**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA GERAL**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE VIDROS
ALUMINOSSILICATOS E FLUORFOSFATOS DOPADOS COM
TÉRPIO (Tb^{3+})**

Sidney Leal da Silva

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo, São
Paulo, para a obtenção do título de
Mestre em Ciências: Física.**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (Departamento de Física Geral – IF – USP)

Prof. Dr. Mikiya Muramatsu (Departamento de Física Geral – IF – USP)

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Departamento de Eletrônica Quântica – UNICAMP)

São Paulo
2004

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Silva, Sidney Leal.

Caracterização espectroscópica de vidros aluminossilicatos e fluorfosfatos dopados com térbio (Tb^{3+}). São Paulo, 2004.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Geral.

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Vidro; 2. Absorção; 3. Óptica;
4. Luminescência; 5. Térbio.

USP/IF/SBI-0XX/04

Dedico este trabalho ao meu querido e eterno papai
Manoel Wiclif Ferreira da Silva (*em memória*)
que, juntamente com minha mamãe Ruth Leal da Silva,
sempre acreditaram e investiram nos potenciais de seus filhos.

Aos meus irmãozinhos Sidclay Wiclif Leal da Silva (Clay)
e Arlei Wiclif Leal da Silva (Lelei) que acompanharam com carinho.

À minha adorável esposa
Sheila Regina Brisson Ruiz que sempre esteve ao meu lado,
dando forças e acreditando.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me fazer perseverante, dedicado e firme na decisão de continuidade dos estudos.

Ao Honorável Professor Dr. Walter Maigon Pontuschka pela orientação no trabalho e principalmente pela amizade e compreensão.

Aos colegas do grupo de física dos materiais amorfos Mário, Luzia, Paulo Bergo, Lionel, Zélia e Júlia.

Ao Professor Dr. Mao Sen do *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics*, China, pelas amostras de vidro utilizadas neste trabalho.

Ao Professor Dr. Laércio Gomes e a Dra. Lília Courrol, do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN, pela atenção e colaboração nas medidas de fluorescência e tempo de vida e no auxílio à compreensão da teoria de Judd-Ofelt.

Ao Professor Dr. Shigueo Watanabe e à aluna Lara Kuhl Teles, do Laboratório de Cristais Iônicos, pela atenção e colaboração no processo de corte-polimento das amostras e nas medidas de absorção óptica.

Ao Professor Dr. Mikiya Muramatsu e ao aluno Marcos Roberto da Rocha Gesualdi, do Laboratório de Óptica, pela atenção e colaboração nas medidas do índice de refração das amostras de vidro.

Aos amigos Rubens, Marta, Marcelo e Fabiana pela atenção e interesse, constantes e sinceros, ao meu desenvolvimento intelectual e cultural.

Aos funcionários da secretaria da física geral e aos da biblioteca do instituto de Física que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

ÍNDICE	PÁGINA
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas.....	11
Resumo.....	12
Abstract.....	13
0 - Introdução.....	14
1 - Considerações Gerais Sobre os Elementos de Terras Raras e Estruturas de Vidros Silicatos e Fosfatos.	
1.0 – Introdução.....	16
1.1 – Os Elementos de Terras Raras.....	16
1.1.1 – Propriedades Gerais.....	17
1.1.2 – Características Ópticas dos Íons de Terras Raras 3+.....	20
1.2 – O Elemento Térbio (Tb^{+3} , $4f^8$).....	22
1.3 – Estrutura de Vidros Silicatos.....	23
1.4 – Estrutura de Vidros Fosfatos.....	25
2 - Considerações Teóricas	
2.0 – Introdução.....	26
2.1 - Probabilidade de Transição.....	27
2.1.1 – Absorção Óptica.....	28
2.1.2 – Teoria de Judd-Ofelt.....	31
2.2 – Luminescência	
2.2.1 – Fluorescência e fosforescência.....	40
2.2.2 – Decaimento de Luminescência.....	41
3 - Parte Experimental	
3.0 – Introdução.....	48

3.1 – Preparação das Amostras.....	49
3.2 – Medidas de Absorção.....	50
3.3 – Medidas de Luminescência.....	52
4 - Resultados	
4.0 – Introdução.....	54
4.1 – Absorção óptica e Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt	
4.1.1 – Vidro aluminossilicato (amostra H90-47).....	54
4.1.2 – Vidro fluosfosfato (amostra H84-114).....	62
4.2 – Luminescência.	
4.2.1 – Vidro aluminossilicato (amostra H90-47).....	68
4.2.2 – Vidro fluosfosfato (amostra H84-114).....	73
5 – Discussão	
5.0 – Introdução.....	76
5.1 – Absorção óptica.....	76
5.2 – Judd-Ofelt.....	77
5.3 – Luminescência.....	79
5.4 – Tempo de vida.....	82
6 – Conclusão	
6.0 – Introdução.....	83
6.1 – Absorção óptica.....	83
6.2 – Judd-Ofelt.....	83
6.3 – Luminescência.....	84
6.4 – Tempo de vida.....	85
Referências.....	86

Apêndices.....	
89	

Lista de Figuras

- Fig. 1.1** – Níveis de energia para os Tb^{3+} em $LaCl_3$. Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidido, sobre o íon no estado fundamental, radiação cuja frequência é variada continuamente.
- Fig. 1.2** – Diagrama dos níveis de energia do Térbio.
- Fig. 1.3** – Curva de distribuição radial para vidros SiO_2 , obtida pelo método de difração de raios-x.
- Fig. 1.4** – Representação esquemática, em duas dimensões, da estrutura do vidro de sódio-sílica.
- Fig. 2.1** – Representação esquemática geral do espectrofotômetro.
- Fig. 2.2** – Decaimento da intensidade da radiação ao atravessar a amostra em estudo.
- Fig. 3.1** – Fotos digitais da amostra H90-47 (esquerda) e da amostra H84-144 (direita) para absorção óptica.
- Fig. 3.2** – Fotos digitais da amostra H90-47 (esquerda) e da amostra H84-144 (direita) para luminescência.
- Fig. 4.1** – Curva de absorção óptica da amostra de vidro aluminossilicato H90-47 com os níveis de energia do Tb^{3+} .
- Fig. 4.2** – Diagrama com os níveis de energia do Tb^{3+} a partir da absorção óptica da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.
- Fig. 4.3** – Curva de absorção óptica da amostra de vidro fluorfosfato H84-114 com os níveis de energia do Tb^{3+} .
- Fig. 4.4** – Diagrama com os níveis de energia do Tb^{3+} a partir da absorção óptica da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.
- Fig. 4.5** – Diagrama com as linhas de excitação e emissão previstas para Tb^{3+} na amostra de vidro aluminossilicato H90-47.
- Fig. 4.6** – Espectro de luminescência da amostra de vidro aluminossilicato H90-47, excitada com $\lambda = 355$ nm.
- Fig. 4.7** – Espectro de luminescência da amostra de vidro aluminossilicato H90-47, excitada com $\lambda = 485$ nm.
- Fig. 4.8** – Diagrama com as linhas experimentais de excitação e emissão para Tb^{3+} na amostra de vidro aluminossilicato H90-47.
- Fig. 4.9** – Diagrama com as linhas de excitação e emissão previstas para Tb^{3+} na amostra de vidro fluorfosfato H84-114.
- Fig. 4.10** – Espectro de luminescência da amostra de vidro fluorfosfato H84-114, excitada com $\lambda = 355$ nm.
- Fig. 4.11** – Espectro de luminescência da amostra de vidro fluorfosfato H84-114, excitada com $\lambda = 485$ nm.
- Fig. 4.12** – Diagrama com as linhas experimentais de excitação e emissão para Tb^{3+} na amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

Lista de Tabelas

Tabela I – Configurações eletrônicas dos elementos de terras raras.

Tabela II – Dimensões das amostras H90-47 e H84-114 para absorção óptica.

Tabela III – Dimensões das amostras H90-47 e H84-114 para luminescência.

Tabela IV – Localizações das bandas de absorção da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

Tabela V – Valores utilizados no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro aluminossilicato H90-47.

Tabela VI – Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

Tabela VII – Probabilidades de transição para as bandas de absorção da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

Tabela VIII – Localizações das bandas de absorção da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

Tabela IX – Valores utilizados no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro fluorfosfato H84-114.

Tabela X – Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

Tabela XI – Probabilidades de transição para as bandas de absorção da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

Tabela XII – Emissões para excitação na faixa UV com laser em 355 nm (amostra de vidro aluminossilicato H90-47).

Tabela XIII – Emissões para excitação na faixa do visível com o laser em 485 nm (amostra de vidro aluminossilicato H90-47).

Tabela XIV – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 355 nm (amostra de vidro aluminossilicato H90-47).

Tabela XV – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 485 nm (amostra de vidro fluorfosfato H84-114).

Tabela XVI – Emissões para excitação na faixa UV com laser em 355 nm (amostra de vidro fluorfosfato H84-114).

Tabela XVII – Emissões para excitação na faixa do visível com o laser em 485 nm (amostra de vidro fluorfosfato H84-114).

Tabela XVIII – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 355 nm (amostra de vidro fluorfosfato H84-114).

Tabela XIX – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 485 nm (amostra de vidro fluorfosfato H84-114).

Resumo

Utilizando amostras de vidro aluminossilicato, $21\text{SiO}_2 \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 58\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 4,0\text{MgO} \cdot 3,0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Sb}_2\text{O}_3$ (mol%) e fluorfosfato, $7,49\text{NaPO}_3 \cdot 16,45\text{MgF}_2 \cdot 16,38\text{CaF}_2 \cdot 17,66\text{SrF}_2 \cdot 11,63\text{BaF}_2 \cdot 30,39\text{AlF}_3$ (mol%) adicionado de $8\text{Tb}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{Ce}_2\text{O}$ (mol), foram realizadas medidas de absorção óptica, tempo de vida de emissões e luminescência nas faixas do ultravioleta e visível dos íons Tb^{3+} .

As eficiências quânticas das emissões para o íon Tb^{3+} , $\eta \cong 0,90$ (90 %), para o vidro aluminossilicato e $\eta \cong 0,69$ (69 %), para o vidro fluorfosfato, foram determinadas a partir das razões entre os tempos de vida experimentais, obtidos da experiência de tempo de vida e os tempos de vida teóricos, obtidos das informações de absorção óptica e teoria de Judd-Ofelt. As informações de absorção óptica também possibilitaram identificar as prováveis excitações e emissões observadas nos espectros de luminescência em ambos os vidros estudados.

Para determinação dos tempos de vida teóricos, foi necessário calcular as probabilidades de transições radiativas que dependem dos parâmetros de Judd-Ofelt, cujos valores encontrados foram $\Omega_2 = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, para o vidro aluminossilicato, e $\Omega_2 = (7,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (0,61 \pm 0,05) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = (0,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, para o vidro fluorfosfato. Tais valores mostraram-se compatíveis aos da literatura pesquisada, confirmando os valores satisfatórios das eficiências quânticas das emissões dos íons Tb^{3+} .

Abstract

Samples of glasses $21\text{SiO}_2 \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 58\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 4,0\text{MgO} \cdot 3,0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{Si}_2\text{O} \cdot 2,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Sb}_2\text{O}_3$ (mole %) aluminosilicate and $7,49\text{NaPO}_3 \cdot 16,45\text{MgF}_2 \cdot 16,38\text{CaF}_2 \cdot 17,66\text{SrF}_2 \cdot 11,63\text{BaF}_2 \cdot 30,39\text{AlF}_3$ (mole %) fluorophosphate added of $8\text{Tb}_2\text{O}_3$ and $0,5\text{Ce}_2\text{O}$ (mole) were studied by optical absorption, luminescence and emissions lifetime measurements for the Tb^{3+} ions.

The quantum efficiencies of the Tb^{3+} emissions, $\eta \cong 0,90$ (90 %), for the aluminosilicate glass and $\eta \cong 0,69$ (69 %), for the fluorophosphate glass, were determined using the emissions lifetimes and theoretical lifetimes, obtained from the experimental optical absorption data and Judd-Ofelt theory. The information obtained from the optical absorption spectra allowed the identification of the more likely excitations and emissions observed in the luminescence spectra of the glasses.

For the determination of the theoretical lifetimes it was necessary to calculate the radiative transition probabilities which are dependent of the Judd-Ofelt parameters, whose values were found as $\Omega_2 = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $\Omega_6 = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, for the aluminosilicate, and $\Omega_2 = (7,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (0,61 \pm 0,05) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $\Omega_6 = (0,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, for the fluorophosphate glasses. The results are in good agreement literature examined, and confirm the satisfactory values of the quantum efficiency for the Tb^{3+} emissions.

Introdução

Os vidros têm a vantagem de poderem ser produzidos em grandes volumes homogêneos e moldados em formas geométricas apropriadas, além de poderem ser dopados a altas concentrações com grande uniformidade. Devido a essas características, tornou-se possível a construção de lasers de alta potência que são utilizados em aplicações de tecnologia de ponta, como por exemplo, no confinamento de plasma em Tokamaks. As características e propriedades básicas que distinguem os vidros de outros materiais hospedeiros para uso em laser de estado sólido são discutidas por Young [1969], Patek [1970] e Prokhorov [1986]. As aplicações desses novos materiais vítreos fluorescentes se estendem aos vidros de rotação de Faraday e vidros para concentradores solares luminescentes [Weber, 1976; Jezowska, 1986; Neuroth, 1987; Malashkevich, 1987; Andrews e McCollum, 1981].^[1]

Em particular, os vidros silicatos e fluoretos têm recebido crescente atenção nos últimos anos, por suas composições específicas visando aplicações como em guias de ondas, materiais para fibras ópticas e meio ativo para laser no infravermelho. A tecnologia atual de fibras ópticas baseia-se essencialmente no uso da sílica como componente básico. Entretanto, em comprimentos de onda superiores a 1,6mm, onde potencialmente as perdas de transmissão são mínimas, o uso de sílica em fibras ópticas deixa de ser atraente por causa das altas perdas por absorção intrínseca. Isso tem originado o desenvolvimento de fibras ópticas com novos materiais, entre eles os vidros fluoretos.

A motivação deste trabalho é estudar o íon Tb^{3+} sob o ponto de vista da absorção óptica, tempo de vida de emissão e luminescência nas regiões do ultravioleta e visível,

utilizando vidros aluminossilicatos, dopados com alta concentração de Tb^{3+} e vidros fluorfosfatos, dopados com baixa concentração de Tb^{3+} . A partir destas medidas e utilizando a teoria de Judd-Ofelt, obter as eficiências quânticas das emissões do Tb^{3+} , bem como suas probabilidades de transições e razões de ramificações. Comparar resultados teóricos com os experimentais e concluir sobre a confiabilidade da utilização da teoria de Judd-Ofelt no estudo do Tb^{3+} .

Conhecendo as transições e os respectivos comprimentos de onda obtidos a partir das medidas de absorção óptica para as amostras dos dois tipos de vidros estudados, calculou-se a área abaixo das bandas de absorção. Utilizando os elementos de matriz U^{λ} para íons Tb^{3+} , extraídos da literatura, montou-se os sistemas de equações para a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt. Com esses parâmetros, foram calculadas as forças de osciladores e comparadas com forças de osciladores experimentais. Os erros obtidos nestas comparações resultaram em 6,5 %, para o vidro aluminossilicato, com maior concentração de íons Tb^{3+} e 10,8 %, para o vidro fluorfosfato, com menor concentração de íons Tb^{3+} . Como o resultado revelou-se bastante razoável foi possível continuar este trabalho utilizando a teoria de Judd-Ofelt para o estudo do Tb^{3+} nestes vidros. Foram, então, determinadas as probabilidades das transições e, conseqüentemente, puderam ser avaliados os tempos de vidas. Estes tempos foram comparados com os respectivos valores experimentais. A comparação entre os tempos de vida possibilitou a avaliação das emissões do Tb^{3+} em ambas as amostras. Para finalizar, o experimento de luminescência confirmou as transições previamente assumidas na análise dos espectros de absorção óptica.

Capítulo 1 - Considerações Gerais Sobre os Elementos de Terras Raras e Estruturas de Vidros Silicatos e Fosfatos.

1.0 – Introdução

O presente capítulo apresenta de forma sucinta as principais propriedades dos elementos de terras raras, especialmente o Térbio no estado de oxidação 3+, assim como uma recapitulação básica sobre a estrutura de vidros silicatos e fosfatos. O íon Tb^{3+} em matrizes vítreas de aluminossilicatos e fluorfosfatos é o objeto de estudo deste trabalho.

1.1 – Os Elementos de Terras Raras

No passado, os elementos de terras raras foram verdadeiramente raros e de difícil separação dos diversos minerais que os contêm, por isto este nome foi dado aos elementos que compreendem os lantanídeos (de número atômico 57 até 71) da tabela periódica, mais o Escândio (21) e o Ítrio (39). A dificuldade de obtenção dos elementos de terras raras fez com que só a partir da década de 50 fosse possível consegui-los em forma suficientemente pura e, assim, realizar pesquisas básicas com relação às suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc ^[2].

Os elementos de terras raras formam um grupo de elementos similares quimicamente, tendo em comum uma camada $4f$ incompleta. Eles são principalmente trivalentes, embora os elementos Cério, Praseodímio e Térbio aparecem freqüentemente também como tetravalentes, enquanto o Európio e Itérbio podem também ser divalentes. Os íons de terras raras são tão importantes quanto os átomos neutros devido, principalmente, às

suas propriedades de trivalência.

Todos os íons trivalentes das terras raras, com exceção do Escândio e do Ítrio, têm 54 elétrons em comum nas camadas mais internas, equivalente ao gás raro Xenônio (Xe), cujo número atômico é 54. Além disto, estes íons possuem elétrons $N4f$ nas camadas mais externas, com N indo de zero (La^{3+}) a quatorze (Lu^{3+}). Os dois extremos são considerados, por muitos, como não pertencentes ao grupo dos elementos de terras raras. [3]

1.1.1 – Propriedades Gerais

A propriedade mais relevante dos elementos de terras raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, possuem a camada $4f$ incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão as camadas $6s$ e $5d$. Mesmo os orbitais $5p$ e $5s$ são mais externos que $4f$ por terem uma extensão radial maior.

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa. No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente $3d$, $4d$ e $5d$ que são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$. As camadas externas totalmente preenchidas tornam, também, os elementos de terras raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças entre eles aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento; as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$ e principalmente as propriedades ópticas, como exemplo, absorção e luminescência que serão discutidas mais adiante.

Entre os lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação $3+$. Alguns, no entanto, aparecem em estados $2+$ e $4+$. O estado de oxidação $2+$ apresenta semelhanças com o estado $3+$; os íons possuem a mesma configuração eletrônica e sua camada

incompleta é a **4f**. Porém, a camada opticamente ativa dos íons divalentes é mais externa e, portanto, passível de intensas interações com o meio. Isto faz com que as bandas de emissão e absorção destes íons sejam largas ^[2].

A configuração eletrônica para todos os elementos de terras raras é mostrada na **Tabela I**. Nesta, as configurações do argônio, criptônio e xenônio são respectivamente:

Tabela I – Configurações eletrônicas dos elementos de terras raras ^{[1], [3], [4]}.

Nome	Símbolo	Nº Atômico	Configuração	ϵ^0 (volt)
Escândio	Sc	21	[Ar] 4s ² 3d ¹	-2,1
Ítrio	Y	39	[Kr] 5s ² 4d ¹	-2,37
Lantânio	La	57	[Xe] 6s ² 5d ¹	-2,52
Cério	Ce	58	[Xe] 6s ² 4f ²	-2,48
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 6s ² 4f ³	-2,47
Neodímio	Nd	60	[Xe] 6s ² 4f ⁴	-2,44
Promécio	Pm	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵	-2,42
Samário	Sm	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶	-2,41
Európio	Eu	63	[Xe] 6s ² 4f ⁷	-2,41
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ⁷	-2,40
Térbio	Tb	65	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ⁸	-2,39
Disprósio	Dy	66	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	-2,35
Hólmio	Ho	67	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	-2,32
Érbio	Er	68	[Xe] 6s ² 4f ¹²	-2,30
Túlio	Tm	69	[Xe] 6s ² 4f ¹³	-2,28
Itérbio	Yb	70	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	-2,27
Lutécio	Lu	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	-2,25

Em condições padrões, ou seja, 1 M (molar) para todos os materiais dissolvidos, 1 atm de pressão para todos os gases e, para os sólidos, sua forma mais estável a 25°C, a tensão elétrica medida entre as meias celas de uma pilha galvânica é chamada de potencial padrão da cela e é representada pelo símbolo $\Delta\epsilon^0$. O potencial da cela é uma quantidade muito útil e importante. Em primeiro lugar, $\Delta\epsilon^0$ determina, em parte, a quantidade de

trabalho que a cela galvânica pode realizar quando está operando sob condições padrões. Quando uma cela opera sob estas condições, sua tensão elétrica $\Delta \epsilon^0$ depende somente da natureza química dos reagentes e produtos. O aspecto mais importante do potencial padrão da cela é que ele pode ser tomado como uma medida quantitativa da tendência dos reagentes, em seus estados padrões, para formar produtos em seus estados padrões. Em resumo, $\Delta \epsilon^0$ representa a força motriz da reação química.

Podemos de maneira apropriada considerar qualquer valor de $\Delta \epsilon^0$ como a soma de dois potenciais de meia cela ϵ^0 , cada um associado a uma das semi-reações na cela. Devido ao fato de qualquer pilha galvânica envolver duas semi-reações, não podemos nunca medir os valores absolutos de potenciais individuais de meia cela, mas somente a soma de dois deles. É, no entanto, possível obter valores numéricos para os potenciais de meia cela atribuindo, arbitrariamente, a uma meia cela o potencial zero. A meia reação de hidrogênio gás-íon hidrogênio,

foi a escolhida para a atribuição do potencial de meia cela ϵ^0 igual a zero. Para atribuir potenciais de meia cela a outras semi-reações, primeiramente, mede-se a grandeza da tensão elétrica padrão originada quando cada meia cela é combinada com a meia cela de hidrogênio. Convencionou-se chamar o potencial de meia cela ϵ^0 como potencial de redução padrão.

Os valores dos potenciais de redução padrão (ϵ^0) para os íons 3+ dos lantanídeos, apresentados na **Tabela I**, demonstram a notável similaridade da química destes elementos. Há uma tendência uniforme, mas fraca, em direção a potenciais de redução menos

negativos à medida que os números atômicos aumentam. Esta tendência é paralela à contração dos lantanídeos, ou seja, o decréscimo em raios iônicos nesta série. Devido à similaridade entre os lantanídeos, eles são difíceis de se separar e muitas das primeiras investigações de sua química foram realizadas com misturas dos elementos. Preparações particularmente puras dos elementos lantanídeos foram feitas na década de 50 com a ajuda de técnicas de troca iônica e, atualmente, as propriedades dos elementos puros individuais e seus compostos são bem conhecidos ^[5].

1.1.2 – Características Ópticas dos Íons de Terras Raras 3+

Os elétrons da camada **4f** dos íons de terras raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas **5s** e **5p**. Além disso, os elementos de terras raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta sendo que muitas ocorrem na região do visível, **fig. 1.1**.

Fig. 1.1 – Níveis de energia para os TR^{3+} em LaCl_3 . Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidido, sobre o íon no estado fundamental, radiação cuja frequência é variada continuamente.

As transições eletrônicas nos íons terras raras $3+$ ocorrem entre estados da configuração $4f$. Apesar de apresentarem estados eletrônicos com paridades iguais, muitas transições são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas de dipolo elétrico entre estados $4f$, B. Judd ^[12] e G. Ofelt ^[13], trabalhando independentemente, consideraram as transições nos íons de terras

raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$, $5d$ e $5g$. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt e será discutida mais adiante.

Dentre os lantanídeos, o térbio (Tb) é um elemento de terra rara de número atômico 65 e sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^8$. É encontrado quase sempre no estado de oxidação $3+$, mas aparece também no estado $4+$.^[2]

1.2 – O Elemento Térbio (Tb^{3+} , $4f^8$)

Os espectros de absorção e fluorescência do íon Tb^{3+} em LaCl_3 foram obtidos por Thomas et. Al. (1963). Tanto o nível ^7F quanto os dois níveis mais baixos $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_3$ são bastante evidentes no espectro de fluorescência. Acima de 26000 cm^{-1} o espectro de absorção é muito mais complexo e de análise incerta. Esta situação é muito similar ao íon Eu^{3+} . O estado fundamental do íon Tb^{3+} é quase puro, com número quântico magnético M igual a seis e explica o grande alcance no efeito Zeeman e no momento magnético.

As medidas de fluorescência de Gobrecht (1937) no sulfato estabeleceram os níveis de energia numa primeira etapa. O íon Tb^{3+} fluoresce em praticamente todas as transições. Singh (1957) obteve estes dados em absorção, fluorescência e efeito Zeeman de $6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{HCO}_2)_3$. Todo o espectro tem estruturas similares, mas detalhes da estrutura de campos cristalinos estão faltando em alguns casos.

Outros resultados foram obtidos por Kahle e Kalbfleisch (1962) para o etilsulfato, Koningstein (1964) para YAG, e Rabbiner (1965) para CaF_2 . O íon Tb^{3+} em YCl_3 tem espectros de absorção e fluorescência correspondente à simetria monoclinica do YCl_3 .

TbCl_3 puro tem um terceiro tipo de espectro. Até aqui, somente o espectro do pó cristalino, destas transições, foi obtido. A estrutura cristalina é conhecida.

Os níveis de energia para o cristal hexagonal LaCl_3 e etilsulfato, e para o cloreto hidratado, sulfato, brometo e cristais de acetato, devidamente tabelados, bem como os espectros de fluorescência e absorção do cloreto hidratado (Singh, 1957) são apresentados na referência [2]. Abaixo, a **fig. 1.2** mostra o diagrama dos níveis de energia para o térbio.

Fig. 1.2 – Diagrama dos níveis de energia do Térbio

1.3 – Estrutura de Vidros Silicatos

Assumindo que as leis da estrutura química dos silicatos sejam aplicadas aos vidros, pode-se prever que cada silício deve estar ligado a quatro oxigênios formando um tetraedro. Em todo silicato cristalino analisado, o átomo de silício foi encontrado no centro do tetraedro, cujos vértices continham oxigênio. A distância entre Si e O encontrada foi

1,62 Å. Na **fig. 1.3**, o primeiro pico na curva de distribuição está na posição 1,62 Å, indicando que a distância entre Si e O, na sílica fundida, é a mesma do silicato cristalino. A área abaixo do pico indica que o número de oxigênios a esta distância é de aproximadamente quatro. Estes resultados indicam claramente que o mesmo tipo de tetraedro existe no vidro e no cristal. Se cada silício é envolvido por quatro oxigênios, é evidente, da composição de SiO_2 , que cada oxigênio está ligado a dois silícios.

Fig. 1.3 – Curva de distribuição radial para vidros SiO_2 , obtida pelo método de difração de raios-x.

Embora o tipo de tetraedro da sílica vítrea possa ser assumido como estável, a estrutura não é completamente fixa, pois exatamente o mesmo tipo de vínculo é encontrado em todos os cristais de sílica modificados. A largura do pico principal na difração da

sílica vítrea indica que a estrutura é aleatória até o ponto em que há uma repetição idêntica do material cristalino. A ausência de espalhamento de pequenos ângulos na difração de raios-X indica que a estrutura do vidro não apresenta vazios ou descontinuidades. Todos os argumentos que indicam fortemente a estrutura contínua aleatória da sílica vítrea estão apresentados nas referências [6] e [7].

O simples esquema da estrutura de sílica vítrea parece reforçar a idéia de que cada silício está cercado de quatro oxigênios, tetraedricamente e, cada oxigênio está ligado a dois silícios, formando uma rede contínua aleatória com uma unidade estrutural necessariamente repetida em intervalos regulares. Em vidros silicatos contendo elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, exemplo do sódio (Na), o número total de oxigênios é maior que o dobro do número de silícios. Com cada silício cercado a quatro oxigênios, tetraedricamente, parte dos oxigênios deve estar ligada a dois silícios e os outros somente a um. Os átomos alcalinos ou alcalinos terrosos são assumidos como íons, situados aleatoriamente nos buracos da rede Si-O.

A representação esquemática, desta idéia em duas dimensões, é mostrada na **fig. 1.4**.

Fig. 1.4 – Representação esquemática, em duas dimensões, da estrutura do vidro de sódio-sílica.

É bom enfatizar que o estudo de raios-X dos vidros dá informações das quantidades médias e nada dizem sobre detalhes de sua estrutura fina ou de pequenas variações na estrutura. Estes detalhes devem ser observados em outros tipos de medidas. [8]

1.4 – Estrutura de Vidros Fosfatos

Os átomos de fósforo, nos fosfatos cristalinos, estão cercados por quatro oxigênios em uma estrutura tetraédrica e separados por uma distância aproximada de 1,55 Å. O primeiro pico na curva de distribuição de raios-X para o vidro fosfato, está na posição 1,57 Å. A área abaixo do pico indica que o número de oxigênios a esta distância é de aproximadamente 4,2 para cada fósforo. Estas informações, bem como a curva de distribuição, podem ser observadas com mais detalhes na referência [10].

A rede contínua aleatória do P-O tem a mesma forma que a rede do Si-O. Contudo, há uma importante diferença entre os vidros fosfatos e silicatos. O número total de oxigênios em vidros fosfatos é sempre maior que o dobro do número de átomos de fósforo e, assim, para toda a composição há um apreciável número de ligações de oxigênios com um fósforo, bem como ligações de oxigênios com dois fósforos. Os estudos de raios-X para vidros fosfato contendo sódio mostram que a estrutura é tetraédrica, com os átomos de fósforo cercados por quatro oxigênios. [8]

Capítulo 2 – Considerações Teóricas

2.0 – Introdução

Este capítulo apresenta a teoria utilizada na interpretação dos dados contidos neste trabalho. A primeira parte consiste em um resumo teórico sobre as probabilidades de transições eletrônicas, envolvendo o conceito de absorção óptica e das transições eletrônicas dos elementos de terras raras por B. Judd e G. Ofelt e a segunda parte resume a teoria da luminescência.

2.1 – Probabilidade de Transição

Antes de 1962 as transições eletrônicas por dipolo elétrico nos íons de terras raras não eram explicadas. A dificuldade em estimar as intensidades das transições de dipolo elétrico surge da mistura entre as configurações $4f^N$ de paridades opostas. Para calcular estas misturas, não somente as energias e autofunções das configurações $4f^{N-1}5d$ devem ser conhecidas, mas também o potencial cristalino responsável por estas misturas.

As regras de seleção para as transições permitidas de dipolo elétrico ^[10], com exceções dos íons de terras raras, são,

$$\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1.$$

sendo proibidas as transições $J = 0 \rightarrow J' = 0$ (J e J' são os números quânticos de momento angular total dos estados fundamental e excitado, respectivamente). Como exceções destas

regras para os íons de terras raras, podemos citar a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} em que $\Delta J = 3$ e $\Delta L = 3$ e a ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em que $\Delta J=6$. Ambas apresentam fortes emissões observadas nestes íons. As transições nos íons de terras raras podem ocorrer também via dipolo magnético, valendo as regras de seleção,

$$\Delta J \leq 1, \Delta L = 0, \Delta S = 0 \text{ }^{[10]}.$$

Em 1962, Judd ^[12] e Ofelt ^[13], independentemente, elaboraram um modelo no qual levaram em conta as contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino na função de onda da configuração $4f^N$. Tais termos misturam as funções de onda da configuração $4f$ com aquelas das configurações $5d$ e $5g$. Desta forma, as funções ficam sem paridade definida, ou seja, não são nem pares, nem ímpares e os elementos de matriz do operador de momento de dipolo da transição podem ser não nulos. ^[2]

2.1.1 – Absorção Óptica

Normalmente o espectro de absorção é obtido por um aparato experimental denominado espectrofotômetro que é formado, num esquema geral (**fig. 2.1**), por uma fonte de radiação (**I**) seguida de um colimador (**II**) e um monocromador (**III**) que servem para controlar as condições de incidência e o comprimento de onda do feixe luminoso. Após as etapas **II** e **III**, o feixe incidente passa pela amostra (**IV**), onde ocorre a absorção. O feixe emergente é colhido por um detector (**V**) que converte a radiação em corrente elétrica e envia os sinais para um registrador (**VI**) e/ou sistema de aquisição e armazenagem de dados.

Fig. 2.1 – Representação esquemática geral do espectrofotômetro.

Na espectrometria, duas leis são consideradas de extrema importância para a absorção óptica, a lei de Beer para a transmitância e a lei de Lambert-Beer para a absorbância.

A transmissão obedece à lei exponencial de Beer,

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (2.1)$$

onde **I** é a intensidade do sinal de saída (banda de absorção), **I₀** é a intensidade do sinal de entrada, **α** é o coeficiente de absorção linear e **x** é o comprimento óptico percorrido na amostra. A transmitância (**T**) é definida como,

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot x}. \quad (2.2)$$

A absorbância (**A**) é, pela lei de Lambert-Beer,

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = a \cdot c \cdot x. \quad (2.3)$$

Reunindo ambas as definições (2.2) e (2.3) segue-se imediatamente a relação

$$\alpha = \frac{a \cdot c}{\log_{10} e} \quad (2.4)$$

onde a é a absortividade (característica da substância, em m^2 / Kg ou $\text{l} / \text{g} \cdot \text{cm}$) e c é a concentração do soluto.

Quando se tem um número pequeno de moléculas presentes na amostra, no caso de soluções líquidas, concentrações c pequenas e caminhos ópticos dx curtos, a quantidade de radiação absorvida dI é diretamente proporcional à intensidade incidente e ao número de moléculas que se encontra na amostra. A **fig. 2.2** ilustra a situação $dI = -I_0 \cdot a' \cdot c \cdot dx$

Fig. 2.2 – Decaimento da intensidade da radiação ao atravessar a amostra em estudo.

onde, $I' = I_0 + dI$ e $I'' = I_0 + dI + dI'$.

Se $\frac{dI}{I}$ não for desprezível, então, após o caminho dx

$$dI' = -I' \cdot a' \cdot c \cdot dx = -(I_0 + dI) \cdot a' \cdot c \cdot dx$$

$$dI'' = -I'' \cdot a' \cdot c \cdot dx = -(I_0 + dI + dI'') \cdot a' \cdot c \cdot dx$$

(2.5)

e assim por diante, sendo que $\frac{dI'}{I'} = -a' \cdot c \cdot dx$ (2.6) mantém-se constante.

Na situação física em que o decréscimo não é constante em valor absoluto, mas o é em valor relativo ou percentual, podemos integrar a expressão anterior,

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^x a' \cdot c \cdot dx \quad (2.7)$$

de modo que

$$I = I_0 \cdot e^{-a' \cdot c \cdot x} \quad (2.8)$$

A absorptividade a está ligada à constante a' segundo a relação

$$a = a' \cdot \log_{10} e \quad (2.9)^{[14]}$$

2.1.2 – Teoria de Judd-Ofelt

Íons inseridos em matrizes sólidas são submetidos às interações com as cargas elétricas encontradas no interior destas matrizes. O campo gerado por estas cargas dá origem ao chamado potencial cristalino V_c . Adotando o modelo estatístico e expandindo o potencial cristalino em séries de harmônicos esféricos obtém-se,^[15]

$$V_c = \sum_t \sum_p A_{t,p} \sum_i r_i^t \left(\frac{4 \cdot \pi}{2 \cdot t + 1} \right)^{1/2} \cdot Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.10)$$

em que $A_{t,p}$ são parâmetros de intensidade das componentes do campo cristalino, r_i^t é a coordenada radial do i -ésimo elétron e $Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i)$ é o componente p do harmônico esférico de ordem t . θ_i e φ_i são coordenadas angulares do i -ésimo elétron.

A expressão (2.10) pode ser separada em termos com paridade par e ímpar da seguinte forma,

$$V_c = \sum_t^{t_{par}} \sum_p \sum_i A_{t,p} \cdot r_i^t \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{4 \cdot t + 1} \right)^{1/2} \cdot Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) + \sum_t^{t_{impar}} \sum_p \sum_i A_{t,p} \cdot r_i^t \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{4 \cdot t + 1} \right)^{1/2} \cdot Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.11)$$

$$V_c = V_{par} + V_{impar} \quad (2.12).$$

Então, a hamiltoniana do sistema pode ser escrita como

$$H = H_0 + V_{par} + V_{impar} \quad (2.13)$$

em que H_0 é um operador de paridade par no qual estão incluídas as interações eletrostáticas e de spin-órbita dos íons livres. Os termos ímpares V_{impar} são os que misturam os estados e os termos pares V_{par} levantam a degenerescência dos níveis Stark ^[16].

Consideremos dois estados não perturbados da configuração $4f^N$ que podem ser escritos como ^[17],

$$|\phi_a\rangle = \sum \eta(a; \psi JM) |f^N \psi JM\rangle \quad (2.14)$$

$$|\phi_b\rangle = \sum \eta(b; \psi' J' M') |f^N \psi' J' M'\rangle \quad (2.15)$$

em que a e b são números quânticos necessários para especificar o estado para cada valor de energia. M denota a projeção J_z de J e no símbolo ψ estão os números quânticos adicionais para definir o nível univocamente. Estes estados podem sofrer uma pequena mistura devido ao campo ligante com estados do tipo,

$$|\phi_\beta\rangle = \sum \eta(\beta; \psi'' J'' M'') |f^N \psi'' J'' M''\rangle \quad (2.16)$$

que pertencem à configuração **5d** e **5g**. Em (2.16), β tem o mesmo papel de a e b nas expressões (2.14) e (2.15). Da combinação de (2.14), (2.15) e (2.16) surgem os estados $|\xi\rangle$ e $|\zeta\rangle$ de paridades misturadas,

$$|\xi\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi JM\rangle}{E_a - E(\psi'')} \quad (2.17)$$

$$|\zeta\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{|\psi''\rangle \langle \psi'' | V_{impar} | f^N \psi' J' M'\rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (2.18)$$

nos quais E_a e E_b são as auto energias dos estados $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$, respectivamente. O índice k

se refere a todos os números quânticos da configuração excitada.

Sendo o operador de dipolo elétrico,

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (2.19)$$

em que e é a carga do elétron, o elemento de matriz da transição de estados $|\xi\rangle$ e $|\xi'\rangle$ é dado por ^[16],

$$\langle \xi | P | \xi' \rangle = \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M' | P | \psi'' \rangle \langle \psi'' | V_{\text{impar}} | f^N \psi J M \rangle}{E_a - E(\psi'')} + \sum_k \frac{\langle f^N \psi' J' M' | V_{\text{impar}} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | P | f^N \psi J M \rangle}{E_b - E(\psi'')} \quad (2.20).$$

Utilizando a expressão (2.19), os termos ímpares da expressão (2.11) e apropriadas aproximações que se encontram detalhadas na referência [18], pode-se conseguir,

$$|\langle \xi | P | \xi' \rangle|^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' M' | U^{\lambda} | f^N \psi J M \rangle \right|^2 \quad (2.21)$$

sendo Ω_{λ} os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U^{λ} um operador que conecta os estados de f^N .

A força de oscilador de dipolo elétrico, definida por Judd é escrita como ^[12],

$$F_{de}(J, J') = T_{\gamma} \nu \sum_{\lambda \text{ par}} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.22)$$

com

$$T_{\gamma} = \frac{8\pi^2 m (2\lambda + 1)}{3h(2J + 1)} \chi_{de} \sum_k (2\lambda + 1) B_k \Xi(k, \lambda) \quad (2.23)$$

Na expressão (2.22) ν é a frequência da transição. Na expressão (2.23)

$\chi_{de} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ é o fator de correção de Lorentz ^[16] para um meio dielétrico e $\Xi(k, \lambda)$ é

dado por,

$$\Xi(k, \lambda) = \frac{2}{E_{med}} \sum_{n, l} (2l + 1)(2l' + 1)(-1)^{l+l'} \begin{bmatrix} 1 & \lambda & k \\ l & l' & l \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^k|n'l' \rangle, \quad (2.24)$$

em termos dos símbolos 3-j e 6-j ^[17]. Substituindo (2.23) em (2.22) e fazendo as devidas aproximações ^[16], podemos obter a força de oscilador de dipolo elétrico,

$$F_{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{27h} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{1}{\lambda(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_t \left| \langle f^N \psi^{J'} | U^t | f^N \psi^J \rangle \right|^2, \quad (2.25)$$

em que h é a constante de Planck, c a velocidade da luz, m a massa do elétron, n o índice de refração, λ o comprimento de onda da banda de absorção e J o número quântico de momento angular total.

Da mesma forma, a partir de (2.21) e da expressão da probabilidade de transição radiativa dada por,

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)E^3} S_{de} \quad (2.26)$$

em que a força de linha S_{de} é dada por ^[18],

$$S_{de}(J, J') = \sum_J \left| \langle f^N \psi' J' | U^t | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.27)$$

obtemos, depois de algumas aproximações ^[17], a probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico,

$$A_{de}(J, J') = \frac{64\pi^4}{27h} \frac{n(n^2+2)^2}{\lambda^3} \frac{e^2}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_t \left| \langle f^N \psi' J' | U^t | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.28).$$

Considerando a contribuição de dipolo magnético, a força de oscilador total pode ser escrita como ^[19],

$$F_{cal} = F_{de} + F_{dm} \quad (2.29)$$

ou

$$F_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{27h\lambda} \frac{(n^2 + 2)^2}{n(2J + 1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2 \right),$$

(2.30)

em que F_{cal} é chamada de força de oscilador calculada em contraste com a força de oscilador experimental que é extraída do espectro de absorção.

A probabilidade de transição radiativa total fica,

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{27h} \frac{e^2 n(n^2 + 2)^2}{\lambda^3 (2J + 1)} \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2 \right). \quad (2.31)$$

Através dos cálculos mostrados acima e das aproximações introduzidas por Judd e Ofelt, obtêm-se as seguintes regras de seleção para as transições via dipolo elétrico nos íons de terras raras,

$$\Delta J < 6:$$

Para terras raras com número par de elétrons,

- (i) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibida;
- (ii) $J = 0 \rightarrow J' = \textit{ímpar}$ transição fraca;
- (iii) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ a transição pode ser forte;
- (iv) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ permitida apenas com polarização circular (cristais).

Devido à blindagem da camada $4f$ pelas $6s$ e $5d$, os elementos das matrizes $\langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle$ que aparecem nas expressões para a força de oscilador e para a probabilidade de transição radiativa, variam pouco de uma matriz para outra. Tais elementos foram calculados para todos os íons terras raras por W. T. Carnall e encontram-

se tabelados na ref. [21].

Os valores destes cálculos para o íon o Tb^{3+} encontram-se tabelados na referência [22]. Assim sendo, são os parâmetros de intensidade Ω_i os responsáveis pela mudança nos valores de $A(J, J')$ e F_{cal} .

Ainda menos sensíveis com a matriz são as transições via dipolo magnético. Apesar disto, uma pequena contribuição devido à variação do índice de refração n de uma matriz para outra é observada. Conforme a ref. [17], F_{dm} pode ser escrita como,

$$F_{dm} = P' n \quad (2.32)$$

em que P' é uma quantidade independente da matriz.

Para obter os parâmetros de intensidade Ω_i utilizamos a força de oscilador experimental,

$$F_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (2.33)$$

determinada a partir do espectro de absorção. Nesta expressão, e e m são, respectivamente, a carga e a massa do elétron. N é a concentração dada em número de íons por m^3 e $k(\lambda)$ o coeficiente de absorção para o comprimento de onda λ .

Igualando-se (2.30) e (2.33), levando em consideração que a maioria das transições, nos íons de terras raras, é proibida via dipolo magnético, pois as que são permitidas por este

meio, exibem intensidades de 10 a 100 vezes menores que as de dipolo elétrico ^[20] e, fazendo algumas aproximações, obtemos a expressão seguinte,

$$\int k(\lambda) \cdot d\lambda = \frac{8\pi^3 \cdot e^2 \cdot N}{27h \cdot c} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{\lambda}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle SLJ | U^{\lambda} | S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (2.34)$$

onde $\int k(\lambda) \cdot d\lambda$ é, numericamente, a área abaixo da banda de absorção, que representa o nível de energia $S' L' J'$, no espectro de absorção. Na amostra, N é a concentração e n o índice de refração. h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda onde está localizado o pico no espectro de absorção. Ω_{λ} representa os parâmetros de Judd-Ofelt e $U^{\lambda} = \left| \langle SLJ | U^{\lambda} | S' L' J' \rangle \right|^2$ a matriz dos elementos de U^{λ} para o íon em questão. Neste trabalho, o íon em questão é o Tb^{3+} .

Na equação (2.34) as incógnitas são os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Geralmente o número de equações, que depende do número de bandas de absorção do íon, é bem maior que o número de incógnitas. Quanto maior o número de equações, porém, menor o erro nos valores dos parâmetros. O sistema de equações é resolvido por um programa de computador que encontra os melhores valores para os parâmetros através do método dos mínimos quadrados. Este programa está apresentado nos **Apêndices II a V**.

De posse dos Ω 's, determinamos a probabilidade de transição radiativa A_{total} , dada por,

$$A_{total} = \sum A(J, J') \quad (2.35)$$

e, a partir dela, o tempo de vida radiativo,

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{total}}. \quad (2.36)$$

Além de A_{total} e τ_{rad} podemos definir duas outras importantes grandezas que são a eficiência quântica de emissão η e a razão de ramificação β_J . A eficiência quântica de emissão é dada por,

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad (2.37),$$

em que τ é o tempo de vida experimental.

A razão de ramificação β_J é definida como,

$$\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} = \frac{A(J, J')}{A_{total}} \quad (2.38),$$

em que $A(J, J')$ é a taxa de emissão espontânea do estado inicial com momento angular total para o final com momento angular total J' .

A teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativa via dipolo elétrico e magnético nos íons de terras raras. No entanto, nenhum processo não radiativo como as relaxações por multifônons e os processos de transferência de energia entre os íons são considerados em sua formulação. Desta forma, os resultados obtidos por esta teoria devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

2.2 – Luminescência

2.2.1 – Fluorescência e fosforescência.

Após a excitação de um nível eletrônico, ou por absorção de luz visível, ultravioleta ou excitação térmica de um material previamente submetido à irradiação, o átomo volta ao seu estado fundamental. De maneira genérica este processo é designado como luminescência.

A excitação deixa o átomo ou molécula em estados vibracionais e rotacionais que não são os mais baixos correspondentes àquele estado eletrônico. Nos casos de líquidos e sólidos é bastante provável, portanto, que parte da desexcitação se dê por meio de colisões com outros átomos ou moléculas, sem a emissão de luz, para somente então ser emitido um fóton de frequência mais baixa, correspondendo à transição entre o nível vibracional e rotacional mais baixo do estado eletrônico superior até o análogo no estado eletrônico fundamental. Tal processo é chamado fluorescência. Quando o fóton emitido tiver uma frequência igual à do fóton de excitação, o processo se denomina fluorescência ressonante. Estes processos costumam ser muito rápidos, com duração da ordem de 10^{-8} s.

Por outro lado, existem materiais que possuem estados chamados metaestáveis, nos quais a transição é lenta, por ser proibida em primeira ordem, com a vida média compreendida entre $1\ \mu\text{s}$ até 10^2 s. Os estados tripletos são metaestáveis, em geral, porque os estados fundamentais costumam ser singletos e as transições entre eles são proibidas, em primeira ordem. Estas transições lentas dão origem ao fenômeno da fosforescência.

Os espectrofluorímetros são, em geral, compostos por dois monocromadores, um de excitação e um de emissão; um sistema de excitação (que normalmente é uma lâmpada de mercúrio ou de xenônio. Nos sistemas mais sofisticados, uma fonte do tipo laser) e um sistema de detecção (que normalmente é um tubo fotomultiplicador). Um monocromador é composto por um arranjo óptico no qual uma fonte de luz policromática incidente se decompõe em seus diferentes comprimentos de onda através de uma grade de difração. Os comprimentos de onda para a excitação da amostra são selecionados pelo monocromador de excitação, e a radiação emitida é analisada pelo monocromador de emissão, sendo a intensidade da radiação emitida determinada pelo tubo fotomultiplicador.

Nestes aparelhos há um ângulo, geralmente de 90° , entre o feixe que atinge a amostra e a direção de observação. Efetivamente, como a direção da emissão do fóton de luz não pode ser prevista, a emissão é muito pouco intensa em relação ao feixe incidente e é encoberta pelo mesmo numa hipotética observação a 0° .

2.2.2 – Decaimento de luminescência

As primeiras observações da persistência da luminescência após a cessação da excitação foram efetuadas visualmente. Mais de um século e meio decorreu desde então até que se verificou que o próprio processo visual é persistente, com a duração avaliada em 0,1 segundo. As luminescências que persistem por um tempo maior que 0,1 s foram as primeiras a serem observadas e passaram a ser chamadas de fosforescência.

Quando Stokes (1852) identificou uma luminescência possuindo uma persistência imperceptivelmente curta, ele a denominou fluorescência e tentou provar que era de natureza diferente da fosforescência. A. E. Becquerel (1854) desenvolveu um dispositivo

mecânico-óptico, denominado fosforoscópio, que detectou fosforescências da ordem de 10^{-4} s. Desde 1897, osciloscópios de raios catódicos foram utilizados para indicar a duração de fosforescências tão baixas como 10^{-9} s. Atualmente, a fluorescência é reconhecida como caso limite da fosforescência. A fluorescência é uma luminescência espontânea e pode ser emitida por um átomo isolado.

Uma transição espontânea com a emissão de um fóton é usual para um átomo luminescente excitado retornando ao estado fundamental. Em um arranjo de átomos excitados, transições espontâneas individuais ocorrem independentemente. Então, a saída usual de luz dos materiais luminescentes é incoerente porque os fótons não são gerados em uníssono.

É possível, em alguns casos, induzir um arranjo de átomos ou íons a produzir transições estimuladas. Neste processo, o retorno ao estado fundamental é estimulado ou disparado (“triggered”) pela radiação incidente com a mesma frequência que a da emissão luminescente. O conceito de transições luminescentes foi introduzido por Albert Einstein (1917) ao calcular a probabilidade de uma transição a partir do estado excitado. As transições estimuladas são utilizadas em lasers e masers para a produção de feixes intensos de luz monocromática coerente. Os feixes são gerados onde são produzidas ondas estacionárias através da elevação de mais da metade dos estados dos átomos (ou íons) para um estado excitado e, então, estimulando a sua desexcitação com a radiação de entrada que tem o mesmo comprimento de onda que os fótons da luminescência.

A duração da fluorescência é uma quantidade relacionada com a energia, ou frequência, do fóton emitido espontaneamente. Para uma transição radiativa de um átomo isolado excitado, o tempo de vida da fluorescência natural no estado excitado é,

$$\tau_f = \frac{1}{2}(\pi \cdot \Delta\nu)^{-1} (s) \quad (2.39)$$

onde $\Delta\nu$ é a largura da linha de emissão, medida à metade da intensidade do pico. De fato, pelo princípio da incerteza,

$$\Delta E \cdot \tau_f \approx \hbar \quad \text{ou}$$

$$h \cdot \Delta\nu \cdot \tau_f \approx \frac{h}{2\pi}, \quad \text{portanto,}$$

$$\tau_f \approx \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu} \quad (2.40)$$

Classicamente, para os fótons emitidos com frequência ν_0 ,

$$\Delta\nu = 3,93 \cdot 10^{-23} \nu_0^2 (s)^{-1} \quad (2.41)$$

donde a largura de energia da linha de emissão é

$$\Delta E = h \cdot \Delta\nu = 1,66 \cdot 10^{-37} \nu_0^2 eV \quad (2.42)$$

Assim, para a emissão de fótons com $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ou $\nu_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\Delta E \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$ e a duração da fluorescência é $\tau_f \approx 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. No caso da emissão de fótons de raios X, com comprimentos de onda menores que $1 \text{ \AA}$, larguras de linha da ordem de 3 eV têm sido

observadas e a duração da fluorescência correspondente é $\tau_f \approx 2 \cdot 10^{-16}$ s.

Uma expressão mais precisa para $\Delta\nu$, que não muda apreciavelmente o valor indicado de τ_f para fótons ópticos, é dado pela teoria quântica como,

$$\Delta\nu = \frac{32\pi^3\nu_0^3|\mu|^2}{3hc^3} (s^{-1}) \quad (2.43)$$

onde μ é o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico. Para fótons com $\lambda = 6000$ Å, μ corresponde a $6 \cdot 10^{-18}$ esu para que se obtenha o mesmo valor do $\Delta\nu$ clássico.

Para um número N^* de átomos isolados excitados (centros) existentes no instante τ , a intensidade da emissão da luminescência espontânea é,

$$L = -\frac{dN^*}{dt} = aN^* \quad (2.44)$$

o que significa que o número de fótons emitidos no tempo t é igual a uma taxa constante vezes o número de átomos excitados existindo no tempo t . A integração da equação (2.44) dá,

$$-\log L = -\log N^* = a \cdot t + \text{constante} \quad (2.45)$$

e, quando $t = 0$ (instante da cessação da excitação) e $N^* = N_0^*$, a constante é igual a $-\log N_0^*$. A constante correspondente à taxa é,

$$a = \tau^{-1} \quad (2.46)$$

sendo τ o tempo gasto pelo conjunto dos átomos excitados para diminuir (decair) a intensidade de emissão até $L_0 e^{-1}$ ($=0,368L_0$) quando L_0 é a intensidade da emissão em $t = 0$. Nesta base temos,

$$L = L_0 e^{-a \cdot t} = L_0 e^{-t/\tau} \quad (2.47)$$

A equação (2.47) representa um decaimento exponencial simples da intensidade de emissão com o tempo, idêntico ao caso do decaimento radioativo. Um material que exhibe um decaimento exponencial simples da intensidade de emissão após a excitação, exhibe também um crescimento da intensidade de emissão durante a excitação, tal que,

$$L = \frac{dN^*}{dt} = I(N_0 - N^*) - a \cdot N^* \quad (2.48)$$

onde I é a intensidade de excitação, aplicada aos N_0 centros inicialmente não excitados. Re-arranjando, integrando e resolvendo a equação (2.47) e determinando a constante de integração para $t = 0$, obtemos,

$$L = \frac{a \cdot I \cdot N_0 (1 - e^{-(a+I)t})}{(a + I)} \quad (2.49)$$

Às baixas intensidades de excitações, o tempo necessário para a intensidade de emissão crescer e tornar-se substancialmente constante é aproximadamente τ ($= a^{-1}$) e a

intensidade de emissão L é determinada principalmente pela intensidade de excitação I . Às intensidades maiores que o valor de I requerido para excitar todos os N_0 centros em um tempo τ , o tempo necessário para a intensidade de emissão tornar-se constante é menor do que τ e é inversamente proporcional a I . Nesta condição de saturação, a intensidade de emissão é determinada essencialmente por $N_0 a$ ($\approx N_0 / \tau$).

Se os átomos excitados (centros) estiverem em contato com outros átomos durante os tempos de vida τ dos estados excitados, alguns dos N^* átomos podem ser desexcitados através de transições não radiativas. A sua energia potencial de foto-emissão é então convertida em calor. Sob estas condições, existentes em gases densos, líquidos e sólidos, o tempo de vida efetivo do estado excitado τ_e inclui a taxa de decaimento insensível à temperatura a e outra taxa, sensível à temperatura a' :

$$\tau_e = (a + a')^{-1} = (a + \nu_c e^{-\Delta E^*/kT})^{-1} \quad (2.50)$$

onde ν_c é o número de colisões por segundo sofrido pelos centros excitados; ΔE^* é a energia de ativação que deve ser superada para que o centro excitado possa transferir a sua energia para a rede em forma de calor; $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do material luminescente em K (Kelvin). Substituindo τ_e por τ na equação (2.47), temos,

$$L = L_0 e^{-(a + \nu_c e^{-\Delta E^*/kT})t} \quad (2.51)$$

que representa os decaimentos exponenciais observados em diversos materiais luminescentes.

Em um sólido, a frequência de colisões ν_c é aproximadamente a mesma que a frequência mais alta de vibração dos átomos. Um valor típico de ν_c é aproximadamente 10^{12} s^{-1} , o que corresponde a um centro excitado com tempo de vida de aproximadamente 10^{-8} s e que sofre cerca de 10.000 colisões de agitação térmica durante este período. Nestas condições, a energia de ativação ΔE^* deve exceder de aproximadamente 30 kT para que haja uma alta probabilidade de que o centro excitado emita um fóton de luminescência. À temperatura ambiente, o valor de kT é aproximadamente 0,025 eV e $30 \text{ kT} \approx 0,75 \text{ eV}$. Valores menores de ΔE^* requerem temperaturas operacionais mais baixas para a luminescência.

É possível diminuir o tempo de decaimento observado da luminescência para períodos menores que τ , ou mesmo $\tau_e (\sim 10^{-8} \text{ s})$, seja aumentando T ou diminuindo ΔE^* com a adição de um ativador. Tempos de decaimento mais longos do que 10^{-8} s podem ser obtidos com o uso de transições radiativas semiproibidas em átomos isolados, com a escolha de átomos vizinhos adequados ou centros em um sólido ou líquido. Tira-se vantagem das interações atômicas para a produção de substâncias fosforescentes e outros sólidos eletronicamente ativos com características específicas para utilização prática. ^[23]

Capítulo 3 – Parte Experimental

3.0 – Introdução

Este capítulo é dedicado aos detalhes experimentais das medidas de absorção e luminescência, realizadas para a caracterização óptica das amostras utilizadas neste trabalho. As amostras utilizadas foram: uma de vidro aluminossilicato, nomeada como **H90-47**, outra de vidro fluorofosfato, nomeada como **H84-114**. Ambas foram dopadas com íons de Tb^{3+} . Além do Tb^{3+} , a amostra **H84-114** também possui uma pequena parcela de íons de Ce^{3+} , que não será investigado aqui.

3.1 – Preparação das Amostras

As composições das amostras utilizadas neste trabalho são $21\text{SiO}_2 \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 58\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 4,0\text{MgO} \cdot 3,0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Sb}_2\text{O}_3$ (mol %), amostra **H90-47**, e $7,49\text{NaPO}_3 \cdot 16,45\text{MgF}_2 \cdot 16,38\text{CaF}_2 \cdot 17,66\text{SrF}_2 \cdot 11,63\text{BaF}_2 \cdot 30,39\text{AlF}_3$ (mol %) adicionado de $8\text{Tb}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{Ce}_2\text{O}$ (mol %), amostra **H84-114**.

Estas amostras foram preparadas pelo Dr. Mao Sen do *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics*, China. A amostra **H90-47** foi preparada usando baixa quantidade de matéria prima. O vidro foi fundido em cadinho de platina a 1470° . A amostra **H84-114**, também foi fundida em cadinho de platina, porém a uma temperatura de 850°C . Após a fusão, as amostras foram esfriadas até certa temperatura e o material fundente foi vertido sobre uma chapa de ferro em um molde do mesmo material.^[24]

A retirada do material fundente da atmosfera do forno para o ambiente da sala há aproximadamente 25°C fornece um resfriamento brusco, necessário para a formação dos vidros. Após alguns segundos, tempo para que o líquido se solidifique no molde, o vidro é colocado rapidamente em um forno pré-aquecido, antes que comece a se fragmentar devido às tensões internas. O forno é desligado, deixando o vidro esfriar naturalmente até a temperatura ambiente ^[24].

Na amostra **H84-114**, cada fluoreto metálico hidratado do óxido metálico pode ser escolhido como matéria prima. A avaliação de fluoretos em muitos metais, leva a uma pureza de 99,99% ou mais. A conversão de óxidos em fluoretos é obtida pela reação com NH_4HF_2 ou CCl_4 . O metal alcalino e alguns metais fluoretos de transição são altamente sensíveis, mas outros são de baixa sensibilidade, como os BaF_2 . Eventuais excessos de oxigênios na fusão podem conduzir a uma precipitação de óxidos metálicos que servem como sítios de nucleação para cristalização de vidros ^[25].

3.2 – Medidas de Absorção

As medidas de absorções foram realizadas no espectrofotômetro Cary 500, versão 8.01, no intervalo de 175 nm (ultravioleta) a 3300 nm (infravermelho). Como sinal de entrada, uma fonte ultravioleta (UV) forneceu o feixe incidente. A taxa de varredura foi de 600 nm/seg e o intervalo de coleta de dados, pelo detector, 1,0 nm. O software do instrumento, após efetuar devido ajuste para a linha de base, representou os dados colhidos numa curva, onde a abscissa e ordenada representaram o comprimento de onda em nanômetros (nm) e absorbância (ABS), respectivamente.

Para que as medidas de absorção fossem realizadas no instrumento descrito acima, foi necessário efetuar cortes e polimentos nas amostras **H90-47** e **H84-114**. Suas dimensões estão mostradas na **tabela II**.

Tabela II – Dimensões das amostras H90-47 e H84-114 para absorção óptica

Amostra	Formato	Espessura (10^{-1}cm)	Diâmetro (10^{-1}cm)	Aresta 1 (10^{-1}cm)	Aresta 2 (10^{-1}cm)
H90-47	Prisma reto retangular	$1,460 \pm 0,005$	-	$8,24 \pm 0,005$	$7,65 \pm 0,005$
H84-114	Cilindro	$1,500 \pm 0,005$	$6,430 \pm 0,005$		-

A figura abaixo apresenta fotos digitais das amostras **H90-47** e **H84-114**, respectivamente,

Fig. 3.1 – Fotos digitais da amostra H90-47 (esquerda) e da amostra H84-114 (direita) para absorção óptica.

3.3 – Medidas de Luminescência

As medidas de luminescência e tempo de vida foram realizadas no laboratório de espectroscopia óptica do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) com a colaboração do Dr. Laércio Gomes, coordenador do laboratório. O Laser de Neodímio YAG Q-Switched, pulsado em 1064 nm com pulsos de 4 ns e opera a 10Hz (modelo Brilliant B da Quantel-França). Este laser possui sua frequência dobrada (532 nm) ou triplicada (355 nm), ambas efetuadas pelos módulos gerados de segundo e de terceiro harmônicos confeccionados com cristal de KDP com temperatura estabilizada. Estes geradores harmônicos são modulares (modelo Rainwbon) também da Quantel-França. Operando em 355 nm (com aproximadamente 160 mJ de energia por pulso), o laser bombeia um oscilador paramétrico óptico que opera no visível (OPO-VIS) fabricado pela Opotek-USA, cuja sintonia vai de 420 a 680 nm (com energia típica de 10 a 15 mJ por pulso). O OPO utiliza dois cristais de BBO em anel em uma cavidade fechada com janelas ópticas. O osciloscópio utilizado nas medidas do tempo de vida é da Tektronix, modelo TDS-410 A de 210 MHz e 100 MS/s, digital. O processador de sinal utilizado nas medidas dos espectros é um integrador (modelo 4402) e processador de sinal (modelo 4422) ambos integrados em uma única unidade (mainframe) da Princeton Applied Research (PAR). O detector de fótons utilizado nas medidas da luminescência é uma fotomultiplicadora EMI refrigerada a -20°C com catodo S-20 estendido, sensível no intervalo espectral de 180 nm até 950 nm. O monocromador analisador espectral é da Kratos Analytical, modelo GM 252 com distância focal de 0,25 m e fendas reguláveis de 0,01 a 3 mm. Os programas de interfaceamento, tanto do osciloscópio, quanto do processador de sinal, foram desenvolvidos no CLA.

Para que as medidas de luminescência e tempo de vida fossem realizadas no instrumento descrito acima, foi necessário efetuar cortes e polimentos nas amostras **H90-47** e **H84-114**. Neste caso, além do polimento das faces paralelas, foi necessário efetuar o polimento de uma face perpendicular, já que a medida detectada sai exatamente desta face. As dimensões estão mostradas na **tabela III**.

Tabela III – Dimensões das amostras H90-47 e H84-114 para luminescência

Amostra	Formato	Espessura (10^{-1}cm)	Diâmetro (10^{-1}cm)	Aresta 1 (10^{-1}cm)	Aresta 2 (10^{-1}cm)
H90-47	Prisma reto retangular	$3,390 \pm 0,005$	-	$8,250 \pm 0,005$	$7,670 \pm 0,005$
H84-114	Cilindro	$3,530 \pm 0,005$	$6,460 \pm 0,005$		-

A figura abaixo apresenta fotos digitais das amostras **H90-47** e **H84-114**, respectivamente,

Fig. 3.2 – Fotos digitais da amostra H90-47 (esquerda) e da amostra H84-114 (direita) para fluorescência.

Capítulo 4 – Resultados

4.0 – Introdução

O presente capítulo encontra-se dividido em duas partes. A primeira se refere às medidas de absorção óptica e aos cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para os íons de Tb^{3+} , bem como à apresentação dos valores das probabilidades das transições identificadas nas medidas de absorção e, por fim, os tempos de vida. A segunda parte refere-se às medidas de luminescências e tempos de vida. Ambas as partes foram realizadas com as amostras **H90-47** e **H84-114**, cujas composições foram apresentadas no **capítulo 3**.

4.1 – Absorção Óptica e Cálculo dos Parâmetros de Judd-Ofelt

4.1.1 – Vidro aluminossilicato (amostra H90-47)

A **figura 4.1** mostra o espectro de absorção à temperatura ambiente da amostra de vidro aluminossilicato. O eixo das abscissas representa o número de onda, em cm^{-1} e o eixo das ordenadas representa a absorbância (**ABS**), em escala adimensional. Cada banda de absorção representa o conjunto das transições eletrônicas do estado fundamental 7F_6 para um determinado nível ou um conjunto de níveis próximos. No espectro estudado foram identificadas nove bandas.

Fig. 4.1 – Curva de absorção óptica da amostra de vidro aluminossilicato H90-47 com os níveis de energia do Tb^{3+} .

A **tabela IV** mostra em qual número de onda aproximado estão localizadas as transições.

Tabela IV – Localizações das bandas de absorção da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

Banda	ABS	Número de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)	Transição
1	0,897	3524	2838	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
2	0,486	4560	2193	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_2$
3	0,621	5283	1893	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
4	0,092	20619	485	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
5	0,236	26455	378	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3, {}^5\text{G}_6$
6	0,234	27174	368	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_5$
7	0,275	28490	351	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2$
8	0,254	29499	339	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_3$
9	0,455	31546	317	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_7$

Com estas informações foi possível extrair o diagrama de níveis de energia do Tb^{3+} , no intervalo de 3000 a 32000 cm^{-1} como é mostrado na **figura 4.2**.

Fig. 4.2 – Diagrama com os níveis de energia do Tb^{3+} a partir da absorção óptica da amostra H90-47.

O cálculo das áreas abaixo das bandas de absorções foi realizado assumindo que cada banda foi aproximada por curva gaussiana média e, para isto, utilizou-se o método dos mínimos quadrados ^[26]. Para efeito deste cálculo, o eixo das ordenadas foi convertido de Absorbância (**A**) para Coeficiente de Absorção (**α**), cuja unidade é cm^{-1} . Esta conversão foi realizada a partir da expressão,

$$\alpha = \frac{2,303 * A}{x} \quad (4.1)$$

onde **x** é a espessura da amostra em **cm**. O eixo das abscissas foi convertido de número de onda, em cm^{-1} , para comprimento de onda em **cm**.

Desta forma, o valor que corresponde numericamente à área sob cada banda de absorção é adimensional. Isto é coerente com a expressão de Judd-Ofeld, em que a área sob a banda de absorção é determinada pela integral $\int k(\lambda) d\lambda$, também adimensional. Esta integral representa o nível de energia $S'L'J'$. Como apresentada no **capítulo 2**, a expressão que relaciona esta área com os parâmetros experimentais envolvidos é dada por:

$$\int k(\lambda) d\lambda = \chi(\lambda) \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle SLJ | U^t | S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (4.2)$$

onde

$$\chi(\lambda) = \frac{8\pi^3 \cdot e^2 \cdot \lambda \cdot N (n^2 + 2)^2}{27h(2J + 1) \cdot c \cdot n} \quad (4.3)$$

N é a concentração do íon de terra rara na amostra, n o índice de refração, h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda onde está localizada a banda de absorção. Ω_t representa os parâmetros de Judd-Ofeld e $U(t) = \left| \langle SLJ | U^t | S' L' J' \rangle \right|^2$ é o quadrado do elemento da matriz de U^t para a transição em questão.

A concentração N de íons Tb^{3+} foi calculada da composição nominal da amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, apresentada em **3.1** do **capítulo 3** e o índice de refração n foi medido com refratômetro Abbe, obedecendo ao método apresentado no artigo indicado na referência [26], sendo obtido o valor $n = 1,62 \pm 0,01$ para a amostra **H90-47**, cuja concentração dos íons Tb^{3+} é de $(1,24 \pm 0,06) \cdot 10^{22}$ íons/cm³.

A **tabela V** apresenta os valores utilizados para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt através da expressão (4.2). Cada nível de energia $S'J'L'$ representa uma equação onde as incógnitas são os valores de Ω_t que representam os parâmetros de Judd-Ofelt, obtidos numericamente por uma solução aproximada através do método dos mínimos quadrados para um sistema linear incompatível com mais equações que incógnitas. Os valores de $U(t)$ foram extraídos da referência [22].

Tabela V – Valores utilizados no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro aluminossilicato H90-47.

$S'L'J'$	J	λ (10^{-5} cm)	$\int k(\lambda) \cdot d\lambda$ (10^{-6})	$\chi(\lambda)$ (10^{16} cm $^{-2}$)	U(2)	U(4)	U(6)
7F_4	4	28,4	283 ± 8	5,11	0,0889	0,5159	0,2654
7F_3	3	21,9	205 ± 8	5,07	0	0,2324	0,4126
7F_2	2	21,9	205 ± 8	7,10	0	0,0482	0,4695
7F_1	1	18,9	250 ± 8	10,2	0	0	0,3763
5D_4	4	4,85	$11,3 \pm 0,8$	0,873	0,0010	0,0008	0,0013
5D_3	3	3,78	$47,8 \pm 0,9$	0,875	0	0,0002	0,0014
5G_6	6	3,78	$47,8 \pm 0,9$	0,471	0,0017	0,0045	0,0118
5G_5	5	3,68	$51,7 \pm 0,9$	0,542	0,0012	0,0018	0,0135
5D_2	2	3,51	$54,6 \pm 0,9$	1,14	0	0	0,0008
5G_3	3	3,39	$49,2 \pm 0,9$	0,785	0	0,0001	0,0031
5H_7	7	3,17	$141,5 \pm 8$	0,406	0,0060	0,0019	0,0131

Com os valores tabelados acima, obtemos o sistema de equações a resolver numericamente:

$$\begin{array}{rclclclcl}
 0,0889 \cdot \Omega_2 & + & 0,5159 \cdot \Omega_4 & + & 0,2654 \cdot \Omega_6 & = & 5,54 \cdot 10^{-21} \\
 0 & + & 0,2324 \cdot \Omega_4 & + & 0,4126 \cdot \Omega_6 & = & 4,04 \cdot 10^{-21} \\
 0 & + & 0,0482 \cdot \Omega_4 & + & 0,4695 \cdot \Omega_6 & = & 2,89 \cdot 10^{-21} \\
 0 & + & 0 & + & 0,3763 \cdot \Omega_6 & = & 2,45 \cdot 10^{-21} \\
 0,0010 \cdot \Omega_2 & + & 0,0008 \cdot \Omega_4 & + & 0,0013 \cdot \Omega_6 & = & 1,29 \cdot 10^{-21} \\
 0 & + & 0,0002 \cdot \Omega_4 & + & 0,0014 \cdot \Omega_6 & = & 5,46 \cdot 10^{-21} \\
 0,0017 \cdot \Omega_2 & + & 0,0045 \cdot \Omega_4 & + & 0,0118 \cdot \Omega_6 & = & 1,01 \cdot 10^{-20} \\
 0,0012 \cdot \Omega_2 & + & 0,0018 \cdot \Omega_4 & + & 0,0135 \cdot \Omega_6 & = & 9,54 \cdot 10^{-21} \\
 0 & + & 0 & + & 0,0008 \cdot \Omega_6 & = & 4,80 \cdot 10^{-21} \\
 0 & + & 0,0001 \cdot \Omega_4 & + & 0,0031 \cdot \Omega_6 & = & 6,27 \cdot 10^{-21} \\
 0,0060 \cdot \Omega_2 & + & 0,0019 \cdot \Omega_4 & + & 0,0131 \cdot \Omega_6 & = & 3,49 \cdot 10^{-20}
 \end{array} \quad (4.4)$$

A matriz do sistema acima é do tipo $m \times n$, com $m = 11$ equações e $n = 3$ incógnitas. Outra forma de apresentar este sistema é através da chamada matriz aumentada A^* ,

$$A^* = \begin{bmatrix} 0,0889 & 0,5159 & 0,2654 & 5,54 \cdot 10^{-21} \\ 0,0060 & 0,0019 & 0,0131 & 3,49 \cdot 10^{-20} \\ 0,0017 & 0,0045 & 0,0118 & 1,01 \cdot 10^{-20} \\ 0,0012 & 0,0018 & 0,0135 & 9,54 \cdot 10^{-21} \\ 0,0010 & 0,0008 & 0,0013 & 1,29 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,2324 & 0,4126 & 4,04 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,0482 & 0,4695 & 2,89 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,0002 & 0,0014 & 5,46 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,0001 & 0,0031 & 6,27 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0 & 0,3763 & 2,45 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0 & 0,0008 & 4,80 \cdot 10^{-21} \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Utilizando o método dos mínimos quadrados, é possível obter aproximadamente os parâmetros de Judd-Ofelt. Detalhes deste método estão apresentados nos **apêndices II, II, IV e V**.

Com isto, os valores encontrados dos parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra **H90-47** são, respectivamente, $\Omega_2 = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Como apresentadas no **capítulo 2**, as expressões para as forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} são:

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (4.6)$$

$$F_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{27h\lambda} \frac{(n^2 + 2)^2}{n(2J + 1)} (\Omega_2 \cdot U_2 + \Omega_4 \cdot U_4 + \Omega_6 \cdot U_6)$$

(4.7)

A **tabela VI** mostra os valores obtidos para F_{exp} e F_{cal} em todas as referidas transições.

Tabela VI –Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

S'L'J'	λ (10^{-5} cm)	$F_{exp}(J, J')$ (10^{-6})	$F_{cal}(J, J')$ (10^{-6})
7F_4	28,4	3,20	3,67
7F_3	21,9	3,89	3,46
7F_2	21,9	3,89	3,56
7F_1	18,9	6,38	6,58
5D_4	4,85	4,38	4,14
5D_3	3,78	3,05	3,17
5G_6	3,78	3,05	3,18
5G_5	3,68	3,48	3,27
5D_2	3,51	4,04	4,09
5G_3	3,39	3,90	3,84
5H_7	3,17	1,28	1,18

O erro no cálculo das forças de oscilador pode ser avaliado através da expressão:

$$RMS_{erro} = \sqrt{\frac{\sum (F_{cal} - F_{exp})^2}{\sum F_{cal}^2}} \quad (4.8)$$

Neste caso $RMS_{erro} \cong 6,5 \%$.

Para calcular as probabilidades de transições radiativas das bandas de absorção, utiliza-se a expressão,

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{27h} \frac{n(n^2 + 2)^2}{\lambda^3} \frac{e^2}{(2J + 1)} (\Omega_2 \cdot U_2 + \Omega_4 \cdot U_4 + \Omega_6 \cdot U_6), \quad (4.9)$$

Com isto, é possível determinar a probabilidade de transição radiativa total dada por,

$$A_{total} = \sum A(J, J') \quad (4.10)$$

e, a partir dela, o tempo de vida radiativo,

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{total}}. \quad (4.11)$$

Outra grandeza que pode ser determinada é a razão de ramificação, dada pela expressão,

$$\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')} = \frac{A(J, J')}{A_{total}} \quad (4.11).$$

Os valores encontrados para as probabilidades de transições radiativas e razões de ramificações, estão tabelados abaixo.

Tabela VII – Probabilidades de transição para as bandas de absorção da amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

S'L'J'	λ (10^{-5} cm)	A (J, J') (s^{-1})	β_J (J, J') (%)
7F_4	28,4	53,8	3,0
7F_3	21,9	49,6	2,7
7F_2	21,9	42,8	2,4
7F_1	18,9	72,2	4,0
5D_4	4,85	64,8	3,6
5D_3	3,78	19,1	1,0

30000 cm⁻¹.

Fig. 4.3 – Curva de absorção óptica da amostra de vidro fluorfosfato H84-114 com os níveis de energia do Tb³⁺

A **tabela VIII** mostra as localizações das transições no espectro de absorção óptica do vidro fluorfosfato.

Tabela VIII – Localizações das bandas de absorções da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

Banda	ABS	Número de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)	Transição
1	0,1861	3756	2662	⁷ F ₆ → ⁷ F ₄
2	0,1274	4555	2195	⁷ F ₆ → ⁷ F ₃ , ⁷ F ₂
3	0,1395	5291	1890	⁷ F ₆ → ⁷ F ₁
4	0,1063	20619	485	⁷ F ₆ → ⁵ D ₄
5	0,1347	26525	377	⁷ F ₆ → ⁵ D ₃ , ⁵ G ₆
6	0,1272	27100	369	⁷ F ₆ → ⁵ G ₅
7	0,1297	28490	351	⁷ F ₆ → ⁵ D ₂
8	0,1290	29586	338	⁷ F ₆ → ⁵ G ₃

Com estas informações foi possível extrair o diagrama de níveis de energia do Tb³⁺, para os dados obtidos, no intervalo de 4000 a 30000 cm⁻¹, como é mostrado na **figura 4.4**.

Fig. 4.4 – Diagrama com os níveis de energia do Tb³⁺ a partir da absorção óptica da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

A concentração N de íons Tb^{3+} foi calculada da composição nominal da amostra de vidro fluorofosfato **H84-114**, apresentada em **3.1** do **capítulo 3** e o índice de refração n foi medido com refratômetro Abbe na linha D do Na, sendo obtido o valor $n = 1,58 \pm 0,02$ para a amostra **H90-47**, cuja concentração do íon Tb^{3+} é de $(7,77 \pm 0,08) \cdot 10^{21}$ íons/cm³.

A **tabela IX** apresenta os valores utilizados para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt através da expressão (4.1), para cada nível de energia $S'J'L'$, no caso da amostra **H84-114**, com exceção de Ω_t que representa os parâmetros de Judd-Ofelt e são obtidos numericamente pelo método dos mínimos quadrados, como já citado anteriormente. Os valores de $U(t)$, foram extraídos da referência [22].

Tabela IX– Valores utilizados no cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro fluorofosfato H84-114.

$S'L'J'$	J	λ (10 ⁻⁵ cm)	$\int k(\lambda) \cdot d\lambda$ (10 ⁻⁶)	$\chi(\lambda)$ (10 ¹⁶ cm ⁻²)	U(2)	U(4)	U(6)
⁷ F ₄	4	26,6	141,5 ± 0,6	2,91	0,0889	0,5159	0,2654
⁷ F ₃	3	22,0	73,7 ± 0,6	3,10	0	0,2324	0,4126
⁷ F ₂	2	22,0	73,7 ± 0,6	4,33	0	0,0482	0,4695
⁷ F ₁	1	18,9	135,2 ± 0,6	6,21	0	0	0,3763
⁵ D ₄	4	4,85	16,1 ± 0,6	0,531	0,0010	0,0008	0,0013
⁵ D ₃	3	3,77	57,3 ± 0,6	0,531	0	0,0002	0,0014
⁵ G ₆	6	3,77	57,3 ± 0,6	0,285	0,0017	0,0045	0,0118
⁵ G ₅	5	3,69	38,1 ± 0,6	0,330	0,0012	0,0018	0,0135
⁵ D ₂	2	3,51	57,8 ± 0,6	0,692	0	0	0,0008
⁵ G ₃	3	3,38	58,0 ± 0,0	0,476	0	0,0001	0,0031

Com os valores, tabelados acima, obtemos o sistema de equações a resolver numericamente:

$$\begin{aligned}
 0,0889 \cdot \Omega_2 + 0,5159 \cdot \Omega_4 + 0,2654 \cdot \Omega_6 &= 4,86 \cdot 10^{-21} \\
 0 + 0,2324 \cdot \Omega_4 + 0,4126 \cdot \Omega_6 &= 2,38 \cdot 10^{-21} \\
 0 + 0,0482 \cdot \Omega_4 + 0,4695 \cdot \Omega_6 &= 1,70 \cdot 10^{-21} \\
 0 + 0 + 0,3763 \cdot \Omega_6 &= 2,18 \cdot 10^{-21} \\
 0,0010 \cdot \Omega_2 + 0,0008 \cdot \Omega_4 + 0,0013 \cdot \Omega_6 &= 3,03 \cdot 10^{-21} \\
 0 + 0,0002 \cdot \Omega_4 + 0,0014 \cdot \Omega_6 &= 1,08 \cdot 10^{-20} \\
 0,0017 \cdot \Omega_2 + 0,0045 \cdot \Omega_4 + 0,0118 \cdot \Omega_6 &= 2,01 \cdot 10^{-20} \\
 0,0012 \cdot \Omega_2 + 0,0018 \cdot \Omega_4 + 0,0135 \cdot \Omega_6 &= 1,15 \cdot 10^{-20} \\
 0 + 0 + 0,0008 \cdot \Omega_6 &= 8,36 \cdot 10^{-21} \\
 0 + 0 + 0,0031 \cdot \Omega_6 &= 1,22 \cdot 10^{-20}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

A matriz do sistema acima é do tipo m x n, com m = 10 equações e n = 3 incógnitas.

Outra forma de apresentar este sistema é através da chamada matriz aumentada A^* ,

$$A^* = \begin{bmatrix} 0,0889 & 0,5159 & 0,2654 & 4,86 \cdot 10^{-21} \\ 0,0017 & 0,0045 & 0,0118 & 2,01 \cdot 10^{-20} \\ 0,0012 & 0,0018 & 0,0135 & 1,15 \cdot 10^{-20} \\ 0,0010 & 0,0008 & 0,0013 & 3,03 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,0482 & 0,4695 & 1,70 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,2324 & 0,4126 & 2,38 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0,0002 & 0,0014 & 1,08 \cdot 10^{-20} \\ 0 & 0 & 0,3763 & 2,18 \cdot 10^{-21} \\ 0 & 0 & 0,0031 & 1,22 \cdot 10^{-20} \\ 0 & 0 & 0,0008 & 8,36 \cdot 10^{-21} \end{bmatrix} \tag{4.13}$$

Utilizando o método dos mínimos quadrados, já citado, foram obtidos

aproximadamente os parâmetros de Judd-Ofelt para o vidro fluorfosfato. Detalhes deste método estão apresentados nos **apêndices II, III, IV e V**.

Com isto, os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra de vidro fluorfosfato **H84-114** são, respectivamente, $\Omega_2 \cong (7,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 \cong (0,61 \pm 0,05) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 \cong (0,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

A **tabela X** mostra os valores obtidos para F_{exp} (força de oscilador experimental) e F_{cal} (força de oscilador calculada) em todas as referidas transições.

Tabela X –Forças de oscilador experimental e calculada das transições da amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

$S'L'J'$	$\lambda \text{ (} 10^{-5} \text{ cm)}$	$F_{\text{exp}}(J, J') \text{ (} 10^{-6} \text{)}$	$F_{\text{cal}}(J, J') \text{ (} 10^{-6} \text{)}$
7F_4	26,6	0,29	0,76
7F_3	22,0	0,22	0,43
7F_2	22,0	0,22	0,50
7F_1	18,9	0,55	0,72
5D_4	4,85	1,00	1,32
5D_3	3,77	5,89	6,40
5G_6	3,77	5,89	6,60
5G_5	3,69	4,09	4,50
5D_2	3,51	6,85	5,90
5G_3	3,38	7,41	7,52

Neste caso, o erro no cálculo das forças de oscilador é $\text{RMS}_{\text{erro}} \cong 10,8 \%$.

Os valores encontrados para as probabilidades de transições radiativas, tempos de vida radiativos e razões de ramificações da amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**, estão tabelados abaixo.

Tabela XI – Probabilidades de transições para as bandas de absorções da amostra de vidro fluorofosfato H84-114.

S'L'J'	λ (10^{-5} cm)	A (J, J') (s^{-1})	β_J (J, J') (%)
7F_4	26,6	51,5	5,6
7F_3	22,0	42,2	4,6
7F_2	22,0	49,0	5,3
7F_1	18,9	94,6	10,3
5D_4	4,85	65,4	7,1
5D_3	3,77	21,4	2,3
5G_6	3,77	254	27,6
5G_5	3,69	262	28,5
5D_2	3,51	18,9	2,1
5G_3	3,38	60,2	6,6

O tempo de vida radiativo do vidro fluorofosfato, calculado segundo a teoria de Judd-Ofelt, é

$$\tau_{cal} \cong (1088 \pm 70) \mu s.$$

4.2 – Luminescência

4.2.1 – Vidro aluminossilicato (amostra H90-47)

O diagrama da **figura 4.5** mostra as emissões e transições esperadas nas medidas de luminescência da amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, dopada com 58% mol de Tb^{3+} . Estas transições foram baseadas nas medidas de absorções, associadas às emissões possíveis no aparelho utilizado para medir a luminescência.

Fig. 4.5 – Diagrama com as linhas de excitação e emissão previstas para Tb^{3+} na amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

As medidas de luminescência foram realizadas à temperatura aproximada de 17 °C com umidade relativa de aproximadamente 20%. A **figura 4.6** mostra o espectro de emissão para amostra **H90-47** excitada com o laser em 355 nm (ultravioleta) e a **figura 4.7** mostra o espectro de emissão da mesma amostra excitada com o laser em 485 nm (azul). O eixo das abscissas representa o comprimento de onda em nanômetro (nm) e o eixo das ordenadas representa a intensidade da luminescência em unidades arbitrárias.

Fig. 4.6 – Espectro de luminescência da amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, excitada com $\lambda = 355\text{ nm}$.

Fig. 4.7 – Espectro de luminescência da amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, excitada com $\lambda = 485$ nm.

As emissões que aparecem nos espectros são indicadas no diagrama da **figura 4.8**.

Fig. 4.8 – Diagrama com as linhas experimentais de excitação e emissão para Tb^{3+} na amostra de vidro aluminossilicato H90-47.

As **tabelas XII e XIII** apresentam as emissões encontradas para as excitações UV (355 nm) e visível (485 nm), respectivamente.

Tabela XII – Emissões para excitação na faixa UV com laser em 355 nm (amostra H90-47).

Comprimento de onda (nm)	Faixa/cor	Transição
384	UV	$^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_6$
417	VISÍVEL / Violeta	$^5G_5 \rightarrow ^7F_4$
438	VISÍVEL / Índigo	$^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_4$
491	VISÍVEL / Azul	$^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_1$
546	VISÍVEL / Verde	?
583	VISÍVEL / Amarelo	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
623	VISÍVEL / Vermelho	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3, ^7F_2$

Tabela XIII – Emissões para excitação na faixa do visível com o laser em 485 nm (amostra H90-47).

Comprimento de onda (nm)	Faixa/cor	Transição
546	VISÍVEL / Verde	?
588	VISÍVEL / Amarelo	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
623	VISÍVEL / Vermelho	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3, ^7F_2$

As **tabelas XIV e XV** apresentam os tempos de vida das luminescências observadas acima, para as duas excitações. Estes valores foram extraídos da experiência de tempo de vida radiativo realizada durante o experimento de luminescência. O critério utilizado para obter τ foi ajustar os decaimentos das intensidades das luminescências com uma expressão exponencial do tipo $A \cdot \exp(-t/\tau)$ em que A é um parâmetro de intensidade, para $t = 0$.

Tabela XIV – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 355 nm (amostra de vidro aluminossilicato H90-47).

Comprimento de onda (nm)	τ (μs)
384	740 ± 12
417	606 ± 49
438	701 ± 55
491	234 ± 13
546	292 ± 23
583	615 ± 34

Tabela XV – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 485 nm (amostra de vidro aluminossilicato H90-47).

Comprimento de onda (nm)	τ (μs)
546	234 ± 11
588	229 ± 14
623	329 ± 33

Assim, o tempo de vida médio experimental para o vidro aluminossilicato é, aproximadamente,

$$\tau_{\text{exp}} \cong (49 \pm 9) \cdot 10 \mu s.$$

Como visto no **capítulo 2**, o quociente entre o tempo de vida medido e o calculado, através dos parâmetros de Judd-Ofelt, nos dá a eficiência quântica de emissão (η). Sendo o tempo de vida calculado $\tau_{\text{cal}} \cong (55 \pm 2) \cdot 10 \mu s$, temos que a eficiência quântica de emissão para a amostra de vidro aluminossilicato **H90-47** é,

$$\eta \cong 0,90 \text{ (90 \%)}.$$

4.2.2 – Vidro fluorfosfato (amostra H84-114)

O diagrama da **figura 4.9** mostra as emissões e transições esperadas nas medidas de luminescência da amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**, dopada com 7,36% mol de **Tb³⁺**. Estas transições foram baseadas nas medidas de absorções, associadas às emissões possíveis no aparelho utilizado para medir a luminescência.

Fig. 4.9 – Diagrama com as linhas de excitação e emissão previstas para **Tb³⁺** na amostra de vidro fluorfosfato H84-114.

As medidas de luminescência da amostra **H84-114**, com 7,36% mol de **Tb³⁺**, foram realizadas à temperatura aproximada de **17°C** com umidade relativa de aproximadamente **20%**. A **figura 4.10** mostra o espectro de emissão da amostra excitada com o laser em **355 nm** (ultravioleta) e a **figura 4.11** mostra o espectro de emissão da amostra excitada com o laser em **485 nm** (azul). O eixo das abscissas representa o comprimento de onda em nanômetro (nm) e o eixo das ordenadas representa a intensidade da luminescência em unidades arbitrárias.

Fig. 4.10 – Espectro de luminescência da amostra de vidro fluorofosfato **H84-114**, excitada com $\lambda = 355$

Fig. 4.11 – Espectro de luminescência da amostra de vidro fluorofosfato **H84-114**, excitada com $\lambda = 485 \text{ nm}$

As emissões que aparecem nos espectros são indicadas no diagrama da **figura**

4.12.

Fig. 4.12 – Diagrama com as linhas experimentais de excitação e emissão para Tb^{3+} na amostra de vidro fluorofosfato H84-114.

As **tabelas XVI e XVII** apresentam as emissões encontradas para as excitações UV (355 nm) e visível (485 nm), respectivamente.

Tabela XVI – Emissões para excitação na faixa UV com laser em 355 nm (amostra de vidro fluorofosfato H84-114).

Comprimento de onda (nm)	Faixa/cor	Transição
381	UV	$^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_6$
416	VISÍVEL / Violeta	$^5\text{G}_5 \rightarrow ^7\text{F}_4$
438	VISÍVEL / Índigo	$^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_4$
491	VISÍVEL / Azul	$^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_1$
545	VISÍVEL / Verde	?
586	VISÍVEL / Amarelo	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
622	VISÍVEL / Vermelho	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_2$

Tabela XVII – Emissões para excitação na faixa do visível com o laser em 485 nm (amostra de vidro fluorofosfato H84-114).

Comprimento de onda (nm)	Faixa/cor	Transição
547	VISÍVEL / Verde	?
587	VISÍVEL / Amarelo	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
622	VISÍVEL / Vermelho	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3, ^7F_2$

As **tabelas XVIII e XIV** apresentam os tempos de vida das luminescências observadas acima, para as duas excitações.

Tabela XVIII – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 355 nm (amostra de vidro fluorofosfato H84-114).

Comprimento de onda (nm)	τ (μs)
381	1310 ± 60
416	702 ± 30
438	1291 ± 50
491	563 ± 25
545	534 ± 20
586	292 ± 10

Tabela XIV – Tempos de vida das emissões obtidas a partir da excitação de 485 nm (amostra de vidro fluorofosfato H84-114).

Comprimento de onda (nm)	τ (μs)
547	524 ± 20
587	541 ± 22
622	573 ± 26

Assim, o tempo de vida médio experimental para o vidro fluorofosfato é, aproximadamente,

$$\tau_{\text{exp}} \cong (75 \pm 9) \cdot 10 \mu s.$$

Sendo o tempo de vida calculado $\tau_{\text{cal}} \cong (1088 \pm 70) \mu s$, temos que a eficiência quântica de emissão para a amostra de vidro fluorofosfato **H84-114** é,

$$\eta \cong 0,69 (69 \%).$$

Capítulo 5 – Discussão

5.0 – Introdução

Neste capítulo são discutidos os resultados das medidas de absorção, cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt e medidas de luminescência, apresentados no **capítulo 4**.

5.1 – Absorção Óptica

Na amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, a grande presença de óxido de Térbio (Tb_2O_3), 58 mol %, como apresentado na tabela do **Apêndice I**, intensifica as bandas de absorção, facilitando a identificação das suas transições eletrônicas. Na amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**, onde a presença de óxido de Térbio (Tb_2O_3) é bem menor, 7,36 mol %, nota-se que a absorbância é proporcionalmente menor, pelo fato dos íons Tb^{3+} se apresentarem mais diluídos na matriz vítrea, e, portanto, dificultando mais a identificação das transições eletrônicas. Esta diferença pode ser verificada comparando as curvas de absorção óptica das **figuras 4.1 e 4.3**, que representam as duas amostras, respectivamente.

A **tabela IV** mostra as localizações das bandas de absorção no espectro da amostra **H90-47**, bem como as transições identificadas utilizando o mapa da **figura 1.1** do **capítulo 1**. A **tabela VIII** mostra as localizações e as transições para a amostra **H84-114**. Comparando as duas tabelas, verifica-se primeiramente que ambas apresentam a mesmas transições com exceção da transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_7$ que só é observada na **tabela IV**, que corresponde ao espectro da **figura 4.1**. Isto acontece em virtude da amostra **H84-114** ter sido dopada com Ce^{3+} além do Tb^{3+} , ocasionando o aparecimento de bandas largas e

intensas do Ce^{3+} nas extremidades do espectro, sobrepondo-se às bandas de absorção do Tb^{3+} .

Também pode ser verificado que os comprimentos de ondas são praticamente os mesmos, nas duas tabelas, indicando fortemente que as transições mostradas, com exceção das extremidades, são realmente do Tb^{3+} . Isto possibilitou a construção dos diagramas com os níveis de energia do Tb^{3+} , mostrados nas **figuras 4.2 e 4.4**, para ambas as amostras, respectivamente. Nota-se que eles são praticamente iguais.

Analisando os comprimentos de ondas dos espectros, verifica-se que as quatro primeiras transições de $^7\text{F}_6$ para $^7\text{F}_4$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_2$ e $^7\text{F}_1$ representam absorções na faixa do infravermelho, enquanto as demais transições de $^7\text{F}_6$ para $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{G}_6$, $^5\text{G}_5$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{G}_3$ e $^5\text{H}_7$ encontram-se na faixa do visível.

5.2 – Parâmetros de Judd-Ofelt

Para efetuar os cálculos das concentrações iônicas foram utilizadas as densidades das amostras, encontradas a partir dos dados de suas massas e dimensões (largura, altura, comprimento/diâmetro). Com estes dados e as composições nominais, através de cálculo estequiométrico, foi possível obter as concentrações iônicas. Como era de se esperar, a concentração iônica do Tb^{3+} na amostra **H90-47** é aproximadamente 10 vezes maior que na amostra **H84-114**.

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 para as amostras mostraram-se bastante razoáveis, comparados à literatura, por exemplo, como no trabalho da referência [1] e no artigo da referência [27]. Os valores são $\Omega_2 = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, para a amostra **H90-47**, e $\Omega_2 = (7,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-20}$

cm^2 , $\Omega_4 = (0,61 \pm 0,05) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = (0,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, para a amostra **H84-114**. No entanto, verifica-se que na amostra **H90-47** os valores são mais próximos do ideal, quando comparados aos da amostra **H84-114**, o que era de se esperar, já que a quantidade de transições identificadas nesta amostra foi menor comparada com a amostra **H90-47**. Devido à presença do Ce^{3+} na segunda amostra, houve também superposição nas bordas, como já citado anteriormente. Cada transição constitui uma equação para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt e quanto maior o número de equações, melhor o resultado do cálculo.

De posse dos parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 para as duas amostras, foram determinados os valores experimentais das forças de oscilador F_{exp} e os calculados F_{cal} , em cada transição. Estes valores são mostrados nas **tabelas VI** (amostra H90-47) e **X** (amostra H84-114). A diferença entre a força, estimada pela expressão (4.8), é de 6,5 % (amostra H90-47) e 10,8 % (amostra H84-114). Isto significa que, para o Tb^{3+} , os parâmetros de índices pares Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 são aplicáveis.

Em seguida, utilizando ainda os parâmetros de Judd-Ofelt, foram calculados os tempos de vida radiativos τ_{rad} a partir das probabilidades de transições $A(J, J')$. Para a amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, o valor encontrado é de aproximadamente $550 \pm 20 \mu\text{s}$, enquanto que para a amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**, este valor é de $1088 \pm 70 \text{ ms}$. Estes valores foram comparados com os valores experimentais encontrados na experiência de tempo de vida.

5.3 – Luminescência

Foram realizadas excitações no ultravioleta, em 355 nm, e no visível, 485 nm, para ambas as amostras. As emissões foram apresentadas nos diagramas das **figuras 4.9 e 4.12**, para as amostras de vidros aluminossilicato **H90-47** e fluorfosfato **H84-114**, respectivamente. Estes diagramas mostram os níveis envolvidos nas transições que causam estas emissões.

No caso da amostra de vidro aluminossilicato **H90-47**, a partir da excitação do ultravioleta em 355 nm, as emissões $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_6$ (384 nm - ultravioleta), $^5G_5 \rightarrow ^7F_4$ (423 nm - violeta), $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_4$ (438 nm - índigo) e $^5G_6 \rightarrow ^7F_6$ (491 nm – azul) foram previstas, como mostra o diagrama da **figura 4.5**. No entanto, verifica-se o aparecimento de três outras emissões, uma em 623 nm (vermelho) que pôde ser identifica para o Tb^{3+} , como $^5D_4 \rightarrow ^7F_3, ^7F_2$, outra 583 nm (amarelo) que pôde ser identificada para o Tb^{3+} , como $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e a terceira em 546 nm (verde) que não pôde ser identifica para o Tb^{3+} .

Ainda para a amostra **H90-47**, agora a partir da excitação no visível em 485 nm, as emissões previstas, como mostra o diagrama da **figura 4.5**, são $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (588 nm - amarelo) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3, ^7F_2$ (623 nm – vermelho). No entanto, verifica-se o aparecimento de outra emissão, em 546 nm (verde), que não pôde ser identificada para o Tb^{3+} .

Agora, no caso da amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**, a partir da excitação do ultravioleta em 355 nm, foram previstas, como mostra o diagrama da **figura 4.9**, as emissões $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_6$ (381 nm - ultravioleta), $^5G_5 \rightarrow ^7F_4$ (416 nm - violeta), $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_4$ (438 nm - índigo) e $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_6$ (491 nm – azul). No entanto, verifica-se também o aparecimento de três outras emissões, uma em 622 nm (vermelho) que pôde ser identifica para o Tb^{3+} , como $^5D_4 \rightarrow ^7F_3, ^7F_2$, outra 586 nm (amarelo) que pôde ser identificada para o

Tb^{3+} , como $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e a terceira em 546 nm (verde) que não pôde ser identificada para o Tb^{3+} .

Continuando a análise para a amostra do vidro fluorofosfato **H84-114**, agora a partir da excitação no visível em 485 nm, as emissões previstas, como mostra o diagrama da **figura 4.9**, são $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (587 nm - amarelo) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_2$ (622 nm – vermelho). No entanto, verifica-se o aparecimento de outra emissão, em 547 nm (verde), que não pôde ser identificada para o Tb^{3+} .

Com relação à emissão em 546 (547), verde, não prevista e não identificada para o Tb^{3+} , observando o mapa de energia para os íons de terras raras apresentado na **figura 1.1** do **capítulo 1**, percebemos que esta linha aparece para os íons Nd^{3+} (neodímio), Sm^{3+} (samário), Ho^{3+} (hólmio) e Er^{3+} (érbio). Isto indica a presença de um contaminante tanto na **amostra H90-47**, quanto na **amostra H84-114**. Para ter certeza de qual contaminante, entre os íons Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} , foi introduzido na preparação da amostra, será necessário realizar uma experiência com fluorescência de raios-X, ficando esta tarefa para um próximo trabalho.

Com exceção da transição 546 (547) verde, não prevista e não identificada para o Tb^{3+} , das emissões observadas entre 350 e 650 nm a emissão em torno de 491 nm (azul), atribuída à transição $^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_6$, é a mais intensa, para ambas as amostras. Esta alta intensidade é prevista pela teoria de Judd-Ofelt, pois como pode ser visto nas **tabelas VII e XI**, para as amostras **H90-47** e **H84-114**, respectivamente, a razão de ramificação β é bastante representativa, 15% para a amostra **H90-47** e 27,6 % para a amostra **H84-114**.

O fato da amostra **H84-114** ter sido dopada com Ce^{3+} além do Tb^{3+} , ocasionando o aparecimento de bandas largas e intensas do Ce^{3+} nas extremidades do espectro, sobrepondo-se às bandas de absorção do Tb^{3+} , ocasionou provavelmente a ocorrência de

transferência de energia do Ce^{3+} para o Tb^{3+} . A presença de um contaminante em ambas as amostras, provavelmente ocasionou também a ocorrência de transferência de energia para o Tb^{3+} .

5.4 – Tempo de vida

Como vimos no capítulo 4, os tempos de vida medidos para as amostras **H90-47** e **H84-114**, $(49 \pm 9) \cdot 10 \mu\text{s}$ e $(75 \pm 9) \cdot 10 \mu\text{s}$, respectivamente, são próximos aos tempos de vida radiativo calculados pela teoria de Judd-Ofelt, $(55 \pm 2) \cdot 10 \mu\text{s}$ e $(1088 \pm 70) \mu\text{s}$, respectivamente. Entretanto, os valores para a amostra de vidro aluminossilicato **H90-47** são mais concordantes quando comparados com os da amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**. A comparação entre os tempos de vida medidos e os tempos de vida calculados, fornece-nos as eficiências quânticas das emissões. Para a amostra **H90-47** o valor da eficiência quântica é $\eta \cong 0,90$ (90 %), enquanto que para a amostra **H84-114** este valor é $\eta \cong 0,69$ (69 %).

Capítulo 6 – Conclusões

6.0 – Introdução

Neste capítulo são resumidas as principais conclusões sobre todo o trabalho apresentado até aqui.

6.1 – Absorção Óptica

Dos espectros de absorções obtidos para as duas amostras, vidro aluminossilicato **H90-47** e vidro fluorfosfato **H84-114**, ambas dopadas com Tb^{3+} , em nenhum deles foi observada a presença de bandas estranhas de absorção que possam indicar a formação de aglomerados nas amostras. Estas absorções observadas mostraram, com bastante confiabilidade, ser de íons Tb^{3+} o que pode ser comparado com a literatura, por exemplo, nas referências [21] e [23].

No caso da amostra de vidro fluorfosfato **H84-114**, a presença do Ce^{3+} ocasionou uma sobreposição às bandas de absorção do Tb^{3+} nas extremidades do espectro de absorção sem, contudo, interferir nos demais resultados.

6.2 – Parâmetros de Judd-Ofelt

As forças de oscilador calculadas para ambos os vidros estão em bom acordo com as forças de oscilador experimentais. Os erros nos cálculos destas grandezas são de 6,5 % (amostra **H90-47**) e 10,8 % (amostra **H84-114**), o que produziu uma boa confiabilidade

para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt, a partir das forças de oscilador experimental. Estes valores foram utilizados posteriormente para os cálculos das probabilidades de transições, razões de ramificações e tempos de vida radiativos.

6.3 – Luminescência

A emissão em torno de 491 nm (azul) que ocorre devido à transição $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_6$, é a mais intensa do Tb^{3+} , tanto para a amostra **H90-47** quanto para a amostra **H84-114**, conforme previsto pela teoria de Judd-Ofelt.

A presença do Ce^{3+} na amostra **H84-114**, provavelmente ocasionou a ocorrência de transferência de energia do Ce^{3+} para o Tb^{3+} .

A emissão em 546 (547) verde, não foi prevista e nem identificada para o Tb^{3+} . Através do mapa de energia para os íons de terras raras, apresentado na **figura 1.1** do **capítulo 1**, foi montada a possibilidade de contaminação pelos íons Nd^{3+} (neodímio), Sm^{3+} (samário), Ho^{3+} (hólmio) e Er^{3+} (érbio). Verificou-se a necessidade de realizar uma experiência com fluorescência de raios-X para identificação do contaminante. Este contaminante provavelmente ocasionou também a ocorrência de transferência de energia para o Tb^{3+} . Este processo de transferência de energia será estudado num próximo trabalho. As demais emissões foram previstas e/ou identificadas para o Tb^{3+} com bastante precisão.

6.4 – Tempo de vida

Os tempos de vidas experimentais estão em boa concordância com os tempos de vida radiativos, calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt. Isto pode ser observado através dos bons valores das eficiências quânticas de emissões, $\eta \cong 0,90$ (90 %), para a amostra **H90-47** e $\eta \cong 0,69$ (69 %), para a amostra **H84-114**. A alta eficiência quântica da amostra H90-47 mostra que o fenômeno da supressão da luminescência, geralmente observado com o aumento da concentração de íons de impurezas, não ocorreu para os íons **Tb³⁺**, mesmo para concentrações da ordem de 58 mol %.

Referências Bibliográficas

- [1] – *Kanashiro, Luzia S.*, “*Estudo de sítios de cromo em vidros aluminoboratos de bário e a sua aplicação na sensitização da luminescência do neodímio*”, Dissertação de mestrado, Instituto de Física de São Paulo, Universidade de São Paulo, (1999).
- [2] – *Batalioto, Fernando*, “*Caracterização Espectroscópica de Vidros fluoroindogalato dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}* ”, Dissertação de mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, (2000).
- [3] – *Dieke, G. H.*, “*Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers”, H.M. Crosswhite and Hannah Crosswhite, The Johns Hopkins University Baltimore, Maryland, Cap. 9, (1968).
- [4] – *Kittel, Charles*, “*Introduction to Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, seventh edition, (1996).
- [5] – *Mahan, Bruce H.*, “*University Chemistry*”, Addison – Wesley Publishing Company, Inc, Berkeley, (9), 192-223, (1965).
- [6] – *Warren, B. E.*, “*X-Ray Determination of Structure of Liquids and Glass*”, Jour. Applied Physics, 8 (10) 645-55 (1937); Ceram. Abs., 17 (2) 87 (1938).
- [7] – *Warren, B. E.; Bischoe, J.*, “*Structure of Silica Glass by X-Ray Diffraction Studies*”, Jour. Amer. Ceram. Soc., 21 (2) 49-54 (1938).
- [8] – *Warren, B. E.*, “*Summary of Work on Atomic Arrangement in Glass*”, J. Am. Ceramic Soc., v.24, 256 (1941).
- [9] – *Bischoe, J.; Warren, B. E.*, “*X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass*”, Ibid. 21 [8] 587-93 (1938).
- [10] – *Bischoe, J.; Pincus, A. G.; Smith Jr., C. S.; Warren, B. E.*, “*X-Ray Study of Lime-Phosphate and Lime-Borate Glass*”, Ibid. 24 [4] 116-19 (1941).
- [11] - *Eisberg, R.; Resnick, R.*, “*QUANTUM PHYSICS of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*”, University of California, (8) 345-77, (1974).
- [12] – *Judd, B. R.*, “*Lawrence Radiation Laboratory*”, Phys. Rev., v.127, p. 750, University of California, (1962).
- [13] - *Ofelt, G. S.*, “*The Johns Hopkins University*”, J. Chem. Phys., v.37, p. 511, Baltimore, (1962).
- [14] – *Pontuschka, W. M.*, “*Absorção Óptica*”, Notas de aula do curso de espectroscopia, Universidade de São Paulo, (1998).

- [15] – Hutchings, M.T., “Solid State Physics”, (16) 227, Academic Press, (1964).
- [16] – Robinett, Richard W., “Quantum Mechanics: classical results, modern systems, and visualized examples”, Oxford University Press, New York, (1997).
- [17] – Zonetti, L.F.C., “Espectroscopia Óptica de Vidros Dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} ”, Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, (1999).
- [18] – Condon, E. U.; Shortley, G.H., “The Theory of Atomic Spectra”, (1959).
- [19] – Gasiorowicz, S., “Quantum Physics”, A Wiley International Edition, University of Minnesota, (1974).
- [20] – Pecoraro, E., “Estudo Espectroscópico de Vidros à Base de Aluminato de Cálcio Dopados Com Nd^{3+} e de Vidros à Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pd^{3+} e Pd^{3+}/Yb^{3+} ”, Dissertação de mestrado apresentada ao instituto de Física de São Carlos, (1999).
- [21] – Carnall, W. T., Argonne National Lab. Report ANL – 78-XX-95, (1978).
- [22] – Carnall, W. T.; Fields, P.R.; Rajnak, K.; “Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb^{3+} ”, The Journal of Chemical Physics. V. 49 (10) (1968).
- [23] – Apostila “Física para Ciências Farmacêuticas”, IFUSP, (1984).
- [24] – Pontuschka, W.M.; Santos, João G.; Kanashiro, Luzia S.; Dantas, N.O. and Mao Sen, “Magneto-Optical Tb^{3+} Glass: Optical and TL Characterization”, Physics Institute of São Paulo University, (1996).
- [25] – Dantas, Noelio O.; Pontuschka, Walter M.; Santos, João G.; Kanashiro, Luzia S. and Mao Sen, “Optical and Thermoluminescent Properties of a Multicomponent Fluorophosphate Glass with Tb and Ce”, Physics Institute of São Paulo University, (2), 49-57, (1995).
- [26] – Vuolo, José H., “Fundamentos da Teoria de Erros”, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, (1992).
- [27] – Ono, Luis Katsuya, “Medida do índice de refração de sólidos e líquidos com o refratômetro de Abbe”, Instituto de Física - USP, São Paulo, (2001).
- [28] – Cheng, Zh. X.; Zhang, Sh. J.; Han, J. R.; Chen, H. Ch., Lu, Q. M and Guo, H. C., “Optical Parameters of $NaY(WO_4)_2$ Crystals Doped with Pr and Ho”, The State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, P.R. China, (36), 449-455, (2001).
- [29] – Sen, Mao, “Preparation techniques of special glasses”, Mini curso de pós-graduação oferecido no instituto de física da Universidade de São Paulo, (1991).

- [30] – Tanabe, S.; Sugimoto, N.; Ito, S.; Hanada, T. “Broad-band 1,5 μm emission of Er^{3+} ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier”, Journal of Luminescence, 87-89, 670-672, (2000).

Apêndices

Apêndice I - SAMPLES OF GLASSES

Number	Composition (w t %)	Melting Temperature
H 84 – 114	7.49 NaPO ₃ 16.45 MgF ₂ 16.38 CaF ₂ 17.66 SrF ₂ 11.63 BaF ₂ 30.39 AlF ₃ Additional 8 Tb ₂ O ₃ 0.5 CeO ₂	850 °C Platinum Crucible
H 90 – 47	21 SiO ₂ 9 Al ₂ O ₃ 58Tb ₂ O ₃ 4.0 MgO 3 B ₂ O ₃ 2 ZnO 1.0 Sb ₂ O ₃	1470 °C Platinum Crucible

Apêndice II – SISTEMAS LINEARES INCOMPATÍVEIS

Após a realização de um experimento, é comum ter que determinar uma função y que depende linearmente de variáveis $x_1, x_2, \dots, x_n$, isto é,

$$y = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n, \quad (\text{I})$$

em que c_i , $i = 1, 2, \dots, n$, são constantes desconhecidas e que devem ser determinadas. Em geral, os c_i são determinados experimentalmente, perfazendo-se um certo número de medidas das grandezas $x_1, x_2, \dots, x_n$ e y . Se designarmos por $x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn}, y_j$ os resultados correspondentes à j -ésima medida, podemos obter $c_1, c_2, \dots, c_n$ a partir do sistema de equações:

$$\begin{cases} x_{11}c_1 + x_{12}c_2 + \dots + x_{1n}c_n = y_1 \\ x_{21}c_1 + x_{22}c_2 + \dots + x_{2n}c_n = y_2 \\ \dots + \dots + \dots + \dots = \dots \\ x_{m1}c_1 + x_{m2}c_2 + \dots + x_{mn}c_n = y_m \end{cases} \quad (\text{II})$$

Normalmente, porém, o número m de medidas é muito maior que o número n de incógnitas e, devido a erros experimentais, o sistema (II) é incompatível e sua solução só pode ser obtida aproximadamente. Portanto, o problema que precisa ser resolvido é o da determinação dos $c_1, c_2, \dots, c_n$, de modo que o lado esquerdo das equações (II) forneça resultados tão “próximos” quanto possíveis dos correspondentes resultados do lado direito.

Precisamos, antes de resolver o problema, definir o conceito de proximidade. Como medida dessa proximidade, adotaremos o quadrado da distância euclidiana entre y e z do $\Re^m$, em que

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix} x_{11}c_1 + x_{11}c_1 + \cdots + x_{11}c_1 \\ x_{11}c_1 + x_{11}c_1 + \cdots + x_{11}c_1 \\ \cdots + \cdots + \cdots + \cdots \\ x_{11}c_1 + x_{11}c_1 + \cdots + x_{11}c_1 \end{bmatrix} \quad (\text{III})$$

Assim,

$$Q = \|z - y\|^2 = \sum_{j=1}^m (x_{i1}c_1 + x_{i2}c_2 + \cdots + x_{in}c_n - y_i)^2 \quad (\text{IV})$$

Esse problema pode ser facilmente resolvido determinando-se a projeção $y \in \Re^m$ sobre o subespaço gerado pelos vetores:

$$g_1 = \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{21} \\ \vdots \\ x_{m1} \end{bmatrix}, \quad g_2 = \begin{bmatrix} x_{12} \\ x_{22} \\ \vdots \\ x_{m2} \end{bmatrix}, \quad \dots, \quad g_3 = \begin{bmatrix} x_{13} \\ x_{23} \\ \vdots \\ x_{m3} \end{bmatrix} \quad (\text{V})$$

uma vez que o vetor z que procuramos, de modo a que a distância $\|z - y\|^2$ seja mínima, pode ser expresso como:

$$z = c_1 g_1 + c_2 g_2 + \dots + c_n g_n. \quad (\text{VI})$$

Isto é, $z \in$ ao sub-espço gerado por $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_n$. Supondo os $\mathbf{g}_i$, $i = 1, 2, \dots, n$, linearmente independentes, a soluo do problema é dada por:

$$\begin{bmatrix} (g_1, g_1) & (g_2, g_1) & \cdots & (g_n, g_1) \\ (g_1, g_2) & (g_2, g_2) & \cdots & (g_n, g_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ (g_1, g_n) & (g_2, g_n) & \cdots & (g_n, g_n) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (y, g_1) \\ (y, g_2) \\ \vdots \\ (y, g_n) \end{bmatrix} \quad (\text{VII})$$

em que:

$$(g_i, g_j) = \sum_{k=1}^m x_{ki} x_{kj} \quad ; \quad (y, g_j) = \sum_{k=1}^m y_k x_{kj}$$

(VIII)

Apêndice III – INVERSÃO DE MATRIZES

Para uma matriz M quadrada de ordem n

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & \cdots & m_{1n} \\ m_{21} & m_{22} & \cdots & m_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ m_{n1} & m_{n2} & \cdots & m_{nn} \end{bmatrix} \quad (\text{IX})$$

o cofator de um elemento m_{ij} é definido por

$$\text{cof}(m_{ij}) = (-1)^{i+j} \Delta_{ij} \quad (\text{X})$$

onde Δ_{ij} é o determinante da matriz obtida suprimindo da matriz M a linha i e a coluna j , correspondentes ao elemento M_{ij} . O determinante da matriz M pode ser calculado a partir de qualquer linha j como

$$\Delta = \det(M) = \sum_{k=1}^n m_{jk} \text{cof}(m_{jk}) \quad (\text{XI})$$

Isto é, multiplicando cada elemento da linha j pelo respectivo cofator e somando os resultados. A mesma regra é válida em relação a uma coluna. A inversa da matriz M é dada por

$$M^{-1} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} \text{cof}(m_{11}) & \text{cof}(m_{21}) & \cdots & \text{cof}(m_{n1}) \\ \text{cof}(m_{12}) & \text{cof}(m_{22}) & \cdots & \text{cof}(m_{n2}) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \text{cof}(m_{1n}) & \text{cof}(m_{2n}) & \cdots & \text{cof}(m_{nn}) \end{bmatrix} \quad (\text{XII})$$

Isto é, a matriz inversa é a transposta da matriz dos cofatores, multiplicada por $(1/\Delta)$.

Apêndice IV – FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1:

Produto interno $\langle g_i; g_j \rangle$. g_i, g_j são vetores geradores do sub-espço sobre o qual efetua-se a projeção de $y \in \mathfrak{R}^n$. ($i \in [1, n]$; $j \in [1, n]$ e $k \in [1, m]$).

Fluxograma 2:

Produto interno $\langle y; g_j \rangle$.

Fluxograma 3:

Cálculo dos determinantes parciais Δ_{lc} . l representa o número de linhas, c é o número de colunas. k, w contadores auxiliares; δ_{ij} , elementos da matriz para cálculo dos determinantes parciais; D é a diagonal principal da matriz $\delta = [\delta_{ij}]$; p , contador auxiliar para D ; d é a diagonal secundária da matriz $\delta = [\delta_{ij}]$; s , contador auxiliar para d .

Fluxograma 4:

Cofatores de $G = [g_{ij}]$.

Fluxograma 5:

Matriz transposta dos cofatores de $G = [g_{ij}]$.

Fluxograma 6:

Determinante Δ de $G = [g_{ij}]$.

Fluxograma 7:

Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_i). $i \in [1 ; n]$.

Fluxograma 8:

Cálculo da medida de qualidade Q . q é o acumulador dos valores parciais de Q .

Apêndice V – ROTINAS

Rotina 1:

Produto interno $\langle g_i, g_j \rangle$. g_i, g_j são vetores geradores do sub-espço sobre o qual efetua-se a projeção de $y \in \mathfrak{R}^n$. ($i \in [1, n]$; $j \in [1, n]$ e $k \in [1, m]$).

Private Sub ProdutoInternoGG(intM As Integer, intN As Integer)

 'Declaração de variáveis locais

 Dim intI As Integer 'Contador de vetores geradores 1

 Dim intJ As Integer 'Contador de vetores geradores 2

 Dim intk As Integer 'Contador de equações

 On Error GoTo ErrProdutoInternoGG

 For intI = 1 To intN

 For intJ = 1 To intN

 mdblpG(intI, intJ) = 0

 For intk = 1 To intM

 mdblpG(intI, intJ) = mdblpG(intI, intJ) + (mdblG(intk, intI) * mdblG(intk, intJ))

 Next intk

 Next intJ

 Next intI

 Exit Sub

ErrProdutoInternoGG:

 MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description

End Sub

Obs.: mdblpG(intI, intJ) e mdblG(intk, intI) são variáveis de módulo.

Rotina 2:

Produto interno $\langle y; g_j \rangle$.

```
Private Sub ProdutoInternoYG(intM As Integer, intN As Integer)
    'Variáveis locais
    Dim intJ As Integer 'Contador de vetores geradores 2
    Dim intk As Integer 'Contador de equações

    On Error GoTo ErrProdutoInternoYG
    For intJ = 1 To intN
        mdblPy(intJ) = 0
        For intk = 1 To intM
            mdblPy(intJ) = mdblPy(intJ) + (mdblY(intk) * mdblG(intk, intJ))
        Next intk
        intJ = intJ
    Next intJ
    Exit Sub
ErrProdutoInternoYG:
    MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub
```

Obs.: mdblPy(intJ) e mdblY(intk) são variáveis de módulo.

Rotina 3:

Cálculo dos determinantes parciais Δ_{lc} . l representa o número de linhas, c é o número de colunas. k, w contadores auxiliares; δ_{ij} , elementos da matriz para cálculo dos determinantes parciais; D é a diagonal principal da matriz $\delta = [\delta_{ij}]$; p, contador auxiliar para D; d é a diagonal secundária da matriz $\delta = [\delta_{ij}]$; s, contador auxiliar para d.

```
Private Sub SubDeterminantes(intN As Integer)
'Declaração de variáveis locais
Dim intL As Integer 'Contador de linha da matriz dos produtos internos <g(l),g(k)>
Dim intC As Integer 'Contador de coluna da matriz dos produtos internos <g(l),g(k)>
Dim intI As Integer 'Contador de linha da matriz do subdeterminante Delta(i,j)
Dim intJ As Integer 'Contador de coluna da matriz do subdeterminante Delta(i,j)
Dim intk, intW As Integer 'Contador de linha auxiliar, 'Contador de coluna auxiliar

On Error GoTo ErrSubDeterminantes
For intL = 1 To intN
For intC = 1 To intN
intI = 1
'Determina os elementos para o cálculo do subdeterminante
For intk = 1 To intN
intJ = 1
If intk <> intL Then
For intW = 1 To intN
If intW <> intC Then
mdblSubAux(intI, intJ) = mdblPg(intk, intW)
intJ = intJ + 1
End If
Next intW
intI = intI + 1
End If
Next intk
Dim dblDiagPrincipal, dblDiagSecundaria As Double
Dim dblAuxP, dblAuxS As Integer
'Calcula os subdeterminantes
dblDiagPrincipal = 1
dblDiagSecundaria = 1
dblAuxP = 0
dblAuxS = 0
For intk = 1 To (intN - 1)
For intW = 1 To (intN - 1)
If intk = intW Then
dblDiagPrincipal = dblDiagPrincipal * mdblSubAux(intk, intW)
dblAuxP = 1
Else
dblDiagSecundaria = dblDiagSecundaria * mdblSubAux(intk, intW)
dblAuxS = 1
End If
Next intW
Next intk
mdblSub(intL, intC) = dblDiagPrincipal * dblAuxP - dblDiagSecundaria * dblAuxS
Next intC
Next intL
Exit Sub
ErrSubDeterminantes:
MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub
```

Rotina 4:

Cofatores de $G = [g_{ij}]$.

```
Private Sub Cofatores(intN As Integer)
    'Variáveis locais
    Dim intI As Integer 'Contador de linha da matriz dos cofatores
    Dim intJ As Integer 'Contador de coluna da matriz dos cofatores

    On Error GoTo ErrCofatores
    For intI = 1 To intN
        For intJ = 1 To intN
            mdblCof(intI, intJ) = ((-1) ^ (intI + intJ)) * mdblSub(intI, intJ)
        Next intJ
    Next intI
    Exit Sub
ErrCofatores:
    MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub
```

Rotina 5:

Matriz transposta dos cofatores de $G = [g_{ij}]$.

```
Private Sub TranspostaCofatores(intN As Integer)
    'Variáveis locais
    Dim intI As Integer 'Contador de linha da matriz transposta dos cofatores
    Dim intJ As Integer 'Contador de coluna da matriz transposta dos cofatores

    On Error GoTo ErrCofatores
    For intI = 1 To intN
        For intJ = 1 To intN
            mdbITranspCof(intJ, intI) = mdbICof(intI, intJ)
        Next intJ
    Next intI
    Exit Sub
ErrCofatores:
    MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub
```

Rotina 6:

Determinante Δ de $G = [g_{ij}]$.

Private Sub Deteminante(intN As Integer)

'Variáveis locais

Dim intk As Integer 'Contador do somatório para cálculo do determinante

'Constantes locais

'Como para a escolha de qualquer j o valor do determinante é o mesmo, _
então, por simplicidade, escolho j=1

Const cstJ = 1

On Error GoTo ErrDeteminante

For intk = 1 To intN

 mdblDeterminante = mdblDeterminante + mdblPg(cstJ, intk) * mdblCof(cstJ, intk)

Next intk

Exit Sub

ErrDeteminante:

 MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub

Rotina 7:

Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_i). $i \in [1 ; n]$.

```
Private Sub CalculoParametros(intN As Integer)
    'Variáveis locais
    Dim intI As Integer 'Contador de linha da matriz transposta dos cofatores de G
    Dim intJ As Integer 'Contador de coluna da matriz transposta dos cofatores de G

    On Error GoTo ErrCalculoParametros

    For intI = 1 To intN
        mdblPar(intI) = 0
        For intJ = 1 To intN
            mdblPar(intI) = mdblPar(intI) + (1 / mdblDeterminante) * mdblTranspCof(intI, intJ) * mdblPy(intJ)
        Next intJ
    Next intI
    Call MostraParametros(intN)
    Exit Sub
ErrCalculoParametros:
    MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub
```

Rotina 8:

Cálculo da medida de qualidade Q. q é o acumulador dos valores parciais de Q.

```
Private Sub CalculoErro(intM As Integer, intN As Integer)
    'Variáveis locais
    Dim intI As Integer 'Contador de equações
    Dim intJ As Integer 'Contador de incógnitas
    Dim dblErro As Double 'Acumulador parcial do erro

    On Error GoTo ErrCalculoErro

    For intI = 1 To intM
        dblErro = 0
        For intJ = 1 To intN
            dblErro = dblErro + mdblG(intI, intJ) * mdblPar(intJ)
        Next intJ
        dblErro = (dblErro - mdblY(intI)) ^ 2
        mdblErroQ = mdblErroQ + dblErro
    Next intI
    Call MostraErroQ(intN)
    Exit Sub
ErrCalculoErro:
    MsgBox "Número do Erro : " & Err.Number & " Descrição do Erro : " & Err.Description
End Sub
```