem. Phys.* **90**, 3443(1989).
- [21] Judd, B.R., *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
- [22] Ofelt, G.S., *Chem Phys.*, **37**, 511 (1962).
- [23] A. Beimowski, G. Huber, D. Pruss, W. Laptev, I.A. Shcherbakov, Y.V. Zharikov; *Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry* **28** (2-3) 234-235 (1982).
- [24] H. Yamagita, E. Ishikawa and H. Aoki; *Glass and rare earth doped glass for optical fibers*, Dan Hewak (Ed.); INSPEC 118 (1998)
- [25] S. Tanabe *Glass and rare earth doped glass for optical fibers*, Dan Hewak (Ed.); INSPEC 126 (1998).
- [26] A. Franks; *Journal of Physics E-Scientific Instruments* **20**(12) 1442-1451 (1987).
- [27] M.L. Brongersma and P.G. Kik (eds.), *Surface Plasmon Nanophotonics*, 1–9. (2007) Springer
- [28] **Semiconductor nanocrystals for thin film solar cells**. TU Delft, acessado em 10/05/2011 <<http://tnw.tudelft.nl/index.php?id=34111&L=1>>.
- [29] Ulrike Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer (1996).
- [30] Grant R. Fowles; *Introduction to Modern Optics*; Dover Publications (1989).
- [31] Wolfgang Demtröder; *Laser Spectroscopy*; Springer, (1996).
- [32] Guokui Liu, Bernard Jacquier; *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*; Springer, 2005.
- [33] Amnon Yariv; *Quantum Electronics*; 3ª edição, Wiley (1988).
- [34] J. J. Sakurai; *Advanced Quantum Mechanics*; Addison-Wesley Publishing Company (1967)
- [35] Weber, M. J.; *Phys. Rev.*; **157**, 262 (1967)
- [36] *The Theory of Atomic Spectra*; E. U. Condon and G. H. Shortley; Cambridge University Press; London (1935)
- [37] Laporte, O.; *Z. Physik*, **23**, 135 (1924)
- [38] Van Vleck, J. H.; *J. Phys. Chem.*, **41**, 67-80 (1937)

- 
- [39] Broer, L. J. F.; Gorter, C. J.; Hoogschagen, J.; *Physica*, **11**, 231-250 (1945)
- [40] Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>; W. T. Carnall, Hannah Crosswhite, H. M. Crosswhite; (1978)
- [41] G. H. Shortley; *Phys. Rev.*; **57**, 225 (1940)
- [42] Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Rajnak, K.; *J. Chem. Phys.*, **49**, 4424 (1968).
- [43] Radiationless Processes; B. DiBartolo (Ed.); Plenum Press (1979).
- [44] L. A. Riseberg; Radiationless Processes; B. DiBartolo (Ed.); Plenum Press (1979) p 383.
- [45] Carlos Jacinto da Silva; Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica – Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Doutor em Física; São Carlos (2006).
- [46] Claudia Maria Nicoli Candido; Propriedades ópticas de vidros oxfluoroboratos de chumbo dopados com Dy<sup>3+</sup> – Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Mestre em Física; São Carlos (2001).
- [47] F. Auzel; Radiationless Processes; B. DiBartolo (Ed.); Plenum Press (1979) p 213.
- [48] Francisco Araújo Bomfim Júnior – Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas – Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo (2008).
- [49] M.L. Brongersma and P.G. Kik (eds.), *Surface Plasmon Nanophotonics*, 11–25. (2007) Springer.
- [50] A. Pinchuk, G von Plessen, U. Kreibig; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 3133–3139 (2004).
- [51] H. A. Atwater; *Scientific American*, april 2007, p. 38-45, New York, 2007.
- [52] J.J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz; *J Chemistry Physics* **116**, 6755 (2002).
- [53] P. N. Prasad; *Nanophotonics*, Wiley, New Jersey, 2004.
- [54] Al. L. Efros, A. L. Efros; *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772-775 (1982).
- [55] A. D. Yoffe; *Advances in Physics* **42**, 173 (1993).
- [56] L. Bányai, S. W. Koch; *Semiconductor Quantum Dots*; World Scientific (1993).
- [57] Fuxi Gan; *J.Non-Cryst.Solids* **129**, 299-310 (1991).

- 
- [58] N. O. Dantas, E. S. F. Neto, R. S. Silva, D. R. Jesus, F. Pelegrini; *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193115 (2008).
- [59] Elias Oliveira Serqueira – Estudos de parâmetros espectroscópios de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  no sistema vítreo SNAB ( $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ) nanoestruturado com nanocristais de CdS – Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do Título de Doutor em Física; Uberlândia 2010.
- [60] S. Berneschi, M. Bettinelli, M. BrenCi, R. Dall'Igna, G. N. Conti, S. Pelli, B. Profilo, S. Sebastiani, A. Speghini, G. C. Righini, *Opt. Mater.* **28**, 1271-1275(2006).
- [61] Alexandre Pinheiro da Silva; Desenvolvimento de Instrumentação Óptica no Visível e Infravermelho para Estudo de Materiais Dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . – Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Mestre em Física; Juiz de Fora (2005).
- [62] Alexandre Peixoto do Carmo; Processos não lineares em matriz vítrea dopada com íons  $\text{Er}^{3+}$ . – Monografia apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Bacharel em Física; Juiz de Fora (2006).
- [63] Alexandre Peixoto do Carmo; Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro. – Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Mestre em Física; Juiz de Fora (2007).
- [64] N. O. Dantas, E. O. Serqueira, A. P. Carmo, M. J. V. Bell, V. Anjos, G. E. Marques; *Optics Letters* **35** (9), 1329 (2010).
- [65] L. E. Brus; *J. Chem. Phys.* **80** (9), 4403 (1984).
- [66] E.O. Serqueira, N.O. Dantas, M.J.V. Bell; *Chemical Physics Letters* **508**, 125–129 (2011).
- [67] E.O. Serqueira, N.O. Dantas, V. Anjos, M.A. Pereira-da-Silva, M.J.V. Bell; *Journal of Luminescence* **131**, 1401–1406 (2011).
- [68] A.P. Carmo, M.J.V. Bell, Z.M. Da Costa, V. Anjos, L.C. Barbosa, E.F. Chillcce, J.M. Giehl, W.M. Pontuschka; *Opt. Mater.* (2011).
- [69] I. Belharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem, B. Moine; *J. Non-Cryst. Solids* **293**(295) 649–656 (2001).
- [70] G. W. Arnold, J. A. Borders; *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 1488-1496.
- [71] R. S. Varma, D.C. Kothari, R. Tewari; *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 1246–1251.
- [72] J. Sheng; *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (2009) 2471-2474.
- [73] A. N. Trukhin; *J. Non-Cryst. Solids* **189** (1995) 1-15.



- 
- [74] E. Borsella, E. Cattaruzza, G. De Marchi, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni; *J. Non-Cryst. Solids* **245** (1999) 122-128.
- [75] S. Sugimoto, J. Tanabe; *Ceram. Society of Jp.***113** (2005) 120-122.
- [76] M. Liao, L. Hu, Z. Duan, L. Zhang, L. Wen; *Appl. Phys. B* **86** (2007) 83-89.
- [77] A. C. Marques, R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **253** (2007) 2613-2618.