

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro.

Alexandre Peixoto do Carmo

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria José Valenzuela Bell

Juiz de Fora
2007

Agradecimentos

- ✓ Agradeço aos meus pais Jonas (em memória) e Marisa que possibilitaram que eu chegasse onde estou.
- ✓ Às minhas irmãs Cristina (em memória) e Cláudia pelo carinho e lições de vida.
- ✓ À minha namorada Penha Raggi pelo carinho, compreensão e incentivo em tantos momentos.
- ✓ À minha orientadora Maria José Valenzuela Bell pela oportunidade de realizar um trabalho tão prazeroso quanto este, pelos ensinamentos e apoio nos momentos difíceis.
- ✓ Ao INMETRO, que por intermédio do Dr. Marco Cremona e Dr. Welber G. Quirino, disponibilizou seus equipamentos para a realização das medidas de absorbância.
- ✓ Aos grandes amigos que contribuíram para minha formação e pelos momentos de descontração.
- ✓ Aos “irmãos” da República Albergue Espanhol, pela amizade e companheirismo.
- ✓ Aos demais membros do Grupo de Óptica, que de alguma forma me auxiliaram nesse trabalho.
- ✓ A todos os professores e funcionários do departamento de Física.

Este trabalho foi financiado pela CAPES

"Se enxerguei mais longe, foi porque me
apoiei em ombros de gigantes"

Isaac Newton

Lista de Figuras

1.1	Distribuição radial de carga $P^2(r)$ como função de r para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{3+}	17
1.2	Níveis de energia do Yb^{3+}	18
1.3	Alguns níveis de energia do Eu^{3+}	20
2.1	Agrupamento atômico ilustrativo em duas dimensões (a) Cristal (b) Vidro.	22
2.2	Posição de impurezas na estrutura do vidro.....	23
2.3	Transições com bandas de energia do íon no vidro.....	24
2.4	Diagrama esquemático da preparação das amostras com nanopartículas.....	27
3.1	Interação da radiação com a matéria.....	29
3.2	Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão.....	32
3.3	Sistema de coordenadas usadas para calcular a integral na equação (3.25).	36
3.4	Esquemas de relaxação cruzada entre íons vizinhos. $E_{i \rightarrow j}$ é a diferença de energia entre o nível i e o nível j	43
3.5	Transição do estado de maior energia s para o de menor energia l , de forma radiativa (azul) e por multifônons (vermelho).....	44
3.6	Ilustração esquemática do processo de dois íons.....	46
3.7	Diagrama esquemático da interação entre radiação eletromagnética e esferas metálicas	48
3.8	Gráfico de absorvância de partículas de ouro extraído do artigo de Storhoff et al[J. Am. Chem. Soc. 120, 1959 (1998)]......	49
4.1	Desenho representando o interior do Lambda 950	53

4.2	Esquema experimental da medida de luminescência.....	54
4.3	Desenho esquemático do experimento de tempo de vida.....	56
5.1	Espectro de absorvância para o conjunto de amostras dopadas com Yb^{3+}	58
5.2	Níveis de energia do Yb^{3+} com a representação da absorção.....	58
5.3	Espectro de Absorvância sem fundo referente à reflexão e espalhamento.....	59
5.4	Gráfico do Coeficiente de Absorção Linear.....	60
5.5	Gráfico da seção de choque de absorção para os íons Yb^{3+} em cada matriz.....	63
5.6	Desenho esquemático da excitação dos íons de Yb^{3+}	65
5.7	Gráfico da luminescência das amostras dopadas com Yb^{3+} quando excitadas em 532nm.....	65
5.8	Gráfico do sinal medido pelo osciloscópio (A), e após a primeira parte do tratamento (B), para a amostra T1.....	67
5.9	Gráficos dos trechos utilizados para obter o tempo de vida, retas em escala logarítmica (A), e decaimentos exponenciais em escala linear (B).....	68
5.10	Espectro de absorvância das amostras dopadas e co-dopadas com íons Eu^{3+} e nanopartículas de ouro.....	70
5.11	Alguns níveis de energia do Eu^{3+} e as transições na região analisada.....	71
5.12	Espectro de absorção na região das transições do Eu^{3+} e as bandas identificadas.....	71
5.13	Espectro de absorvância da matriz vítrea dopada com 10% de ouro e vários tempos de tratamento térmico.....	72
5.14	Gráfico do coeficiente de absorção linear na região das bandas características do Eu^{3+}	73

5.15	Emissões do conjunto de amostras contendo Eu^{3+} e nanopartículas de ouro excitado em 532nm.	75
5.16	Transições do Eu^{3+} quando excitado em 532nm.	76
5.17	Mudanças na área da luminescência com a concentração de nanopartículas e tempo de tratamento térmico. Cada ponto possui a indicação da amostra referente.	77
5.18	A curva A2 é o espectro de emissão da amostra, as demais curvas são as respectivas contribuições de cada transição.	77
5.19	Gráfico do sinal medido pelo osciloscópio.....	80
5.20	Gráficos dos trechos utilizados para obter o tempo de vida, retas em escala logarítmica (A), e decaimentos exponenciais em escala linear (B).....	81

Lista de Tabelas

1.1	Configuração eletrônica dos elementos Terras-Raras.	16
2.1	Composições e alguns parâmetros do conjunto de amostras dopadas com Yb^{3+} ...	26
2.2	Concentração de dopantes e alguns parâmetros do conjunto de amostras co-dopadas com Eu^{3+} e nanopartículas de ouro.	26
5.1	Espessuras e concentração para o conjunto de amostras dopadas com Yb^{3+}	60
5.2	Valores para o pico a largura e a área do coeficiente de absorção linear.	61
5.3	Valores dos picos da seção de choque obtido por Alencar e outros, e os medidos nesse trabalho.	62
5.4	Valores da área sob a curva da seção de choque de absorção, índice de refração, comprimento de onda do pico de absorção, taxa de transição radiativa e tempo de vida calculado para as amostras dopadas com Yb^{3+}	64
5.5	Características da luminescência.	66
5.6	Tempos de vida experimental (τ_{exp}), eficiência quântica (η), calor gerado calculado nesse trabalho (φ) e medido com a técnica de lente térmica (φ_{TL}).	69
5.7	Espessuras das amostras.	74
5.8	Áreas e comprimento de onda de pico das bandas de absorção.	74
5.9	Áreas da banda de emissão das respectivas transições.	78
5.10	Elementos de matriz das transições por dipolo elétrico.	78
5.11	Parâmetros de Judd – Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados a partir do espectro de emissão.	78

5.12	Taxa de transição espontânea para as transições mais relevantes.	79
5.13	Taxa de transição total de tempo de vida radiativo do nível 5D_0	79
5.14	Tempos de vida medidos e eficiência quântica	81

Resumo

Neste trabalho realizaremos a caracterização óptica de matrizes vítreas, dopadas com íons terras-raras e nanopartículas de ouro, com diversas composições, mas mantendo como elemento principal o telúrio. Essas matrizes são conhecidas na literatura como vidros teluretos. Trataremos de dois conjuntos de amostras, no primeiro temos vidros teluretos com composições binária, ternária e quaternária dopadas com íons de itérbio (Yb^{3+}); no segundo temos um vidro telureto com composição ternária dopado e co-dopado com íons de európio (Eu^{3+}) e nanopartículas de ouro com variações no tempo de tratamento térmico.

Um breve resumo histórico sobre todos os elementos terras-raras, e suas características comuns é apresentado, juntamente com informações mais aprofundadas sobre os elementos de interesse nesse trabalho, itérbio e európio. Também são discutidas algumas propriedades gerais dos vidros, e os efeitos da incidência da radiação eletromagnética sobre as nanopartículas de ouro. Discutem-se também as aplicações dos vidros teluretos e sua importância.

As amostras foram caracterizadas com medidas de absorvância, luminescência e tempo de vida com o objetivo de investigarmos as variações que ocorrem para as diversas composições das matrizes no conjunto dopado com Yb^{3+} . Obtém-se tempos de vida radiativos utilizando de forma simplificada a teoria de Judd-Ofelt e através de medidas experimentais. As mesmas medidas também são feitas com o conjunto dopado e co-dopado com Eu^{3+} e nanopartículas de ouro para obtermos as contribuições das nanopartículas e tempo de tratamentos térmico para as propriedades ópticas das amostras. A teoria de Judd – Ofelt é utilizada para calcular os tempos radiativos da transição do európio, obtidos a partir de espectros de luminescência. Esse método foi proposto inicialmente por Capobianco e

outros [1]. A razão de utilizarmos o espectro de luminescência no lugar do habitual espectro de absorbância, é que poucas bandas de absorção são observadas com intensidade suficiente para a utilização da teoria. Verificamos a influência das nanopartículas nas propriedades ópticas do Európio.

Abstract

In this work we will accomplish the optical characterization of host vitreous, doped with rare-earth ions and nanoparticles of gold, with several compositions, but maintaining as main element the tellurium. Those stencil they are known in the literature as tellurite glasses. We will treat of two groups of samples, in the first we have glasses teluretos with compositions binary, ternary and quaternary doped with ytterbium ions (Yb^{3+}); in the second we have a tellurite glass with ternary composition doped and co-doped with europium ions (Eu^{3+}) and nanopartículas of gold with variations in the time of thermal treatment.

A brief summary on all the rare-earth elements, and its common characteristics are presented, and a more detailed presentation focused on Ytterbium and Europium. Also some general properties of glasses, and the effect of the incidence of the electromagnetic radiation on nanoparticles of gold are presented. The applications of tellurite glasses and its importance are also argued.

The samples have been characterized by optical techniques such as absorbance, luminescence and lifetime with the objective to investigate the variations that occur for the diverse compositions of the matrices, doped with Yb^{3+} . Radiative times were achieved by means of the simplified form the Judd-Ofelt theory and through experimental measurements. Similar characterization were also made with the doped and co-doped set with Eu^{3+} and nanoparticles of gold to get the contributions of nanoparticles and thermal time of treatments for the optical properties of the samples. The Judd - Ofelt theory was used to calculate the radiative times of the Eu^{3+} transitions, obtained from luminescence

spectra. This method was initially proposed by Capobianco et al [1]. The reason to use luminescence lineshapes instead of the habitual absorbance spectrum, is that few absorption bands are observed, with sufficient intensity. We verified the influence of nanoparticles in the optical properties of the Europium ions.

Índice

1. Terras-Raras ou Lantanídeos.....	14
1.1. Introdução.....	14
1.2. Resumo Histórico.....	14
1.3. Propriedades Gerais.....	16
1.4. Itérbio	18
1.5. Európio	20
2. Matrizes Vítreas	22
2.1. Introdução.....	22
2.2. Nanopartículas Metálicas	24
2.3. Vidros Teluretos	25
3. Teoria	28
3.1. Introdução.....	28
3.2. Interação da Radiação com a Matéria	28
3.3. Taxas de Transições	31
3.3.1. Transição Espontânea e Induzida	31
3.3.2. Teoria de Judd – Ofelt	37
3.3.3. Tempo de Vida	40
3.4. Processos não Radiativos	41
3.4.1. Relaxação Cruzada	42
3.4.2. Processos Multifônons.....	44
3.4.3. Transferência de Energia Íon-Íon.....	46

3.5. Interação entre os íons terras-raras/matriz/nonopartículas	47
4. Montagem Experimental.....	51
4.1. Introdução.....	51
4.2. Preparação das amostras.....	51
4.3. Medidas de Absorção	53
4.4. Medidas de Luminescência	54
4.5. Medidas de Tempo de Vida.....	56
5. Resultados e Discussões	57
5.1. Introdução.....	57
5.2. Dopagens com Itérbio	57
5.2.1. Absorbância.....	57
5.2.2. Luminescência.....	64
5.2.3. Tempo de Vida	66
5.3. Co-dopagens com Európio e Nanopartículas de Ouro	69
5.3.1. Absorbância.....	69
5.3.2. Luminescência.....	75
5.3.3. Tempo de Vida	80
6. Conclusão	83
6.1. Introdução.....	83
6.2. Conjunto dopado com Yb ³⁺	83
6.3. Conjunto dopado e co-dopado com Eu ³⁺ e nanopartículas de ouro	84
6.4. Perspectivas futuras.....	86
Referências	87

Capítulo 1

Terras-Raras ou Lantanídeos

1.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas informações sobre íons Terras-Raras. É mostrado um pouco da história desses íons bem como sua importância científica e tecnológica. Porém, será dada ênfase aos íons Európio e Itérbio em seu estado de oxidação 3+. Esses íons, objetos de estudo desse trabalho, são tidos como dopantes em matriz vítreas.

1.2 Resumo Histórico

Lantanídeos, lantânios ou terras-raras são os elementos químicos da família que compreende o Escândio (Sc), de número atômico 21; o Ítrio (Y) de número atômico 39, e a série de 15 elementos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), de números atômicos entre 57 e 71, respectivamente. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do Lantânio justifica o nome lantanídeos com que são designados.

O termo Terras-Raras se deve, em grande parte, à tardia descoberta em 1794 por Johan Gadolin, em Ytterby na Suécia, de um novo e incomum minério preto e pesado, e às dificuldades iniciais na sua separação. Deste minério uma nova “terra” ou óxido chamado *gadolinita* foi isolado. Em 1803 um outro óxido foi descoberto por Jons Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger e independentemente por Martin Klaproth, recebendo o nome de *ceria*. O tratamento da gadolinita conduziu ao isolamento dos elementos Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Érbio, Lutécio, Túlio, Hólmio,

Térbio e Disprósio. A subsequente análise da cerita resultou nos elementos Cério, Lantânio, Gadolínio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio. Em 1876 Lars Fredrik Nilson, em Uppsala, na Suécia, com base no estudo do minério *euxenite* descobriu o Escândio. Somente em 1945 deu-se a descoberta do Promécio por Marinsky, Glendenin e Coryell.

Embora chamados Terras-Raras, os lantanídeos, na verdade, 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 disponibilidade industrial, necessariamente. Dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo Terras-Raras, poucos podem ser processados industrialmente; a pequena quantidade de Terras-Raras nos minerais impede a exploração comercial. Os minerais mais importantes contendo Terras-Raras são a monazita (TRPO_4), a bastanazita (TRFCO_3) e a xenotina (YPO_4), onde o símbolo TR se refere a uma mistura de Terras-Raras e Y é o símbolo do elemento Ítrio. A China possui cerca de 80% das reservas mundiais, elas são basicamente de 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 dos Terras-Raras são encontrados em [2, 3 e 4].

1.3 Propriedades Gerais

Os elementos Terra-Rara são neutros e possuem configurações eletrônicas descritas na tabela-1.1. Onde [Ar], [Kr] e [Xe] referem-se 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 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), respectivamente. Com exceção do Escândio (Sc) e do Ítrio (Y) os elementos Terras-Raras são caracterizados pelo preenchimento progressivo da

camada 4f, sendo que o Itérbio (Yb) e o Lutécio (Lu) possuem a camada 4f totalmente preenchida.

Tabela-1.1: Configuração eletrônica dos elementos Terras-Raras

Elemento	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y(39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

É conhecido que a energia e a extensão espacial da autofunção 4f diminuem abruptamente para os primeiros elementos da série dos lantanídeos. Quando a série (lantanídeos) é percorrida, ocorre uma contração progressiva dos raios iônicos. Esta “contração lantanídica” ocorre porque, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceada por um aumento na carga eletrônica, a característica direcional dos orbitais 4f fazem com que ocorra apenas uma leve blindagem por parte dos elétrons 4f da carga nuclear. Isto causa um aumento na atração de toda nuvem eletrônica e cada íon fica ligeiramente contraído [5].

Os elétrons do orbital 4f, por estarem em uma camada interna, sofrem uma forte blindagem dos elétrons dos orbitais mais externos 5s e 5p, figura-1.1, principalmente quando se encontram nos estados trivalentes, que é o caso do Itérbio e Európio que serão estudados nesse trabalho. Esta blindagem faz com que esses elementos não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes que estão inseridos. As transições eletrônicas nos lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) ocorrem entre estados da configuração 4f e muitas dessas transições são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. A explicação para essas transições foi feita por B. R. Judd e G. S. Ofelt [6, 7], e é conhecida como teoria de Judd – Ofelt e será explicada com maiores detalhes no capítulo 3.

1.4 Itérbio

O itérbio é um metal com brilho prateado, macio, maleável e dúctil. Na sua forma pura, é relativamente estável, se afastado da umidade do ar. Possui número atômico 70 e de configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. Em sua forma metálica possui poucas aplicações, por exemplo pode ser usado para melhorar o refinamento dos grânulos, a resistência e outras propriedades mecânicas do aço inoxidável. Algumas ligas metálicas de itérbio são usadas em odontologia [8]. A maior utilização é como dopante em vidros e cristais no estado de oxidação 3+ com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{13}$. Faltando somente um elétron na camada 4f, o esquema de níveis de energia desta configuração é muito simples; consiste apenas do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ em 10200cm^{-1} (980nm) e do fundamental ${}^2F_{7/2}$ que são mostrados na figura-1.2.

A banda de absorção do Yb^{3+} é localizada em torno de 980nm e possui uma seção de choque relativamente alta. Esta alta seção de choque associada à privilegiada posição no espectro, permite que o Yb^{3+} seja bombeado com laser de diodo. Devido às características citadas acima, o íon Yb^{3+} é muito utilizado como sensibilizador da luminescência de um outro Terra-Rara presente na matriz. Em diversos trabalhos encontrados na literatura, a eficiência das emissões em 1330nm do Pr^{3+} e em 2,7 μm e 1,5 μm do Er^{3+} , por exemplo, aumenta co-dopando-se as amostras com Yb^{3+} [9, 10 e 11]. Além de sensibilizador, as referidas características fazem deste íon um atraente candidato para a construção de laser em torno de 1000nm. A simplicidade de sua estrutura eletrônica minimiza problemas não desejados como por exemplo, transições não radiativas, que surgem em sistemas com níveis de energia complexos. O tempo de vida longo do nível $^2\text{F}_{5/2}$ permite um maior armazenamento de energia e sua alta seção de choque de absorção torna mais eficiente o bombeio enquanto que a larga seção de choque de emissão possibilita a sintonia do laser.

Koch et al [12] obtiveram em 1997 um laser de 980nm e 440mW no vidro fosfato. Nos vidros de sílica e fluorofosfato dopados com Yb^{3+} as propriedades laser já foram também investigadas em detalhe [13]. Em Yb:YAG [14] e em uma série de outros cristais [15] eficientes, a ação laser também já foi demonstrada. Neste trabalho utilizaremos o íon Yb^{3+} como dopante em vidros teluretos com composições binárias, ternária e quaternárias. Serão apresentadas medidas de absorbância, luminescência e tempo de vida para cada amostra, fazendo uma comparação entre elas.

1.5 Európio

O európio é o mais reativo dos elementos Terras-Raras; oxida-se rapidamente com o ar, e assemelha-se ao cálcio na sua reação com a água. Como outras Terras-Raras (a exceção do lantânio), o európio inflama-se com o ar entre 150°C e 180°C, aproximadamente. Apresenta uma ductilidade muito alta e é tão duro quanto o ferro. Possui número atômico 63 com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Devido à sua capacidade de absorver nêutrons, este metal é utilizado em revestimentos de reatores nucleares. O óxido de európio (Eu_2O_3) é extensivamente usado como componente do fósforo vermelho usado em telas de televisores a cores. Também é usado como um agente para a produção de vidros fluorescentes [16].

Neste trabalho será utilizado Eu_2O_3 como elemento dopante de vidros teluretos contendo nanopartículas de ouro e variações nos tempos de tratamento térmico. O diagrama de energia do Eu^{3+} , descrito na figura-1.3, apresenta uma peculiaridade que é a grande distância entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) quando comparamos com as distâncias entre os níveis superiores a $^5\text{D}_0$ e as distâncias entre os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$). Essa peculiaridade faz com que as excitações que ocorrerem acima de $^5\text{D}_0$ decaia de forma não radiativa até este nível, e as excitações em $^7\text{F}_6$ ou inferior decaia também de forma não radiativa até $^7\text{F}_0$. Assim os processos radiativos ficam limitados a decaimentos do nível $^5\text{D}_0$ para um dos níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) [17].

Capítulo 2

Matrizes Vítreas

2.1 Introdução

Matrizes vítreas são amplamente estudadas visando à obtenção de materiais laser de estado sólido, fibras ópticas com baixas perdas e materiais fotônicos [18]. Vidros possuem estrutura atômica desorganizada e é um isolante, ou seja, para termos excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do vidro seria necessário energias superiores a 6eV. Cristais se diferem dos vidros por possuírem uma estrutura atômica ordenada e periódica. A diferença na estrutura de um cristal e de um vidro pode ser vista na figura-2.1.

As vantagens de se utilizar vidros ao invés de cristais para os fins citados acima é que vidros são facilmente produzidos com excelente homogeneidade em uma variedade de formas e tamanhos, de pequenas fibras a pedaços com metros de tamanho, quando comparados a cristais. Além disso, vidros podem ser dopados com íons Terras-Raras e nanopartículas de diversos materiais possibilitando a escolha de propriedades necessárias para satisfazer várias aplicações. A flexibilidade na composição química de materiais vítreos é outra característica importante em relação a materiais cristalinos [19].

Os elementos dopantes nessas estruturas vítreas são tratados como impurezas, que são inseridas no vidro durante sua fabricação e ocupam lugares aleatórios em sua estrutura, como mostra a figura-2.2. Os níveis de energia dos íons no vidro ficam organizados de forma discreta entre a banda de condução e banda de valência do vidro, sendo essa distribuição semelhante ao do elemento puro, pois há pouca interação com a matriz. A diferença é que quando os íons estão inseridos na matriz ocorre um alargamento dos níveis de energia, em comparação ao elemento

puro, devido ao posicionamento aleatório dos íons. Com isso ao invés de termos uma determinada frequência para emissão e absorção, teremos uma região de frequência ($\Delta\nu$) na qual ocorrerá absorções e emissões, como pode ser visto na figura-2.3.

2.2 Nanopartículas Metálicas

Durante a última década muitos esforços foram feitos para produzir nanopartículas com tamanho, forma e porosidade controladas [20, 21]. Em anos recentes, o estudo de íons Terras-Raras como Eu^{3+} em conjunto com semicondutores ou estruturas metálicas de tamanho da ordem de nanômetros receberam grande atenção graças a suas propriedades eletrônicas e ópticas especiais. Um aumento na fluorescência do európio devido a frequência de plasma ressonante de partículas de prata em vidros silicatos é descrito por Hayakawa e outros [22, 23]. O mecanismo proposto para o aumento da luminescência é um aumento no campo local ao redor dos íons Eu^{3+} devido à frequência de plasma ressonante da prata.

Neste trabalho será apresentado o estudo de vidros teluretos co-dopadas com íons de Eu^{3+} e nanopartículas de ouro. Mostraremos a influência nos tempos de vida do estado $^5\text{D}_0$ e nas intensidades de luminescência com o tempo de tratamento térmico e quantidades de nanopartículas nas amostras. Temos também como objetivo estudar a influência das nanopartículas na emissão dos íons Terras-Raras, em termos de processos radiativos (espalhamento/reflexão) e não radiativos.

2.3 Vidros Teluretos

Os vidros teluretos são materiais de grande interesse devido sua grande variedade de potenciais aplicações, tais como as citadas acima para os vidros em geral, além de possibilitar

efeitos não lineares de segunda ordem [24, 25]. Os vidros teluretos possuem ainda uma alta densidade ($\sim 5\text{gcm}^{-3}$) e índice de refração ($\sim 2,0$) e uma ampla janela de transmissão na região do infravermelho (acima de $5\mu\text{m}$). Eles geralmente apresentam melhor resistência mecânica, durabilidade química e estabilidade térmica que outras matrizes vítreas, tal como vidros fluoretos. Além disso, o pequeno valor de máxima energia vibracional ($\sim 800\text{cm}^{-1}$) dos vidros teluretos quando comparados aos silicatos ($\sim 1150\text{cm}^{-1}$) resultam em uma menor taxa de decaimento multifônons dos íons dopantes Terras-Raras [26]. Neste trabalho utilizaremos vidros teluretos com composições variadas dopados com íons Yb^{3+} e co-dopados com íons Eu^{3+} e nanopartículas de ouro.

As amostras contendo itérbio possuem sempre a mesma quantidade do composto Yb_2O_3 , 1,0% da massa molar, mas com composições distintas para o vidro, veja tabela-2.1.

Tabela-2.1: Composições e alguns parâmetros do conjunto de amostras dopadas com Yb^{3+} .

Composição (% massa)	Amostra	n	$\rho(\text{g cm}^{-3})$
85,0TeO ₂ -14,0ZnO-1,0Yb ₂ O ₃	B1	2,1	5,5
82,6TeO ₂ -16,4BaO-1,0Yb ₂ O ₃	B3	2,06	5,6
82,0TeO ₂ -17,0Nb ₂ O ₅ -1,0Yb ₂ O ₃	B4	2,14	5,3
33,0TeO ₂ -33,0GeO ₂ -33,0PbO-1,0Yb ₂ O ₃	T1	1,96	5,9
85,6TeO ₂ -6,97ZnO-4,3Na ₂ O-3,2PbO-1,0Yb ₂ O ₃	Q1	2,06	4,7
87,5TeO ₂ -7,4ZnO-2,6Na ₂ O-1,5GeO ₂ -1,0Yb ₂ O ₃	Q2	1,98	4,6
41,5TeO ₂ -20,1GeO ₂ -17,2Nb ₂ O ₅ -19,9BaO-1,0Yb ₂ O ₃	Q3	1,89	5,1

Essas amostras foram preparadas no Laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo com a supervisão da Dr. Luciana R. P. Kassab, com cuidados especiais para reduzir a incorporação de OH⁻. Elas apresentam uma coloração amarelada, são homogêneas e transparentes. Na tabela-2.1 também são encontrados os valores para os índices de refração e densidade [27].

As amostras co-dopadas com Eu^{3+} e nanopartículas de ouro possuem a mesma composição para o vidro, $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ em partes iguais, variando a concentração dos elementos dopantes e dos tempos de tratamento térmico. Os íons Eu^{3+} são introduzidos nas amostras pelo composto Eu_2O_3 , e as nanopartículas de ouro são introduzidas pelo composto Au_2O_3 . As amostras são homogêneas, transparentes e com uma leve coloração amarelada. A produção dessas amostras também foi no Laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo sobre a supervisão da Dr. Luciana R. P. Kassab. Na tabela-2.2 estão as relações de concentração dos elementos dopantes e tempos de tratamento térmico para esse conjunto de mostras.

Tabela-2.2: Concentração de dopantes e alguns parâmetros do conjunto de amostras co-dopadas com Eu^{3+} e nanopartículas de ouro.

Amostra	Eu_2O_3	Au_2O_3	Tratamento Térmico	n
A1	0%	0%	0h	1,96
A2	0,5%	0%	0h	1,96
A3	0%	0,5%	0h	1,96
A4	0%	1,0%	0h	1,96
A5	0,5%	0,5%	17h	1,96
A7	0,5%	0,5%	61h	1,96
A8	0,5%	1,0%	17h	1,96
A10	0,5%	1,0%	61h	1,96

A figura-2.4 mostra um esquema do processo de preparação das amostras:

Capítulo 3

Teoria

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos a parte teórica utilizada nesse trabalho, definindo as grandezas físicas envolvidas nos processos ópticos estudados. Abordaremos inicialmente os aspectos da interação da radiação eletromagnética com a matéria de forma clássica utilizando a lei de Lambert – Beer para obtermos os coeficientes de absorção linear e seção de choque de absorção a partir dos espectros de absorbância. Depois trataremos da interação no aspecto quântico chegando às taxas de transições pela aproximação de dipolo-elétrico, através da teoria da perturbação dependente do tempo de primeira ordem e pela teoria de Judd-Ofelt. Discutiremos a relação entre as taxas de transição e o tempo de vida radiativo de cada estado quântico do sistema. Por fim, trataremos dos processos não radiativos que podem ocorrer e para cada um suas vantagens e desvantagens associada, além das interações que podem ocorrer entre íons, matriz vítrea, e nanopartículas.

3.2 Interação da Radiação com a Matéria

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). A radiação eletromagnética é uma forma de energia que interage com a matéria em uma grande variedade de maneiras, entre elas: absorção, espalhamento, emissão ou reflexão da radiação incidente, como pode ser visto na figura-3.1.

Onde a intensidade da radiação incidente é I_0 , espalhada I_E , refletida I_R , emitida I_E' , absorvida I_A e a transmitida I . Dessas grandezas podemos obter as relações para os coeficientes de transmissão, denominada Transmitância (T), de reflexão, denominado Refletância (R) e de Absorção (A) definidas por [28]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (3.2)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (3.3)$$

tal que a seguinte relação seja satisfeita:

$$T + R + A = 1 \quad (3.4)$$

A lei de Lambert – Beer [29] tem como base o fato de que o decréscimo da intensidade luminosa ao percorrer uma certa distância dx é proporcional à intensidade incidente:

$$\begin{aligned} dI &\propto -I dx \\ dI &= -\alpha I dx \\ \int \frac{dI}{I} &= -\alpha \int dx \end{aligned}$$

chegamos então na expressão para o decréscimo na intensidade dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.5)$$

onde

$$\alpha(\lambda) = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{d \log e} = \frac{\text{Abs}}{d \log e} \quad (3.6)$$

é o coeficiente de absorção linear, d a espessura da amostra e definimos outra grandeza, a Absorbância (Abs) ou densidade óptica, dada por:

$$\text{Abs} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.7)$$

A partir do coeficiente α pode-se obter uma quantidade de grande interesse físico, a seção de choque de absorção da amostra, definida como [29]:

$$\sigma_{1j}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (3.8)$$

onde N é a concentração de meios absorvedores, o índice 1 refere-se ao estado fundamental e o índice $j=2,3,\dots$, refere-se ao 1º estado excitado, 2º estado excitado, e assim por diante.

A radiação eletromagnética possui algumas propriedades consistentes com a teoria ondulatória, porém possui também propriedades que a faz comportar-se como partícula. Nem todas as interações entre a radiação eletromagnética e matéria podem ser explicadas em termos de uma simples teoria de ondas. Um entendimento de certas interações requer que a radiação seja visualizada como uma partícula ou um pacote de energia denominado fóton.

3.3 Taxas de Transições

Neste trabalho interessa-nos os processos de absorção e emissão de fótons pela amostra. Com os procedimentos experimentais, que serão discutidos no capítulo 4, nós conseguimos observar esses processos e vemos que eles ocorrem apenas para alguns comprimentos de onda (energia) característicos. Nesta seção exporemos as explicações para os processos de absorção e emissão de fótons através dos cálculos das taxas de transições.

3.3.1 Transição Espontânea e Induzida

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

Considere inicialmente um átomo excitado no nível 2 colocado em um meio óptico grande. Calcularemos inicialmente a taxa para o processo descrito na figura-3.2 no qual o átomo decai do estado 2 para o 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 *gauge* de Coulomb é:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \quad (3.9)$$

onde m 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. Sendo o potencial vetor dependente em \vec{r} , \vec{A} e \vec{p} não comutam, mas utilizando o resultado geral

$$[p_i, F(\vec{q}, t)] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial q_i} \quad (3.10)$$

obtemos que

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} - i\hbar \nabla \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (3.11)$$

onde os índices repetidos representam soma na (3.10) e utilizamos o fato de termos escolhido o *gauge* de Coulomb ($\nabla \cdot \vec{A} = 0$). Chegamos então no Hamiltoniano total sendo:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{m} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m} A^2 + V(\vec{r}) \quad (3.12)$$

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

$$H' = ie \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2V\epsilon}} \left[a_{\vec{k},\lambda}^+ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} - a_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} \quad (3.13)$$

Podemos expandir o termo $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ em série de Taylor, essa expansão resulta nos chamados termos de múltiplo para o potencial vetor. Esse procedimento é justificado uma vez que 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 pegar 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 da 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 temos interações devido a todos os múltiplos, mas as interações de ordem superior são muito menores. Sendo assim o erro cometido na aproximação tomando apenas a primeira ordem diferente de zero é desprezível.

Considerando a transição descrita na figura-3.2, o estado inicial é $|2, n_k\rangle$ no qual o átomo esta no nível 2 e o modo (\vec{k}, λ) tem n_k quantas. No estado final o átomo estará no nível 1, e o modo ganhará um quanto passando pro 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 obtido a partir da teoria de

perturbação dependente do tempo, utilizando o Hamiltoniano de interação descrito por (3.13) na aproximação de dipolo-elétrico, como sendo

$$\begin{aligned} W &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle 1, n_k + 1 | H | 2, n_k \rangle \right|^2 \delta(E_{inicial} - E_{final}) \\ &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2V\mathcal{E}} \right) \left| \langle 1, n_k + 1 | a_{\vec{k},\lambda}^+ \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} | 2, n_k \rangle \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k) \end{aligned} \quad (3.14)$$

usando $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k},\lambda}^+ | n_k \rangle = \sqrt{n_k + 1}$, chegamos em

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\mathcal{E}} \left| \langle 1 | \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} | 2 \rangle \right|^2 (n_k + 1) \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k) \quad (3.15)$$

A equação (3.15) representa a taxa de transição total para o modo (\vec{k}, λ) , podemos no entanto dividir essa taxa em dois termos, a taxa induzida será descrita pela parte proporcional a n_k , e o termo independente de n_k descreve a taxa espontânea

$$W_{induzida / \text{modo}} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\mathcal{E}} \left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k) n_k \quad (3.16)$$

$$W_{espontânea / \text{modo}} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\mathcal{E}} \left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k) \quad (3.17)$$

$$W_{\text{modo}} = W_{espontânea / \text{modo}} + W_{induzida / \text{modo}} \quad (3.18)$$

onde $\vec{r}_{12} \equiv \langle 1 | \vec{r} | 2 \rangle$.

Um resultado importante que tiramos é que a razão entre a taxa induzida e a taxa espontânea de um único modo é o número de quantas n_k desse modo.

Podemos facilmente repetir as contas para a situação em que o estado inicial é descrito por $|1, n_k + 1\rangle$ e o estado final é descrito por $|2, n_k\rangle$, esse é o processo que o campo perde um quanto e o átomo eleva seu estado de energia. A taxa de transição é dada por

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \mathcal{E}} \left| \left\langle 2, n_k \left| a_{\vec{k}, \lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r} \right| 1, n_k + 1 \right\rangle \right|^2 \delta(E_1 + \hbar \omega_k - E_2) \quad (3.19)$$

utilizando $\langle n_k | a_{\vec{k}, \lambda} | n_k + 1 \rangle = \sqrt{n_k + 1}$, chegamos em

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \mathcal{E}} \left| \left\langle 2 \left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r} \right| 1 \right\rangle \right|^2 n_k \delta(E_1 + \hbar \omega_k - E_2) \quad (3.20)$$

A equação (3.20) representa a taxa induzida e nos diz 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 descer o nível de energia (emissão).

A expressão (3.17) representa a taxa de transição espontânea para um simples modo de radiação. Para determinarmos a taxa de transição espontânea total precisamos somar sobre todos os modos da radiação (assumindo que não há interação entre os modos). A soma dos modos fica

$$W_{\text{espontânea}} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \mathcal{E}} \left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}}) \quad (3.21)$$

Se tivermos uma alta densidade de modos podemos passar o somatório para uma integral, utilizando a expressão

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \iiint F(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d\vec{k} \quad (3.22)$$

onde $\rho(\vec{k})$ é a densidade de modos, e o número de modos eletromagnéticos com vetor \vec{k} dentro de um volume $d\vec{k}$ é

$$\rho(\vec{k}) d^3 \vec{k} = \frac{V}{8\pi^3} d^3 \vec{k} = \frac{V k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi}{8\pi^3} \quad (3.23)$$

A taxa de transição espontânea fica

$$\begin{aligned}
 W_{\text{espontânea}} &= \frac{e^2}{8\pi^2 \mathcal{E}} \sum_{\lambda=1,2,0} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \omega_{\vec{k}} \left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) k^2 dk \sin\theta d\theta d\phi \\
 &= \frac{e^2 n^3}{8\pi^2 \mathcal{E} c^3 \hbar^4} \sum_{\lambda=1,2,0} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) (\hbar\omega_{\vec{k}})^3 d(\hbar\omega_{\vec{k}}) \sin\theta d\theta d\phi
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

onde usamos $\hbar\omega_0 \equiv E_2 - E_1$ e $\omega_{\vec{k}} = kc/n$, integrando em $\hbar\omega_{\vec{k}}$ obtemos

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \mathcal{E} c^3 \hbar} \sum_{\lambda=1,2,0} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\vec{r}_{12}|^2 \cos^2 \Theta^\lambda \sin\theta d\theta d\phi \tag{3.25}$$

onde definimos o ângulo Θ^λ por

$$\cos \Theta^\lambda = \frac{\left| \hat{\mathbf{e}}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|}{|\vec{r}_{12}|} \tag{3.26}$$

Devemos agora somar sobre os dois estados de polarização independente de \vec{k} e integrar sobre todas as direções de propagação. Da figura-3.3 vemos que

$$\cos \Theta^1 = \sin \theta \cos \phi, \quad \cos \Theta^2 = \sin \theta \sin \phi \tag{3.27}$$

Substituindo (3.27) em (3.25) obtemos

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \mathcal{E} c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (\sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi) \sin\theta d\theta d\phi \tag{3.28}$$

Calculando a integral obtemos finalmente a taxa de transição para a emissão espontânea

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{3\pi \mathcal{E} c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 \tag{3.29}$$

onde

$$|\vec{r}_{12}|^2 = |x_{12}|^2 + |y_{12}|^2 + |z_{12}|^2 \tag{3.30}$$

A expressão (3.29) foi obtida primeiramente por W. Heisenberg utilizando o princípio da correspondência. Os resultados apresentados aqui foram também obtidos por Einstein utilizando argumentos clássicos em 1917, e são conhecidos também como coeficientes de Einstein. Para maiores detalhes consultar [30].

Calcular o valor de (3.30) pode se tornar um trabalho muito árduo para sistemas constituídos por átomos com número atômico grande. A dificuldade surge na hora de descrever as funções de ondas dos estados iniciais e finais. Os elementos Terras-Raras são bons exemplos da dificuldade de calcular (3.30), por essa razão B. R. Judd e G. S. Ofelt desenvolveram uma teoria que leva seus nomes e descreve as transições desses elementos e será tratada na próxima seção.

3.3.2 Teoria de Judd – Ofelt

O teorema de Judd – Ofelt foi desenvolvido em 1962 de forma independente por B. R. Judd e G. 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 $4f^{N-1}5d$ e $4f^{N-1}5g$. O desenvolvimento dessa teoria requer um árduo trabalho matemático e inúmeras aproximações. Não é o enfoque desse trabalho apresentar o desenvolvimento da Teoria de Judd – Ofelt, mas apenas usar seus resultados, ficando a critério do leitor uma análise mais detalhada que pode ser feita através das referências [6 e 7].

De acordo com a teoria de Judd – Ofelt a força de oscilador teórico $P_{cal}[(S,L)J;(S',L')J']$ de uma transição na aproximação de dipolo-elétrico do estado inicial

$|(S,L)J\rangle$, para um estado final $|(S',L')J'\rangle$, depende dos três parâmetros de Judd – Ofelt Ω_t ($t=2,4,6$) da seguinte forma [6, 7]:

$$P_{\text{cal}}[(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle \right|^2 \quad (3.31)$$

onde λ é o comprimento de onda no meio de transição, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração, h é a constante de Planck, J e J' são os momentos angulares total do estado inicial e final respectivamente e os elementos de matriz $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$ são considerados independente da matriz hospedeira, já que as funções de onda 4f sofrem uma blindagem das demais funções como visto na secção 1.3. Todos esse elementos de matriz estão calculados na referência [31].

Para obtermos os parâmetros de Judd – Ofelt basta igualar a equação (3.31) com a expressão para a força de oscilador experimental dada por [6, 7]:

$$P_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.32)$$

onde m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron, N é a concentração de íons na amostra e $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção linear definido pela lei de Lambert – Beer na equação (3.6), e $\nu=c/\lambda$.

Os parâmetros Ω_t dependem da matriz hospedeira dos íons em questão e permitem calcular as probabilidades de transições radiativas por unidade de tempo entre os vários níveis do sistema usando a expressão:

$$W_{J,J'}^{de} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle \right|^2 \quad (3.33)$$

onde os termos são os mesmos das expressões (3.31) e (3.32), lembrando que nessa situação o estado inicial é o excitado e o final é o estado fundamental.

Com os resultados mostrados aqui da Teoria de Judd – Ofelt, temos como explicar as transições observadas em íons Terras – Raras no estado de oxidação 3+. No entanto não é possível calcular os parâmetros de Judd – Ofelt para o íon Eu^{3+} na matriz vítrea utilizada nesse trabalho conforme descrito a cima, pois as bandas de absorção devido a interação de dipolo-elétrico são de intensidade e número insuficientes, deveríamos ter pelo menos 3 para solucionar o sistema de 3 incógnitas (os parâmetros de Judd – Ofelt). Para sanar esse problema vamos utilizar um método amplamente utilizado [32, 33] desenvolvido por Capobianco e outros [1], que consiste em calcular os parâmetros de Judd – Ofelt a partir da razão entre as intensidade do espectro de emissão das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$). Isso é possível porque a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é devido a interação de dipolo-magnético e independe da matriz, e as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$) são devido a interações de dipolo-elétrico e dependem somente de Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). A expressão utilizada para calcular Ω_λ é:

$$\frac{\int I_{0,J} d\lambda}{\int I_{0,1} d\lambda} = \frac{W_{0,J}^{de}}{W_{0,1}^{dm}} = \frac{e^2}{S_{0,1}^{dm}} \frac{\lambda_1^3}{\lambda_J^3} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9n^3} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S, L) 0 \| U^{(\lambda)} \| (S, L) J \rangle \right|^2 \quad (3.34)$$

onde λ_1 é o comprimento de onda (nm) da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e λ_J o comprimento de onda (nm) da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$), $S_{0,1}^{dm}$ é a força de dipolo-magnético da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} . S^{dm} é definido por:

$$S_{J,J'}^{dm} = \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left| \langle (S, L) J \| L + 2S \| (S', L') J' \rangle \right|^2 \quad (3.35)$$

Como vimos o nível ${}^5\text{D}_0$ apresenta transições devido à interação de dipolo-elétrico e dipolo-magnético, sendo assim a taxa de transição total desse nível será dada por:

$$W_J^T = \left(\sum_{J'} W_{J,J'}^{de} \right) + \left(\sum_{J'} W_{J,J'}^{dm} \right) \quad (3.36)$$

onde

$$W_{J,J'}^{dm} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3(2J+1)} n^3 S^{dm} \quad (3.37)$$

é a taxa de transição da interação com dipolo-magnético.

3.3.3 Tempo de Vida

As taxas de transições espontâneas (3.29) e (3.36) assim como os coeficientes de Einstein de Emissão Espontânea, são relacionados com o inverso do tempo de vida do nível em questão da seguinte forma:

$$\tau_J = |W_J^T|^{-1} \quad (3.38)$$

onde a taxa total deve ser obtida somando sobre todas as possíveis transições, seja elas devido interação de dipolo-elétrico ou dipolo-magnético conforme a expressão (3.36).

A taxa de transição espontânea, e por consequência o tempo de vida calculado, reporta a 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 medido (τ_{exp}) difere do tempo de vida calculado (τ_{cal}) quando utilizamos (3.38). A relação entre τ_{exp} , τ_{cal} e a taxa de transição não radiativa W_{NR} , é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{cal}}} + W_{NR} \quad (3.39)$$

A relação entre os tempos de vida pode ser utilizada para calcularmos a eficiência quântica (η) do sistema. A eficiência quântica é definida como a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Para sistemas contendo íons Ln^{3+} η é igual a razão entre τ_{exp} e τ_{cal} .

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{cal}}} \quad (3.40)$$

Buscamos sempre sistemas com valor alto de η para a produção de laser de estado sólido.

3.4 Processos não Radiativos

Sabemos 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. Transições não radiativas, ou seja, transições sem emissão de luz podem ocorrer. Estes processos vão sempre competir com os processos radiativos. Vimos que a probabilidade de uma transição em um processo radiativo é dada pela equação (3.29), um material que se queira produzir luminescência, evidentemente, deve ter probabilidade maior de ocorrer processos radiativos do que processos não radiativos de perda. É importante frisar que devemos buscar materiais com baixas probabilidades de processos não radiativos de perdas pois, há também processos não radiativos que favorecem o aumento da luminescência, como por exemplo, transições não radiativas que aumentam a população de níveis mais baixos, que por sua vez podem efetuar transições radiativas.

Os processos mais conhecidos de interações não radiativas serão discutidos a seguir, e podem ser classificados em dois tipos:

- processos não radiativos devido a interações entre íons: relaxação cruzada, migração de energia,
- processos não radiativos devido a interações com a matriz: processos de relaxação multifônon.
- processos mistos: a) devido a interação entre os íons e a matriz: processos não radiativos assistidos por fônons; b) devidos á interação do íon luminescente e um terceiro elemento, no caso deste trabalho, nanopartículas metálicas.

3.4.1 Relaxação Cruzada

A Relaxação Cruzada (RC) é um processo de transferência de energia entre íons vizinhos, que depende da distância entre esses íons. A transferência ocorre via interação de Coulomb, portanto quanto maior a concentração de íons maior é o efeito de RC. Na figura-3.4 temos três possíveis processos de RC.

Na figura-3.4(a), um íon no segundo estado excitado a partir da interação com um íon vizinho no estado fundamental, transfere parte da sua energia para o íon do estado fundamental, antes que o íon do segundo estado excitado emita um fóton da sua fluorescência, migrando ambos para o primeiro estado excitado. A energia da configuração inicial (um íon no segundo estado excitado e outro no estado fundamental) e a energia da configuração final (dois íons no primeiro estado excitado) devem ser iguais, para que tenhamos conservação da energia. Nas figuras-3.4(b) e figura-3.4(c) ocorre o mesmo processo de interação entre os íons, porém, os íons no estado final não ficam no mesmo nível [4].

Uma condição necessária para ocorrer processos de RC é que o íon em questão tenha três níveis ou mais. Por esse motivo podemos descartar a possibilidade desse fenômeno ocorrer nos íons Yb^{3+} . Pela análise do diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} pode-se verificar que é muito pouco provável que tal processo ocorra em função do fato de não haverem diferenças de energia entre os níveis que sejam ressonantes. Tal possibilidade somente poderia existir com auxílio de fônons, o que usualmente é chamado de transferência de energia não ressonante assistida por fônons. Para citar um exemplo, O íon Tm^{3+} é bastante conhecido por apresentar este tipo de efeito [34, 35].

3.4.2 Processos Multifônons

A teoria dos processos multifônons na sua forma geral é complicada, e envolve aproximações. Neste trabalho nos preocupamos em mostrar alguns resultados e as idéias nas quais eles são baseados, usando para isso as aproximações mais simples. Vamos considerar uma transição não radiativa de um estado eletrônico (s) para outro (l), levando em conta também à vibração da rede descrita pelo número de ocupação dos fônons $\{n\}$, conforme ilustrado na figura-3.5:

O número de ocupação $\{n\}$ muda quando há uma transferência de energia do estado eletrônico para a vibração da rede. Assim a transição básica, que o sistema passa do estado s com $\{n\}$ fônons ($\Psi_s(\{n\})$) para o estado l com $\{n'\}$ fônons ($\Psi_l(\{n'\})$), e a diferença de energia entre os níveis s e l pode ser descrita respectivamente como [36]:

$$\Psi_s(\{n\}) \rightarrow \Psi_l(\{n'\}) \quad (3.41)$$

$$E_s - E_l = \sum_i h \nu_i \quad (3.42)$$

Mas os modos destes fônons, em termos de frequências e amplitudes, dependem do estado eletrônico, e isto pode causar grande dificuldade. Para muitos resultados úteis, podemos considerar um único modo para a relaxação de multifônons através de um *gap* de energia ΔE . Essa aproximação é conhecida como *energy-gap law*. E com essa aproximação chegamos que a taxa de transição por multifônons dependente da temperatura é dada por:

$$W(T) = W_0 (n + 1)^p \quad (3.43)$$

onde,

$$p = \frac{\Delta E}{h\nu} \quad (3.44)$$

representa o número de fônons envolvido no processo,

$$n = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.45)$$

é o número médio de ocupação de fônons,

$$W(0) = \beta \exp[-(\Delta E - 2h\nu_{\text{máx}})\alpha] \quad (3.46)$$

$W(0)$ é grande para baixos valores de p , ou seja, para valores pequenos de ΔE ou para altas frequências, com α e β constantes, e $\nu_{\text{máx}}$ a mais alta frequência de fônon disponível ao redor do íon Terra-Rara. Para maiores detalhes consultar [37,36].

3.4.3 Transferência de Energia Íon-Íon

Outra forma de processo não radiativo significativo é a transferência de energia entre íons. Há inúmeros processos que podem ser observados de interação íon-íon, na figura-3.6 descrevemos esquematicamente dois casos importantes.

Os processos da figura-3.6 são para íons iguais e com transferência de energia ressonante, mas a transferência também pode ocorrer entre íons diferentes sem necessariamente termos energias ressonantes. Para o caso em que as energias não são ressonantes a energia adicional pode ser tomada pelo campo de fônons.

Há duas fontes principais de acoplamento íon-íon: a interação de troca (*exchange*) entre íons vizinhos e o acoplamento multipolar elétrico que surge da interação de Coulomb entre as nuvens eletrônicas. Processos com energias ressonantes são tratados pela teoria de Dexter, não faremos aqui a demonstração dessa teoria, maiores detalhes podem ser obtidos em [37,36].

A teoria de Dexter serve para a transferência entre íons, impurezas ou defeitos em matrizes isolantes ou em semicondutores. A concentração dos íons influi fortemente na taxa de transferência, pois com maior concentração os íons ficam mais perto e favorecem a interação Coulombiana.

3.5 Interação entre os íons terras-raras/matriz/nanopartículas

As propriedades ópticas de sistemas compostos de partículas metálicas já são conhecidas e descritas pela teoria do eletromagnetismo clássico. Há um século atrás, Gustav Mie [38] desenvolveu uma teoria para o espalhamento e absorção de radiação eletromagnética por partículas esféricas e obteve os coeficientes de espalhamento e absorção de ondas planas por esferas, conhecidas como funções de Riccati-Bessel [39]. A teoria considera partículas esféricas pequenas, com tamanho comparável ao comprimento de onda. A interação da radiação ocorre essencialmente com excitações coletivas de elétrons quase-livres, conhecidas como plasmons

[40]. Em um espelho, os elétrons podem se mover em grandes distâncias, mas em partículas as distâncias são limitadas, daí o termo elétrons “quase-livres”. Assim, partículas metálicas podem apresentar cores intensas, que são devidas à combinação de processos ressonantes de absorção e espalhamento.

Mais recentemente, tem sido estudados sistemas compostos de partículas esféricas (também chamadas de nanopartículas) e elementos emissores de radiação, com o intuito de otimizar as propriedades ópticas do sistema. A interação entre interfaces metálicas e íons emissores de luminescência vem sendo estudada desde que Drexhage [41] publicou um conjunto de artigos demonstrando que o tempo de vida de sistemas emissores distanciados da interface por distâncias da ordem do comprimento de onda, apresentavam oscilações no tempo de vida em função da distância da interface. Este efeito foi explicado considerando a reflexão do campo eletromagnético emitido na interface metálica. Quando a amplitude do campo refletido no emissor aumenta, o tempo de vida diminui. Por outro lado, quando a amplitude refletida se opõe ao campo do emissor, o tempo de vida aumenta. No entanto, para distâncias abaixo de 20 nm, o tempo de vida cai muito rapidamente e observa-se um expressivo *quenching* da luminescência.

A figura-3.7 mostra o diagrama de interação entre a radiação eletromagnética (ondas planas) e esferas metálicas:

De acordo com a teoria de Mie, a seção de choque para uma partícula esférica de raio r (com dimensões muito menores que o comprimento de onda da luz incidente) com constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ é dada por: [42]

$$C_e = C_a + C_s = k_1 \text{Im}(\alpha) + k(\omega)^4 |\alpha|^2 / 6\pi \quad (3.47)$$

onde $k_e = 2\pi[\varepsilon_m]^{1/2}/\lambda_o$ é o vetor de onda da luz incidente no meio onde estão inseridas as partículas, ω é a frequência da luz incidente e α é a polarizabilidade da esfera de raio r :

$$\alpha = 4\pi r^3 (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m) / [\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m] \quad (3.48)$$

onde ε_m é a constante dielétrica complexa do meio onde as esferas estão inseridas. O termo $|\alpha|^2$ é o quadrado do módulo de α . C_a representa a seção de choque de absorção e C_s , de espalhamento.

A permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$ das esferas é dada pela teoria de Drude:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / [\omega^2 + i\gamma\omega] \quad (3.50)$$

onde ω_p é a frequência de plasma, dada por $(Ne^2/m\varepsilon_o)$ e γ é o alargamento da linha de absorção, em função da taxa de colisão dos elétrons. N corresponde à densidade de elétrons, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron e ε_o é a permissividade do vácuo. Substituindo a expressão de $\varepsilon(\omega)$ na equação para a seção de choque, temos que:

$$Ca = \frac{9\omega V}{c} \frac{\varepsilon_m^{3/2}}{1 + 2\varepsilon_m} \left[\frac{\omega^2 \Omega^2 \gamma}{(\Omega^2 - \omega^2) + (\gamma\omega)^2} \right] \quad (3.51)$$

onde $V = 4/3\pi r^3$ (volume das nanoesferas) e $\Omega = \omega_p / (1 + 2\varepsilon_m)^{1/2}$. A absorção máxima $Ca_{,max}$ define a frequência de ressonância $\omega_{res} = \Omega$, dada por:

$$Ca_{,max} = \frac{9V}{c} \frac{\varepsilon_m^{3/2}}{1 + 2\varepsilon_m} \frac{\Omega^2}{\gamma} \quad (3.52)$$

A equação (3.52) é obtida considerando que ε_m e γ são independentes de ω . A figura 3.8 mostra um gráfico da absorção de nanopartículas de ouro. Verifica-se que no caso de partículas não agregadas, há uma clara ressonância em torno de 500nm, enquanto que para agregados de partículas (clusters), a ressonância já não é tão visível, alargando a absorção.

A largura à meia altura da absorção mostrada na figura-3.8 também pode fornecer informações úteis. Analisando a equação (3.51), verifica-se que as frequências ω_1 e ω_2 (que definem a largura à meia altura FWHM- *Full Width at Half Maximum*) são dadas por:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\gamma^2 + 4\Omega^2} - \gamma \right) \\ \omega_2 &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\gamma^2 + 4\Omega^2} + \gamma \right)\end{aligned}\tag{3.53}$$

Considerando que a largura à meia altura é definida como $T = \omega_2 - \omega_1 = \gamma$, então é possível determinar também a taxa de colisão dos elétrons.

Se as partículas são maiores que 0.05λ ou não são esféricas, a teoria não é aplicável. Com base na teoria apresentada, podemos considerar que a luminescência dos íons emissores de luz aumente em função da presença de nanopartículas em função de efeitos de espalhamento, ou seja, devido ao termo C_s . Por outro lado, espera-se que C_a cause o *quenching* de luminescência. Analisando as equações acima verificamos que C_a aumenta com r^3 enquanto que C_s aumenta com r^6 . Em função disso, concluímos que partículas maiores são as recomendadas para o aumento da luminescência dos íons emissores.

Capítulo 4

Montagem Experimental

4.1 Introdução

Neste capítulo será feita à exposição das montagens experimentais utilizadas nesse trabalho. Será feito um breve comentário sobre cada técnica utilizada: absorção, luminescência e tempo de vida. Também efetuaremos um breve comentário da forma de preparação das amostras vítreas.

4.2 Preparação das Amostras

Os vidros teluretos dopados com itérbio são preparados adicionando 1% da massa de Yb_2O_3 para cada composição diferente, como descrito na tabela-1.2. Os elementos utilizados possuem alta pureza (99,999%), e foram derretidos em um cadinho de platina (750 – 1050 °C) e colocado em uma forma pré-aquecida, e endurecida com diferentes temperaturas (270 – 400 °C) para diminuir a tensão interna, as amostras foram esfriadas até a temperatura ambiente de forma lenta dentro do forno. Um cuidado especial foi tomado para reduzir a incorporação de OH^- .

O processo para a fabricação das amostras contendo íons de európio e nanopartículas de ouro é similar, substituindo o Yb_2O_3 por Eu_2O_3 e Au_2O_3 nas quantidades descritas na tabela-2.2. Sendo que para as amostras contendo nanopartículas passam por um processo de tratamento térmico para a formação das nanopartículas.

4.3 Medidas de Absorção

As medidas de absorção foram realizadas no INMETRO em Xerém – RJ no laboratório DIMAT (divisão de Materiais). Utilizamos o espectrômetro *Lambda 950* do fabricante *Perkin Elmer*, que possibilita medir a transmitância e a absorbância na faixa de 175nm à 3300nm. Essa faixa foi utilizada devido ao interesse na absorbância descrita pela equação (3.7), que é obtida fazendo primeiro uma medida na região de interesse sem a amostra para obter o I_0 , também chamada de intensidade de referência. Posteriormente repete-se a medida na região de interesse com feixe de luz (I_0) passando pela amostra obtendo assim o I . Os dados são obtidos por um microcomputador através do software *UV WinLab*, do mesmo fabricante. Este software além de fazer todo o controle do espectrômetro e da aquisição de dados, permite que se faça a calibração do espectrômetro e que sejam definidas as configurações das medidas, como passo e região de interesse. O software ainda armazenar o valor de I_0 para que se possa fazer apenas as medidas de I quando uma sequência de amostra e ele assim possa fornecer diretamente a absorbância para cada amostra é analisada.

A figura-4.1 mostra o interior do espectrômetro onde: 1) Duas lâmpadas empregadas, tungstênio e deutério; 2) Rede de difração; 3) Ajuste da altura do feixe 4) Polarizador; 5) *Chopper*; 6) Atenuador dos feixes de referência e da amostra; 7) Compartimento para amostra; 8) Fotomultiplicadora e detector PbS com controle de temperatura por resfriador Peltier.

A razão para que sejam feitas medidas de absorbância nas amostras é obter as regiões do espectro onde a amostra absorve a radiação, as quais devem ser ressonantes com os níveis de energia mostrados nas figuras-1.2 e 1.3, para o itérbio e o európio respectivamente. As medidas para as amostras contendo európio e as nanopartículas de ouro foram feitas na faixa entre 370nm e 3000nm (janela óptica da matriz) com passo de 0,5nm. Para as amostras contendo itérbio

varremos a região de 875nm à 1050nm com passo de 0,5nm, está é a região onde se encontra a única banda de absorção do itérbio. Os espectros obtidos estão na seção 5.2.1.

4.4 Medidas de Luminescência

As medidas de luminescência foram feitas a partir da excitação da amostra com um laser de semiconductor que emite em 532nm e com 1W de potência (*BeiJing Diode Pumped Laser Technology*). A montagem experimental é mostrada na figura-4.2, onde foi usado o *lock-in* da *Stanford Research Systems* modelo SR530 e o *chopper* com frequência de 10Hz para amplificar o sinal. A incidência do laser na amostra é perpendicular e o feixe deve incidir bem perto da borda da amostra. A luminescência emitida pela amostra é focalizada no monocromador (modelo DK-480 da *Spectral Products*), que possui uma rede de difração com 600linhas/mm e 60mm de largura e distância focal de 50cm. A lente que focaliza o feixe laser na amostra foi utilizada somente durante as medidas com as amostras contendo itérbio. No caso das amostras contendo európio e as nanopartículas de ouro não foi possível o uso de lente focalizadora, uma vez que estas amostras apresentaram alto aquecimento em função da presença de partículas metálicas.

Com o software Lambda DK480 [43] definimos as configurações de aquisição dos dados:

a) Para o itérbio: fendas do monocromador em 3000 μ m para a entrada e saída, o número de médias em 1000, passo de 1,0nm e a região analisada entre 910nm e 1055nm. O *lock-in* ficou com fundo de escala em 1mV.

b) Para o európio com nanopartículas de ouro: fendas do monocromador em 2000 μ m para a entrada e saída, o número de médias em 1000, passo de 1,0nm e a região analisada entre 550nm e 850nm. O *lock-in* foi utilizado com fundo de escala em 100mV.

È importante mencionar também que foram utilizados dois tipos de detectores, o de InGaAs (fabricado pela *Electro-Optical Systems* modelo IGA-001-H) para as medidas com as amostras dopadas com itérbio, e um de Si (FDS100 Si fabricado pela *ThorLabs*) para as amostras co-dopadas com európio e nanopartículas de ouro.

4.5 Medidas de Tempo de Vida

As excitações das amostras para a medida dos tempos de vida foram feitas com o mesmo laser utilizado para as medidas de luminescência. Novamente utilizou-se os dois detectores citados acima, uma vez que as emissões do európio estão localizadas na região visível do espectro (detector de Si) e do itérbio, no infravermelho próximo (detector de InGaAs).

O laser de bombeio dos experimentos de luminescência e tempo de vida permite um funcionamento contínuo ou pulsado. Assim, para a medida de luminescência o laser foi utilizado no modo contínuo, enquanto que para as medidas dos tempos de vida foi operado no modo pulsado. O uso do *chopper*, como mostrado no item anterior, também produz um feixe modulado em ondas quadradas, que é necessário para a medida do tempo de vida, porém o *chopper* provoca um atraso na subida e descida da onda. Esse atraso ocorre porque as pás do *chopper* levam um tempo para cortar e liberar a passagem do laser, e com isso tem-se um erro na medida do tempo de vida. Por essa razão as medidas do tempo de vida foram feitas utilizando um modulador externo para o laser.

O modulador consiste de um gerador de funções, modelo MFG 4201A da *Minipa*, que permite a escolha da frequência e tipo de modulação. O laser necessita de uma onda do tipo TTL (*Transistor-Transistor Logic*), que consiste de uma onda quadrada com máximos de 5V e mínimos de 0V, para seu correto funcionamento. A frequência deve ser tal que o laser fique ligado tempo suficiente pra que o sistema absorva a radiação, e fique desligado tempo suficiente

para que possamos ver o decaimento temporal da luminescência. Assim, definimos as frequência da seguinte maneira: para amostras dopadas com itérbio utilizamos a frequência de 50Hz e em amostras co-dopadas com európio e nanopartículas de ouro, 35Hz.

Nos dois conjuntos de amostras tem-se uma particularidade que facilita a medida do tempo de vida, que reside no fato do estado excitado que dá origem as emissões ser único. Para o itérbio isso é mais claro pois esse elemento só apresenta dois níveis de energia (veja figura-1.2). Dessa forma, obtém-se o tempo de vida do estado excitado $^2F_{5/2}$ que decai para o nível $^2F_{7/2}$ emitindo radiação em torno de 980nm. O európio apresenta várias emissões com picos em 560nm, 598nm, 621nm, 657nm, 706nm, 745nm, 815nm, porém como descrevemos no item 1.5 todas elas originam-se do nível 5D_0 decaindo para os níveis 7F_J ($J = 0 - 6$) respectivamente, e dessa forma estamos interessados no tempo de vida do nível 5D_0 . A facilidade surge porque não é necessário o uso do monocromador para separar espectralmente a luminescência.

O cuidado que deve ser tomado é o uso de filtros apropriados para bloquear a passagem da luz do laser (eventualmente refletido pela amostra) para o detector. Para este fim utilizamos um filtro corta-banda na região do laser. A figura-4.3 mostra o desenho esquemático da montagem. O sinal do detector é medido por um osciloscópio da *Tektronix* modelo TDS-2022, e enviado ao microcomputador pela porta serial utilizando o *software* do próprio osciloscópio.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Introdução

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos com os experimentos descritos no item anterior. Dois conjuntos de amostras distintos foram estudados: no primeiro temos uma variação na composição da matriz vítrea a base de telúrio com uma dopagem idêntica de itérbio (tabela-2.1) e no segundo temos uma matriz vítrea idêntica à base de telúrio com dopagens e co-dopagens variadas de európio e nanopartículas de ouro (tabela-2.2). Faremos a apresentação dos resultados de forma separada para cada conjunto de amostra para uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

5.2 Dopagens com Itérbio

5.2.1 Absorbância

O primeiro passo foi à obtenção dos espectros de absorbância de cada amostra, utilizando para isso a montagem do item 4.3. O gráfico da figura-5.1 mostra a absorbância em função do comprimento de onda da luz incidente, essa é a banda de absorção característica do itérbio, onde vale a pena chamar a atenção para sua largura (~ 100nm), referente a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, como indicado na figura-5.2.

A origem do alargamento deve-se basicamente ao fato da matriz ser vítrea e portanto, cada sítio onde os íons Yb^{3+} estão inseridos poder apresentar um campo local ligeiramente diferente do sítio vizinho. Este tipo de alargamento é chamado de inomogêneo[28].

No gráfico da figura-5.1 vemos uma linha de fundo, que mesmo fora da banda de absorção do Yb^{3+} , não se reduz a zero. Esse fundo não se refere à absorção da amostra. Como descrito no item 4.3, o procedimento que dá origem a esse gráfico leva em conta a luz transmitida através da amostra (I), sem fazer distinção entre luz refletida, espalhada e absorvida. Parte da luz que não atravessa a amostra é devido à absorção quando a energia incidente é ressonante com bandas de absorção dos íons Yb^{3+} . No entanto, outra parte da luz incidente não atravessa a amostra devido à reflexão sofrida na interface da amostra e também ao espalhamento, seja pela presença de bolhas, defeitos ou partículas. Como a composição dos vidros é diferente, acreditamos que o fundo que aparece no gráfico da absorbância refere-se principalmente aos processos de reflexão e espalhamento. A absorbância sem este fundo é mostrada na figura-5.3.

É importante notar também que as diferenças nas composições provocam mudanças perceptíveis na forma de linha das bandas de absorção do Yb^{3+} .

A absorvância é uma grandeza extensiva e por essa razão podemos tirar conclusões equivocadas, já que não estamos considerando as dimensões da amostra. Utilizando a equação (3.6), os valores para a espessura das amostras (tabela-5.1) e os dados para as absorvâncias mostradas na figura-5.3 obtemos os coeficientes de absorção linear (α). O coeficiente de absorção linear nós diz o quanto cada amostra absorve independente de sua espessura, conforme mostra o gráfico da figura-5.4.

Tabela-5.1: Espessuras e concentração para o conjunto de amostras dopadas com Yb^{3+} .

Amostra	Espessura (cm)	Concentração ($\times 10^{20}$ íons/cm³)
B1	0,21	1,6901
B3	0,21	1,7115
B4	0,22	1,6198
T1	0,20	1,8032
Q1	0,20	1,4364
Q2	0,21	1,4059

Q3	0,21	1,5587
-----------	-------------	---------------

Comparando os valores para os coeficientes de absorção linear (figura-5.4) e as absorbâncias (figura-5.3), verificamos que as amostras não obedecem a mesma seqüência. Chamamos a atenção, por exemplo, para a amostra B4 que apresentou o segundo maior valor de pico para absorbância, mas essa é a amostra mais espessa do conjunto (tabela-5.1). No entanto, nos espectros da figura-5.4, a amostra B4 apresenta a quarta maior absorção linear. Por essa razão o coeficiente de absorção linear é uma grandeza importante, pois ele mostra como seria a absorbância se todas as amostras tivessem a mesma espessura.

Prosseguindo na análise dos coeficientes de absorção, verificamos que a amostra Q3 apresenta o maior valor de pico para α enquanto a Q1 que possui o menor valor. Observa-se ainda que a composição T1, apesar de possuir o segundo menor valor de pico, possui o maior valor de área, isso ocorre porque nessa composição é onde obtém-se a

maior largura da banda de absorção. Os valores para as áreas, larguras (determinadas entre os extremos das bandas de absorção) e os valores de pico do coeficiente de absorção linear estão na tabela-5.2.

Tabela-5.2: Valores para o pico, a largura e a área do coeficiente de absorção linear das amostras.

Amostra	Pico (cm ⁻¹)	Largura (nm)	Área (x10 ⁻⁷)
B1	2,867	101	55,4218
B3	3,025	105,5	63,29369
B4	2,94	104,5	54,59683
T1	2,822	117	64,39442
Q1	2,633	105	54,52233
Q2	3,002	115,5	58,9475
Q3	3,273	111,5	59,53405

A partir dos dados dos coeficientes de absorção linear utilizando a equação (3.8) com os valores das concentrações descritos na tabela-5.1 obtém-se a seção de choque de absorção para esse conjunto de amostras. A seção de choque é uma característica do íon na matriz hospedeira, e demonstra o quanto cada íon pode absorver de radiação em função da energia incidente. O gráfico da seção de choque de absorção está representado na figura-5.5. Esse mesmo conjunto de amostra foi estudado por Alencar e outros [24], os valores dos picos da seção de choque que eles encontraram em comparação aos obtidos nesse trabalho estão na tabela-5.3. As diferenças encontradas são devido as amostras serem vidros, mas essas variações são aceitáveis.

Tabela-5.3: Valores dos picos da seção de choque obtido por Alencar e outros, e os medidos nesse trabalho.

Amostra	Alencar (10 ⁻²⁰ cm ²)	Neste trabalho (10 ⁻²⁰ cm ²)
B1	1,9	1,70
B3	2,0	1,77
B4	2,1	1,82
T1	1,9	1,57

Q1	1,9	183
Q2	2,2	2,14
Q3	2,3	2,09

O cálculo da taxa de transição radiativa para o Yb^{3+} é feito de forma simples utilizando a expressão obtida quando se iguala as equações (3.31) com (3.32) e substituí-se o elemento de matriz na equação (3.33), usando a equação (3.8) para a relação entre o coeficiente de absorção linear e a seção de choque. A expressão encontrada é:

$$W = \frac{8\pi cn^2(2J'+1)}{\lambda_p^4(2J+1)} \int \sigma_{Abs}(\lambda) d\lambda \quad (5.1)$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração λ_p é o comprimento de onda do pico de absorção, J e J' são os momento totais dos níveis excitado e fundamental respectivamente e σ_{Abs} é a seção de choque de absorção representada na figura-5.5.

Essa simplicidade para o cálculo da taxa de transição, quando comparado a outros elementos terras-raras, é devido ao fato que o Yb^{3+} possui apenas dois níveis de energia. A tabela-5.4 mostra os valores obtidos do cálculo da equação (5.1) e as grandezas relevantes para o cálculo.

Tabela-5.4: Valores da área sob a curva da seção de choque de absorção, índice de refração, comprimento de onda do pico de absorção, taxa de transição radiativa e tempo de vida calculado para as amostras dopadas com Yb^{3+} .

Amostra	n	λ_p (nm)	Área sob σ_{Abs} ($\times 10^{-33} \text{m}^3$)	W (s^{-1})	τ_{cal} (ms)
B1	2,1	977,5	32,79207	895,700	1,116
B3	2,06	977,0	36,98142	974,007	1,027
B4	2,14	977,5	33,70591	956,068	1,046
T1	1,96	977,5	35,71119	849,712	1,177
Q1	2,06	977,5	37,95763	997,674	1,002
Q2	1,98	977,0	41,92865	1020,200	0,980
Q3	1,89	977,0	38,19468	846,780	1,181

Ainda na tabela-5.4 encontram-se os valores para os tempos de vida da transição radiativa (τ_{cal}), calculados pela equação (3.38) utilizando os valores de W calculados pela equação (5.1). Esses tempos serão utilizados posteriormente para obter a eficiência quântica para cada amostra.

A partir desses dados vemos que a composição que maximiza a seção de choque do íon Yb^{3+} é a Q2, porém essa composição incorpora a menor concentração de íons (tabela-5.1) do conjunto. Em relação à concentração de íons a amostra T1 é a que possui o maior valor, porém a seção de choque dessa amostra apresenta o menor valor de pico e terceiro menor valor de área.

5.2.2 Luminescência

Com a montagem experimental descrita no item 4.4 realizamos as medidas de luminescência. A excitação utilizada (532nm) não é ressonante com o íon terra rara, pois como vimos a única banda de absorção do Yb^{3+} é em torno de 980nm. O que fizemos foi uma excitação na matriz, que transfere a energia para os íons. Podemos considerar que a troca de energia entre a matriz e o íon é muito rápida quando comparada ao tempo de vida característico do íon. A figura-5.6 mostra um desenho esquemático da excitação seguida da emissão do íon em torno de 980nm.

O gráfico da Luminescência para todas as amostras dopadas com itérbio, está na figura-5.7. Nele pode-se ver que há uma considerável diferença tanto nas formas de linha de emissão como nas intensidades de emissão dos íons itérbio, em função da matriz onde está inserido, apesar do fato das concentrações de Yb^{3+} serem próximas, conforme mostra a tabela-5.1.

O fato dos espectros de luminescência apresentarem um pico em torno de 1030nm tem duas possíveis explicações: mesmo tendo uma concentração baixa de Yb^{3+} (1%) reabsorções em 980nm estão ocorrendo; como a excitação foi feita com um laser de

semicondutor que possui uma largura na base da banda de 40nm a segunda ordem de difração do laser refletido pela amostra produziu esse pico. Não foi possível verificar essas suposições no momento, ficando para uma análise futura.

A tabela-5.5 apresenta algumas características da luminescência, como a área sob a curva, o comprimento de onda do pico (λ_p) e a intensidade do pico (I_p), para efeito de comparação. A faixa espectral tomada para o cálculo das áreas sob a curva foi de 910 a 1055 nm.

Tabela-5.5: Características da luminescência

Amostra	Área da lumines. (u.a.)	λ_p (nm)	I_p (u.a.)
B1	59,50675	1030	0,8695
B3	84,461	1030	1,15
B4	156,495	1032	2,377
T1	116,444	1029	1,562
Q1	192,0225	1028	2,556
Q2	52,0045	1031	0,787
Q3	84,28475	1030	1,154

Esses valores mostram que as composições que apresentam as maiores intensidades de emissão são a Q1, seguida da B4, sendo também as duas amostras com os menores valores para a área do coeficiente de absorção linear (tabela-5.2).

5.2.3 Tempo de Vida

Ao analisarmos os dados da montagem experimental descrita no item 4.5, obtemos os tempos de vida do nível $^2F_{5/2}$ para cada amostra dopada com Yb^{3+} . O sinal medido pelo osciloscópio proveniente da luminescência da amostra é um decaimento exponencial onde o tempo característico desse decaimento é o tempo de vida que estamos interessados em

determinar. O gráfico (A) da figura-5.8 é um exemplo típico do sinal que medimos para o decaimento.

Utilizamos o software Origin para a análise dos dados, que consiste de vários passos: 1) suavizamos a curva utilizando a ferramenta do *Origin Smoothing FFT Filter* utilizando 200 pontos; 2) deslocamos a curva suavizada de modo que seu mínimo seja zero; 3) normalizamos a curva deslocada de forma que seu valor máximo seja 1. Depois desses três passos obtemos o gráfico (B) da figura-5.8; 4) passamos o eixo da intensidade para a escala logarítmica (\ln); 5) selecionamos apenas a parte que apresenta uma reta nessa escala, o gráfico (A) da figura-5.9 mostra a parte selecionada para todas as amostras; 6) ajustamos um decaimento exponencial aos pontos apresentados no gráfico (B) da figura-5.9, com esse ajuste obtemos o tempo de vida.

Tendo em mãos os tempos de vida experimentais (τ_{exp}) (tabela-5.6) e os tempos de vida calculados (τ_{cal}) (tabela-5.4), podemos determinar a eficiência quântica (η) para cada amostra através da equação (3.40). Os valores obtidos para as eficiências quânticas obtidas nesse trabalho se encontram na tabela-5.6. Com a expressão (5.2) conseguimos calcular a quantidade de calor gerada.

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{\text{exci}}}{\lambda_{\text{emi}}} \quad (5.2)$$

onde λ_{exci} é o comprimento de onda de excitação (532nm) e λ_{emi} é o comprimento de onda de emissão (1030nm). Os valores obtidos para a quantidade de calor gerado calculado neste trabalho (φ) e os valores medidos utilizando a técnica de lente térmica (φ_{TL}) extraídos de [27] também se encontram na tabela-5.6.

Tabela-5.6: Tempos de vida experimental (τ_{exp}), eficiência quântica (η), calor gerado calculado nesse trabalho (φ) e medido com a técnica de lente térmica (φ_{TL}).

Amostra	τ_{exp} (ms)	η (%)	φ (%)	φ_{TL} (%)
B1	0,608	54	72	62
B3	0,338	33	83	60
B4	0,608	58	70	65
T1	0,566	48	75	64
Q1	0,342	34	82	61
Q2	0,357	36	81	61
Q3	0,595	50	74	63

Vemos com esses dados que em média 55% da energia dada à amostra é perdida. Essa perda ocorre principalmente em forma de vibrações da rede e calor dissipado pela amostra. Isso porque foi considerando que processos de transferência de energia sejam

pequenos, em função da baixa concentração de íons Yb^{3+} . A maior eficiência ocorre na composição B4, e a menor para a composição B3. A comparação entre as quantidades de calor mostra que o valor medido com a técnica de lente térmica foi menor que o previsto.

5.3 Co-dopagens com Európio e Nanopartículas de Ouro

5.3.1 Absorção

Os espectros de absorvância medidos com o aparato descrito no item 4.3 para o conjunto de amostras dopadas com Eu^{3+} e nanopartículas de ouro estão representados na figura-5.10, na faixa espectral de 400 a 2800 nm.

Nesse conjunto de amostras temos um número bem maior de informações a serem analisadas. Considerando apenas o európio já teríamos mais informações, pois ele apresenta um número maior de níveis de energia, e nesse conjunto ainda temos a co-dopagem com as nanopartículas de ouro e as variações nos tempos de tratamento térmico. Nos gráficos da figura-5.10 vemos diversos picos, e a primeira tarefa é definir que transições eles representam. Pela figura-5.11 vemos os níveis de energia do európio e as transições que poderíamos observar na região onde foi obtido o espectro de absorção.

Das seis transições existentes na região do espectro analisada, podemos identificar quatro de forma bem nítida (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, 5D_2 , 7F_6 , 7F_5), e duas imperceptíveis (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, 5D_1). Nos gráficos da figura-5.12 vemos as bandas de forma ampliada. E podemos ver também que essas transições não aparecem na matriz e nas amostras dopadas somente com as nanopartículas de ouro, como esperado. Na figura-5.10 vemos além das transições do európio outras três transições bem nítidas em 690nm, 2660nm e 2700nm. No entanto, esses picos aparecem na matriz pura (A1), mostrando que não podem ser atribuídas nem ao európio nem às nanopartículas, podendo ser alguma contaminação sofrida durante o preparo das amostras.

Na literatura encontramos referências sobre a absorção na frequência de plasma devido às nanopartículas de ouro[44], que não foram observadas nesse conjunto de amostras. De acordo com a equação (3.51), há uma frequência de ressonância no espectro de absorção, à qual é dependente do tamanho das nanopartículas. No entanto, é importante lembrar que a posição e a largura da banda de absorção devido às oscilações de plasma dependem do tamanho e da variação do tamanho das partículas, respectivamente. Assim, podemos concluir que as nanopartículas presentes nessas amostras não possuem um tamanho característico, ou estão presentes em quantidades muito pequenas.

Uma conclusão que podemos tirar sobre a presença das nanopartículas e da variação no tempo de tratamento térmico é que há mudança na reflexão e no espalhamento da amostra. E essas mudanças não obedecem a um padrão em relação à concentração de partículas ou tempo de tratamento térmico.

A figura-5.13 mostra os espectros de absorção de nanopartículas com 10% de concentração em peso de ouro nas matrizes utilizadas neste trabalho. Verificamos claramente a absorção ressonante em 475nm, para diversos tempos de tratamentos térmicos, o que sugere que devem ser inseridas nanopartículas em maior concentração que 1 %.

A figura 5-14 mostra os coeficientes de absorção para diversas transições. Comparando esses gráficos vemos uma pequena variação nos valores dos coeficientes de absorção linear com a presença das nanopartículas. No entanto o fato das bandas terem um fundo muito alto e suas intensidades reais serem baixas, além de não apresentarem um padrão nas variações, não permite que seja tirada uma conclusão definitiva a respeito desse comportamento. A variação pode ser devido a uma variação na concentração real de íons em cada amostra. Os valores para o coeficiente de absorção linear foram obtidos a partir do valor da absorbância sem o fundo de escala utilizando a equação (3.6) e os valores da tabela-5.7 para a espessura.

Tabela-5.7: Espessuras das amostras.

Amostra	Espessura (cm)
A1	0,21
A2	0,22
A3	0,27
A4	0,26
A5	0,23
A7	0,20
A8	0,24
A10	0,24

Na tabela-5.8 estão os valores das áreas de cada banda com seus respectivos comprimentos de onda de pico.

Tabela-5.8: Áreas e comprimento de onda de pico das bandas de absorção.

Amostra	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	
	Área(x10 ⁻⁷)	Pico(nm)	Área(x10 ⁻⁷)	Pico(nm)
A2	0,98106	394,5	0,32111	465,5
A5	0,87381	394,5	0,27546	465,5
A7	0,87381	394,5	0,21978	465,5
A8	1,26989	395,0	0,35537	465,5
A10	1,2682	395,0	0,29658	465,5

Amostra	${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$		${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_5$	
	Área(x10 ⁻⁷)	Pico(nm)	Área(x10 ⁻⁷)	Pico(nm)
A2	39,91929	2078	8,03414	2204
A5	28,44163	2090	6,77491	2204
A7	35,90982	2074	7,0679	2202
A8	55,15209	2084	7,22292	2204
A10	56,35241	2080	6,74619	2206

Não é possível obter os parâmetros de Judd – Ofelt com essas bandas de absorção porque apenas duas delas, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$, são referentes a transições de dipolo-elétrico, aproximação utilizada na teoria de Judd – Ofelt. Utilizaremos o espectro de emissão para calcular os parâmetros e assim obter os tempos de vida radiativos.

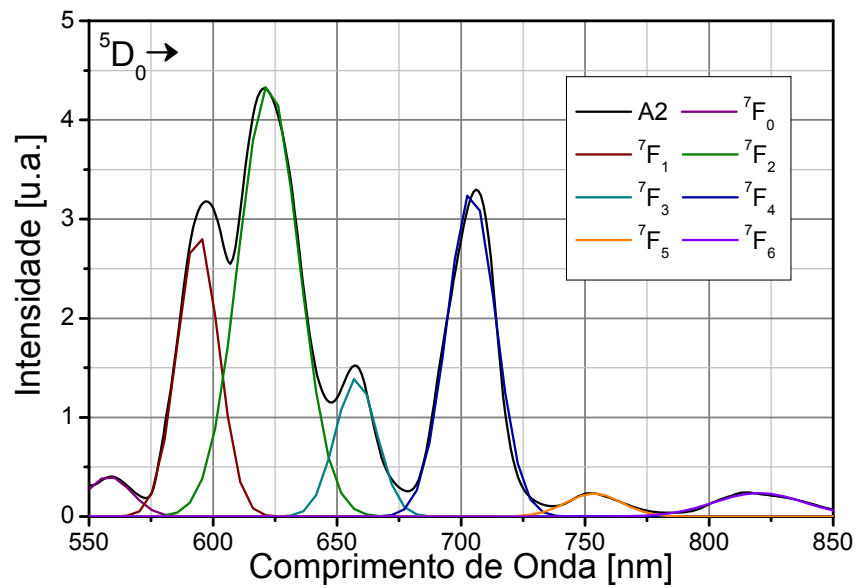
5.3.2 Luminescência

Como visto no item anterior, os íons de európio não possuem nenhuma absorção em 532nm, que é o comprimento de onda de excitação. Assim, da mesma forma que foi feito nas amostras dopadas com itérbio excitou-se a matriz, e permitindo que ocorra uma transferência de energia para os íons de európio, que decaem emitindo radiação característica de suas transições. A figura-5.15 apresenta os espectros de emissão das amostras, e a figura-5.16 apresenta os níveis de energia do Eu^{3+} com as respectivas transições.

As intensidades das emissões mostradas nos gráficos da figura-5.15 mostram que a introdução das nanopartículas de ouro reduziu a luminescência das amostras, onde essa redução foi mais acentuada para as concentrações de 0,5%.

Pode-se ver também com clareza que os tempos de tratamentos térmicos influem não só na intensidade de luminescência, mas apresentaram uma peculiaridade: para concentrações de 0,5% de nanopartículas de ouro quanto maior o tempo de tratamento térmico menor a intensidade de luminescência. Já para concentrações de 1% de nanopartículas de ouro, quanto maior o tempo de tratamento térmico maior a intensidade de luminescência. Essas relações podem ser vistas no gráfico da figura-5.17, onde relacionamos a área sob a curva da luminescência com o tempo de tratamento térmico.

Para calcular os parâmetros de Judd – Ofelt utiliza-se a equação (3.34) e as áreas sob a curva do espectro de emissão para cada transição. O gráfico da figura-5.18 é um exemplo da separação das bandas feito a partir dos dados mostrados nos gráficos da figura-5.15.



Os valores calculados para as áreas das contribuições de cada transição para todas as amostras contendo európio estão na tabela-5.9. Além das áreas das transições também

precisamos dos elementos de matriz apresentados na tabela-5.10 [31], o valor do índice de refração da amostra ($n=1,96$), o valor da carga do elétron ($e=4,8063 \times 10^{-10}$ stc, onde $\text{stc}^2 = \text{g} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-2}$) e o valor para $S_{0,1}^{dm}$ obtido de [32] com o valor de $1,07883 \times 10^{-41} \text{g} \cdot \text{cm}^{-5} \cdot \text{s}^{-2}$.

Tabela-5.9: Áreas da banda de emissão das respectivas transições.

Amostras	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$
A2	7,40253	59,78179	132,20965	29,30972	80,61117	6,55263	10,20988
A5	5,89562	44,81974	102,85601	18,96574	58,96574	3,58946	5,7106
A7	6,18716	39,73645	95,55696	15,89367	52,71996	2,88082	4,38566
A8	6,02276	48,45149	112,0671	21,41897	65,93977	4,09614	6,59754
A10	8,42832	53,7919	120,48708	24,95732	73,32853	5,13119	8,28193

Tabela-5.10: Elementos de matriz das transições por dipolo elétrico.

	$\ U^{(2)}\ ^2$	$\ U^{(4)}\ ^2$	$\ U^{(6)}\ ^2$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	0,0032	0	0
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	0	0,0023	0
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	0	0	0,0003

Pelos valores da tabela-5.10, vemos que para cada transição é possível calcular um parâmetro de Judd – Ofelt, resolvendo a equação (3.34) para Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) e substituindo os valores apresentados acima obtemos os parâmetros de Judd – Ofelt apresentados na tabela-5.11.

Tabela-5.11: Parâmetros de Judd – Ofelt ($\Omega_{2,4,6}$) calculados a partir do espectro de emissão.

Amostras	$\Omega_2(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20} \text{cm}^2)$	$\Omega_6(10^{-20} \text{cm}^2)$
A2	3,707028226	4,549041575	7,010834359
A5	3,846732549	4,438375237	5,230345663
A7	4,0309268	4,475892043	4,530685098
A8	3,877061128	4,591281139	5,589756351
A10	3,754527131	4,598854723	6,320226673

Com os parâmetros de Judd – Ofelt, os elementos de matriz da tabela-5.10 e a equação (3.33) chegamos às taxas de transição radiativas, devido à interação de dipolo elétrico. E utilizando a equação (3.37) obtemos a taxa de transição devido à interação de dipolo magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Os valores para as taxas de transição espontâneas estão na tabela-5.12.

Tabela-5.12: Taxa de transição espontânea para as transições mais relevantes.

Amostras	$W[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1](s^{-1})$	$W[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2](s^{-1})$	$W[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4](s^{-1})$	$W[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6](s^{-1})$
A2	120,5889259	266,6868906	162,6049405	20,59487451
A5	120,5889259	276,7373432	158,6491857	15,36454965
A7	120,5889259	289,9884406	159,9902193	13,30924199
A8	120,5889259	278,9192081	164,1147886	16,42034667
A10	120,5889259	270,1040038	164,3855055	18,56616039

Com os valores das taxas de transições pode-se calcular o tempo de vida radiativo (τ_{cal}) utilizando as equações (3.36) e (3.38). É importante ressaltar que se esta considerando apenas as contribuições das transições listadas na tabela-5.12, deixando de lado as contribuições das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, 7F_3 , 7F_5 . Esse procedimento evidentemente produzirá um erro para mais em τ_{cal} , porém é justificado devido ao fato que esse erro será pequeno uma vez que essas transições são pouco prováveis (baixa intensidade de luminescência). Os valores para as taxas de transições totais e τ_{cal} estão na tabela-5.13.

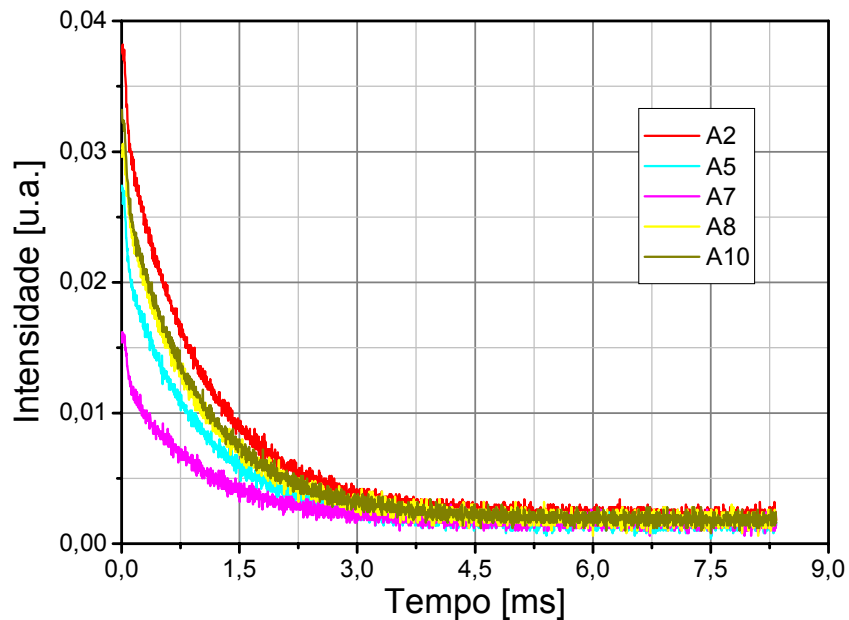
Tabela-5.13: Taxa de transição total de tempo de vida radiativo do nível 5D_0 .

Amostras	$W^T(s^{-1})$	$\tau_{cal}(ms)$
A2	570,476	1,7529
A5	571,34	1,7503
A7	583,877	1,7127
A8	580,043	1,724
A10	573,645	1,7432

Para os tempos de vida calculado encontra-se na literatura para vidros fosfatos (1,81ms) e para fluorofosfato (2,05ms). Os parâmetros de Judd-Ofelt para esses vidros são respectivamente, $\Omega_2=11,59 \times 10^{-20}\text{cm}^2$; $\Omega_4=6,24 \times 10^{-20}\text{cm}^2$; $\Omega_6=0,58 \times 10^{-20}\text{cm}^2$, e $\Omega_2=10,98 \times 10^{-20}\text{cm}^2$; $\Omega_4=4,03 \times 10^{-20}\text{cm}^2$; $\Omega_6=1,42 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ [33].

5.3.3 Tempo de Vida

Com a montagem experimental do item 4.5 utilizando o detector de silício obtém-se os decaimentos da luminescência devido à interrupção na excitação, que fornece o tempo de vida do nível excitado envolvido no processo, que para esse conjunto de amostra é o 5D_0 . A figura-5.19 mostra o sinal do decaimento obtido para as amostras luminescentes desse conjunto.



Fazendo os seis passos descritos no item 5.2.3 através do *software Origin* chegou-se nas curvas mostradas na figura-5.20, e nos tempos de vida para cada amostra descrita

na tabela-5.14. Nessa mesma tabela se encontram também as eficiências quânticas (η) para as amostras, que foram calculadas com a equação (3.40) utilizando os tempos calculados (τ_{cal}) da tabela-5.13 e os tempos experimentais (τ_{exp}) obtidos nesse item.

Tabela-5.14: Tempos de vida medidos e eficiência quântica.

Amostra	$\tau_{exp}(ms)$	$\eta(\%)$
A2	0,95956	54,7
A5	0,93072	53,2
A7	0,95962	56,0
A8	0,92457	53,6
A10	0,92755	53,2

Vemos que para esse conjunto de amostras em média 45% da energia dada à amostra é perdida. Durante as medidas que envolveram a excitação da amostra, luminescência e tempo de vida, verificou-se que as amostras contendo as nanopartículas de ouro sofreram grande aquecimento. Acredita-se que boa parte do calor gerado pelas amostras seja devido à presença das nanopartículas metálicas.

Capítulo 6

Conclusão

6.1 Introdução

O trabalho de caracterização de amostras tem como objetivo medir de forma confiável suas propriedades, para que posteriormente outros possam utilizar essas informações para diversas aplicações! Neste capítulo far-se-á um resumo dos resultados mais importantes obtidos, deixando a cargo de quem for utilizar esses dados definir que amostra é mais propícia para cada aplicação. Como se tem dois conjuntos distintos de amostras caracterizados os resultados serão discutidos de forma separada para cada uma.

6.2 Conjunto dopado com Yb^{3+}

Para este conjunto conclui-se que as diferentes composições da matriz modificam perceptivelmente as bandas de absorção do íon, tanto para a largura da banda quanto para sua intensidade de absorção. Uma atenção especial deve ser dada à amostra T1 que apresentou a banda de absorção mais larga, e às amostras Q3 e Q1 que tiveram o maior e o menor valor de pico de absorção, respectivamente. Destaca-se também as amostras T1 e Q2, devido a seus valores para a concentração de íons, sendo T1 a composição com maior número de íons por volume de amostra, e Q2 com o menor número. Estas amostras estão sendo preparadas com nanopartículas a fim de verificar se haverá aumento da eficiência da luminescência em função da presença de nanopartículas. Certamente serão utilizadas concentrações maiores de 1% de nanopartículas e tempos de tratamento térmico acima de 100h. Também tem-se como objetivo

utilizar a técnica de lente térmica para obter os valores da eficiência quântica, como técnica alternativa à medida dos tempos de vida.

Verifica-se também que a intensidade da luminescência do Yb foi alterada em função da composição dos vidros, sendo que essa variação pode estar relacionada com o processo de transferência de energia da matriz para os íons. Essa hipótese pode ser verificada com uma excitação diretamente na banda de absorção (em torno de 900nm é uma boa região para o bombeio). Da luminescência destacamos a composição Q1 para o máximo de luminescência obtido e a amostra Q2 para o mínimo.

Os tempos de vida apresentaram uma grande variação, até mesmo dentro de cada grupo (binário, ternário, quaternário). Para os valores experimentais dos tempos de vida temos no extremo as composições B1 e B4 com os maiores tempos de vida, e a composição B3 com o menor. As eficiências quânticas também tiveram uma grande variação, entre 58% (B4) e 33%(B3). Os valores para os tempos calculados ficaram todos aproximadamente iguais a 1ms. Isso indica que alterações na composição dos vidros podem reduzir significativamente a geração de calor, sem modificar a eficiência de emissão do Yb^{3+} de forma significativa.

6.3 Conjunto dopado e co-dopado com Eu^{3+} e nanopartículas de ouro

Neste conjunto vemos pelos espectros de absorbância que há uma forte influência das nanopartículas para a reflexão e espalhamento da luz, porém esses efeitos não possuem uma relação direta com a concentração das nanopartículas ou tempo de tratamento térmico. A presença dos íons de európio foi confirmada pelas bandas de absorção características. No entanto, a banda de absorção referente à frequência de plasma devido à presença das nanopartículas não foi observada. Isso possivelmente deve-se a três fatores principais: 1) pouca concentração de

nanopartículas (1%), 2) dispersão do tamanho das nanopartículas, 3) formação de aglomerados isolados. Tais hipóteses estão baseadas na mudança na reflexão e espalhamento, assim como a não observação da frequência de plasma. Considerando ainda a grande diferença na intensidade de luz espalhada, podemos concluir que processo de incorporação dessas nanopartículas ao vidro não é o mesmo para cada amostra.

A luminescência dos íons Eu^{3+} se mostrou evidentemente menor para as amostras contendo nanopartículas de ouro, apesar de novamente não apresentar um padrão claro com relação à queda da luminescência com a concentração de nanopartículas e tempo de tratamento térmico. Esse fato vem reforçar a teoria que a formação das nanopartículas ocorre de forma aleatória na matriz vítrea, mas sempre diminuindo a passagem da luminescência dos íons Eu^{3+} através da amostra.

Os tempos de vida e eficiências quânticas sofreram variações bem menores, quando comparado ao conjunto de amostras dopadas com Yb^{3+} . É importante ressaltar que mesmo o conjunto dopado com Yb^{3+} ter apresentando eficiência quântica menor, verificamos nas amostras contendo nanopartículas um aquecimento durante as medidas de luminescência e tempo de vida. Isso mostra que as nanopartículas possibilitam uma troca de calor mais rápido da amostra para o meio ambiente.

6.4 Perspectivas futuras

As amostras contendo Yb^{3+} já tiveram suas propriedades térmicas analisadas [27], essa análise complementa a caracterização da amostra. Em trabalhos futuros iremos acrescentar nanopartículas metálicas também nesse conjunto de amostras e verificarmos quais as mudanças nas propriedades térmicas e ópticas ocorrem.

O conjunto contendo európio e nanopartículas de ouro ainda não teve suas características térmicas verificadas, sendo então mais um trabalho a ser realizado. A verificação da forma e tamanho das nanopartículas nas amostras assim como a real concentração de cada elemento é outro ponto importante a ser estudado no futuro. Como esse é o primeiro conjunto de amostra amostras com európio e nanopartículas produzido no Laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo com a supervisão da Dr. Luciana R. P. Kassab, é de se esperar que com as informações obtidas nesse trabalho ocorra uma melhora na produção das amostras e possamos obter mais informações no futuro próximo sobre os processos reais envolvidos.

Referências

-
- [1] Capobianco, J. A.; Prolux, P. P.; Bettinelli, M; Negrisolo, F; Phys. Rev. B, **42**, 5936 (1990)
- [2] <http://www.tabelaperiodica.hpq.ig.com.br/lantanideo.htm>.
- [3] <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02110.html>.
- [4] Nascimento, César Moura – Absorção Saturável Reversa em Íons Terras-Raras – Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Mestre em Física Básica – Juiz de Fora, 2004.
- [5] Física Quântica; Robert Eisberg, Robert Resnick; Editora Campus, 1979.
- [6] Judd, B.R., Phys. Rev., **127**, 750 (1962).
- [7] Ofelt, G.S., Chem Phys., **37**, 511 (1962).
- [8] <http://pt.wikipedia.org/wiki/It%C3%A9rbio>
- [9] Martín, I. R.; Rodrigues, V.D.; Lavín, V.; Rodríguez-Mendoza, U.R., J. Appl. Phys., **86**, 935 (1999).
- [10] Pecoraro, E.; de Souza, D.F.; Lebullenger, R.; Hernandez, A. C.; Nunes, L. A. O.; J. Appl. Phys. **86**, 1 (1999).
- [11] Tanabe, S.; Kouda, T.; Hanada, T. Opt. Mater., **12**, 35 (1999).
- [12] Koch, R.; Clarkson, W. A.; Hanna, D. C.; Jiang, S.; Myers, M. J.; Rhonehouse, D.; Hamlin, S. J.; Griebner, U.; Schönngel, H. Opt. Commun., **134**, 175 (1997).
- [13] Deloach, L.D.; Payne, S.A.; Chase, L.L.; Smith, L.K.; Wayne L. K.; Krupke, W. F.; IEEE J. Quantum Electron. QE-29, p. 1179, 1993.
- [14] Fan, T. Y.; Klunk S.; Heinein, F. Optics Lett., **18**, 423 (1993)
- [15] Mix, E.; Heumann, E.; Huber, G.; Ehrtd.; Seeber, W. OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers, **24**, B.H.T. Chai and S.A. Payne (Optical Society of America, Washington, D.C., 1995)
- [16] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Eur%C3%B3pio>
- [17] Lavín, V.; Rodríguez-Mendonza, U. R.; Martín, I. R.; Rodríguez, V. D.; J. Non-Cryst. Solids, **319**, 200 (2003)
- [18] Souza, R. F.; Alencar, M. A. R. C.; Hickmann, J. M.; Kobayashi, R.; Kassab, L. R. P.; Appl. Phys. Lett., **89**, 171917 (2006)

-
- [19] Glasses For Photonics; Masayuki Yamane, Yoshiyuki Asahara; Cambridge University Press, capítulo 1 (2000)
- [20] Nagpal, V. J.; Davis, R. M.; Riffle, J. S.; A Physicochem. Eng. Asp., **87**, 25 (1994)
- [21] Petit, L.; Manuad, J. P.; Mingotaud, C.; Ravaine, S.; Duguet, E.; Mater. Lett. **51**, 478 (2001)
- [22] Hayakawa, T.; Selvan, S. T.; Nogmi, M.; J. Non-Cryst. Solids, **16**, 259 (1999)
- [23] Hayakawa, T.; Selvan, S. T.; Nogmi, M.; Appl. Phys. Lett. **74**, 1513 (1999)
- [24] Souza, R. F.; Alencar, M. A. R. C.; Hickmann, J. M.; Kobayashi, R.; Kassab, L. R. P.; Appl. Phys. Lett., **89**, 171917 (2006)
- [25] Yonesaki, Y.; Tanaka, K.; Narazaki, A.; Si, J. H.; Hirao K.; J. Phys. D: Appl. Phys., **35**, 2026 (2002)
- [26] Pan, Z.; Morgan, S. H.; J. Non-Cryst. Solids; **210**, 130 (1997)
- [27] Kassab, L. R. P.; Kobayashi, R. A.; Bell, M. J. V.; Carmo, A. P.; Catunda, T.; J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, 4073 (2007)
- [28] Introduction to Modern Optics; Grant R. Fowles; Dover Publications, 1989.
- [29] Laser Spectroscopy; Wolfgang Demtröder; Springer, 1996.
- [30] Quantum Electronics, Amnon Yariv, 3ª edição, Wiley 1988.
- [31] Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Rajnak, K.; J. Chem. Phys., **49**, 4424 (1968).
- [32] Zheng, Z. Q.; Liang, H.; Ming, H.; Zhang, Q. J.; Chen, B.; Sun, X. H.; Xie, J. P.; Chin. Phys. Lett., **20**, 654 (2003)
- [33] Surendra Babu, S.; Babu, P.; Jayasankar, C. K.; Sievers, W.; Tröster, Th.; Wortmann, G.; Journal of Luminescence, **126**, 109 (2007)
- [34] C. H. Anderson; E. S. Sabisky; Phys. Rev.; **178**, 547 (1969)
- [35] A. Sennaroglu; I. Kabalci; A. Kurt; U. Demirbas; G. Ozen; J. Lumi.; **116**,79 (2006)
- [36] Radiationless Processes; Baldassare Di Bartolo, Velda Goldberg; Plenum Press, página 383 (1980)
- [37] Quirino, Welber Gianini - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE VIDROS TETRAFOSFATOS DOPADOS COM Yb3+ - Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Mestre em Física Básica – Juiz de Fora, 2003.
- [38] G. Mie. Ann. Phys. 25 (1908) 377.
- [39] Bohren C F and Huffman D R 1998 Absorption and Scattering of Light by small particles (New York:Wiley) p 140.

-
- [40] G. R. Fowles. Introduction to Modern Optics. Dover Publications. Second Edition 1989.
- [41] K. H. Drexhage. J. Lumin. 12 (1970) 693.
- [42] A. Pinchuk, Plessen G, Kreibig, J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 3133 (2004).
- [43] Carmo, Alexandre Peixoto do - **Processos não lineares em matriz vítrea dopada com íons Er³⁺ - Monografia** apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para a obtenção do Título de Bacharel em Física Básica – Juiz de Fora, 2006.
- [44] Tomokatsu Hayakawa, S. Tamil Selvan, Masayuki Nogami; J. Non-Cryst. Solids, **259** 16 (1999)