UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

IDELMA APARECIDA ALVES TERRA

Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}

São Carlos

2013

IDELMA APARECIDA ALVES TERRA

Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}

Versão Corrigida

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

São Carlos
2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

T3231 Terra, Idelma Aparecida Alves
Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} / Idelma Aparecida Alves Terra ; orientador Luiz Antônio de Oliveira Nunes. - São Carlos, 2013.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Espectroscopia. 2. Conversão ascendente de energia. 3. Conversão descendente de energia. 4. Vidro aluminossilicato de cálcio. 5. Vidro tetraborato de cálcio-lítio. 6. Nano-cristais de zircônia. 7. Térbio. 8. Itérbio.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **IDELMA APARECIDA ALVES TERRA.**

Título da tese: "Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} ".

Data da defesa: 05/07/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Luis Antonio de Oliveira Nunes (Orientador)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Dr. **Sandro Marcio Lima**
(Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS)

Prof. Dr. **João Carlos Silos Moraes**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Ilha Solteira)

Prof. Associado **Cleber Renato Mendonça**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Associado **Maximo Siu Li**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de
Materias:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

DEDICATÓRIA

A Deus.

Ao meu pai Clarindo (in memoriam) e à minha mãe Margareth, que passaram por inúmeras privações para que eu pudesse ter esta oportunidade, e aos meus irmãos Ednei e Luciane. A minha dedicatória com amor, admiração e gratidão, pelo carinho, presença e apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, fé, força para realização deste trabalho e pelas inúmeras graças alcançadas.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes pelo aprendizado profissional e pessoal, pela dedicação e apoio desde o meu mestrado, e pela orientação deste trabalho.

À Profª. Maria Cristina Terrile pela presença, apoio, conselhos, discussões, sugestões e correções de praticamente todos os meus trabalhos, incluindo minha tese, pela preocupação com a minha formação e principalmente pela amizade ao longo destes anos. Foi um prazer dividir mais de uma década da minha vida com a professora.

Ao Prof. Rene Ayres de Carvalho (in memoriam) pelo exemplo como pessoa e como profissional da educação, incentivo, apoio e torcida desde a minha iniciação científica até o início do meu doutorado quando suas forças físicas já lhe faltavam.

À Aline M. Farias, Francine B. G. Astrath, Giselly S. Bianchi, José M. Carvalho, Juliana Mara Pinto de Almeida e aos professores Mauro Luciano Baesso (UEM), Hermi Felinto de Brito (IQ-USP) e Antônio Carlos Fernandes (IFSC-USP) pelas amostras e discussões que renderam muitos frutos.

Ao Dr. Luis José Borrero González pelos inúmeros ensinamentos e discussões, pelas conquistas alcançadas neste trabalho, pelas palavras de otimismo e incentivo, pelo companheirismo, pela convivência sempre bem humorada e principalmente pela amizade.

Ao Josimar L. Sartori, Roberto Fukuhara e Lucas Assirati por compartilharem comigo os seus conhecimentos, auxiliando em muito no aprendizado, pelo apoio, além das conversar e risadas.

Aos funcionários da biblioteca IFSC, exemplo de excelência.

Aos funcionários do serviço de pós-graduação pela competência e responsabilidade nas atividades desenvolvidas.

A equipe de apoio (vigilantes e funcionárias da limpeza) obrigada pelos sorrisos de todas as manhãs.

*Aos amigos **Mike Melo, Filipe Silva, André Brisolari** (in memoriam), **Nirton, Valquíria, Rafael, Vinícius, Isa, Fran** pelo apoio, pela amizade e agradável convivência diária.*

*Ao **Tarcísio R. Figueredo**, pela amizade e paciência em corrigir o texto da minha tese.*

*Aos membros da **Pastoral de Rua de São Carlos**, responsáveis por muitas risadas neste período e pelas palavras de apoio e incentivo. Obrigado por me mostrarem que “a fé, por si só, se não for acompanhada de obras, está morta”. Em especial, aos queridos amigos **Talita Martins Lacerda e Antônio Lourenço** pelos momentos ímpares que pude dividir com vocês, pelas palavras oportunas e pela presença positiva e agradabilíssima.*

*À amiga **Rita Cássia dos Anjos** pelas vezes que deixou suas obrigações e seu descanso de lado para me ouvir, me dar conselhos, me ensinar e pelas orações ao lado desta caminhada.*

*Aos queridos amigos, **Fernando Rodrigues da Conceição, Gustavo Targino Valente e Josiane Pereira Torres** pelas incontáveis vezes que me ouviram e me ofereceram um ombro amigo, pela demonstração de carinho e atenção e pela amizade sincera.*

*Agradeço à minha **Família** por sempre me apoiaram em todos os momentos, pela união e amor.*

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho, e cujos nomes não foram mencionados, meu profundo agradecimento.

Muito Obrigada.

"As tribulações a que o Senhor o sujeitou e o sujeitará são todas indicações do amor divino e são jóias para a alma. O inverno passará e a primavera eterna virá. Quanto mais fortes forem as tempestades do inverno, tanto mais ricas serão as belezas da primavera."

Santa Teresinha do Menino Jesus

RESUMO

TERRA, I. A. A. (2013). **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}** . 218p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

A busca por alternativas viáveis de produção de energia limpa e renovável, utilizando recursos naturais, tem sido um grande desafio. Em especial, o interesse no uso da energia solar para obter energia elétrica tem aumentado. Todavia, as células solares convencionais que são confeccionadas a partir de silício cristalino (Si-c) apresentam uma eficiência de conversão limitada, principalmente, devido às perdas por incompatibilidade espectral. Sendo assim, um dos objetivos dos pesquisadores na área de fotovoltaicos tem sido converter eficientemente fótons da região do visível do espectro solar para a região do infravermelho, onde a célula solar de Si-c possui maior eficiência. A eficiência desta conversão poderia ser melhorada de 28% até 40% usando conversores de energia compostos por íons terras raras. Neste trabalho foram estudadas as propriedades espectroscópicas dos íons terras raras Têrbio (Tb^{3+}) e Ítêrbio (Yb^{3+}), embebidos em três diferentes materiais: vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7%) (LSCAS), vidro tetraborato de cálcio-lítio (Calibo) e nano-cristais de óxido de zircônia (ZrO_2). Sendo assim, nossos estudos visam elucidar os mecanismos geradores dos processos de conversão ascendente e descendente de energia. No processo de conversão ascendente de energia há conversão dos fótons de excitação de baixa energia na região do infravermelho em fótons de alta energia na região do visível. Por outro lado, no processo de conversão descendente de energia ocorre a conversão dos fótons de excitação de alta energia na região do ultravioleta/visível em um ou mais fótons de baixa energia na região do infravermelho. As propriedades espectroscópicas dos materiais estudados foram discutidas a partir das medidas de absorção, luminescência, excitação, evolução temporal da luminescência, curva de potência, difração de raios-X, X-Ray Absorption Near Edge Structure e ressonância paramagnética eletrônica, em função da concentração dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Os resultados mostraram que todas as amostras apresentam conversão ascendente de energia. Assim como, em todas as amostras ocorre o processo de conversão descendente de energia. Em ambos os processos foram identificados os mecanismos geradores dos mesmos. Estes resultados mostram um avanço nos estudos dos processos de conversão ascendente e descendente de energia em sistemas co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Os resultados sugerem que os materiais estudados podem ser empregados para aumentar a eficiência de conversão da célula solar de Si-c via conversão descendente de energia.

Palavras-chave: Espectroscopia. Conversão ascendente de energia. Conversão descendente de energia. Vidro aluminosilicato de cálcio. Vidro tetraborato de cálcio-lítio. Nano-cristais de Zircônia. Têrbio. Ítêrbio.

ABSTRACT

TERRA, I. A. A. (2013). **Spectroscopic investigation and study of the processes of energy conversion in Tb^{3+} and Yb^{3+} ions co-doped glasses and nanocrystals**. 218 p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

The search for possible alternatives to produce clean and renewable energy using the natural resources has been a great challenge. In particular, the interest to use the solar energy to produce electricity has been increased. However, crystalline silicon-based (c-Si) conventional solar cells have limited conversion efficiency, mainly due to spectral mismatch losses. Thus, one of the goals of some researchers in the photovoltaic field has been to efficiently convert photons in the visible region of the solar spectrum to the infrared region, where the c-Si solar cell has its higher efficiency. The efficiency of this conversion could be enhanced from 28% up to 40% using energy converters based on rare-earths ions. In this work, the spectroscopic properties of rare earth ions, such as Terbium (Tb^{3+}) and Ytterbium (Yb^{3+}) embedded in three different materials were studied: low- silica calcium aluminosilicate glass (7%) (LSCAS), lithium calcium tetraborate glass (Calibo) and zirconium oxide nano-crystals (ZrO_2). Thus, our studies aimed to elucidate the mechanisms that generate the Up-conversion and Down-conversion processes. In the Up-conversion process, there is the conversion of the low-energy excitation photons in the near-infrared to high-energy photons in the visible. On the other hand, in the Down-conversion process there is the conversion of the high-energy excitation photons in the ultraviolet/visible region to low-energy photons in the near-infrared region. The optical properties of the studied materials were discussed through absorption, luminescence, excitation, temporal evolution of the luminescence, power curve, X-ray diffraction, X-Ray Absorption Near Edge Structure and electron paramagnetic resonance measurements, as a function of the concentration of Tb^{3+} and Yb^{3+} ions. The results showed that all samples exhibit Up-conversion process. In addition, in all samples occurs the Down-conversion process. In both processes were identified the mechanisms that produce them. These results show a breakthrough in the studies of the Up-conversion and Down-conversion processes in Tb^{3+} and Yb^{3+} co-doped systems. The results suggest that the materials are applicable in enhancing the conversion efficiency of the Si-c solar cell via NIR Down-conversion.

Keywords: Spectroscopy. Up-conversion process. Down-conversion process. low- silica calcium aluminosilicate glass. lithium calcium tetraborate glass. Zircon Nano-crystals. Terbium. Ytterbium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Espectro solar AM1.5, de radiação de corpo negro a 5777 K e da curva de resposta de célula solar de Si-c.	35
Figura 1.2: Mecanismos de perda na célula solar Si-c de junção única: 1- Termalização para rede, 2-Transparência, 3- Recombinação, 4-Perdas na junção p-n.	35
Figura 1.3: (a) Estrutura de uma célula solar de tripla junção (GaInP, GaAs e GaInAs). (b) Eficiência quântica externa de cada junção da célula solar GaInP/GaAs/ GaInAs.	38
Figura 1.4: Representação esquemática do processo de conversão ascendente de energia. ...	39
Figura 1.5: Conversão descendente de energia por (a) <i>Down-shifting</i> e (b) <i>Quantum cutting</i>	40
Figura 1.6: Esquema de uma célula solar de Si-c com uma camada de material conversor descendente de energia, uma camada de material conversor ascendente de energia e uma camada refletora.	41
Figura 1.7: Espectro solar AM1.5 e resposta típica de uma célula solar Si-c em função do comprimento de onda.	42
Figura 2.1: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes e transições laser de íons TR^{3+} reportadas em vidros. Comprimento de onda em μm	51
Figura 2.2: (a) Cédula de euro marcadas com complexo dopado com Eu^{3+} e Eu^{2+} (b) Mesma cédula sob excitação em 245 nm.	54
Figura 2.3: (a) Pistola .40 com munição convencional não marcadas com TR^{3+} , após disparo. (b) Pistola .40 com munição convencional marcadas com íons TR^{3+} (Yb^{3+} e Tb^{3+}), após disparo, ambas iluminadas por UV em 254 nm.	55
Figura 2.4: Diagrama de níveis do Yb^{3+} , mostrando o desdobramento dos níveis Stark.	57
Figura 2.5: Diagrama de níveis do Tb^{3+} e suas principais transições.	59
Figura 2.6: Curva de transmissão do vidro aluminato de cálcio não dopados fundido ao ar (a) e fundido à vácuo(b).	62
Figura 2.7: Espectro de transmissão do vidro Calibo não dopado, preparada a atmosfera ambiente.	63
Figura 3.1: Representação da interação do campo ligante ou cristalino.	67

- Figura 3.2:** (a) Localização relativa das distâncias entre os núcleos e elétrons dos íons doador e aceitador. (b) Diagrama de níveis representando o processo de transferência de energia entre os íons aceitador e doador. 74
- Figura 3.3:** Representação da superposição das formas de linha de absorção do íon aceitador (f_A) e emissão (f_D) do íon doador. 77
- Figura 3.4:** Simulação da curva de decaimento da luminescência do íon doador, considerando somente o decaimento intrínseco do doador, sem transferência de energia do íon doador para o aceitador (linha vermelha) ou migração de energia. Simulação da curva de decaimento da luminescência do íon doador, considerando transferência de energia do íon doador para o aceitador, a qual ocorrer nos primeiros milissegundos (ms) e migração de energia que é dominante para tempos longos (linha azul). 82
- Figura 3.5:** Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando alguns dos possíveis mecanismos do processo de conversão ascendente de energia. 86
- Figura 3.6:** Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando possíveis mecanismos *Down-shifting* geradores do processo de conversão descendente de energia. As setas de excitação e emissão são indicadas por linhas sólidas, e a transferência de energia (TE) e decaimento multifônon (DM) são indicados por setas tracejadas. 88
- Figura 3.7:** Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando alguns dos possíveis mecanismos *Quantum cutting* geradores do processo de conversão descendente de energia. As setas de excitação e emissão estão são indicadas por linhas sólidas, e a transferência de energia (TE) e relação cruzada (RC) são indicadas por setas tracejadas. 89
- Figura 3.8:** Diferentes mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia em sistemas co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} : (a) Transferência de energia assistida por fônons, (b) Transferência de energia envolvendo nível virtual e (c) Transferência de energia cooperativa. A excitação e emissão estão indicadas por linhas sólidas e os mecanismos de transferência por linhas tracejadas. 92
- Figura 3.9:** Espectro de emissão do $KYb(WO_4)_2$ dopado com Tb^{3+} sob excitação em 308 nm. Reproduzido do J. Lum. 92, 229, (2001) Elsevier Science B.V. 93
- Figura 3.10:** Curva de potência das emissões do Tb^{3+} e Yb^{3+} ($\lambda_{exc} = 308$ nm), em escala logarítmica. Reproduzido do J. Lum. 92, 229, (2001). Elsevier Science B.V. 94
- Figura 3.11:** (a) Curva de decaimento temporal da luminescência do Tb^{3+} (5D_4) para diferentes concentrações de Yb^{3+} com os resultados das simulações. Os pontos são referentes aos dados experimentais. As linhas solidas são as curvas de simulação usando o modelo de transferência de energia cooperativo. Linhas tracejadas são referentes à simulação usando o modelo de transferência de energia acretivo. (b) Curvas da simulação para o modelo de transferência de energia assistida por fônons. Em ambas

figuras a concentração de Tb^{3+} estão indicadas. Reproduzido do Phys. Rev. B, 71, 014119. (2005).	95
Figura 3.12: (a)Espectro de luminescência do vidro oxifluoreto dopado somente com 1% Tb^{3+} e co-dopado com 1% Tb^{3+} e 5% Yb^{3+} , sob excitação em 473 nm. (b) Curva de potência da emissão do Tb^{3+} e do Yb^{3+} , sob excitação em 473 nm, em escala logarítmica. Reproduzido do J. Appl. Phys. 110, 113503 (2011).	97
Figura 3.13: Esquema do diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} mostrando o mecanismo de transferência de energia cooperativa. Equações de taxa para os estados excitados. Reproduzido do J. Appl. Phys. 110, 113503 (2011).	98
Figura 3.14: Espectro de luminescência de cristais de $NaFY_4$ co-dopadas com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , (x, concentração de Yb^{3+}), sob a excitação em 473 nm. Curva de potência da emissão do Yb^{3+} ($\lambda_{Exc}=473$ nm), em escala logarítmica. Reproduzido do Optics Letters. 37, 4, 521 (2012).	100
Figura 3.15: Esquema do diagrama de níveis em uma matriz co-dopada com íons Tb^{3+} - Yb^{3+} mostrando os mecanismos gerados do processo de conversão descendente de energia. Reproduzido do Optics Letters. 37, 4, 521 (2012).	101
Figura 3.16: Curvas de potência da emissão do Yb^{3+} experimentais e simuladas para as amostras de $NaYF_4$ co-dopada com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Reproduzido do Optics Letters. 37, 4, 521 (2012).	104
Figura 4.1: Esquema do espectrômetro Lambda 900 UV/VIS/NIR.....	110
Figura 4.2: Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência Stokes e conversão ascendente de energia.	111
Figura 4.3: Esquema do Flúorímetro comercial (fluorolog SPEX/1680).	113
Figura 4.4: Esquema da montagem utilizada nas medidas da evolução temporal da luminescência dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+}	114
Figura 5.1: Diagrama de níveis do íon Tb^{3+} , com a representação dos possíveis processos de transferência de energia. As setas que indicam excitação, absorção de estado excitado (AEE) e transições de emissão estão indicadas por linhas sólidas. Decaimento multifônon (DM), relaxação cruzada (RC_1) e conversão ascendente Auger (CAA) são indicados por linhas tracejadas.....	117
Figura 5.2: Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com 5,0% de Tb^{3+} . No detalhe a intensidade integrada da absorção da banda em 488 nm em função da concentração de Tb^{3+}	119
Figura 5.3: Espectro de excitação da amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} , monitorando em 544 nm.	120

- Figura 5.4:** Espectros de luminescência dos vidros LSCAS: $x\%Tb^{3+}$ (sendo $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$). No detalhe tem-se a intensidade de emissão da banda em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de Tb^{3+} 121
- Figura 5.5:** Espectros de luminescência dos vidros LSCAS: $x\%Tb^{3+}$ (sendo $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$) normalizado na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. No detalhe tem-se a intensidade integrada das emissões das bandas na região do UV-Azul ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$) em função da concentração de Tb^{3+} 122
- Figura 5.6:** Curvas de decaimento temporal da luminescência das transições: (a) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) e (b) $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm). 123
- Figura 5.7:** Espectros de conversão ascendente de energia corrigido pela concentração de Tb^{3+} das amostras de vidro LSCAS: $x\% Tb^{3+}$, sob excitação em 488 nm . O detalhe (a) mostra a dependência da intensidade integrada das bandas $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ em função da concentração de íon Tb^{3+} . O detalhe (b) mostra a dependência da intensidade de emissão da banda em 381 nm em função da potência de excitação em 488 nm 125
- Figura 5.8:** (a) Espectros de luminescência do íon Tb^{3+} no vidro LSCAS: $Tb^{3+}+Yb^{3+}$, sob excitação em 325 nm . No detalhe da figura (a) são mostradas as intensidades integradas das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, corrigida pela concentração de Tb^{3+} em função da concentração de Tb^{3+} . (b) Diagrama de níveis parcial do Tb^{3+} 128
- Figura 5.9:** Intensidade da luminescência da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) do íon Tb^{3+} no conjunto C (LSCAS: $2,0\%Tb^{3+}+y\%Yb$) em função da concentração de Yb^{3+} , $\lambda_{Exc} = 325\text{ nm}$. As linhas são guias para os olhos. 129
- Figura 5.10:** Curvas de decaimento temporal da luminescência do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} para duas amostras do conjunto C. 130
- Figura 5.11:** Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , indicando os processos conversão de energia ascendente (CAE). Excitação, absorção de estado excitado (AEE) e transições de emissão são indicadas por linhas contínuas, o decaimento multifônon (DM), mecanismos de relaxação cruzada (RC_1 e RC_2), sensibilização cooperativa assistida por fônons ($SC+kT$) e luminescência cooperativa (LC) são indicados por linhas tracejadas. 131
- Figura 5.12:** Espectros de luminescência obtidos via processo de conversão ascendente de energia do conjunto B (LSCAS: $x\%Tb^{3+}+5,0\%Yb^{3+}$) à temperatura ambiente ($296K$). No detalhe (a) tem-se a ampliação da região do UV-azul e no detalhe (b) a dependência da intensidade integrada da emissão em 380 nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$) em função da concentração de Tb^{3+} 132
- Figura 5.13:** Curva de potência da intensidade de emissão via conversão ascendente de energia das transições $Tb^{3+}: ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) e $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (438 nm) em função da potência de excitação em 980 nm 133
- Figura 5.14:** (a) Espectros de luminescência via conversão ascendente de energia da amostra LSCAS: $2,0\%Tb^{3+}+5,0\%Yb^{3+}$ a $123K$ (a) e a ($296K$) (b). 134

- Figura 5.15:** Curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} (544 nm) de ambos os conjuntos de amostras LSCAS: Tb,Yb (B e C), obtidos por meio do processo conversão ascendente de energia ($\lambda_{Exc}=980$ nm). 136
- Figura 5.16:** Curvas de evolução temporal da luminescência do Tb^{3+} via CAE: (a) do Conjunto B e (b) do Conjunto B. 137
- Figura 5.17:** Evolução temporal da luminescência via conversão ascendente de energia do íon Tb^{3+} para amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} +5,0% Yb^{3+} , monitorando em 544 nm sob excitação em 980 nm (5 ns) em diferentes temperaturas. O detalhe mostra os tempos de subida e probabilidades de transferência $Yb \rightarrow Tb$ 138
- Figura 5.18:** Diagrama de nível simplificado dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , mostrando o processo de sensibilização cooperativa assistido de fônons, e os níveis Stark do Tb^{3+} : 5D_4 139
- Figura 5.19:** Espectros de luminescência do Yb^{3+} via conversão descendente de energia, para as amostras LSCAS: 2,0% Tb^{3+} +y% Yb^{3+} 141
- Figura 5.20:** Espectro de excitação da amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} +12,0% Yb^{3+} monitorando a emissão do íon Yb^{3+} em 980 nm. 142
- Figura 5.21:** Diferentes mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia em sistemas co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} : (a) Transferência de energia assistida por fônons, (b) Transferência de energia em duas etapas e (c) Transferência de energia cooperativa. A excitação e emissão estão indicadas por linhas sólidas e os mecanismos de transferência por linhas tracejadas. 143
- Figura 5.22:** Curva de intensidade de emissão CDE da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (980 nm) em função da potência de excitação em 488 nm, no íon Tb^{3+} 143
- Figura 6.1:** (a) Espectro de absorção dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} na matriz vítrea Calibo: 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} ; (b) Intensidade da absorção da transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} (em 950 nm) em função da concentração de íons Yb^{3+} ; (c) Intensidade da absorção $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (em 488 nm) em função da concentração de íons Tb^{3+} 148
- Figura 6.2:** (a) Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} indicando excitação e emissões resultantes e decaimento multifônon (DM) e relaxação cruzada (RC_1). (b) Espectro de luminescência da amostra Calibo 0,5% Tb^{3+} +1,0% Yb^{3+} , $\lambda_{Exc} = 325$ nm. (c) e (d) mostram a variação da intensidade da banda de emissão do Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de íons Yb^{3+} (conjunto A) e Tb^{3+} (conjunto B). 152
- Figura 6.3:** Intensidade corrigida pela concentração de Tb^{3+} da banda de emissão do Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de íons Yb^{3+} (conjunto A) e Tb^{3+} (conjunto B). As linhas são guias para os olhos. 154
- Figura 6.4:** Curvas de decaimento temporal da luminescência a partir do nível 5D_4 do Tb^{3+} , em 544 nm. No detalhe os valores dos tempos de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} em função da concentração de íons Yb^{3+} 154

Figura 6.5: Diagrama de níveis parcial dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , mostrando o processo de conversão ascendente de energia por sensibilização cooperativa assistida por fônons (SC+Fônons), relaxação cruzada (RC_1 e RC_2), absorção de estado excitado (AEE)... 156

Figura 6.6: (a) Espectro de luminescência via conversão ascendente de energia na região do visível da amostra Calibo: 0,5% Tb^{3+} +1,0% Yb^{3+} , $\lambda_{Exc} = 980$ nm. (b) e (c) apresenta a dependência da intensidade integrada da banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) em função da concentração de dopantes Yb^{3+} (conjunto A) e Tb^{3+} (conjunto B), respectivamente. As linhas são guias para os olhos..... 156

Figura 6.7: (a) e (b) Intensidade integrada corrigida pela concentração de Yb^{3+} da banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) em função da concentração de Yb^{3+} (conjunto A) e da concentração de Tb^{3+} (conjunto B), respectivamente. 157

Figura 6.8: Espectros de luminescência via conversão ascendente de energia na região de UV-azul dos vidros Calibo co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} (conjunto A)..... 158

Figura 6.9: (a) e (b) Curvas de resposta cinética luminescência via conversão ascendente de energia do Tb^{3+} em 544 nm para o conjunto A e B, respectivamente. 159

Figura 6.10: Emissão do íon Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) por meio da excitação ressonante no nível 5D_4 do íon Tb^{3+} em 488 nm. O detalhe mostra a intensidade da emissão do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} e Tb^{3+} 163

Figura 6.11: Intensidade de emissão do íon Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) via conversão descendente de energia corrigida pela concentração de Tb^{3+} em função da concentração dos íons Yb^{3+} (conjunto A) (a) e Tb^{3+} (conjunto B) (b). 164

Figura 6.12: Espectro de excitação do Calibo para amostra com 0,5% Tb^{3+} +5,0% Yb^{3+} , monitorando a emissão do Yb^{3+} : $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ em $\lambda_{mon} = 1080$ nm..... 165

Figura 6.13: Dependência da intensidade de emissão do Yb^{3+} , em 1080 nm via processo de conversão descendente de energia em função da potência de excitação em 488 nm no vidro Calibo $Tb^{3+}; Yb^{3+}$ 166

Figura 6.14: Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , indicando os processos conversão de energia descendente (CDE). (a) Transferência de energia cooperativa (TEC) e (b) Transferência de energia assistida por fônons. 166

Figura 6.15: Eficiência do processo de conversão descendente de energia do vidro Calibo: $Tb^{3+}; Yb^{3+}$ em função da concentração de Yb^{3+} 167

Figura 7.1: Espectro de luminescência do íon Tb^{3+} das amostras de ZrO_2 : 1% Tb +y% Yb , a partir da excitação em 325nm. No detalhe tem-se a dependência da intensidade da emissão em 544 nm ($Tb^{3+}: ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de Yb^{3+} 172

Figura 7.2: Espectros XANES na borda L_{III} do Tb para as amostras de ZrO_2 co-dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+} . (a) Sem tratamento térmico e (b) Com tratamento térmico por 5h a $1000^\circ C$	174
Figura 7.3: Espectro de EPR das amostras ZrO_2 : Tb+Yb, obtido a temperatura ambiente. .	175
Figura 7.4: Espectro de EPR da amostra ZrO_2 : 0,5% de Ti^{3+} obtido a temperatura ambiente.	176
Figura 7.5: Espectro de excitação das amostras ZrO_2 1,0%Tb+y%Yb excitadas com lâmpada de Xe e monitorando a transição da emissão do íon Tb^{3+} em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$).	177
Figura 7.6: Curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} , sob excitação em 355 nm.....	178
Figura 7.7: (a) Difrátogramas de raios-X das amostras de nano-cristais de ZrO_2 : 1,0%Tb+y%Yb, (b) Difrátogramas de raios-X das amostras de nano-cristais de ZrO_2 x%Tb (x= 1,0 e 20,0%) e c) Difrátogramas de raios-X das amostras de nano-cristais de ZrO_2 : y%Yb (y= 1,0 e 20,0%).	179
Figura 7.8: Curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} , sob excitação em 355nm, das amostras ZrO_2 : 1,0%Tb, ZrO_2 : 1,0%Tb+20,0%Yb e ZrO_2 : 1,0%Tb+20,0%Gd.	180
Figura 7.9: (a) Espectro de luminescência das amostras ZrO_2 : 1,0% Tb e ZrO_2 : 20,0% Tb, com excitação em 325 nm. (b) Diagrama parcial de energia do Ti^{3+} e Tb^{3+} , mostrando a transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$	182
Figura 7.10: (a) Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , indicando o processo conversão ascendente de energia (CAE) via mecanismo de sensibilização cooperativa assistida por fônons (SC+kT) (b) Espectros de emissão por conversão ascendente de energia das amostras de ZrO_2 : 1,0%Tb+y%Yb (y = 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0%), sob excitação em 980 nm. O detalhe mostra a dependência da emissão via CAE (544 nm) em função da concentração de íons Yb^{3+}	183
Figura 7.11: (a) Espectros de emissão via conversão descendente de energia no IV, das amostras de ZrO_2 :1,0%Tb+y%Yb, sob excitação em 488 nm. No detalhe dependência da intensidade de emissão do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} (b) Curva de potência da emissão do Yb^{3+} em 980 nm.....	185
Figura 7.12: Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Processo de conversão descendente de energia via dois mecanismos, sob excitação do íon Tb^{3+} em 488 nm: transferência de energia cooperativa (TEC) e transferência de energia em duas etapas envolvendo um nível virtual intermediário (TEv).	186
Figura 7.13: Curvas de potência da emissão do Yb^{3+} experimentais e simuladas para as amostras de ZrO_2 : 1% Tb^{3+} +y% Yb^{3+} , sendo y = 1% e 20%.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Número atômico, configuração eletrônica dos íons terras-raras neutros e trivalentes e raio iônico.	49
Tabela 4.1: Concentrações de dopantes em número de íons por cm^3 das amostras de vidro LSCAS dopadas com íons Tb^{3+} e co-dopadas com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}	106
Tabela 4.2: Concentrações de dopantes em número de íons por cm^3 das amostras Calibo co-dopadas com íons Yb^{3+} e Tb^{3+}	108
Tabela 5.1: Tempo de decaimento da transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} no vidro LSCAS.....	124
Tabela 6.1: Transições de absorção do íon Tb^{3+} , comprimento de onda (λ), Energia (E) e elementos de matriz reduzidos. As transições que apresentam contribuição de mais de um nível, tiveram seus elementos de matriz somados.	149
Tabela 6.2: Transições do íon Tb^{3+} , comprimento de onda, frequência e forças de oscilador experimental e calculada para o vidro Calibo co-dopado com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}	150
Tabela 6.3: Transições do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} , $\lambda_{\text{emissão}}$ comprimento de onda médio da emissão, probabilidade de transição por dipolo elétrico A_{de} , probabilidade transição por dipolo magnético A_{dm} , razão de ramificação β e tempo radiativo τ_{rad} , $\ U^\lambda\ ^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo elétrico) e $\ L + 2S\ ^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo magnético).	151
Tabela 6.4: Transições do nível $^5\text{D}_3$ do íon Tb^{3+} , comprimento de onda médio da emissão ($\lambda_{\text{emissão}}$), probabilidade de transição por dipolo elétrico A_{de} , probabilidade transição por dipolo magnético A_{dm} , razão de ramificação β , tempo radiativo τ_{rad} , $\ U^\lambda\ ^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo elétrico) e $\ L + 2S\ ^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo magnético)	151
Tabela 6.5: Tempo de decaimento (τ_1) e tempo de subida (τ_2) da luminescência via conversão ascendente de energia $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544nm), probabilidade de transferência de energia (P_{TE}) e eficiência dos mecanismos (η) de RC_2 e AEE, para conjunto A dos vidros Calibo ($\lambda_{\text{Exc}}=980$ nm). *Tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} (544nm), sob excitação em 488 nm para comparação.	160
Tabela 6.6: Tempo de decaimento (τ_1) e tempo de subida (τ_2) da luminescência via conversão ascendente de energia $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544nm), probabilidade de transferência (P_{TE}) do conjunto B de amostras de Calibo co-dopadas com Yb^{3+} e Tb^{3+} sob excitação em 980 nm.....	162

SUMÁRIO

Capítulo 1-Introdução.....	31
1-Motivação.....	31
1.1-Breve histórico das células solares	32
1.2-Fatores limitantes da eficiência das células solares de Si-c.....	34
1.3-Melhoramento na eficiência das células solares.....	37
1.4- Conversão de energia usando íons terras-raras trivalentes visando o melhoramento da eficiência das células solares de Si-c	42
1.5-Objetivo	44
1.6-Organização do trabalho	44
Capítulo 2-Considerações gerais	47
2.1-Íons Terras Raras: Introdução	47
2.2-Íons Terras Raras: Características gerais.....	48
2.3- Íons Terras Raras trivalentes TRs ³⁺ : Características ópticas.....	50
2.4-Íons Terras Raras: Aplicações	52
2.4.1-Laser.....	52
2.4.2-Marcadores.....	53
2.4.3-Dispositivos foto-eletrônicos	55
2.4.4-Agropecuária.....	55
2.4.5-Conversores solares	56
2.5-Íon Itérbio (Yb ³⁺).....	57
2.6-Íon Térbio (Tb ³⁺)	59
2.7-Matrizes	60
2.7.1-Vidro aluminosilicato de cálcio com 7% de sílica-LSCAS	61
2.7.2- Vidro tetraborato de cálcio-lítio-Calibo	62
2.7.3-Nano-cristal de óxido de zircônia-ZrO ₂	64
Capítulo 3-Conceitos teóricos básicos.....	65
3.1-Introdução.....	65
3.2-Fundamentos básicos	65
3.3-Teoria de Judd-Ofelt: íons terras raras trivalentes.....	67
3.3.1-Obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ).....	71
3.3.2-Teoria de Judd-Ofelt: exceção (íon Pr ³⁺)	72
3.4-Processos de transferência de energia	73
3.4.1-Estudo do processo de transferência de energia via espectro de absorção e emissão (Modelo de Förster-Dexter-Ressonante).....	74
3.4.2-Estudo do processo de transferência de energia via espectro de absorção e emissão (Modelo de Dexter-Miyakawa-Não-ressonante).....	79

3.4.3-Estudo da transferência de energia via evolução temporal da luminescência do doador (Modelo de Yokota e Tanimoto)	81
3.4.4-Estudo da transferência de energia via evolução temporal da luminescência do íon aceitador.....	83
3.4.5-Processo de conversão ascendente de energia (CAE) ou Up-conversion	85
3.4.6-Processo de conversão descendente de energia(CDE) ou Down-conversion	87
3.4.7-Identificação dos processos de conversão de energia ascendente (CAE) e descendente (CDE)	90
3.4.8-Processo de conversão descendente de energia (CDE) em materiais dopados com íons Tb^{3+} - Yb^{3+}	91
3.4.9-Combinação de mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia (CDE) em materiais co-dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+}	99
Capítulo 4-Materiais e métodos	105
4.1-Introdução	105
4.2-Preparação das amostras	105
4.2.1-Vidro Aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7%) LSCAS	105
4.2.2-Vidros tetraborato de cálcio-lítio (Calibo)	107
4.2.3-Nano-cristais de zircônia (ZrO_2)	109
4.3-Absorção Óptica nas regiões do Ultravioleta (UV) - Visível (Vis) - Infravermelho (IV)	109
4.4-Luminescência, conversão ascendente de energia (CAE) e conversão descendente de energia (CDE).....	111
4.5-Curva de potência no processo de conversão ascendente e descendente de energia ...	112
4.6-Excitação.....	112
4.7-Evolução temporal: tempo de subida e tempo de decaimento	113
4.8-Difração de raios-X.....	115
4.9-XANES -X-Ray Absorption Near Edge Structure.....	115
4.10-EPR-ressonância paramagnética eletrônica	115
Capítulo 5–Resultados e discussão	117
Vidros LSCAS dopado com Tb^{3+} e co-dopados com íons Yb^{3+} e Tb^{3+}	117
5.1-Introdução	117
5.2-Vidro LSCAS dopado com íon Tb^{3+}	119
5.2.1-Absorção UV-Vis-IV	119
5.2.2- Excitação	120
5.2.3-Luminescência.....	121
5.2.4-Tempos de decaimento dos níveis 5D_3 e 5D_4 do íon Tb^{3+}	123
5.2.5-Conversão ascendente de energia (CAE)	124
5.2.6-Conclusão	126
5.3-Vidro LSCAS co-dopado com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}	127
5.3.1-Absorção UV-Vis-IV	127
5.3.2-Luminescência no visível	127
5.3.3-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+}	129

5.4-Estudo dos processos de transferência: LSCAS: Tb^{3+} - Yb^{3+}	130
5.4.1-Conversão ascendente de energia (CAE).....	131
5.4.2-Curva de potência da luminescência do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia	133
5.4.3-Luminescência do íon Tb^{3+} via conversão ascendente de energia em função da temperatura.....	134
5.4.4-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} com excitação em 980 nm.....	135
5.4.5-Tempo de subida do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia	136
5.4.6-Tempo de subida do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia em função da temperatura.....	138
5.4.7-Conversão descendente de energia (CDE)-Luminescência do íon Yb^{3+}	140
5.4.8-Excitação monitorando o Yb^{3+}	142
5.4.9-Curva de potência da luminescência do Yb^{3+}	142
5.5-Conclusões.....	144
Capítulo 6-Resultados e discussão	147
Vidros Calibo co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}	147
6.1-Introdução.....	147
6.2-Absorção UV-Vis-IV.....	147
6.3-Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.....	149
6.4-Luminescência na região do visível	152
6.5-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+}	154
6.6-Estudo dos processos de transferência	155
6.6.1-Conversão ascendente de energia (CAE).....	155
6.6.2-Evolução temporal da luminescência do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia	159
6.6.3-Conversão descendente de energia (CDE).....	162
6.6.4-Excitação monitorando o íon Yb^{3+}	165
6.6.5-Curva de potência da luminescência do Yb^{3+}	165
6.7-Conclusões.....	168
Capítulo 7-Resultados e discussão	171
Nano-cristais de ZrO_2 co-dopados com íons Yb^{3+} e Tb^{3+}	171
7.1-Introdução.....	171
7.2-Luminescência do íon Tb^{3+}	171
7.3-X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e excitação	173
7.4-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+}	178
7.5-Estudos dos processos de transferência de energia	182
7.5.1-Transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$	182
7.5.2-Conversão ascendente de energia (CAE).....	183
7.5.3-Conversão descendente de energia (CDE).....	184
7.6-Conclusões.....	188

Capítulo 8-Conclusões Finais	189
8.1-Introdução	189
8.2-Amostras dopadas com Tb^{3+}	189
8.3-Amostras co-dopadas com Yb^{3+} - Tb^{3+}	190
8.3.1-LSCAS.....	190
8.3.2-Calibo	191
8.3.3-Nano-cristais de ZrO_2	192
Referências.....	193
Apêndice A	209
Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt	209
Apêndice B.....	217
Lista de artigos publicados.....	217

Capítulo 1-Introdução

1-Motivação

A produção de energia limpa e renovável, visando minimizar os impactos negativos no meio ambiente, tem sido um grande desafio nas últimas décadas e vem sendo foco de grandes debates mundiais. Em 2012 foi realizada na cidade do Rio de Janeiro a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, conhecida como Rio+20. Neste evento estavam reunidos chefes de estados de 190 nações, com o objetivo de discutir a renovação do compromisso político com o desenvolvimento sustentável e também foram propostas mudanças, principalmente na forma que estão sendo usados os recursos naturais do planeta.[1]

Atualmente, as fontes de energia mais utilizadas são as não-renováveis, como: combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão mineral) e nucleares (Urânio). Estas fontes geram resíduos poluidores. Por exemplo, no consumo de gás natural e petróleo são produzidos CO₂ (Dióxido de carbono) e CH₄ (Metano), os quais tem uma contribuição relativa no efeito estufa de 55% e 26%, respectivamente.[2] Por outro lado, as fontes limpas e renováveis de energia, que não geram nenhum tipo de resíduo, enfrentam obstáculos para ganharem espaço no mercado mundial, devido às suas baixas eficiências e conseqüentemente altos custos de produção por Watt. Os principais tipos de energia limpa e renovável utilizados são: eólica, biogás, biocombustível, de marés, hidroelétrica e solar.

No Brasil, segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 66%[3] da energia elétrica produzida é oriunda de energia hidroelétrica que, apesar de ser uma fonte de energia renovável e limpa, apresenta algumas desvantagens. Entre elas estão as alterações nas características ambientais das regiões represadas, que afetam os leitos dos rios, causando erosão e mudanças no ecossistema, interrompendo o ciclo de vida de muitas espécies.

Uma excelente alternativa frente à energia hidroelétrica para produção de energia elétrica de forma sustentável no Brasil é o uso da energia solar. A posição geográfica do país possibilita uma alta taxa de radiação solar incidente, entre 1500 e 2000 kWh/m²/ano[4],[5], 30% maior do que em países como: Alemanha, Japão, Estados Unidos, Espanha e China, principais produtores de energia elétrica a partir do uso da energia solar. Apesar deste grande potencial, esta é uma fonte de energia ainda pouco utilizada no Brasil. Somente em 2011 foi inaugurada a primeira usina fotovoltaica comercial no país, no município de Tauá (CE), com produção média mensal de 150MWh.[6] Esta contribuição é pequena comparada à produção das usinas hidroelétricas, por exemplo, a usina de Itaipu com média mensal de $\cong 7$ TWh.[7] Todavia, um grande investimento e parcerias com multinacionais vêm sendo feitos visando aumentar a produção de energia elétrica a partir de energia solar e assim torna-la viável comercialmente.

1.1-Breve histórico das células solares

As células solares ou células fotovoltaicas são dispositivos elétricos conversores de luz em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. Este efeito foi descoberto em 1839 pelo cientista francês Becquerel, ao incidir luz sobre placas metálicas, de platina ou prata, imersas em um eletrólito, e observar a geração de uma pequena diferença de potencial. A partir desta descoberta foram necessários quase cinquenta anos (1884) para que a primeira célula solar fosse construída por Charles Fritts, usando o semicondutor selênio coberto por uma fina

camada de ouro. Esta primeira célula era muito ineficiente, pois menos de 1% da luz absorvida era convertida em energia elétrica. Visando obter maiores eficiências, outros materiais foram usados para construir as células solares. Em 1941 a primeira célula solar de silício foi confeccionada por Russel Ohl com uma eficiência de 1%. Após avanços tecnológicos, em 1954, os três pesquisadores americanos Calvin Fuller, Gerald Pearson e Daryl Chapin da Bell Telephone Laboratories (Bell labs) anunciaram a primeira célula fotovoltaica de silício com eficiência de 6%. Um ano mais tarde, a Bell labs construiria e implementaria a primeira bateria solar comercial. No final da década de 80, foram fabricadas células de silício que alcançaram uma eficiência de 20%. Em 1989, foi usado um concentrador de luz sobre a superfície da célula solar alcançando uma eficiência de 28%, devido ao aumento da intensidade da energia coletada.[8]

Em todo o mundo, vários pesquisadores têm desenvolvido células solares feitas com diferentes materiais a base de semicondutores inorgânicos e orgânicos, as quais alcançam eficiências superiores a 34%, entretanto, a um custo elevado.

As células solares convencionais são tipicamente compostas de materiais semicondutores que apresentam junção p-n a partir de dopagem. A energia de gap (E_g) (separação entre as bandas de valência e de condução) destes semicondutores, coloca um limite superior na eficiência de conversão da célula. A conversão de luz em corrente elétrica ocorre quando a energia do fóton incidente ($h\nu$) é maior ou igual à energia de gap (E_g) do semicondutor, de modo que pares de elétron-buraco (e^-h^+) são gerados pela absorção dos fótons no interior do material. Os elétrons e os buracos são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção p-n, produzindo assim uma corrente elétrica.

Atualmente, as células solares baseadas em silício amorfo, policristalino e cristalino representam mais de 90% da produção mundial. A célula de silício amorfo com um $E_g \cong 1,75$ eV ($\cong 708$ nm) tem uma eficiência de conversão cerca de 6% a 10%.[9] Por outro lado as

células de silício policristalino e cristalino (Si-c) podem atingir uma eficiência de conversão máxima entre 20-25%.[9],[10] No entanto, as células solares de Si-c ($E_g \cong 1,2 \text{ eV} \cong 1000 \text{ nm}$) presente no mercado têm eficiências típicas de conversão entre 12-15%, fazendo com que o custo de produção do KWh seja cinco vezes maior do que o KWh hidroelétrico.[11] Apesar disso, a célula solar de Si-c ainda é a mais viável comercialmente devido à disponibilidade de matéria prima para sua fabricação e o seu baixo custo de produção. Esta célula já está instalada e é empregada em diversas áreas, dominando o mercado convencional.[12] Por isso, várias pesquisas têm como foco o aumento da eficiência desta célula. Em 1961, Shockley e Queisser[13] estimaram o limite teórico da eficiência da célula de Si-c em $\cong 30\%$, por meio de simulações do espectro solar. Sendo assim, o maior desafio tem sido aumentar a eficiência da mesma e manter um baixo custo de produção, de modo que o uso da energia solar torne-se viável comercialmente.

1.2-Fatores limitantes da eficiência das células solares de Si-c

Na geração de foto-corrente a fonte de energia luminosa utilizada é o sol. O espectro de emissão solar é policromático e pode ser descrito pela lei de Planck da radiação de corpo negro a 5777 K, como mostrado na figura 1.1. A irradiância (potência emitida pelo sol por unidade de área) na camada exterior da atmosfera é de 1365 W/m^2 . Este valor é fortemente atenuado, por causa da absorção de algumas bandas do espectro solar, devido à presença de diferentes gases na atmosfera (ver bandas na figura 1.1). Em condições padrão, se considera o sistema AM1.5[14] correspondente a um ângulo de incidência dos raios solares de $\phi = 48,2^\circ$ em relação ao zênite e a irradiância $\cong 1000 \text{ W/m}^2$. [15]

Figura 1.1: Espectro solar AM1.5, de radiação de corpo negro a 5777 K e da curva de resposta de célula solar de Si-c.

Como pode ser visto na figura 1.1, o espectro solar AM1.5 apresenta maior irradiância na região do visível entre 400 e 800 nm, entretanto, a região mais eficiente de resposta da célula solar de Si-c está em torno de 1000 nm.[14],[16-18] Esta incompatibilidade espectral engloba as perdas por termalização para a rede e transparência, sendo uma das principais causas da baixa eficiência da célula de Si-c, representando aproximadamente 70% das perdas totais.[19]

Na figura 1.2[17] são ilustradas as principais perdas presentes na célula solar Si-c, as quais serão detalhadas a seguir.

Figura 1.2: Mecanismos de perda na célula solar Si-c de junção única: 1- Termalização para a rede, 2- Transparência, 3- Recombinação, 4- Perdas na junção p-n.

1-Perda por termalização para rede

A perda por termalização para rede representa 47% das perdas totais na célula de Si-c.[19] É gerada após a absorção de um fóton (região do UV-Vis) com energia muito maior do que a energia de gap da célula solar de Si-c ($E > E_g$), de modo que o excesso de energia é perdido como calor (via multifônons) durante a rápida termalização dos portadores de carga (figura 1.2). Esta perda é mais crítica na região de comprimentos de onda < 600 nm, onde a intensidade do espectro solar é maior.

2-Perda por transparência

Somente uma parte do espectro solar é capaz de excitar os elétrons da célula solar de Si-c, por isso, os fótons com energia menor do que a energia de gap da célula de Si-c ($E < E_g$) não são absorvidos, ou seja, os comprimentos de onda maiores do que 1100 nm são transparentes para célula (figura 1.2). A perda por transparência representa 18,5% das perdas totais na célula solar de Si-c.[19]

3-Perda por recombinação radiativa

Perdas causadas pela emissão de fótons produzidos pela recombinação radiativa de pares de elétron-buraco (éxcitons), que decaem radiativamente na escala de milissegundos, emitindo fótons na região do infravermelho ($E \cong E_g$).

4-Perdas na junção

Na região de junção da célula solar existe um gradiente de concentração de elétrons e buracos entre os lados n e p, respectivamente. Na junção, ocorre a difusão de elétrons para o lado p e de buracos para o lado n; este deslocamento de cargas origina um campo elétrico que

cria uma barreira ao movimento e cessa o fluxo de elétrons e buracos. Com isso, a região próxima à junção no lado p se torna deficiente de buracos e no lado n se torna deficiente de elétrons. Esta região é a chamada de região de depleção.[20-22]

1.3-Melhoramento na eficiência das células solares

Conscientes da presença dos mecanismos de perdas nas células solares, existem duas abordagens que podem ser levadas em conta para melhorar a eficiência desta célula: 1ª modificar a célula solar para um melhor aproveitamento do espectro solar ou 2ª converter a luz solar (espectro solar) para que acople com o máximo de resposta da célula solar.

A primeira abordagem vem sendo desenvolvida e aprimorada nas últimas décadas através de células solares de múltiplas junções (tandem), as quais são fabricadas com diferentes combinações de materiais semicondutores empilhados, (duas ou mais junções, com diferentes gap de energia) de modo que a geração de foto-corrente em cada camada é otimizada para um comprimento de onda específico. Green[23] estimou uma eficiência teórica entre 31% e 68,2% dependendo do número de camadas e há medidas em laboratório de células de múltiplas junções com eficiência típica com valores maiores que 40%.[8],[12],[24] Na figura 1.3 (a) está representada uma célula solar de múltiplas junções feita de GaInP, GaAs e GaInAs, a qual está entre as células fotovoltaicas mais eficientes $\cong$ 37,9%.[12] A figura 1.3 (b), mostra as diferentes regiões de absorção de cada camada, o que faz com que a conversão de luz seja otimizada, aumentando assim a eficiência da célula solar. Contudo, o aumento no custo de produção destas células solares inviabiliza o seu uso em larga escala, de modo que elas são empregadas apenas em sistemas específicos, por exemplo, em painéis solares de satélites artificiais.

Figura 1.3: (a) Estrutura de uma célula sola de tripla junção (GaInP, GaAs e GaInAs). (b) Eficiência quântica externa de cada junção da célula solar GaInP/GaAs/ GaInAs.[12]

Outro enfoque mais recente proposto para melhorar a conversão de energia solar inclui a geração de multi-éxciton (*GME*) e *Space-Separated Quantum Cutting* (*SSQC*). A *GME* tem sido reportada recentemente em nano-cristais semicondutores, por exemplo, NC-Si.[19] É estimado que a *GME* pode melhorar a eficiência de células solares de junção única, fazendo com que as mesmas possam alcançar eficiência máxima de $\cong 44\%$. O *Space-Separated Quantum Cutting* foi reportado recentemente em um sistema de nano-cristais de silício (NC-Si).[25] Este processo divide um fóton de alta energia em dois fótons de baixa energia por meio da interação de dois nano-cristais de silício vizinhos. Podendo assim diminuir a perda de energia por termalização nas células solares. Ambos os processos *GME* e *SSQC* ainda estão sendo estudados em escala laboratorial, por isso, não há previsão de sua aplicação em escala comercial.

A segunda abordagem para melhorar a eficiência das células solares é uma opção mais recente e, como citado anteriormente, visa à conversão da luz solar de modo que a mesma acople com o máximo de resposta da célula solar, minimizando as perdas por incompatibilidade espectral. Isto pode ser feito por diferentes processos de conversão de

energia: *conversão ascendente de energia (CAE)* ou *Up-Conversion (UC)* e *conversão descendente de energia (CDE)* ou *Down-Conversion (DC)*.

O processo de *conversão ascendente de energia* tem sido estudado desde a primeira proposta feita por Auzel em 1966.[26] Neste processo os fótons de baixa energia são convertidos em fótons de alta energia (figura 1.4). Por exemplo, é possível converter fótons com energia menor do que a E_g em fótons com energia aproximadamente igual a E_g , minimizando as perdas por transparência (Figura 1.2). Maiores detalhes sobre o processo de *conversão ascendente de energia* e os possíveis mecanismos geradores do mesmo serão descritos na seção 3.4.5.

Figura 1.4: Representação esquemática do processo de conversão ascendente de energia.

O processo de *conversão descendente de energia* foi proposto primeiramente por Dexter em 1957.[27] Este processo ocorre quando fótons de alta energia são convertidos em fótons de baixa energia, possibilitando a conversão, por exemplo, de fótons da região do UV-Vis do espectro solar para a região de maior eficiência da célula solar de Si-c (IV) (Figura 1.1), reduzindo assim as perdas por termalização. Em 2002, Trupke *et al.*[28] reportaram que um material conversor descendente de energia poderia minimizar as perdas por termalização, de modo que as células solares poderiam atingir um limite teórico de 40%.

Podemos destacar dois possíveis mecanismos geradores de *conversão descendente de energia*:

Down-shifting: quando um fóton de alta energia é convertido em um fóton de menor energia devido à relaxação não radiativa, como mostrada na figura 1.5(a), com eficiência quântica menor do que 100%. Uma das primeiras aplicações do *Down-shifting*[29] foi sugerida na década de 70, para ser usado nos concentradores solares luminescentes (Luminescent Solar Converters - LSCs), os quais eram anexados a uma célula solar. Os LSCs podem ser feitos a partir de vidros que absorvem a maior parte do espectro solar e concentram a luminescência emitida em um comprimento de onda onde a célula fotovoltaica é mais eficiente. Reisfeld[30] reporta a possibilidade de usar vidro ou cristais dopados com íons terras-raras (Neodímio- Nd^{3+} e Itérbio- Yb^{3+}) ou íon Cromo- Cr^{3+} como LSCs.

Figura 1.5: Conversão descendente de energia por (a) *Down-shifting* e (b) *Quantum cutting*.

O outro mecanismo é conhecido como *Quantum Cutting*, e ocorre quando um fóton de alta energia (UV-Vis) é convertido em dois ou mais fótons de baixa energia (IV) (figura 1.5(b)), a eficiência quântica deste processo alcança valores entre 100% e 200%.

Um material conversor descendente ideal para células solares deveria absorver fótons com energia maior que $2E_g$, e gerar fótons com energias próximas a E_g , de modo que a corrente gerada pela célula duplicaria.

O processo de conversão descendente de energia e os mecanismos geradores do mesmo serão detalhados na seção 3.4.6.

O interesse comercial em desenvolver materiais eficientes que gerem processos de conversão ascendente e descendente de energia tem crescido nas últimas décadas. O principal objetivo tem sido desenvolver materiais que possam ser depositados nas células solares Si-c já existentes e instaladas, por exemplo, materiais na forma de spray. A proposta é acoplar em uma célula solar ambos materiais conversores de energia. Na figura 1.6 é mostrado um possível arranjo para as células solares de Si-c usando estes materiais.

Figura 1.6: Esquema de uma célula solar de Si-c com uma camada de material conversor descendente de energia, uma camada de material conversor ascendente de energia e uma camada refletora. [17],[26],[31]

A primeira camada feita de material conversor descendente de energia (CDE), responsável pela conversão dos fótons de maior energia (UV e Vis) em fótons de menor energia (IV), onde a resposta da célula solar é mais eficiente, minimizando a perda por termalização. Já a segunda camada é a célula solar bifacial que absorve a luz convertida pelo material CDE e a fração de fótons no IV oriunda do sol. Os fótons com energia menor que a E_g , não são absorvidos pela célula, chegando até a terceira camada de material conversor ascendente de energia (CAE). Estes fótons são convertidos para região mais eficiente da célula solar pelo material CAE e são refletidos pela camada refletora, retornando à célula solar onde são absorvidos, gerando assim foto-corrente.

1.4- Conversão de energia usando íons terras-raras trivalentes visando o melhoramento da eficiência das células solares de Si-c

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de materiais conversores de energia dopados com íons terras raras trivalentes (TRs^{3+}), dado o conhecimento que os íons TRs^{3+} tem uma rica estrutura de níveis, a qual permite uma conversão de frequência eficiente, por meio dos processos conversão ascendente (CAE) e descendente (CDE) de energia.

Wegh *et al.*[32] em 1999 demonstraram pela primeira vez a geração de dois fótons no visível emitidos por dois íons Európio (Eu^{3+}) após a excitação óptica de um íon Gadolínio (Gd^{3+}) no ultravioleta UV. Este mecanismo foi denominado de *Quantum cutting*. No caso de dois fótons serem emitidos após absorção de um fóton, a eficiência quântica é $\cong 200\%$. A partir deste trabalho, outros materiais dopados com TR^{3+} vêm sendo foco de estudos visando melhorar a eficiência das células solares.

A figura 1.7 mostra o espectro solar AM1.5 e a curva de resposta da célula solar de Si-c, bem como são assinalados alguns comprimentos de onda de absorção dos íons TR^{3+} : Yb (Ítrbio), Pr (Praseodímio), Er (Érbio), Nd (Neodímio) e Tb (Térbio).

Figura 1.7: Espectro solar AM1.5 e resposta típica de uma célula solar Si-c em função do comprimento de onda.

Materiais como vidros e nanocristais co-dopados com íons $\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ onde $\text{TR}^{3+} = \text{Pr}^{3+}$ [33], Er^{3+} [34-37], Nd^{3+} [38],[39], Tb^{3+} [40-42] são promissores para aplicação como materiais

conversores descendente de energia para células solares de Si-c. Pois os íons Pr^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} possuem níveis de energia que absorvem eficientemente na região entre 440 e 580 nm ($\cong 2E_g$), onde o espectro solar possui máxima intensidade (ver figura 1.7). A transferência de energia para um ou mais íons Yb^{3+} fica favorecida devido à ressonância entre os níveis. O íon Yb^{3+} é adequado para ser usado como o íon aceitador no processo de conversão descendente de energia, pois absorve e emite fótons com energia igual a E_g , onde a resposta da célula solar Si-c é mais eficiente.

Em especial, a combinação dos íons Tb^{3+} (doador) e Yb^{3+} (aceitador) é interessante, pois o íon Tb^{3+} tem um nível de energia que é aproximadamente duas vezes a energia de absorção do íon Yb^{3+} . Com isso, após excitação do íon Tb^{3+} e uma subsequente transferência de energia para o íon Yb^{3+} , 1 fóton no visível pode ser convertido em 2 fótons no IV. Por isso, eficiências quânticas maiores que 100% têm sido relatadas para este sistema (Tb^{3+} - Yb^{3+}). [40-54] Por outro lado, o processo de conversão ascendente de energia $\text{Yb} \rightarrow \text{Tb}$, ou seja, converter fótons da região do infravermelho para o visível, não é útil para aumentar a eficiência da célula solar de Si-c. Já o íon Er^{3+} é um ótimo candidato para ser usado como conversor ascendente de energia (CAE) [55], [56] pois apresenta absorção na região espectral de 1520 nm e emissão em 980 nm.

Recentes trabalhos têm focado em sistemas dopados somente com íons TRs^{3+} , como os citados anteriormente. Entretanto, outros sistemas têm atraído a atenção, como é o caso da combinação de íons TRs^{3+} com metais (Bismuto (Bi^{3+}), [57] por exemplo) ou com metais de transição (Prata (Ag), [58] Cromo (Cr^{3+}), [59] entre outros). Estes são estudos relativamente recentes e até o momento não foram aplicados em células solares.

Assim sendo, o estudo destes processos de conversão ascendente e descendente de energia é de fundamental importância, tendo em vista a potencial aplicação discorrida, e a importância acadêmica dos mesmos. Apesar do grande número de publicações, ainda há

muito a ser explorado. Por isso, se faz necessário um estudo teórico experimental criterioso, buscando elucidar os mecanismos de transferência de energia geradores destes processos, bem como analisar a possível aplicação em células solares visando aumentar a eficiência das mesmas.

1.5-Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades espectroscópicas dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} em três diferentes materiais: vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7%) (LSCAS), vidro tetraboratos de cálcio-lítio (Calibo) e nano-cristais de óxido de zircônia (ZrO_2), focando os processos de conversão ascendente e descendente de energia, bem como os mecanismos geradores dos mesmos. Adicionalmente, analisaremos as possíveis aplicações dos materiais estudados para aumentar a eficiência da celular solar de Si-c.

1.6-Organização do trabalho

Esta tese está dividida em oito capítulos, como descrito a seguir:

No atual capítulo 1 apresentamos a motivação e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 resumimos as propriedades gerais referentes aos íons terras raras, focando nos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} e as principais características das matrizes vítreas e nano-cristalinas usadas como matrizes hospedeiras.

O capítulo 3, dedicamos à apresentação dos conceitos básicos teóricos necessários para compreendemos os fenômenos observados neste trabalho. Apresentamos uma breve instrução histórica, em seguida expomos os principais conceitos da Teoria de Judd-Ofelt, do Modelo de Foster-Dexter, Dexter-Miyakawa, Modelo Yokoto e Tanimoto para descrever a transferências de energia entre íons doador e aceitador. Detalhamos, também, os processos de

conversão ascendente e descendente de energia, mostrando os principais mecanismos que os geram.

No capítulo 4 são abordados os detalhes experimentais, onde descrevemos as montagens experimentais, os procedimentos e as configurações usadas nas medidas de absorção, luminescência, conversão ascendente de energia, conversão descendente de energia, evolução temporal da luminescência, difração de raios-X, *X-Ray Absorption Near Edge Structure* e ressonância paramagnética eletrônica.

Os capítulos 5, 6 e 7 são dedicados à apresentação dos resultados dos estudos espectroscópicos dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} nas três diferentes matrizes hospedeiras. No capítulo 5 apresentamos os resultados das medidas realizadas nas amostras vítreas LSCAS. Os resultados obtidos nos vidros Calibo são mostrados no capítulo 6. No capítulo 7 apresentamos os resultados obtidos nos nano-cristais de óxido de zircônia (ZrO_2).

Por fim, no capítulo 8, temos as conclusões gerais, onde os aspectos mais relevantes de cada sistema, que foram abordados nas conclusões parciais, são enfatizados e uma análise da potencial aplicabilidade de cada sistema no aumento da eficiência das células solares de Si-c é realizada.

No apêndice A mostramos os detalhes dos cálculos usados na Teoria de Judd-Ofelt, e no apêndice B listamos os artigos publicados, derivados deste trabalho de doutorado.

Capítulo 2-Considerações gerais

2.1-Íons Terras Raras: Introdução

Conhecido como íons Terras-Raras (TRs), este grupo de 17 elementos químicos é chamado de “ouro do século 21” devido à sua importância vital em diversas áreas, como nas indústrias fotônicas (lasers, dispositivos foto-eletrônicos, etc), na medicina (marcadores para fluoroimunoensaio), na agropecuária (aumento de produtividade), na produção de energia limpa (conversores solares), entre outras.[26],[60-73] Segundo as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry),[74] o grupo dos íons TRs é composto pelos elementos Escândio (número atômico, $Z=21$) e Ítrio ($Z=39$), e por outros 15 elementos, os quais têm os números atômicos entre 57 (Lantânio, La) e 71 (Lutécio, Lu), os chamados íons lantanídeos. Ao contrário do que o nome sugere, os íons TRs são abundantes na crosta terrestre, por exemplo, os íons Túlio e Lutécio são os íons TRs menos presentes na crosta terrestre com 0,5 ppm e 0,8 ppm, respectivamente, entretanto são mais abundantes do que a prata (0,07ppm) e o bismuto (0,008 ppm).[75] Sendo assim, o termo Terras Raras não é devido a pouca quantidade destes elementos, mas sim à dificuldade de separação dos mesmos dos minerais que os contêm e principalmente da separação entre eles.

Existem aproximadamente 34 países com depósitos de terras-raras no mundo, entre eles podemos destacar os Estados Unidos, Canadá, Austrália, África do Sul, China e Brasil.[76] O fornecimento mundial de TRs teve quatro períodos importantes, onde diferentes

países se destacaram. O primeiro período foi o início da extração em larga escala em 1884, quase 1 século após a descoberta dos TRs. Nesta época o Brasil exportava areias monazíticas do litoral brasileiro e tornou-se o maior extrator mundial até 1915, quando passou a alternar esta posição com a Índia. Já no segundo período em 1960, o Estados Unidos tornou-se líder mundial com outro tipo de mineral, a bastnasita^{*}. Uma década depois a Austrália passaria a extrair mais de 50% do total mundial de monazita[†]. Todavia, nos anos 80 a China surge como o maior extrator, consumidor e exportador de TRs e estabelece praticamente um monopólio, tendo 95% do mercado mundial.[76],[77] Um fator que contribui em muito para China dominar o mercado é o baixo custo de obtenção e produção dos TRs, o que levou a maioria das minas ao redor do mundo a pararem suas produções. Recentemente, o Brasil tornou-se uma alternativa frente ao mercado chinês, pois segundo o *United States Geological Survey* temos a maior reserva industrial de TRs (ou seja, fonte para produção industrial, especificamente) com uma proporção de 36%, já a China ocupa o segundo lugar com 25%.[76]

2.2-Íons Terras Raras: Características gerais

A configuração eletrônica dos íons TRs é mostrada na tabela 2.1. Com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos os outros TRs possuem a subcamada 4f incompleta. Os elétrons desta subcamada são fortemente blindados pelos elétrons das subcamadas 5s, 5p, 5d e 6s, pois estes apresentam funções de onda com extensão radial maior do que do 4f. No caso dos íons Escândio (Sc, Z=21) e Ítrio (Y, Z=39) as configurações eletrônicas são $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ e $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^1$, respectivamente e as subcamadas parcialmente preenchidas são 3d e 4d.

^{*} Bastnasita é um mineral formado pela combinação de fluoretos e carbonatos dos elementos Cério, Lantânio e Ítrio.

[†] Monazita é um mineral composto por fosfato de Cério, Lantânio, Tório, Neodímio ou Ítrio, e são diferenciadas dependendo da composição relativa dos elementos no mineral.

Na tabela 2.1 apresentamos o número atômico dos TRs, configuração do átomo neutro, configuração do íon trivalente e raio iônico; [Xe] representa a configuração do Xenônio igual a $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

Elementos	Número atômico (Z)	Configuração Neutra	Configuração TR ³⁺	Raio iônico (Å)[78]
Lantânio (La)	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	f ⁰	1,15
Cério (Ce)	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	f ¹	1,02
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	f ²	1,00
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	f ³	0,99
Promécio (Pm)	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	f ⁴	0,98
Samário (Sm)	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	f ⁵	0,97
Európio (Eu)	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	f ⁶	0,97
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	f ⁷	0,97
Térbio (Tb)	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	f ⁸	1,00
Disprósio (Dy)	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	f ⁹	0,99
Hólmio (Ho)	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	f ¹⁰	0,97
Érbio (Er)	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	f ¹¹	0,96
Túlio (Tm)	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	f ¹²	0,95
Itérbio (Yb)	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	f ¹³	0,94
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	f ¹⁴	0,93

Tabela 2.1: Número atômico, configuração eletrônica dos íons terras-raras neutros e trivalentes e raio iônico.

É possível observar na tabela 2.1 que à medida que o número de elétrons aumenta na subcamada 4f o raio iônico diminui. Isto ocorre porque, com o aumento da carga nuclear efetiva, os elétrons tendem a serem atraídos para perto do núcleo, favorecendo a blindagem dos elétrons da subcamada 4f. Este efeito recebe o nome de contração lantanídea.[79]

Entre os íons TRs, o estado de valência mais comum é o estado de oxidação 3+, entretanto, alguns também apresentam estados 2+ e 4+, é o caso do Európio (Eu²⁺), Itérbio (Yb²⁺), Térbio (Tb⁴⁺) e Cério (Ce⁴⁺). Todavia, estes estados são menos estáveis do que os trivalentes.

Nos íons TRs divalentes a camada óptica ativa é mais externa do que dos TR^{3+} e está sujeita a maior interação com o meio, de tal modo que os espectros de absorção e emissão destes íons em geral apresentam bandas largas. As transições de energia entre os níveis 4f e 5d são permitidas e por isso TRs^{2+} apresentam tempos de vida curtos ($< \mu\text{s}$).

2.3-Íons Terras Raras trivalentes TRs^{3+} : Características ópticas

A forte blindagem dos elétrons da subcamada 4f pelos elétrons das subcamadas 5s, 5p e 6s faz com que a influência do campo ligante da matriz, onde o íon está inserido, seja pequena. Desta forma, a interação dos elétrons da subcamada 4f com os íons vizinhos é fraca,[80] por isso, uma das principais características dos espectros de absorção e emissão dos íons TRs trivalentes (TR^{3+}) são suas linhas estreitas (entre 10 e 100 cm^{-1}) e sem grandes mudanças no perfil quando colocados em diferentes matrizes. A blindagem também é responsável pelos tempos de vida dos íons TR^{3+} serem longos (μs e ms), uma vez que as transições entre 4f-4f são proibidas, e há uma necessidade da ação do campo ligante para ocorrer mistura de paridade com configurações de paridade oposta.

A Figura 2.1 mostra o diagrama de níveis de energia parciais dos íons TR^{3+} em LaCl_3 , publicado por Dieke[81] em 1963. É possível observar uma grande quantidade de níveis de energia, os quais originam absorções e emissões em diferentes comprimentos de onda, desde a região do ultravioleta até a região do infravermelho. Adicionalmente, na Figura 2.1 são destacadas algumas emissões características de alguns íons utilizados em diversas aplicações tecnológicas (maiores detalhes na próxima seção).

2.4-Íons Terras Raras: Aplicações

Uma das primeiras aplicações dos íons TRs é datada do final do século 19, quando uma mistura com 99% de óxido de Tório e 1% de óxido de Cério foi usada nas camisas dos lampiões a gás para melhorar a iluminação artificial. Esta ideia e técnica foram patenteadas em 1891 por Carl Auer Von Welsbach.[75]

Com os avanços tecnológicos e descoberta das diversas propriedades destes íons as aplicações tornaram-se mais amplas. Nas próximas seções destacaremos algumas aplicações tecnológicas dos íons TR^{3+} , já presentes no nosso cotidiano.

2.4.1-Laser

Os íons TRs são usados na confecção de laser, como dopantes do meio ativo, por possuírem bandas de absorção intensas e linhas de emissão estreitas.

Os usos dos lasers são diversos e dependem da sua região de emissão. Há um grande interesse no desenvolvimento de lasers de estado sólido operando nas regiões 2,0 e 2,8 μm , devido às possíveis aplicações médicas destes comprimentos de onda, pois os mesmos são absorvidos pela água, principal constituinte dos tecidos biológicos. Por exemplo, o laser de Er^{3+} que emite em 2,8 μm [83] é usado para cortes precisos e pouco profundos, já o laser de Ho^{3+} com emissão em 2,0 μm [84] tem penetração 100 vezes maior do que o de Er^{3+} e é indicado para cortes profundos.

O laser de Nd:YAG é muito utilizado na área de estética para remoção de pigmentações exógenas (tatuagens) e endógenas (sardas, manchas de sol), usando a emissão em 1,064 μm . Por outro lado, para remoção de tecidos duros utiliza-se a emissão do segundo harmônico do laser de Nd:YAG em 0,532 μm . [60],[61]

Na área de telemetria e comunicação óptica, os lasers com emissão em 1,5 μm são amplamente utilizados.[62],[63] Com este enfoque vários materiais são dopados com íon Érbio (Er^{3+}).[64]

Na Figura 2.1 estão destacadas as transições laser de alguns TR^{3+} em vidros.[82]

2.4.2-Marcadores

Os marcadores ópticos luminescentes possuem potencial para aplicações em diversas áreas tais como: segurança de documentos e produtos, sinalização de segurança (edifícios, navios, aviões, trens etc.), equipamentos de segurança, instrumentos eletrônicos, ensaios biológicos entre outros.

Uma aplicação já estabelecida é como agente de contraste em ressonância magnética nuclear (RMN), para um diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos. É o caso do íon Gd^{3+} , utilizado por ser paramagnético e ter momento magnético muito alto.[75]

Os TRs interagem com materiais biológicos substituindo íons como Ca, Zn, Fe (II) e Fe (III).[85] Dentre os TRs os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Nd^{3+} são os mais utilizados como sondas espectroscópicas para sistemas biológicos. Este método, baseado no uso de marcadores luminescentes, é chamado de fluoroimunoensaio e é utilizado na investigação de enzimas, anticorpos, hormônios, entre outros.[75],[85],[86] Atualmente, já existem no mercado métodos comerciais muito eficientes de imunoensaios, é o caso do DELFIA (*Dissociation-Enhanced Lanthanide Fluorescent Immunoassay*) comercializado pela Perkin Elmer. A tecnologia é baseada na fluorescência de quelatos de lantanídeos (Európio, Samário, e Térbio). O tempo de decaimento de fluorescência destes marcadores é muito maior do que os de ensaios tradicionais, o que permite o uso eficiente de resolução temporal para a redução da autofluorescência de fundo. Recentemente, Kodaira *et al.*[65] reportou um imunoensaio usando nano-partículas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$, onde os processos de excitação e emissão do íon Nd^{3+}

ocorrem na região do infravermelho, de tal forma que é possível eliminar as interferências da fluorescência do fundo biológico, evitando o uso de medidas resolvidas tempo.

Na busca para evitar falsificações, alguns sistemas co-dopados com TRs têm sido empregados como marcadores na segurança de documentos, como uma impressão digital. Um exemplo deste uso está nas cédulas de Euro. Na Figura 2.2 mostramos uma cédula de Euro marcada com um complexo de Európio, de tal forma que quando esta nota é iluminada com luz ultravioleta em 254 nm, é possível observar luminescência no vermelho, verde e azul.[66] Esta medida de segurança dificulta a falsificação das notas.

Figura 2.2: (a) Cédula de euro marcadas com complexo dopado com Eu^{3+} e Eu^{2+} (b) Mesma cédula sob excitação em 245 nm.

Outra aplicação importante na área de segurança é a utilização de marcadores como sondas ópticas para a identificação de resíduos de arma de fogo e procedimento de criptografia de munição de arma de fogo. A figura 2.3 mostra uma pistola .40 (calibre .40 pol.) após um disparo. No caso da figura (a) a munição utilizada é convencional sem marcador, e já no caso da figura (b), a munição foi marcada com complexo (H_2DPA , ácido piridina - 2,6-dicarboxílico) co-dopado com Yb^{3+} e Tb^{3+} . De modo que, ao iluminar a arma com UV em 254 nm, é possível observar a emissão do íon Tb^{3+} na região do visível e identificar os resíduos na arma de fogo e sua procedência (figura 2.3 (b)). Por outro lado, no caso (a), nada foi detectado após iluminação.[68] Também é possível iluminar a arma com um laser de diodo em 980 nm e detectar a emissão do Tb^{3+} por meio do processo de conversão ascendente de energia, onde o Yb^{3+} transfere energia para Tb^{3+} . Este trabalho foi

desenvolvido em parceria com nosso grupo e atualmente há um pedido de patente para este marcador.[67]

Figura 2.3: (a) Pistola .40 com munição convencional não marcadas com TR^{3+} , após disparo. (b) Pistola .40 com munição convencional marcadas com íons TR^{3+} (Yb^{3+} e Tb^{3+}), após disparo [68], ambas iluminadas por UV em 254 nm.

2.4.3-Dispositivos foto-eletrônicos

Os tubos de raios catódicos, as telas dos televisores de plasma, monitores de computador e as lâmpadas fluorescentes são dispositivos que contêm fósforos, os quais são materiais luminescentes que, ao serem excitados com UV, geram as cores primárias vermelho, azul e verde. Por exemplo, fósforos dopados com európio exibem emissões no vermelho e azul e os fósforos dopados com térbio geram luz verde.[69] É importante lembrar que devido aos avanços tecnológicos, estas aplicações tendem a ser substituídas, como o caso dos tubos de raios catódicos.

2.4.4-Agropecuária

Na agricultura, os TRs vêm sendo usados como micronutrientes desde a década 70, com o intuito de aumentar a produtividade das culturas.[70] Pesquisas apontam que uma pequena quantidade de TRs incorporados nos fertilizantes acarreta um aumento de 8 a 10% na

produção de alguns tipos de culturas.[71],[72] Já na pecuária, vários autores reportam que a adição de íons TRs na ração de quase todos tipos de animais (peixes de água doce, camarão, frangos, porcos e gados) aumenta a taxa de crescimento e acarreta um ganho de peso de 20-25%. Além disso, há um aumento na produção de leite e ovos.[72],[73] O consumo destes produtos de origem animal, após suplementação com terras raras, é seguro, pois uma quantidade irrisória é acumulada no tecido animal.[72]

2.4.5-Convertidores solares

Como citado na seção 1.3, a busca pelo aumento da eficiência de conversores de energia solar, em especial das células de silício cristalino, tem aumentado muito nas últimas décadas. Em vários trabalhos é discutido o uso dos íons TRs na diminuição das perdas por termalização e por transparência, devido à incompatibilidade espectral entre o gap de energia da célula solar Si-c e o espectro solar. O íon Er^{3+} mostrou-se um ótimo candidato para conversão ascendente de energia.[26] Diversos trabalhos reportam o uso da co-dopagem com íons TR^{3+} , visando o processo de conversão descendente como uma alternativa promissora para o aumento da eficiência das células solares de Si-c. É o caso dos materiais co-dopados com Nd^{3+} - Yb^{3+} , [38],[39] Pr^{3+} - Yb^{3+} , [33] Er^{3+} - Yb^{3+} , [34-37] Tb^{3+} - Yb^{3+} . [40-42]

A diversidade das aplicações dos íons TRs é muito grande. Em particular, neste trabalho focamos nossos estudos em sistemas co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , que podem ser usados, por exemplo, na otimização da eficiência de células solares de Si, [87] na confecção de lasers, [88] imunoenaios, marcadores, [68] entre outros. Nas duas próximas seções serão apresentados maiores detalhes das propriedades dos íons Yb^{3+} e Tb^{3+} .

2.5-Íon Itérbio (Yb^{3+})

Descoberto na cidade de Itterby na Suécia em 1878, o íon Itérbio (Yb) é um íon TR de número atômico 70 e de configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$. Normalmente é encontrado na natureza como íon trivalente (Yb^{3+}), onde apresenta sua subcamada 4f com 13 elétrons, entretanto, pode ser reduzido para Yb^{2+} . [81] O esquema de níveis de energia da configuração $4f^{13}(\text{Yb}^{3+})$ é muito simples, pois apresenta dois estados: o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$, separados por $\cong 10200 \text{ cm}^{-1}$ (980 nm), como mostrado na figura 2.4. O Yb^{3+} também possui um nível de energia na região UV que pertence à configuração $4f^{12}5d$.

Figura 2.4: Digrama de níveis do Yb^{3+} , mostrando o desdobramento dos níveis Stark.

Na Figura 2.4 observamos o desdobramento dos níveis Stark do íon Yb^{3+} , consequência do campo ligante da matriz hospedeira. O desdobramento quebra parcial ou totalmente a degenerescência dos estados fundamental e excitado em função da simetria do sítio ocupado. Este desdobramento acarreta uma banda larga de absorção e emissão localizada na região em torno de 980 nm, característica que facilita o bombeio e possibilita sintonizar comprimentos de onda laser em um intervalo de dezenas de nanômetros. A seção de choque de absorção do Yb^{3+} em torno de 980 nm é alta, da ordem de 10^{-20} cm^2 , de modo que é um

sistema fácil de excitar usando lasers de diodo comerciais, os quais são acessíveis e economicamente viáveis.

Outra característica importante do íon Yb^{3+} é o tempo de vida longo do nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ entre 0,5 e 2,0 ms, que permite um armazenamento eficiente de energia.[89]

O processo de conversão ascendente de energia no íon Yb^{3+} praticamente não é observado, pois é necessária a luminescência cooperativa de 2 íons Yb^{3+} (mecanismo pouco eficiente), e o nível localizado na região do UV está muito distante do nível $^2\text{F}_{5/2}$ excitado do Yb^{3+} . Desta forma a simplicidade da estrutura de níveis do Yb^{3+} , minimiza problemas referentes a decaimento multifônon, relaxação cruzada, e conversão ascendente de energia, muito presentes em íons com níveis de energia mais complexos.

Devido às características mencionadas anteriormente o íon Yb^{3+} é muito usado como íon doador em sistemas co-dopados com TRs, viabilizando os processos de transferência e conversão de energia. Por exemplo, é possível observar a conversão ascendente de energia em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, [64] $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, [90] $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ [91] entre outros.

Por outro lado, considerando a estrutura de níveis do íon itérbio (Yb^{3+}), [81] fica evidente que o mesmo é perfeitamente adequado para ser usado como íon aceitador em um processo de conversão descendente de energia, para ser aplicado em células solares de Si-c. Assim, a combinação do íon Yb^{3+} com os íons Pr^{3+} , [33] Er^{3+} , [34-37] Nd^{3+} , [38], [39] Tb^{3+} [40-42] se mostra promissora, pois são bons íons doadores, com um nível de energia em aproximadamente 20000 cm^{-1} . Em nosso trabalho focamos os estudos nos processos de transferência de energia em matrizes co-dopadas com Yb^{3+} e Tb^{3+} .

2.6-Íon Térbio (Tb^{3+})

O íon Térbio (Tb) foi separado do minério nova térbia em 1878 na Suécia. É um íon TR com número atômico igual a 65 e de configuração eletrônica $[Xe] 4f^9 6s^2$; é mais estável na forma trivalente (Tb^{3+}) com configuração eletrônica $[Xe] 4f^8$. As transições eletrônicas do Tb^{3+} abrangem a região do ultravioleta (UV) até o infravermelho (IV). Na Figura 2.5 mostramos o diagrama de níveis do Tb^{3+} , com as principais transições observadas. A emissão na região do IV se dá em torno de 4800 nm[92] referente a transição $^7F_5 \rightarrow ^7F_6$. Na região do visível têm-se as emissões oriundas do nível 5D_4 e no UV-Azul podemos destacar as emissões oriundas do nível 5D_3 . [91] O íon Tb apresenta um gap de energia entre os níveis 7F_0 e 5D_4 de $\cong 15000 \text{ cm}^{-1}$, por isso, o nível 5D_4 praticamente não apresenta emissões não radiativas ou perdas por decaimento multifônon.

Figura 2.5: Diagrama de níveis do Tb^{3+} e suas principais transições.

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de lasers compactos que emitam na região do visível, devido às suas possíveis aplicações como: armazenamento de dados, leitor óptico, entre outras. Sendo assim, o Tb^{3+} é um ótimo candidato, pois tem uma emissão muito forte no verde ($\cong 544 \text{ nm}$). Yamashita et. al.[88] têm reportado a ação laser em 544 nm em fibra de fluoreto dopada com Tb^{3+} , sob excitação em 488 nm. Outra aplicação do

íon Tb^{3+} muito presente no nosso cotidiano são as lâmpadas fluorescentes e monitores, que apresentam emissão na região do verde devido ao óxido de ítrio dopado com Tb^{3+} ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$) presentes nos mesmos.[69]

A aplicação do íon Tb^{3+} no melhoramento da eficiência das células solares de Si-c por meio de processo de conversão descendente de energia vem sendo investigada. Recentemente tem-se reportado alguns estudos de sistemas co-dopados com Tb-Yb.[40-54]

2.7-Matrizes

Nesta seção apresentaremos as principais propriedades relacionadas às três matrizes hospedeiras usadas neste trabalho.

Os dois primeiros conjuntos estudados são matrizes vítreas. Segundo Shelby[93] um material vítreo pode ser definido como um sólido amorfo, com completa ausência de ordem a longo alcance e periodicidade, que exiba uma região de transição vítrea[‡].

As matrizes vítreas apresentam algumas vantagens comparadas com sistemas cristalinos, por exemplo, podemos citar a facilidade de produção em larga escala e em diferentes formas e tamanhos, o baixo custo de produção, assim como o menor tempo de preparo e uma facilidade na variação da composição das mesmas. Os vidros são amplamente utilizados para as mais diversas aplicações. Neles os processos de transferência de energia são intensificados devido à formação de aglomerados (clusters), pois a distância entre íons doadores e aceitadores é menor.

O terceiro conjunto são nano-partículas cristalinas de ZrO_2 . O campo da nanotecnologia tem se desenvolvido muito nos últimos anos. A produção, caracterização e aplicação de materiais em escala nanométrica tem possibilitado aplicações com grande

[‡] Região de transição vítrea: é a região de temperatura de transição de fase que se situa entre os limites de equilíbrio da fase líquida e fase sólida de um material. [93]

impacto e abrangência na sociedade, por exemplo, nas áreas de nano-eletrônica e nanobiotecnologia.

2.7.1-Vidro aluminosilicato de cálcio com 7% de sílica-LSCAS

O vidro aluminato de cálcio é um vidro óxido descoberto em 1909 por Shepherd et al.[94] Após 30 anos desta descoberta, foi observado que a incorporação de sílica aumentava o intervalo de vitrificação das matrizes. Na última década, nosso grupo tem realizado vários trabalhos com vidros aluminato de cálcio. Especialmente o vidro aluminato de cálcio com 7% de sílica (LSCAS-Low-silica calcium aluminosilicate) vem sendo foco de vários estudos, pois é muito estável.[95] Além disso, tem boa qualidade óptica (pouco espalhamento, devido à baixa presença de microcristais) e larga janela de transmissão de 300 a 5000 nm,[96] o que possibilita a dopagem da matriz com íons TR^{3+} . Há uma limitação na quantidade de dopantes, pois a incorporação de TR^{3+} em grande quantidade pode causar a devitrificação (cristalização) da matriz acarretando mudanças estruturais e nas propriedades físicas. Outra característica interessante desta matriz é a sua energia de fônon de $\cong 800\text{ cm}^{-1}$,[64] que é menor se comparada a de outros vidros silicatos ($\cong 1100\text{ cm}^{-1}$). Esta propriedade permite uma emissão mais eficiente dos íons ativos, uma vez que as perdas por decaimento multi-fônons diminuem.[97] A temperatura de fusão e de transição vítrea desta matriz é aproximadamente 1400°C e 800°C, respectivamente. Vale destacar a alta condutividade térmica e resistência mecânica desta matriz.[98]

As amostras de vidros LSCAS estudadas neste trabalho foram fundidas em um forno à vácuo, como proposto por Davy,[95],[96] para eliminar a banda de absorção da água presente no vidro, devido à absorção de vapor de água durante o processo de preparação. Na Figura 2.6 são mostrados os espectros de transmissão de duas amostras preparadas em diferentes

condições atmosféricas, como é possível observar a amostra (b) preparada a vácuo não apresenta a banda de absorção de OH^- entre 2,7 e 3,8 μm .

Os detalhes sobre a preparação e composição do vidro LSCAS serão apresentadas no capítulo 4, na seção 4.2.1.

Figura 2.6: Curva de transmissão do vidro aluminato de cálcio não dopados fundido ao ar (a) e fundido à vácuo(b).[96]

Alguns trabalhos publicados por nosso grupo mostram a potencialidade desta matriz. Por exemplo, foi observada emissão em 2,8 μm no vidro LSCAS co-dopado com Yb^{3+} - Er^{3+} . [99],[100] Foi obtida a ação laser em LSCAS dopado com Nd^{3+} em 1,077 μm , [101] bem como, foi obtida ação laser em 0,980 μm no LSCAS dopado com Yb^{3+} . [102] Recentemente observamos ação laser em 1,5 μm em vidros aluminato de cálcio co-dopados Yb^{3+} - Er^{3+} , neste trabalho estudamos a influência da variação da concentração de sílica nas amostras. [64] Estes resultados mostram o grande interesse que este material vem despertando, bem como sua viabilidade para aplicações.

2.7.2-Vidro tetraborato de cálcio-lítio-Calibo

O vidro tetraborato de cálcio-lítio (Calibo) tem alta estabilidade térmica e energia de fônon $\cong 1400\text{cm}^{-1}$. Também apresenta um baixo ponto de fusão $\cong 830\text{ }^\circ\text{C}$ [103] e temperatura

de transição vítrea $\cong 560^{\circ}\text{C}$, viabilizando sua produção. Uma das principais características desta matriz é o fato de suportar altas concentrações de íons dopantes, mantendo sua transparência e vitrificação. Esta propriedade não é observada nos LSCAS. Assim, esta matriz torna-se atraente para o estudo do processo de conversão descendente de energia, justamente porque neste processo há necessidade de alta concentração de dopantes.

Na Figura 2.7 é mostrado o espectro de transmissão da matriz Calibo, onde podemos observar uma janela entre 300 a 2500 nm, menor do que a janela dos vidros silicatos, por exemplo. Entretanto, apesar de não ser transparente na região do infravermelho distante, é possível dopá-la com íons TR^{3+} quando o foco dos estudos forem emissões na região do visível e infravermelho até 2500 nm, justamente o nosso objetivo neste trabalho.

As amostras vítreas de Calibo estudadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método de fusão e moldagem. Estas amostras foram fundidas à atmosfera ambiente, limitando a janela de transmissão (Figura 2.7), uma vez que água absorve entre 2,7 e 3,8 μm , como citado anteriormente. Os detalhes de preparação e composição do vidro Calibo serão mostrados no capítulo 4, seção 4.2.2.

Figura 2.7: Espectro de transmissão do vidro Calibo não dopado, preparada a atmosfera ambiente.

Vários trabalhos têm reportado as propriedades luminescentes do Calibo dopado com diferentes íons TRs. Os processos de transferência de energia tem sido estudados em Calibo

co-dopado com: $\text{Dy}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, $\text{Sm}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$, e $\text{Eu}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$. [103-109] Entretanto, só recentemente foi publicado pelo nosso grupo um estudo do processo de conversão descendente de energia em vidro Calibo dopado com $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, [110] o qual será detalhado no capítulo 6, na seção 6.6.3.

2.7.3-Nano-cristal de óxido de zircônia- ZrO_2

A zircônia (ZrO_2) é um material com propriedades excelentes para aplicações ópticas, devido a sua dureza, transparência óptica, estabilidade química e física e alto índice de refração (2.15-2.18). [111], [112] Outra característica muito importante da ZrO_2 é baixa energia de fônon $\cong 470\text{cm}^{-1}(\text{Zr-O})$, [113], [114] muito menor se comparada com as energias de fônon dos vidros aluminato ($\text{LSCAS} \cong 800\text{ cm}^{-1}$) [64] e Boratos (Calibo $\cong 1400\text{ cm}^{-1}$). Esta baixa energia de fônon minimiza as perdas por decaimento multifônon e consequentemente otimiza as emissões dos dopantes da matriz ZrO_2 .

As amostras de ZrO_2 estudadas foram sintetizadas usando o método de sol-gel. Este método viabiliza a obtenção de materiais nano métricos com o controle fino da composição e formato de partícula, tornando-se uma grande alternativa na síntese de nano-materiais. Detalhes da síntese e composição das amostras serão apresentados no capítulo 4, na seção 4.2.3.

Uma considerável quantidade de trabalhos tem reportado estudos das propriedades mecânicas e físicas da ZrO_2 . Contudo, na última década uma maior atenção tem sido dada aos estudos dos processos de conversão de energia e nas propriedades luminescentes deste material. Por exemplo, há vários trabalhos com ZrO_2 dopada e co-dopada com íons TRs^{3+} : Yb-Tm , [115] Yb-Ho , [116], [117] Er e Yb-Er , [35-37] Eu , [118] Tb [119] e Yb . [120] No presente trabalho estudamos a matriz de ZrO_2 co-dopada com Tb-Yb .

Capítulo 3-Conceitos teóricos básicos

3.1-Introdução

Nosso trabalho é essencialmente experimental, e os resultados obtidos são confrontados com modelos teóricos. Sendo assim, neste capítulo apresentamos um breve resumo dos modelos teóricos necessários para a análise dos resultados. Primeiramente, apresentamos a Teoria de Judd-Ofelt usada nos cálculos das propriedades radiativas dos íons. Posteriormente, expomos os modelos de Förster-Dexter, Dexter-Miyakawa e Yokota-Tanimoto, os quais são empregados nas análises dos processos de transferência de energia ressonante e não ressonante. Os processos de conversão ascendente de energia (CAE) e descendente de energia (CDE) são detalhados, e os principais mecanismos de geração dos mesmos são explicados. Adicionalmente, apresentamos um resumo de alguns trabalhos que discutem as diferentes formas experimentais e teóricas, para distinguir os mecanismos geradores do processo de conversão de energia em sistemas dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} .

3.2-Fundamentos básicos

As teorias existentes até a década de 30 do século XX não explicavam a origem das intensas linhas (transições) observadas em materiais dopados com íons TRs^{3+} . Estas transições são proibidas via dipolo elétrico, devido aos níveis envolvidos nas transições possuírem configurações de mesma paridade (Regra de Laporte). Em 1937, J. H. Van

Vleck[121] atribui a origem dos picos espectrais dos íons TRs^{3+} às transições entre as configurações $4f-4f$ via mecanismo vibrônico. Foi discutida, também, a contribuição dos mecanismos de dipolo magnético e quadrupolo. Em 1945, Broer *et al.*[122] apresentaram um trabalho mais detalhado, considerando diversos mecanismos de interação, no qual concluíram que: as transições via mecanismo quadrupolar são fracas nos íons TRs^{3+} ; as transições via dipolo magnético são importantes em caso especiais, por exemplo, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} ; as transições via mecanismo vibrônico são pouco relevantes e, principalmente, concluíram que as transições via dipolo elétrico são possíveis e dominantes nos íons TRs^{3+} , devido à mistura de configurações de paridade opostas, causadas pelos termos ímpares do campo ligante (V_L)[§], isto quando o íon TR^{3+} se encontra na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Portanto, a proibição por paridade é quebrada devido à mistura da configuração $4f$ com outras configurações excitadas de paridades diferentes, $4f^{n-1}nl$. Assim sendo, as transições eletrônicas passam a serem permitidas por um mecanismo de dipolo elétrico forçado. No artigo de Broer *et al.* os cálculos realizados foram semi-empíricos, pois era impraticável a partir de primeiros princípios realizá-los, e não havia um modelo que permitisse sua elaboração. Por isso, o método matemático desenvolvido por Racah[123] em 1949 tornou-se uma ferramenta importante para facilitar os cálculos espectroscópicos. O uso deste método proporcionou o desenvolvimento de uma teoria satisfatória, a qual permite o cálculo das intensidades das transições $4f-4f$. Esta teoria foi desenvolvida em 1962, separadamente por B. R. Judd[124] e G. S. Ofelt[125], e é conhecida como Teoria de Judd-Ofelt, pois foram publicadas simultaneamente. Desde a sua publicação, esta teoria vem sendo amplamente utilizada nos estudos das propriedades radiativas dos íons TRs^{3+} , em sólidos e soluções, e atualmente há cerca de 7500 citações^{**} de ambos os artigos.

[§] Ao inserir o íon TR^{3+} em uma matriz há interações com as cargas elétricas da mesma, o chamado campo ligante (V_L).

^{**} Dados obtidos no site de referências bibliográficas www.webofknowledge.com

3.3-Teoria de Judd-Ofelt: íons terras raras trivalentes

Nesta seção apresentamos as principais considerações usadas nos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt e propriedades espectroscópicas dos íons TRs³⁺.

A teoria de Judd-Ofelt, essencialmente, quantifica as idéias formuladas por Broer *et al.*[122] A teoria está baseada em algumas suposições (aproximações), que visam facilitar os cálculos e possibilitam a obtenção dos elementos de matriz e demais parâmetros espectroscópicos. A seguir estas suposições serão listadas.

- I- Os termos ímpares do campo ligante promovem a mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas, de tal forma que a regra de Laporte é relaxada.
- II- As diferenças de energia intraconfiguracionais são consideradas bem menores que as diferenças de energia interconfiguracionais, como mostrado na figura 3.1.

$$\Delta E_{4f} \ll \Delta E_{4f,nl} \quad 3.1$$

Figura 3.1: Representação da interação do campo ligante ou cristalino.

- III- As diferenças de energia interconfiguracionais são consideradas aproximadamente iguais à diferença de energia entre os baricentros das respectivas configurações eletrônicas envolvidas (figura 3.1).

$$\Delta E_{4f,nl} = (E_a - E_c) = (E_b - E_c) = E_{4f} - E_{nl} = \Delta E \quad 3.2$$

- IV- Todos os níveis M_J do estado fundamental são assumidos igualmente populados.

A força de oscilador de uma linha espectral correspondente à transição dipolar elétrica do estado fundamental (i) de um íon para um nível excitado (f) do mesmo, é dada por [124]:

$$F_{cal}^{de} = \chi \left[\frac{8\pi m_e \nu}{h} \right] \left| \langle f | \hat{P} | i \rangle \right|^2 \quad 3.3$$

onde m_e é a massa do elétron, h é a constante de Planck, ν é a frequência da transição, χ é o fator de correção de Lorentz, considerando n o índice de refração do meio onde o íon está incorporado (para água $\chi = 1.19$ [122]) dado por:

$$\chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}, \quad 3.4$$

e $\hat{P}$ é o operador de dipolo elétrico, o qual pode ser escrito pela seguinte equação

$$P = -e \sum_i \hat{r}_i \quad 3.5$$

sendo e a carga do elétron e $\vec{r}_i$ o vetor de posição do elétron i .

Considerando as suposições citadas anteriormente, a força de oscilador calculada (F_{cal}^{de}) pode ser escrita (ver detalhes nas referências [126] e [127]) como:

$$F_{cal}^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{\nu}{(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (f^n) \mathcal{J} \| U^{(\lambda)} \| (f^n) \mathcal{J}' J' \rangle \right|^2 \quad 3.6$$

sendo $|(f^n) \mathcal{J}\rangle$ estado inicial, $|(f^n) \mathcal{J}' J'\rangle$ estado final excitado, J e J' o momento angular total

do nível fundamental e excitado, respectivamente. $\left| \langle (f^n) \mathcal{J} \| U^{(\lambda)} \| (f^n) \mathcal{J}' J' \rangle \right|^2$ são os elementos de matriz reduzidos, [128-130] os quais não variam significativamente de uma matriz para outra, pois neles está incluída a parte angular (θ e ϕ) das funções de onda. Os $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, os quais caracterizam o sistema dopado com íon TR^{3+} .

Para alguns sistemas é possível calcular os $\left| \langle (f^n) \mathcal{H} \| U^{(\lambda)} \| (f^n) \mathcal{H}' J' \rangle \right|^2$ e $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ a partir de primeiros princípios, sabendo detalhes estruturais da amostra. Entretanto, para o caso de materiais amorfos esta tarefa é muito difícil, praticamente impossível.

É importante lembrar que, para algumas transições, o mecanismo de dipolo magnético é relevante e deve ser considerado. As transições via dipolo magnético entre $4f-4f$ são permitidas, pois o operador de dipolo magnético é par. Assim, a força de oscilador total considerando a contribuição de dipolo elétrico e magnético é dada por:

$$F_{cal}^{Total}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{\nu}{(2J+1)} \left(\frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (4f^n) \mathcal{H} \| U^{\lambda} \| (4f^n) \mathcal{H}' J' \rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle (4f^n) \mathcal{H} \| L + 2S \| (4f^n) \mathcal{H}' J' \rangle \right|^2 \right) \quad 3.7$$

sendo c a velocidade da luz e $L+2S$ o operador de dipolo magnético. As intensidades das transições via dipolo magnético são geralmente 10 a 100 vezes menores do que as transições via dipolo elétrico.

A probabilidade de transição radiativa (A) entre os estados $| (4f^n) \mathcal{H}' J' \rangle$ e $| (4f^n) \mathcal{H} \rangle$ via dipolo elétrico forçado é dada por:

$$A_{de}(J, J') = \frac{64\pi^4 E^3}{3(2J+1)h} \frac{(n^2+2)^2}{9n} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (4f^n) \mathcal{H} \| U^{\lambda} \| (4f^n) \mathcal{H}' J' \rangle \right|^2 \quad 3.8$$

sendo E a energia da transição em cm^{-1} .

Considerando a contribuição das transições via dipolo magnético a probabilidade de transição radiativa total é expressa por:

$$A_{Total}(J, J') = \frac{64\pi^4 E^3}{3(2J+1)h} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (4f^n) \mathcal{H} \| U^{\lambda} \| (4f^n) \mathcal{H}' J' \rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle (4f^n) \mathcal{H} \| L + 2S \| (4f^n) \mathcal{H}' J' \rangle \right|^2 \right] \quad 3.9$$

A partir da determinação da probabilidade é possível calcular algumas propriedades espectroscópicas que caracterizam o material dopado com o íon terra rara, tais como: tempo de vida radiativo dos níveis (τ_{rad}^{calc}), razão de ramificação (β), eficiência quântica (η) e seção eficaz de emissão (σ_{em}).

O tempo de vida radiativo (τ_{rad}^{calc}) de um determinado nível pode ser calculado a partir da soma das probabilidades de transição, para todos os níveis abaixo do nível emissor, como mostra a expressão a seguir:

$$\tau_{rad}^{calc} = \frac{1}{\sum_J A_{Total}(J, J')} = \frac{1}{\sum_J A_{DE} + A_{DM}} \quad 3.10$$

De posse do tempo de vida radiativo e do tempo experimental (τ_{exp}), é possível obter a eficiência quântica calculada da luminescência, definida como:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}^{calc}} \quad 3.11$$

Outro parâmetro importante que é calculado usando os valores das probabilidades de transição é a razão de ramificação (β) (branching ratio), a qual possibilita o cálculo da contribuição de cada nível, definida como:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J; J')}{\sum_{J'} A_{Total}(J'; J')} \quad 3.12$$

onde $A(J, J')$ é a probabilidade de transição espontânea do estado inicial J' para o estado final J e $\sum_{J'} A(J; J')$ é a somatória das probabilidades de transição.

Outra propriedade espectroscópica que caracteriza o material estudado é a seção de choque de emissão (σ_{em}), calculada a partir das probabilidades de transição obtidas, juntamente com o espectro de emissão das transições, pela seguinte expressão:

$$\sigma_{em}(J', J) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe.}} A(J; J') \quad 3.13$$

sendo λ_p o comprimento de onda do pico da emissão (em cm) e $\Delta\lambda_{efe.}$ a razão entre a área do pico e o máximo valor de intensidade do mesmo.

A seguir são listadas as regras de seleção para os íons TRs^{3+} derivadas da Teoria de Judd-Ofelt.[131]

Para as transições via dipolo elétrico tem-se:

$$|\Delta J| \leq 6, |\Delta J| = 6, 4, 2 \quad |\Delta L| \leq 6 \quad \text{e} \quad \Delta S = 0$$

$J = 0 \rightarrow J' = 0$ é proibida,

$J = 0 \leftrightarrow J'$ ímpar transições fracas,

$J' = 0 \leftrightarrow J = 2, 4, 6$ transições devem ser fortes,

$J = 1 \rightarrow J' = 2$ permitidas somente com polarização circular.

Para as transições via dipolo magnético as regras de seleção são:

$$|\Delta J| \leq 0, \pm 1, \quad |\Delta L| = 0 \quad \text{e} \quad \Delta S = 0$$

$$J = 0 \rightarrow J' = 0 \quad \text{proibida.}$$

3.3.1-Obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ)

Em 1965 Carnall *et al.*[128] tornaram operacional a teoria de Judd-Ofelt. Eles propuseram igualar as forças de oscilador calculada (F_{cal}^{de}) com as forças de oscilador experimentais (F_{exp}) das bandas de absorção do íon terra rara, formando assim um sistema, no qual o número de equações é igual ao número de bandas de absorção medidas. Carnall *et al.* [128-130] calcularam e tabelaram os elementos de matriz reduzidos usando resultados experimentais.

A força de oscilador experimental[132] é obtida dos espectros de absorção, e engloba a contribuição de transições por dipolo elétrico e magnético, e é dada por:

$$F_{\text{exp}} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad 3.14$$

onde N é a concentração de íons dopantes absorvedores, dada em íons por cm^3 , $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção para uma dada frequência de absorção e a $\int \alpha(\nu) d\nu$ é a área da banda de absorção de cada transição.

A força de oscilador por dipolo elétrico dos íons TR^{3+} é da ordem de 10^{-7} e 10^{-5} . [122] Ao igualar as $F_{\text{Cal}}^{\text{Total}}$ (equação 3.7) com as F_{exp} (equação 3.14), obtém-se um sistema superestimado de equações. O número de variáveis deste sistema são sempre três, devido aos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6). O número de equações é igual ao número de bandas de absorção medidas. A solução deste sistema de equações é realizada através do método de mínimos quadrados, otimizando o conjunto de parâmetros Ω_λ . Os valores dos Ω_λ são da ordem de 10^{-20} cm^2 .

De posse dos valores dos Ω_λ é possível calcular as $F_{\text{calc}}^{\text{de}}$, e por fim calcular o erro quadrático médio (rms_{erro}) entre as forças de oscilador experimental e calculada, utilizando seguinte expressão:

$$\text{rms}_{\text{erro}} = \left(\frac{\sum_{J'} (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}}^{\text{Total}})^2}{\sum_{J'} (F_{\text{cal}}^{\text{Total}})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.15$$

3.3.2-Teoria de Judd-Ofelt: exceção (íon Pr^{3+})

Em geral a teoria de Judd-Ofelt pode ser aplicada nos estudos espectroscópicos de todos os íons TRs^{3+} . Entretanto, no caso do Pr^{3+} foi observada uma anomalia, pois os parâmetros de intensidades obtidos apresentam valores negativos. Isto ocorre, devido à proximidade entre a configuração de energia excitada $4f^4 5d$ do íon Pr^{3+} e a configuração $4f^2$

do mesmo, o que viola uma das aproximações feitas nos cálculos da teoria de Judd-Ofelt, citada na seção 3.3. Sendo assim, foi necessário o desenvolvimento de novos modelos para calcular as forças de oscilador e probabilidades de transição radiativa do íon Pr^{3+} .

Em 1990, Kornienko *et al.*[133] reportaram uma modificação na teoria de Judd-Ofelt, onde foram levadas em conta as interações não centrais, de modo que as expressões para as forças de osciladores são obtidas em ordem mais alta de perturbação.

Visando aumentar o número de equações disponíveis no cálculo e, conseqüentemente, melhorar a precisão dos parâmetros calculados para o íon Pr^{3+} , em 1994, Quimby e Miniscalco[134] separaram os níveis $4f^n$ em seus componentes Stark.

Já em 1997, O. L. Malta e A. Florez *et al.*[135] modificaram a teoria de Judd-Ofelt, levando em conta os tensores de grau ímpar no cálculo das forças de oscilador, de modo que os parâmetros de intensidade Ω_λ do Pr^{3+} obtidos em vidro fluoroindato não apresentaram valores negativos.[126] Este modelo mostrou ser uma ótima complementação a Teoria de Judd-Ofelt e resolve o problema nos cálculos dos Ω_λ para o caso do íon Pr^{3+} .

3.4-Processos de transferência de energia

Os íons terras-raras são muito adequados para uso em processos de conversão de energia, pois eles têm uma rica estrutura de níveis de energia que permite uma transferência de energia eficiente. Estes processos vêm sendo amplamente estudados, desde a década de 50 do século XX.[27],[136]

Nesta seção abordamos os modelos que descrevem quantitativamente a transferência de energia entre os íons. Em especial, estamos interessados nos mecanismos de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e Yb^{3+} .

3.4.1-Estudo do processo de transferência de energia via espectro de absorção e emissão (Modelo de Förster-Dexter-Ressonante)

Os primeiros trabalhos teóricos referentes aos processos de transferência de energia ressonante, os quais estabeleceram as bases para a compreensão deste processo, foram reportados por Förster e Dexter.[137] Este último ampliou a proposta feita por Förster de interação dipolo-dipolo entre os íons doadores (D) e aceptadores (A), para interações multipolares, dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo.[136] Desde então, o modelo proposto por Dexter tem sido amplamente utilizado na determinação das probabilidades de transferência de energia entre íons.

Na figura 3.2(a) está representada as posições relativas entre os íons doador e aceptador, onde os dois íons estão separados por uma distância R (suficiente para que não haja superposição apreciável das funções de onda dos íons, e somente ocorram mudanças em seus estados de excitação), e r_A e r_D são as distâncias entre núcleo e o elétron de cada íon aceptador e doador, respectivamente.

Figura 3.2: (a) Localização relativa das distâncias entre os núcleos e elétrons dos íons doador e aceptador. (b) Diagrama de níveis representando o processo de transferência de energia entre os íons aceptador e doador.

Como está esquematizado no diagrama da figura 3.2(b), inicialmente o íon doador encontra-se no estado excitado $|D^*\rangle$ e o íon aceptador no estado fundamental $|A\rangle$. Após o processo de transferência a situação se inverte, o íon doador encontra-se no estado fundamental e o aceptador no estado excitado.

Assim, as funções de onda para os estados inicial ψ_i e final ψ_f deste sistema são escritas como o produto das funções de onda do doador (D) e do aceitador (A), conforme a referência,[137] e tem-se que:

$$\psi_i(r_D, r_A; R_D, R_A) = \phi_D^*(r_D, R_D) \phi_A(r_A, R_A) \quad 3.16$$

$$e \quad \psi_f(r_D, r_A; R_D, R_A) = \phi_D(r_D, R_D) \phi_A^*(r_A, R_A) \quad 3.17$$

onde ϕ_D e ϕ_D^* correspondem às funções de onda dos estados fundamental e excitado do íon doador, tendo energias E_D e E_D^* ; e ϕ_A e ϕ_A^* as correspondentes funções de onda do íon aceitador, tendo energias E_A e E_A^* .

A probabilidade de transferência de energia por unidade do tempo entre um estado inicial ψ_i e um estado final ψ_f é dada pela regra de ouro de Fermi, em termos do elemento de matriz da interação eletromagnética, H_{DA} , como:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H_{DA} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i) \quad 3.18$$

sendo $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π , $\rho(E_f)$ a densidade de estados finais. Devido ao H_{DA} ser pequeno, a densidade de estados finais pode tomar forma de um produto $\rho(E_f) = \rho_D(E_D) \rho_A(E_A^*)$ e as energias dos estados inicial e final são: $E_i = E_A + E_D^*$ e $E_f = E_A^* + E_D$. A energia de transição para o doador é $\Delta E = E_D^* - E_D$, e a função delta na equação (3.18) implica que $E_A^* - E_A = \Delta E$; ou seja, $E_f = E_i$.

O Hamiltoniano de interação H_{DA} entre os íons doador e aceitador é dado por:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon} \left[\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A + \vec{r}_D|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right] \quad 3.19$$

onde ϵ é a constante dielétrica.

Os três últimos termos da equação 3.19 não contribuem para transferência de energia, desde que não acoplam os estados finais e iniciais do íon doador e aceitador (não misturam as funções de onda do íon doador e aceitador). Assim sendo, expandindo-se o primeiro termo da equação em série de Taylor em torno de R , e considerando apenas a contribuição dipolo-dipolo, temos:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon R^5} \left[\vec{R}^2 (\vec{r}_A \cdot \vec{r}_D) - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) \right] \quad 3.20$$

Considerando a média sobre todos os estados finais e orientações de R na equação 3.18, tem-se:

$$P_{if} = \frac{4\pi e^4}{3\hbar \epsilon^2 R^6} \int d\Delta E \left\{ \int dE_A \left[\left| \langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho(E_A + \Delta E) \cdot W_A(E_A) \right] \times \right. \\ \left. \int dE_D^* \left[\left| \langle E_D^* - \Delta E | r_D | E_D^* \rangle \right|^2 \rho(E_D^* - \Delta E) \cdot W_D^*(E_D^*) \right] \right\} \quad 3.21$$

onde $W_A(E_A)$ $W_D(E_D)$ são as distribuições de probabilidade normalizadas. O primeiro termo dentro do colchete da equação 3.21 é proporcional à probabilidade de absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador e o segundo termo é proporcional à probabilidade de emissão de um fóton de energia ΔE pelo doador.

Definindo as funções de forma de linha, f_D e f_A , para a emissão e absorção normalizadas, tem-se [136]:

$$f_{D^*}(\Delta E) = \tau_D \int dE_{D^*} W_D(E_{D^*}) P_{D^*}(\Delta E) \quad 3.22$$

$$e \quad f_A(\Delta E) = Q_A^{abs-1} \int dE_A W_A(E_A) P_A(\Delta E) \quad 3.23$$

sendo P_D e P_A as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e aceitador, respectivamente, τ_D o tempo de vida do doador na ausência do aceitador e

Q_A^{abs} a seção de choque de absorção do aceitador integrada. A seção de choque de absorção é obtida do espectro de absorção e é dada por:

$$\sigma_{abs} = \alpha(\nu) / N \quad 3.24$$

onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção para uma dada frequência e N é a concentração de íons dopantes absorvedores dada em íons por cm^3 .

Substituindo as funções de forma de linha (3.22) e (3.23) na equação 3.21, obtém-se a probabilidade de transferência de energia ressonante via interação dipolo-dipolo dada por:

$$P_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A^{abs}}{4\pi n^4 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} d\Delta E \quad 3.25$$

onde n é o índice de refração do meio e R é a distância média entre os íons doador e aceitador dada por $R = (3/4\pi N)^{1/3}$ e $\int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} d\Delta E$ é a integral resultante da superposição espectral entre as formas de linha da absorção do íon aceitador e emissão do íon doador, respectivamente, como representado na figura 3.3.

Figura 3.3: Representação da superposição das formas de linha de absorção do íon aceitador (f_A) e emissão (f_D) do íon doador.

A expressão 3.25 pode ser reescrita em termos da seção de choque de emissão do doador:

$$P_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_D^{em} Q_A^{abs}}{4\pi^3 n^2 R^6} \int \frac{f_D(E) f_A(E) dE}{E^2} \quad 3.26$$

onde Q_D^{em} é a seção de choque de emissão integrada (σ_{em}). Ao contrário dos espectros de absorção, os espectros de emissão não são calibrados. Assim, para que a Teoria de Förster-Dexter seja aplicável, é necessário usar alguma ferramenta que possibilite obter o espectro de emissão em unidade de seção de choque (cm^2). Geralmente, os métodos usados são: Método de McCumber[138] ou Método de Füchtbauer–Ladenburg.[139] Ambos os métodos são equivalentes e se complementam.

No método de McCumber a seção de choque de emissão é obtida a partir da seção de choque de absorção, usando a expressão 3.27.

$$\sigma_{em} = \sigma_{abs} \frac{Z_e}{Z_f} \exp\left[\frac{(E_{if} - h\nu)}{kT}\right] \quad 3.27$$

sendo E_{if} a energia média entre os picos de emissão e absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, k é a constante de Boltzmann, e Z_e/Z_f é a razão entre as funções de partição dos estados excitado (e) e fundamental (f), dada por:

$$\frac{Z_e}{Z_f} = \frac{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{ej} / kT)}{1 + \sum_{j=2}^n \exp(-E_{fj} / kT)} \quad 3.28$$

onde E_{ej} e E_{fj} são as separações entre os níveis Stark dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

Por outro lado, usando o Método de Füchtbauer–Ladenburg, a seção de choque de emissão é obtida relacionando a mesma com o tempo de vida do nível emissor:

$$\beta \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma_{em}(\nu) d\nu \quad 3.29$$

onde β é a razão de ramificação, γ é a constante, que atua como ajuste de intensidade do espectro medido, calibrando-o, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz e ν é a frequência do fóton. A partir da expressão 3.29 é possível calcular o valor de γ e assim dividir o espectro original, obtendo a seção de choque de emissão (σ_{em}) em cm^2 .

A partir do cálculo da P_{DA}^{dd} (equação 3.25 e 3.26) é possível obter o micro-parâmetro C_{DA} , o qual é a constante de transferência de energia e R_c , o raio crítico de interação, o qual é a distância mínima entre os íons, onde a probabilidade de transferência de energia é igual a taxa de decaimento radiativo do doador (τ_D^{-1}), definidos como:

$$C_{DA} = P_{(DA)}^{dd} \cdot R^6 \quad 3.30$$

$$e \quad R_c = (C_{DA} \cdot \tau_D)^{1/6} \quad 3.31$$

3.4.2-Estudo do processo de transferência de energia via espectro de absorção e emissão (Modelo de Dexter-Miyakawa-Não-ressonante)

Até o momento, apresentamos o modelo para os casos de transferência de energia ressonante, onde há superposição entre os espectros de emissão e absorção dos íons doadores e aceitadores, respectivamente. Entretanto, é possível ocorrer transferência de energia para os casos não ressonantes, por meio de aniquilamento ou criação de fônons, os chamados, processos Anti-Stokes (onde é absorvida energia da rede) e Stokes (onde fônons são absorvidos pela rede).

Miyakawa e Dexter[140] apresentaram um formalismo em 1970, que possibilita calcular a probabilidade de transferência de energia e o micro-parâmetro de transferência de energia não ressonante. Em 1997, Tarelho *et al.*[141] modificaram a expressão proposta por Miyakawa e Dexter. Para os processos de transferência de energia, Stokes e Anti-Stokes, foram obtidas as seguintes expressões:

$$P_{DA}^{Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{int}}^{DA}|^2 \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^+ P_{(k)}^- P_{(k)}^+ \times \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^+) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda \quad 3.32$$

$$P_{DA}^{(Anti-Stokes)} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{int}}^{DA}|^2 \sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_{(k)}^+ P_{(k)}^- \times \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda \quad 3.33$$

onde k é o número de fônons aniquilados pelo aceitador, $N_f - k$ é o número de fônons criados pelo doador, $\int \sigma_D^{em}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda$ é a integral de superposição, obtida transladando o espectro de emissão do doador por N_f fônons e $P_{(N_f-k)}^+$ e $P_{(N_f-k)}^-$ são fatores de criação e aniquilação de fônons, dados por:

$$P_{N_f-k}^+ \cong \left[e^{-(2\bar{n}+1) \cdot S_0} \right] \cdot \frac{S_0^{(N_f-k)}}{(N_f-k)!} (\bar{n}+1)^{N_f-k} \quad 3.34$$

$$P_{N_f-k}^- \cong \left[e^{-2\bar{n} \cdot S_0} \right] \cdot \frac{S_0^k}{k!} (\bar{n})^k \quad 3.35$$

onde $S_0 = \Delta E / 2\hbar\omega_f$ é o fator de Huang-Rhys. ΔE é a separação entre emissão e absorção para os níveis de aceitador (doador), $\hbar\omega_f$ é a energia máxima de fônon da matriz e

$\bar{n} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_f}{KT}\right) - 1 \right]^{-1}$ é o número de ocupação médio de fônons.

Para o íon aceitador tem-se que:

$$P_k^- \cong e^{-2\bar{n}S_0} \quad \text{e} \quad P_k^+ \cong e^{-(2\bar{n}+1)S_0} \quad 3.36$$

Assim sendo, tanto para transferência de energia ressonante, citada na seção anterior, quanto para transferência não ressonante, o formalismo usado para calcular a probabilidade de transferência entre os íons doador e aceitador envolve a utilização dos espectros de absorção e emissão dos íons aceitador e doador, respectivamente.

3.4.3-Estudo da transferência de energia via evolução temporal da luminescência do doador (Modelo de Yokota e Tanimoto)

A transferência da energia entre os íons doador e aceitador via dipolo-dipolo pode ser avaliada pelo modelo proposto por Yokota e Tanimoto.[142] Este modelo possibilita analisar a influência da transferência de energia no decaimento temporal da luminescência do íon doador.

No modelo desenvolvido por Yokota e Tanimoto, a transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores é considerada como um processo de difusão.

A expressão do decaimento do doador é obtida resolvendo a equação de difusão:

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} = K_D \nabla^2 \phi(r,t) - \sum \frac{C_{DA}}{r_n^6} \phi(r,t) - \frac{1}{\tau_0} \phi(r,t) \quad 3.37$$

onde K_D é a constante de difusão, $\phi(r,t)$ é a densidade de íons doadores no estado excitado, τ_0 é o tempo de vida intrínseco do doador e $\frac{C_{DA}}{r_n^6}$ é a taxa de transferência de energia para um aceitador por interação dipolo-dipolo.

Expandindo em termos da constante K_D e integrando para calcular a posição média dos aceitadores, obtém-se a expressão para evolução temporal da população de estado excitado dos íons doadores, dada por:

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left[\frac{1+10.87x+15.5x^2}{1+8.743x}\right]^{3/4}\right) \quad 3.38$$

onde $x = K_D C_{DA}^{-1/3} t^{2/3}$ e $K_D = 3.376 N_D^{3/4} C_{DD}$, sendo N_A e N_D as densidades de íons aceitadores e doadores, respectivamente. C_{DA} e C_{DD} são os micro-parâmetros de transferência de energia do doador-aceitador e doador-doador.

A primeira exponencial na equação 3.38 contendo τ_0 descreve o decaimento intrínseco do doador (D). Na figura 3.4 mostramos a simulação desta equação, quando os processos de migração e transferência de energia não estão presentes (linha vermelha). Na segunda parte da equação 3.38, estão incluídas as influências da transferência direta do doador para o aceitador (A) e da migração da excitação. Tais influências ocorrem em uma escala diferente de tempo. A migração é predominante no final do decaimento, ou seja, tempos longos, e a influência da transferência direta D→A é verificada imediatamente após a excitação; como mostrado na figura 3.4 (linha azul).

Considerando na equação 3.38, o limite onde ocorre a transferência direta, $t \rightarrow 0$, tem-se:

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma\sqrt{t}\right) \text{ com } \gamma = \frac{4}{3}\pi^{3/2}\sqrt{C_{DA}}N_A \quad 3.39$$

sendo γ o parâmetro que descreve a transferência de energia direta.

E, considerando $t \rightarrow \infty$, para o caso da migração de energia, tem-se:

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \bar{W}t\right) \text{ com } \bar{W} = \pi\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \sqrt{C_{DD}C_{DA}N_A N_D} \quad 3.40$$

onde $\bar{W}$ é o parâmetro que descreve a migração de energia entre os íons envolvidos.

Figura 3.4: Simulação da curva de decaimento da luminescência do íon doador, considerando somente o decaimento intrínseco do doador, sem transferência de energia do íon doador para o aceitador (linha vermelha) ou migração de energia. Simulação da curva de decaimento da luminescência do íon doador, considerando transferência de energia do íon doador para o aceitador, a qual ocorrer nos primeiros milissegundos (ms) e migração de energia que é dominante para tempos longos (linha azul).

3.4.4-Estudo da transferência de energia via evolução temporal da luminescência do íon aceitador

Outra metodologia usada para determinar quantitativamente a probabilidade de transferência de energia entre os íons doador e aceitador é avaliar a evolução temporal da luminescência do íon aceitador. O tempo de subida do íon aceitador, obtido após um curto pulso de excitação, é uma impressão digital do processo de transferência de energia.[143] Sendo assim, analisar a evolução temporal da luminescência do íon aceitador parece ser uma maneira mais precisa de se determinar a probabilidade de transferência de energia entre os íons, pois os processos de decaimento radiativo do doador e migração de energia (discutido na seção anterior) não são computados, desta forma não influenciam nos cálculos.

A probabilidade de transferência de energia é igual ao inverso do tempo de subida do íon aceitador.

O. L. Malta[144-146] desenvolveu uma teoria baseada na regra de Ouro de Fermi e aproximação de Born-Oppenheimer para obter a probabilidade de transferência de energia, a qual é dada por:

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle A^* D | H | A D^* \rangle \right|^2 F \quad 3.41$$

onde A e D* são os estados eletrônicos iniciais do aceitador e doador, respectivamente; A* e D seus respectivos estados finais após o processo de transferência. F é um fator dependente da temperatura e está associado à superposição entre as funções espectrais da emissão e absorção do doador e aceitador.

A teoria desenvolvida por Malta apresenta uma vantagem com relação às demais, pois somente um parâmetro precisa ser ajustado (F), os outros são obtidos por primeiros princípios. O fator F é característico de cada sistema, e não é possível obtê-lo diretamente. Uma forma de calculá-lo é a partir das medidas do tempo de subida do íon aceitador em

função da temperatura. Sabendo que o tempo de subida do íon aceitador é igual ao inverso da probabilidade de transferência de energia, as medidas em diferentes temperaturas permitem a realização de um ajuste usando a equação 3.41, de tal forma que se obtém o valor do fator F . Sendo assim, este método possibilita verificar a probabilidade de transferência de energia obtida experimentalmente.

No trabalho reportado por Salley *et al.*[143] em 2001, a probabilidade de transferência de energia foi obtida por meio das medidas de evolução temporal da luminescência do íon aceitador e dos ajustes dos transientes, com a expressão 3.42.

$$I(t) = A \left(e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2} \right) \quad 3.42$$

sendo A a intensidade máxima da luminescência e τ_1 e τ_2 os tempos de decaimento e subida do transiente, respectivamente. Lembrando que τ_1 é referente ao tempo de decaimento intrínseco do aceitador e τ_2 fornece as informações sobre os mecanismos de transferência de energia do íon doador para o íon aceitador. Este ajuste se mostrou bem confiável e uma forma viável de obtenção da probabilidade de transferência de energia.

Todas as metodologias apresentadas nas seções anteriores são usadas com sucesso para avaliação da probabilidade de transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores. As mesmas usam diferentes medidas espectroscópicas como: absorção, emissão, decaimento temporal da luminescência do íon doador e evolução temporal da luminescência do íon aceitador. Dependendo do sistema estudado, o uso de um método é mais viável do que outro. Entretanto, o método mais preciso para a obtenção da probabilidade de transferência de energia é o que considera o tempo de subida do íon aceitador. Pois como foi discutido, os processos que não estão envolvidos diretamente com a probabilidade de transferência não são computados.

3.4.5-Processo de conversão ascendente de energia (CAE) ou Up-conversion

Nas últimas décadas, o interesse em sistemas conversores ascendentes de energia tem crescido significativamente devido às suas possíveis aplicações em biomarcadores,[147] lasers,[148] dispositivos ópticos,[149] melhoramento da eficiência de células solares,[150] entre outros.

No processo de conversão ascendente de energia, há emissão de um fóton com energia maior do que a energia do fóton de excitação. Geralmente, as fontes de excitação usadas para geração deste processo operam na região de infravermelho e são economicamente viáveis.

Na seção 1.3 citamos que desde a década de 60 do século XX, [151-153] vários estudos referentes ao processo de conversão ascendente de energia vêm sendo desenvolvidos. Vários trabalhos têm mostrado emissões na região do UV-Vis, geradas a partir do processo de conversão ascendente de energia, em diferentes materiais dopados com íons terras raras. Para aumentar a eficiência do processo, estes materiais geralmente são co-dopados com íon Yb^{3+} , devido à alta seção de choque de absorção do mesmo na região do IV. Por exemplo, o processo de conversão ascendente de energia foi observado em sistemas co-dopados com: $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, [154] $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, [155] $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, [64] $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$, [156] entre outros.

Como mencionamos anteriormente, diferentes mecanismos podem gerar o processo de conversão ascendente de energia. Na figura 3.5, apresentados alguns destes possíveis mecanismos geradores.[152],[157]

Figura 3.5: Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando alguns dos possíveis mecanismos do processo de conversão ascendente de energia.

No mecanismo de absorção de estado excitado (AEE) mostrado na figura 3.5(a), o íon no estado fundamental E_0 é promovido para um estado intermediário E_1 . A partir desse estado excitado, outro fóton é absorvido, levando-o para um estado de maior energia (nível E_2). Este mecanismo ocorre num tempo muito curto, da ordem de nano segundos (*ns*). Por exemplo, sistemas dopados com Er^{3+} [158] apresentam este mecanismo.

Na figura 3.5(b) mostramos os mecanismos de conversão ascendente de energia por transferência de energia Up-conversion (TEU) ou transferência de energia sequencial.[152] Neste mecanismo há transferência de energia de dois ou mais íons doadores, que se encontram em um estado intermediário excitado E_1 , para um íon aceitador que atingirá um nível de energia maior E_2 . Este processo foi observado em sistemas co-dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} [100], por exemplo. O íon Er^{3+} também tem um nível em 980 nm como o íon Yb^{3+} , entretanto, a absorção do Er^{3+} é 100 vezes menor do que do Yb^{3+} . Por isso, o íon Yb^{3+} age como íon doador absorvendo e transferindo energia para o íon Er^{3+} , tornando assim o processo de conversão ascendente de energia muito mais eficiente do que no caso da absorção do estado excitado (AEE) envolvendo somente o íon Er^{3+} .

A sensibilização cooperativa (SC) mostrada na figura 3.5(c) está associada à transferência de energia simultânea de dois íons doadores no estado excitado E_1 , para um terceiro íon, promovendo-o para um estado excitado E_2 com maior energia. Este mecanismo foi observado pela primeira vez em 1969, por Livanova *et al.*[159] em fluoreto de cálcio e fluoreto de estrôncio co-dopados com Yb^{3+} e Tb^{3+} .

Na figura 3.5(d) está representada a luminescência cooperativa (LC). Este processo ocorre quando dois íons no estado excitado E_1 decaem simultaneamente para o estado fundamental E_0 , gerando um fóton com aproximadamente o dobro da energia da transição de $E_1 \rightarrow E_0$. Foi observado e explicado pela primeira vez em 1970, por Nakazawa *et al.* em PO_4 : Yb^{3+} . [160]

O mecanismo de relaxação cruzada (RC) representado na figura 3.5(e) é comum em vários sistemas, e pode ocorrer entre íons diferentes (Yb^{3+} - Er^{3+} , por exemplo) ou entre íons de mesma espécie (Tb^{3+} - Tb^{3+} , por exemplo), neste último caso, o processo é chamado de conversão ascendente Auger.[161]

Na figura 3.5(f) está representado o mecanismo de absorção sequencial de dois fótons (AS2F) de excitação, reportado em 1961 por Kaiser e Garret em CaF_2 dopado com Eu^{2+} . [162] A probabilidade deste processo ocorrer é relativamente baixa, pois é um processo de segunda ordem. Por isso, é necessária uma alta potência de excitação para que o mesmo seja gerado.

No sistema Tb^{3+} - Yb^{3+} estudado neste trabalho, são observados alguns destes mecanismos citados anteriormente (SC, RC, AEE e LC). Maiores detalhes serão apresentados nos capítulos de resultados (5,6 e 7).

3.4.6-Processo de conversão descendente de energia(CDE) ou Down-conversion

Na seção 1.3 foi mencionada a importância e as possíveis aplicações do processo de conversão descendente de energia. Este processo vem sendo estudado desde a década de 50

do século XX, quando foi proposto por D. L. Dexter,[27] e vem sendo observado em diferentes materiais dopados com íons terras-raras e metais de transição.

Também citamos na seção 1.3 duas categorias de mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia: *Down-shifting*, o mecanismo responsável por converter um fóton de alta energia em um fóton de baixa energia, e *Quantum cutting*, conversão de um fóton de alta energia em dois ou mais fótons de baixa energia.

A seguir detalharemos alguns mecanismos *Down-shifting*.

Figura 3.6: Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando possíveis mecanismos *Down-shifting* geradores do processo de conversão descendente de energia. As setas de excitação e emissão são indicadas por linhas sólidas, e a transferência de energia (TE) e decaimento multifônon (DM) são indicados por setas tracejadas.

A figura 3.6(a) mostra um mecanismo *Down-shifting* num sistema dopado somente com uma espécie de íon. É possível observar após a excitação em alta energia, seguida de um decaimento multifônon (DM), a emissão de um fóton de energia menor do que a energia de excitação.

Na figura 3.6(b) está representado o mecanismo *Down-shifting* em sistemas co-dopados. A conversão de energia pode ocorrer por transferência de energia entre íons ou entre matriz e íon. Em ambos os casos, após a transferência de energia (TE) há um decaimento multifônon. Este mecanismo foi observado, por exemplo, em sistemas dopados com Eu^{3+} [163], co-dopados com Sm^{3+} - Eu^{3+} [164], entre outros.

Como mostrado, no mecanismo *Down-shifting* parte da energia é perdida por decaimento multifônon, por isso este processo não é tão eficiente, e apresenta uma eficiência menor que 100%.

A seguir detalharemos alguns mecanismos *Quantum cutting*, os quais estão esquematizados na figura 3.7.

Figura 3.7: Diagrama de níveis para íons hipotéticos, mostrando alguns dos possíveis mecanismos *Quantum cutting* geradores do processo de conversão descendente de energia. As setas de excitação e emissão estão indicadas por linhas sólidas, e a transferência de energia (TE) e relaxação cruzada (RC) são indicadas por setas tracejadas.

Em sistemas dopados com uma única espécie de íon dopante é possível ocorrer a emissão sequencial de dois fótons com energia menor do que do fóton de excitação (não necessariamente com a mesma energia), como mostrado na figura 3.7 (a). Experimentalmente, este mecanismo foi observado pela primeira vez por Piper *et al.* [165] e Sommerdijk *et al.* [166] independentemente em 1974, em YF_3 dopado com Pr^{3+} . Desde então foi observado em diferentes sistemas dopados com Tm^{3+} , [167] Gd^{3+} , [168], [169] entre outros.

Nos sistemas co-dopados há uma maior variedade de mecanismos. Na figura 3.7(b) está representado o caso onde há relaxação cruzada (RC) entre os íons doador e aceitador (estes íons podem ser iguais). É possível observar este mecanismo em sistemas dopados com íons Er^{3+} [170] ou co-dopados com Nd^{3+} - Yb^{3+} [39], por exemplo.

O mecanismo *Quantum cutting*, chamado de transferência de energia em duas etapas, é retratado na figura 3.7(c). Na primeira etapa parte da energia do íon doador é transferida para um íon vizinho, por relaxação cruzada (RC). Entretanto, o íon doador ainda está excitado, e pode transferir a energia remanescente para um segundo íon aceitador. Assim, dois íons aceitadores emitem fótons com energia menor do que a energia de excitação. Este mecanismo foi observado em sistemas co-dopados com Gd^{3+} - Eu^{3+} , [171] Pr^{3+} - Yb^{3+} , [172] Gd^{3+} - Er^{3+} - Tb^{3+} , [173] por exemplo.

O último mecanismo, mostrado na figura 3.7(d) é a transferência de energia cooperativa (TEC), no qual estão envolvidas duas espécies de íons. Neste mecanismo o íon doador transfere simultaneamente para dois íons aceitadores, gerando a emissão de dois fótons. Este mecanismo foi observado em sistemas co-dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+} , [174] Tm^{3+} - Yb^{3+} , [175] Ce^{3+} - Yb^{3+} , [176] entre outros.

Em todos os mecanismos *Quantum cutting* há conversão de um fóton em dois ou mais fótons, por isso a eficiência deste processo é maior que 100%.

3.4.7-Identificação dos processos de conversão de energia ascendente (CAE) e descendente (CDE)

A medida da evolução temporal da luminescência do íon aceitador, citada na seção 3.4.4, é uma ótima ferramenta para diferenciar os mecanismos geradores dos processos de conversão de energia, tanto ascendente como descendente. Por exemplo, quando um processo de conversão ascendente é gerado via absorção de estado excitado (AEE, Figura 3.5(a)) o tempo de subida é muito pequeno, da ordem de nano segundos (ns), pois ocorre no mesmo íon. Por outro lado, no processo de conversão descendente gerado por transferência de energia cooperativa (TEC, Figura 3.7(d)), o tempo de subida é longo e depende da concentração dos íons. Sendo assim, é possível diferenciar os mecanismos. [143]

Uma maneira complementar a medida de evolução temporal para identificar os mecanismos de transferência de energia, para ambos processos de conversão energia, é por meio das medidas da curva de potência. Onde se avalia o comportamento da potência emitida pelo íon aceitador em função da potência absorvida pelo íon doador. De modo que a relação entre os fótons envolvidos no processo (n) (número de fótons absorvido dividido pelo número de fótons emitidos) pode ser determinada através de uma lei de potência:

$$I \propto P^n \quad \mathbf{3.43}$$

onde I é a intensidade da emissão, P é a potência do laser de excitação. A dependência de I em função P em escala $\log x \log$ fornece o coeficiente angular (n).

Portanto, as medidas de evolução temporal da luminescência do íon aceitador, e as medidas das curvas de potência são ferramentas complementares na identificação dos mecanismos geradores dos processos de conversão de energia ascendente e descendente.

3.4.8-Processo de conversão descendente de energia (CDE) em materiais dopados com íons Tb³⁺-Yb³⁺

Para sistemas co-dopados com Er³⁺-Yb³⁺, Nd³⁺-Yb³⁺, Pr³⁺-Yb³⁺ e Ho³⁺-Yb³⁺, a transferência de energia em duas etapas tem sido bem estabelecida como sendo o principal mecanismo gerador do processo de conversão descendente de energia nestes sistemas: os íons doadores têm um nível de energia intermediário ressonante com o nível do íon aceitador (Yb³⁺).

No caso de sistemas co-dopados com íons Tb³⁺-Yb³⁺, ainda há discussões sobre qual é o principal mecanismo gerador do processo de conversão descendente de energia. Na figura 3.8 estão ilustrados os três mecanismos mais prováveis.

Figura 3.8: Diferentes mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia em sistemas co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} : (a) Transferência de energia assistida por fônons, (b) Transferência de energia envolvendo nível virtual e (c) Transferência de energia cooperativa. A excitação e emissão estão indicadas por linhas sólidas e os mecanismos de transferência por linhas tracejadas.

Embasada no modelo de Dexter e Miyakawa[140] para processos envolvendo transferência de energia não ressonante, tem-se uma das primeiras propostas de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o Yb^{3+} , mostrada na figura 3.8(a). Este mecanismo é chamado de transferência de energia assistida por fônons e ocorre pela relaxação cruzada entre os íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , seguida de decaimento multifônon. A energia de fônon da matriz hospedeira influencia muito neste mecanismo. Em 1975, T. Komiyama[177] apresentou um estudo analisando a probabilidade de transferência de energia assistida por fônon entre Tb^{3+} - Yb^{3+} em diferentes vidros. Ele observou uma dependência considerável em função da energia de fônon de cada vidro. Quanto maior a energia de fônon do material, maior a probabilidade do processo de conversão de energia descendente ser gerado por transferência de energia assistida por fônon. Este mecanismo é de primeira ordem e a intensidade de emissão do Yb^{3+} varia linearmente com a potência de excitação do Tb^{3+} . [110],[178]

Na figura 3.8(b) está esquematizado outro mecanismo proposto, a transferência de energia em duas etapas envolvendo um nível virtual no íon Tb^{3+} , gerado pelo acoplamento entre os íons. Na primeira etapa, parte da energia de excitação do íon Tb^{3+} é transferida para

um íon Yb^{3+} por relaxação cruzada. Em seguida, a energia remanescente do íon Tb^{3+} é transferida para um segundo íon Yb^{3+} , originando assim, a emissão de dois fótons dos íons Yb^{3+} . Este processo é de segunda ordem e a intensidade de emissão do Yb^{3+} em função da potência de excitação do Tb^{3+} apresenta uma dependência sublinear.[178]

Ilustrado na figura 3.8(c), o mecanismo de transferência de energia cooperativa, é bem aceito e foi proposto para o sistema $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ pela primeira vez em 2005. Envolve a transferência direta de um íon Tb^{3+} para dois íons Yb^{3+} . Este processo é de segunda ordem. Neste mecanismo a intensidade de emissão do Yb^{3+} em função da potência de excitação do Tb^{3+} apresenta uma dependência linear.[174]

Para identificar estes diferentes mecanismos é necessário realizar medidas de: luminescência do íon doador e aceitador, curvas de decaimento temporal da luminescência do íon aceitador e curva de potência do íon aceitador.

Em 2001, Strek *et al.*[178] reportaram um estudo do processo de conversão descendente de energia em cristal $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ dopado com Tb^{3+} , sob excitação em 308 nm. A emissão do íon Yb^{3+} foi claramente observada a temperatura ambiente (300K) e a 77K, como mostrado na figura 3.9. Strek *et al.* propuseram que no sistema estudado os mecanismos presentes eram: a transferência de energia assistida por fônons (figura 3.8(a)) e a transferência de energia em duas etapas (figura 3.8 (b)), dependendo da temperatura.

Figura 3.9: Espectro de emissão do $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ dopado com Tb^{3+} sob excitação em 308 nm. Reproduzido do J. Lum. 92, 229, (2001) Elsevier Science B.V.[178]

Na figura 3.8(a) é possível observar que no processo de relaxação cruzada $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ há uma incompatibilidade de energia, de $\cong 4200 \text{ cm}^{-1}$ entre as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. Sendo assim, o processo de transferência de energia assistido por fônon, requer pelos menos quatro fônons perdidos para rede, (para balancear a diferença de energia; a energia de fônon (E_f) do $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ é 1070 cm^{-1}). Para obter maiores informações sobre os mecanismos envolvidos na emissão do Yb^{3+} , Strek *et al.* ainda realizaram medidas das curvas de potência das emissões do Tb^{3+} e Yb^{3+} em função da potência de excitação ($\lambda_{\text{Exc}} = 308 \text{ nm}$), a 300 e a 77K, como mostrado na figura 3.10.

Figura 3.10: Curva de potência das emissões do Tb^{3+} e Yb^{3+} ($\lambda_{\text{Exc}} = 308 \text{ nm}$), em escala logarítmica.

Reproduzido do J. Lum.92, 229, (2001). Elsevier Science B.V.[178]

Para a medida realizada a 77K o coeficiente angular (n) obtido foi próximo de 1 ($0,88 \pm 0,07$), indicando que o mecanismo dominante é a transferência de energia assistida por fônons. Por outro lado, a 300K o n obtido foi $0,45 \pm 0,06$. Isto indica que o mecanismo de transferência de energia em duas etapas é dominante, muito provavelmente devido ao melhor acoplamento dos níveis de energia em altas temperaturas.[178]

Sendo assim, o trabalho de Strek *et al.* mostra que a medida de curva de potência é uma ferramenta importante na identificação dos mecanismos geradores dos processos de conversão de energia.

Em 2005, Vergeer *et al.*[179] observaram pela primeira vez, em cristais de YPO_4 co-dopado com Tb^{3+} - Yb^{3+} , o processo de conversão descendente de energia via o mecanismo de transferência de energia cooperativa (figura 3.8(c)). Eles realizaram medidas de emissão e excitação, as quais indicaram a ocorrência do processo de conversão descendente de energia. Com o intuito de identificar o mecanismo gerador do processo, foram realizados estudos das curvas de decaimento temporal da luminescência do íon Tb^{3+} em função da concentração de íons Yb^{3+} . Estas medidas foram analisadas usando simulações de Monte Carlo, baseada na teoria para os mecanismos de transferência de energia: assistida por fônons, acretivo (envolve transferência de energia do Tb^{3+} para um nível virtual do íon Yb^{3+} , detalhes na referência [179]) e cooperativa.

Na figura 3.11 reproduzimos as curvas de decaimento temporal de luminescência em 544 nm do íon $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5)$, obtidas por Vergeer *et al.*, bem como as curvas das simulações considerando cada mecanismo.

Figura 3.11: (a) Curva de decaimento temporal da luminescência do $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4)$ para diferentes concentrações de Yb^{3+} com os resultados das simulações. Os pontos são referentes aos dados experimentais. As linhas solidas são as curvas de simulação usando o modelo de transferência de energia cooperativo. Linhas tracejadas são referentes à simulação usando o modelo de transferência de energia acretivo. (b) Curvas da simulação para o modelo de transferência de energia assistida por fônons. Em ambas figuras a concentração de Tb^{3+} estão indicadas. Reproduzido do Phys. Rev. B, 71, 014119. (2005).[179]

Observa-se na figura 3.11(a) que, para a amostra com concentração de 99% Yb^{3+} , todas as curvas de simulação se ajustam bem com a curva experimental. Isto ocorre devido à alta concentração de íons aceitadores, que leva a diminuição da distância entre os íons, aumentando assim a probabilidade de ocorrer todos os mecanismos de transferência de energia. No entanto, o único modelo que ajusta bem para todas as amostras é o da transferência de energia cooperativa. Ao passo que as curvas de simulação da transferência de energia assistida por fônon e acretivo desviam significativamente das curvas experimentais. Por isso, Vergeer *et al.* puderam excluir estes mecanismos. A partir deste estudo o processo de conversão descendente de energia via mecanismo de transferência de energia cooperativa tornou-se bem aceito, sendo esta a principal contribuição deste trabalho de Vergeer *et al.*

No trabalho de Streck *et al.*, [178] citado anteriormente, é usado um modelo de equação de taxa simplificado de três níveis para descrever o processo de conversão descendente de energia no cristal $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ dopado com Tb^{3+} . Entretanto, poucos trabalhos têm usado equações de taxa para estudar os mecanismos geradores. Em 2011 e 2012 Duan *et al.* [174],[180] publicaram dois trabalhos estudando os mecanismos geradores usando esta metodologia.

No trabalho de 2011 Duan *et al.* [174] realizaram o estudo do processo de conversão descendente de energia em vidro Oxifluoreto co-dopado com Tb^{3+} - Yb^{3+} . Na figura 3.12(a) reproduzimos os espectros de luminescência obtidos na região do visível e infravermelho, excitando em 473 nm. É possível observar no resultado da amostra dopada somente com Tb^{3+} que não existe emissão na região do infravermelho. Entretanto, para amostra co-dopada observamos uma diminuição na emissão da região do visível, e tem-se a emissão na região do infravermelho. Este é um indicativo claro da presença de conversão descendente de energia.

Figura 3.12: (a) Espectro de luminescência do vidro oxifluoreto dopado somente com 1% Tb³⁺ e co-dopado com 1% Tb³⁺ e 5% Yb³⁺, sob excitação em 473 nm. (b) Curva de potência da emissão do Tb³⁺ e do Yb³⁺, sob excitação em 473 nm, em escala logarítmica. Reproduzido do J. Appl. Phys. 110, 113503 (2011).[174]

Visando identificar o mecanismo gerador do processo, eles realizaram medidas de curva de potência da emissão do Yb³⁺. Os resultados são mostrados na figura 3.12(b), onde se observa uma dependência linear na curva de potência (processo linear, $n = 1$). Embasados no trabalho de Vergeer *et al.*[179] e sabendo que a energia de fônon do vidro oxifluoreto é baixa ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), Duan *et al.* propuseram que o mecanismo dominante neste sistema é a transferência de energia cooperativa (figura 3.8(c)), descartando a possibilidade de ser transferência de energia em duas etapas. A partir desta proposta, eles escreveram um sistema de equação de taxa que descreve o mecanismo. As equações de taxa incluem informações de ambos íons doador e aceitador. Para uma melhor compreensão, na figura 3.13 reproduzimos o diagrama de níveis dos íons Tb³⁺ e Yb³⁺, com o esquema do mecanismo de transferência de energia cooperativa proposto por Duan *et al.*. Ao lado da figura 3.13 apresentamos o sistema de equações de taxa para os estados excitados.

Figura 3.13: Esquema do diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} mostrando o mecanismo de transferência de energia cooperativa. Equações de taxa para os estados excitados. Reproduzido do J. Appl. Phys. 110, 113503 (2011).[174]

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_{01}\rho n_0 - n_1 A_1 - w n_1 n_{0'}^2 \quad 3.43$$

$$\frac{dn_2}{dt} = 2w n_1 n_{0'}^2 - n_2 A_2 \quad 3.44$$

sendo n_0 , n_1 , $n_{0'}$ e n_2 a população dos níveis de energia ${}^7\text{F}_6(\text{Tb}^{3+})$, ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$, ${}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ e ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, respectivamente; σ a seção de choque de absorção do estado fundamental do Tb^{3+} ; ρ a potência de excitação por metro quadrado (W/m^2); A_1 e A_2 as taxas de emissão radiativa dos níveis ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$ e ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, respectivamente, e w o parâmetro correspondente à probabilidade transferência de energia cooperativa.

Para analisar a dependência da população dos níveis (intensidade de emissão) em função da potência de excitação, é necessário solucionar as equações 3.43 e 3.44. As soluções destas equações para o estado estacionário são:

$$n_1(0) = \frac{\sigma_{01} n_0}{A_1 + w n_{0'}^2} \rho \quad 3.45$$

$$n_2(0) = \frac{2w n_{0'}^2 \sigma_{01} n_0}{(A_1 + w n_{0'}^2) A_2} \rho \quad 3.46$$

Avaliando as soluções das equações 3.45 e 3.46 tem-se que $n_1 \propto \rho$ e $n_2 \propto \rho$, ou seja, há uma dependência linear da intensidade de emissão em função da potência de excitação. Isto justifica os coeficientes angulares das curvas de potência obtidas por Duan *et al.* serem iguais a 1 (figura 3.12(b)). Este resultado condiz com a proposta feita inicialmente, de que o

processo de conversão descendente de energia neste sistema é gerado por um mecanismo linear.

Outro dado interessante que pode ser obtido usando os parâmetros das equações de taxa é a eficiência total (η) do sistema, no processo de conversão descendente de energia. Esta taxa é definida como a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Por outro lado, a eficiência da emissão do Yb^{3+} (η_{IV}) é a razão do número de fótons emitidos pelo íon Yb^{3+} pelo número de fótons absorvido. Assim, usando os parâmetros da equação de taxa tem-se:

$$\eta = \frac{n_1 A_1 + n_2 A_2}{n_0 \rho \sigma_{01}} = \frac{A_1 + 2wn_0^2}{A_1 + wn_0^2} = 1 + \left(1 - \frac{\tau_{Tb+xYb}}{\tau_{Tb+0Yb}} \right) \quad 3.47$$

$$\eta_{IV} = \frac{n_2 A_2}{n_0 \rho \sigma_{01}} = \frac{2wn_0^2}{A_1 + wn_0^2} = 2 \left(1 - \frac{\tau_{Tb+xYb}}{\tau_{Tb+0Yb}} \right) \quad 3.48$$

$$\tau_{Tb+0Yb} = \frac{1}{A_1}, \quad \tau_{Tb+xYb} = \frac{1}{A_1 + wn_0^2} \quad 3.49$$

sendo τ_{Tb+0Yb} o tempo de vida do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} na ausência do íon Yb^{3+} e τ_{Tb+xYb} o tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} na presença de íon Yb^{3+} .

3.4.9-Combinação de mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia (CDE) em materiais co-dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+}

Existe um debate entre os pesquisadores, focando somente nos estudos das curvas de potência do íon Yb^{3+} , para identificar os mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia, em sistemas co-dopados com Tb^{3+} - Yb^{3+} . Alguns argumentam que os coeficientes angulares (n) obtidos destas medidas devem ser igual a 1 (linear), para os mecanismos de transferência de energia cooperativa ou transferência de energia assistida por fônons. Outros afirmam que o n deve ser igual a 0,5 (sublinear), indicando o mecanismo de

transferência de energia em duas etapas. No entanto, existe ainda outra possibilidade, a qual envolve a combinação dos diferentes mecanismos linear e sublinear.

Em 2012, Duan *et al.* reportaram um estudo similar ao citado na seção anterior, avaliando os mecanismos de transferência de energia em cristais de NaYF_4 co-dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} . Foram realizadas medidas de luminescência e de curva de potência do Yb^{3+} . Os resultados obtidos são mostrados na figura 3.14.

Figura 3.14: Espectro de luminescência de cristais de NaYF_4 co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , (x , concentração de Yb^{3+}), sob a excitação em 473 nm. Curva de potência da emissão do Yb^{3+} ($\lambda_{\text{Exc}} = 473$ nm), em escala logarítmica. Reproduzido do Optics Letters. 37, 4, 521 (2012).[180]

Nos espectros de luminescência obtidos na região do visível e infravermelho, excitando em 473 nm, é possível observar que para a amostra dopada somente com Tb^{3+} não existe emissão na região do infravermelho. Entretanto, à medida que a concentração de Yb^{3+} aumenta observamos uma diminuição na emissão da região do visível, e tem-se a emissão na região do infravermelho, indicando a presença do processo de conversão descendente de energia.

Nas curvas de potência, é possível observar que o coeficiente angular obtido não é 0,5 e nem 1, os valores obtidos são intermediário (0,71 e 0,83). Desta forma, Duan *et al.* propuseram que há uma contribuição de diferentes mecanismos: linear e sublinear. Os mecanismos propostos foram: transferência de energia cooperativa, onde $n = 1$, e

transferência de energia em duas etapas, na qual $n = 0,5$. O mecanismo de transferência de energia assistida por fônon pode ser descartado, pois a energia de fônon do NaFY₄ é baixa (370 cm^{-1}).

Considerando esta mistura de mecanismos foram escritas as equações de taxa. Para melhor compreensão, o diagrama de níveis com os mecanismos analisados por Duan *et al.*, estão reproduzidos na figura 3.15.

Figura 3.15: Esquema do diagrama de níveis em uma matriz co-dopada com íons Tb³⁺ - Yb³⁺ mostrando os mecanismos gerados do processo de conversão descendente de energia. Reproduzido do Optics Letters. 37, 4, 521 (2012).[180]

Primeiramente, considerou-se a excitação e desexcitação do íon Tb³⁺, sem a interação com os íons Yb³⁺. Os processos de excitação e desexcitação do nível virtual do íon Tb³⁺ foram considerados por meio dos mecanismos de relaxação cruzada D₁ e D₂ (figura 3.15).

Assim, as equações de taxa que descrevem esta primeira situação podem ser escritas como:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma \rho N_0 - N_1 A_1 + D_2 N_v^2 - D_1 N_1 N_0 \quad 3.50$$

$$\frac{dN_v}{dt} = 2D_1 N_1 N_0 - 2D_2 N_v^2 \quad 3.51$$

onde N_0 , N_1 , N_v são as populações dos níveis ${}^7F_6(\text{Tb}^{3+})$, ${}^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ e virtual, respectivamente; σ é a seção de choque de absorção do estado fundamental do Tb³⁺; ρ é a potência de excitação por metro quadrado e A_1 é a taxa de emissão radiativa do nível ${}^5D_4(\text{Tb}^{3+})$.

De acordo com a solução de estado estacionário, as populações dos níveis N_I e N_v têm a seguinte relação com a potência de excitação:

$$N_I = \frac{\sigma \rho N_0}{A_1} \propto \rho \quad 3.52$$

$$N_v = \left(\frac{D_1 N_I N_0}{D_2} \right)^{1/2} \propto \rho^{1/2} \quad 3.53$$

Agora considerando a interação $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e a ocorrência dos mecanismos de transferência de energia cooperativa e transferência de energia em duas etapas, as seguintes equações de taxa são obtidas para os estados excitados:

$$\frac{dN_I}{dt} = \sigma \rho N_0 - A_1 N_I - D_1 N_I N_0 - w N_I N_{Yb0}^2 \quad 3.54$$

$$\frac{dN_{Yb1}}{dt} = 2w' N_v N_{Yb0} + 2w N_I N_{Yb0}^2 - A_2 N_{Yb1} \quad 3.55$$

onde N_{Yb0} e N_{Yb1} são as populações dos níveis $^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ e $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, respectivamente; w é a probabilidade de transferência de energia do nível $^5D_4(\text{Tb}^{3+})$ para o íon Yb^{3+} ; w' é a probabilidade de transferência de energia do Tb^{3+} para o Yb^{3+} associada ao nível virtual, e A_2 probabilidade de emissão radiativa do nível $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$.

Assim sendo, de acordo com a solução de estado estacionário, as populações dos níveis N_I e N_v têm a seguinte dependência com a potência de excitação:

$$N_I = \frac{\sigma \rho N_0}{A_1 + w N_{Yb0}^2 + D_1 N_0} \propto \rho \quad 3.56$$

$$N_{Yb1} = \frac{2w' N_{Yb0}^2}{A_2} N_v + \frac{2w N_{Yb0}^2}{A_2} N_I \quad 3.57$$

Como era esperado, a população do nível N_I (Nível 5D_4 do Tb^{3+}) tem uma dependência linear com potência de excitação (equação 3.56). Por outro lado, ao analisar a equação 3.57 referente a população do Yb^{3+} , é possível observar duas dependências. Se a transferência de

energia dominante envolve o nível virtual do Tb^{3+} , o segundo termo do lado direito da equação 3.57 pode ser desconsiderado, tem-se então:

$$N_{yb1} = \frac{2w'N_{yb0}^2}{A_2} N_v \propto \rho^{1/2} \quad 3.58$$

o que corresponde ao mecanismo de transferência de energia em duas etapas com coeficiente angular $n = 0,5$. Em contrapartida, se a transferência de energia cooperativa for dominante, o primeiro termo da equação 3.57 pode ser omitido, resultando em:

$$N_{yb1} = \frac{2wN_{yb0}^2}{A_2} N_1 \propto \rho \quad 3.59$$

o que corresponde ao mecanismo linear com coeficiente angular $n = 1,0$.

Sendo assim, Duan *et al.* mostram que é razoável considerar a ocorrência de uma mistura de diferentes mecanismos, pois o coeficiente angular apresenta valores entre 0,5 e 1,0 (figura 3.14).

A partir das equações 3.57-3.59, Duan *et al.* propuseram a expressão 3.60, onde é considerado o peso para cada mecanismo.

$$I_{yb} = N_{yb1} = \chi \left[\eta \rho^{1/2} - (1 - \eta) \rho \right] \quad 3.60$$

sendo: χ o coeficiente de normalização e η a proporção referente ao mecanismo sublinear.

Na figura 3.16 apresentamos o ajuste feito por Duan *et al.* usando a expressão 3.60. Os valores de η foram ajustados para ser 95% e 87% para as amostras com 5% e 10% de Yb^{3+} , respectivamente. Portanto, o processo de conversão descendente de energia no sistema estudado por Duan *et al.* é predominantemente gerado pelo mecanismo sublinear.

Figura 3.16: Curvas de potência da emissão do Yb^{3+} experimentais e simuladas para as amostras de NaYF_4 co-dopada com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Reproduzido do Optics Letters. 37, 4, 521 (2012).[180]

Este é o primeiro trabalho que relata esta combinação dos mecanismos geradores de conversão descendente de energia e faz uma investigação baseada nas equações de taxa.

Capítulo 4-Materiais e métodos

4.1-Introdução

Neste capítulo serão descritos os detalhes da preparação das amostras estudadas, bem como os detalhes das montagens experimentais utilizadas nas medidas de: absorção, luminescência, conversão ascendente de energia, conversão descendente de energia, evolução temporal da luminescência, curva de potência, difração de raios-X, X-Ray Absorption Near Edge Structure e ressonância paramagnética eletrônica.

4.2-Preparação das amostras

4.2.1-Vidro Aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7%) LSCAS

A composição base dos vidros LSCAS utilizados neste trabalho é 47,4% CaO + 41,5% Al₂O₃ + 7,0 % SiO₂ + 4,1 % MgO (porcentagem em peso). Os mesmos foram dopados e co-dopados com óxido de TRs³⁺ (Tb₄O₇ e Yb₂O₃) que substituem o CaO e o Al₂O₃. Estes reagentes foram fundidos em cadinho de grafite por 2 horas a 1500 °C a vácuo. As composições nominais dos três conjuntos preparados são:

Conjunto A: (47,4 - $x/2$)%CaO + (41,5 - $x/2$)%Al₂O₃ + 4,1% MgO + 7,0%SiO₂ + $x\%$ Tb₄O₇ sendo $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; \text{ e } 5,0\%$.

Conjunto B: $[47,4 - (x+y)/2]\%$ CaO + $[41,5 - (x+y)/2]\%$ Al₂O₃ + 4,1% MgO + 7,0%SiO₂ + x% Tb₄O₇ + y% Yb₂O₃, sendo x = 0,0; 0,5; 1,0 e 2,0% e y = 5%.

Conjunto C: $[47,4 - (x+y)/2]\%$ CaO + $[41,5 - (x+y)/2]\%$ Al₂O₃ + 4,1% MgO + 7,0%SiO₂ + x% Tb₄O₇ + y% Yb₂O₃, sendo x= 2% e y = 0,0; 0,2; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 8,0 e 12%.

A Tabela 4.1 mostra a densidade de íons dopantes nos três conjuntos em unidades de íons/cm³.

Conjunto	Amostra (% peso)	Nº íons de Tb ³⁺ (x10 ²⁰ íons/cm ³)	Nº íons de Yb ³⁺ (x10 ²⁰ íons/cm ³)
A LSCAS: x% Tb	0,5%Tb ³⁺	0,6	0,0
	1,0%Tb ³⁺	1,2	0,0
	2,0%Tb ³⁺	2,3	0,0
	3,0%Tb ³⁺	3,6	0,0
	5,0%Tb ³⁺	6,0	0,0
B LSCAS: x% Tb+5% Yb	0,0%Tb ³⁺ + 5,0%Yb ³⁺	0,0	6,0
	0,5%Tb ³⁺ + 5,0%Yb ³⁺	0,6	6,0
	1,0%Tb ³⁺ + 5,0%Yb ³⁺	1,3	6,0
	* 2,0%Tb ³⁺ + 5,0%Yb ³⁺	2,5	6,0
C LSCAS: 2% Tb+y% Yb	2,0%Tb ³⁺ + 0,0%Yb ³⁺	2,5	0,0
	2,0%Tb ³⁺ + 0,2%Yb ³⁺	2,5	0,2
	2,0%Tb ³⁺ + 1,0%Yb ³⁺	2,5	1,2
	2,0%Tb ³⁺ + 2,0%Yb ³⁺	2,5	2,2
	2,0%Tb ³⁺ + 3,0%Yb ³⁺	2,5	3,6
	2,0%Tb ³⁺ + 4,0%Yb ³⁺	2,5	4,5
	* 2,0%Tb ³⁺ + 5,0%Yb ³⁺	2,5	6,0
	2,0%Tb ³⁺ + 8,0%Yb ³⁺	2,5	9,0
	2,0%Tb ³⁺ + 12,0%Yb ³⁺	2,5	13,4

* Amostra LSCAS: 2,0%Tb³⁺+5,0%Yb³⁺ é comum aos conjuntos (B e C).

Tabela 4.1: Concentrações de dopantes em número de íons por cm³ das amostras de vidro LSCAS dopadas com íons Tb³⁺ e co-dopadas com íons Tb³⁺ e Yb³⁺.

O fato das amostras serem preparadas em um forno a vácuo permitiu eliminar os radicais OH^- e aumentar a janela de transmissão (0.3 - 6 μm). O índice de refração destas amostras para o comprimento de onda de 632,8 nm (laser de He-Ne) é igual a 1,66,[181] e a energia de fônon desta matriz é 800 cm^{-1} . [64]

Estas amostras foram preparadas por Aline M. Farias, Francine B. G. Astrath e Giselly S. Bianchi, doutorandas no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DF-UEM), sob supervisão do Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso.

4.2.2-Vidros tetraborato de cálcio-lítio (Calibo)

A matriz vítrea de Calibo é composta por 60%B₂O₃, 30%CaO e 10Li₂O%. Ela foi sintetizada pelo método de fusão e moldagem, utilizando como reagentes os compostos B₂O₃ (Alfa Aesar 97,5%), Li₂CO₃ (Carlo Erba 99%) e CaCO₃ (Alfa Aesar 99,5%). Posteriormente, as amostras co-dopadas com os íons Tb³⁺ e Yb³⁺ foram obtidas pela fusão da matriz de Calibo com os óxidos de terra rara Tb₄O₇ (Alfa Aesar 99,9%) e Yb₂O₃ (Alfa Aesar 99,9%) à temperatura de 1200 °C por aproximadamente 1 hora.

Neste trabalho, dois conjuntos de vidro Calibo co-dopados com Tb³⁺ e Yb³⁺ foram preparados:

Conjunto A: (99,5% - y) Calibo + 0,5% Tb₄O₇ + y% Yb₂O₃, com y% = 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 7,0;

Conjunto B: (99,0% - x) Calibo + 1,0% Yb₂O₃ + x% Tb₄O₇, com x% = 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0.

A Tabela 4.2 mostra a concentração de dopantes em unidades de íons/cm³.

Conjunto	Amostra (% mol)	Nº íons de Tb ³⁺ (x10 ²⁰ íons/cm ³)	Nº íons de Yb ³⁺ (x10 ²⁰ íons/cm ³)
A Calibo: 0,5% Tb³⁺ + y% Yb³⁺	0,5% Tb ³⁺ + 0,0% Yb ³⁺	4,94	0,00
	0,5% Tb ³⁺ + 0,1% Yb ³⁺	5,05	0,50
	0,5% Tb ³⁺ + 0,5% Yb ³⁺	5,01	2,51
	0,5% Tb ³⁺ + 1,0% Yb ³⁺ *	5,00	5,00
	0,5% Tb ³⁺ + 2,5% Yb ³⁺	5,00	12,51
	0,5% Tb ³⁺ + 5,0% Yb ³⁺	4,89	24,50
	0,5% Tb ³⁺ + 7,0% Yb ³⁺	4,80	33,77
B Calibo: x% Tb³⁺ + 1,0% Yb³⁺	0,1% Tb ³⁺ + 1,0% Yb ³⁺	0,99	4,99
	0,5% Tb ³⁺ + 1,0% Yb ³⁺ *	5,00	5,00
	1,0% Tb ³⁺ + 1,0% Yb ³⁺	9,75	4,88
	2,0% Tb ³⁺ + 1,0% Yb ³⁺	19,00	4,75

* Amostra Calibo: 0,5% Tb³⁺ + 1,0% Yb³⁺ é comum a ambos os conjuntos (A e B).

Tabela 4.2: Concentrações de dopantes em número de íons por cm³ das amostras Calibo co-dopadas com íons Yb³⁺ e Tb³⁺.

A máxima energia de fônon desta matriz é de aproximadamente 1400 cm⁻¹, [182] o índice de refração destas amostras é de 1,5, e janela de transmissão está entre 275 a 2800 nm. Este limite na região do IR é devido à presença de OH⁻ nas amostras, pois as mesmas não foram sintetizadas a vácuo.

Estas amostras foram preparadas no Grupo de Crescimentos de Cristais no instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP), pela doutoranda Juliana Mara Pinto de Almeida sob a orientação do Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez.

4.2.3-Nano-cristais de zircônia (ZrO_2)

Usando o método de sol-gel[183] foi preparado um conjunto de amostras de nano-cristais de zircônia co-dopadas, $ZrO_2:1\%Tb+y\%Yb$ com $y = 0,0; 1,0; 5,0; 10,0$ e $20,0$ mol% e uma amostra $ZrO_2:1\%Tb+20\%Gd$. Também foram sintetizadas as amostras, $ZrO_2:1\%Tb$, $ZrO_2:20\%Tb$, $ZrO_2:1\%Yb$, $ZrO_2: 20\%Yb$ e $ZrO_2:0,5\%Ti^{3+}$. Após a síntese as amostras foram tratadas termicamente a $1000^\circ C$ por 5h.

A ZrO_2 apresenta alto índice de refração (2,15 - 2,18), baixa energia de fônon $\cong 470\text{ cm}^{-1}$. [184] A zircônia também apresenta um forte polimorfismo (monoclínica, tetragonal e cúbica). [112], [185]

Estas amostras foram preparadas pelo doutorando José M. Carvalho no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) sob a orientação do Prof. Hermi Felinto de Brito.

4.3-Absorção Óptica nas regiões do Ultravioleta (UV) - Visível (Vis) - Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos na região do ultravioleta, visível e infravermelho, utilizando um espectrofotômetro comercial LAMBDA 900 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer). Na figura 4.1 mostramos o esquema deste espectrofotômetro. Este equipamento é composto por duas lâmpadas, uma de halogênio (L_1) que emite na região do Vis-IV (350 a 3000 nm) e a outra de deutério (L_2) que emite na região do UV ($\lambda < 350\text{ nm}$). O espelho E_1 seleciona uma das lâmpadas e o feixe de luz é refletido pelos espelhos E_2 e E_3 passando pelo conjunto de filtros. Em seguida, o feixe policromático é direcionado pelos espelhos E_4 e E_5 ao monocromador I. Após a difração e reflexão pelo espelho E_5 , o feixe de luz já monocromático é refletido pelo espelho E_6 atingindo o monocromador II, onde o feixe

de luz é difratado novamente e chega aos espelhos E_7 e E_8 . Estes espelhos são responsáveis por direcionar o feixe de luz monocromático ao chopper, o qual ora reflete a luz, excitando a amostra (A), e ora transmite o feixe, gerando a referência (R). A detecção dos feixes é feita usando um detector de sulfeto de chumbo (PbS) que opera na região de 800 a 3000nm e uma fotomultiplicadora que abrange a região do ultravioleta e visível (350-800nm). Após a comparação entre os feixes vindos da amostra e da referência, os dados são transferidos para o sistema de aquisição de dados no computador, onde são registrados.[186] Todas as medidas de absorção foram realizadas à temperatura ambiente.

Figura 4.1: Esquema do espectrômetro Lambda 900 UV/VIS/NIR.

4.4-Luminescência, conversão ascendente de energia (CAE) e conversão descendente de energia (CDE)

Os espectros de luminescência, de conversão ascendente de energia (CAE) e de conversão descendente de energia (CDE) foram obtidos usando a montagem esquematizada na figura 4.2. Nas medidas de luminescência, CAE e CDE foram usados como fonte de excitação os lasers de HeCd em 325 nm (Kimmon/IK5652R-G), de diodo de InGaAs em 980 nm (Coherent) e de Argônio em 488 nm (Spectra physics 166), respectivamente. O feixe de luz do LASER é refletido pelo espelho E_1 e focalizado pela lente L_1 sobre a amostra. A luz emitida pela amostra é colimada e focalizada (lentes L_2 e L_3) na fenda de entrada do monocromador (Thermo Jarrel Ash/82497, $f = 30\text{cm}$). Em seguida, a luz difratada pelo monocromador é coletada por um foto-sensor, que está acoplado à saída do mesmo. Este foto-sensor pode ser uma fotomultiplicadora (Hamamatsu/R928) que detecta as emissões da região do Vis e UV ou um fotodetector de InGaAs que é usado para a detecção da luminescência na região do IV. O sinal detectado é então amplificado por um Lock-in, que deve operar no modo corrente, quando o foto-sensor é a fotomultiplicadora, e no modo tensão quando for usado o fotodetector de InGaAs.

Por fim o sinal é registrado pelo sistema de aquisição do computador, o qual também é responsável por controlar o motor de passo do sistema de varredura do monocromador.

Figura 4.2: Esquema da montagem utilizada nas medidas de luminescência e conversão ascendente de energia.

Também foi coletado um espectro de conversão ascendente de energia a 123K. Para isso a amostra foi inserida em um criostato, e a temperatura foi alcançada por meio de um controlador térmico, dedo frio (tanto o criostato quanto o controlador térmico foram confeccionados nas oficinas do Instituto de Física de São Carlos-USP). Os demais equipamentos da montagem experimental (figura 4.2) foram mantidos nas mesmas condições de operação das medidas realizadas à temperatura ambiente.

4.5-Curva de potência no processo de conversão ascendente e descendente de energia

Para obter as curvas de potência dos processos de conversão ascendente e descendente de energia foram realizadas algumas alterações na montagem experimental esquematizada na figura 4.2. Inicialmente, foi removido o computador e um voltímetro foi acoplado à saída do amplificador lock-in. Em seguida, fixamos o monocromador no comprimento de onda de análise e então variamos a potência do laser utilizado. É importante frisar que a linearidade dos foto-sensores utilizados foi verificada.

4.6-Excitação

Os espectros de excitação foram obtidos utilizando um flúorímetro comercial (Fluorolog SPEX/1680, 0,22 m), monitorando a emissão do íon Yb^{3+} em 980 nm ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) ou do íon Tb em 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). Como mostrado na figura 4.3, basicamente este flúorímetro é composto por uma lâmpada de Xenônio de 150W usada para excitação, por dois monocromadores duplos e uma fotomultiplicadora R928 (detecção na região do Vis). Esta montagem foi usada nas medidas na região do visível.

Por outro lado, para realização das medidas na região do infravermelho foram feitas algumas alterações no sistema, visando detectar uma maior intensidade da luz emitida pela amostra. Inicialmente, foram removidos o monocromador duplo II e a fotomultiplicadora, e em seguida foi montado um sistema óptico composto por um filtro Passa Faixa em torno de 980 nm e um detector de InGaAs. Desta forma, a luz emitida pela amostra foi filtrada pelo filtro Passa Faixa e em seguida foi focalizada sobre o detector de InGaAs. O sinal do fotossensor foi amplificado por um lock-in, e registrado pelo sistema de aquisição do próprio fluorímetro, possibilitando a obtenção do espectro.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Figura 4.3: Esquema do Fluorímetro comercial (fluorolog SPEX/1680).

4.7-Evolução temporal: tempo de subida e tempo de decaimento

Neste trabalho as medidas de evolução temporal da luminescência permitiram avaliar os diferentes processos de transferência de energia.

As curvas de evolução temporal da luminescência do íon Tb^{3+} (região do Vis) e Yb^{3+} (região do IV) foram obtidas usando como fonte de excitação um laser de Nd:YAG em 355nm pulsado ($\cong 5$ ns) (Surelite SLII-10/Continuum) ou um oscilador paramétrico óptico (OPO) (Surelite SLOP /Continuum), o qual é constituído por um cristal de BBO (Borato de

Bário). Este cristal não linear está disposto no interior de uma cavidade óptica e é bombeado pelo terceiro harmônico (355 nm) do laser de Nd:YAG pulsado ($\cong 5$ ns). Com este sistema é possível sintonizar continuamente comprimentos de onda entre 410 e 2630 nm.[187]

Na figura 4.4 é representado o arranjo experimental utilizado nas medidas de evolução temporal da luminescência. O feixe de bombeio oriundo do laser de Nd:YAG ou do OPO é refletido por E_1 e E_2 até a lente L_1 , que é responsável por focalizar o feixe de luz na amostra. A luz emitida pela aresta da amostra é colimada pela lente L_2 e posteriormente é focalizada pela lente L_3 na fenda de entrada do monocromador (Thermo Jarrel Ash/82947) passando pelo filtro. A luz na saída do monocromador é detectada por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu/R928 (UV-Vis) ou R632 UV-IV) ou por um fotodetector de Si ou Ge (IV). O sinal detectado é amplificado (Box Car) e então é registrado pelo osciloscópio (Tektronix, TDS 380, 400MHz), permitindo a visualização do tempo de subida e de decaimento temporal da luminescência.

A evolução temporal da luminescência do nível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} também foi medida em função da temperatura. A amostra foi inserida no criostato e a temperatura foi variada de 473 a 123K usando o mesmo controlador térmico citado anteriormente.

Figura 4.4: Esquema da montagem utilizada nas medidas da evolução temporal da luminescência dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} .

4.8-Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização capaz de revelar a estrutura cristalina do material em estudo. Assim sendo, neste trabalho as amostras nano-cristalinas de ZrO_2 foram estruturalmente caracterizadas usando DRX. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku-Miniflex II com radiação em $1.5406 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) no intervalo 2θ de 20° a 70° . Estas medidas foram realizadas por José M. Carvalho no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

4.9-XANES -X-Ray Absorption Near Edge Structure

As medidas de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) fornecem informações referentes ao estado de oxidação de um íon a partir da absorção de Raios-X. Os espectros XANES mostrados neste trabalho foram obtidos usando a linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas-SP, por José M. Carvalho. Os dados foram coletados no modo de fluorescência na borda L_{III} do Tb. Como referência foi usada uma amostra de óxido de térbio (Tb_4O_7).

4.10-EPR-ressonância paramagnética eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica (Electron paramagnetic resonance (EPR)) permite analisar os estados de valência dos íons, a distribuição de carga da vizinhança do íon magnético, entre outras. Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das amostras de nano-cristais de ZrO_2 co-dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+} e dopadas com Ti^{3+} foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrômetro comercial Bruker Ele Xsys, E 580 banda X (9GHz) variando o campo magnético entre 0 a 6000 G. Estas medidas foram

realizadas por José Fernando de Lima técnico no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Capítulo 5–Resultados e discussão

Vidros LSCAS dopado com Tb^{3+} e co-dopados com íons Yb^{3+} e Tb^{3+}

5.1-Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados da caracterização espectroscópica das matrizes vítreas de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (7%) denominada LSCAS “Low-silica calcium aluminosilicate”, dopadas com íon Tb^{3+} e co-dopadas com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Foram realizadas medidas de absorção, luminescência, medidas de evolução temporal e conversão ascendente e descendente de energia.

Na figura 5.1 estão ilustrados os diagramas de níveis de energia do íon Tb^{3+} e os possíveis mecanismos de transferência de energia, indicados por seu acrônimo.

Figura 5.1: Diagrama de níveis do íon Tb^{3+} , com a representação dos possíveis processos de transferência de energia. As setas que indicam excitação, absorção de estado excitado (AEE) e transições de emissão estão indicadas por linhas sólidas. Decaiemento multifônon (DM), relaxação cruzada (RC_1) e conversão ascendente Auger (CAA) são indicados por linhas tracejadas.

A seguir detalhamos os processos representados na figura 5.1.

Luminescência: ocorre após excitação em 325 nm no nível 5D_1 seguida de decaimento multifônon (DM) que excita o nível 5D_3 , e gera as emissões na região do UV-azul. A partir do nível 5D_3 , também pode ocorrer decaimento multifônon e relaxação cruzada RC_1 entre os íons Tb^{3+} : $^5D_3, ^7F_6 \rightarrow ^5D_4, ^7F_0$, excitando o nível 5D_4 e consequentemente é possível observar as emissões na região do visível.

Processo de conversão ascendente de energia (CAE): pode ser gerado por dois mecanismos diferentes, a partir da excitação em 488 nm:

1º- Absorção sequencial de dois fótons (AS2F) que envolve absorção do fóton de excitação a partir do estado fundamental (7F_6), seguida da absorção do fóton de excitação a partir do estado excitado (5D_4) (AEE).[188],[189] Devido à proximidade da configuração $4f^7 5d$ [190],[191] com os níveis da configuração $4f$, a absorção do segundo fóton (AEE) torna-se mais provável.

2º- Conversão ascendente por transferência de energia, também conhecida como conversão ascendente Auger[161] (CAA) entre os íons Tb^{3+} : $^5D_4, ^5D_4 \rightarrow ^7F_6, ^5K_8$. Inicialmente, há excitação do nível 5D_4 em seguida há transferência de energia entre os íons Tb^{3+} , de tal forma que um íon é desexcitado até o nível fundamental (7F_6) e o outro íon absorver a energia excitando níveis superiores.

Em ambos os mecanismos, após os níveis de alta energia do Tb^{3+} serem excitados, há um decaimento multifônon (DM) que excita o nível 5D_3 gerando a emissão na região do UV-azul. A partir do nível 5D_3 há um decaimento multifônon e relaxação cruzada RC_1 que excita o nível 5D_4 acarretando a emissão na região do visível.

5.2-Vidro LSCAS dopado com íon Tb^{3+}

Inicialmente apresentaremos os resultados obtidos para as amostras LSCAS dopada somente com íons Tb^{3+} .

5.2.1-Absorção UV-Vis-IV

Na figura 5.2 apresentamos o espectro de absorção óptica da amostra LSCAS: 5,0% Tb^{3+} (Conjunto A, ver tabela 4.1), na região do UV ao IV. As transições correspondentes às bandas características do íon Tb^{3+} , originadas a partir do nível fundamental 7F_6 , estão indicadas na figura. É possível observar o espalhamento e a absorção da matriz vítrea iniciando em torno de 475 nm. As posições e perfis das bandas estão de acordo com os resultados observados em outros vidros.[192] Isto era esperado devido à blindagem da camada 4f pelas camadas externas 5s, 5d, etc.

Figura 5.2: Espectro de absorção do vidro LSCAS dopado com 5,0% de Tb^{3+} . No detalhe a intensidade integrada da absorção da banda em 488 nm em função da concentração de Tb^{3+} .

O detalhe da figura 5.2 mostra a intensidade integrada da banda em 488 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$) em função da concentração de Tb^{3+} . Como pode ser observado, a intensidade da absorção

apresenta uma dependência linear com a concentração de íons Tb^{3+} , indicando uma incorporação sistemática dos íons Tb^{3+} nos vidros LSCAS.

Foram obtidas as áreas dos picos de absorção por meio de ajustes usando funções Lorentzianas ou Gaussianas. Entretanto, devido à baixa intensidade dos picos os valores obtidos são imprecisos, impossibilitando o uso das áreas no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt (Capítulo 3, seção 3.3).

5.2.2-Excitação

A figura 5.3 mostra o espectro de excitação da amostra de LSCAS: 2,0% Tb^{3+} , o qual foi obtido variando a excitação entre 250 e 525 nm e monitorando a emissão em 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). Na figura estão identificadas as bandas observadas na região entre UV e Vis, as mesmas estão condizentes com as medidas de absorção óptica, mostradas na seção anterior. Adicionalmente, observamos uma larga banda na região do UV em torno de 267 nm referente à configuração $4f^7 5d^1 [190]$ e as transições da subcamada 4f ($^5\text{I}_{J=4,5,6}$, $^5\text{H}_{J=4,5,6,7}$, etc).

Figura 5.3: Espectro de excitação da amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} , monitorando em 544 nm.

5.2.3-Luminescência

Na figura 5.4 apresentamos os espectros de luminescência das amostras LSCAS: $x\%$ Tb^{3+} (sendo $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$). Os espectros foram obtidos por meio da excitação ressonante no nível $^5\text{D}_1$ do íon Tb^{3+} em 325 nm (ver figura 5.1). Os resultados mostram na mesma escala as bandas de emissões na região do UV-azul, referente às transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J = 6,5,4,3$, e na região do visível devido às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J = 6,5,4,3$.

Figura 5.4: Espectros de luminescência dos vidros LSCAS: $x\%\text{Tb}^{3+}$ (sendo $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$). No detalhe tem-se a intensidade de emissão da banda em 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) em função da concentração de Tb^{3+} .

As emissões originadas nos níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ são observadas na mesma escala, pois os vidros LSCAS tem baixa energia de fônon e foram preparados a vácuo. De tal modo que as perdas por decaimento multifônon e para o OH^- , que acarretariam a diminuição da população do nível $^5\text{D}_3$, não estão presentes. No detalhe da figura 5.4 mostramos o gráfico de intensidade da emissão em 544 nm em função da concentração de Tb^{3+} . Este resultado mostra que a intensidade das emissões na região do visível aumenta linearmente com o aumento da concentração de íons dopantes, como era esperado.

Para uma melhor análise da influência do aumento da concentração do Tb^{3+} nas emissões na região do UV-azul, normalizamos os espectros na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm). Os espectros normalizados são apresentados na figura 5.5.

Figura 5.5: Espectros de luminescência dos vidros LSCAS: $x\%\text{Tb}^{3+}$ (sendo $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$) normalizado na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. No detalhe tem-se a intensidade integrada das emissões das bandas na região do UV-Azul ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$) em função da concentração de Tb^{3+} .

Podemos notar que as intensidades das emissões na região UV-azul ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$) sofrem um decréscimo acentuado com o aumento da concentração de Tb^{3+} . No detalhe da figura 5.5 mostramos as intensidades integradas das transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$) em função da concentração de Tb^{3+} . Este decréscimo na intensidade da emissão é reflexo da ocorrência da relaxação cruzada RC_1 ($\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_3, ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4, ^7\text{F}_0$) representada na figura 5.1. Para amostra com $5,0\% \text{Tb}^{3+}$, o valor da intensidade tende a zero, ou seja, praticamente toda a população do nível $^5\text{D}_3$ foi transferida para o nível $^5\text{D}_4$, pois quanto maior a concentração de íons dopantes, maior a probabilidade de ocorrer relaxação cruzada RC_1 . Observamos uma diminuição de $\approx 95\%$ na intensidade da emissão na região do UV-azul quando a concentração é aumentada de $0,5$ para $5,0\%$ de Tb^{3+} . Na região do visível as intensidades das emissões são praticamente constantes, devido ao grande gap de energia entre os níveis $^5\text{D}_4$ e $^7\text{F}_0$ ($\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$).

Entretanto, observamos uma variação na intensidade da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (488 nm), isso ocorre provavelmente devido à presença do processo de reabsorção. Quanto maior a concentração de Tb^{3+} maior a probabilidade de um íon Tb^{3+} reabsorver a luz emitida por um Tb^{3+} vizinho.

5.2.4-Tempos de decaimento dos níveis 5D_3 e 5D_4 do íon Tb^{3+}

Nas figuras 5.6(a) e (b) apresentamos as curvas de decaimento temporal do sinal de luminescência da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm), sob excitação em 488 nm, e da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm) a partir da excitação em 355 nm, respectivamente.

A partir das curvas das figuras 5.6(a) e 5.6(b) obtivemos o tempo médio do decaimento do nível 5D_4 e 5D_3 utilizando a seguinte expressão:

$$\tau_m = \int_0^{\infty} I(t) dt$$

5.1

onde $I(t)$ é a intensidade do sinal em função do tempo.

Figura 5.6: Curvas de decaimento temporal da luminescência das transições: (a) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) e (b) $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm).

Na figura 5.6(a) vemos um decaimento exponencial da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} para todas as amostras, e o tempo de vida médio obtido usando a expressão 5.1 é 1,89 ms, independente da concentração de Tb^{3+} . Este valor é constante, pois o gap de energia entre os níveis 5D_4 e 7F_0 é grande, o que dificulta o decaimento multifônon. Na figura 5.6(b) notamos que as curvas da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ não são exponenciais, isto indica a ocorrência da relaxação cruzada RC_1 , (como discutido anteriormente, ver figura 5.1). Os valores dos tempos de decaimento do nível 5D_3 foram obtidos e estão resumidos na tabela 5.1.

$x\% Tb^{3+}$	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
$\tau_m (\mu s)$	809	667	469	253	159

Tabela 5.1: Tempo de decaimento da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ do íon Tb^{3+} no vidro LSCAS.

A influência da relaxação cruzada RC_1 é muito evidente através do decréscimo no tempo de decaimento do nível 5D_3 : quanto maior a concentração de Tb^{3+} maior a probabilidade de ocorrer a RC_1 . Estes resultados corroboram com os resultados de luminescência mostrados na seção anterior.

5.2.5- Conversão ascendente de energia (CAE)

Na figura 5.7 mostramos os espectros de emissão gerados via conversão ascendente de energia, das amostras LSCAS: $x\% Tb^{3+}$ ($x = 1,0; 2,0; 3,0$ e $5,0$), utilizando a excitação em 488 nm. Este processo pode ocorrer por dois mecanismos distintos, absorção sequencial de dois fótons (AS2F) e conversão ascendente Auger (CAA). Em ambos os casos o nível 5D_3 é excitado após decaimento multifônon (DM), como representado na figura 5.1.

Nos gráficos as intensidades das emissões foram corrigidas pela concentração de íons Tb^{3+} de cada amostra. Com este procedimento eliminamos a influência da absorção,

excluindo o fato de que para maiores concentrações há uma maior absorção e consequentemente a intensidade da emissão é maior, o que mascara os outros possíveis processos presentes nas amostras.

Figura 5.7: Espectros de conversão ascendente de energia corrigido pela concentração de Tb^{3+} das amostras de vidro LSCAS: $x\%$ Tb^{3+} , sob excitação em 488 nm. O detalhe (a) mostra a dependência da intensidade integrada das bandas ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$ em função da concentração de íon Tb^{3+} . O detalhe (b) mostra a dependência da intensidade de emissão da banda em 381 nm em função da potência de excitação em 488 nm.

No detalhe (a) da figura 5.7 mostramos a intensidade integrada das transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{J=6,5,4,3}$, corrigidas pela concentração de Tb^{3+} de cada amostra em função da concentração de íons Tb^{3+} . Observamos uma diminuição da intensidade com o aumento da concentração de Tb^{3+} , tendendo a zero para amostra com 5% Tb^{3+} . Isto indica que a população do nível 5D_3 está diminuindo, provavelmente por meio do mecanismo de relaxação cruzada RC_1 (ver figura 5.1). É importante frisar que ao usar uma lente de distância focal pequena ($\cong 5$ cm) a intensidade da excitação aumenta, e minimiza o mecanismo de relaxação cruzada RC_1 , pois o nível 5D_4 torna-se altamente excitado. Neste experimento usamos uma lente de distância focal de 30 cm, por isso a RC_1 está presente.

Visando obter o número de fótons (n) envolvidos no processo de conversão de energia foram realizadas medidas de curva de potência ($I \propto P^n$). No detalhe (b) da figura 5.7 apresentamos o gráfico $\log$ x $\log$ da intensidade da emissão (I) da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm) em função da potência de excitação (P). A partir do ajuste linear obtivemos o coeficiente angular n da curva de aproximadamente 1,8. Como era esperado, o valor é próximo de 2, pois os dois mecanismos que podem gerar o processo de conversão ascendente de energia (CAE) neste sistema, depende necessariamente da absorção de dois fótons para excitar o nível 5D_3 : conversão ascendente Auger (CAA) entre os íons Tb^{3+} e a absorção sequencial de dois fótons (AS2F).[188],[189] Neste sistema ambos os mecanismos estão presentes.

5.2.6-Conclusão

Os resultados do estudo espectroscópico das amostras do vidro LSCAS dopadas com Tb^{3+} (Conjunto A) mostraram a ocorrência de diferentes mecanismos de transferência de energia. Nos estudos da luminescência e do processo de conversão ascendente de energia, observamos a ocorrência de relaxação cruzada RC_1 (Tb^{3+} : $^5D_3, ^7F_6 \rightarrow ^5D_4, ^7F_0$) que acarreta diminuição da emissão na região do UV-azul com o aumento da concentração de dopante (Tb^{3+}). Adicionalmente, confirmamos que o processo de conversão ascendente de energia é gerado por um mecanismo que depende da absorção de 2 fótons, podendo ser: a conversão ascendente Auger (CAA) e a absorção sequencial de dois fótons (AS2F).

Na literatura alguns autores reportam a presença de íons Tb^{4+} em vidros LSCAS,[191] neste trabalho o mesmo não foi detectado.

Atualmente, um artigo está sendo elaborado focando estes resultados obtidos no vidro LSCAS: $x\%Tb^{3+}$.

5.3-Vidro LSCAS co-dopado com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos nos estudos espectroscópicos das amostras LSCAS co-dopadas com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} .

5.3.1-Absorção UV-Vis-IV

Medidas de absorção foram realizadas em ambos os conjuntos B e C de amostras. Devido à baixa concentração de íons Tb^{3+} e a baixa seção de choque de absorção das suas transições, não observamos suas bandas de absorção. Por outro lado, foi possível observarmos a transição do nível fundamental $^2F_{7/2}$ para o nível excitado $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} , na região espectral entre 800 nm e 1100 nm. Isto foi possível, pois a seção de choque de absorção do Yb^{3+} é 100 vezes maior do que as do íon Tb^{3+} . No vidro LSCAS a seção de choque do Yb^{3+} é $\sigma_{Abs} = 1,20 \times 10^{20} \text{ cm}^2$, obtida usando a equação 3.24.

5.3.2- Luminescência no visível

Na figura 5.8(a) é mostrado o espectro de luminescência do íon Tb^{3+} da amostra LSCAS: 2,0%Tb+5,0%Yb (tabela 4.1) do conjunto B, obtido pela excitação ressonante no nível 5D_1 do Tb^{3+} em 325nm, (ver figura 5.8(b)). Na figura podemos observar as emissões na região do UV-azul, correspondentes às transições originadas no nível 5D_3 , e outras quatro emissões na região do visível, oriundas do nível 5D_4 .

Figura 5.8: (a) Espectro de luminescência do íon Tb^{3+} no vidro LSCAS: $\text{Tb}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$, sob excitação em 325 nm. No detalhe da figura (a) são mostradas as intensidades integradas das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, corrigida pela concentração de Tb^{3+} em função da concentração de Tb^{3+} . (b) Diagrama de níveis parcial do Tb^{3+} .

Para uma melhor análise dos possíveis processos de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , corrigimos os espectros de emissão pela concentração de Tb^{3+} de cada amostra. No detalhe da figura 5.8(a) apresentamos a intensidade integrada da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, corrigidas pela concentração de Tb^{3+} . É possível observar um decréscimo da intensidade de emissão com o aumento da concentração de Tb^{3+} , indicando a presença do processo de conversão descendente de energia, no qual o íon Tb^{3+} transfere energia para o Yb^{3+} . O processo de conversão desce de energia torna-se mais provável com o aumento da concentração de íons dopantes, devido à diminuição da distância entre os íons doador e aceitador (Tb^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente). Este processo será discutido na seção 5.4.7. Também, foi observado o decréscimo da intensidade da transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ em função do acréscimo de íons Tb^{3+} , devido à presença da relaxação cruzada RC_1 entre os íons Tb^{3+} , como discutido na seção anterior (ver figura 5.8(b)).

Esta avaliação da luminescência do íon Tb^{3+} também foi realizada para o conjunto C (LSCAS: 2% $\text{Tb}^{3+} + y\%\text{Yb}^{3+}$, ver tabela 4.1). Observamos as emissões na região entre UV e o

visível, referentes às transições dos níveis 5D_3 e 5D_4 , similares às observadas nos conjuntos A e B. Na figura 5.9 mostramos a dependência da intensidade da emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de Yb^{3+} . Podemos observar a diminuição da intensidade de emissão com a incorporação de íons Yb^{3+} . Este resultado é reflexo da presença do processo de conversão descendente de energia do Tb^{3+} para o Yb^{3+} nas amostras. As intensidades das emissões na região do UV-azul permanecem constantes, pois a concentração de Tb^{3+} é fixa e por isso a relaxação cruzada RC_1 permanece constante.

Figura 5.9: Intensidade da luminescência da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) do íon Tb^{3+} no conjunto C (LSCAS:2,0% Tb^{3+} +y% Yb) em função da concentração de Yb^{3+} , $\lambda_{exc}=325$ nm. A linha é guia para os olhos.

5.3.3-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+}

Na figura 5.10 apresentamos as curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), das amostras com 0,2% e 12% de Yb^{3+} (conjunto C), as quais foram obtidas excitando o nível 5D_4 do íon Tb^{3+} ressonante em 488 nm. Como pode ser observado, as curvas fogem ligeiramente do comportamento exponencial simples. Os tempos de decaimento (τ_{exp}) obtidos foram 2,0 e 1,7 ms, para a amostra com 0,2 e 12% de Yb^{3+} , respectivamente. Esta pequena variação nos tempos de decaimento (figura 5.10), com o

aumento da concentração de íons Yb^{3+} , indica à presença do processo de conversão descendente de energia e conversão ascendente de energia, como discutido na seção 5.2.5. Entretanto, estes processos mostram-se pouco eficiente neste sistema, pois a variação do tempo de decaimento é $\cong 15\%$ para um aumento de 60 vezes na concentração de dopante (Yb^{3+}).

Figura 5.10: Curvas de decaimento temporal da luminescência do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} para duas amostras do conjunto C.

No conjunto B o valor do tempo de decaimento obtido foi de $\cong 1,7$ ms, para todas as amostras, independente da concentração de íons Tb^{3+} , pois a concentração de Yb^{3+} (íon aceitador) é fixa, e o processo de conversão descendente de energia é pouco eficiente.

5.4-Estudo dos processos de transferência: LSCAS: Tb^{3+} - Yb^{3+}

As medidas anteriores de luminescência e tempo de decaimento indicam a ocorrência dos processos de conversão de energia. Nesta seção apresentaremos os resultados e discussão destes processos.

Na figura 5.11 estão representados os diagramas de níveis de energia dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Adicionalmente, estão esquematizados os diferentes mecanismos geradores dos processos de conversão ascendente de energia (CAE) que podem ocorrer nas amostras.

Figura 5.11: Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , indicando os processos conversão de energia ascendente (CAE). Excitação, absorção de estado excitado (AEE) e transições de emissão são indicadas por linhas contínuas, o decaimento multifônon (DM), mecanismos de relaxação cruzada (RC_1 e RC_2), sensibilização cooperativa assistida por fônons (SC+Fônons) e luminescência cooperativa (LC) são indicados por linhas tracejadas.

A sensibilização cooperativa (SC) neste sistema é o mecanismo onde dois íons Yb^{3+} excitados em 980 nm transferem energia simultaneamente para o nível $^5\text{D}_4$ de um íon Tb^{3+} . A partir da excitação do nível $^5\text{D}_4$ é possível ocorrer outros dois mecanismos que excitarão o nível $^5\text{D}_1$: a relaxação cruzada (RC_2) envolvendo um terceiro íon Yb^{3+} e a absorção de estado excitado (AEE), onde um fóton da fonte de excitação é absorvido ($\lambda_{\text{Exc}} = 980 \text{ nm}$). Em seguida, por decaimento multifônon (DM), o nível $^5\text{D}_3$ é excitado. Também é representado na figura 5.11 o processo de luminescência cooperativa (LC), onde dois íons Yb^{3+} emitem simultaneamente.

A figura 5.12 mostra os espectros de luminescência via conversão ascendente de energia (CAE) do conjunto B (Yb constante, tabela 4.1), obtidos a partir da excitação direta dos íons Yb^{3+} , $\lambda_{\text{Exc}} = 980 \text{ nm}$.

Figura 5.12: Espectros de luminescência obtidos via processo de conversão ascendente de energia do conjunto B (LSCAS: $x\%\text{Tb}^{3+} + 5,0\%\text{Yb}^{3+}$) à temperatura ambiente (296K). No detalhe (a) tem-se a ampliação da região do UV-azul e no detalhe (b) a dependência da intensidade integrada da emissão em 380 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$) em função da concentração de Tb^{3+} .

Podemos observar as emissões características do Tb^{3+} , na região do UV-azul (ver a ampliação da região do UV-azul no detalhe (a) na figura 5.12) e na região do visível, confirmando a transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Tb^{3+} . As intensidades das emissões do íon Tb^{3+} , em ambas as regiões, aumentam com o acréscimo de íons Tb^{3+} , como mostrado no detalhe (b) da figura 5.12, onde apresentamos a intensidade integrada da emissão em 380 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$) em função da concentração de Tb^{3+} . Também, é possível observar que as emissões na região do visível são 100 vezes maiores do que as emissões na região do UV-azul. Isto ocorre devido à relaxação cruzada RC_1 entre os íons Tb^{3+} .

No conjunto C a intensidade das emissões, tanto na região do UV-azul quanto na região do visível são constantes, porque a concentração de Tb^{3+} (íon aceitador) é fixa.

A partir destes resultados concluímos que a amostra LSCAS: 2,0%Tb³⁺+5,0%Yb³⁺ do conjunto B apresenta um processo de conversão ascendente de energia mais eficiente.

5.4.2-Curva de potência da luminescência do Tb³⁺ via conversão ascendente de energia

As curvas de potência permitem avaliar o número de fótons envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia, e determinar os mecanismos geradores dos mesmos. Na figura 5.13 são apresentados os gráficos *log x log* da intensidade de emissão das transições Tb³⁺:⁵D₄→⁷F₅ (544 nm) e Tb³⁺:⁵D₃→⁷F₄ (438 nm) em função da potência de excitação em 980 nm ($I \propto P^n$).

Figura 5.13: Dependência da intensidade de emissão via conversão ascendente de energia das transições Tb³⁺:⁵D₄→⁷F₅ (544nm) e ⁵D₃→⁷F₄ (438 nm) em função da potência de excitação em 980 nm.

Para a emissão em 544 nm do nível ⁵D₄ obtemos um coeficiente angular $n = 2,1$, indicando que as emissões via conversão ascendente de energia oriundas deste nível ocorrem por meio de absorção de 2 fótons, pelo mecanismo de sensibilização cooperativa (SC, 2Yb³⁺→Tb³⁺) (ver figura 5.11). Por outro lado, para emissão em 438 nm do nível ⁵D₃ o $n = 2,9$, confirmando a necessidade de absorção de três fótons para excitar este nível. Como mostrado na figura 5.11, o processo de absorção de 3 fótons e excitação do nível ⁵D₃ pode

ocorrer por: sensibilização cooperativa (SC) seguida de relaxação cruzada (RC₂) e sensibilização cooperativa seguida de absorção de estado excitado (AEE).

5.4.3-Luminescência do íon Tb³⁺ via conversão ascendente de energia em função da temperatura

Visando analisar a influência da temperatura no processo de conversão ascendente de energia Yb³⁺→Tb³⁺, obtivemos os espectros de luminescência da amostra LSCAS: 2,0%Tb³⁺+ 5,0%Yb³⁺, a partir da excitação em 980 nm, em diferentes temperaturas. Na figura 5.14(a) mostramos o espectro obtido a 296K (ambiente) e na figura 5.14(b) é apresentado o espectro obtido a 123K.

Figura 5.14: (a) Espectros de luminescência via conversão ascendente de energia da amostra LSCAS: 2,0%Tb³⁺+5,0%Yb³⁺ a 123K (a) e a (296K) (b).

As emissões observadas em 544 e 587 nm são provenientes das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ do íon Tb³⁺, geradas por sensibilização cooperativa (SC). A 296K (figura 5.14(a)) a intensidade de emissão em 544 nm é aproximadamente 800 vezes maior do que a intensidade correspondente a 123K (figura 5.14(b)), o que mostra claramente a dependência do processo de conversão ascendente de energia com a temperatura. A partir deste resultado podemos

concluir que o processo de conversão ascendente de energia não é ressonante, e é gerado por um mecanismo de sensibilização cooperativa assistida por fônon, por isso a diminuição da energia térmica no sistema (kT) reflete na diminuição das intensidades destas emissões.

Na figura 5.14(b) observamos uma banda em torno de 490 nm com o perfil similar ao da banda de emissão do íon Yb^{3+} em 980 nm.[160] O tempo de vida desta emissão (490 nm) foi obtido, e o valor é $\cong 538 \mu\text{s}$, sendo praticamente a metade do tempo de vida da transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (em 980 nm) do íon Yb^{3+} . O tempo de subida deve ser muito menor do que 10 ns, entretanto, está limitado pelo tempo de resposta do sistema de medida. Sendo assim, podemos afirmar que esta banda em 490 nm é originada da luminescência cooperativa (LC) de um par de íons Yb^{3+} [160] (ver esquema na figura 5.11). A LC está presente à temperatura ambiente, entretanto sua eficiência é baixa, 100 vezes menor[152] do que das emissões do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia. De tal forma que há uma sobreposição da emissão em 490 nm gerada por LC e com a emissão do Tb^{3+} em 488 nm, por isso não a vemos no espectro obtido a 296K.

Na figura 5.14(b) também observamos uma banda localizada entre 630 e 700 nm, a qual é atribuída a traços de Er^{3+} (impurezas). O processo de conversão ascendente de energia no íon Er^{3+} é muito eficiente, por isso mesmo em baixíssima concentração é possível observá-lo.

5.4.4-Tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} com excitação em 980 nm

Na figura 5.15 estão mostradas as curvas de decaimento da luminescência do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , obtidas por meio do processo de conversão ascendente de energia ($\lambda_{\text{Exc}} = 980 \text{ nm}$), à temperatura ambiente. Como pode ser constatado, as curvas de decaimento da luminescência da transição $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ não são exponenciais simples, para ambos os conjuntos.

Figura 5.15: Curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} (544 nm) de ambos os conjuntos de amostras LSCAS: Tb,Yb (B e C), obtidos por meio do processo conversão ascendente de energia ($\lambda_{Exc}=980$ nm).

Os tempos de decaimento das amostras do conjunto B apresentam um valor de $\cong 0,83$ ms, pois o número de íons doadores (Yb^{3+}) é fixo. Este tempo é 50% menor que o tempo obtido por meio da excitação direta dos íons Tb^{3+} ($\lambda_{Exc} = 488$ nm; $\tau \cong 1,7$ ms), esta diferença confirma a ocorrência dos mecanismos de relaxação cruzada RC_2 (Yb-Tb) (ver figura 5.11).

No conjunto C, os tempos diminuem com o aumento da concentração de Yb^{3+} , variando de 1,11 a 0,83 ms. Este resultado confirma a presença do mecanismo de relaxação cruzada (RC_2) entre os íons $Yb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, e mostra a dependência deste mecanismo com a concentração de íons doadores.

5.4.5-Tempo de subida do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia

A partir das medidas do tempo de subida do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia é possível determinar a probabilidade de transferência do íon Yb^{3+} para o íon Tb^{3+} .

Nas figuras 5.16(a) e (b) mostramos as curvas de evolução temporal da luminescência do Tb^{3+} , do conjunto B e C, respectivamente, as quais foram obtidas via processo de conversão ascendente de energia, excitando os íons Yb^{3+} em 980 nm.

Figura 5.16: Curvas de evolução temporal da luminescência do Tb^{3+} via CAE: (a) do Conjunto B e (b) do Conjunto C.

Os transientes foram ajustados pela equação 3.42 [143] como mostrado no capítulo 3 seção 3.4.4.

$$I(t) = A(e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}) \quad 3.42$$

onde τ_1 e τ_2 são tempo de decaimento e subida do transiente, respectivamente. O inverso do valor de τ_2 fornece a probabilidade de transferência do Yb^{3+} para o íon Tb^{3+} .

Na figura 5.16(a), observamos que τ_1 e τ_2 permanecem constantes independentes da concentração de Tb^{3+} (conjunto B). Os ajustes dos transientes foram feitos usando o τ_1 obtido na seção anterior ($\cong 0,83 \text{ ms}$) e o tempo de subida obtido foi $\cong 65 \mu\text{s}$ para todas as amostras.

Para o conjunto C (figura 5.16(b)) realizamos o mesmo ajuste, e o tempo de subida obtido também é $\cong 65 \mu\text{s}$ para todas as amostras, independente da variação dos tempos de decaimento.

Esperávamos que o tempo de subida em ambos os conjuntos diminuísse com o aumento da concentração de íons, pois a probabilidade de transferência de energia aumenta

em ambos os casos.[193] Assim sendo, este resultado sugere que algum processo esteja mascarando o valor real destes tempos de subida, e consequentemente o valor da probabilidade de transferência de energia (P_{TE}). Esta hipótese será avaliada na seção seguinte.

5.4.6-Tempo de subida do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia em função da temperatura

Visando detalhar os mecanismos presentes no processo de conversão ascendente de energia via sensibilização cooperativa assistida por fônons, realizamos um estudo do tempo de subida da luminescência do Tb^{3+} em função da temperatura.

A figura 5.17 mostra a curva do tempo de subida da luminescência via conversão ascendente de energia da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (544 nm), da amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} + 5,0% Yb^{3+} , em diferentes temperaturas. É possível observar uma diminuição no tempo de subida dos transientes em função do decréscimo da temperatura. Adicionalmente, vê-se que o tempo de decaimento é igual para todos os transientes (curvas paralelas). As curvas de resposta foram ajustadas pela expressão 3.42, usando $\tau_l = 0,83$ ms.

Figura 5.17: Evolução temporal da luminescência via conversão ascendente de energia do íon Tb^{3+} para amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} + 5,0% Yb^{3+} , monitorando em 544 nm sob excitação em 980 nm (5 ns) em diferentes temperaturas. O detalhe mostra os tempos de subida e probabilidades de transferência $Yb \rightarrow Tb$.

No detalhe da figura 5.17 mostramos a dependência dos tempos de subida (τ_2) e da probabilidade de transferência ($P_{TE} = 1/\tau_2$) em função da temperatura. A probabilidade de transferência de energia obtida diminui com o aumento da temperatura. À temperatura ambiente (296K) $\tau_2 \cong 65 \mu s$ e diminui gradativamente até atingir a temperatura de 123K, onde $\tau_2 \cong 19 \mu s$. Para temperaturas maiores do que 296K os valores de τ_2 mantêm-se constantes. Os transientes mostrados na figura 5.17 estão normalizados. Vale lembrar que com a variação da temperatura a intensidade da emissão varia, como discutido na seção 5.4.3. Entretanto, assim, como τ_2 , a intensidade da emissão via conversão ascendente de energia também permanece constante para temperaturas maiores do que 296 K.

Na figura 5.18 mostramos uma representação do diagrama de níveis simplificado dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , onde o nível 5D_4 do Tb^{3+} foi ampliado, de modo que é possível observar os níveis Stark do mesmo. Esta representação facilitará a compreensão da dependência do tempo de subida da luminescência via conversão ascendente de energia em função da temperatura.

Figura 5.18: Diagrama de nível simplificado dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , mostrando o processo de sensibilização cooperativa assistido de fônons, e os níveis Stark do Tb^{3+} : 5D_4 .

O processo de conversão ascendente de energia ocorre pela sensibilização cooperativa (SC) assistida por fônons (kT). Desta forma, em baixa temperatura (123K) apenas o nível Stark de menor energia do nível 5D_4 do Tb^{3+} é atingido e em seguida emite (ver figura 5.18),

este mecanismo é rápido. Entretanto, quando o processo de conversão ascendente de energia ocorre à temperatura ambiente, todos os níveis Stark do nível 5D_4 são excitados por meio do processo de termalização, como pode ser visto na figura 5.18. Durante este processo, os níveis Stark do nível 5D_4 são excitados por fônons (kT) até atingir o nível Stark de maior energia, e em seguida os mesmos são desexcitados por decaimento multifônon (DM) até o nível Stark de menor energia para em seguida emitir. Este processo leva um tempo maior para ocorrer, por isso há um aumento no tempo de subida da luminescência via conversão ascendente de energia, como observado no detalhe da figura 5.17. Para medidas com a temperatura maior ou igual a ambiente o tempo de subida permanece constante, porque necessariamente todos os níveis Stark serão excitados.

O aumento no tempo de subida da luminescência do íon Tb^{3+} com o aumento da temperatura pode ser equivocadamente interpretado como uma diminuição na probabilidade de transferência de energia $Yb \rightarrow Tb$, como mostrado no detalhe da figura 5.17. Entretanto, esta diminuição é aparente, o valor real da probabilidade de transferência (P_{TE}) $Yb \rightarrow Tb$ deve ser constante neste caso, pois a concentração de íons dopantes é fixa. Especificamente, para a amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} +5,0% Yb^{3+} a P_{TE} é $\cong 52600 \text{ s}^{-1}$, e foi obtida a 123K, onde o processo de termalização e de decaimento multifônon nos níveis Stark do 5D_4 são minimizados, e somente o nível Stark inferior é alcançado.

5.4.7-Conversão descendente de energia (CDE)-Luminescência do íon Yb^{3+}

Os resultados de luminescência e tempo de vida no visível indicam a presença do processo de conversão descendente de energia.

Na figura 5.19 mostramos os espectros de luminescência na região do infravermelho, das amostras do conjunto C (tabela 4.1), obtidos pela excitação direta do íon Tb^{3+} em 488 nm.

Figura 5.19: Espectros de luminescência do Yb³⁺ via conversão descendente de energia, para as amostras LSCAS: 2,0%Tb³⁺+y%Yb³⁺.

Observamos uma banda de emissão do íon Yb³⁺ entorno de 980 nm (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$), como perfil característico dos obtidos em vidro, confirmando assim os resultados das medidas no visível. Constatamos um aumento de 400 vezes na intensidade da emissão aumentando a concentração de Yb³⁺ de 0,2 para 12%, como mostrado no detalhe da figura 5.19.

Nos espectros de luminescência do Yb³⁺ do conjunto B, a intensidade da emissão foi corrigida pela concentração de Tb³⁺, e observamos que a posição e o perfil são similares aos observados no conjunto C. Constatamos que a intensidade de emissão diminui aproximadamente 15% quando a concentração de Tb³⁺ aumenta de 0,5% para 2% devido a presença do processo de conversão ascendente de energia (figura 5.1).

Os resultados mostram que a amostra LSCAS: 2,0%Tb³⁺+12,0%Yb³⁺ do conjunto C apresenta um processo de conversão descendente de energia mais eficiente, como mostrado na figura 5.19.

5.4.8-Excitação monitorando o Yb^{3+}

Na figura 5.20 mostramos o espectro de excitação da amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} + 12,0% Yb^{3+} , obtido variando o comprimento de excitação entre 325 e 520 nm, e monitorando a emissão do íon Yb^{3+} em 980 nm ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$). No espectro é possível observarmos as bandas de absorção do Tb^{3+} ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{G}_6$, $^5\text{G}_4$, $^5\text{L}_{10}$, $^5\text{L}_9$, entre outras). Este resultado confirma a ocorrência do processo de conversão descendente de energia.

Figura 5.20: Espectro de excitação da amostra LSCAS: 2,0% Tb^{3+} + 12,0% Yb^{3+} , monitorando a emissão do íon Yb^{3+} em 980 nm.

5.4.9-Curva de potência da luminescência do Yb^{3+}

Na figura 5.21 apresentamos os diagramas de níveis de energia dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , e os possíveis mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia neste sistema. Estes três mecanismos foram detalhados no capítulo 3, na seção 3.4.8: (a) Transferência de energia assistida por fônon, (b) transferência de energia em duas etapas e (c) transferência de energia cooperativa (TEC). Os mecanismos (a) e (c) geram um processo linear ($n=1$) e (b) é responsável pelo processo sublinear ($n=0,5$).

Figura 5.21: Diferentes mecanismos geradores do processo de conversão descendente de energia em sistemas co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} : (a) Transferência de energia assistida por fônons, (b) Transferência de energia em duas etapas e (c) Transferência de energia cooperativa. A excitação e emissão estão indicadas por linhas sólidas e os mecanismos de transferência por linhas tracejadas.

Visando identificar o mecanismo gerador do processo de conversão descendente de energia (Figura 5.21) nos vidros LSCAS: Tb+Yb, foram feitas medidas da curva de potência do Yb^{3+} . Na figura 5.22 mostramos as curvas de intensidade da emissão em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) em função da potência de excitação em 488 nm ($\text{Tb}^{3+}: {}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), em escala logarítmica.

Figura 5.22: Curva de intensidade de emissão CDE da transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (980 nm) em função da potência de excitação em 488 nm, no íon Tb^{3+} .

Ajustando uma função linear no gráfico $\log \times \log$, obtivemos um coeficiente angular $n \cong 1,0$ para diferentes amostras, de ambos os conjuntos B e C. Desta forma, podemos concluir

que o processo de conversão descendente no sistema LSCAS: Tb+Yb, pode ser gerador por dois mecanismos: a transferência de energia assistida por fônon, onde um íon Tb^{3+} transfere energia para um íon Yb^{3+} , seguida de decaimento multifônon (Figura 5.21(a)), e a transferência de energia cooperativa (TEC), onde um íon Tb^{3+} transfere energia para dois íons Yb^{3+} (Figura 5.21(c)). A energia de fônon do vidro LSCAS é igual 800 cm^{-1} , sendo assim há necessidade de perda de 5 fônons para rede no mecanismo de transferência de energia assistida por fônons, isto pode ocorrer, entretanto é pouco provável. Sendo assim, podemos concluir que o mecanismo dominante neste sistema é a transferência de energia cooperativa.

5.5-Conclusões

Nos estudos realizados nos conjuntos B e C do vidro LSCAS:Tb³⁺+Yb³⁺ (conjunto B concentração de Yb³⁺ fixa, e conjunto C concentração de Tb³⁺ fixa) avaliamos principalmente os processos de conversão ascendente e descendente de energia. Primeiramente, concluímos que o processo de conversão ascendente de energia na região do visível é resultado da sensibilização cooperativa de dois íons Yb³⁺ para um íon Tb³⁺ assistida por fônons, devido sua dependência com a temperatura. Adicionalmente, constatamos que as emissões via conversão ascendente de energia na região do UV são geradas via sensibilização cooperativa, seguida de relaxação cruzada (RC₂) e absorção de estado excitado (AEE). O processo de conversão ascendente de energia é fortemente influenciado pela temperatura. Sendo assim, concluímos que o valor da probabilidade de transferência de energia entre os íons Yb e Tb deve ser determinado à baixa temperatura, onde o efeito de termalização é minimizado.

Por fim, o processo de conversão descendente de energia observado é linear, e é gerado por dois mecanismos: transferência de energia cooperativa (TEC), o qual é dominante, e transferência de energia assistida por fônons. O processo de conversão descendente de energia é mais eficiente na amostra LSCAS: 2,0%Tb³⁺+12,0%Yb³⁺ do conjunto C.

O estudo do processo de conversão ascendente de energia, bem como sua dependência com a temperatura foi publicado no Journal of Applied Physics (2011), 110: 083108, com o título: Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses.

Capítulo 6-Resultados e discussão

Vidros Calibo co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}

6.1-Introdução

Neste capítulo, apresentamos os resultados dos estudos dos íons terras-raras Tb^{3+} e Yb^{3+} em vidros tetraborato de cálcio-lítio (Calibo). Foram realizadas medidas de absorção, luminescência, luminescência via conversão ascendente e descendente de energia, excitação e evolução temporal da luminescência. Adicionalmente, apresentamos uma análise teórica das propriedades radiativas obtidas usando a Teoria de Judd-Ofelt.

6.2-Absorção UV-Vis-IV

A figura 6.1(a) mostra o espectro do coeficiente de absorção (α) da amostra Calibo: 2,0% Tb^{3+} +1,0% Yb^{3+} %, na região espectral entre 275 nm e 2500 nm. Podemos observar as transições do nível fundamental 7F_6 para os níveis superiores do íon Tb^{3+} , bem como a transição do íon Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) em torno 980 nm. Como no vidro LSCAS (capítulo 5) as posições e perfis das bandas estão de acordo com os resultados observados em outros vidros.[192] Nas figuras 6.1(b) e (c) mostramos a dependência das intensidades das transições

$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} (em 950nm, fora do pico 980 nm devido à saturação do aparelho para altas concentrações) e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do íon Tb^{3+} (em 488 nm), para o conjunto A e B (ver tabela 4.2) em função da concentração de Yb^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. Como pode ser observado nas figuras 6.1(b) e (c), há um aumento linear das intensidades das transições em função das concentrações de íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , confirmando a incorporação sistemática destes íons na matriz de vidro Calibo.

Figura 6.1: (a) Espectro de absorção dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} na matriz vítrea Calibo: 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} ; (b) Intensidade da absorção da transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} (em 950 nm) em função da concentração de íons Yb^{3+} ; (c) Intensidade da absorção $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (em 488 nm) em função da concentração de íons Tb^{3+} .

A seção de choque de absorção do íon Yb^{3+} nesta matriz é $1,90 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ em 980nm, este valor é aproximadamente 140 vezes maior do que o da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do Tb^{3+} (488 nm, $\sigma_{Abs} = 0,014 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Devido a este alto coeficiente de absorção do Yb^{3+} juntamente com uma largura à meia altura de aproximadamente 100 nm, este íon pode ser eficientemente excitado por lasers de diodo de baixo custo e alta potência.

6.3-Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

Utilizando o espectro de absorção obtido e a teoria de Judd-Ofelt, descrita no capítulo 3, calculamos as forças de oscilador experimental (F_{exp}) usando a equação 3.14 e igualamos este resultado às forças de oscilador calculadas (F_{cal}) (equação 3.6), para 8 transições observadas, e obtivemos os parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4,6}$ do vidro Calibo dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} .

Na tabela 6.1 apresentamos os elementos de matriz reduzido $\|U^\lambda\|^2$ do íon Tb^{3+} , tabelados por Carnall *et al.*[194] utilizados no cálculo dos parâmetros $\Omega_{2,4,6}$.

Transição ($J \rightarrow J'$)	λ (nm)	E (cm^{-1})	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$
$^7F_6 \rightarrow ^7F_3$	2204	4537	0	0,2323	0,4129
$^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$	1921	5205	0	0,0481	0,9897
$^7F_6 \rightarrow ^5D_4$	485	20618	0,001014	0,000883	0,001394
$^7F_6 \rightarrow ^5G_6+^5D_3$	378	26455	0,00168	0,004734	0,01355
$^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$	369	27100	0,0000	0,000313	0,059175
$^7F_6 \rightarrow ^5G_5+^5D_2$	359	27855	0,001233	0,001822	0,014528
$^7F_6 \rightarrow ^5G_4+^5L_9$	351	28490	0,000114	0,00232	0,055418
$^7F_6 \rightarrow ^5G_2+^5L_6$	339	29498	0,000118	0,00006	0,00847
$^7F_6 \rightarrow ^5H_7$	318	31446	0,006045	0,001901	0,012178
$^7F_6 \rightarrow ^5H_6$	304	32895	0,002869	0,00001	0,0119

Tabela 6.1: Transições de absorção do íon Tb^{3+} , comprimento de onda (λ), Energia (E) e elementos de matriz reduzidos.[194] As transições que apresentam contribuição de mais de um nível, tiveram seus elementos de matriz somados.

Na tabela 6.2 listamos as transições do Tb^{3+} identificadas no espectro de absorção, juntamente com os valores das F_{exp} e F_{cal} obtidas. Maiores detalhes do método do cálculo das forças de oscilador e $\Omega_{2,4,6}$ foram discutidos no capítulo 3 na seção 3.3 e no apêndice A.

Transição ($^7F_6 \rightarrow \dots$)	λ (nm)	ν ($\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)	F_{exp} (10^{-6})	F_{cal} (10^{-6})
$^7F_6 \rightarrow ^7F_3$	2204	1,36	0,99	0,99
$^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$	1921	1,58	2,22	2,20
$^7F_6 \rightarrow ^5D_4$	485	6,18	0,06	0,05
$^7F_6 \rightarrow ^5G_6 + ^5D_3$	378	7,92	0,28	0,25
$^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$	369	8,12	0,62	0,66
$^7F_6 \rightarrow ^5G_5 + ^5D_2$	359	8,35	0,24	0,24
$^7F_6 \rightarrow ^5G_4 + ^5L_9$	351	8,52	0,66	0,66
$^7F_6 \rightarrow ^5G_2 + ^5L_6$	339	8,83	0,12	0,11
$^7F_6 \rightarrow ^5H_7$	318	9,42	0,48	0,50
$^7F_6 \rightarrow ^5H_6$	304	9,86	0,34	0,33

Tabela 6.2: Transições do íon Tb^{3+} , comprimento de onda, frequência e forças de oscilador experimental e calculada para o vidro Calibo co-dopado com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} .

O erro quadrático médio entre as forças de oscilador experimentais e calculadas foi determinado através da expressão $rms_{erro} = \sqrt{\sum (F_{exp} - F_{cal})^2 / \sum (F_{cal})^2}$ dando 1,8%. Este valor está dentro do esperado devido às aproximações realizadas durante os cálculos, como por exemplo, na obtenção das áreas dos picos de absorção.

Os parâmetros de intensidades obtidos são:

$$\Omega_2 = (15,5 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4 = (1,90 \pm 0,03) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ e } \Omega_6 = (3,69 \pm 0,07) \times 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

A partir dos valores dos $\Omega_{2,4,6}$ calculamos os parâmetros espectroscópicos do sistema definidos no capítulo 3, que são: probabilidade de transição radiativa por dipolo elétrico (A_{de}) e por dipolo magnético (A_{dm}), razão de ramificação (β) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}), dos níveis 5D_4 e 5D_3 do íon Tb^{3+} . Os resultados obtidos para cada nível estão sumarizados nas tabelas 6.3 e 6.4, respectivamente.

Transição ($^5D_4 \rightarrow \dots$)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	$\ L + 2S\ ^2$	A_{de} (s $^{-1}$)	A_{dm} (s $^{-1}$)	$\beta_{JJ'}$ (%)
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	680	0	0,001779	0	0	2,6	0,0	0,5
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	671	0	0,002628	0	0	4,0	0,0	0,8
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	649	0,001190	0,000423	0,000123	0	17,5	0,0	3,3
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	622	0,002391	0,000538	0,000631	0,1103	40,7	4,6	8,5
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	586	0,000271	0,002187	0,001448	0,0116	16,5	0,6	3,2
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	544	0,014691	0,001346	0,002362	0,6243	360,0	39,2	74,7
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	488	0,001014	0,000883	0,001394	0	47,9	0,0	9,0
Probabilidade de transição radiativa total (A_T): 534 s $^{-1}$ Tempo radiativo (τ_{rad}): 1,87 ms								

Tabela 6. 3: Transições do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , $\lambda_{\text{emissão}}$ comprimento de onda médio da emissão, probabilidade de transição por dipolo elétrico A_{de} , probabilidade transição por dipolo magnético A_{dm} , razão de ramificação β e tempo radiativo τ_{rad} , $\|U^\lambda\|^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo elétrico)[194] e $\|L + 2S\|^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo magnético).[195]

Transição ($^5D_3 \rightarrow \dots$)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$	$\ L + 2S\ ^2$	A_{de} (s $^{-1}$)	A_{dm} (s $^{-1}$)	$\beta_{JJ'}$ (%)
$^5D_3 \rightarrow ^5D_4$	1737	0,052396	0,030957	0,009196	0,0	53,8	0,0	6,4
$^5D_3 \rightarrow ^7F_1$	482	0,001195	0,001356	0,0	0,0	58,7	0,0	6,9
$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$	471	0,001482	0,002619	0,0	0,096	83,4	11,9	11,3
$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	460	0,000789	0,001002	0,000045	0,0124	45,7	1,7	5,6
$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	438	0,006667	0,00015	0,000229	0,3328	387,7	51,6	52,2
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	418	0,000572	0,002861	0,001657	0,0	87,2	0,0	10,4
$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	381	0,0	0,0027	0,001517	0,0	60,5	0,0	7,2
Probabilidade de transição do nível 5D_3 radiativa total (A_T): 842 s $^{-1}$ Tempo radiativo do nível 5D_3 (τ_{rad}): 1,18 ms								

Tabela 6.4: Transições do nível 5D_3 do íon Tb^{3+} , comprimento de onda médio da emissão ($\lambda_{\text{emissão}}$), probabilidade de transição por dipolo elétrico A_{de} , probabilidade transição por dipolo magnético A_{dm} , razão de ramificação β , tempo radiativo τ_{rad} , $\|U^\lambda\|^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo elétrico)[194] e $\|L + 2S\|^2$ elemento de matriz reduzido (transições via dipolo magnético).[195]

Os valores das probabilidades de transição por dipolo elétrico e magnético do nível 5D_4 obtidos são 489,2 e 44,4 s^{-1} , respectivamente. Desta forma a probabilidade total é igual a 534 s^{-1} e tempo de vida radiativo do nível $^5D_4 = 1,87$ ms, longo como esperado. Para o nível 5D_3 obtivemos a probabilidade total igual a 842 s^{-1} e o tempo de vida radiativo deste nível é igual a 1,18 ms. Os resultados para ambos os níveis estão próximos de valores reportados na literatura.[192],[195-197]

6.4-Luminescência na região do visível

Os espectros de luminescência na região do visível foram obtidos através da excitação direta no nível 5D_1 dos íons de Tb^{3+} , em 325 nm, como ilustrado na figura 6.2(a).

Figura 6.2: (a) Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} indicando excitação e emissões resultantes e decaimento multifônon (DM) e relaxação cruzada (RC_1). (b) Espectro de luminescência da amostra Calibo 0,5% Tb^{3+} +1,0% Yb^{3+} , $\lambda_{Exc} = 325$ nm. (c) e (d) mostram a variação da intensidade da banda de emissão do Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de íons Yb^{3+} (conjunto A) e Tb^{3+} (conjunto B).

Na figura 6.2(b) mostramos o espectro de luminescência da amostra Calibo: 0,5% Tb^{3+} +1,0% Yb^{3+} (amostra comum aos conjuntos A e B), onde são observadas as emissões indicadas na figura ($^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=6,5,4,3}$). As emissões na região do visível e UV são similares às

observadas no vidro LSCAS (figura 5.8). Entretanto, no vidro Calibo a intensidade da emissão no UV, originadas no nível 5D_3 , é 50 vezes menor do que as emissões na região do visível. Isto ocorre devido ao decaimento multifônon, que está mais presente nas amostras de Calibo, pois a energia de fônon do mesmo é igual a 1400 cm^{-1} (LSCAS, $E_f=800\text{ cm}^{-1}$), e também devido à existência da relaxação cruzada RC_1 (ver figura 6.2(a)), a qual é maior nos vidros Calibo, pois a concentração de Tb^{3+} é de 2 a 3 vezes maior do que a nos vidros LSCAS (ver tabelas 4.1 e 4.2). Para todas as amostras, de ambos os conjuntos A e B do Calibo, as posições e os perfis das bandas de emissão são iguais. No conjunto A, a intensidade da luminescência do Tb^{3+} é reduzida 2 vezes com o aumento da concentração de Yb^{3+} (de 0,0 até 7,0%), como pode ser visto na figura 6.2(c). Este resultado indica a ocorrência de processo de conversão descendente de energia do íon Tb^{3+} para o íon Yb^{3+} . Por outro lado, no conjunto B a intensidade da luminescência aumenta aproximadamente 17 vezes com o aumento da concentração de Tb^{3+} de 0,1 para 2,0% (ver figura 6.2(d)). Este aumento era esperado, pois a intensidade da luminescência é proporcional ao número de íons excitados. Entretanto, o aumento deveria ser de 20 vezes e não 17, o que indica a presença do processo de conversão descendente de energia, como no conjunto A.

Usando a expressão 3.13 calculamos os valores da seção de choque de emissão do Tb^{3+} no vidro Calibo: $\sigma_{em}^{488nm} = 0,11 \times 10^{-21} cm^2$ ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), $\sigma_{em}^{544nm} = 1,78 \times 10^{-21} cm^2$ ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), $\sigma_{em}^{586nm} = 0,078 \times 10^{-21} cm^2$ ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) e $\sigma_{em}^{622nm} = 0,33 \times 10^{-21} cm^2$ ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Como pode ser visto, a seção de choque de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} é de 5 a 23 vezes maior do as demais σ_{em} do íon Tb^{3+} , por isso a emissão em 544 nm é dominante.

Visando evidenciar a possível presença do processo de conversão descendente de energia, na figura 6.3 são mostradas as intensidades de emissão da banda em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), corrigidas pela concentração Tb^{3+} , em função da concentração de Yb^{3+} e Tb^{3+} dos conjuntos A e B, respectivamente. Em ambos os conjuntos, observamos um decréscimo da

intensidade de emissão em função da concentração dos íons. Estes resultados enfatizam a ocorrência do processo de conversão descendente de energia; este processo será discutido na seção 6.6.3.

Figura 6.3: Intensidade corrigida pela concentração de Tb^{3+} da banda de emissão do Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de íons Yb^{3+} (conjunto A) e Tb^{3+} (conjunto B). As linhas são guias para os olhos.

6.5-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+}

Os tempos de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} foram medidos monitorando a emissão em 544 nm, sob a excitação em 488 nm. As curvas são mostradas na figura 6.4 em escala semi-logarítmica, para as amostras do conjunto A.

Figura 6.4: Curvas de decaimento temporal da luminescência a partir do nível 5D_4 do Tb^{3+} em 544 nm. No detalhe os valores dos tempos de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} em função da concentração de íons Yb^{3+} .

Podemos observar uma dependência temporal não - exponencial para todas as amostras, e à medida que a concentração de Yb^{3+} aumenta os tempos de decaimento diminuem. Isto, possivelmente é devido à ocorrência do processo de conversão descendente de energia. Os valores dos tempos médios de decaimento foram obtidos usando a expressão $\tau_m = \int_0^{\infty} I(t)dt$, e são mostrados no detalhe da figura 6.4 em função da concentração de Yb^{3+} . Como pode ser observado, o tempo de decaimento diminui 45% variando a concentração de 0,0 para 7,0%. Este resultado está condizente com os resultados de intensidade da luminescência mostrados anteriormente (seção 6.4, figura 6.2(c)).

Outro resultado importante é o fato que mesmo para amostra com 0,0% Yb^{3+} , o tempo de vida do nível $^5\text{D}_4$ é significativamente maior (2,38 ms) do que o tempo radiativo (intrínseco) $\cong 1,87$ ms, calculado na seção 6.3 (Judd-Ofelt). Esta diferença é devido à alta concentração de íons $\text{Tb}^{3+} \cong 5,0 \times 10^{20}$ íons/cm³ (tabela 4.2) o que acarreta o processo de migração de energia entre os íons Tb^{3+} , e conseqüentemente há um aumento aparente no tempo de vida do nível $^5\text{D}_4$.

6.6-Estudo dos processos de transferência

6.6.1-Conversão ascendente de energia (CAE)

Nesta seção apresentaremos os resultados dos estudos dos processos de conversão ascendente de energia (CAE).

Na figura 6.5 estão representados os processos de conversão ascendente de energia entre íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , similar ao apresentado no capítulo 5, seção 5.4.1. Esta figura está sendo mostrada novamente para facilitar a leitura.

Figura 6.5: Diagrama de níveis parciais dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , mostrando o processo de conversão ascendente de energia por sensibilização cooperativa assistida por fônons (SC+Fônons), relaxação cruzada (RC_1 e RC_2), absorção de estado excitado (AEE).

Na figura 6.6(a) mostramos o espectro da luminescência via conversão ascendente de energia no intervalo de 475 a 650 nm, obtido sob excitação ressonante dos íons Yb^{3+} em 980 nm. As posições e perfis das bandas de emissão estão condizentes com as obtidas sobre excitação direta do íon Tb^{3+} no nível 5D_1 , em 325 nm (figura 6.2(b)).

Figura 6.6: (a) Espectro de luminescência via conversão ascendente de energia na região do visível da amostra Calibo: 0,5% Tb^{3+} +1,0% Yb^{3+} , $\lambda_{Exc} = 980$ nm. (b) e (c) apresenta a dependência da intensidade integrada da banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) em função da concentração de dopantes Yb^{3+} (conjunto A) e Tb^{3+} (conjunto B), respectivamente. As linhas são guias para os olhos.

A figura 6.6(b) mostra a intensidade integrada da banda de emissão em 544 nm ($\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), gerada por conversão ascendente de energia, em função da concentração de Yb^{3+} (conjuntos A). Como pode ser observado, a intensidade da emissão aumenta com o incremento da concentração de íons Yb^{3+} até 2,5%, pois o número de íons de doadores (Yb^{3+}) está aumentando. Entretanto, para concentrações maiores ($> 2,5\% \text{Yb}^{3+}$) há um decaimento na intensidade, devido à ocorrência de mecanismos que diminuem a população do nível $^5\text{D}_4$, como: a relaxação cruzada RC_2 e a absorção de estado excitado (AEE), ver figura 6.5.

Adicionalmente, na figura 6.6(c) apresentamos a dependência da intensidade integrada da banda de emissão em 544 nm em função da concentração de íons de Tb^{3+} (conjunto B). É possível observar um aumento na intensidade de emissão de $\cong 10$ vezes variando a concentração de 0,1 até 2,0% de Tb^{3+} . Todavia, há uma saturação para altas concentrações de Tb^{3+} , que pode ser atribuída à relaxação cruzada RC_2 e absorção de estado excitado (AEE).

Para obter a emissão real de ambos os conjuntos, nós corrigimos as intensidades da luminescência via conversão ascendente de energia pela concentração de íons Yb^{3+} (íons doadores). Nas figuras 6.7(a) e (b) são mostrados os gráficos da intensidade integrada da banda em 544 nm em função da concentração de Yb^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente.

Figura 6.7: (a) e (b) Intensidade integrada corrigida pela concentração de Yb^{3+} da banda $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm) em função da concentração de Yb^{3+} (conjunto A) e da concentração de Tb^{3+} (conjunto B), respectivamente.

Na figura 6.7(a) observamos que a intensidade máxima de emissão efetiva é alcançada na amostra Calibo: 0,5%Tb³⁺+1,0%Yb³⁺. Para concentrações maiores do que 1,0%Yb³⁺ há um decréscimo na intensidade, devido à presença de relaxação cruzada (RC₂) e absorção de estado excitado (AEE), como discutido anteriormente. Por outro lado, no conjunto B observamos o resultado igual ao da figura 6.6 (c), pois a concentração de Yb³⁺ permanece constante. A partir desta análise podemos concluir que o processo de conversão ascendente de energia é mais eficiente na amostra Calibo: 2,0%Tb³⁺+1,0%Yb³⁺ (conjunto B, figura 6.7(b)).

Em ambos os conjuntos, a ocorrência dos mecanismos de relaxação cruzada RC₂ e absorção de estado excitado (AEE) foi confirmada medindo os espectros da luminescência via conversão ascendente de energia, no intervalo de 350 a 470 nm, sob excitação em 980 nm. Na figura 6.8 apresentamos os espectros, onde é possível observar um aumento na intensidade das emissões no UV (⁵D₃→⁷F_{J=6,5,4,3}) em função do aumento da concentração de Yb³⁺.

Figura 6.8: Espectros de luminescência via conversão ascendente de energia na região de UV-azul dos vidros Calibo co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺ (conjunto A).

Visando determinar o número de fótons envolvidos na geração de luminescência via conversão ascendente de energia nas regiões do visível e UV, monitoramos a intensidade das emissões em 544 e 418 nm do Tb³⁺ em função da potência de excitação no íon Yb³⁺ em 980 nm. Para emissão em 544 nm (⁵D₄→⁷F₅) observamos uma dependência quadrática em um gráfico $\log \times \log (I \propto P^n)$, mostrando a necessidade de absorção de dois fótons. Assim sendo,

podemos concluir que o mecanismo gerador do processo é a transferência de energia simultaneamente de dois Yb^{3+} para um íon Tb^{3+} , ou seja, a sensibilização cooperativa (SC). Por outro lado, analisando a emissão em 418 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$) obtivemos o coeficiente angular $\cong 3$, este resultado mostra que três fótons estão sendo absorvidos. Os prováveis mecanismos geradores desta emissão são a sensibilização cooperativa seguida de relaxação cruzada (RC_2) e absorção de estado excitado (AEE) (ver figura 6.5). Este resultado é similar ao observado no vidro LSCAS (Capítulo 5, seção 5.4.2).

6.6.2-Evolução temporal da luminescência do Tb^{3+} via conversão ascendente de energia

Nas figuras 6.9(a) e (b) são apresentadas as curvas de resposta cinética da luminescência da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm) do íon Tb^{3+} , para o conjunto A e B, respectivamente. As curvas foram obtidas via conversão ascendente de energia, após a excitação do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} em 980 nm (laser pulsado-5ns).

Figura 6.9: (a) e (b) Curvas de resposta cinética luminescência via conversão ascendente de energia do Tb^{3+} em 544 nm para o conjunto A e B, respectivamente.

Nos detalhes das figuras 6.9(a) e (b) são mostrados o primeiro milissegundo após o pulso laser, onde é possível notar o aumento lento a partir do zero. Este resultado confirma que a luminescência via conversão ascendente de energia é originada pelo mecanismo de sensibilização cooperativa (SC). No conjunto A o tempo de subida é fortemente afetado com o aumento da concentração de Yb^{3+} (íon doador). Em contraste, no conjunto B as mudanças no tempo de subida não são significativas, pois o número de íons doadores mantém-se fixo e a variação da concentração de Tb^{3+} não influencia. Para ambos os conjuntos, a parte do decaimento temporal apresenta um comportamento não exponencial.

Similar à seção 5.4.5 usamos a expressão 3.42, $I(t) = A(e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2})$ [143], para ajustar os transientes, e obter o tempo de subida τ_2 e consequentemente a probabilidade de transferência de energia ($P_{\text{TE}} = 1/\tau_2$) do Yb^{3+} para Tb^{3+} . Nas tabelas 6.5 e 6.6 estão apresentados os resultados obtidos, para os conjuntos A e B, respectivamente.

Conjunto A	Tempo de vida (ms)	τ_1	τ_2	P_{TE}	η
Amostras (%)	$\lambda_{\text{Exc}}=488 \text{ nm}^*$	(ms)	(μs)	($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)	(%)
0,5% Tb^{3+} + 0,1% Yb^{3+}	2,37	1,64	149	6,7	31
0,5% Tb^{3+} + 0,5% Yb^{3+}	2,33	1,52	149	6,7	36
0,5% Tb^{3+} + 1,0% Yb^{3+}	2,27	1,38	149	6,7	42
0,5% Tb^{3+} + 2,5% Yb^{3+}	2,03	1,19	112	8,9	50
0,5% Tb^{3+} + 5,0% Yb^{3+}	1,62	0,97	47	21,3	59
0,5% Tb^{3+} + 7,0% Yb^{3+}	1,32	0,79	22	45,4	67

Tabela 6. 5: Tempo de decaimento (τ_1) e tempo de subida (τ_2) da luminescência via conversão ascendente de energia $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544nm), probabilidade de transferência de energia (P_{TE}) e eficiência dos mecanismos (η) de RC₂ e AEE, para conjunto A dos vidros Calibo ($\lambda_{\text{Exc}}=980 \text{ nm}$). *Tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} (544nm), sob excitação em 488 nm para comparação.

No conjunto A, a P_{TE} aumenta de $6,7 \times 10^3$ para $45,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ variando a concentração de Yb^{3+} de 0,1 até 7,0% (ver tabela 6.5). Este aumento de aproximadamente 580% ocorre, pois o número de íons doadores (Yb^{3+}) aumenta, e consequentemente a probabilidade de

transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Tb^{3+} é maior. Por outro lado, o τ_l (tempo de decaimento) diminui $\cong 52\%$ com o aumento da concentração de Yb^{3+} , indicando a ocorrência dos processos não radiativos, que diminuem a população do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} (RC_2 e AEE), como discutido anteriormente (6.6.1).

Para melhor compararmos os diferentes resultados obtidos, na tabela 6.5 também apresentamos os tempos de decaimento do Tb^{3+} : $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm) obtidos sob excitação direta no íon Tb^{3+} em 488 nm, para o conjunto A (seção 6.5). Como pode ser visto, estes tempos são consideravelmente maiores do que os obtidos por meio do experimento de conversão ascendente de energia. Este resultado evidencia a presença dos mecanismos de relaxação cruzada (RC_2) e absorção de estado excitado (AEE) após excitação em 980 nm.

A eficiência destes mecanismos (RC_2 e AEE) foi calculada usando a seguinte equação:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Tb+Yb}}}{\tau_{\text{Tb}}^{\text{rad}}} \quad 6.1$$

onde $\tau_{\text{Tb+Yb}}$ é o tempo de decaimento da luminescência via conversão ascendente de energia (Tb^{3+} : $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 544 nm) na presença de Yb^{3+} , e $\tau_{\text{Tb}}^{\text{rad}} = 2,38$ ms é o tempo de vida radiativo obtido na amostra Calibo: $0,5\%\text{Tb}^{3+}+0,0\%\text{Yb}^{3+}$ sob excitação em 488 nm. Como pode ser observado na tabela 6.5, a η aumenta de 31% para 67% quando a concentração de Yb^{3+} aumenta de 0,1% para 7,0% de Yb^{3+} , confirmando que a ocorrência dos mecanismos de relaxação cruzada (RC_2) e absorção de estado excitado (AEE) são eficientes.

A seguir na tabela 6.6 apresentamos os resultados do conjunto B.

Conjunto B Amostras (%)	τ_1 (ms)	τ_2 (μs)	P_{TE} ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)
0,1%Tb ³⁺ + 1,0%Yb ³⁺	1,30	149	6,7
0,5%Tb ³⁺ + 1,0%Yb ³⁺	1,38	149	6,7
1,0%Tb ³⁺ + 1,0%Yb ³⁺	1,50	140	7,1
2,0%Tb ³⁺ + 1,0%Yb ³⁺	1,75	112	8,9

Tabela 6.6:Tempo de decaimento (τ_1) e tempo de subida (τ_2) da luminescência via conversão ascendente de energia Tb³⁺:⁵D₄→⁷F₅ (544nm), probabilidade de transferência (P_{TE}) do conjunto B de amostras de Calibo co-dopadas com Yb³⁺ e Tb³⁺ sob excitação em 980 nm.

A probabilidade de transferência de energia (P_{TE}) aumenta de $6,7 \times 10^3$ para $8,9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ com o aumento de 0,1 para 2,0% de Tb³⁺. Este aumento de $\cong 30\%$ é muito menor do que o observado no conjunto A, e pode ser explicado pelo fato da concentração de íons doadores ser fixa (1,0% Yb³⁺), o que limita a transferência de energia entre os íons Yb³⁺ e Tb³⁺. Isto foi observado no espectro de luminescência via conversão ascendente de energia deste conjunto, figura 6.6 (c), onde há saturação da intensidade de emissão para maiores concentrações de Tb³⁺. Adicionalmente, analisamos o tempo de decaimento τ_1 para este conjunto, e observamos um aumento de 1,30 para 1,75 ms com variação da concentração de íons Tb³⁺ de 0,1 para 2,0%. Este aumento é devido à migração de energia entre os íons Tb³⁺.

6.6.3-Conversão descendente de energia (CDE)

Os resultados obtidos nas medidas de emissão e evolução temporal da luminescência na região do visível indicam a ocorrência do processo de conversão descendente de energia no vidro Calibo. Assim, visando confirmar esta ocorrência e o tipo de mecanismo de transferência de energia que gera este processo, foram realizadas medidas de luminescência na região do infravermelho.

Figura 6.10: Emissão do íon Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) por meio da excitação ressonante no nível 5D_4 do íon Tb^{3+} em 488 nm. O detalhe mostra a intensidade da emissão do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} e Tb^{3+} .

Na figura 6.10 mostramos os espectros de emissão entre 900-1100 nm do íon Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$), de algumas amostras do conjunto A, 0,1, 0,5 e 5,0% de Yb^{3+} . Os mesmos foram obtidos pela excitação ressonante no nível 5D_4 do íon Tb^{3+} em 488 nm, e para melhor comparação foram multiplicados por 14, 6 e 1. Como pode ser constatado, o perfil dos espectros mudam significativamente com o aumento da concentração de Yb^{3+} , isto é devido ao processo de reabsorção entre os íons Yb^{3+} . [198] O detalhe da figura 6.10 mostra a intensidade da luminescência do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} (Conjunto A). O aumento na intensidade de emissão no IV, com o aumento da concentração de Yb^{3+} está condizente com os resultados de luminescência e de tempo de decaimento do Tb^{3+} (figura 6.2(c) e 6.4, respectivamente) para o conjunto A. Entretanto, a intensidade da luminescência do Yb^{3+} aumenta até a concentração de 5,0% de Yb^{3+} e decresce para maiores concentrações. Este decréscimo pode ser devido aos mecanismos de relaxação (perdas), que inclui migração de energia entre os íons Yb^{3+} (supressão por concentração de Yb^{3+}) e as perdas para impurezas, por exemplo, OH^- .

No detalhe da figura 6.10 também apresentamos os resultados das medidas de luminescência no IV, para o conjunto B (gráfico da direita, quadrados vermelhos). Neste conjunto a intensidade da luminescência do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) aumentou $\cong 9$ vezes com o aumento da concentração de íons Tb^{3+} de 0,1 para 2,0%. Este comportamento era esperado, pois ao aumentar a concentração de doadores (Tb^{3+}), a probabilidade de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ aumenta.

Visando analisar a intensidade de luminescência efetiva emitida pelo íon Yb^{3+} , corrigimos as intensidades pela concentração de Tb^{3+} . Nas figuras 6.11(a) e (b) apresentamos a dependência da intensidade de emissão do Yb^{3+} corrigida pela concentração de Tb^{3+} em função da concentração de íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. No conjunto A a concentração de Tb^{3+} é fixa, portanto observamos o mesmo comportamento do detalhe da figura 6.10. Por outro lado, para o conjunto B observamos na figura 6.11(b) um decréscimo na intensidade de emissão com o aumento da concentração de íons Tb^{3+} , evidenciando a presença do processo de conversão ascendente de energia (figura 5.1).

Figura 6.11: Intensidade de emissão do íon Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) via conversão descendente de energia corrigida pela concentração de Tb^{3+} em função da concentração dos íons Yb^{3+} (conjunto A) (a) e Tb^{3+} (conjunto B) (b).

A partir da análise das intensidades corrigidas, observamos que o processo de conversão descendente de energia na amostra Calibo: 0,5%Tb³⁺+5,0%Yb³⁺ do conjunto A é mais eficiente do que nas demais amostras.

6.6.4-Excitação monitorando o íon Yb³⁺

Para confirmar o processo de conversão descendente de energia realizamos medidas de excitação. Na figura 6.12 mostramos o espectro de excitação da amostra Calibo: 0,5%Tb³⁺+ 5,0%Yb³⁺, obtido variando a excitação entre 300 e 550 nm e monitorando a emissão do Yb³⁺ em $\lambda_{\text{mon}} = 1080 \text{ nm}$ ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$). O espectro mostra claramente a estrutura de absorção do íon Tb³⁺, do nível fundamental 7F_6 para os níveis 5D_4 , 5D_3 , 5G_6 , etc, como observado na figura 6.1 na medida de absorção, confirmando assim a ocorrência do processo de conversão descendente de energia.

Figura 6.12: Espectro de excitação do Calibo para amostra com 0,5%Tb³⁺+5,0%Yb³⁺, monitorando a emissão do Yb³⁺: $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ em $\lambda_{\text{mon}} = 1080 \text{ nm}$.

6.6.5-Curva de potência da luminescência do Yb³⁺

Com o intuito identificar o mecanismo gerador do processo de conversão descendente de energia foram realizadas medidas de curva de potência. Na figura 6.13 mostramos as curvas de potência em um gráfico $\log \times \log$ da intensidade de emissão da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb³⁺ (1080 nm) em função da potência de excitação em 488 nm (Tb³⁺: 5D_4), de três

diferentes amostras. O coeficiente angular (n) obtido foi igual para todas as amostras $\cong 1,04$ ($I \propto P^n$).

Figura 6.13: Dependência da intensidade de emissão do Yb^{3+} , em 1080 nm via processo de conversão descendente de energia em função da potência de excitação em 488 nm no vidro Calibo $\text{Tb}^{3+}; \text{Yb}^{3+}$.

Estes resultados mostram que um mecanismo linear é responsável pela geração do processo de conversão descendente de energia no vidro Calibo co-dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} . Como discutido no estudo do vidro LSCAS (capítulo 5, seção 5.4.7) quando $n = 1$, o processo de conversão descendente de energia pode ser gerado por dois mecanismos: transferência de energia cooperativa (TEC) e transferência de energia assistida por fônons. Para melhor compreensão estes mecanismos estão representados na figura 6.14.

Figura 6.14: Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , indicando os processos conversão de energia descendente (CDE). (a) Transferência de energia cooperativa (TEC) e (b) Transferência de energia assistida por fônons.

Podemos afirmar que ambos os mecanismos contribuem na geração do processo de conversão descendente de energia. Entretanto, devido à alta energia de fônon do vidro Calibo, 1400 cm^{-1} , a probabilidade do mecanismo de transferência de energia assistida por fônons (figura 6.14(b)) ocorrer é maior: somente três fônons devem ser perdidos para rede, e neste mecanismo a transferência de energia é de um íon Tb^{3+} para um íon Yb^{3+} . Por outro lado, o mecanismo de transferência de energia cooperativa é menos provável, porque tem uma dependência maior com a concentração de íons dopantes (um íon Tb^{3+} transfere energia para dois íons Yb^{3+}). Assim sendo, concluímos que no vidro Calibo o mecanismo dominante é a transferência de energia assistida por fônons.

Para calcularmos a eficiência do processo de conversão descendente de energia, usamos a seguinte expressão:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{Tb}+\text{Yb}}}{\tau_{\text{Tb}}^{\text{rad}}} \quad 6.1$$

sendo $\tau_{\text{Tb}}^{\text{rad}}$ o tempo de vida do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} na ausência de Yb^{3+} (2,38 ms) e $\tau_{\text{Tb}+\text{Yb}}$ o tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} na presença de diferentes concentrações de Yb^{3+} , ambos obtidos sob excitação em 488 nm.

Figura 6.15: Eficiência do processo de conversão descendente de energia do vidro Calibo: $\text{Tb}^{3+};\text{Yb}^{3+}$ em função da concentração de Yb^{3+} .

Na figura 6.15 mostramos a dependência da eficiência do processo (η) em função da concentração de íons Yb^{3+} . Para melhor compreensão, os tempos de decaimento do Tb^{3+} também estão representados no gráfico (círculos vermelhos e refere-se ao eixo de coordenadas do lado esquerdo). Podemos observar um aumento da eficiência em função da concentração de Yb^{3+} . A eficiência máxima do sistema é alcançada para amostra Calibo: $0,5\text{Tb}^{3+}+7,0\text{Yb}^{3+}$, sendo igual a 44,5%. No entanto a amostra que apresenta maior emissão no IV é a Calibo: $0,5\%\text{Tb}^{3+}+5,0\%\text{Yb}^{3+}$, como mostrado na seção 6.6.3. Como o processo de conversão descendente de energia no Calibo é predominantemente via transferência de energia assistida por fônons a eficiência é menor que 100%.

6.7-Conclusões

Foram caracterizados dois conjuntos de vidros Calibo co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , processados nas mesmas condições, sendo um com concentração fixa de Tb^{3+} e outro fixando a concentração de Yb^{3+} . Verificamos em ambos os conjuntos a ocorrência dos processos de conversão ascendente e descendente de energia. O processo de conversão ascendente de energia é gerado pelo mecanismo de sensibilização cooperativa assistida por fônons (SC+Fônons) na região do visível, e SC+Fônons seguida de absorção de estado excitado (AEE) e relaxação cruzada RC_2 na região do UV. A amostra que apresenta um processo de conversão ascendente de energia mais eficiente entre os dois conjuntos analisados é a Calibo: $2,0\%\text{Tb}^{3+}+1,0\%\text{Yb}^{3+}$ do conjunto B. Também constatamos que a inserção de íons Yb^{3+} aumenta a emissão na região do UV via conversão ascendente de energia.

Concluimos que o processo de conversão descendente de energia é gerado predominantemente pelo mecanismo de transferência de energia assistida por fônon, devido à alta energia de fônon do Calibo. Entretanto, o mecanismo de transferência de energia cooperativa não foi descartado, pois a concentração de íons presentes nas amostras é alta. A

amostra Calibo: 0,5% Tb^{3+} +5,0% Yb^{3+} do conjunto A, é a que apresenta um processo de conversão descendente de energia mais eficiente, entre os dois conjuntos estudados.

A principal fonte de perda de energia presente nestas amostras é OH^- . Sendo assim, uma forma de melhorar a eficiência destas amostras é prepará-las em condições de vácuo, de modo que as perdas para o OH^- sejam eliminadas.

Em conclusão, todos os resultados mostram que o vidro Calibo co-dopado com Tb^{3+} - Yb^{3+} tem um potencial para ser aplicado como material conversor descendente de energia, visando melhorar a eficiência de celulares solares à base de silício cristalino.

Os estudos referentes ao processo de conversão descendente de energia foram publicados no Journal of luminescence (2012) 132, 1678–1682, com o título: Down-conversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped Calibo glasses.

Capítulo 7-Resultados e discussão

Nano-cristais de ZrO₂ co-dopados com íons Yb³⁺ e Tb³⁺

7.1-Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados dos estudos espectroscópicos realizados em nano-cristais de zircônia (ZrO₂) dopados com íons Yb³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ e co-dopados com os íons Yb³⁺ e Tb³⁺. Foram realizadas medidas de luminescência, excitação, luminescência via conversão ascendente e descendente de energia, tempo de decaimento, X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e difração de raios-X (detalhes experimentais no capítulo 4).

7.2-Luminescência do íon Tb³⁺

A primeira medida espectroscópica realizada nas amostras de nano-cristais de ZrO₂ foi de luminescência. Na figura 7.1 apresentamos os espectros de luminescência na região do visível das amostras de ZrO₂: 1%Tb³⁺+y%Yb³⁺ (y=1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mol%), obtidos sob excitação em 325 nm, diretamente no íon Tb³⁺.

Figura 7.1: Espectro de luminescência do íon Tb^{3+} das amostras de ZrO_2 : 1%Tb+y%Yb, a partir da excitação em 325nm. No detalhe tem-se a dependência da intensidade da emissão em 544 nm ($Tb^{3+}: ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) em função da concentração de Yb^{3+} .

É possível observar os picos das emissões correspondentes às transições ópticas dos íons Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, $J = 6, 5, 4, 3$), similares aos resultados dos vidros analisados neste trabalho (LSCAS e Calibo). Entretanto, os perfis dos picos são diferentes comparando com os vistos nos vidros, porque há ordem de longo alcance nos nano-cristais, com comprimento e ângulo relativo das ligações bem definidos. No detalhe da figura 7.1 observamos um aumento da intensidade da emissão em 544 nm em função da concentração de íons Yb^{3+} . Todavia, era esperado que as intensidades das emissões no visível permanecessem constantes, pois a concentração de íons Tb é mantida fixa (1,0%), ou então que as mesmas diminuíssem devido à possível presença de processo de conversão descendente de energia, como foi visto nos vidros LSCAS e Calibo (figuras 5.9 e 6.2(c), respectivamente). Visando eliminar qualquer erro, um novo conjunto similar de amostra foi sintetizado, e repetimos a medida de luminescência, onde obtivemos o mesmo resultado. Sendo assim, concluímos que esta dependência da intensidade de emissão do íon Tb^{3+} com a concentração de Yb^{3+} é real. E, é provável que a concentração de Tb^{3+} esteja variando com aumento da concentração de Yb^{3+} . Também é possível observar no espectro da amostra 1,0%Tb+1,0%Yb, a existência de uma

larga banda em torno de 400 a 625 nm (figura 7.1), a qual é atribuída a luminescência de defeitos intrínsecos da matriz ZrO_2 , como vacâncias de oxigênio e impurezas de titânio.[119],[183],[199] Entretanto, a intensidade desta banda é fortemente suprimida para amostras com maiores concentrações de íons Yb. Estes resultados sugerem que esteja ocorrendo um processo de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e os defeitos intrínsecos da matriz de ZrO_2 ou uma supressão das vacâncias.[113]

Na próxima seção avaliaremos a possibilidade de variação da concentração de Tb^{3+} nas amostras ZrO_2 , o que possibilitará analisarmos melhor os resultados das medidas espectroscópicas como a luminescência mostrada anteriormente.

7.3-X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e excitação

Para avaliar a possível variação da concentração de íons Tb^{3+} em função do aumento da concentração de íons Yb^{3+} nas amostras, foram realizadas medidas de XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), EPR (ressonância paramagnética eletrônica) e excitação. A medida de XANES é o método mais direto de avaliarmos a mudança de valência dos íons TRs e conseqüentemente a variação na concentração dos íons.[200] Na figura 7.2(a) apresentamos os espectros XANES da borda de absorção do Tb (L_{III}) das amostras de $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+y\%\text{Yb}$ ($y=1,0$ e $20,0$ mol%) sem tratamento térmico e na figura 7.2(b) mostramos os espectros XANES das amostras de $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+y\%\text{Yb}$ ($y=1,0$ e $20,0$ mol%), com tratamento térmico (5h a 1000°C). Em ambas as figuras o espectro XANES do óxido de térbio (Tb_4O_7) também é mostrado como referência. O espectro de referência de Tb_4O_7 tem dois picos de absorção centrados em 7510 e 7518 eV, os quais são associados com os estados de valência Tb^{3+} e Tb^{4+} , respectivamente.[200-202]

Figura 7.2: Espectros XANES na borda L_{III} do Tb para as amostras de ZrO_2 co-dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+} . (a) Sem tratamento térmico e (b) Com tratamento térmico por 5h a 1000 °C.

Na figura 7.2(a), as amostras sem tratamento térmico apresentam somente o pico do Tb^{3+} , pois todas as amostras foram sintetizadas usando nitrato de térbio como precursor. Após o tratamento térmico, ocorre a oxidação do Tb^{3+} nas amostras com baixa concentração de Yb^{3+} , de modo que há conversão da valência do Tb^{3+} para Tb^{4+} , como pode ser observado na figura 7.2(b) no espectro da amostra 1,0%Tb+1,0%Yb. Entretanto, para concentrações maiores de Yb^{3+} a oxidação do Tb^{3+} é inibida, e há uma supressão do pico referente ao Tb^{4+} , como pode ser visto no espectro da amostra 1,0%Tb+20,0%Yb (Figura 7.2(b)). Esta inibição pode ser explicada pela contribuição das vacâncias de oxigênio geradas pela co-dopagem de Yb^{3+} , contabilizada na química de redução do íon Tb. A partir deste resultado, concluímos que ao realizarmos o tratamento térmico nas amostras ocorre oxidação dos íons Tb^{3+} para Tb^{4+} . Adicionalmente, podemos concluir que o aumento da concentração de Yb^{3+} inibe esta oxidação, de tal forma que se tem um aumento da concentração de Tb^{3+} nas amostras.

A técnica de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) permite analisar os estados de valência dos íons e a distribuição da carga da vizinhança do íon magnético. Sendo assim é

uma medida complementar que permite analisar a variação da concentração de Tb. O íon Tb^{3+} tem um número par de elétrons na subcamada semi-preenchida ($4f^8$), sendo assim, não se espera ressonância em condições normais. Por outro lado, esperamos observar um sinal de EPR do íon Tb^{4+} a temperatura ambiente, pois o mesmo tem 7 elétrons na subcamada $4f$. [203],[204] Na figura 7.3 apresentamos os espectros de EPR obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro banda X (9GHz).

Figura 7.3: Espectro de EPR das amostras ZrO_2 : Tb+Yb, obtido a temperatura ambiente.

Os resultados mostram duas bandas de ressonância: a banda observada em baixo campo é atribuída ao Tb^{4+} , pois não é observada na amostra 0,0%Tb+20%Yb. Adicionalmente, é possível observar que a intensidade da banda do Tb^{4+} diminui com o aumento da concentração de Yb^{3+} , como foi observado nas medidas de XANES. Há uma mudança no perfil da banda do Tb^{4+} quando a concentração de Yb^{3+} aumenta de 1,0% para 5,0%, indicando uma mudança no campo ligante que envolve os íons ressonantes. Sendo assim, é muito provável que a incorporação do íon Yb^{3+} esteja mudando a simetria das amostras, como reportado em diversos trabalhos.[113],[119],[120],[205],[206] A segunda banda de ressonância observada é muito larga e a intensidade é proporcional ao incremento da

concentração de Yb^{3+} . Desta forma, atribuímos esta banda a defeitos relacionados ao íon Yb^{3+} , o qual tem 13 elétrons na subcamada 4f e por isso observarmos um sinal de EPR.[207]

Também é possível observar em todos os espectros da figura 7.3, um pico com menor intensidade em torno de 3420G e $g \cong 1,9$,[208] o qual foi atribuído à presença de impureza de Titânio (Ti^{3+}) nas amostras. Para determinar com certeza a presença deste íon, realizamos medidas de EPR em uma amostra de ZrO_2 dopada somente com de Ti^{3+} (0,5%). Na figura 7.4 mostramos o espectro de EPR desta amostra, obtido a temperatura ambiente. É possível observar a banda de ressonância, justamente na região entorno de 3420G, confirmando assim a presença de Ti^{3+} em todas as amostras de ZrO_2 : Tb,Yb.

Figura 7.4: Espectro de EPR da amostra ZrO_2 : 0,5% de Ti^{3+} obtido a temperatura ambiente.

Por fim, para confirmar a variação da concentração de íons Tb^{3+} em função do aumento da concentração de íons Yb^{3+} , foram feitas medidas de excitação.

Na figura 7.5(a) mostramos os espectros de excitação das amostras ZrO_2 :1,0%Tb+y%Yb ($y = 1,0; 5,0; 10,0$ e $20,0\%$), obtidos no fluorímetro, variando o comprimento de excitação entre 465 a 505 nm e monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} ($\lambda_{\text{mon}} = 544$ nm), como mostrado na figura 7.5(b). O espectro claramente mostra a banda

centrada em 485 nm referente à absorção do nível fundamental $^7\text{F}_6$ para nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} . Como pode ser visto, a intensidade aumenta com o incremento da concentração de Yb^{3+} , confirmando o aumento na concentração de íons Tb^{3+} .

Figura 7.5: Espectro de excitação das amostras ZrO_2 1,0%Tb+y%Yb excitadas com lâmpada de Xe e monitorando a transição da emissão do íon Tb^{3+} em 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$).

A partir dos resultados das medidas de XANES, EPR e excitação podemos concluir que o aumento da concentração de íons Yb^{3+} induz a inibição da mudança de valência do Tb^{3+} levando a diminuição da concentração de íons Tb^{4+} , e conseqüentemente aumenta a concentração de íons Tb^{3+} . Adicionalmente, constatamos a presença de impureza de Ti^{3+} em todas as amostras.

Sendo assim, podemos afirmar que as conclusões dos resultados obtidos nas medidas de luminescência na figura 7.1 estão corretas, porque mostram o aumento da intensidade de emissão do Tb^{3+} (devido ao aumento da concentração de Tb^{3+}) em função do aumento da concentração de Yb^{3+} . O aumento da concentração de Tb^{3+} também explica a diminuição da luminescência do Ti^{3+} , pois a probabilidade de transferência de energia do Ti^{3+} para o Tb^{3+} torna-se maior para maiores concentrações. Detalhes da transferência de energia do Ti^{3+} para o Tb^{3+} serão vistos na seção 7.5.1.

7.4-Tempo de decaimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+}

Na figura 7.6 mostramos as curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , obtidas após excitação em 355 nm e detectadas observando a emissão em 544 nm.

Figura 7.6: Curvas de decaimento da luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} , sob excitação em 355 nm.

Como pode ser observado, as curvas não são exponenciais simples, esse comportamento pode ser atribuído à ocorrência do processo de conversão descendente de energia do íon Tb^{3+} para o íon Yb^{3+} . Este processo será discutido na seção 7.5.3. No detalhe da figura 7.6 observamos um aumento no tempo de decaimento da luminescência em função do aumento da concentração de Yb^{3+} . Entretanto, este tempo deveria diminuir devido à provável ocorrência do processo de conversão descendente de energia, ou seja, há outro mecanismo ou propriedade que está competido com este processo. Podemos atribuir este aumento no tempo de decaimento do Tb^{3+} à migração de energia (ME) entre os íons Tb^{3+} , pois como discutido anteriormente, a concentração de Tb^{3+} aumenta com o incremento da concentração de Yb^{3+} , e isto faz com que a probabilidade de migração de energia aumente. Por outro lado, este aumento também pode ser devido à mudança de simetria da matriz de ZrO_2 , a qual vem sendo relatada por vários autores [113],[119],[120],[205],[206] e o foi

observada nas medidas de EPR, quando os perfis dos espectros mudam com o acréscimo de íons Yb^{3+} nas amostras (ver figura 7.3). A mudança estrutural faz com que as transições eletrônicas tornem-se mais proibidas para altas simetrias e conseqüentemente o tempo de decaimento da luminescência será maior, como é observado neste caso.

Visando avaliar a possível mudança estrutural das matrizes de ZrO_2 com a incorporação de íons dopantes, realizamos medidas de Difração de Raios-X (DRX).

Figura 7.7: (a) Difratomogramas de raios-X das amostras de nano-cristais de $\text{ZrO}_2: 1,0\% \text{Tb} + y\% \text{Yb}$, (b) Difratomogramas de raios-X das amostras de nano-cristais de $\text{ZrO}_2: x\% \text{Tb}$ ($x = 1,0$ e $20,0\%$) e (c) Difratomogramas de raios-X das amostras de nano-cristais de $\text{ZrO}_2: y\% \text{Yb}$ ($y = 1,0$ e $20,0\%$).

A figura 7.7(a) apresenta os espectros DRX para as amostras de nano-cristais de $\text{ZrO}_2: 1,0\% \text{Tb} + y\% \text{Yb}$. Para a amostra $\text{ZrO}_2: 1,0\% \text{Tb} + 1,0\% \text{Yb}$ a estrutura cristalina dominante é a monoclinica. Entretanto, devido à incorporação dos íons Yb^{3+} , a estrutura cristalina tetragonal torna-se dominante. Nas amostras com 10,0 e 20,0% de Yb^{3+} a simetria dominante é a cúbica. Este resultado confirma que a incorporação de Yb^{3+} nas amostras de ZrO_2 aumenta a simetria das mesmas, justificando o aumento do tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$, mostrado anteriormente (figura 7.6).

Nas figuras 7.7(b) e (c) também observamos uma mudança estrutural nas amostras de ZrO_2 dopadas somente com uma espécie iônica. É possível observar que o aumento de 1,0% para 20,0% tanto de Tb^{3+} (figura 7.7(b)) quanto de Yb^{3+} (7.7(c)), faz com que a simetria das amostras passe de monoclinica para cúbica. Esta mudança de estrutura pode ser explicada pela diferença dos raios iônicos dos íons envolvidos. O raio iônico dos íons TRs^{3+} (0,985 Å e 1,040 Å para o Yb^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente) são maiores do que o raio da Zr^{4+} (0,84 Å), [209] por isso a incorporação de tais íons induz a expansão da rede da ZrO_2 , bem como a criação de vacâncias de oxigênio, devido à compensação de carga. [36] Assim, para não colapsar as amostras se estabilizam em fases metaestáveis tetragonal ou cúbica. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado usando a equação de Scherrer, [36] e os valores obtidos estão entre 21-44 nm para variação da concentração de Yb^{3+} de 1,0 a 20,0%.

Resultados similares de mudança de estrutura na matriz de ZrO_2 , com a incorporação de íons terras-raras foram reportados por distintos autores após a incorporação de diferentes íons terras raras, por exemplo: Er-Yb, [205], [206] Sm, [113] Tb, [119] Yb [120], entre outros.

Para confirmar a mudança da simetria do nano-cristal de ZrO_2 com a incorporação de íons TRs^{3+} , nós medimos o tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} (em 544 nm) após excitação em 355 nm nas amostras: ZrO_2 : 1,0%Tb e ZrO_2 : 1,0%Tb+20,0%Gd e comparamos com o tempo de decaimento da amostra ZrO_2 : 1,0%Tb+20%Yb.

Figura 7.8: Curvas de decaimento da luminescência do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , sob excitação em 355nm, das amostras ZrO_2 : 1,0%Tb, ZrO_2 : 1,0%Tb+20,0%Yb e ZrO_2 : 1,0%Tb+20,0%Gd.

A figura 7.8 mostra as curvas de decaimento das três amostras e os tempos obtidos. Os valores são 0,98 ms e 2,27 ms para as amostras ZrO₂: 1,0%Tb e ZrO₂:1,0%Tb+20,0%Gd, respectivamente. Isto mostra que a incorporação de Gd³⁺ leva a um aumento na simetria da amostra, e acarreta um aumento no tempo de decaimento do nível ⁵D₄ do Tb³⁺. Podemos afirmar que este aumento é estritamente devido à mudança de simetria da amostra, porque o íon Gd³⁺ é opticamente passivo em 355 nm, de tal forma que o efeito da mudança de simetria no tempo de decaimento pode ser investigado. Por outro lado, o tempo de decaimento na amostra de 1,0%Tb+20%Yb (simetria cúbica) é $\cong$ 31% menor do que o na amostra de 1,0%Tb+20%Gd (simetria cúbica) (ver figura 7.8). Este resultado indica que o processo de conversão descendente de energia Tb³⁺→Yb³⁺ está presente na amostra co-dopada com Yb³⁺, e por isso acarreta a diminuição no tempo de decaimento do nível ⁵D₄. O processo de conversão descendente de energia também é observado quando comparamos os tempos de decaimentos das amostras ZrO₂: 1,0%Tb (0,98ms) e ZrO₂: 1,0%Tb+1,0%Yb (0,90ms), onde observamos um tempo menor na amostra co-dopada. O processo de conversão descendente de energia será discutido na seção 7.5.3.

As variações de estrutura dos nano-cristais de ZrO₂ e de valência do íon Tb, ambas em função do aumento da concentração de Yb³⁺, influenciam nas propriedades espectroscópicas deste material, como mostrado anteriormente nas medidas de luminescência (figura 7.1) e tempo de decaimento do íon Tb³⁺ (figura 7.6). Sendo assim, a partir deste ponto os resultados da caracterização espectroscópica da matriz ZrO₂ serão discutidos considerando as mudanças de valência e de simetria.

7.5-Estudos dos processos de transferência de energia

7.5.1-Transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$

Na figura 7.1 observamos uma banda no espectro de emissão da amostra $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+1,0\%\text{Yb}$, em torno de 400 a 625 nm, a qual foi atribuída a luminescência do titânio, após medidas de EPR.[183] Adicionalmente, foi medido o tempo de vida do Ti^{3+} na ZrO_2 , excitando a amostra $\text{ZrO}_2:0,5\%\text{Ti}^{3+}$ em 355 nm e observando a emissão em 469 nm. O valor obtido foi de 4,7 μs .

Figura 7.9: (a) Espectro de luminescência das amostras $\text{ZrO}_2: 1,0\% \text{Tb}$ e $\text{ZrO}_2: 20,0\% \text{Tb}$, com excitação em 325 nm. (b) Diagrama parcial de energia do Ti^{3+} e Tb^{3+} , mostrando a transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$.

Na figura 7.9(a) mostramos os espectros de luminescência das amostras $\text{ZrO}_2: 1,0\%\text{Tb}$ e $\text{ZrO}_2: 20,0\%\text{Tb}$, obtidos a partir da excitação em 325 nm. Como pode ser observado, com o aumento da concentração de Tb^{3+} há uma diminuição da banda de emissão do Ti^{3+} . Esta diminuição é gerada porque a probabilidade de transferência de energia do íon $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ aumenta com o incremento da concentração de Tb^{3+} . Também é devido ao tempo de decaimento dos níveis superiores do íon Tb^{3+} ($^5\text{D}_1$, $^5\text{L}_{10}$, $^5\text{H}_{5,6,7}$, etc) serem menores do que o tempo de vida do Ti^{3+} (4,7 μs), o que viabiliza a transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ (Figura

7.9(b)). Descartamos a possibilidade da concentração de Ti^{3+} estar variando significativamente, pelas medidas de EPR.

7.5.2- Conversão ascendente de energia (CAE)

Nas amostras de nano-cristais de ZrO_2 dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+} , realizamos o estudo do processo de conversão ascendente de energia (CAE), a partir da excitação dos íons Yb^{3+} em 980 nm, como mostrado na figura 7.10(a).

Figura 7.10: (a) Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} , indicando o processo conversão ascendente de energia (CAE) via mecanismo de sensibilização cooperativa assistida por fônons (SC+kT) (b) Espectros de emissão por conversão ascendente de energia das amostras de $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+y\%\text{Yb}$ ($y = 1,0; 5,0; 10,0$ e $20,0\%$), sob excitação em 980 nm. O detalhe mostra a dependência da emissão via CAE (544 nm) em função da concentração de íons Yb^{3+} .

Na figura 7.10(b) são apresentados os espectros de emissão obtidos, das amostras $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+y\%\text{Yb}$ ($y = 1,0; 5,0; 10$ e $20,0\%$). As emissões correspondentes às transições ópticas dos íons Tb^{3+} são claramente observadas e identificadas na figura. Também, é possível observar emissões dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} (impurezas), pois o processo de conversão ascendente de energia é muito eficiente nestes íons, fazendo com que suas emissões sejam observadas mesmo para concentrações ínfimas. No detalhe da figura 7.10(b) é mostrada a dependência da

intensidade de emissão via conversão ascendente de energia monitorando o nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} em 544 nm em função da concentração de íons Yb^{3+} . A intensidade da emissão aumenta fortemente, quase 580% quando a concentração de Yb^{3+} varia de 1,0% para 10,0%, devido ao aumento no número de íons Tb^{3+} , que diminui a distância entre os íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , levando a otimização do processo de conversão ascendente de energia $\text{Yb} \rightarrow \text{Tb}$. Entretanto, há uma diminuição da intensidade para a amostra com 20,0% de Yb^{3+} , que pode ser atribuída à mudança de estrutura cristalina da matriz, de monoclinica para cúbica, o que torna as transições eletrônicas mais proibidas, e as perdas para impurezas por meio de migração de energia nos íons Yb^{3+} (supressão por concentração - *Quenching*).

O mecanismo gerador deste processo de conversão ascendente de energia é a sensibilização cooperativa (SC: $2\text{Yb} \rightarrow \text{Tb}$) assistida por fônons, como mostrado nas seções 5.4.2 e 6.6.1 no estudo dos vidros LSCAS e Calibo, respectivamente.

7.5.3-Conversão descendente de energia (CDE)

Os resultados obtidos nas medidas de decaimento da luminescência (figura 7.8) indicam a ocorrência do processo de conversão descendente de energia nas amostras $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+y\%\text{Yb}$ ($y=1,0; 5,0; 10,0$ e $20,0\%$). Na figura 7.11(a) são mostrados os espectros de emissão via conversão descendente de energia na região do infravermelho, obtidos após excitação ressonante do nível $^5\text{D}_4$ íon Tb^{3+} em 488nm. É possível observar no espectro da amostra $\text{ZrO}_2: 1,0\%\text{Tb}+1,0\%\text{Yb}$ três picos centrados em 981, 1012 e 1044 nm. Entretanto, nas amostras com maiores concentrações de Yb^{3+} (5,0; 10,0 e 20,0%) observamos uma mudança no perfil da banda de emissão do Yb, apresentando somente 2 picos. Esta observação é similar à relatada por De La Rosa *et al.*, [120] e este resultado é atribuído à maior simetria das amostras (tetragonal e cúbica) e a presença de diferentes sítios. No detalhe da figura 7.11(a) é mostrada a dependência da intensidade integrada da emissão no

infravermelho em função da concentração de Yb^{3+} . Como pode ser observado, a intensidade da emissão do Yb^{3+} aumenta com o incremento de íons Yb^{3+} de 1 para 10%. Todavia, para a amostra $\text{ZrO}_2:1\%\text{Tb}+20\%\text{Yb}$, há uma diminuição da intensidade da luminescência, provavelmente causada pelo aumento da simetria do cristal (cúbica),[205] o que torna as transições mais proibidas, e pela supressão de luminescência do Yb^{3+} (*Quenching*) por concentração.

Figura 7.11: (a) Espectros de emissão via conversão descendente de energia no IV, das amostras de $\text{ZrO}_2:1,0\%\text{Tb}+y\%\text{Yb}$, sob excitação em 488 nm. No detalhe dependência da intensidade de emissão do Yb^{3+} em função da concentração de Yb^{3+} (b) Curva de potência da emissão do Yb^{3+} em 980 nm.

Visando identificar o mecanismo gerador do processo de conversão descendente de energia nestas amostras, foram obtidas as curvas de potência do Yb^{3+} em 980 nm, com excitação em 488 nm, no intervalo de 50 a 200 mW.

A figura 7.11(b) mostra um gráfico em escala $\log \times \log$ da dependência da intensidade de emissão do Yb^{3+} em 980 nm em função da potência de excitação em 488 nm, das amostras $1,0\%\text{Tb}+1,0\%\text{Yb}$ e $1,0\%\text{Tb}+20,0\%\text{Yb}$. A partir do ajuste das curvas, foram obtidos coeficientes angulares (n) para ambas as amostras, sendo iguais a 0,71 e 0,78 para as amostras

com 1,0 e 20% de Yb^{3+} , respectivamente. Como mostrado no capítulo 3 seção 3.4.9, Duan *et al.*[180] obtiveram coeficientes similares entre 0,7 e 0,8 dependendo da concentração de Yb^{3+} , em amostras de cristais de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. Eles propuseram que o processo de conversão descendente de energia pode ser gerado por dois mecanismos: linear e sublinear, ambos são mostrados na figura 7.12.

Figura 7.12: Diagrama de níveis dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . Processo de conversão descendente de energia via dois mecanismos, sob excitação do íon Tb^{3+} em 488 nm: transferência de energia cooperativa (TEC) e transferência de energia em duas etapas envolvendo um nível virtual intermediário (TEv).

Mecanismo linear: no qual a intensidade da emissão via processo de conversão descendente de energia varia linearmente com a potência de excitação ($n = 1,0$), é o caso da transferência de energia cooperativa (TEC-figura 7.12), como observado no vidro LSCAS. Entretanto, também poderia ser transferência de energia assistida por fônons ($n = 1,0$). No entanto, a energia de fônon da ZrO_2 é baixa, 470 cm^{-1} , sendo assim, este mecanismo pode ser desconsiderado.

Mecanismo sublinear: no qual a intensidade da emissão via processo de conversão descendente de energia varia com a raiz quadrada da potência da excitação ($n = 0,5$). Neste

caso, há transferência de energia em duas etapas envolvendo um nível virtual intermediário (um íon Tb^{3+} para dois íons Yb^{3+}) (TE_v , figura 7.12).

Seguindo o raciocínio de Duan *et al.*, nossos resultados indicam a contribuição dos mecanismos de transferência de energia cooperativa e de transferência de energia em duas etapas envolvendo um nível virtual intermediário na geração do processo de conversão descendente de energia.

Usando a equação 3.60 fizemos um ajuste considerando o peso dos mecanismos linear e sublinear, o resultado obtido é mostrado na figura 7.13.

Figura 7.13: Curvas de potência da emissão do Yb^{3+} experimentais e simuladas para as amostras de ZrO_2 : $1\% \text{Tb}^{3+} + y\% \text{Yb}^{3+}$, sendo $y = 1\%$ e 20% .

Os valores de η (proporção do processo sublinear) ajustados foram 95% e 91% para as amostras com 1% e 20% de Yb^{3+} , respectivamente. Portanto, o processo de conversão descendente de energia na $\text{ZrO}_2:1\% \text{Tb} + y\% \text{Yb}$ é predominantemente gerado pelo mecanismo sublinear, ou seja a transferência de energia em duas etapas envolvendo um nível virtual intermediário.

7.6-Conclusões

Os resultados dos estudos das amostras de nano-cristais de ZrO_2 co-dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} mostram que a incorporação de Yb^{3+} na matriz influenciam fortemente as propriedades espectroscópicas do material. Observamos as mudanças da valência do íon Tb e da simetria cristalina das matrizes de ZrO_2 , de monoclinica para cúbica, ambas mudanças em função do aumento da concentração de Yb^{3+} . Como consequência do aumento da simetria da matriz, observamos um aumento no tempo de decaimento do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} para amostras com alta concentração de Yb^{3+} . O processo de conversão ascendente de energia nesta matriz é gerado por sensibilização cooperativa assistida por fônons. No processo de conversão descendente de energia constatamos a coexistência de dois mecanismos geradores, por meio da sublinearidade dos coeficientes das curvas da potência das amostras. Na ZrO_2 os mecanismos responsáveis por gerar o processo de conversão descendente de energia são: a transferência de energia cooperativa e a transferência de energia em duas etapas mediada por um nível virtual intermediário. A transferência de energia em duas etapas mediada por um nível virtual intermediário é o mecanismo dominante. Os resultados sugerem que os nano-cristais de ZrO_2 co-dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} tem potencial para serem empregados como material conversor descendente de energia para aumentar a eficiência da célula solar Si-c.

Os resultados apresentados neste capítulo foram sumarizados e publicado no Journal of Applied Physics (2013) 113, 073105, com o título: Spectroscopic properties and *Quantum cutting* in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped ZrO_2 nanocrystals.

Capítulo 8-Conclusões Finais

8.1-Introdução

O principal objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades espectroscópicas dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} em: vidros aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), vidros tetraborato de cálcio e lítio (Calibo) e nano-cristais de ZrO_2 . Tendo como foco os estudos dos processos de conversão ascendente e descendente de energia, e a identificação dos mecanismos geradores dos mesmos. Outro objetivo do trabalho foi analisar a possível aplicação dos materiais estudados para melhorar a eficiência de células solares de Si-c.

A seguir estão sumarizadas as principais conclusões obtidas.

8.2-Amostras dopadas com Tb^{3+}

A incorporação sistemática de íons Tb^{3+} nas amostras do vidro LSCAS acarreta a ocorrência de diferentes mecanismos de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} . Por meio das medidas de luminescência e do processo de conversão ascendente de energia, concluímos que o mecanismo de relaxação cruzada RC_1 (Tb^{3+} : $^5D_3, ^7F_6 \rightarrow ^5D_4, ^7F_0$) aumenta com o incremento da concentração de íons Tb^{3+} , e gera a diminuição da emissão na região do UV-azul. Neste sistema o processo de conversão ascendente de energia é gerado pelos seguintes mecanismos: conversão ascendente Auger (CAA) e absorção sequencial de dois fótons (AS2F), ambos os casos dependem da absorção de 2 fótons.

Como consequências dos estudos, podemos afirmar que as amostras LSCAS: $x\%$ Tb^{3+} não são indicadas para aplicação como conversor de energia, visando aumentar a eficiência de célula solares de Si-c.

8.3-Amostras co-dopadas com Yb^{3+} - Tb^{3+}

8.3.1-LSCAS

Com relação às amostras vítreas de LSCAS co-dopadas com Tb^{3+} e Yb^{3+} foi verificada a ocorrência de processo de conversão ascendente e descendente de energia. O processo de conversão ascendente de energia na região do visível é gerado pelo mecanismo de sensibilização cooperativa de dois íons Yb^{3+} para um íon Tb^{3+} assistida por fônons. Este processo depende fortemente da temperatura, devido ao efeito de termalização dos níveis Stark do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} . A partir da avaliação das medidas realizadas em função da temperatura, concluímos que o valor da probabilidade de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , deve ser obtido a baixa temperatura, condição esta que garante a minimização do efeito de termalização. Também concluímos por meio do estudo do processo de conversão ascendente de energia que as emissões na região do UV são geradas por sensibilização cooperativa seguida de relaxação cruzada (RC_2) e absorção de estado excitado (AEE). A intensidade destas emissões são fracas devido à ocorrência de relaxação cruzada (RC_1) entre os Tb^{3+} .

No vidro LSCAS: $\text{Tb}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ o processo de conversão descendente de energia é gerado pelos mecanismos de transferência de energia cooperativa (TEC) ($1\text{Tb}^{3+}\rightarrow 2\text{Yb}^{3+}$) e transferência de energia assistida por fônons ($1\text{Tb}^{3+}\rightarrow 1\text{Yb}^{3+}$), sendo a TEC dominante.

Os resultados mostram que as amostras LSCAS dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+} poderiam ser aplicadas para melhorar a eficiência das células solares de Si-c. Entre as amostras estudadas a

com 2,0%Tb³⁺+12,0%Yb³⁺ poderia ser empregada como material conversor descendente de energia, pois esta amostra apresenta maior emissão na região do infravermelho.

8.3.2-Calibo

O vidro Calibo apresenta um grande diferencial comparado ao vidro LSCAS, pois suporta altas concentrações de íons dopantes. Esta característica é importante quando buscamos otimizar os processos de conversão de energia. Os resultados mostraram a ocorrência dos processos de conversão ascendente e descendente de energia, iguais aos observados no vidro LSCAS. Todavia, podemos concluir que o processo de conversão descendente de energia é mais eficiente no vidro Calibo. Um dos resultados que possibilitam esta conclusão é a diminuição em 45% no tempo de vida do nível ⁵D₄ obtido via processo de conversão descendente de energia em função do aumento da concentração de Yb³⁺ neste vidro, enquanto que no vidro LSCAS esta diminuição é de 15%. Entretanto, as perdas de energia no vidro Calibo são maiores do que no LSCAS devido à presença de OH⁻, pois o vidro foi produzido em atmosfera ambiente, e devido ao decaimento multifônon, porque a energia de fônon (E_f) do vidro Calibo é quase o dobro da E_f do vidro LSCAS. No vidro Calibo o processo de conversão descendente de energia é predominantemente gerado pela transferência de energia assistida por fônons. A amostra que apresenta maior emissão no processo de conversão descendente de energia é a Calibo: 0,5%Tb³⁺+5,0%Yb³⁺, a qual poderia ser usada como conversor de energia para o melhoramento da eficiência da célula solar de Si-c. Futuramente, seria interessante que estes vidros fossem preparados a vácuo e suas propriedades fossem reavaliadas.

8.3.3-Nano-cristais de ZrO_2

Visando a aplicação dos materiais, os nano-cristais de ZrO_2 atraíram atenção devido à possibilidade de fixa-los mais facilmente sobre células solares já instaladas.

É interessante observar que os resultados dos estudos das amostras de nano-cristais de ZrO_2 se mostram diferentes dos vidros. Por meio dos resultados concluímos que a incorporação de Yb^{3+} na matriz acarreta mudanças da valência do íon Tb e da simetria cristalina da matriz ZrO_2 , de monoclínica para cúbica, propriedades estas não observadas nos vidros estudados. As consequências do aumento da simetria e mudança de vacância do Tb foram observadas nas propriedades espectroscópicas dos sistemas.

O processo de conversão ascendente é gerado pela sensibilização cooperativa assistida por fônons, o mesmo mecanismo presente nos vidros LSCAS e Calibo. Por outro lado, os resultados dos estudos do processo de conversão descendente de energia possibilitou-nos concluir que há uma coexistência de dois mecanismos linear e sublinear, geradores deste processo, sendo dominante o mecanismo sublinear. Este resultado é bem diferente dos observados nos vidros, e esta observação é relativamente nova, havendo poucos resultados na literatura.

Os nano-cristais de ZrO_2 co-dopados com Tb^{3+} e Yb^{3+} tem um grande potencial para serem empregados como material conversor ascendente e descendente de energia, sendo que este último pode ser usado para melhorar a eficiência da célula solar Si-c.

Em conclusão, os resultados obtidos neste trabalho mostram um avanço nos estudos dos processos de conversão ascendente e descendente de energia em sistemas dopados Tb^{3+} - Yb^{3+} , pois os mecanismos que geram os mesmos foram identificados.

Referências

- [1] RIO+20 Conference, 2012, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: United Nations, 2012. Disponível em: <<http://www.uncsd2012.org/rio20/>>. Acesso em: 12 nov. 2012.
- [2] SOUZA, P.C. (2007). **Desenvolvimento de um espectrômetro por absorção diferencial para medidas de poluentes na atmosfera**. 156 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [3] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Capacidade de geração do Brasil**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 1 nov. 2012.
- [4] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (2005). **Global horizontal solar radiation**. Disponível em: <http://www.nrel.gov/gis/pdfs/swera/brazil/brazil_glo.pdf>. Acesso em: 30 out. 2012.
- [5] VIANA, T.S. et al. (2011). Assessing the potential of concentrating solar photovoltaic generation in Brazil with satellite-derived direct normal irradiation. **Solar Energy**, v.85, n.3, p.486-495.
- [6] MPX. (2011). **Usina solar de Tauá, da MPX, produz média mensal de 150MWh de energia**. Disponível em: <<http://www.mpx.com.br/pt/nossos-negocios/geracao-de-energia/usinas-em-operacao/solar-taua/Paginas/27102011-Usina-solar-de-Taua-da-MPX-produz-media-mensal-de-150MWh-de-energia.aspx>>. Acesso em: 16 nov. 2012.
- [7] ITAIPU BINACIONAL. **Geração de energia**. Disponível em: <<http://www.itaipu.gov.br/energia/geracao>>. Acesso em: 20 nov. 2012.
- [8] National Renewable Energy Laboratory. **Best research-cell efficiencies**. Disponível em: <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg>. Acesso em: 29 Oct. 2012.
- [9] GREEN, M.A. et al. (2007). Solar cell efficiency tables (version 29). **Progress in Photovoltaics: research and applications**, vol.15, n.1, p.35-40.
- [10] GREEN, M.A. (2005). Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. **Progress in Photovoltaics: research and applications**, v.13, n.5, p.447-455.
- [11] VAN DER ZWAAN, B.; RABI, A. (2003). Prospects for PV: a learning curve analysis. **Solar Energy**, v.74, n.1, p.19-31.
- [12] KURTZ, S. et al. (2007). Using MOVPE growth to generate tomorrow's solar electricity. **Journal of Crystal Growth**, v. 298, p.748-753.
- [13] SHOCKLEY W.; QUEISSER, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n.3, p.510-519.

-
- [14] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (2012). **Referência solar irradiância espectral:** air mass 1,5. Disponível em: <<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/#about>>. Acesso em: 20 Oct. 2012.
- [15] ANDRIAMIADAMANANA. M.C. (2012). **Addition de photons dans des couches nanostructurées pour des applications en photovoltaïque.** 235f. Tese (Doutorado) - L'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2012.
- [16] TALEB, A.M. Self absorption treatment for the luminescent solar concentrators. **Renewable Energy**, v.26, n.1, p.137-142.
- [17] RICHARDS, B.S. (2006). Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, n.15, p.2329-2337.
- [18] VAN DER ENDE, B.M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. (2009). Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 21, n.30, p.3073-3077.
- [19] BEARD, M.C. et al. (2007). Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. **Nano Letters**, v.7, n.8, p.2506–2512.
- [20] CAVALCANTE, M.A. et al. (2002). Efeito fotoelétrico, **Física na Escola**, v.3, n.1, p.24-29.
- [21] YASTREBOVA, N.V. (2007). High-efficiency multi-junction solar cells: current status and future potential. Ontário: University of Ottawa.
- [22] SOUZA, D.F. (1996). **Estudo de campos elétricos em super-redes Si:GaAs através das técnicas de espectroscopia Raman e fotorefletância.** 87f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- [23] GREEN, M.A. (2001). Third generation photovoltaics: ultra-high efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics: research and applications**, v.9, n.2, 123-135.
- [24] GEISZ, J.F. et al. (2007). High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction. **Applied Physics Letters**, v.91, n.2, p.023502.1-023502.3.
- [25] TIMMERMAN, D. et al. (2008). Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications. **Nature Photonics**, v.2, n.2, p.105-109.
- [26] SHALAV, A.; RICHARDS, B.S.; GREENA, M.A. (2007). Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.91, n.9, p.829-842.
- [27] DEXTER, D. (1957). Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. **Physical Review**, v.108, n.3, p.630-633.

-
- [28] TRUPKE, T.; GREEN, M.A.; WURFEL, P. (2002). Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.3, p.1668-1674.
- [29] GOETZBERGER A.; GREUBE, W. (1977). Solar energy conversion with fluorescent collectors. **Applied Physics**, v.14, p.123-139.
- [30] REISFELD, R. (1983). Future technological applications of rare-earth doped materials. **Journal os the Less Commom metals**, v.93,n.2, p. 243–251, 1983.
- [31] RICHARDS, B.S. (2006). Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v.90, n.9, p.1189-1207.
- [32] WEGH, R.T. et al. (1999). Visible quantum cutting in Eu^{3+} -doped gadolinium fluorides via downconversion. **Journal of Luminescence**, v.82, n.2, p. 93-104.
- [33] CHEN, D. et al. (2008). Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. **Optics letters**, v.33, n.16, p.1884-1886.
- [34] EILERS, J. J. et. al. (2010). Efficient visible to infrared quantum cutting through downconversion with the Er^{3+} - Yb^{3+} couple in $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$. **Applied Physics Letters**, v.96, n.15, p.151106.1-151106.3.
- [35] DE LA ROSA-CRUZ, E. et al. (2003). Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}$. **Applied Physics Letters**, v.83, n.24, p.4903-4905.
- [36] CHEN, G. et al. (2007). Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals. **Physical Review B**, v.75, n.19, p.195204.1-195204.6.
- [37] HYPPÄNEN, I. et al. (2008). Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+} up-conversion phosphors. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v.1130, p.267-271.
- [38] CHEN, D. et al. (2010). Ultraviolet-blue to near-infrared downconversion of Nd^{3+} - Yb^{3+} couple. **Optics letters**, v.35, n.2, p.220-222.
- [39] BORRERO-GONZÁLEZ, L.J. ; NUNES, L.A. (2012). Near-infrared quantum cutting through a three-step energy transfer process in Nd^{3+} - Yb^{3+} co-doped fluorindogallate glasses. **Journal of Physics: condensed matter: an institute of physics journal**, v.24, n.38, p.385501.
- [40] YE, S.; KATAYAMAB, Y.; TANABEB, S. (2011). Down conversion luminescence of Tb^{3+} - Yb^{3+} codoped SrF_2 precipitated glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.357, n.11-13, p.2268–2271.
- [41] DUAN, Q. et. al. (2011). Quantum cutting mechanism in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped oxyfluoride glass. **Journal of Applied Physics**, v.110, n.11, p.113503.1-113503.5.

-
- [42] YE, S. et al. (2008). Infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v.92, n.14, p.141112.1-141112.3.
- [43] MOLINA, P. et al. (2011). Tb^{3+} - Yb^{3+} cooperative down and up conversion processes in $\text{Tb}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{F}_{2.81}:\text{Yb}^{3+}$ single crystals. **Journal of Applied Physics**, v.110, n.12, p.123527.
- [44] VERGEER, P. et al. (2005). Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$. **Physical Review B**, v.71, n.1, p.014119.1-014119.11.
- [45] ZHANG, Q. et al. (2009). Cooperative quantum cutting in Yb^{3+} - Tb^{3+} codoped borosilicate glasses. **IEEE Photonics Technology Letters**, v.21, n.17, p.1169-1171.
- [46] ZHANG, Q.Y. et al. (2007). Cooperative quantum cutting in one-dimensional $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ nanorods. **Applied Physics Letters**, v.90, n.2, p.021107.1-021107.3.
- [47] ZHANG, Q.Y. et al. (2007). Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanophosphors. **Applied Physics Letters**, v.90, n.6, p.061914.
- [48] ZHANG, Q.Y. et al. (2007). Cooperative downconversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Pr}, \text{Tb}$, and Tm). **Applied Physics Letters**, v.91, n.5, p.051903.1-051903.13.
- [49] HUANG, X.Y. et al. (2009). Efficient near-infrared down conversion in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ thin-films. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.5, p.053521.1-053521.4.
- [50] YUAN, J.L. et al. (2008). Energy transfer mechanisms in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped Y_2O_3 downconversion phosphor. **Journal of Physics D: applied physics**, v.41, n.10, p.105406.1-105406.6.
- [51] WANG, Y. et al. (2009). Cooperative near-infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped polyborates $\text{La}_{0.99-x}\text{Yb}_x\text{BaB}_9\text{O}_{16}:\text{Tb}_{0.01}$. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.2, p.023528.
- [52] LAKSHMINARAYANA, G; QIU, J. (2009). Near-infrared quantum cutting in $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Pr}, \text{Tb}$, and Tm): $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--LaF}_3$ glasses via downconversion. **Journal of Alloys and Compounds**, v.481, n.1-2, p.582-589.
- [53] LIU, X. et al. (2009). Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb^{3+} - Yb^{3+} codoped lanthanum borogermanate glasses. **Applied Physics B**, v.96, n.1, p.51-55.
- [54] CHEN, D. et al. (2009). Cooperative energy transfer Up-conversion and quantum cutting Down-conversion in $\text{Yb}^{3+}:\text{TbF}_3$ Nanocrystals Embedded Glass Ceramics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.16, p.6406-6410.

-
- [55] PELLÉ, F.; IVANOVA, S.; GUILLEMOLES, J.F. (2011). Upconversion of 1.54 μ m radiation in Er³⁺ doped fluoride-based materials for c-Si solar cell with improved efficiency. **EPJ Photovoltaics**, v.2, p.20601.
- [56] RICHARDS, B.S.; SHALAV, A. (2007). Enhancing the Near-Infrared Spectral Response of Silicon Optoelectronic Devices via Up-Conversion. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.54, n.10, p.2679-2684.
- [57] HUANG, X.Y.; JI, X.H.; ZHANG, Q.Y. (2011). Broadband Downconversion of Ultraviolet Light to Near-Infrared Emission in Bi³⁺-Yb³⁺ Codoped Y₂O₃ Phosphors. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.3, p.833-837.
- [58] TIKHOMIROV, V.K. et al. (2012). Luminescence of oxyfluoride glasses co-doped with Ag nanoclusters and Yb³⁺ ions. **RSC Advances**, v.2, n.4, p.1496-1501.
- [59] WEBER, M. J. (1973). Chromium-rare-earth energy transfer in YAlO₃. **Journal of Applied Physics**, v.44, n.9, p.4058-4064.
- [60] MONCORGÉ, R. et al. (1997). Nd doped crystals for medical laser applications. **Optical Materials**, v.8, n.1-2, p.109-119.
- [61] JORGE, A.C.T.; CASSONI, A.; RODRIGUES, J.A.. (2010). Aplicações dos lasers de alta potência em odontologia. **Revista Saúde**, v.4, n.3, p. 25-33.
- [62] LAPORTA, P. et al. (1991). Diode-pumped cw bulk Er:Yb:glass laser. **Optics Letters**, v.16, n.24, p.1952-1954.
- [63] GAPONTSEV, V. et al. (1982). Erbium glass lasers and their applications. **Optics & Laser Technology**, v.14, n.4, p.189-196.
- [64] BORRERO-GONZÁLEZ, L.J. et al (2012) The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses. **Applied Physics B**, v.107, n.2, p.415-420.
- [65] KODAIRA, C.A. et al. (2011). Biolabeling with nanoparticles based on Y₂O₃: Nd³⁺ and luminescence detection in the near-infrared. **Journal of Luminescence**, v.131, n.4, p.727-731.
- [66] EUROPEAN CENTRAL BANK.(2008). Identifying genuine banknotes. Disponível em: <http://www.ecb.europa.eu/euro/html/security_features.en.html>. Acesso em: 29 set. 2012.
- [67] Universidade Federal de Pernambuco (2012). Ingrid Tavora, Marcella Auxiliadora de Melo Lucena, Adenauale Geber de Melo, Marcelo Oliveira Rodrigues, Severino Alves Junior. **Processes for producing luminescent ammunition and detecting gunshot residues**. BR n.PI WO/2010/105326/2010, 23 set. 2010.
- [68] WEBER, I.T. et al. (2012). Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, v.2, n.7, p.3083-3087.

-
- [69] ASSIRATI, L.; TERRA, I.A.A.; NUNES, L.A.O (2012). Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica. **Química Nova**, v.35, n.1, p.213-217.
- [70] EMMANUEL, E.S.C. et al. (2010). Effect of some rare earth elements on dry matter partitioning, nodule formation and chlorophyll content in *Arachis hypogaea* L. plants. **Australian Journal of Crop Science**, v.4, n.9, p.670-675.
- [71] ZHOU, C. (1993). Rare earth industry of China. **Journal of Alloys and Compounds**, v.192, n.1-2, p.111-113.
- [72] REDLING, K. (2006). **Rare earth elements in agriculture**: with emphasis on animal husbandry. 360f. Dissertação (Mestrado) - Institut für Physiologie, Physiologische Chemie und Tierernährung der Ludwig-Maximilians, Universität München, München.
- [73] CHEN, H.F. et al. (1995). Influence of rare earth-vitamin C compound on the growth of livestock and poultry. **Journal of Alloys and Compounds**, v.225, n.1-2, p.626-628.
- [74] LEIGH, G.J. (1990). **IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations 1990**. Oxford: Blackwell Scientific.
- [75] MARTINS T.S.; ISOLANI, P.C. (2005). Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v.28, n.1, p.111-117.
- [76] CHEN, Z. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, v.29, n.1, p.1-6.
- [77] LOUREIRO, F.E.D.V.L.(1994). **Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas**. Rio de Janeiro: CETEM. (Série Estudos e Documentos).
- [78] HÜFNER, S. (1978) **Optical spectra of transparent rare earth compounds**. New York: Academic Press.
- [79] WYBOURNE, B.G. (1965). **Spectroscopic properties of rare earths**. New York: Interscience.
- [80] DIEKE, G.H.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE H.M. (1968). **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. New York: Interscience.
- [81] DIEKE, G.H.; CROSSWHITE, H.M. (1963). The Spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied Optics**, v.2, n.7, p.675-683.
- [82] WEBER, M.J. (1990). Science and technology of laser glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.123, n.1-3, p.208-222.
- [83] KINTZ, G.J.; ALLEN, R.; ESTEROWITZ, L. (1987). CW and pulsed 2.8 μm laser emission from diode-pumped $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ at room temperature. **Applied Physics Letters**, v.50, n.22, p.1553-1555.

-
- [84] BALAJI, S. et al. (2011). Efficient $\sim 2.0\mu\text{m}$ emission from Ho^{3+} doped tellurite glass sensitized by Yb^{3+} ions : judd-ofelt analysis and energy transfer mechanism. **Optical Materials Express**, v.1, n.2, p.138–150.
- [85] PEURALAHTI, J. et al. (2002). Synthesis of nonluminescent lanthanide(III) chelates tethered to an aminoxy group and their applicability to biomolecule derivatization. **Bioconjugate chemistry**, v.13, n.4, p.876-880.
- [86] ELISEEVA, S.V.; BUNZLI, J.C.G. (2010). Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society reviews**, v.39, n.1, p.189-227.
- [87] YE, S. et al. (2008). Infrared quantum cutting in Tb^{3+} , Yb^{3+} codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v.92, n.14, p.141112.1-141112.3.
- [88] YAMASHITA, T.; OHISHI, Y. (2007). Amplification and lasing characteristics of Tb^{3+} doped fluoride fiber in the $0.54\mu\text{m}$ band. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.46, n.41, p.991–993.
- [89] QUIRINO, W.G. et al. (2005). Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb^{3+} doped glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.351, n.24–26, p.2042-2046.
- [90] TERRA, I. A. A. et al. (2006). Evaluation of the OH^- influence on visible and near-infrared quantum efficiencies of Tm^{3+} and Yb^{3+} codoped sodium aluminophosphate glasses. **Journal of Applied Physics**, v.100, n.12, p.123103.
- [91] TERRA, I. A. et al. (2011). Analysis of energy transfer processes in Yb^{3+} - Tb^{3+} co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Applied Physics**, v.110, n.8, p.083108.
- [92] SCHWEIZER, T. et al. (1999). Infrared emission and ion–ion interactions in thulium- and terbium-doped gallium lanthanum sulfide glass. **Journal of the Optical Society of America B**, v.16, n.2, p.308-316.
- [93] SHELBY, J.E. (2005). **Introduction to glass science and technology**. New York: The Royal Society of Chemistry.
- [94] SHEPHERD, E.S. et al. (1909). The binary systems of alumina with silica, lime, and magnesia; with optical study by Fred. Eugene Wright. **American Journal of Science**, v.28, n.166, p.293-333.
- [95] DAVY, J.R. (1978). Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5mm. **Glass Technology**, v.19, n.2, p.32-36.
- [96] STEIMACHER, A. (2008). **Desenvolvimento e caracterização de Vidro Aluminosilicato de cálcio dopado com Nd^{3+}** . 135f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

-
- [97] LIMA, S.M. et al. (2010). High values of gain cross section and luminescence quantum efficiency in OH⁻-free Ti³⁺-doped low-silica calcium aluminosilicate glass. **Optics letters**, v.35, n.7, p.1055–1057.
- [98] JACINTO, C. et al. (2007). Pump-power-controlled luminescence switching in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses. **Applied Physics Letters**, v.91, n.7, p.071102.1-071102.3.
- [99] SOUSA, D.F. et al. (1999). On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er³⁺ and Yb³⁺ doped low silica calcium aluminate glasses. **Applied Physics Letters**, v.74, n.7, p.908-910.
- [100] SOUSA, D.F. et al. (2000). Energy transfer and the 2.8-μm emission of Er³⁺ and Yb³⁺ doped low silica content calcium aluminate glasses. **Physical Review B**, v.62, n.5, p.3176-3180.
- [101] SOUSA, D.F. et al. (2003). Laser emission at 1077nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass. **Applied Physics B: lasers and optics**, v.77, n.1, p.59-63.
- [102] GUYOT, Y. et al. (2011). Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺ doped calcium aluminosilicate glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v.28, n.10, p.2510-2517.
- [103] TRIPATHI, G.; RAY, V.K.; RAI, S.B (2006). Optical properties of Sm³⁺:CaO-Li₂O-B₂O₃-BaO glass and codoped Sm³⁺:Eu³⁺. **Applied Physics B**, v.84, n.3, p.459-464.
- [104] TRIPATHI, H.B.; KANDPAL, H.C.; AGARWA, A.K. (1979). H. C. Kandpal, and A. K. Agarwal, Non-radiative energy transfer from Dy³⁺→Ho³⁺ in calibo glass. **Physica Status Solidi (a)**, v.52, n.2, p.697-701.
- [105] JOSHI, J.C. et al. (1977). Nonradiative energy transfer from Tb³⁺→Er³⁺ in Calibo glass. **Journal of Solid State Chemistry**, v.22, n.4, p.439-443.
- [106] JOSHI, J.C. et al. (1978). Diffusion limited energy transfer from Tb³⁺→Ho³⁺ in calibo glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.27, n.2, p. 173-179.
- [107] JOSHI, J.C. et al. (1978). Transfer of optical excitation energy from Dy³⁺→Nd³⁺ in calibo glass. **Journal of Solid State Chemistry**, v.26, n.2, p.179-183.
- [108] TRIPATHI, H.B. et al. (1978). Quantum efficiency of non-radiative energy transfer from Eu³⁺→Pr³⁺ in calibo glass. **Solid State Communications**, v.28, n.9, p.807-810.
- [109] TRIPATHI, H.B. et al. (1978). Energy transfer from Eu³⁺→Ho³⁺ in Calibo glass. **Chemical Physics Letters**, v.57, n.1, p.50-53.
- [110] TERRA, I.A.A. et al. (2012). Down-conversion process in Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped Calibo glasses. **Journal of Luminescence**, v.132, n.7, p.1678-1682.
- [111] GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.; PASCOE, R.T. (1975). Ceramic steel? **Nature**, v.258, n.5537, p.703-704.

-
- [112] LI, C.W.; MCKERNS, M.M.; FULTZ, B. (2011). A Raman spectrometry study of phonon anharmonicity of zirconia at elevated temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, n.1, p.224-229.
- [113] DE LA ROSA, E. et al. (2005). Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO nanophosphor. **Optical Materials**, v.27, n.7, p.1320-1325.
- [114] HYPPANEN, I. et al. (2008). Defect structure and up-conversion luminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanomaterials. **Journal of fluorescence**, v.18, n.6, p.1029-1034.
- [115] PATRA, A. et al. (2005). Blue upconversion emission of $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions. **Chemical Physics Letters**, v.407, n.4-6, p.477-481.
- [116] DE LA ROSA, E. et al. (2005). Strong green upconversion emission in $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v.87, n.24, p.241912.1-241912.3.
- [117] SOLÍS, D. et al. (2009). Green upconverted emission enhancement of $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ nanocrystals. **Journal of Physics D: applied physics**, v.42, n.23, p.235105.1-235105-8.
- [118] PARMA, A. et al. (2010). Structural and photoluminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ @ SiO_2 nanophosphors as a function of annealing temperature. **Journal of Luminescence**, v.130, n.12, p.2429-2436.
- [119] XIE, Y. et al. (2010). Oxygen defects-modulated green photoluminescence of Tb-doped ZrO_2 nanofibers. **Applied Physics Letters**, v.97, n.14, p.141916.1-141916.3.
- [120] DE LA ROSA, E. et al. (2008). Blue-green upconversion emission in $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$ nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v.104, n.10, p.103508.1-103508.6.
- [121] VAN VLECK, J.H. (1937). The Puzzle of rare-earth spectra in solids. **The Journal Physical Chemistry**, v.41, n.1, p.67-80.
- [122] BROER, L.; GORTER, C.J.; HOOGSCHAGEN, J. (1945). On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Physica**, v.11, n.4, p.231-250.
- [123] RACAH, G. (1943). Theory of complex spectra. III. **Physical Review**, v.63, n.9-10, p.367-382.
- [124] JUDD, B.R. (1962). Optical absorption intensities of rare earth ions. **Physical Review**, v.127, n.3, p.750-761.
- [125] OFELT, G.S. (1962). Intensities of spectra of rare- earth. **The Journal of Chemical Physics**, v.37, n.3, p.511-520.
- [126] FLÓREZ LONDONO, A. (1996). **Estudo das propriedades ópticas dos vidros fluorindatos dopados com Er^{3+} e Pr^{3+}** . 169f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

- [127] BATALIOTO F. (2000). **Caracterização espectroscópica de vidros fluorindogalato dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}** .127f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- [128] CARNAL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK, K (1965). Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v.42, n.11, p.3797-3806.
- [129] CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK K. (1968). Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v.49, n.10, p.4412-4423.
- [130] CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK K. (1968). Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v.49, n.10, p.4424-4442.
- [131] YEN, W.M.; SELZER, P.M. (Ed.) (1981). **Laser spectroscopy of solids**. New York: Springer-Verlag.
- [132] HOOGSCHAGEN, J. (1946). The light absorption in the near infra red region of praseodymium, samarium and ytterbium solutions. **Physica XI**, v.11, n.6, p.513-517.
- [133] KORNIENKO, A.A. ; KAMINSKII, A.A.; DUNINA, E.B. (1990). Dependence of the line strength of f-f transitions on the manifold energy. II. Analysis of Pr^{3+} in $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$. **Physica Status Solidi (b)**, v.157, n.1, p.267-273.
- [134] QUIMBY, R.S. ; MINISCALCO, W.J. (1994). Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transitions in Pr^{3+} -doped glass. **Journal of Applied Physics**, v.75, n.1, p.613-615.
- [135] FLOREZ, A. L. et al. (1997). Judd-ofelt analysis of Pr^{3+} ions in fluorindate glasses: influence of odd third order intensity parameters. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.213-214, p.315-320.
- [136] DEXTER, D. L. (1953). A Theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, v.21, n.5, p.836-850.
- [137] DI BARTOLO, B. (Ed.) (1984). **Energy transfer processes in condensed matter**. New York: Plenum Press.
- [138] MCCUMBER, D.E. (1964). Theory of phonon-terminated optical masers. **Physical Review**, v.134, n.2A, p.A299-A306.
- [139] MINISCALCO, W.J.; QUIMBY, R.S. (1991). General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections. **Optics Letters**, v.16, n.4, p.258-260.

-
- [140] MIYAKAWA, T; DEXTER, D.L. (1970). Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} -sensitized crystals. **Physical Review B**, v.1, n.1, p.70–80.
- [141] TARELHO, L.; GOMES, L.; RANIERI, I.M. (1997). Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals. **Physical Review B**, v.56, n.22, p.14.344-14.351.
- [142] YOKOTA, M.; OSAMU, T. (1967). Effects of diffusion on energy transfer by resonance. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.22, n.3, p.779-784.
- [143] SALLEY, G.M.; VALIENTE, R.; GUEDEL, H.U. (2001). Luminescence upconversion mechanisms in Yb^{3+} – Tb^{3+} systems. **Journal of Luminescence**, v.94-95, p.305-309.
- [144] MALTA, O.L. (2008). Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, n.42-44, p.4770-4776.
- [145] FAUSTINO, W.M. et al. (2013). Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v.137, p.269-273.
- [146] MALTA, O. L. (2011). **Espectroscopia de terras raras**. [S.l.:s.n.]. Notas de aula.
- [147] HILDERBRAND, S.A. et al. (2009). Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging. **Chemical communications**, n.28, p.4188–4190.
- [148] SANDERS, S. et al. (1995). Laser diode pumped 106 mW blue upconversion fiber laser. **Applied Physics Letters**, v.67, n.13, p.1815-1817.
- [149] DA SILVA, J.E.C.; SA, G.F.; SANTA CRUZ, P.A. (2002). White light simulation by up-conversion in fluoride glass host. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p.260-263.
- [150] TRUPKE, T. et al. (2006) Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, n.18-19, p.3327–3338.
- [151] AUZEL, F (1966). Compteur quantique par transfert d'energie de Yb^{3+} a Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. **Comptes rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences serie b**, v.263, n.14, p.819-821.
- [152] AUZEL, F. (2004). Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical reviews**, v.104, n.1, p.139-173.
- [153] AUZEL, F. (1990). Upconversion processes in coupled ion systems. **Journal of Luminescence**, v.45, n.1-6, p.341-345.

-
- [154] CHEN, D. et al. (2007). Intense ultraviolet upconversion luminescence from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\beta\text{-YF}_3$ nanocrystals embedded glass ceramic. **Applied Physics Letters**, v.91, n.5, p.051920-051920-3.
- [155] GIRI, N.K. et al. (2007). UV-visible emission in Tb-Yb codoped tellurite glass on 980-nm excitation. **Applied Physics B**, v.89, n.2-3, p.345-348.
- [156] CHEN, Q.J. et al. (2012). Efficient down-and up-conversion of Pr^{3+} - Yb^{3+} co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 513, p. 139-144, 2012.
- [157] JOUBERT, M. (1999) Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**, v.11, n.2-3, p.181-203.
- [158] WANG, Y.; JUNICHI, O. (1993). High-efficiency infrared-to-visible upconversion of Er^{3+} in BaCl_2 . **Journal of Applied Physics**, v.74, n.2, p.1272-1232.
- [159] LIVANOVA, L.D. et al. (1969). Summation processes for quanta in CaF_2 and SrF_2 single crystals activated with Tb^{3+} and Yb^{3+} ions. **Soviet Physics Solid State**, v.11, n.4, p.750-754.
- [160] NAKAZAWA, E.; SHIGEO, S. (1970). Cooperative luminescence in YbPO_4 . **Physical Review Letters**, v.25, n.25, p.1710-1712.
- [161] DE CAMARGO, A.S.S. et al. (2006). Auger upconversion energy transfer losses and efficient 1.06 μm laser emission in Nd^{3+} doped fluorindogallate glass. **Applied Physics B**, v.83, n.4, p.565-569.
- [162] KAISER, W. et al. (1961). Two-photon excitation in CaF_2 : Eu^{2+} . **Physical Review Letters**, v.7, n.6, p.229-231.
- [163] CHUNG, P.; CHUNG, H.H.; HOLLOWAY, P.H. (2007). Phosphor coatings to enhance Si photovoltaic cell performance. **Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, surfaces, and films**, v.25, n.1, p.61-66.
- [164] VELAZQUEZ, J. J. et al. (2012). Photon down-shifting by energy transfer from Sm^{3+} to Eu^{3+} ions in sol-gel SiO_2 - LaF_3 nano-glass-ceramics for photovoltaics. **Applied Physics B**, v.108, n.3, p.577-583.
- [165] PIPER, W.W.; DELUCA, J.A.; HAM, F.S. (1974). Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} doped fluorides: achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. **Journal of Luminescence**, v.8, n.4, p.344-348.
- [166] SOMMERDIJK, J. L. et al. (1974). Letters to the editor two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. **Journal of Luminescence**, v.8, p.341-343.
- [167] LAKSHMINARAYANA, G. et al. (2008). Co-operative downconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glasses. **Journal of Physics D: applied physics**, v.41, n.17, p.175111.1-175111.6.

-
- [168] WEGH, R. et al. (1997). Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd^{3+} in $LiYF_4$. **Physical Review B**, v.56, n.21, p.13841–13848.
- [169] FEOFILOV, S. et al. (2006). Host sensitization of Gd^{3+} ions in yttrium and scandium borates and phosphates: Application to quantum cutting. **Physical Review B**, v.74, n.8, p.085101.1–085101.9.
- [170] SHI, W. Q. et al. (1990). Effects of energy transfer among Er^{3+} ions on the fluorescence decay and lasing properties of heavily doped $Er:Y_3Al_5O_{12}$. **Journal of the Optical Society of America B**, v.7, n.8, p.1456–1462.
- [171] WEGH, R. T. et al. (1999). Visible quantum cutting in $LiGdF_4: Eu^{3+}$ through Downconversion. **Science**, v.283, n.5402, p.663–666.
- [172] VAN WIJNGAARDEN, J. T. et al. (2010). Energy transfer mechanism for Downconversion in the Pr^{3+}, Yb^{3+} couple. **Physical Review B**, v.81, n.15, p.1–6.
- [173] WEGH, R. T.; VAN LOEF, E.V.D.; MEIJERINK, A. (2000). Visible quantum cutting via Downconversion in $LiGdF_4:Er^{3+}, Tb^{3+}$ upon $Er^{3+}4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ excitation. **Journal of Luminescence**, v.90, n.3–4, p.111–122.
- [174] DUAN, Q. et al. (2011). Quantum cutting mechanism in $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass. **Journal of Applied Physics**, v.110, n.11, p.113503.1–113503.5.
- [175] ZHENG, W. et al. (2012). Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in $YPO_4:Tm^{3+}, Yb^{3+}$ phosphors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.14, n.19, p. 6974–6980.
- [176] CHEN, D. et al. (2008). Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce^{3+} to Yb^{3+} in borate glasses. **Journal of Applied Physics**, v.104, n.11, p.116105.1–116105.3.
- [177] KOMIYAMA, T. (1975). Energy transfer in $Eu^{3+}-Yb^{3+}$ and $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ system in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.18, n.1, p.107–118.
- [178] STREK, W.; BEDNARKIEWICS, A.; DERÉN, P.J. (2001). Power dependence of luminescence of Tb^{3+} -doped $KYb(WO_4)_2$ crystal. **Journal of Luminescence**, v.92, n.3, p.229–235.
- [179] VERGEER, P. et al. (2005). Quantum cutting by cooperative energy transfer in $Yb_xY_{1-x}PO_4:Tb^{3+}$. **Physical Review B**, v.71, n.1, p.1–11.
- [180] DUAN, Q. et al. (2012). Quantum cutting mechanism in $NaYF_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$. **Optics Letters**, v.37, n.4, p.521–523.
- [181] FARIAS, A.M. (2010). **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com $Er:Yb$** . 78f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá 2010.

-
- [182] ZHANG, Q.Y.; HUANG, X.Y. (2010). Recent progress in quantum cutting phosphors. **Progress in Materials Science**, v.55, n.5, p.353-427.
- [183] CARVALHO, J.M. et al. (2012). Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . **Optical Materials Express**, v.2, n.3, p.331-340.
- [184] DIAZ-TORRES, L.A. et al. (2011). Visible upconversion emission and non-radiative direct Yb^{3+} to Er^{3+} energy transfer processes in nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. **Optics and Lasers in Engineering**, v.49, n.6, p.703-708.
- [185] LI, L. et al. (2011). Structure, charge transfer bands and photoluminescence of nanocrystals tetragonal and monoclinic $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.11, n.1, p.350-357.
- [186] PERKIN ELMER. (1996). **Lambda 900 manual**. Norwalk.
- [187] SURELITE. [1996?]. **Manual N996-0210 OPO**.
- [188] KOMMIDI, P.; REDDY, R.B. (2007). Two-photon excitation studies in terbium doped yttrium aluminum oxide. **Journal of Applied Physics**, v.102, n.7, p.076105.1-076105-3.
- [189] FORRESTER, Y.N. et al. (2002). Stepwise two-photon excitation studies in terbium-doped fluoride crystals. **Optical Materials**, v.19, n.2, p.255-258.
- [190] RICCI, P.C. et al. (2010). A Kinetics model for Tb^{3+} recombinations in low doped $\text{Tb:Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$ crystals. **Journal of Applied Physics**, v.108, n.4, p.043512.1-043512.6.
- [191] SONTAKKE, A.D.; ANNAPURNA K. (2012). Study on Tb^{3+} containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: impact of optical basicity. **Spectrochimica Acta: part A, molecular and biomolecular spectroscopy**, v.94, p.180–185.
- [192] YAMASHITA, T.; OHISHI, Y. (2008). Cooperative energy transfer between Tb^{3+} and Yb^{3+} ions co-doped in borosilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, n.17, p.1883-1890.
- [193] YOKOTA, M.; OSAMU, T. (1967). Effects of diffusion on energy transfer by resonance. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.22, n.3, p.779-784.
- [194] CAIRD, J.A.; CARNALL, W.T.; HESSLER, J.P. (1981). The Terbium chloride–aluminum chloride vapor system. III. Spectral intensity analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v.74, n.6, p.3225-3233.
- [195] HOSHINA, T. (1967). Radiative transition probabilities in Tb^{3+} and fluorescence colors producible by Tb^{3+} -activated phosphors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.6, n.10, p.1203–1211.

-
- [196] COLAK, S. et al. (1983). Transition rates of Tb^{3+} in TbP_5O_{14} , $TbLiP_4O_{12}$, and $TbAl_3(BO_3)_4$: an evaluation for laser applications. **Journal of Applied Physics**, v.54, n.5, p.2156-2166.
- [197] CARNALL, W.T.; HESSLER, J.P.; WAGNER JUNIOR, F.W. (1978). Transition probabilities in the absorption and fluorescence spectra of lanthanides in molten lithium nitrate-potassium nitrate eutectic. **The Journal of Physical Chemistry**, v.82, n.20, p.2152-2158.
- [198] SHIXUN, Z.J. et al. (2003). Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb^{3+} :phosphate glasses. **Journal of Luminescence**, v.104, n.1-2, p.55-63.
- [199] SMITS, K. et al. (2007). Luminescence of oxygen related defects in zirconia nanocrystals. **Physica Status Solidi (C)**, v.4, n.3, p.770-773.
- [200] ARASHI, H. et al. (1989). Investigations of valence change of Tb ions in ZrO_2 - Tb_4O_7 mixed conductor using XANES measurements. **Solid State Ionics**, v.35, n.3-4, p.323-327.
- [201] SAINES, P.J. et al. (2008). Phase and valence transitions in $Ba_2LnSn_xSb_{1-x}O_{6-\delta}$ ($Ln=Pr$ and Tb). **Journal of Solid State Chemistry**, v.181, n.11, p.2941-2952.
- [202] CHOI, Y.G. et al. (2002). Tb L_3 -edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopic analysis of terbium-doped phosphor compounds for plasma display panel applications. **Journal of Materials Research**, v.17, n.01, p.31-35.
- [203] EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. (1999). Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and Tb^{4+} ions in glasses. **Journal of Physics: condensed matter**, v.11, n.39, p.7627-7634.
- [204] ZYCH, E. et al. (2001). Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured $Lu_2O_3:Tb$. **Journal of Alloys and Compounds**, v.323-324, n.3, p. 8-12.
- [205] GOMEZ, L.A. et al. (2010). Upconversion luminescence in Er^{3+} doped and Er^{3+}/Yb^{3+} codoped zirconia and hafnia nanocrystals excited at 980 nm. **Journal of Applied Physics**, v.107, n.11, p.113508.1-113508-5.
- [206] SOLÍS, D. et al. (2009). Surfactant effect on the upconversion emission and decay time of $ZrO_2:Yb-Er$ nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v.129, n.5, p.449-455.
- [207] BONARDI, C. et al. (1999). Magnetic circular dichroism of Nd^{3+} and Yb^{3+} ions in $LiNbO_3$ crystals. **The Journal of Chemical Physics**, v.111, n.13, p.6042-6046.
- [208] TENNANT, W.C. et al. (2004). Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate), $ZrSiO_4$: electron paramagnetic resonance studies. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.31, n.4, p.203-223.

- [209] SHANNON,R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v.32, n.5, p.751-767.
- [210] Pecoraro E. (1999). **Estudo espectroscópico de vidros à base de aluminato de cálcio dopado com Nd^{3+} e vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$** . 200f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.

Apêndice A

Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt

1-Introdução

Como citado no capítulo 3, a teoria de Judd-Ofelt é amplamente usada nos cálculos das propriedades espectroscópicas de diferentes matrizes dopadas com íons terras-raras.

Neste apêndice apresentamos os detalhes envolvidos no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. O procedimento para o cálculo será mostrado usando os dados da amostra de vidro Calibo co-dopada com 2% Tb³⁺ e 1% Yb³⁺.

2-Medidas e dados necessários

Para o cálculo dos parâmetros Ω_λ , são necessários: o espectro de absorção do íon TR³⁺ na amostra, o índice de refração da amostra e o número de íons TR³⁺ por cm³. A partir destes dados é possível obter as forças de oscilador experimentais e iguala-las as forças calculadas, e assim obter os valores dos Ω_λ .

Como citado no capítulo 3, a força de oscilador experimental é dada pela expressão:

$$F_{Exp} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad 3.14$$

sendo $m_e = 9,11 \times 10^{-28}$ g a massa do elétron, $c = 2,9979 \times 10^{10}$ cm/s a velocidade da luz, $e = 4,8063 \times 10^{-10}$ stc a carga do elétron (stc² = g.cm³/s²), N é o número de íons TR³⁺/cm³ e

$\int \alpha(\nu) d\nu$ a integral dada pela área integrada sob a banda da transição, onde α é o coeficiente de absorção. Os dados foram manipulados de modo que o sistema de unidades utilizado seja o C.G.S.

3-Procedimentos

O espectro obtido por meio do espectrofotômetro LAMBDA 900, é dado em transmitância (eixo Y igual $T = \frac{I}{I_0}$, onde I_0 é a intensidade da luz incidente e I é a intensidade após absorção da amostra) em função do comprimento de onda (λ) em nm (eixo X). Para calcular a integral presente na equação 3.14, é necessário converter do eixo Y de transmitância para coeficiente de absorção (α) em cm^{-1} , e o eixo X de comprimento de onda (λ) para frequência (ν) em s^{-1} .

A conversão de T para α é feita a partir da lei de Lambert-Beer.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{A.1}$$

sendo x a espessura da amostra em cm.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \Rightarrow \frac{\log \frac{I_0}{I}}{\log e} = \alpha x \quad \text{A.2}$$

Assim o coeficiente de absorção (α) é dado em cm^{-1} , pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{x \cdot 0,434} \quad \text{A.3}$$

O eixo X é convertido em frequência ν (Hz ou s^{-1}) por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{A.4}$$

Na figura A.1(a) apresentamos o espectro original obtido do espectrofotômetro, e na figura A.1 (b) mostramos o mesmo espectro após as devidas conversões usando as equações A.3 e A.4.

Figura A.1-Espectro de absorção (a) com eixos X e Y com unidades originais ($T \times \lambda$) e (b) eixos X e Y após a com unidades convertidas ($\alpha \times \nu$).

De posse do espectro convertido foram obtidas as áreas e frequências de cada pico de absorção, por meio da deconvolução por Lorentzianas. As áreas e frequências obtidas estão sumarizadas na tabela A.1.

Transição (${}^7F_6 \rightarrow \dots$)	ν ($\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$)	Área ($\times 10^{13} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
7F_3	1,36	5,00
${}^7F_{0,1,2}$	1,58	11,19
5D_4	6,18	0,31
${}^5G_6 + {}^5D_3$	7,92	1,40
${}^5L_{10}$	8,12	3,15
${}^5G_5 + {}^5D_2$	8,35	1,21
${}^5G_4 + {}^5L_9$	8,52	3,33
${}^5G_2 + {}^5L_6$	8,83	0,62
5H_7	9,42	2,45
5H_6	9,89	1,70
${}^5F_5 + {}^5H_3$	10,56	6,85

Tabela A.1 - Transições do íon Tb^{3+} em vidro Calibo, áreas e frequências obtidas das bandas de absorção.

Para obter as F_{exp} , ainda é necessário calcular a densidade de íons Tb^{3+} (N) presente na amostra. A seguir mostramos os detalhes dos cálculos de N para amostra Calibo 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} .

4-Cálculo do número de íons TR^{3+} por cm^3

Dados necessários

Formula: 97%Calibo+2,0% Tb_4O_7 +1,0% Yb_2O_3

Massa inicial do vidro Calibo 2%Tb^{3+}+1%Yb^{3+} antes de cortar e polir		
20,00g		
Composição		
Massa da matriz Calibo	Massa inicial de Tb_4O_7	Massa inicial de Yb_2O_3
15,20g	3,80g	1,00g

Volume da amostra Calibo 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} cortada e polida, $V = 0,339 \text{ cm}^3$

Massa da amostra Calibo 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} cortada e polida, $m_{\text{Calibo 2\%Tb+1\%Yb}} = 1,05 \text{ g}$

Massa molecular, $MM_{Tb_4O_7} = 747,72 \text{ g}$

Massa molecular, $MM_{Yb_2O_3} = 394,00 \text{ g}$

Cálculo do número de íons de Tb^{3+} (N_{Tb}) na amostra Calibo 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+}

Massa inicial de Tb_4O_7 3,80g		Massa inicial do vidro Calibo 20,0 g
Massa de Tb_4O_7 amostra Calibo 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} $m_{Tb_4O_7}$		Massa da amostra Calibo 2% Tb^{3+} +1% Yb^{3+} corta da e polida 1,05g

$m_{Tb_4O_7} = 199,97 \times 10^{-3} \text{ g de } Tb_4O_7 \text{ na amostra Calibo 2\%Tb}^{3+}\text{+1\%Yb}^{3+} \text{ corta da e polida}$
--

Número de mol:

$$n_{Tb_4O_7} = \frac{m_{Tb_4O_7}}{MM_{Tb_4O_7}} = \frac{199,97 \times 10^{-3}}{747,72} = 2,67 \times 10^{-4} \text{ mol de } Tb_4O_7$$

Número de íons de Tb^{3+} (N_{Tb}) na amostra:

$$N_{Tb} = \frac{4 \times n_{Tb_4O_7} \times N_{Avogadro}}{V} = \frac{4 \times 2,67 \times 10^{-4} \times 6,023 \times 10^{23}}{0,339}$$

$$N_{Tb} = 19,00 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$$

Cálculo do número de íons de Yb^{3+} (N_{Yb}) na amostra Calibo 2% Tb^{3+} + 1% Yb^{3+}

Massa inicial de Yb_2O_3 1,00g Massa de Yb_2O_3 amostra Calibo 2% Tb^{3+} + 1% Yb^{3+} $m_{Yb_2O_3}$	$\times$	Massa inicial do vidro Calibo 20,0 g Massa da amostra Calibo 2% Tb^{3+} + 1% Yb^{3+} corta da e polida 1,05g
--	----------	--

$$m_{Yb_2O_3} = 52,69 \times 10^{-3} \text{ g de } Yb_2O_3 \text{ na amostra Calibo 2\% } Tb^{3+} + 1\% Yb^{3+} \text{ corta da e polida}$$

Número de mol:

$$n_{Yb_2O_3} = \frac{m_{Yb_2O_3}}{MM_{Yb_2O_3}} = \frac{52,69 \times 10^{-3}}{394,00} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol de } Yb_2O_3$$

Número de íons de Yb^{3+} (N_{Yb}) na amostra

$$N_{Yb} = \frac{2 \times n_{Yb_2O_3} \times N_{Avogadro}}{V} = \frac{2 \times 1,33 \times 10^{-4} \times 6,023 \times 10^{23}}{0,339}$$

$$N_{Yb} = 4,75 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$$

A segunda etapa no cálculo é obter força de oscilador calculada F_{cal}^{de} , para cada uma das transições consideradas.

Como citado no capítulo 3, a força de oscilador calculada é dada por:

$$F_{cal}^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e}{3h} \frac{\nu}{(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (f^n) \mathcal{J} \| U^{\lambda} \| (f^n) \mathcal{J}' J' \rangle \right|^2 \quad 3.6$$

sendo Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade a serem determinados, $\|U^{\lambda}\|^2$ os elementos de matriz reduzidos tabelados (ver tabela A.2), $n=1,5$ o índice de refração da amostra, ν a frequência da transição (vide tabela A.1), J o número quântico do nível fundamental (6 para o caso do $Tb^{3+}:^7F_6$), $h= 6,62 \times 10^{-27}$ erg.s a constante de Planck.

As forças de osciladores experimental e teórica são adimensionais.

Transição ($^7F_6 \rightarrow \dots$)	$\nu(10^{14} \text{Hz})$	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$
7F_3	1,36	0	0,2323	0,4129
$^7F_{0,1,2}$	1,57	0	0,0481	0,9897
5D_4	6,18	0,001014	0,000883	0,001394
$^5G_6 + ^5D_3$	7,92	0,00168	0,004734	0,01355
$^5L_{10}$	8,12	0,0000	0,000313	0,059175
$^5G_5 + ^5D_2$	8,35	0,001233	0,001822	0,014528
$^5G_4 + ^5L_9$	8,52	0,000114	0,00232	0,055418
$^5G_2 + ^5L_6$	8,83	0,000118	0,00006	0,00847
5H_7	9,42	0,006045	0,001901	0,012178
5H_6	9,86	0,002869	0,00001	0,0119

Tabela A.2 – Elementos de matriz reduzidos para as transições do Tb^{3+} . [129],[194] As transições que apresentam contribuição de mais de um nível, tiveram seus elementos de matriz somados.

A partir dos dados obtidos até aqui, é possível montar um conjunto de equações que será resolvido por um programa, o qual utiliza o Método dos Mínimos Quadrados. Maiores detalhes na dissertação de Édison Pecoraro.[210] O uso do programa se faz necessário, devido à complexidade do sistema, o número de equações obtido é maior do que o número de incógnitas. O resultado da solução deste sistema fornece os parâmetros de intensidade Ω_{λ} .

Mostramos a seguir as etapas da inserção de dados até a obtenção do $\Omega_{2,4,6}$ no programa utilizado.

Na figura A.2 mostramos a tela inicial do programa onde são inseridos número de equações, que refere-se ao número de transições que foram obtidas as áreas, $2J+1$, número de íons e índice de refração.

Figura A.2: Tela inicial do programa

Na segunda etapa são inseridas as áreas e as frequências obtidas (tabela A.1), e os elementos de matriz reduzidos (tabela A.2) de cada transição, como mostrado na figura A.3.

Figura A.3: Segunda tela do programa

E por fim o resultado com a determinação dos parâmetros é mostrado na Tela final (figura A.5). O gráfico na figura mostra as forças experimental e calculada para cada equação (transição).

Figura A.4: Tela final do programa

A partir da análise dimensional conclui-se que os Ω_λ tem unidade de área (cm^2). Na literatura também se encontra Ω_λ em pm^2 .

Os parâmetros de intensidades obtidos são: $\Omega_2=15,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=1,90 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6=3,69 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, como pode ser observado na figura A.4.

Usando os valores dos $\Omega_{2,4,6}$, calculamos os parâmetros espectroscópicos do sistema Calibo $\text{Tb}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$: probabilidade de transição radiativa por dipolo elétrico (A_{de}), razão de ramificação (β) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}), cujas equações foram apresentadas no capítulo 3, seção 3.3, e os resultados foram mostrados e discutidos no capítulo 6, seção 6.3.

Apêndice B

Lista de artigos publicados

Durante o doutorado foram publicados alguns artigos referentes aos resultados apresentados nos capítulos 5, 6 e 7, e aos trabalhos desenvolvidos paralelamente.

1-TERRA, I. A. A.; BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; NUNES, L. A. O.; BELANÇON, M. P. ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L.; MALTA, O. L. (2011). Analysis of energy transfer processes in Yb^{3+} - Tb^{3+} co-doped, low- silica calcium aluminosilicate glasses, **Journal of Applied Physics, v.110, p.083108.**

2-ASSIRATI, L.; TERRA, I. A. A.; NUNES, L. A. O. (2012). Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica, **Química Nova, v.35, n. 1, p. 213-217.**

3-TERRA, I. A. A.; BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; FIGUEREDO, T. R.; ALMEIDA, J. M. P.; HERNANDES, A.C.; NUNES, L.A.O.; MALTA, O.L. (2012). Down-conversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped Calibo glasses, **Journal of Luminescence, v.132, p. 1678-1682.**

4-BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; TERRA, I. A. A.; NUNES, L. A. O.; FARIAS, A. M.; BARBOZA, M. J.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. (2012). The influence of SiO_2 content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glasses, **Applied Physics B, v.107, p. 415-420.**

5-WEBER, I. T.; TERRA, I. A. A.; DE MELO, A. J. G.; DE M. LUCENA, M. A.; WANDERLEY, K. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANTÔNIO, S. G.; NUNES, L. A. O.; PAZ,

F. A. A.; DE SÁ, G. F.; JÚNIOR, S. A.; RODRIGUES, M. O. (2012). Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials, **RSC Advances**, v 2, p. 3083-3087.

6-FAUSTINO, W.M.; NUNES, L.A. O.; TERRA, I.A.A.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L. (2013). Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v 137, p269-273.

7-TERRA, I. A. A.; BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; CARVALHO, J. M.; TERRILE, M. C.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; NUNES, L. A. O. (2013). Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb³⁺–Yb³⁺ co-doped ZrO₂ nanocrystals, **Journal of Applied Physics**, v. 113, p.073105.