

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA**

**Estudo Espectroscópico dos Vidros Sódio Aluminofosfatos:
Matrizes não Dopadas e Dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+}**

OK

USP/IFSC/SBI

Daniel Leandro Rocco



8-2-001452

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes

**São Carlos
2002**

**IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO**

Rocco, Daniel Leandro

“Estudo espectroscópico dos vidros sódio aluminofosfatos: matrizes não dopadas e dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} ”/ Daniel Leandro Rocco – São Carlos, 2002

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 93

Área: Física Aplicada

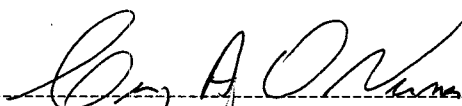
Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

1. Vidros, 2. Fosfatos, 3. Terras -raras

I. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DANIEL LEANDRO ROCCO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA APLICADA, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14/05/2002.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES(Orientador) – IFSC/USP



Prof. Dr. SÉRGIO GAMA – UNICAMP



Prof. Dr. DARIO ANTONIO DONATTI – UNESP

*Dedico este trabalho à minha família; minha mãe Aparecida, meu pai
Claudinei e meus irmãos José Claudinei, Marcio e Sidnei*

Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Antonio pela orientação e pelo churrasco.

Ao Cnpq pelo auxílio financeiro.

Às bibliotecárias do IFSC que sempre foram prestativas e gentis.

Aos meninos da oficina mecânica, Gerson, Robertinho, Maurão e Cidinho.

Às secretárias Cláudia e Éster.

À Wladerez que sempre tirou minhas dúvidas referentes às burocracias, pacientemente.

Aos técnicos do Laboratório de Laser e Aplicações,; Josimar, João, Rui e Bisnaga pela amizade e auxílio na parte experimental, informática e até de impressão da dissertação.

Aos amigos de grupo e das baladas, Sandro, Acácio, Juraci, Viviane, Djalmir, Carlão, Ariane, Gláucia, Thais, Renata, Alessandra, Edmundo, Samuel, Andréa, Dione e Paulo Alexandre que me ajudaram no trabalho de laboratório, em discussões de resultados, na parte computacional e também na correção e impressão da dissertação. E é lógico pela organização do churrasco.

À Pat Simões, pela enorme ajuda na correção da dissertação, pelos exercício de Tópicos de métodos numéricos....e por sempre ser uma companhia agradável. Muito obrigado minha linda e eu amo você.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	V
Resumo	VII
Abstract	VIII
Introdução	1
Referências Bibliográficas	4
Capítulo 1 - Considerações Gerais Sobre Vidros e os Elementos Terras-raras.	5
1.1 - Considerações Gerais sobre os Vidros	5
1.1.1 - Histórico	6
1.1.2 - Vidros	6
1.2 - Considerações Gerais sobre os Terras-Raras	11
1.2.1 - Propriedades dos Terras-Raras	12
1.2.2 - Európio	14
1.2.3 - Neodímio Nd ³⁺	16
1.3 - Referências Bibliográficas	29
Capítulo 2 - Considerações Teóricas	21
2.1 - Teoria de Judd-Ofelt	21
2.1.1 - Desenvolvimento da Teoria	22
2.1.2 - Parâmetros de Judd-Ofelt para Eu ³⁺	24
2.1.2.1 - Emissão	25
2.2 - Teoria de Transferência de Energia de Dexter	28
2.3 - Referências Bibliográficas	34
Capítulo 3 - Parte Experimentos	35
3.1 - Preparação das Amostras	35
3.2 - EDX (Energy Dispersive X-Ray)	36
3.3 - Transmissão no Infravermelho e Absorção no ultravioleta, visível, infravermelho e infravermelho distante	37

3.4 - Raman	39
3.5 – Luminescência (Amostras com Eu^{3+} e Nd^{3+})	41
3.6 - Tempo de Vida	42
3.7 - Luminescência sob Excitação Seletiva	43
3.8 - Excitação com Lâmpada	44
3.9 - Excitação com Laser	46
3.10 - Referências Bibliográficas	48
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	49
4.1 - Amostras não Dopadas	49
4.1.1 - EDX	50
4.1.2 - Densidade e Índice de Refração	50
4.1.3 - Transmissão no Infraermelho (IV) e Absorção no infravermelho	
Distante	52
4.1.4 - Raman	55
4.2 - Amostras Dopadas com Eu_2O_3	56
4.2.1 - EDX	57
4.2.2 – Absorção	57
4.2.3 - Luminescência	58
4.2.4 - Tempo de Vida	60
4.2.5 - Judd-Ofelt	61
4.2.6 - Excitação	64
4.2.7 - Luminescência sob Excitação Seletiva	67
4.2.8 - Excitação na $^5\text{D}_0$ com Laser	68
4.3 - Amostras Dopadas com Nd_2O_3	71
4.3.1 - EDX	72
4.3.2 - Absorção (UV-Vis.-IV)	72
4.3.3 - Luminescência	74

4.3.4 - Judd-Ofelt	76
4.3.5 - Dexter	78
4.3.6 - Tempo de Vida	80
4.3.7 - Amostras Dopadas com Nd ₂ O ₃ com Densidade de íons Constante	82
4.4 - Amostras Preparadas à Atmosfera de N ₂	84
4.4.1 - EDX	84
4.4.2 - Transmissão no Infravermelho	85
4.4.3 - Tempo de Vida	86
4.4.4 - Luminescência	87
Referências Bibliográficas	89
Conclusões	90
Apêndice A - Cálculos Dos Parâmetros de Judd-Ofelt do Eu ³⁺	94
Apêndice B- - Cálculos Dos Parâmetros de Judd-Ofelt do Nd ³⁺	101

Lista de Figuras

- Figura 1.1** - a) Unidade estrutural básica (tetraedro PO_4). b) Unidade estrutural conectada à outras unidades estruturais e ao oxigênio terminal duplamente ligado. c) Estrutura da cadeia fosfata do vidro P_2O_5 . 9
- Figura 1.2** - (a) cadeia linear do vidro fosfato, que surge com a inclusão de algum modificador ; (b) Estrutura do vidro fosfato, mostrando o aparecimento dos oxigênios não ligados mediante a inclusão do modificador NaO . 10
- Figura 1.3**- Representação das diferentes unidades estruturais que os vidros fosfatos podem apresentar, lembrando que o "O" representa um oxigênio ligado à um cátion e à um fósforo (oxigênio ligado). 11
- Figura 1.4**- Diagrama mostrando o desdobramento, a partir da configuração 4f, dos níveis de energia do íon Nd^{3+} devido à interação eletrostática (H_{coul}), Spin-Órbita (H_{so}) e do campo cristalino (H_{cc}). 13
- Figura 1.5** - Níveis de energia dos terras-raras trivalentes em LaCl_3 [30]. 14
- Figura 1.6** - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} na matriz sódio aluminofosfato, 15
- Figura 1.7** - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Nd^{3+} para ilustrar o processo de luminescência. 17
- Figura 1.8** - Diagrama representativo dos processos de relaxação cruzada e a migração entre íons neodímio. 18
- Figura 2.1** - (esquerda) diagrama parcial de níveis de energia do Eu^{3+} esquematizando o processo de luminescência a partir do nível $^5\text{D}_0$. (direita) espectro de emissão do Eu^{3+} . 27
- Figura 2.2**- Representação das distâncias relativas entre núcleos e núcleo-elétron no caso de uma transferência de energia. 28
- Figura 2.3**- Representação do processo de relaxação cruzada, e de migração envolvendo dois íons Nd^{3+} [12]. 29
- Figura 2.4** - Superposição da banda de emissão do doador com a absorção do aceitador. 32
- Figura 3.1** - Esquema do espectrômetro Magna FT-IR Nicolet mod. 850. 38
- Figura 3.2** - Esquema da trajetória da luz no espectrofotômetro Lambda 900 39
- Figura 3.3**- Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de Raman 40
- Figura 3.4** - Foto do monocromador triplo e do microscópio 41
- Figura 3.5** - Esquema da montagem experimental das medidas de luminescência das amostras dopadas com Eu^{3+} . 41

- Figura 3.6** - Esquema da montagem experimental das medidas de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 . **42**
- Figura 3.7** - Esquema da montagem experimental das medidas de tempo devida, das amostras dopadas com Nd^{3+} e Eu^{3+} . **43**
- Figura 3.8** - Montagem experimental das medidas de luminescência sob excitação seletiva do nível $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} . **44**
- Figura 3.9** - Esquema de excitação modificado a partir do espectrofotômetro Cary 14. **45**
- Figura 3.10** - Foto do aparelho Cary 14 modificado utilizado nas medidas de excitação. **46**
- Figura 3.11** - Esquema da montagem experimental das medidas de excitação utilizando o laser de Corante (Rodamina) como fonte de excitação. **47**
- Figura 4.1**- Gráfico da densidade versus a concentração de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. **51**
- Figura 4.2** - Gráfico do índice de refração das amostras versus a concentração de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. **51**
- Figura 4.3** - Gráfico da transmissão pelo comprimento de onda. Todas as amostras tinham mesma espessura. **53**
- Figura 4.4**- Superposição dos espectros de absorção na região do IV distante das amostras trituradas e diluídas em KBr. **54**
- Figura 4.5** - Superposição dos espectros raman das matrizes sódio aluminofosfato (a linha vertical é apenas um guia para os olhos). **55**
- Figura 4.6**- Espectro de absorção da amostra 40Al dopada com 3% Eu_2O_3 (direita). E diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} na matriz sódio aluminofosfato O "" representa as transições indiretas. **58**
- Figura 4.7**- (direita) Espectros de emissão da amostra 40Al à $T = 300 \text{ K}$ e $T = 4,2 \text{ K}$ com 0,12% Eu_2O_3 . No detalhe a banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ à $T = 4,2 \text{ K}$ das amostras 0Al, 40Al e 80Al. (esquerda) Diagrama parcial de níveis de energia com as bandas de emissão. **59**
- Figura 4.8**- Evolução temporal da intensidade da luminescência referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ das amostras 0Al, 40Al e 80Al dopadas com 0.14% Eu_2O_3 . **60**
- Figura 4.9** - Espectros de excitação da amostra 0Al à $T=300$ e 5K . BLF é a banda lateral de fônons associada à transição eletrônica $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$. **65**
- Figura 4.10** - Espectros de excitação das amostras 0Al, 40Al e 80Al, onde se mostra a banda lateral de fonôn (BLF) associada a transição eletrônica pura (TEP). A diferença na posição das duas bandas corresponde à energia de fonôn da matriz. **66**

- Figura 4.11** - Espectros de luminescência da amostra 80Al dopada com 0.14% Eu_2O_3 , obtidos excitando seletivamente o nível $^5\text{D}_0$ em 5 posições diferentes. **68**
- Figura 4.12** - Espectros de excitação monitorando a emissão referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em oito λ 's diferentes e se vê também que todos os espectros estão "dentro" da largura da banda referente à transição não degenerada $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$. **69**
- Figura 4.13** - Esquema simplificado do diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} , mostrando as emissões ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) do Eu^{3+} em diferentes sítios da matriz vítrea. **70**
- Figura 4-14** -. (a) Diagrama de níveis de energia do neodímio, construído a partir do espectro de absorção e da referência [25]. (b) Espectro de absorção da amostra 2.1Nd. **73**
- Figura 4-15** - Espectro de emissão da amostra 2.1Nd, excitando com a linha 514 nm do laser de argônio. No detalhe a área da banda 1060 nm em função da densidade de íons Nd^{3+} . **74**
- Figura 4-16** - Espectro de emissão da amostra 1.0Nd, excitando com laser de diodo em 808 nm. No detalhe a área da banda 1060nm em função da densidade de íons Nd^{3+} . **75**
- Figura 4-17** - Diagrama de níveis de energia mostrando as emissões a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ (1340nm), $^4\text{I}_{11/2}$ (1060nm) e $^4\text{I}_{9/2}$ (890nm), com excitação em 514nm (a) e 808 nm (b). **76**
- Figura 4-18** - Esquema ilustrando a migração entre dois íons Nd^{3+} que envolvendo o nível $^4\text{F}_{3/2}$. **78**
- Figura 4-19** - Superposição das bandas de absorção e de emissão, relacionada à migração entre íons Nd^{3+} . **79**
- Figura 4-20** - Dependência do tempo de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ com a densidade de íons, onde monitorou-se a emissão correspondente à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. **80**
- Figura 4-21** - Eficiência quântica de emissão do nível $^4\text{F}_{3/2}$ em função da concentração de dopante. **81**
- Figura 4-22** - Espectros de excitação da amostra 0Al, 50Al e 80Al com 1.3% de Nd_2O_3 , normalizados à unidade pela banda em 800nm. **83**
- Figura 4-23** - Comparação da transmissão da amostra 20Al preparada sob atmosfera de N_2 e no ar. **85**
- Figura 4-24** - Comparação das curvas de decaimento da intensidade luminescência no tempo, de duas amostras 40Al com baixa concentração em massa de Nd_2O_3 , onde uma foi preparada á vácuo e a outra a atmosfera de N_2 . **86**
- Figura 4-25** - Comparação dos tempos de vida das amostras preparadas á atmosfera N_2 e no ar. **87**

Figura 4-26 - Espectro de luminescência da amostra 2.6Nd desidratada.	88
Figura 4-27 - Área da banda de emissão posicionada em 1060 nm, em função da densidade de íons de Nd^{3+} das amostras preparadas no ar e sob atmosfera de N_2 .	88
Figura A-1 - Espectro de absorção da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 , onde se mostram as bandas, indicadas com suas respectivas transições. As transições indiretas estão indicadas com um asterisco (*), enquanto que as bandas utilizadas para calcular a força de oscilador, estão indicadas com o Ω .	95
Figura A-2 - Espectros de emissão da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 (direita), originário das transições a partir do nível $^5\text{D}_0$ (esquerda).	97
Figura A-3 - Esquema das transições a partir do nível $^5\text{D}_0$.	98
Figura B-1 - Espectro de absorção da amostra 2.7Nd.	102
Figura B-2 - Esquema das quatro possíveis transições a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} .	104

Lista de Tabelas

Tabela 2-1- Elementos de matriz corrigidos.	25
Tabela 2-2 - Elementos de matriz referentes à emissão a partir do nível 5D_0 [10]	28
Tabela 4-1- Composições determinadas a partir dos valores obtidos pelas medidas de EDX.	50
Tabela 4-2- Valores das concentrações nominais e medidas por EDX do Alumínio (Al), fósforo (P), sódio (Na) e európio (Eu)	57
Tabela 4-3- Posição do nível 5D_0 e largura à meia altura da banda de emissão referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a $T = 4,2$ K.	59
Tabela 4-4- Tempos de vida das amostras 0Al, 40Al e 90Al dopadas com 0,14 e 3 % em massa de Eu_2O_3 .	61
Tabela 4-5- Valores dos Ω 's, das probabilidades de transição radiativa (A_J) e tempos de vida radiativos (τ_{rad}) do nível 5D_0 , determinados pela emissão e absorção.	62
Tabela 4-6- Valores da energia de fônon e da força de acomplamento eletrôn-fônon	66
Tabela 4-7- Composição e densidade de dopante das amostras, determinadas a partir das medidas de EDX.	72
Tabela 4-8 - Força de oscilador de dipolo elétrico experimental (F_{exp}) e teórica (F_{teo}) de todas as transições referentes às bandas observadas no espectro de absorção.	77
Tabela 4-9 - Probabilidades de transição radiativa (A_J), razões de ramificação e tempo de vida radiativo do nível metaestável ${}^4F_{3/2}$.	78
Tabela 4-10 – Composições e densidade de íons determinados por EDX.	84
Tabela A-1 - Áreas e posição das bandas utilizadas para determinar os parâmetros de Judd-Ofelt, da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 .	96
Tabela A-2- Elementos de matriz corrigidos, referentes as transições indicadas abaixo [2].	96
Tabela A-3 - Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 .	97
Tabela A-4 - Elementos de matriz referentes à emissão a partir do nível 5D_0 [2]	97
Tabela A-5 - Valores das probabilidades de transição radiativa (A_n), e a probabilidade de transição radiativa total	98
Tabela A-6 - Valores das probabilidades de transição radiativa, da amostra 40Al com 3% Eu_2O_3 , determinadas via espectros de emissão.	100

Tabela A-7 - Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, da amostra 40Al com 3%Eu ₂ O ₃ , determinados via espectro de emissão.	100
Tabela B-1 - Elementos de matriz do Nd ³⁺ determinados por Carnall.	102
Tabela B-2 - Valores das forças de oscilador por dipolo magnético e suas respectivas transições do Nd ³⁺ .	103
Tabela B-3 - Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, da amostra 2.7Nd.	103
Tabela B-4 - Elementos de matriz associados às transições a partir do nível ⁴ F _{3/2} .	104
Tabela B-5 - Valores das taxas de transição de decaimento radiativo a partir do nível ⁴ F _{3/2} .	104

Resumo

No presente trabalho, fizemos um estudo espectroscópico do vidro sódio aluminofosfato, cuja composição é $(100-x)(\text{NaPO}_3)_3 - x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, visando utilizar a referida matriz como possível meio ativo para laser. Para isso, caracterizamos matrizes vítreas não dopadas e dopadas com o íon terra-rara Eu^{3+} e Nd^{3+} .

Nas matrizes não dopadas, procurou-se avaliar como algumas propriedades ópticas, como por exemplo, transmissão e alguns parâmetros estruturais (energia de fônons) se comportavam mediante a substituição sistemática do $(\text{NaPO}_3)_3$ pelo $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

O uso do Eu^{3+} como íon opticamente ativo nesta matriz vítrea, se deve às suas excelentes características como elemento de prova. Para a caracterização destas amostras utilizamos diferentes técnicas, como por exemplo, excitação, luminescência sob excitação seletiva, absorção luminescência e tempo de vida. Os resultados obtidos, mostraram que com o aumento do alumínio a energia de fônons do vidro aumenta, o tempo de vida do nível $^5\text{D}_0$ diminui e as bandas de emissão se alargam, o que indica que o alumínio causa uma desordem estrutural. O íon Nd^{3+} , por ser um dos mais eficientes íons lasers, teve suas emissões avaliadas em função da composição, buscando uma matriz que otimizasse os parâmetros referentes à emissão laser. Devido a presença do grupo OH^- na estrutura do vidro, o tempo de vida do nível laser $^4\text{F}_{3/2}$ era menor que o calculado pela teoria de Judd-Ofelt, provocando então, uma baixa eficiência quântica de emissão (da ordem de 0.75). Então, a fim de evitar a presença dos referidos grupos, preparamos algumas amostras em atmosfera de nitrogênio (N_2) dopadas com Nd^{3+} , conseguindo assim, aumentar a eficiência quântica de emissão para 0.98.

Abstract

In this work we have done a spectroscopic study on sodium aluminophosphate glasses of composition $(100-x)(\text{NaPO}_3) - x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, aiming to investigate the potential use of this glass host as laser active media when doped with Nd^{3+} . Undoped samples were characterized to evaluate on what extent some optical properties, as transmission, and structural parameters (phonon energies), would be affected by systematic substitution of $(\text{NaPO}_3)_3$ for $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Since Eu^{3+} present excellent characteristics as a probe element, samples doped with this ion were characterized by excitation, luminescence with or without selective excitation, absorption and lifetime measurements. The results indicated that the phonon energy of the glass increases with increasing aluminum content, the lifetime of excited $^5\text{D}_0$ state of Eu^{3+} decreases, and the emission bands are broadened. Such observations are evidences of an increase in structural disorder. Since Nd^{3+} is one of the most efficient laser ions, samples doped with it were also studied as a function of host compositional changes, aiming to optimize laser emission at $1.06 \mu\text{m}$. Due to the presence of OH^- groups in primarily prepared matrices, the experimental lifetime of laser level $^4\text{F}_{3/2}$ was shorter than the one calculated by the Judd-Ofelt theory, resulting in a small quantum efficiency (~ 0.75). To solve this inconvenience, Nd^{3+} doped samples were prepared under N_2 atmosphere and that way, the quantum efficiency raised to a value of 0.97.

INTRODUÇÃO:

A presente pesquisa enfoca o estudo espectroscópico da matriz vítrea sódio aluminofosfato, cuja composição é $(100-x)(\text{NaPO}_3)_3-x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. A escolha de um vidro óxido (fosfato), deve-se ao fato dele apresentar propriedades físicas únicas, tais como, alto coeficiente de expansão térmica, alta condutividade elétrica, baixa temperatura de transição vítrea e de amolecimento e baixa temperatura de preparação, quando comparado a outros vidros óxidos como silicatos e boratos [1]. Essas características tornam estes materiais ideais para estudos fundamentais de transição vítrea e efeitos de devitrificação [2]. Além disso, esses vidros também apresentam uma propriedade óptica muito interessante, uma janela de transmissão que vai do ultravioleta ao infravermelho [3]. Esta propriedade torna estes materiais candidatos à meio ativo para lasers que atuam nesta região espectral.

A vantagem de se utilizar vidros como meio ativo para lasers, ao invés de cristais, é que os vidros podem ser produzidos com qualidade óptica em grandes volumes isotrópicos e homogêneos. Além disso, as propriedades térmicas, mecânicas e o índice de refração podem ser ajustados pela variação da composição vítrea [4].

A principal diferença entre vidros e cristais lasers é a largura das linhas de absorção e emissão, as quais são mais largas nos vidros, em virtude da desordem estrutural a que o íon está exposto. Conseqüentemente, estas largas bandas de emissão (ΔE) permitem a construção de lasers com pulsos de luz extremamente curtos (Δt pequeno).

Os vidros fosfatos vêm sendo largamente utilizados como meios ativos para lasers, quando pretende-se obter alta energia (kilojoule) e alta potência de pico (terawatt)[5], simultaneamente. Segundo Campbell, J.H. [5], os íons opticamente ativos em materiais com este propósito devem apresentar uma grande seção de choque de emissão e longo tempo de vida da fluorescência para permitir a estocagem de energia.

Todos estes parâmetros podem ser otimizados mudando a composição da matriz vítrea. Em particular, a presença de alumínio na composição do vidro, diminui a seção de choque de emissão e aumenta a largura da linha de emissão. Além disso, na matriz sódio aluminofosfato, o alumínio reduz o coeficiente de expansão térmica, aumenta a temperatura de transição vítrea e melhora a resistência ao ataque da água [6].

Este trabalho tem como finalidade complementar um estudo que vem sendo feito pelo nosso grupo (Espectroscopia de Sólidos), com o objetivo de propor um novo modelo estrutural para a matriz sódio aluminofosfato. O estudo já realizado utilizou diferentes técnicas de caracterização, como por exemplo, NMR (nuclear magnetic resonance), XPS (X-ray photoemission spectra), DSC (differential scanning calorimeter) e espectroscopia Mossbauer. A contribuição deste trabalho, é a caracterização por espectroscopia óptica procurando avaliar algumas propriedades estruturais e ópticas da matriz sódio aluminofosfato, mediante a substituição sistemática do $(\text{NaPO}_3)_3$ pelo $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Para este propósito, foram preparadas, em atmosfera ambiente, amostras puras e dopadas com Eu^{3+} e Nd^{3+} . E para analisar o efeito da ausência do grupo OH^- na estrutura vítrea, uma amostra pura e algumas dopadas com Nd^{3+} , foram preparadas em atmosfera de N_2 .

O íon Eu^{3+} foi utilizado como elemento de prova, pois apresenta um sistema de níveis de energia relativamente simples, onde se observa uma transição não degenerada (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), que pode indicar a presença de múltiplos sítios catiônicos na matriz. Além disso, algumas transições, em particular ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, são hipersensitivas à vizinhança química. E a disposição dos níveis de energia é tal que o acoplamento com níveis vibracionais do grupo OH é muito fraco.

O íon terra-rara Nd^{3+} foi utilizado neste trabalho por ser um dos mais importantes íons laser. Os vidros lasers usados para se obter altas energias e alta potência de pico, os quais foram citados anteriormente, utilizam o Nd^{3+} como íon opticamente ativo. A grande virtude deste íon é uma intensa e eficiente emissão em torno 1060 nm, proveniente da operação de um sistema de quatro níveis. Esta emissão é largamente

utilizada em lasers comerciais aplicados à medicina e à odontologia [7]. Existe uma outra emissão em torno de 1340 nm, referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, também utilizada para laser, entretanto esta emissão é menos eficiente que aquela em 1060 nm em virtude de uma absorção do estado excitado, referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ [8]. Outra aplicação desta emissão é em amplificadores de fibras ópticas [9].

Na próxima seção deste trabalho, encontra-se uma sucinta descrição sobre a estrutura dos vidros fosfatos, e também algumas considerações sobre os elementos terras-raras, em particular o Eu^{3+} e o Nd^{3+} , os quais foram utilizados como íons opticamente ativos na matriz sódio aluminofosfato.

As duas teorias utilizadas na análise dos resultados obtidos experimentalmente são apresentadas no capítulo 2. A teoria de Judd-Ofelt explica como as intensas bandas de emissão e absorção observadas nos terras-raras acontecem entre estados da mesma configuração $4f^n$. E a teoria formulada por D. L. Dexter encontra uma expressão para a probabilidade de processos de transferência de energia ocorrerem entre íons Nd^{3+} .

No terceiro capítulo são mostrados os detalhes sobre arranjos experimentais das técnicas utilizadas na caracterização das amostras, assim como os detalhes sobre a preparação das amostras.

A discussão dos resultados obtidos se encontra no capítulo 4.

Terminamos a dissertação sintetizando as principais conclusões do estudo realizado.

Referências Bibliográficas:

- [1] - MOUSTAFA, Y.M.; EL-EGILI, K.; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 240, p. 144, 1998.
- [2] - GUO, G.; *Glass Technol.*, v. 39, n. 4, p. 138, 1998.
- [3] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and the Vitreous State*, Trad. do Francês William D. Scot and Claire Massart, Grã Bretanha, Cambridge University Prees, p. 330, 1991.
- [4] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and the Vitreous State*, Trad. do Francês William D. Scott and Claire Massart, Grã Bretanha, Cambridge University Prees, p. 341, 1991.
- [5] - CAMPBELL, J.H.; SURATWALA, T.I.; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 263&264, p. 318, 2000.
- [6] - BROW, R.K.; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 4, p. 913, 1993.
- [7] - MONCORGÉ, R. et al; *Opt. Mater.*, v. 12, p. 109, 1997.
- [8] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEKKER, p. 52, 1993
- [9] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEKKER, p. 60, 1993.

Capítulo 1 - Considerações Gerais Sobre Vidros e os Elementos Terras-raras.

Este capítulo apresenta uma breve discussão sobre vidros, um pequeno histórico e uma análise do que está reportado sobre a estrutura dos vidros sódio aluminofosfato. Também serão relatadas algumas propriedades dos íons terras-raras, assim como algumas características específicas dos íons Eu^{3+} e Nd^{3+} , os quais foram utilizados como os íons opticamente ativos na matriz vítrea citada.

1.1 - Considerações Gerais sobre os Vidros

Materiais vítreos têm inúmeras aplicações, que vão desde a construção civil até aplicações tecnológicas sofisticadas como fibras ópticas e meios ativos para lasers. Comparadas com os cristais, as matrizes vítreas são menos limitadas em tamanho e podem ser produzidas em grandes volumes isotrópicos e homogêneos com qualidade óptica, sendo que as propriedades térmicas, mecânicas e o índice de refração podem ser ajustados pela variação da composição vítrea [1]. Além disso, os materiais vítreos são relativamente simples de serem preparados [2].

A principal diferença entre vidros e cristais lasers é a largura das linhas de absorção e emissão, as quais são mais largas nos vidros, em virtude da desordem estrutural que circunda os íons opticamente ativos. Conseqüentemente, estas largas bandas de emissão permitem a construção de lasers com pulsos de luz extremamente curtos [3].

1.1.1 - Histórico [4]

Os mais antigos objetos vítreos feitos pelo homem foram descobertos no Egito e são datados de aproximadamente 3000 a.C. Entretanto, há relatos de que por volta de 4500 a.C. [5] já haviam métodos de manufatura de vidros.

Do século XIX a.C. até 100 a.C., a humanidade utilizou vidros apenas com funções decorativas. Usavam-no, por exemplo, como jóias e até como olhos de múmia. Como consequência, técnicas de manufatura de vidros por moldagem foram desenvolvidas nesta época.

Por volta de 50 a.C. a técnica de preparo por sopro, inventada pelos Fenícios, certamente revolucionou o preparo por moldagem, tal que, o preço do vidro reduziu consideravelmente, tornando popular o uso de recipientes feitos do mesmo. Com a queda do Império Romano, refugiados trouxeram a arte do sopro para Gênova, e esta foi difundida por toda a Europa, e Veneza foi predominantemente o mundo do vidro até o final do século VII. Neste mesmo século alguns trabalhadores moveram-se para a Inglaterra onde fornos a carvão foram introduzidos na confecção de vidros.

Já no início do século XVI, a França detinha o controle oficial da indústria do vidro. Em 1875, por exemplo, ocorreu uma diversificação na produção de vidros com a introdução de B_2O_3 e P_2O_5 na composição de vidros. E na atualidade se vê todos os métodos modernos de pesquisas em física, engenharia de materiais e química sendo empregados no estudo de vidros, pois estes são utilizados em inúmeras áreas, dentre elas áreas mais recentes e tecnologicamente mais sofisticadas, como o emprego de vidros para meios ativos de lasers e na confecção de fibras ópticas.

1.1.2 - Vidros

A Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM), definiu o termo *vidro* como sendo um produto inorgânico da fusão, que foi resfriado em condições rígidas de maneira a evitar a cristalização [6]. Entretanto, essa não é a melhor definição, pois se

conhecem técnicas de preparação de vidros que não utilizam a fusão. Por exemplo, a técnica de depósito por vapor e a técnica de sol-gel [7], onde todas as propriedades (densidade, propriedades mecânicas e propriedades térmicas) do vidro obtido por estes processos, são indistinguíveis das do obtido pela técnica de fusão. Então, definiremos vidro como sendo um *sólido amorfo* [8], com o entendimento de que amorfo significa desordem atômica; isto exclui substâncias como microcristais com grãos extremamente pequenos que às vezes são indistinguíveis de uma estrutura amorfa (não cristalina).

Uma das formas mais utilizada para se obter uma estrutura amorfa é através da fusão. Isto é feito aquecendo o material (geralmente um cristal) até que ele apresente a estrutura de um líquido. Então ele é resfriado rapidamente até uma temperatura crítica t_g (temperatura de transição vítrea), promovendo um aumento na viscosidade e fazendo com que os átomos percam a mobilidade, não conseguindo se rearranjar para alcançar uma forma mais estável (estrutura cristalina). Como consequência, teremos um sólido com uma estrutura de líquido (amorfa).

Sob as condições descritas acima, algumas substâncias tem sido utilizadas para se obter o estado vítreo. Essas substâncias são conhecidas como formadoras de vidro e são divididas em grupos, os quais são apresentados a seguir:

1. **Óxidos** - B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 e Sb_2O_3 . Um número infinito de vidros pode ser feito pela mistura de um ou mais destes óxidos em proporções variadas [9].
2. **Calcogenetos** [10] - Compostos à base dos elementos Enxofre (S), Selênio (Se) e Telúrio (Te).
3. **Halogenetos** - BeF_2 , AlF_3 , ZrF_4 , $ZnCl_2$, $AgCl$, Br , I . Sendo a família fluoreto, a maior representante deste grupo.
4. **Vidros metálicos** - Au_4Si , Pd_4Si [11]. São caracterizados por sua rigidez e alta resistência à corrosão pela água [12].

Dos grupos apresentados acima, três deles se destacam por suas propriedades ópticas, os vidros óxidos, calcogenetos e os halogenetos. Por esta razão algumas de suas propriedades são apresentadas à seguir:

Os compostos apresentados no grupo 1 são chamados de vidros óxidos e são os mais importantes comercialmente. Se destacam por apresentar uma janela de transmissão óptica que vai do ultravioleta ao infravermelho. São vidros que apresentam ligações químicas de caráter covalente e dependendo de qual formador está presente em sua estrutura, eles se dividem em diferentes classes. Por exemplo, os vidros à base de sílica (SiO_2) são denominados *Silicatos*, aqueles à base de óxido de boro (B_2O_3) são os chamados *Boratos*, sendo assim, teremos os vidros *Germanatos*, que são à base de GeO_2 , os *Fosfatos* cujo composto formador é o P_2O_5 e etc.

Os vidros do grupo 2, calcogenetos, são baseados em elementos do grupo VI (S, Se, Te) da tabela periódica, combinados com elementos do grupo IV (Si, Ge), e do grupo V (P, Sb, Bi). Esses vidros não contêm oxigênio, são opacos na região do visível e chamam atenção pela grande transmissão óptica na região do infravermelho [13], quando comparados com vidros óxidos. Assim como os vidros óxidos os compostos formadores deste vidro apresentam ligações químicas de caráter covalente.

No grupo 3 (Halogenetos), a classe de vidros que mais se destaca são os vidros fluoretos, que além de transmitirem na região do visível, apresentam uma grande transmissão na região do infravermelho, quando comparados aos vidros óxidos. Porém, ao contrário dos óxidos e dos calcogenetos, os compostos formadores deste grupo vítreo apresentam ligações químicas de caráter iônico. As desvantagens dos vidros do grupo dos halogenetos com relação aos vidros óxidos são: a forte tendência à cristalização e a grande suscetibilidade ao ataque da água [14].

Como este trabalho tem como objetivo estudar uma matriz vítrea do grupo dos vidros óxidos (fosfato), vamos fazer um pequeno resumo sobre a estrutura dos vidros, os quais têm como composto formador o P_2O_5 .

Vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes por, geralmente, apresentarem alto coeficiente de expansão térmica, baixa temperatura de transição vítrea, e alta condutividade elétrica quando comparados, por exemplo, com outros dois vidros óxidos, boratos e silicatos [15]. Assim como outros óxidos, os vidros fosfatos têm uma boa janela de transmissão óptica que vai do ultravioleta ao infravermelho (0.35 μm a 4 μm), o que os torna uma matriz candidata a meio ativo para lasers.

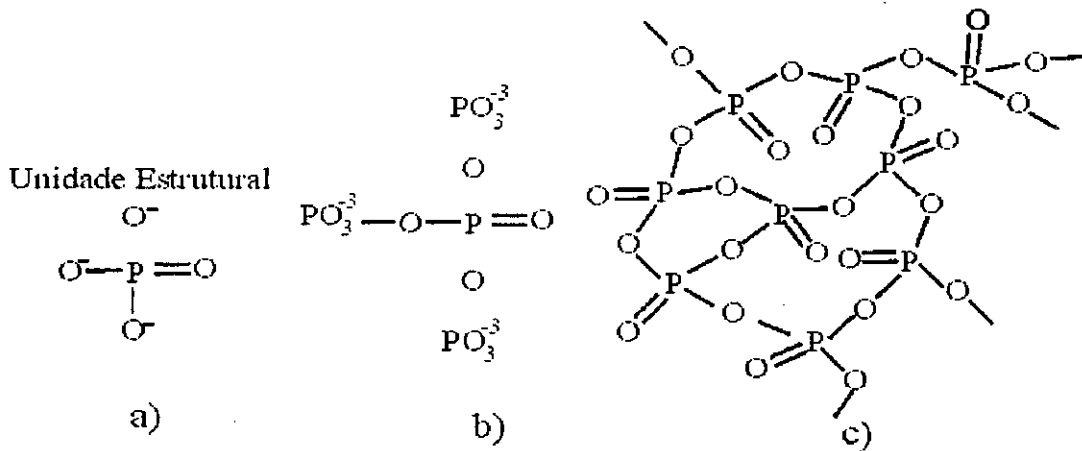


Figura 1.1 - a) Unidade estrutural básica (tetraedro PO_4). **b)** Unidade estrutural conectada à outras unidades estruturais e ao oxigênio terminal duplamente ligado. **c)** Estrutura da cadeia fosfata do vidro P_2O_5 .

A estrutura dos vidros fosfatos é constituída de uma unidade estrutural básica PO_4 (tetraedro) (Figura 1.1-a), onde três dos quatro oxigênios da unidade estrutural básica estão conectados a três unidades adjacentes PO_4 , e o quarto é um oxigênio terminal duplamente ligado (Figura 1.1-b) [16]. Com isso teremos uma estrutura vítrea constituída de longas cadeias fosfatas (Figura 1.1-c).

O vidro constituído unicamente de P_2O_5 é extremamente higroscópico [17], o que torna necessária a inclusão de compostos que melhorem esta característica. Os compostos adicionados são denominados modificadores e alguns exemplos deles são óxidos de metais alcalinos e de alcalinos terrosos.

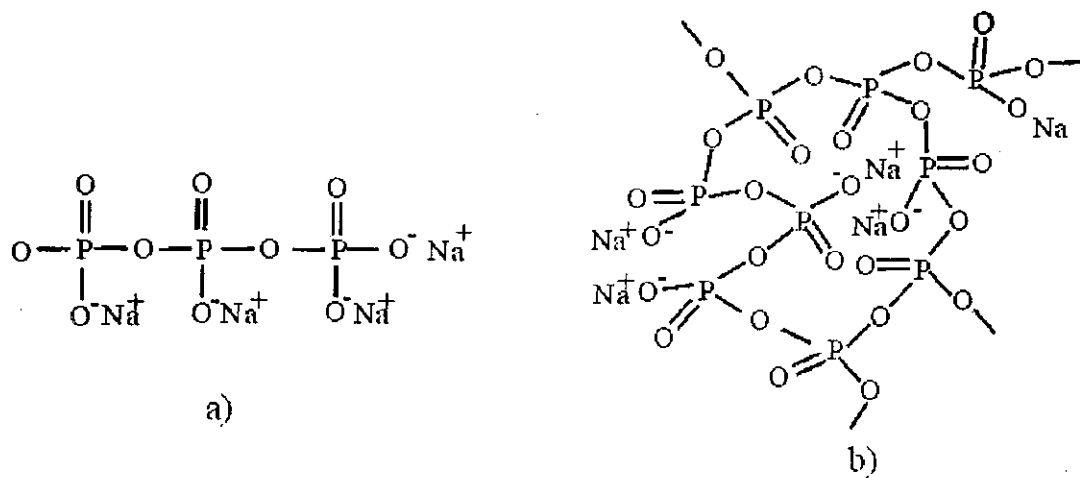


Figura 1.2 - (a) cadeia linear do vidro fosfato, que surge com a inclusão de algum modificador ; **(b)** Estrutura do vidro fosfato, mostrando o aparecimento dos oxigênios não ligados mediante a inclusão do modificador NaO.

Entretanto, a adição dos modificadores provoca a quebra das ligações entre oxigênio e fósforo (O-P) resultando na conversão da rede tridimensional para uma rede linear, a qual pode ser vista na Figura 1.2-a. Essa quebra das ligações O-P provoca a formação de oxigênios "non-bridging" (Figura 1.2-b) [são oxigênios ligados a um cátion e a um fósforo ($\text{Na}^+\text{O}-\text{P}$) e aqui usaremos o termo *oxigênio não ligado*. O termo *oxigênio ligado* é referente à um oxigênio que se encontra ligado à dois fósforos (P-O-P)].

Dependendo da razão Oxigênio/Fósforo (nesta razão também são levados em consideração os oxigênios dos modificadores), os vidros fosfatos podem ser divididos em diferentes grupos estruturais. Nas estruturas orthofosfatas, encontramos o fósforo ligado a três oxigênios não ligados e um duplamente ligado (tetraedro isolado). Neste grupo a razão oxigênio/fósforo (O/P) é 4.0, e vamos representá-las por Q^0 , onde o zero indica o número de oxigênios ligados presentes no tetraedro (Figura 1.3) [18]. A estrutura pirofosfata é formada quando $\text{O/P}=3.5$, e é composta pelo tetraedro representado por Q^1 . Quando $\text{O/P}=3$, teremos as estruturas metafosfatas, as quais serão representadas por Q^2 .

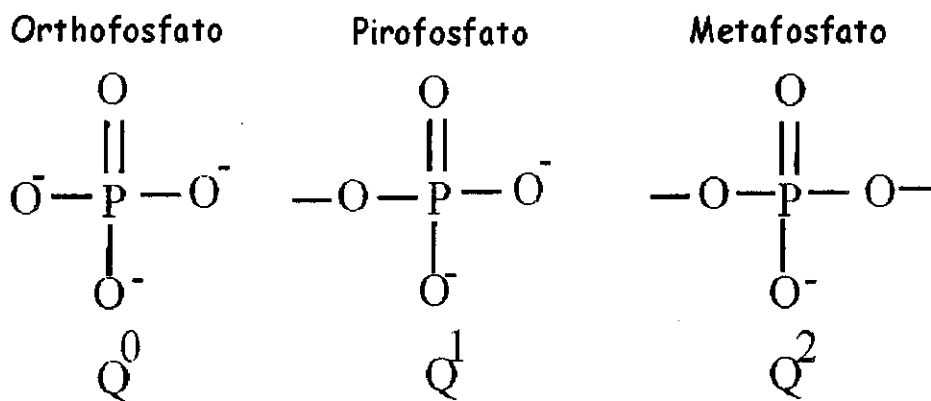


Figura 1.3- Representação das diferentes unidades estruturais que os vidros fosfatos podem apresentar, lembrando que o "O" representa um oxigênio ligado à um cátion e à um fósforo (oxigênio ligado).

No presente trabalho, a matriz vítrea analisada é constituída de um formador P_2O_5 , misturado com outros dois óxidos Na_2O e Al_2O_3 (no decorrer do trabalho as composições serão apresentadas na forma $(100-x)(\text{NaPO}_3)_3 - x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, pois estas são as fórmulas moleculares dos compostos utilizados).

Foi feita uma substituição sistemática do $(\text{NaPO}_3)_3$ pelo $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, e a estrutura dos vidros formados é basicamente metafosfata ($\text{O}/\text{P}=3$). Alguns estudos, realizados na matriz sódio aluminofosfato, mostraram que o aumento da quantidade de alumínio presente na composição causa um aumento na temperatura de transição vítrea, um decréscimo no coeficiente de expansão térmica e melhora a durabilidade aquosa. Foi verificado também que a partir de 50% em massa de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, começa a surgir Alumínio com número de coordenação quatro Al(IV) além do Al(VI), sendo este último o mais abundante na estrutura [19].

1.2 - Considerações Gerais sobre os Terras-Raras

A exploração prática das propriedades ópticas dos materiais contendo terras-raras começou por volta de 1930, com o uso de alguns elementos, como o neodímio, praseodímio, cério, e érbio na coloração ou decoração de vidros. Entretanto, as mais importantes características que os distinguem de outros íons opticamente ativos são as estreitas linhas de absorção e emissão e alta eficiência quântica de emissão [20]. Por

esta razão estes íons são utilizados em importantes aplicações tecnológicas como, por exemplo, lasers, fibra óptica, televisor em cores e lâmpada fluorescente.

Os elementos terras-raras compreendem todos os elementos da série dos lantanídeos, assim como a série dos actinídeos [21] e os elementos escândio (Sc, Z=21) e ítrio (Y, Z=39) [22]. Entretanto, aqui vamos tratar apenas dos lantanídeos, já que eles são de grande importância para vidros ópticos. O nome terras-raras não se deve à dificuldade de encontrar tais elementos, mas sim do fato deles serem encontrados, originalmente, na forma de terras (óxidos) em minerais minerais relativamente raros [23].

A principal característica dos terras-raras é o fato da camada 4f ser parcialmente preenchida, com exceção do lantânio(La) que não apresenta a camada 4f, e do itérbio(Yb) e lutécio(Lu), os quais têm a camada 4f totalmente preenchida [24]. Devido às características direcionais do orbital 4f, os elétrons que ocupam este orbital são levemente blindados da carga nuclear, o que causa um aumento na força de atração entre os elétrons 4f e o núcleo à medida que o número atômico aumenta, dando origem, assim, a um fenômeno chamado de *contração lantanídica* [25], isto é, um decréscimo no raio iônico [26] com o aumento do número atômico. Os terras-raras podem apresentar estado de oxidação +2, +3 e +4, porém o estado mais comum é o +3. Essa preferência é atribuída ao gasto energético para a formação do composto onde o íon está inserido [27].

1.2.1 - Propriedades dos Terras-raras Trivalentes

Nos terras-raras trivalentes as camadas de valência são 6s e 5d [28], e estas são mais externas que a 4f, o que causa uma blindagem nos elétrons da camada 4f pelos elétrons das 6s e 5d. Isso faz com que os elétrons opticamente ativos (4f), sintam muito pouco a vizinhança do íon terra-rara tornando as propriedades químicas desses elementos muito semelhantes [29].

A configuração 4f tem sua degenerescência quebrada por três efeitos (Figura 1.4), dois deles se manifestam no íon livre - A interação eletrostática e o acoplamento spin-

órbita - O outro mecanismo é a interação com o campo cristalino da rede. Em virtude da blindagem mencionada anteriormente, quem mais contribui para o levantamento da degenerescência é a interação coulombiana e o acoplamento spin-órbita.

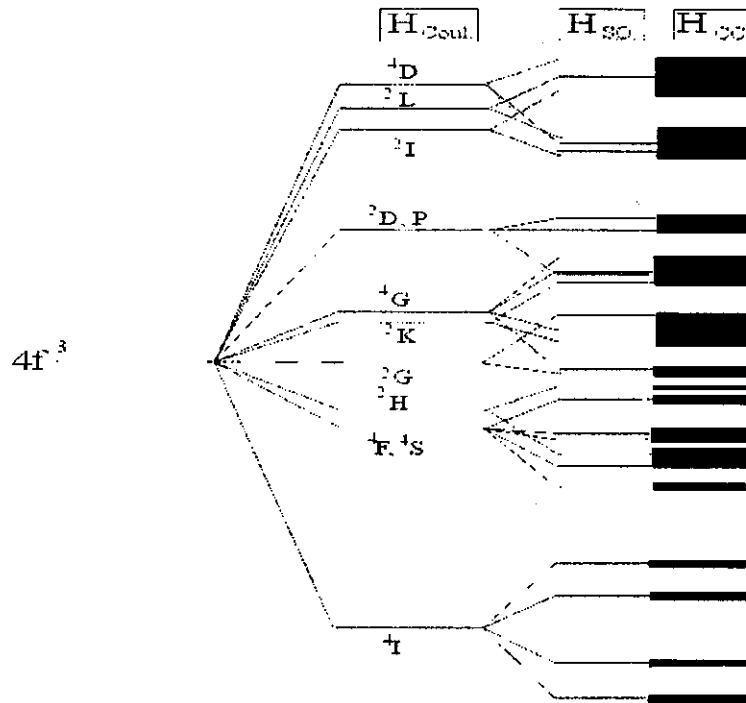


Figura 1.4- Diagrama mostrando o desdobramento, a partir da configuração 4f, dos níveis de energia do íon Nd^{3+} devido à interação eletrostática (H_{coul}), Spin-Órbita (H_{so}) e do campo cristalino (H_{cc}).

Essa quebra na degenerescência da configuração 4f é observada em todos os íons terras-raras, sendo responsável pela grande quantidade de níveis de energia que esses íons apresentam, os quais podem ser vistos na Figura 1.5 que traz todos os níveis de energia dos terras-raras trivalentes no composto LaCl_3 [30]. As linhas estreitas de absorção e emissão observadas nos terras-raras 3+, são referentes às transições entre os estados apresentados na Figura 1.5. Entretanto, por esses estados pertencerem à mesma configuração (4f), as transições eletrônicas via mecanismo de dipolo elétrico não deveriam ser observadas, devido à regra de seleção de Laporte. Surge, então, o conceito de transição eletrônica por dipolo elétrico forçado que será explicado pela teoria de Judd-Ofelt no próximo capítulo.

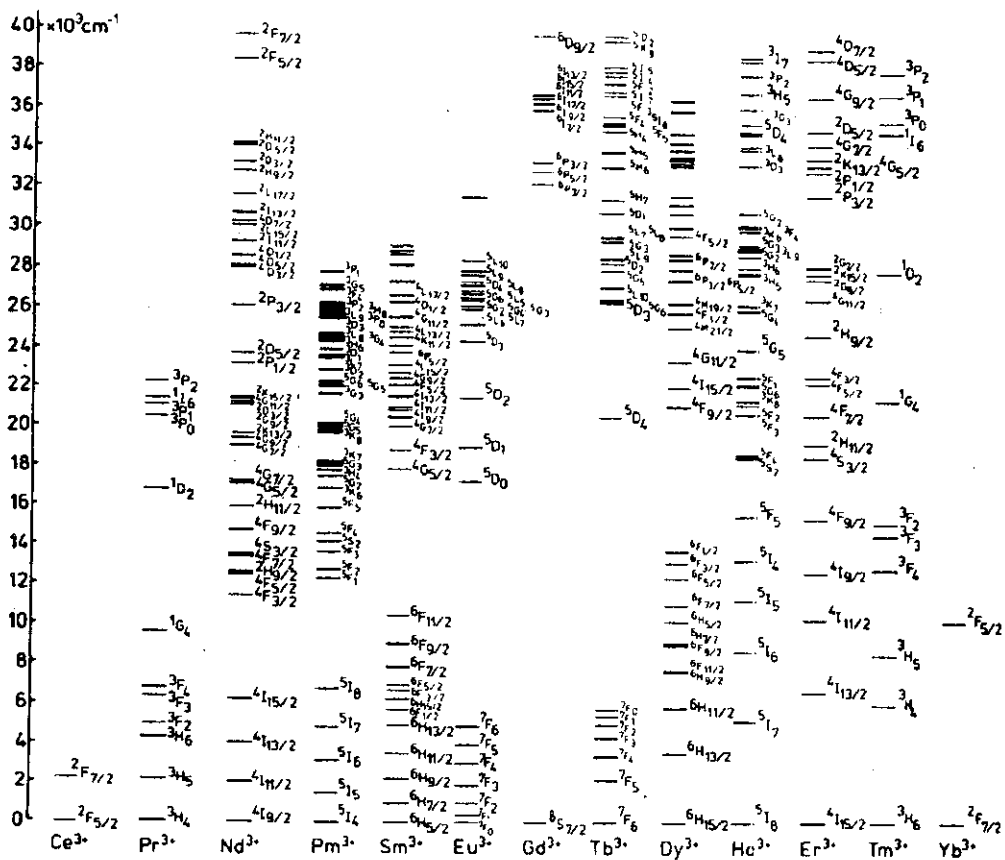


Figura 1.5 - Níveis de energia dos terras-raras trivalentes em LaCl₃[30].

1.2.2 - Európio:

O terra-rara európio tem número atômico 63 e configuração eletrônica [Xe]6s²4f⁷. Este íon pode assumir dois estados de oxidação, 2+ e 3+. O estado 2+ é relativamente fácil de se obter e inúmeros estudos têm sido feitos com európio neste estado de oxidação. Alguns desses estudos utilizam o Eu²⁺ como impureza em cristais e vidros, obtendo assim um material que pode ser utilizado como meio ativo para laser operando no azul [31]. Já o európio no estado 3+ é o mais estável, e como neste trabalho ele foi um dos íons opticamente ativos, o restante desta seção se ocupa em discutir as propriedades do európio trivalente.

Por volta de 1900, foi observado que sais contendo o európio trivalente apresentavam uma intensa fluorescência do vermelho ao vermelho-laranja, quando excitados com uma fonte de alta energia. Assim, na década de 60, o Eu³⁺ foi o primeiro elemento terra-rara

empregado em um dispositivo tecnologicamente sofisticado [32]. Este dispositivo, consistia de tubos de imagem de televisão colorida, onde o Eu^{3+} era utilizado para se obter uma fluorescência vermelha. As características fluorescentes do Eu^{3+} em cristal, também foram exploradas por Brecher [31], que observou a emissão estimulada em 611 nm, correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Figura 1.6) sob excitação em 260 nm. Mas o Eu^{3+} vem sendo largamente utilizado como um íon de prova da estrutura na qual ele está inserido, o que nos permite obter informações a respeito da vizinhança do íon terra-rara.

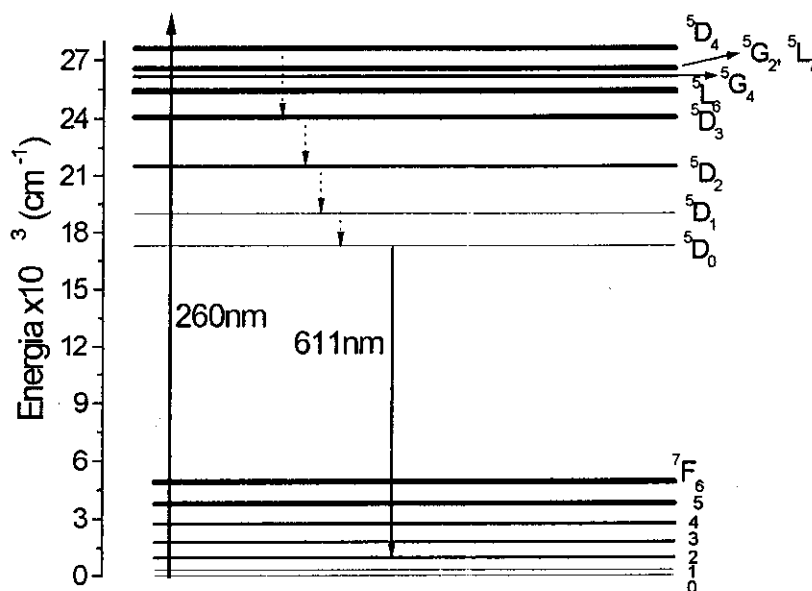


Figura 1.6 - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} na matriz sódio aluminofosfato,

A possibilidade de utilizar o Eu^{3+} como íon de prova é devido à disposição de seus níveis de energia (Figura 1.6), os quais apresentam as seguintes características.

- i) O esquema de níveis de energia é relativamente simples.
- ii) A transição não degenerada ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, indica claramente a presença de múltiplos sítios catiônicos na matriz.
- iii) Algumas transições, em particular ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, são hipersensitivas à vizinhança química.

vi) A disposição dos níveis de energia é tal, que há apenas um fraco acoplamento com níveis vibracionais do grupo OH; e não há níveis apropriados entre o 5D_0 e o nível fundamental que possam favorecer a relaxação cruzada.

Pelas razões já especificadas nesta seção, neste trabalho utilizamos o íon Eu^{3+} como um elemento de prova com a finalidade de descobrir como o íon terra-rara se aloja nesta matriz vítrea.

1.2.3 - Neodímio Nd^{3+}

O elemento neodímio foi descoberto em 1885, e apresenta número atômico 60, e sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}]6s^24f^4$. O estado de oxidação +2 é observado no composto NdI_2 [33] e +4 pode ser encontrado no composto CS_3NdF_7 [33], porém, o estado de oxidação +3 é o mais estável.

O primeiro laser de vidro, o qual foi desenvolvido por Sritzer [34], tinha como íon ativo o neodímio. Este terra-rara é um dos mais eficientes íons laser, o que se deve ao fato de ele apresentar uma banda de emissão em torno de 1060 nm muito intensa. Isto porque o diagrama de níveis do Nd^{3+} proporciona uma operação laser de um sistema de quatro níveis que funciona da seguinte forma: o íon é excitado em 800 nm, que corresponde à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$. Em seguida, o íon relaxa via fônons até o nível $^4F_{3/2}$, de onde ele decai radiativamente para o nível $^4I_{11/2}$, emitindo um fóton com energia correspondente a 1060 nm (Figura 1.7). Esse sistema é eficiente pois, além da banda de absorção posicionada em aproximadamente 800 nm ter uma grande seção de choque, o estado terminal $^4I_{11/2}$ está posicionado a aproximadamente 2000 cm^{-1} acima do estado fundamental, e este *gap* de energia é suficiente para permitir a alta taxa de relaxação não radiativa a partir deste nível e evitar a população térmica, proporcionando assim, uma inversão de população eficiente.

Como pode ser visto na Figura 1.7, além da emissão em 1060 nm existe uma em 890 nm referente à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e a outra em 1340 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). A emissão

em 1340 nm também pode ser utilizada como uma emissão laser para comunicação óptica [35], entretanto ela é menos eficiente que a emissão em 1060 nm, devido à absorção do estado excitado referente à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ [36].

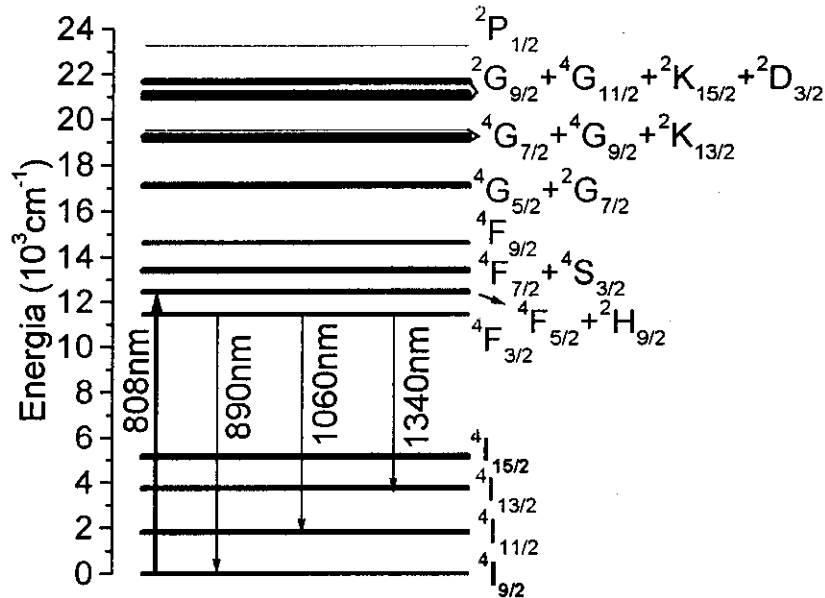


Figura 1.7 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Nd^{3+} para ilustrar o processo de luminescência.

Como já mencionado, uma outra vantagem do uso do neodímio como íon laser é a alta seção de choque de absorção da banda em torno de 800nm, permitindo um bombeio com laser de diodo, o qual é extremamente eficiente, compacto e barato. O bombeio com lâmpada flash também é possível, já que este íon apresenta diversos níveis desde o infravermelho até o ultravioleta.

O íon Nd^{3+} apresenta dois significativos meios de depopulação do nível laser ($^4F_{3/2}$) - a relaxação cruzada e a migração - a relaxação cruzada que envolve o nível em questão e o $^4I_{15/2}$, é observada quando se excita o íon com um bombeio ressonante à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$, o íon relaxa rapidamente para o nível $^4F_{3/2}$ (Figura 1.8), e ao invés de emitir radiativamente, ele relaxa para o nível $^4I_{15/2}$ promovendo um outro íon (que se encontra no estado fundamental) ao estado $^4I_{15/2}$, já que a diferença de energia entre

os estados $^4I_{9/2}$ e $^4I_{15/2}$ é muito próxima daquela entre os estados $^4F_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. Como a diferença de energia entre os níveis abaixo do $^4I_{15/2}$ é pequena, os dois íons relaxarão via fônon até o estado fundamental gerando calor na amostra, comprometendo assim, a operação laser.

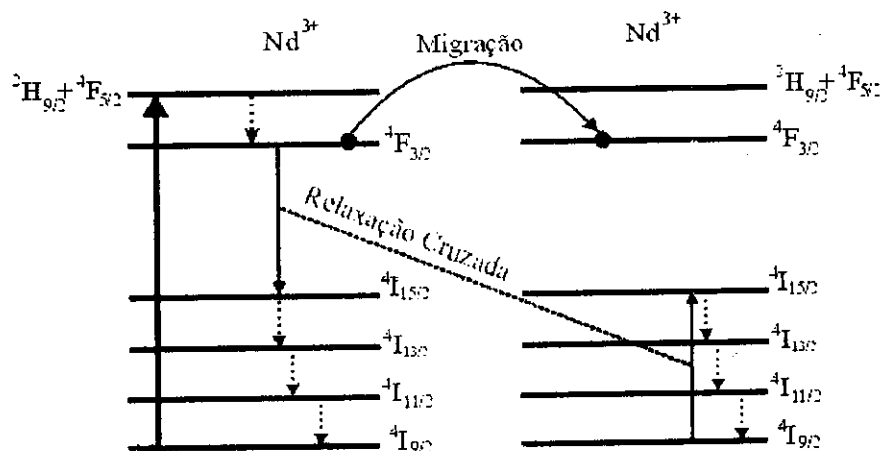


Figura 1.8 - Diagrama representativo dos processos de relaxação cruzada e a migração entre íons neodímio.

A migração ocorre quando o íon se encontra no estado excitado $^4F_{3/2}$ e ao invés dele decair radiativamente para um dos níveis 4I_J , ele transfere toda a energia à um íon vizinho que se encontra no estado fundamental, levando-o ao estado excitado $^4F_{3/2}$ (Figura 1.8). Este segundo íon agora excitado, ou decai radiativamente ou também doa essa energia à um outro íon Nd^{3+} , então esta energia vai se difundindo na rede até encontrar outra impureza, extinguindo, assim, a excitação.

Estes mecanismos de perda podem ser avaliados quantitativamente, utilizando a teoria de transferência de energia formulada por Dexter [37], a qual será descrita com detalhes no próximo capítulo.

1.3 - Referências Bibliográficas

- [1] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and the Vitreous State*, Trad. do Francês William D. Scott and Claire Massart, Grã Bretanha, Cambridge University Press, p. 341, 1991.
- [2] - SHELBY, J. E.; *Rare Elements in Glasses*, Aedermannsdorf, Trans Tech Publications, p. 164, 1994.
- [3] - YARIV, A.; *Optical Electronics*, 4.ed., New York, SAUNDERS COLLEGE PUBLISHING, 1971.
- [4] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and the Vitreous State*, Trad. do Francês William D. Scott and Claire Massart, Grã Bretanha, Cambridge University Press, 1991.
- [5] - DOUGLAS, R. W.; FRANK, S. *A History of Glassmaking*, Londres, Foulis Co., (1972).
- [6] - DOREMUS, R.H. *Glass Science*, Nova York, Londres, Sydney, Torono, Wiley-Interscience, p.1, 1973.
- [7] - VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, San Diego, Academic Press, p. 521, 1994.
- [8] - VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, San Diego, Academic Press, p. 14, 1994.
- [9] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and the Vitreous State*, Trad. do Francês William D. Scott and Claire Massart, Grã Bretanha, Cambridge University Press, p. 3, 1991.
- [10] - DOREMUS, R.H. *Glass Science*, Nova York, Londres, Sydney, Torono, Wiley-Interscience, p. 3, 1973.
- [11] - DOREMUS, R.H. *Glass Science*, Nova York, Londres, Sydney, Torono, Wiley-Interscience, p. 12, 1973.
- [12] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and Amorphous Materials*, in: *Materials Science na Technology*, Edited by, CAHN, R. W.; HAASEN, P. KRAMER, E.J.; Ney York, VCH Publishers Inc., p. 539, 1991.
- [13] - ZARZYCKI, J.; *Glasses and the Vitreous State*, Trad. do Francês William D. Scott and Claire Massart, Grã Bretanha, Cambridge University Press, p. 234, 1991.
- [14] - 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 Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$* . São Carlos, 1999. p. 36. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [15] - SIDEK, H. A. A. et al. *Philos. Mag. B*, v. 59 (2), 1989.
- [16] - MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. *J. non-cryst. Solids*, v. 240, p 144-153, 1998.
- [17] - BROW, R.K.; *J. Non-Cryst. Solid.*, v. 263&264, p. 1, 2000.

- [18] - BROW, R. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, n. 4, p. 913-918, 1993.
- [19] - SCHNEIDER, J.; OLIVEIRA, S. L.; NUNES, L. A. O.; PANEPUCCI, H.; *Submetido, j. Am. Ceram. Soc.*
- [20] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEKKER, 1993.
- [21] - WYBOURNE, B. G.; *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, New York, INTERSCIENCE PUBLISHERS, p. 1, 1965.
- [22] - *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Ed.: Robert ^a Meyers. Academic Press, Inc. v. 12, p. 18, 1987.
- [23] - MOELLER, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*. New York, REINHOLD PUBLISHING CORPORATION, 1963
- [24] - *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Ed.: Robert ^a Meyers. Academic Press, Inc. v. 12, p. 20, 1987.
- [25] - PECORARO, E.; *Estudo Espectroscópico de Vidros à Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd³⁺ e de Vidros à Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*. São Carlos, 1999. p. 36. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [26] - DIEDE, G. H.; *Spectra and Energy Levels of Rare Earth ions in Crystals*, New York, INTERSCIENCE PUBLISHERS, p. 16, 1968.
- [27] - MOELER, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*. Reinhold Publ. Coop., New York, 1963.
- [28] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEKKER, p. 22, 1993.
- [29] - BATALIOTO, F.; *Caracterização Espectroscópica de Vidros Fluoroindagalato Dopados com Nd³⁺ e com Nd³⁺ e Yb³⁺*. São Carlos, 2000. p. 6. Tese (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, , Universidade de São Paulo.
- [30] - HUFNER, S. ; *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, New York, ACADEMIC PRESS, 1978.
- [31] - SHELBY, J. E.; *Rare Elements in Glasses*, Aedermannsdorf, Trans Tech Publications, p. 173 1994.
- [32] - *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Ed.: Robert ^a Meyers. Academic Press, Inc. v. 12, p. 39, 1987.
- [33] - MOELER, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*. Reinhold Publ. Coop., New York, p. 17, 1963.
- [34] - SNITZER, E.; *Phy. Rev. Lett.*, v.7, p.444, 1961.
- [35] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEKKER, p. 60, 1993.
- [36] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEKKER, p. 52, 1993
- [37] - DEXTER, D.L.; *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 836, 1953.

Capítulo 2 - Considerações Teóricas

No presente capítulo, iremos apresentar os modelos teóricos utilizados para efetuar a análise dos dados obtidos experimentalmente. O primeiro é referente à teoria de Judd-Ofelt, que trata dos processos radiativos envolvendo os íons terras-raras trivalentes. Neste trabalho a teoria de Judd-Ofelt será empregada na análise dos processos radiativos dos íons Nd^{3+} e Eu^{3+} . O segundo é o modelo de Dexter sobre transferência de energia, que neste caso é aplicado no estudo dos processos de transferência de energia entre os íons Nd^{3+} .

2.1 - Teoria de Judd-Ofelt

Como já foi exposto, no capítulo 1, os terras-raras apresentam intensas bandas de absorção e de emissão referentes às transições eletrônicas entre estados da configuração 4f. Entretanto, transições eletrônicas via mecanismo de dipolo elétrico não são permitidas entre estados de mesma paridade. Mesmo assim, vemos intensas bandas de emissão que são provenientes de transições que não obedecem uma das regras de seleção de Laporte, que é $\Delta J=0, \pm 1$. Um exemplo é a transição laser do Nd^{3+} , ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, onde $\Delta J=4$. Foi então que em 1962, Judd e Ofelt [1,2], de forma independente, desenvolveram uma teoria na qual propunham que os estados da configuração 4f não eram "puros", e sim uma mistura de estados da configuração 4f e 5d, de forma que os estados não teriam paridade definida e as transições eletrônicas ocorreriam via mecanismo dipolo elétrico forçado, e assim novas regras de seleção para as transições nos terras-raras foram obtidas.

2.1.1 - Desenvolvimento da Teoria

Judd-Ofelt em 1962, propuseram-se a explicar como era possível aquelas intensas bandas de emissão dos terras-raras trivalentes serem proveniente de transições entre estados da mesma configuração 4f, ou seja, estados de mesma paridade. Para isso, eles consideraram os termos ímpares na expansão do campo cristalino, e justamente estes provocam uma mistura nos estados da configuração 4f com os estados de outras configurações 5d e 5g, conseqüentemente os estados não mais apresentam paridades definidas e as transições passam a ocorrer pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. E a expressão obtida pela teoria de Judd-Ofelt (todos os detalhes referentes ao desenvolvimento da teoria, será encontrado na referência [3]) para a força de oscilador de uma transição que acontece pelo mecanismo de dipolo elétrico é,

$$F_{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m \nu (n^2 + 2)^2}{3h9n} \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2, \quad (2.1)$$

onde m é a massa do elétron, n é o índice de refração, ν é a frequência da transição, J é o número quântico do momento angular, h é a constante de Planck, Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, e U^{λ} é um operador que conecta os estados de f^n . E a probabilidade de transição radiativa de uma transição acontecer pelo mecanismo de dipolo elétrico é

$$A_{de} = \frac{64\pi^4 (n^2 + 1)^2}{27nh(2J+1)} E^3 e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2.2)$$

Além do mecanismo de dipolo elétrico as transições também podem ocorrer via mecanismo de dipolo magnético, entretanto suas intensidades são de 10 a 100 vezes menores que as por dipolo elétrico. E a força de oscilador levando em conta os dois mecanismos (dipolo elétrico e dipolo magnético) é dada por,

$$F_{tot} = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 2)^2}{27nh(2J+1)} \nu \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | \vec{L} + 2\vec{S} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \right), \quad (2.3)$$

onde $\vec{L} + 2\vec{S}$ é o operador momento de dipolo magnético. A probabilidade de transição radiativa total (por dipolo elétrico e por dipolo magnético) de uma determinada transição ocorrer é

$$A_{tot} = \frac{64\pi^4 (n^2 + 2)^2 n^2}{27h(2J + 1)} E^3 e^2 \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | \vec{L} + 2\vec{S} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \right]. \quad (2.4)$$

A partir do desenvolvimento da teoria, surgem novas regras de seleção para as transições via mecanismo de dipolo elétrico, para os terras-raras trivalentes [4]:

1. As transições de $J=0 \rightarrow J'=0$ são proibidas.
2. $J=0 \rightarrow J'=\text{ímpar}$, transição fraca.
3. $J=0 \rightarrow J'=2, 4, 6$, a transição pode ser forte.
4. $J=1 \rightarrow J'=2$, a transição é permitida apenas com polarização circular da luz (cristais).

Na equação da força de oscilador de dipolo elétrico (2.1), os valores dos elementos de matriz $\langle f^N \psi' J' M' | U^{\lambda} | f^N \psi J M \rangle$ não variam de uma matriz para outra, pois neles está incluída apenas a parte angular das funções de onda que descrevem os estados energéticos do íon, e estas não são afetadas com a mudança da simetria à qual o íon está submetido, portanto os valores dos elementos de matriz foram determinados por Carnall [5]. Os únicos parâmetros não conhecidos, na equação (2.1), são os Ω 's, e esses são obtidos igualando-se a força de oscilador teórica (eq. 2.1) à força de oscilador experimental (2.5), a qual é obtida dos espectros de absorção (Apêndice A).

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2.5)$$

em que N é o número de íons por cm^3 , e $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção para uma dada frequência ν . A integral na equação (2.5) é área da banda de absorção de uma transição qualquer. Com um espectro de absorção, que tenha três ou mais bandas, pode-se montar um sistema de equações onde cada banda será representada por uma equação.

Tal sistema pode, então, ser resolvido por um programa de computador, através do método dos mínimos quadrados, retornando os valores dos Ω 's.

Com os Ω 's e utilizando a equação (2.8), é possível obter o valor da probabilidade de transição radiativa por dipolo elétrico (A_{de}) a partir de um determinado nível. Tendo o valor deste último, dois outros parâmetros importantes podem ser obtidos, o tempo de vida radiativo,

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{total}}, \quad (2.6)$$

e a partir deste e do tempo de vida experimental (medido) (τ), podemos calcular a eficiência quântica (η) de emissão de determinado nível,

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}. \quad (2.7)$$

A teoria desenvolvida até aqui, é aplicada apenas para os terras-raras trivalentes, desde que ele satisfaça uma consideração feita no desenvolvimento da teoria, que diz que à temperatura ambiente toda a população deve estar no estado fundamental. Entretanto, o íon Eu^{3+} não satisfaz esta condição, pois à temperatura ambiente o primeiro estado excitado (7F_1) exibe uma população de aproximadamente 30% da população total. Isso provoca algumas mudanças no formalismo teórico da teoria de Judd-Ofelt, as quais serão discutidas na próxima seção.

2.1.2 - Parâmetros de Judd-Ofelt para o Eu^{3+}

No cálculo dos Ω 's para o caso do Eu^{3+} é realizado o procedimento descrito na seção anterior, ou seja, iguala-se a força de oscilador de dipolo elétrico teórica (eq. 2.1) à força de oscilador experimental (eq. 2.5), a qual é obtida dos espectros de absorção. Porém, a pequena diferença de energia entre o nível 7F_0 e 7F_1 (300 cm^{-1}), permite que o estado 7F_1 seja populado termicamente. Com isso algumas mudanças serão introduzidas no formalismo apresentado na seção anterior, pois lá Judd e Ofelt consideram que toda a

população se encontra no estado fundamental. Estas mudanças consistem em introduzir uma correção nos elementos de matriz, que leva em consideração a população térmica do nível 7F_1 .

À temperatura ambiente teremos uma porcentagem de íons no estado fundamental (x_0) e no primeiro estado excitado (x_1) [6] de

$$x_0 = \frac{N_0}{N} = 0.687 \quad (2.8)$$

e

$$x_1 = \frac{N_1}{N} = 0.289; \quad (2.9)$$

onde N_0 e N_1 são as populações dos íons Eu^{3+} nos estados 7F_0 e 7F_1 , respectivamente. A correção nos elementos de matriz é feita levando-se em conta o percentual de íons no estado 7F_J ($J=0,1$), e o número quântico J (momento angular total) dos dois estados, sendo assim os elementos de matriz corrigidos são dados por:

$$\langle\langle U^{(\lambda)*} \rangle\rangle^2 = \frac{x_J}{2J+1} \langle\langle U^{(\lambda)} \rangle\rangle^2, \quad (2.10)$$

onde $\langle\langle U^{(\lambda)} \rangle\rangle$ são os elementos de matriz não corrigidos determinados por Carnall [7].

Na força de oscilador de dipolo elétrico (eq. 2.1), os elementos de matriz usados são os corrigidos e estão relacionados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1- Elementos de matriz $\langle\langle U^{(\lambda)*} \rangle\rangle^2$ corrigidos.

Transição	$\langle\langle U^{(2)*} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(4)*} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(6)*} \rangle\rangle^2$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	0.00055	-	-
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	-	0.00076	-
${}^7F_0, {}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	-	-	0.01152

2.1.2.1- Emissão:

Outra particularidade do íon Eu^{3+} é o fato de que com ele pode-se determinar os parâmetros de Judd-Ofelt de outra maneira, além daquela apresentada anteriormente,

que utiliza os espectros de absorção. Esta outra forma utiliza dos espectros de emissão. A grande vantagem em determinar os parâmetros de Judd-Ofelt pela emissão, está no fato de alguns íons terras-raras apresentarem uma baixa seção de choque de absorção, em baixas concentrações de dopante, o que resulta em espectros de absorção com baixa intensidade das bandas, dificultando assim os cálculos.

A determinação dos Ω 's pela emissão em princípio pode ser feita para todos os íons terras-raras trivalentes, desde que se tenha um aparato experimental adequado, como por exemplo, um fluorímetro calibrado, para que se possa obter espectros calibrados. Porém na ausência de tais aparelhos o único íon que permite este tipo de cálculo é o íon Eu^{3+} , pois este íon apresenta uma banda emissão intensa, proveniente de uma transição via mecanismo de dipolo magnético. Consequentemente esta banda não é afetada pela vizinhança que circunda o íon, podendo então, ser utilizada como referência.

Primeiramente vamos considerar que a intensidade da banda de emissão é proporcional à taxa de decaimento radiativo,

$$A_J \propto \int I_J d\lambda, \quad (2.11)$$

onde I_J é a intensidade da banda de emissão em unidades arbitrárias, já que não dispomos de um aparelho adequado. E a taxa de decaimento radiativo de todas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$), as quais são permitidas por dipolo elétrico, é dada pela equação (2.2), enquanto que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, que é permitida por dipolo magnético, tem sua probabilidade de transição radiativa dada por [8]:

$$A_{dm} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{\tilde{\nu}^3}{2J'+1} n^3 S_{dm}, \quad (2.12)$$

onde $\tilde{\nu}$ é a energia em cm^{-1} , n é o índice de refração, h é a constante de Planck, J' é o número quântico (momento angular total) do estado emissor e S_{dm} é a força de linha [9] para uma transição por dipolo magnético. Sendo assim, para cada banda de emissão apresentada na Figura 2.1 teremos uma expressão do tipo,

$$\int I_J d\lambda \propto A_J = \frac{64\pi^4 (n^2 + 1)^2}{27nh(2J + 1)} E^3 e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|, \quad (2.13)$$

exceto para a transição onde $J = 1$, que é referente à transição por dipolo magnético, e A_1 pode ser determinado diretamente, pois não depende dos Ω 's, então teremos que,

$$\int I_1 d\lambda \propto A_1 = 48.27 \quad (2.14)$$

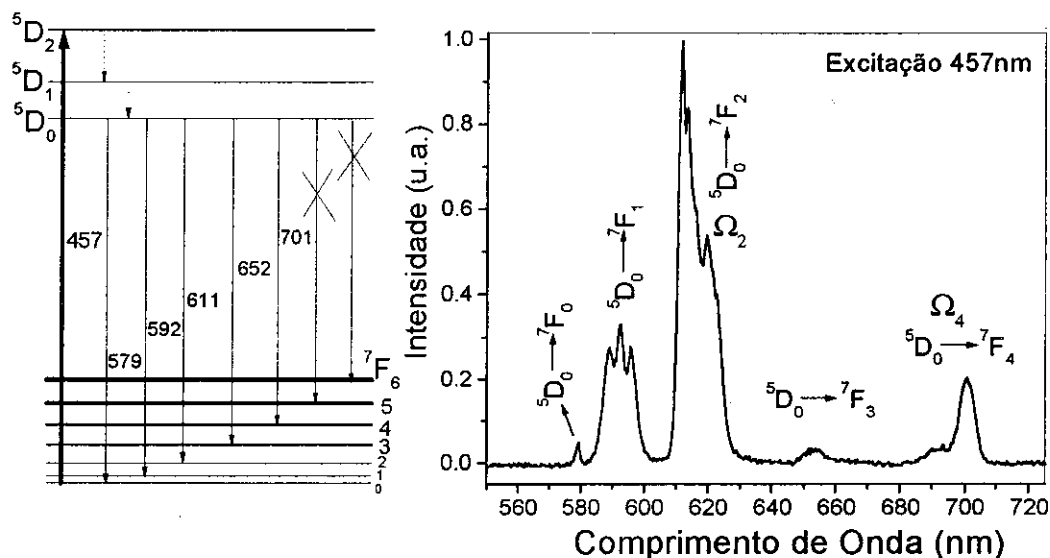


Figura 2.1 - (esquerda) diagrama parcial de níveis de energia do Eu^{3+} esquematizando o processo de luminescência a partir do nível 5D_0 . (direita) espectro de emissão do Eu^{3+} .

Então agora, para se determinar os Ω 's, basta calcular a razão da probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico (A_{de}) pela probabilidade de transição radiativa de dipolo magnético A_{dm} , assim teremos a seguinte expressão:

$$\frac{\int I_J d\lambda}{\int I_1 d\lambda} = \frac{A_J}{A_1} = \frac{A_J}{48.27} = \frac{e^2 \tilde{\nu}_J^3 (n^2 + 2)^2}{S_{dm,1} \tilde{\nu}_1^3 9n^2} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\| \langle U^{(\lambda)} \rangle \right\|^2. \quad (2.15)$$

Na equação acima, para cada banda de emissão (Figura 2.1) referente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$), teremos uma expressão onde os únicos termos não conhecidos serão os Ω_2, Ω_4 e Ω_6 . Entretanto, os elementos de matriz da Tabela 2-2, mostram que para cada transição haverá apenas contribuição de um dos Ω 's. E então, torna-se possível determinar os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Tabela 2-2 - Elementos de matriz referentes à emissão a partir do nível 5D_0 [10]

Transição	$\langle\langle U^{(2)*} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(4)*} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(6)*} \rangle\rangle^2$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	0.0028	-	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	-	0.002	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	-	-	0.0002

Neste trabalho, os parâmetros de Judd-Ofelt do Eu^{3+} foram determinados utilizando os espectros de absorção e de emissão, e estes valores serão mostrados e analisados no capítulo 4.

2.2 - Teoria de Transferência de Energia de Dexter.

O nível laser ($^4F_{3/2}$) do Nd^{3+} , é depopulado por dois processos de transferência de energia. Um é a relaxação cruzada e o outro é a migração. A relaxação cruzada envolve os níveis $^4F_{3/2}$, $^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2}$. Este processo ocorre quando temos um íon no estado excitado $^4F_{3/2}$ e ao invés dele decair radiativamente para um dos níveis 4I_J , ele relaxa para o nível $^4I_{15/2}$, transferindo esta energia à um íon vizinho, o qual se encontra no estado fundamental, promovendo-o ao estado excitado $^4I_{15/2}$ (Figura 2.3). Então teremos os dois íons no estado $^4I_{15/2}$, a partir do qual ambos íons relaxam via fônon até o estado fundamental, gerando calor na rede. Já a migração ocorre quando o íon se encontra no estado excitado $^4F_{3/2}$ e ao invés dele decair radiativamente, ele transfere toda a energia à um íon vizinho (Figura 2.3), que anteriormente se encontrava no estado fundamental. E assim, esta excitação vai sendo transferida de íon para íon até que ela seja transferida para uma impureza, e então a excitação é extinta.

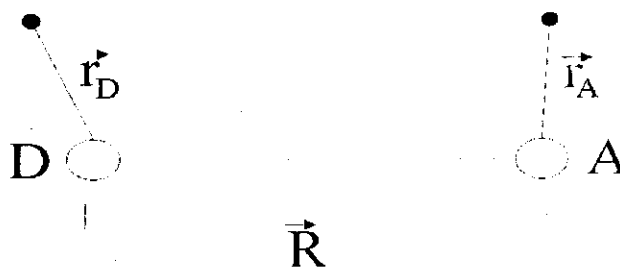


Figura 2.2- Representação das distâncias relativas entre núcleos e núcleo-elétron no caso de uma transferência de energia.

Para tratar do fenômeno de transferência de energia, quando a interação entre os átomos é de dipolo elétrico, D. L. Dexter, em 1953 [11], obteve uma equação que possibilitava determinar a probabilidade de tal fenômeno ocorrer. Para isso, Dexter considerou dois átomos, um no estado excitado, que iremos chamar de doador D' (o índice indica estado excitado), o qual se encontra a uma distância R do outro átomo, o qual chamaremos de aceitador A, que se encontra no estado fundamental (Figura 2.2). Nesta configuração, vamos dizer que o sistema (D'+A) está no estado inicial e pode ser descrito por,

$$\psi_I = \phi'_D \phi_A \quad (2.16)$$

onde ϕ_A é a função de onda do aceitador no estado fundamental, assim como ϕ'_D é a função de onda do doador no estado excitado. As respectivas auto energias dos estados mencionados são E_A e E'_D . Após a transferência de energia do doador para o aceitador, o sistema se encontra no estado que será descrito por,

$$\psi_F = \phi_D \phi'_A \quad (2.17)$$

onde ϕ_D é a função de onda do doador no estado fundamental, e ϕ'_A é função de onda do aceitador no estado excitado e E_D e E'_A são as auto energias relacionadas à ϕ_D e ϕ'_A , respectivamente.

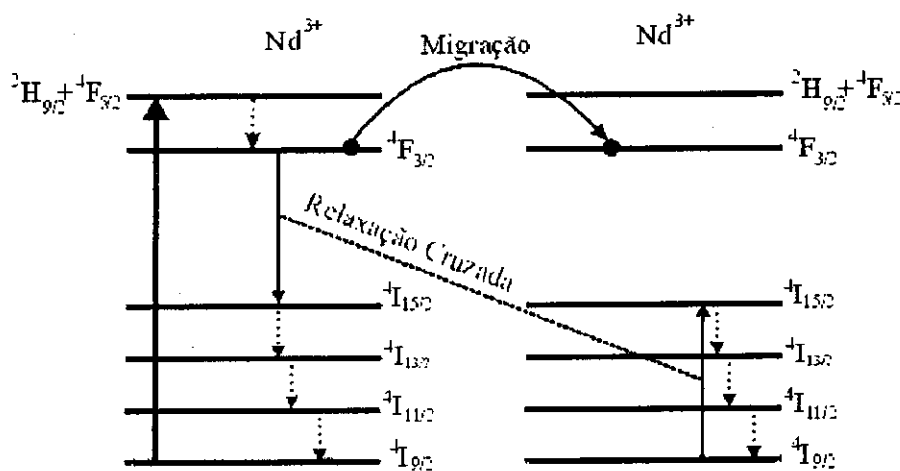


Figura 2.3- Representação do processo de relaxação cruzada, e de migração envolvendo dois íons Nd³⁺ [12].

Na Figura 2.2, vamos considerar que R seja suficientemente grande para que a superposição das funções de onda de D' e A seja desprezível e, conseqüentemente, a transferência não possa ocorrer por troca de elétrons.

A probabilidade de transferência de energia por unidade de tempo, ou seja, a taxa de transferência de ψ_I para ψ_F será dada pela regra de ouro de Fermi [13],

$$P_{FI} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_F | H_{DA} | \psi_I \rangle \right|^2 \rho(E_F) \delta(E_F - E_I) \quad (2.18)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , $\rho(E_F)$ é a densidade de estados finais, $\delta(E_F - E_I)$ é a delta de Dirac que representa a conservação de energia e H_{DA} é o hamiltoniano de interação eletrostática entre doador e aceitador que é dado por,

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon_m} \left[\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_D|} \right] \quad (2.19)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ_m é a constante dielétrica do material, \vec{R} é a distância entre os núcleos do doador e aceitador, e \vec{r}_D e \vec{r}_A são as posições do elétron doador e aceitador em relação à seus respectivos núcleos (Figura 2.2). Expandindo-se todos os termos do hamiltoniano acima em série de Taylor em torno de \vec{R} , considerando a expansão até segunda ordem e utilizando algumas propriedades vetoriais (que podem ser encontradas na ref. [14]) obtemos,

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon_m R^5} \left[\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A \vec{R}^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) \right] \quad (2.20)$$

substituindo (2.20) na regra de ouro de Fermi tem-se,

$$P_{FI} = \frac{2\pi e^2}{\hbar \epsilon_m R^5} \left| \langle \psi_F | \left[\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A \vec{R}^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) \right] | \psi_I \rangle \right|^2 \rho(E_F) \delta(E_F - E_I) \quad (2.21)$$

As funções de distribuição de probabilidade $W_D(E'_D)$ e $W_A(E_A)$ normalizadas a 1 ($\int W'_D(E'_D) dE'_D = \int W_A(E_A) dE_A = 1$), serão empregadas para que se possa tomar a

média sobre todos os estados iniciais e fazer uma soma sobre todos os estados finais que contribuem para o processo, e conseqüentemente a taxa de transferência será escrita da seguinte forma:

$$P = \int P_{FI} W'_D W_A(E_A) W_D(E'_D) dE'_D dE_A dE_D dE'_A \quad (2.22)$$

Substituindo (2.21) em (2.22) e escrevendo a densidade de estados finais como um produto das densidades finais de cada íon separadamente, obtém-se,

$$P = \frac{2\pi e^4}{\hbar \epsilon_m^2 R^{10}} \int d(\Delta E) dE'_D dE'_A \times \\ \times \left| \langle \psi_F; E_A + \Delta E, E'_D - \Delta E | \vec{r}_D \cdot \vec{r}_A \vec{R}^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R}) | \psi_F; E_A E'_D \rangle \right|^2 \times \quad (2.23) \\ \times \rho_D(E'_D - \Delta E) \rho_A(E'_A - \Delta E) W'_D(E'_D) W_A(E_A)$$

onde ΔE é a energia de transição.

Como os vetores \vec{r}_D , \vec{r}_A e \vec{R} podem assumir qualquer direção entre os estados final e inicial, é necessário trabalhar com a média direcional do quadrado destes termos, é essa média é dada por,

$$\frac{1}{(4\pi)^3} \iiint [\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A \vec{R}^2 - 3(\vec{r}_D \cdot \vec{R})(\vec{r}_A \cdot \vec{R})]^2 d\Omega_A d\Omega_D d\Omega \quad (2.24)$$

Após desenvolver o quadrado do integrando e escrever \vec{r}_D , \vec{r}_A , \vec{R} e seus versores em coordenadas esféricas, encontramos que a integral (2.22) é

$$\frac{2}{3} r_D^2 r_A^2 R^4. \quad (2.25)$$

Substituindo (2.25) em (2.23) e separando a expressão em dois termos, um contendo a parte referente às variáveis do aceitador e o outro referente às variáveis do doador, teremos,

$$P = \frac{4\pi e^2}{3\hbar \epsilon_m^2 R^6} \int d(\Delta E) \int dE_A \left[\left| \langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle \right|^2 \rho_A(E_A + \Delta E) W_A(E_A) \right] \times \quad (2.26) \\ \times \int \left| \langle E'_D - \Delta E | r_D | E'_D \rangle \right|^2 \rho_D(E'_D - \Delta E) W'_D(E'_D) dE'_D$$

onde pode-se identificar termos proporcionais à taxa de transição por dipolo elétrico para a emissão,

$$P'_D(E'_D) = \frac{4e^2(\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3} \left| \langle E'_D - \Delta E | r_D | E'_D \rangle \right|^2 \rho_D(E'_D - \Delta E) \quad (2.27)$$

e para a absorção

$$P_A(E_A) = \frac{4e^2(\Delta E)^3}{3\hbar^4 c^3} \left| \langle E'_A - \Delta E | r_A | E'_A \rangle \right|^2 \rho_A(E'_A - \Delta E) \quad (2.28)$$

onde ΔE é a energia do fóton emitido ou absorvido.

Utilizando as funções forma de linha [15], pode-se escrever a taxa de transferência de energia do doador D' para o aceitador A como

$$P_{DA} = \frac{3c^4 \hbar^4 Q_A}{4\pi^3 n^4 R^6 \tau'_D} \int \frac{f'_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{(\Delta E)^4} d(\Delta E), \quad (2.29)$$

onde Q_A é a área da seção de choque de absorção do aceitador, τ'_D é o tempo de vida do estado ϕ'_D do doador e n é o índice de refração.

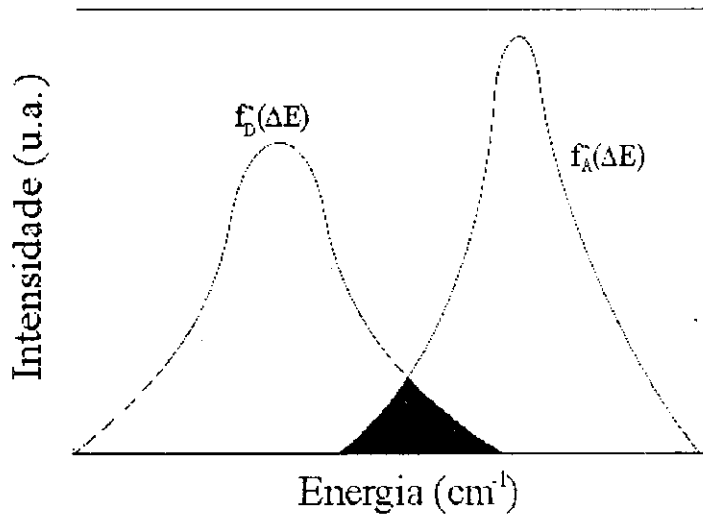


Figura 2.4 - Superposição da banda de emissão do doador com a absorção do aceitador.

A expressão (2.29) é normalmente expressa por,

$$P = \frac{C_{DD}}{R^6}, \text{ onde } C_{DD} = \frac{3c^4 \hbar^4 Q_A}{4\pi^3 n^4 \tau'_D} \int \frac{f'_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{(\Delta E)^4} d(\Delta E). \quad (2.30)$$

Na expressão (2.30), nota-se que a taxa de transferência de energia entre doador e aceitador diminui quando aumenta-se a energia envolvida na transição, e também que a taxa é proporcional à superposição da de emissão do doador $f_D(\Delta E)$ e de absorção do aceitador $f_A(\Delta E)$ ou seja, é proporcional a $\int f'_D(\Delta E)f_A(\Delta E)d(\Delta E)$, que representa a área em preto da

Neste trabalho apenas a migração será quantificada, pois para se determinar a taxa de transferência por relaxação cruzada, é necessário ter a emissão referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e a absorção referente à transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. E a referida emissão é relativamente difícil de se observar em virtude da pequena probabilidade de transição radiativa que esta transição apresenta.

No próximo capítulo será apresentado um resumo das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras estudadas neste trabalho.

2.3 - Referências Bibliográficas.

- [1] - JUDD, B. R.; *Phys. Rev*, v. 127, p. 750-761, 1962.
- [2] - OFELT, G.S.; *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 511, 1962.
- [3] - BATALIOTO, F.; *Caracterização Espectroscópica de Vidros Fluoroindogalato Dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}* . São Carlos, 2000. p. 19. Tese (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [4] - PEACOCK, R. D.; *Struct. Bonding*, v. 22, p. 92, 1975.
- [5] - CARNALL, W. T.; *Argonne National Lab. Report ANL - 78-XX-95*, 1978.
- [6] - CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K.; *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 4412, 1968.
- [7] - CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K.; *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 4450, 1968.
- [8] - EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D.; *J. non-Cryst. Solids*, v. 208, p. 205-216, 1996.
- [9] - REISFELD, R.; *Struct. Bonding*, v. 22, p. 126, 1975.
- [10] - REISFELD, E. et al; *Chem. Phys. Lett.*, v. 95, p. 91, 1983.
- [11] - DEXTER, D. L.; *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 836-850, 1953
- [12] - CAMPBELL, J. H.; SURATWALA, T. I.; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 263\$264, p. 318, 2000.
- [13] - SAKURAI, J. J. ; *Modern Quantum Mechanics*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1985.
- [14] - BATALIOTO, F.; *Caracterização Espectroscópica de Vidros Fluoroindogalato Dopados com Nd^{3+} e com Nd^{3+} e Yb^{3+}* .
- [15] - DI BARTOLO, B.; *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, Plenum Press, Di Bartolo B., p. 49-54, New York, 1984.

Capítulo 3 - Parte Experimental

Introdução

Neste capítulo será relatada a técnica utilizada na preparação do vidro sódio aluminofosfato, assim como os detalhes experimentais das medidas realizadas para sua caracterização, as quais são EDX (*Energy Dispersive X-Ray*), absorção no ultravioleta - visível - infravermelho e infravermelho distante, luminescência, tempo de vida, luminescência sob excitação seletiva, Raman e excitação.

3.1 - Preparação das Amostras

Todas as amostras foram preparadas utilizando o método de fusão, em que foi usado um forno da marca EDG modelo 1800 EDGCON 1P. Nas amostras preparadas sob atmosfera de N_2 , utilizou-se o mesmo forno, que desta vez ficou alojado no interior de uma câmara ermeticamente vedada com dimensões de aproximadamente $80 \times 50 \times 40 \text{ cm}^3$.

Foram preparados cinco grupos de amostras da matriz sódio aluminofosfato. O primeiro grupo é composto pelas matrizes não dopadas, nas quais se realizou uma substituição sistemática do composto $(NaPO_3)_3$ pelo $Al(PO_3)_3$, obtendo assim amostras com a seguinte composição nominal:

1 - $(100-x)\%(NaPO_3)_3 - x\%Al(PO_3)_3$, onde $x(\% \text{ massa})=0, 5, 20, 25, 30, 40, 50$ e 90 .

No segundo grupo estão as amostras dopadas com o óxido do terra-rara Eu^{3+} , o qual foi introduzido em substituição aos compostos $(NaPO_3)_3$ e $Al(PO_3)_3$ nas quantidades abaixo:

2 - $(100-y)\%[(100-x)\%(\text{NaPO}_3)_3 - x\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3] - y\%\text{Eu}_2\text{O}_3$, onde $x=0, 50, 90$ e $y=5\%$ ($4,68 \times 10^{20}$ íons/cm³) e $0,2\%$ ($0,182 \times 10^{20}$ íons/cm³).

O terceiro grupo é constituído das amostras dopadas com óxido de neodímio (Nd_2O_3), onde escolhemos uma das matrizes do grupo um ($x=40\%$) e variamos a quantidade de dopante presente na mesma.

3 - $(100-y)\%[60\%(\text{NaPO}_3)_3 - 40\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3] - y\%\text{Nd}_2\text{O}_3$, onde $y=0,67, 1,32, 1,98, 2,64, 3,28, 3,90, 4,53, 5,15, 5,62$ e $5,76$.

O grupo quatro também é composto de amostras dopadas com Nd_2O_3 , porém aqui a concentração de dopante é mantida constante enquanto a relação sódio alumínio é variada.

4 - $(100-y)\%[(100-x)\%(\text{NaPO}_3)_3 - x\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3] - y\%\text{Nd}_2\text{O}_3$, onde $x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70$ e 90 , e a quantidade de dopante é $y=1,32\%$ ($1,27 \times 10^{20}$ íons/cm³) e $0,2\%$ ($0,18 \times 10^{20}$ íons/cm³).

O quinto grupo é composto pelas amostras preparadas sob atmosfera de N_2 .

5 - $(100-y)\%[(100-x)\%(\text{NaPO}_3)_3 - x\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3] - y\%\text{Nd}_2\text{O}_3$, onde uma amostra é não dopada, ou seja, $y=0\%$ e $x=20\%$. E todas as outras são dopadas com Nd_2O_3 com as seguintes concentrações: $x=40\%$ e $y=0,2, 0,6, 1,3, 2,6, 3,9, 5,1, 5,7$.

Todas foram fundidas à temperatura de 1100°C (exceto as com $x = 90\%$) durante trinta minutos e em seguida vertidas em um molde de latão previamente aquecido à temperatura de 250°C . Para aliviar as tensões resultantes da moldagem, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico durante 6 horas à temperatura de 250°C . As amostras com $x = 90\%$, por conterem uma grande porcentagem de Alumínio, aumentando assim sua temperatura de fusão, foram fundidas à temperatura de 1400°C durante 40 minutos.

3.2 - EDX (*Energy Dispersive X-Ray*)

A espectrometria por dispersão de energia de Raios-X (EDX), foi a técnica utilizada para verificar as composições reais das amostras utilizadas neste trabalho.

Na técnica de EDX, são utilizados um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Stereoscan 440 (Leica/Cambridge) e um detetor de Raios-X de silício dopado com lítio (maiores detalhes sobre o arranjo experimental será encontrado na referência [1]). O MEV lança um feixe de elétrons (20 KeV de energia potencial e corrente elétrica da ordem de nA) sobre a amostra, e esta, por sua vez, emite um espectro de Raios-X característico que é detectado pelo detetor de silício e é enviado a um software que analisa os gráficos de saída (intensidade em função da energia), comparando-os com seus padrões que foram pré estabelecidos para a maior parte dos elementos da tabela periódica.

3.3 - Transmissão no Infravermelho e Absorção no ultravioleta, visível, infravermelho e Infravermelho Distante.

Os espectros de absorção no infravermelho distante foram obtidos no intervalo de 2.5 μm a 25 μm , a temperatura ambiente. Para tais medidas foi empregado um espectrômetro Magna FT-IR Nicolet modelo 850 [2], cujo esquema óptico é mostrado na Figura 3.1.

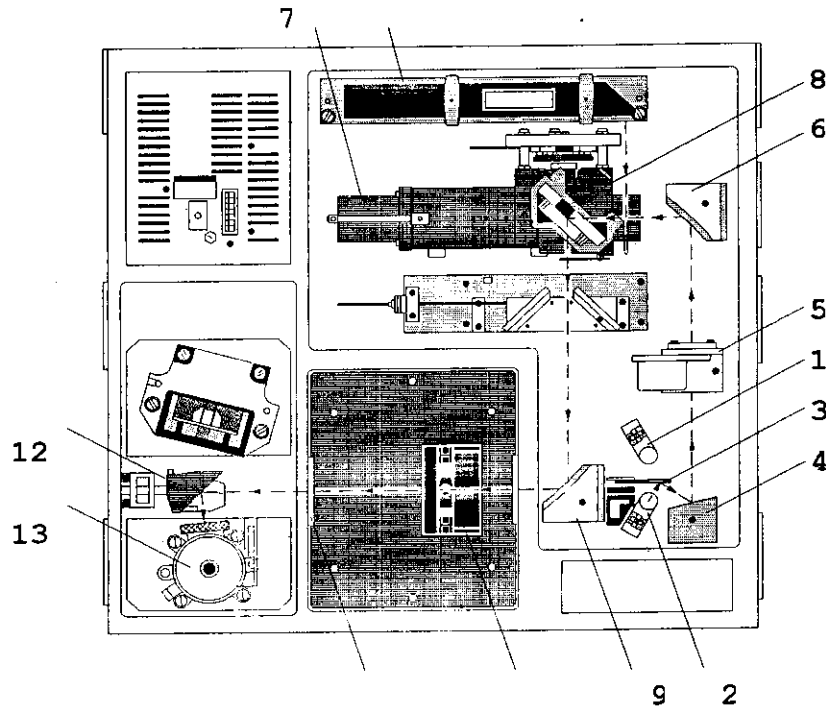


Figura 3.1 - Esquema do espectrômetro Magna FT-IR Nicolet mod. 850.

No espectrômetro Nicolet duas fontes são responsáveis pela excitação das amostras; fonte (1) Ever-Glo que emite do infravermelho médio até o infravermelho distante, e a fonte (2), uma lâmpada de tungstênio-halogênio que emite do infravermelho próximo ao visível. O espelho (3) faz a seleção de qual fonte será usada, pois quando este está fora do caminho óptico da fonte (1), o feixe é refletido pelo espelho (4) que em seguida passa por uma íris (5) (uma espécie de fenda com diâmetro variável) antes de chegar ao espelho (6), o qual reflete o feixe de luz sobre um separador de feixes de KBr ou Quartzo. Este último deixa parte da luz chegar até ao espelho móvel do braço do interferômetro Vectra-Plus (7), e a outra parte é refletida até o espelho fixo (8). Esses dois feixes se recombinam formando um padrão de interferências construtivas e destrutivas.

Ao sair do interferômetro, o feixe é refletido pelo espelho (9) sobre a amostra (10), e em seguida é refletido sobre o detetor (13), pelo espelho (12). O sinal coletado é um padrão de interferência que é convertido no espectro através do cálculo da transformada de Fourier por um programa de computador.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 900 [3], cujo esquema é apresentado na Figura 3.2.

Na Figura 3.2, o espelho (M1) seleciona uma das fontes de luz, (HL) e (DL) (lâmpadas de halogênio e de deutério), onde a primeira delas opera no infravermelho próximo e visível, e a lâmpada de deutério no ultravioleta. Depois de ser refletida pelo espelho (M3), a luz emitida por uma das lâmpadas, passa por um dos filtros do conjunto de filtros (FW), que tem a função de eliminar possíveis harmônicos das grades de difração G1 e G2. A radiação passa pelos monocromadores I e II, e ao emergir deste último, e ser refletida pelos espelhos (M7) e (M8), a luz é refletida sobre um chopper (C), que ora reflete a luz, excitando a amostra, e ora transmite o feixe, gerando, assim, um feixe de referência (R).

Ambos os feixes chegam ao detetor, que pode ser uma fotomultiplicadora(PM) para o intervalo (UV/Vis), ou um detetor de sulfeto de chumbo(PbS) que trabalha na região do infravermelho próximo (800 a 3000 nm). Por fim, os feixes de referência e o que passou pela amostra são comparados, e o microcomputador fornece um gráfico, em que o eixo Y pode ser dado em porcentagem de transmissão ou em Absorbância $[\log(I_0/I)]$, onde I_0 é a intensidade do feixe de referência e I é a intensidade do feixe que passou pela amostra).

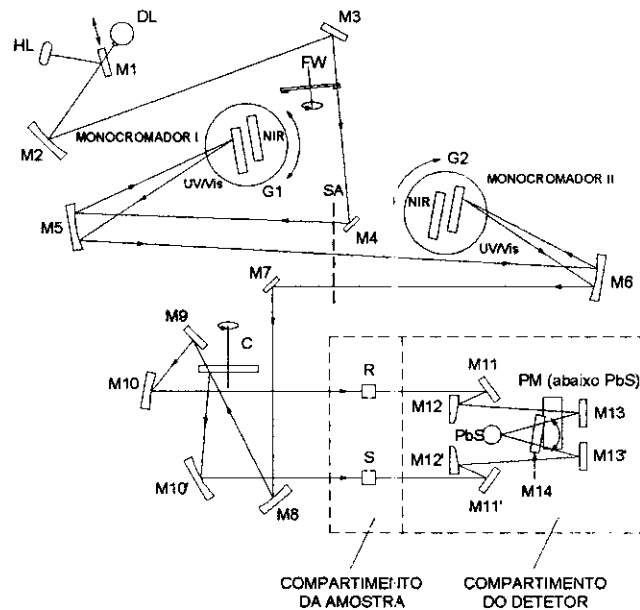


Figura 3.2 - Esquema da trajetória da luz no espectrofotômetro Lambda 900

3.4 - Raman

As medidas de Raman foram realizadas à temperatura ambiente. As amostras foram excitadas com a linha 514 nm do laser de Argônio (LA). A faixa do espectro monitorada foi de 600 a 1400 cm^{-1} .

O feixe de excitação do laser de argônio (LA), é refletido pelo espelho (E1) em direção ao microscópio Zeiss (Mic.) (Figura 3.3), o qual focaliza a radiação sobre a amostra (A). A luz espalhada por esta, é capturada pelo microscópio que a envia ao monocromador triplo Spex 1877 via um espelho semi transparente (ES), e após filtrada pelo monocromador,

a luz é coletada por um detetor multicanal OMA (*Optical Multichannel Analyzer*) do tipo CCD, e esse gera um sinal elétrico e o envia ao microcomputador.

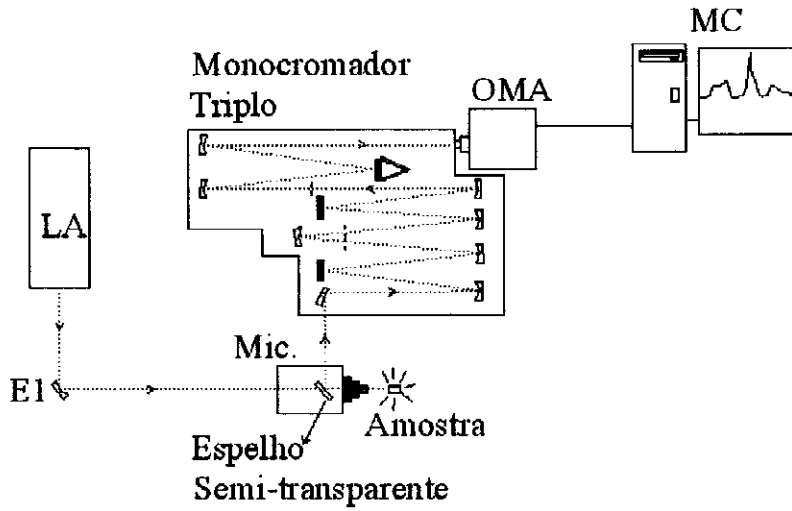


Figura 3.3- Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de Raman

O microscópio e o monocromador triplo esquematizados na Figura 3.3 são mostrados na foto da Figura 3.4.

Microscópio



Figura 3.4 - Foto do monocromador triplo e do microscópio

3.5 - Luminescência (Amostras com Eu^{3+} e Nd^{3+})

Os espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} , foram obtidos no intervalo de 500 a 770 nm, a temperatura ambiente e de Hélio líquido. A Figura 3.5 traz um esquema da montagem experimental utilizada para obter os espectros de luminescência, onde um laser de argônio (LA) emite um feixe de luz (457 nm), que após ser refletido pelos espelhos (E1), (E2) e (E3), é focalizado pela lente (L1) na amostra (A), a qual se encontra no interior do criostato (C) para He líquido (Janis Research Co. Inc. modelo ST-100). A amostra absorve a radiação incidente e a radiação emitida é focalizada pela lente (L2) na fenda de entrada do monocromador duplo (MD) da marca Spex modelo 1403. Na fenda de saída do (MD) se encontra a fotomultiplicadora (FM) da Research INC modelo RCA 31034, que capta o sinal e o envia ao eletrômetro (EL) que o amplifica e em seguida o envia para o microcomputador (MC).

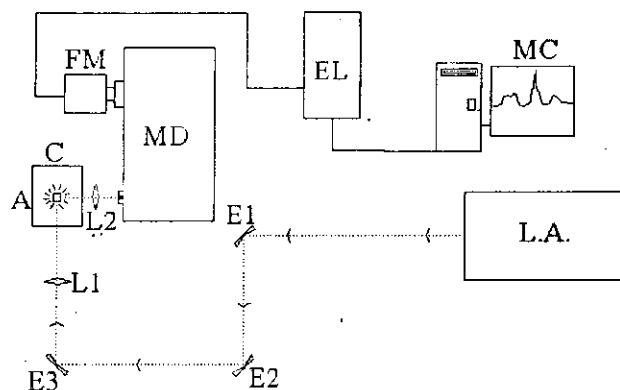


Figura 3.5 - Esquema da montagem experimental das medidas de luminescência das amostras dopadas com Eu^{3+} .

Os espectros de emissão das amostras dopadas com Nd_2O_3 , foram obtidos no intervalo de 850 a 1500 nm. Na excitação foi empregada a linha 808 nm de um laser de Diodo ou 514 nm do Argônio, e a luz foi focalizada sobre a amostra (A) (Figura 3.6).

A radiação proveniente da emissão dos íons Nd^{3+} é focalizada pelas lentes (L2) e (L3) na fenda de entrada do monocromador Thermo Jarrel Ash 82497 (M). Antes de entrar no

monocromador a luz é modulada por um chopper (CH), o qual está conectado ao lock-in, para amplificar o sinal e eliminar ruídos. Quando a radiação emerge do monocromador (M), o detector EG&G modelo HTE-2642 de InGaAs capta essa radiação e gera um sinal elétrico correspondente. Este sinal é mandando ao amplificador Lock-in, e este envia o sinal ao microcomputador (MC)

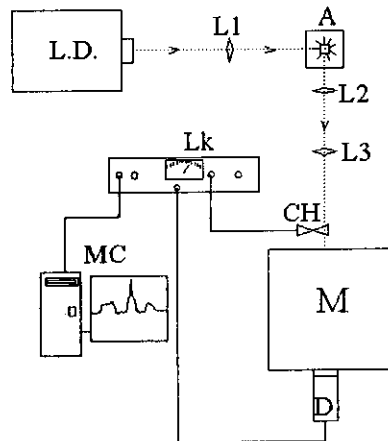


Figura 3.6 - Esquema da montagem experimental das medidas de luminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 .

3.6 - Tempo de Vida (Eu^{3+} e Nd^{3+})

Os tempos de vida do nível $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} e do $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} foram medidos excitando as amostras com um laser de Nd:YAG Surelite II, pulsado, acoplado a um OPO (Oscilador Paramétrico Óptico) [4]. Um detector de silício (tempo de resposta de 1 ns) foi utilizado para disparar o osciloscópio assim que a excitação começa. Os pulsos de luz emergente do OPO, que têm duração de 5 ns, são focalizados sobre a amostra (A), e a emissão desta é focalizada na fenda de entrada do monocromador *Termo Jarrel Ash* modelo 82947. O sinal é detectado por uma fotomultiplicadora (FM) e amplificado por um pré-amplificador PAR modelo 115 (PA). E por fim, o osciloscópio (OC) Tektronix modelo TDS 380 faz a aquisição e permite a visualização do decaimento da luminescência no tempo.

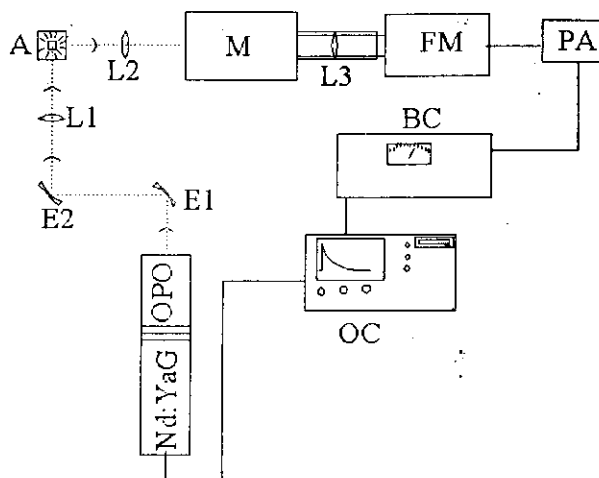


Figura 3.7 - Esquema da montagem experimental das medidas de tempo de vida, das amostras dopadas com Nd^{3+} e Eu^{3+} .

As medidas de tempo de vida do Nd^{3+} e do Eu^{3+} diferiam no comprimento de onda de excitação, que para o Nd^{3+} foi de 808 nm, e para Eu^{3+} 645 nm. O Comprimento de onda de monitoramento foi de 1060 nm para o Nd^{3+} que corresponde à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, e de 617 nm para o Eu^{3+} correspondendo à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Devido as diferentes energias de emissão é necessário trocar a fotomultiplicadora tipo S1 (que é mais eficiente na região do infravermelho) pela RCA 31034 (que opera melhor na região do visível).

3.7 - Luminescência sob excitação seletiva

Essas medidas consistem em obter vários espectros de luminescência excitando o mesmo nível em diferentes energias. O nível ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} foi excitado em nove posições distintas, e nove espectros de luminescência foram obtidos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de Hélio líquido ($T = 4,2\text{K}$). Com este tipo de medida é possível determinar, por exemplo, em qual simetria o íon Eu^{3+} se encontra.

A Figura 3.8 mostra um laser de Argônio (LA) excitando, em 514nm, o laser de Corante (rodamina) da Coherent (LC), gerando assim, uma faixa de emissão (50nm)

sintonizável que vai 560 à 610nm. A excitação da amostra, com o laser de corante, provoca uma luminescência que é filtrada pelo monocromador duplo (MD) e detectada pela fotomultiplicadora (FM), a qual envia o sinal para um eletrômetro, e este amplifica o sinal e o envia ao microcomputador.

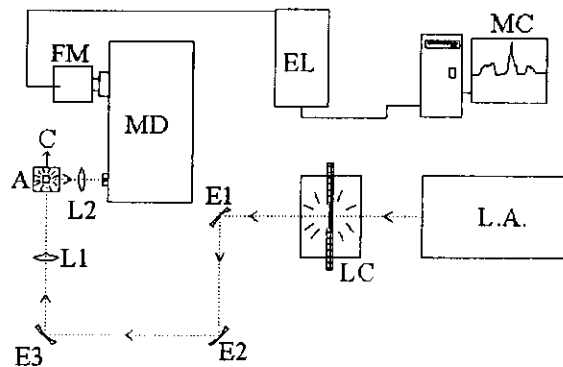


Figura 3.8 - Montagem experimental das medidas de luminescência sob excitação seletiva do nível 5D_0 do Eu^{3+} .

3.8 - Excitação com Lâmpada

Este tipo de medida, quando realizada em determinados íons, por exemplo, o Eu^{3+} nos permite extrair parâmetros da estrutura a que o íon está submetido. Neste trabalho as medidas de excitação foram utilizadas para determinar a força de acoplamento elétron-fônon e a energia de fônon do vidro.

Uma medida de excitação consiste em monitorar uma determinada emissão durante uma variação no comprimento de onda de excitação. Entretanto, para se fazer esta variação de maneira contínua, é necessário uma fonte de radiação que emita em uma ampla região do espectro eletromagnético. Isto pode ser obtido utilizando uma lâmpada e um monocromador para separar as linhas espectrais. Assim sendo, para esta medida foi utilizado um espectrofotômetro Cary 14 [5], o qual foi totalmente modificado.

As modificações realizadas no Cary 14 foram: no compartimento onde ficava alojado o prisma colocamos a fonte de radiação (uma lâmpada de filamento de 24V e 250 W de potência da Osram modelo HLX 64655); a grade de difração (600 linhas por milímetro) passou a ser girada por um motor de passo, e este por sua vez, é controlado pelo Basic Stamp II (microprocessador alojado no interior do equipamento). O Basic Stamp II (BSII), é gerenciado pelo microcomputador e comunica-se com este via porta serial.

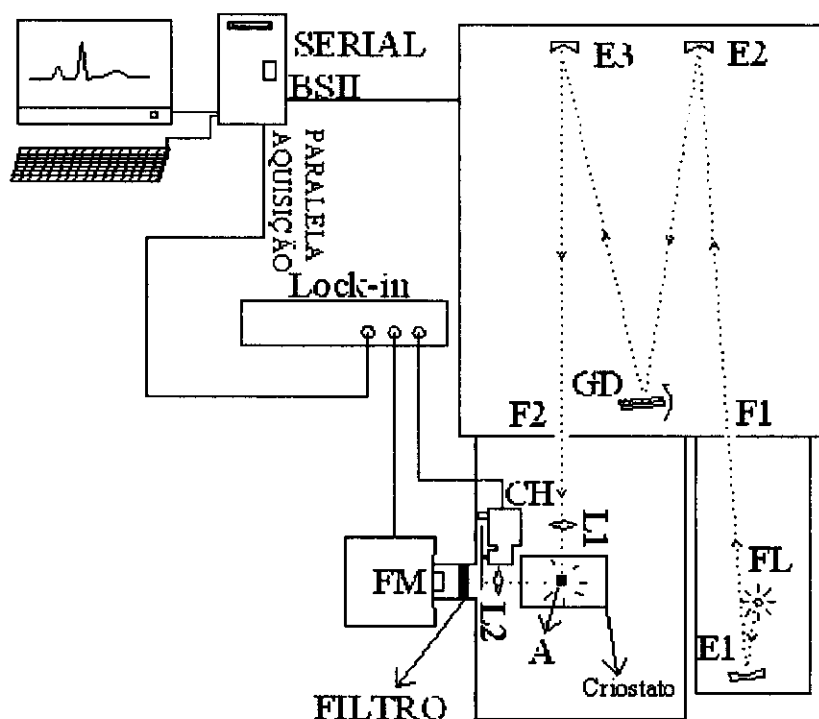


Figura 3.9 - Esquema de excitação modificado a partir do espectrofotômetro Cary 14.

A Figura 3.9 apresenta o aparelho de excitação modificado a partir do Cary 14, onde aparece a lâmpada (FL) emitindo luz policromática que é refletida pelo espelho (E1) na fenda de entrada (F1) do monocromador. A grade de difração (GD) é responsável por dispersar a luz de modo que na fenda (F2) saia luz monocromática, a qual é focalizada pela lente (L1) na amostra (A) alojada dentro do criostato. A luz emitida pela amostra é modulada pelo chopper (CH), e para que apenas a luz referente à emissão desejada chegue ao detetor, um filtro é

colocado na entrada da fotomultiplicadora (FM). Este filtro, nas amostras dopadas com Eu^{3+} , permitia a passagem da radiação com comprimentos de onda acima de 611 nm, enquanto que para as amostras dopadas com Nd^{3+} , o filtro transmitia apenas radiação com comprimento de onda acima de 1060 nm. Quando a luz chega à fotomultiplicadora, esta produz um sinal elétrico que é enviado a um amplificador lock-in, que em seguida o envia ao microcomputador.

Com o sistema descrito acima, as amostras dopadas com Eu^{3+} foram medidas, realizando-se uma varredura na excitação de 300 a 600 nm, enquanto a emissão em 617 nm era monitorada. Para o Nd^{3+} , a varredura foi de 300 a 950 nm, e a emissão monitorada foi aquela em 1060 nm.

A Figura abaixo traz uma foto do aparelho Cary 14 modificado.

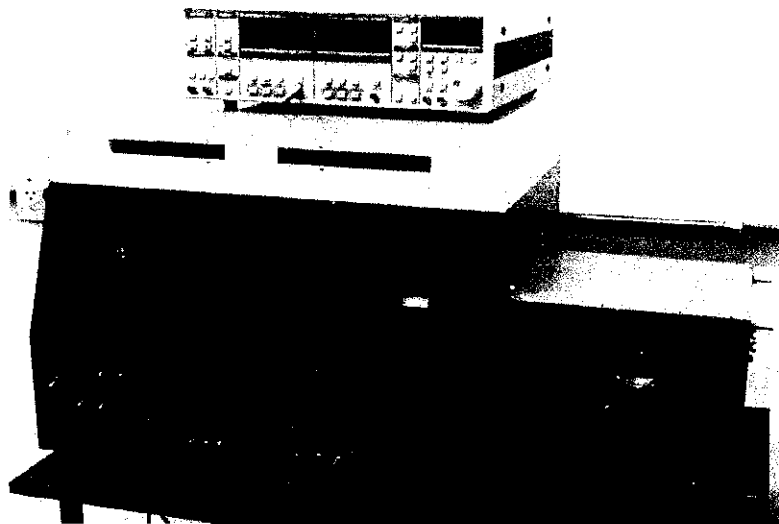


Figura 3.10 - Foto do aparelho Cary 14 modificado utilizado nas medidas de excitação.

3.9 - Excitação com Laser

Estas medidas tinham a função de verificar os diferentes níveis 5D_n do Eu^{3+} referentes a diferentes sítios da matriz vítrea ocupados pelo Eu^{3+} .

Nas medidas de excitação utilizando o laser, a excitação sintonizável foi realizada de 573 a 582 nm, que correspondente à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi monitorada em diversas posições. As amostras foram excitadas com uma fonte sintonizável constituída de um laser de argônio (LA) que excita um laser de corante (Rodamina) cuja radiação, é sintonizada por intermédio de um filtro de Lyot e o motor de passo (MP) (vide Figura 3.11). A luz proveniente do laser de corante é refletida pelo espelho (E1) e (E2) antes de chegar ao divisor de feixe, o qual gera dois feixes. O feixe (1) é refletido em direção ao espelho (E4), e por intermédio deste era possível saber o comprimento de onda exato do início do espectro, pois posicionamos o monocromador (MS) em 573 nm e em todo início da medida procurava-se a máxima intensidade marcada pelo eletrômetro (EL1), que neste caso, este máximo coincidia quando a fonte emitia em 573 nm.

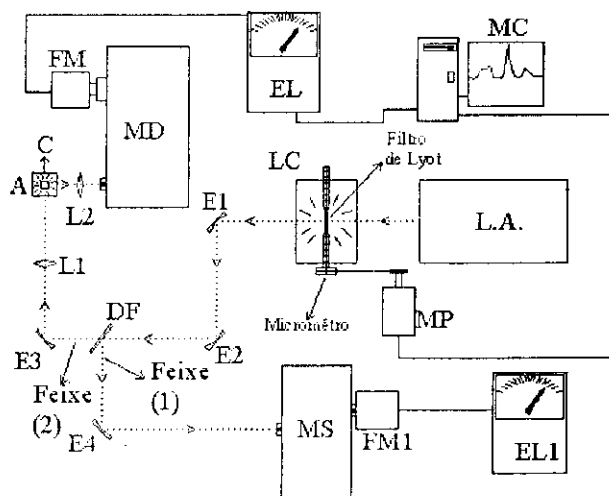


Figura 3.11 - Esquema da montagem experimental das medidas de excitação utilizando o laser de Corante (Rodamina) como fonte de excitação.

O feixe (2) era utilizado para excitar a amostra. A luminescência proveniente desta excitação, era focalizada na fenda de entrada do monocromador duplo (MD), que estava sintonizado no comprimento de onda que queríamos monitorar. O sinal captado pela fotomultiplicadora (FM) era enviado ao eletrômetro (EL) que o amplificava e o enviava ao microcomputador (MC), onde era feita a aquisição dos dados.

3.10 - Referências Bibliográficas

[1] - SIMÕES, T. P.; *Espectroscopia Óptica de Vidros Fluoretos Altamente Dopados com Er³⁺*. São Carlos, 2001. p.54. Tese (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[2] - SYSTEM 850 USER'S GUIDE. Madison, Nicolet, 1995.

[3] - LAMBDA 900 MANUAL. Norwalk, Perkin Elmer, 1996.

[4] - SIMÕES, T. P.; *Espectroscopia Óptica de Vidros Fluoretos Altamente Dopados com Er³⁺*. São Carlos, 2001. p.65. Tese (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[5] - EWING, G. W. ; *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Tra. de Aurora Giora Albanese. v. 1, São Paulo, EDGARD BLUCHER, 1972.

Capítulo 4 Resultados e Discussões

O presente capítulo encontra-se dividido em quatro seções. A primeira se refere aos resultados das amostras não dopadas, a segunda seção trata dos resultados obtidos das amostras dopadas com o íon terra-rara Eu^{3+} . A terceira seção relaciona os resultados das amostras dopadas com Nd^{3+} e na quarta e última seção são apresentados os resultados das amostras preparadas em atmosfera de N_2 .

De modo geral serão apresentados e discutidos os resultados referentes às medidas realizadas tais como EDX (Energy Dispersive X-Ray), densidade, índice de refração, transmissão no infravermelho, Raman, absorção no ultravioleta, visível, infravermelho próximo e distante, luminescência, luminescência sob excitação seletiva, tempo de vida e excitação.

4.1 - Amostras não Dopadas

Estudos realizados na matriz sódio aluminofosfato mostraram que a substituição sistemática do $(\text{NaPO}_3)_3$ pelo $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ aumenta a temperatura de transição vítrea, melhora a resistência ao ataque da água e diminui o coeficiente de expansão térmica [1]. Vamos avaliar agora o comportamento de alguns parâmetros estruturais e de algumas propriedades ópticas como energia de fônon e transmissão no infravermelho, respectivamente, mediante a substituição sistemática do $(\text{NaPO}_3)_3$ pelo $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. As amostras a serem estudadas, nesta seção, apresentam a seguinte composição vítrea: $(100-x)\text{NaPO}_3)_3-x\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, onde $x = 0, 5, 20, 25, 30, 40, 50$ e 90 .

4.1.1 - EDX

A fim de avaliar a composição e homogeneidade das amostras, foi empregada a técnica de espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDX). As medidas foram efetuadas em três pontos distintos, sendo que cada ponto ocupava uma área de aproximadamente $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$.

As amostras se mostraram homogêneas, pois os valores das concentrações em três diferentes pontos diferiam 5% no máximo. Os valores das concentrações de sódio (Na), alumínio (Al) e fósforo (P) (oxigênio não é detectado pelo aparelho) obtidos pela técnica de EDX, foram utilizados para determinar a composição real, e a partir desta seção as amostras serão referenciadas por suas composições obtidas por EDX, as quais estão relacionadas abaixo:

Tabela 4-1- Composições determinadas a partir dos valores obtidos pelas medidas de EDX.

Amostra	(NaPO ₃) ₃ (%massa)	Al(PO ₃) ₃ (%massa)
0Al	100	0
5Al	94.65	5.35
20Al	78.26	21.74
25Al	76.6	26.4
30Al	68.97	31.02
40Al	57.9	42.1
50Al	50.65	49.34
80Al	21.63	78.36

4.1.2 - Densidade e Índice de Refração

As densidades das amostras foram obtidas utilizando o princípio de Arquimedes [2], onde a massa de cada amostra foi medida no ar e imersa no composto CCl₄ (Tetracloroeto de Carbono).

A Figura 4.1 mostra um aumento nos valores da densidade à medida que acrescenta-se Al(PO₃)₃, o que está de acordo com os resultados reportado por Brow R. K. [3]. Este aumento na densidade, deve-se à substituição do íon Na pelo íon Al, o qual possui menor raio iônico.

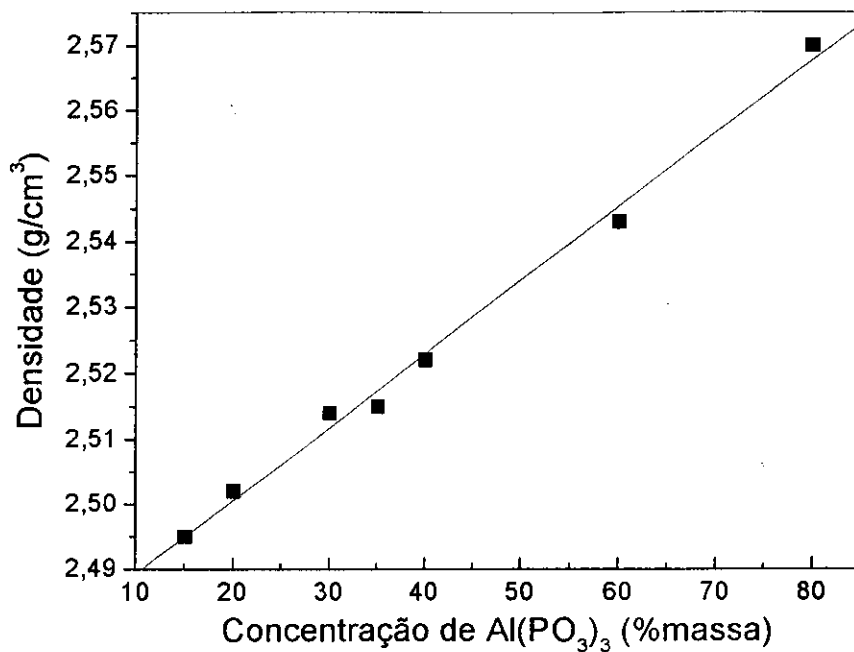


Figura 4.1- Gráfico da densidade versus a concentração de Al(PO₃)₃.

As medidas de índice de refração foram realizadas em um refratômetro Pulfrich PR2 nos comprimentos de onda referentes à linha *d* do He (587.6 nm) e à linha e do Hg (546.1 nm), e com esses dois valores determinamos um valor médio de *n*.

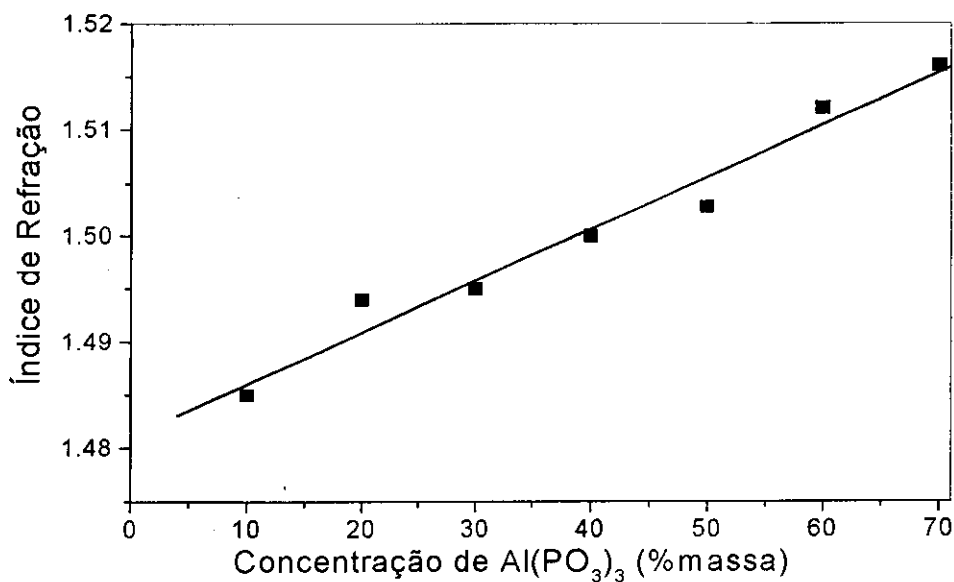


Figura 4.2 - Gráfico do índice de refração das amostras versus a concentração de Al(PO₃)₃.

Analisando a Figura 4.2, observa-se que o aumento da concentração de Al provoca um aumento no índice de refração. Como o índice de refração depende da polarizabilidade, da massa molecular e densidade do material [4], tal aumento do índice de refração deve-se ao aumento da densidade e ao decréscimo da massa molecular. Com relação à polarizabilidade, sabe-se que ela está relacionada à intensidade das ligações químicas entre os componentes do material. A ligação química entre oxigênio e cátion torna-se mais covalente com a substituição do sódio (Na) pelo alumínio (Al) [5], com isso a polarizabilidade diminui, tendo como consequência um decréscimo no índice de refração. Entretanto, a Figura 4.2 mostra um aumento do índice de refração com o aumento da concentração de alumínio, o que nos leva a concluir que a mudança no valor da polarizabilidade na matriz sódio aluminofosfato não exerce muita influência no valor do índice de refração, quando comparado com as mudanças na densidade e massa molecular.

4.1.3 - Transmissão no Infravermelho (IV)

As medidas de transmissão no infravermelho foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo de 1.6 a 25 μm utilizando um espectrômetro Nicolet Magna-IR System 850 (ver sessão 3.3). Todas as amostras apresentavam a mesma espessura de aproximadamente 4.7 mm.

Como pode ser visto na Figura 4.3, a transmissão no infravermelho da matriz OAl, por exemplo, vai até 2.8 μm e à medida que o Alumínio é inserido, a matriz passa a transmitir menos na região do infravermelho. Os valores correspondentes à frequência de corte (comprimento de onda, onde a transmissão diminui de 50% do valor máximo) apresentados na Figura 4.3 são pequenos quando comparados com outros vidros, como silicatos, germanatos [6] e fluoretos [7]. Este último, por exemplo, transmite até aproximadamente 8 μm .

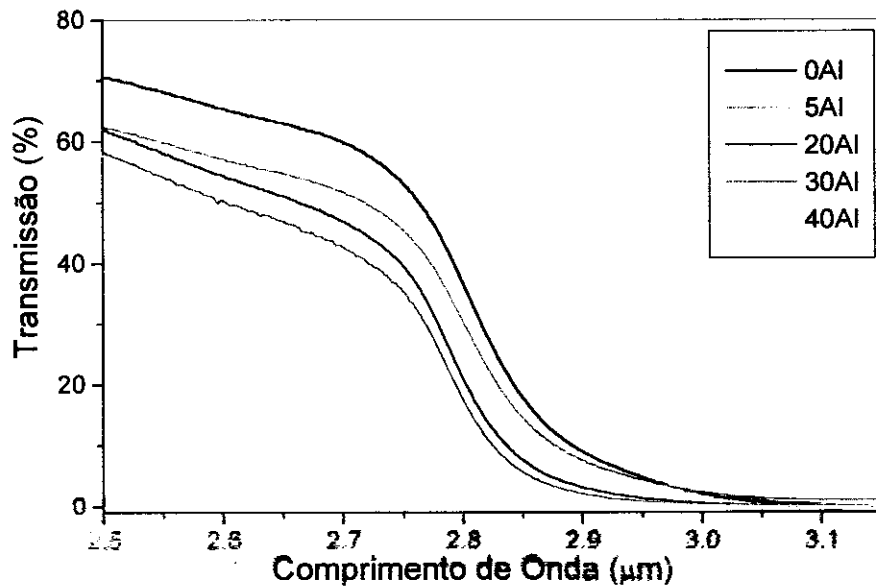


Figura 4.3 - Gráfico da transmissão pelo comprimento de onda. Todas as amostras tinham mesma espessura.

A transmissão no IV está associada à energia de fonon da rede, e esta, por sua vez, está relacionada com os compostos presentes na matriz. Quanto maior for a massa destes compostos e mais fraca a força que os une (ligação química), menor será a energia de fônons e uma maior transmissão na região do infravermelho será alcançada. Como o alumínio tem massa atômica maior que a do sódio, conclui-se que a força de ligação Na-O é menor que a de Al-O, o que de fato está em concordância com a literatura. K. H. Sun [8] atribui uma força à ligação do cátion com o Oxigênio, e este valor para a ligação Na-O é de 20Kcal e para Al-O é de 67-52Kcal, ou seja, com a substituição sistemática do sódio pelo alumínio, a ligação cátions-O passa a ter um caráter mais covalente. Entretanto, pode-se observar que a amostra 80Al foge a este comportamento, o que vem do fato de ela ser preparada em condições diferentes das demais.

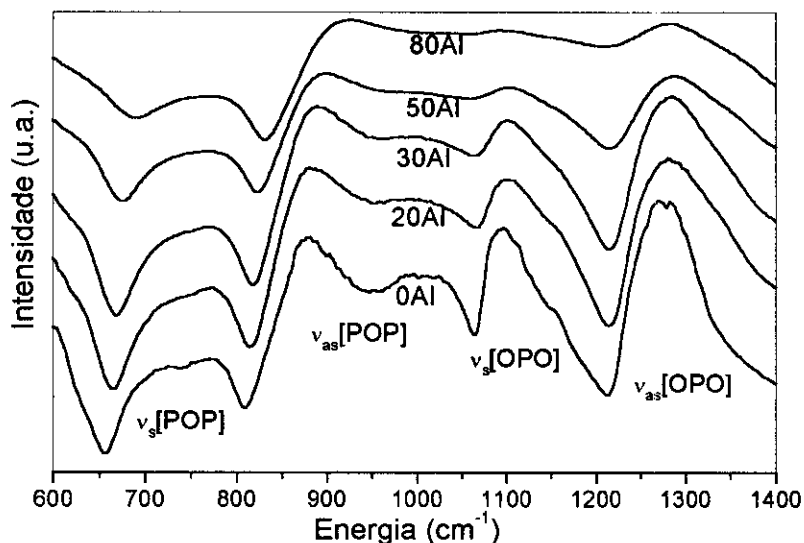


Figura 4.4- Superposição dos espectros de absorção na região do IV distante das amostras trituradas e diluídas em KBr.

Com o intuito de reconhecer os modos vibracionais presentes nesta matriz vítrea, e com isso saber a energia de fonôn máxima que a matriz apresenta, medidas de absorção no IV distante foram realizadas no intervalo de 600 a 1400 cm^{-1} . Essas medidas foram feitas em vidro moído diluído em KBr. Na Figura 4.4 são observadas quatro bandas de absorção que são características do espectro vibracional da matriz sódio-fosfato [9,10]. A primeira delas, que começa em 657 cm^{-1} e vai até 810 cm^{-1} , é atribuída ao modo vibracional do estiramento simétrico da unidade P-O-P. A segunda banda, posicionada no intervalo de 811-1063 cm^{-1} , é referente ao modo vibracional do estiramento assimétrico da unidade P-O-P. As outras duas bandas estão associadas com a unidade vibracional O-P-O que, ao contrário da unidade P-O-P, não é interna à cadeia metafosfato. A banda localizada em 1064-1208 cm^{-1} é devida ao modo vibracional do estiramento simétrico, enquanto que a que se encontra localizada em 1212-1402 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional do estiramento assimétrico (lembrando que ambos são referentes à unidade O-P-O).

A substituição sistemática do sódio pelo alumínio provoca um pequeno deslocamento das bandas para maior energia, e um alargamento que é bem evidente na

amostra 80Al. O deslocamento nas bandas é atribuído novamente ao aumento da força cátion-oxigênio, e o alargamento observado é provocado pela desordem estrutural causada pela inserção do Al [11].

4.1.4 - Raman

Para complementar a investigação a respeito dos modos vibracionais presentes na matriz sódio aluminofosfato, medidas de Raman foram realizadas à temperatura ambiente no intervalo 600 à 1400 cm^{-1} .

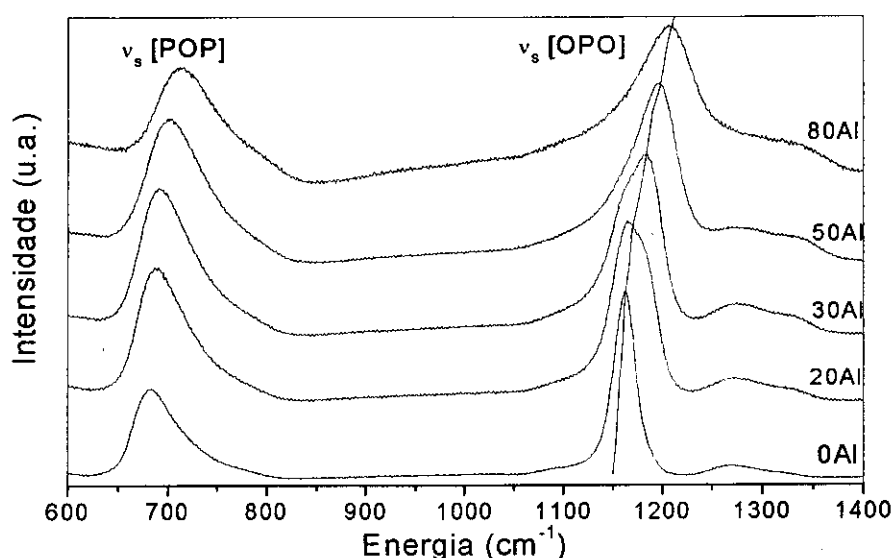


Figura 4.5 - Superposição dos espectros raman das matrizes sódio aluminofosfato (a linha vertical é apenas um guia para os olhos).

Em todos os espectros apresentados na Figura 4.5 são observadas duas bandas bem intensas, uma em torno de 690 cm^{-1} , que é associada ao modo vibracional do estiramento simétrico da unidade P-O-P v_s [POP], e a outra posicionada em torno de 1182 cm^{-1} , que é referente ao modo vibracional do estiramento também simétrico da unidade O-P-O v_s [OPO]. Uma outra banda de intensidade relativamente menor é observada em 1268 cm^{-1} , e se deve ao modo vibracional do estiramento assimétrico da unidade O-P-O.

Com a substituição sistemática do sódio pelo alumínio as bandas apresentadas pelo espectro Raman vão se deslocando para maior energia e se alargando, como pode

ser constatado na Figura 4.5. O deslocamento dos picos Raman acontece seguindo a mesma tendência que aquela mostrada nas medidas de absorção no IV distante, e também é justificado pelo fato da ligação química Al-O ser mais forte que Na-O. O alargamento das bandas com o aumento da quantidade de Al ocorre em virtude da mudança da estrutura (desordem) causada pela presença do alumínio [12].

4.2 - Amostras Dopadas com Eu_2O_3

Outra maneira de se avaliar as propriedades estruturais e, agora também, espectroscópicas da matriz vítrea, é dopá-la com európio, pois este íon, quando utilizado como elemento de prova, nos permite tirar informações da vizinhança à qual ele está submetido. Isto se deve ao fato dele apresentar um sistema de níveis eletrônicos relativamente simples, onde a transição $^5\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ é não degenerada, e com ela é possível determinar o número de sítios não equivalentes na matriz vítrea. Outra grande virtude deste íon é que os níveis $^{2S+1}L_J$ com pequenos valores de J, são encontrados numa região espectral que pode ser estudada por espectroscopia óptica, e algumas transições, por exemplo $^5\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, são hipersensitivas à vizinhança química. Além disso, a disposição destes níveis de energia evita um forte acoplamento com os níveis vibracionais do grupo OH, evitando assim, perdas da excitação do íon para estes grupos.

Para realizar este estudo efetuamos medidas de EDX, absorção, luminescência, luminescência sob excitação seletiva e excitação. Da medida de excitação obtêm-se dois parâmetros importantes: a força de acoplamento elétron-fônon e a energia de fônon da rede, sendo que este último pode ser comparado com os valores obtidos por Raman e pelas medidas de absorção no IV distante. As amostras analisadas têm composição $(100-y)\%[(100-x)\%(\text{NaPO}_3)_3 - x\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3] - y\%\text{Eu}_2\text{O}_3$, onde $x=0, 50$ e 90 e $y=5\%$ e 0.2% .

4.2.1 - EDX

Assim como as amostras não dopadas, todas as amostras dopadas com Eu_2O_3 foram analisadas em três pontos distintos. Nenhuma delas apresentou heterogeneidade. A Tabela 4-2 traz as composições reais determinadas a partir dos valores obtidos das medidas de EDX, e então, a nova concentração de íons foi determinada.

Tabela 4-2- Valores das concentrações nominais e medidas por EDX do Alumínio (Al), fósforo (P), sódio (Na) e európio (Eu)

Amostra	$(\text{NaPO}_3)_3$ (%massa)	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (%massa)	Eu_2O_3 (%massa)	10^{20} íons/ cm^3
0Al	96.72	0	3.27	2.97
40Al	58.85	38.06	3.08	2.89
80Al	18.77	78.18	3.04	2.98
0Al	99.89	0	0.10	0.085
40Al	59.87	40.0	0.12	0.1
80Al	21.68	78.06	0.25	0.23

4.2.2 - Absorção

Os espectros de absorção foram obtidos a temperatura ambiente, no intervalo de 350 a 625 nm, para todas as amostras dopadas com 3% em massa de Eu_2O_3 . Para tais medidas foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer modelo Lambda 900 (seção 3.3).

A Figura 4.6 traz o espectro de absorção da amostra 40Al com 3% de óxido de európio e também o diagrama de níveis de energia obtidos através dos espectros de absorção e com auxílio da referência [13].

Nos espectros da Figura 4.6 as bandas estão indicadas pelas suas respectivas transições e é interessante notar a presença das transições indiretas (transições seguidas de *), que surgem devido às diferenças de energias entres os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 serem pequenas ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ e 900 cm^{-1} respectivamente), fazendo com que os níveis 7F_1 e 7F_2 sejam populados termicamente.

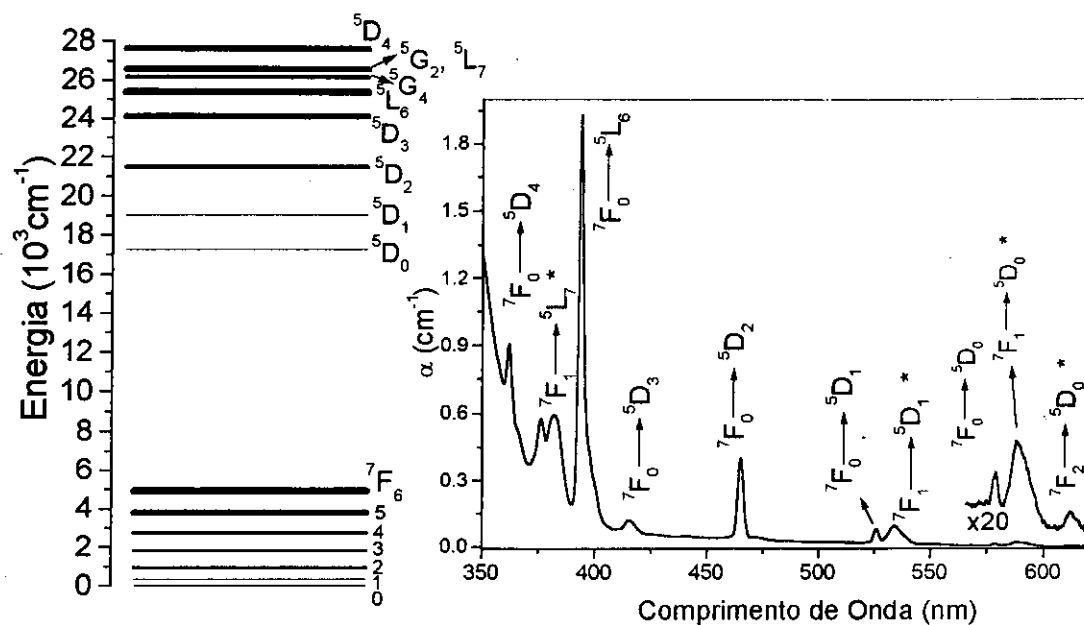


Figura 4.6- Espectro de absorção da amostra 40Al dopada com 3% Eu_2O_3 (direita). E diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} na matriz sódio aluminofosfato O "*" representa as transições indiretas.

Todas as amostras apresentam espectros similares, exceto por um pequeno alargamento e um deslocamento para menores comprimentos de onda das bandas, conforme se acrescenta alumínio.

4.2.3 - Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas à temperatura ambiente e $T = 4,2$ K, em todas as amostras dopadas com baixa concentração de Eu_2O_3 ($\approx 0.14\%$ em massa), no intervalo de 560-720 nm. A excitação foi feita com laser de argônio em 457 nm, ressonante à transição $7F_0 \rightarrow 5D_2$. A partir do nível $5D_2$, o íon relaxa via fônons até o nível $5D_0$ (Figura 4.7), de onde ele decai radiativamente para os níveis $7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) dando origem a cinco bandas de emissão (direita-Figura 4.7).

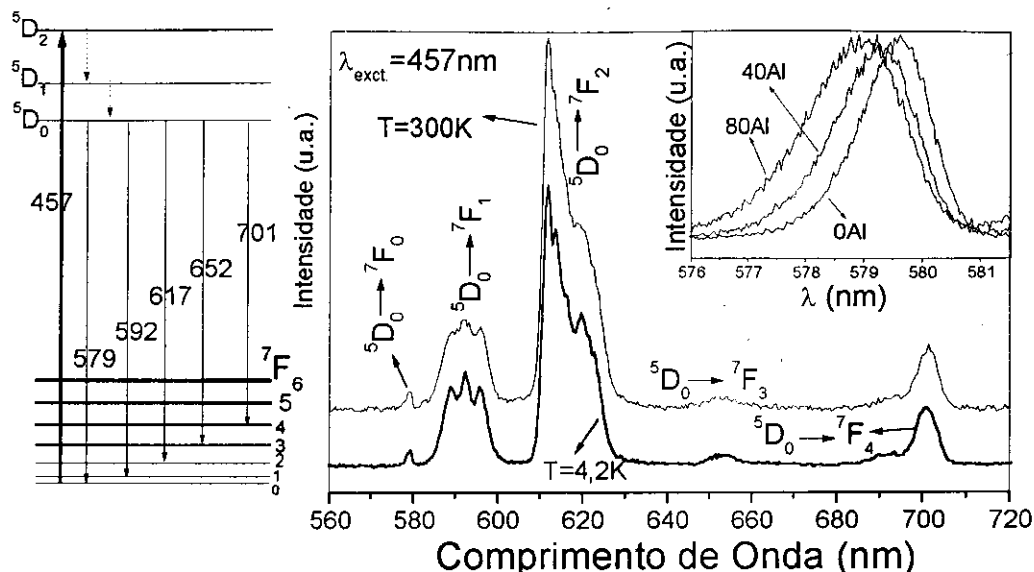


Figura 4.7- (direita) Espectros de emissão da amostra 40Al à T = 300 K e T = 4,2 K com 0,12%Eu₂O₃. No detalhe a banda referente à transição ⁵D₀→⁷F₀ à T = 4,2 K das amostras 0Al, 40Al e 80Al. (esquerda) Diagrama parcial de níveis de energia com as bandas de emissão.

Na figura acima a banda mais intensa é em torno de 617 nm e é referente à transição ⁵D₀→⁷F₂.

No detalhe da Figura 4.7 (direita) é mostrado a banda de emissão referente a transição ⁵D₀→⁷F₀ das amostras 0Al, 40Al e 80Al à temperatura de Hélio líquido (T = 4,2 K). Percebe-se que há um deslocamento para menor comprimento de onda e um alargamento da banda conforme substituímos o (NaPO₃)₃ pelo Al(PO₃)₃ (Tabela 4-3).

Tabela 4-3- Posição do nível ⁵D₀ e largura à meia altura da banda de emissão referente à transição ⁵D₀→⁷F₀, a T = 4,2 K.

Amostras % massa Al(PO ₃) ₃	Posição do nível ⁵ D ₀ (nm)	Largura à meia altura (nm)
0	579,6	1,38
40	579,2	1,61
80	578,9	1,98

O comportamento mostrado na Tabela 4-3 se deve à desordem estrutural, causada pelo Al, o que resulta na mudança da vizinhança do európio, mudando conseqüentemente o campo ligante a que o íon está submetido [14].

4.2.4 - Tempo de Vida

Os tempos de vida (τ) do nível 5D_0 das amostras 0Al, 40Al e 80Al dopadas com aproximadamente 0.14% e 3.0% em massa de Eu_2O_3 , foram obtidos excitando ressonante à transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (465nm) e a emissão monitorada foi aquela em 617nm, correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

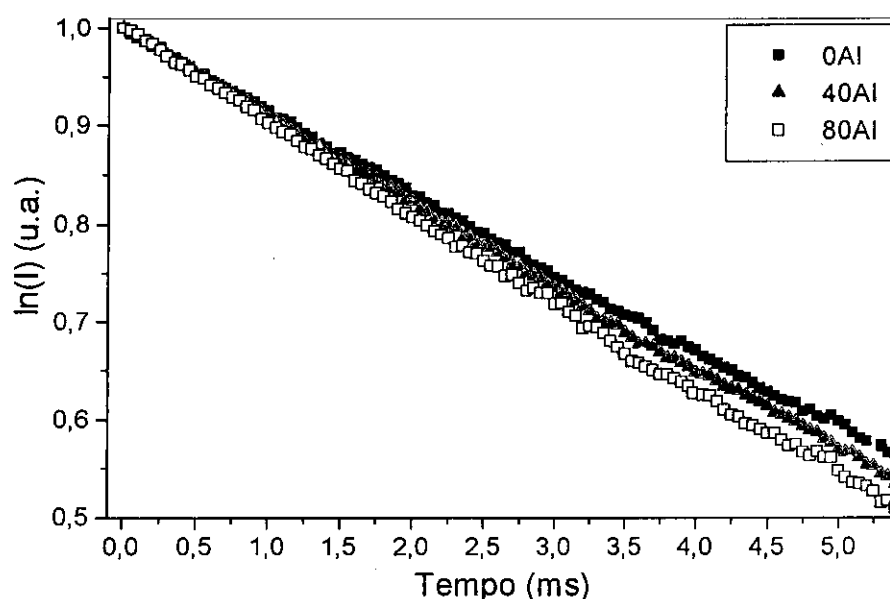


Figura 4.8- Evolução temporal da intensidade da luminescência referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ das amostras 0Al, 40Al e 80Al dopadas com 0.14% Eu_2O_3 .

A Figura 4.8 traz, em escala semilogarítmica, os decaimentos da intensidade da luminescência em função do tempo, das amostras 0Al, 40Al e 80Al dopadas com 0,14 % Eu_2O_3 . Os tempos de vida foram obtidos ajustando o perfil de decaimento da intensidade da luminescência, apresentado na Figura 4.8, a uma expressão do tipo $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -t/\tau$, onde I e I_0 são parâmetros de intensidade e o tempo de vida (τ) é determinado calculando o inverso do coeficiente angular. Os valores dos tempos de vida obtidos por estes ajustes

diminuem com o aumento da quantidade de alumínio presente nas amostras (Tabela 4-4), o que já pode ser visto qualitativamente na Figura 4.8.

Comparando os valores dos tempos de vida das amostras dopadas com 0,14 % e 3,0 % em massa de Eu_2O_3 (Tabela 4-4), nota-se apenas uma pequena variação, o que indica a ausência de processos de transferência de energia entre os íons, como relaxação cruzada e migração.

Tabela 4-4- Tempos de vida das amostras 0Al, 40Al e 80Al dopadas com $\approx 0,14$ e 3 % em massa de Eu_2O_3 .

Matriz	0Al		40Al		80Al	
(%) Eu_2O_3	0,1	3,27	0,12	3,08	0,25	3,04
τ (ms)	2,71	2,71	2,68	2,70	2,42	2,66

4.2.5 - Judd-Ofelt

As emissões do Eu^{3+} acontecem a partir do nível $^5\text{D}_0$, devido à alta relaxação multifônon acima deste nível. Portanto, a teoria de Judd-Ofelt será usada para determinar alguns parâmetros radiativos relacionados à este nível. Um destes parâmetros é o Ω (parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt), que possibilita calcular a probabilidade de transição radiativa (A). Conhecendo a probabilidade de transição radiativa podemos calcular o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e através da equação (2.7) podemos obter a eficiência quântica de emissão do referido nível.

Para o íon európio, os Ω 's podem ser determinados de duas maneiras [15]: uma delas é igualando a força de oscilador experimental, obtida através dos espectros de absorção, à força de oscilador teórica (eq. 2.1). E devido à intensa banda de emissão associada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, a qual é permitida por dipolo magnético, também pode-se determinar os Ω 's a partir da razão das bandas dos espectros de emissão, onde a banda associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é utilizada como referência, já que ela não depende da matriz vítrea. Nesta seção serão apresentados os resultados dos parâmetros de Judd-

Ofelt determinados pelos dois métodos (maiores detalhes sobre os cálculos são encontrados no Apêndice A).

A Tabela 4-5 traz os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ), as probabilidades de transição radiativa do nível 5D_0 para os níveis 7F_J (A_J , onde $J = 1, 2, 4$ e 6), a probabilidade de transição radiativa total ($A_{total} = \sum_{J=1,2,4,6} A_J$), o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) e a eficiência quântica de emissão (η) do nível 5D_0 , onde todos os parâmetros foram determinados via espectros de absorção e emissão.

Tabela 4-5- Valores dos Ω_λ 's, das probabilidades de transição radiativa (A_J) e tempos de vida radiativos (τ_{rad}) do nível 5D_0 , determinados pela emissão e absorção.

Matriz	Absorção			Emissão		
	0Al	40Al	80Al	0Al	40Al	80Al
Ω_2 (10^{-20}cm^2)	7,53	8,33	9,8	5,16	6,91	7,2
Ω_4 (10^{-20}cm^2)	6,3	6,22	6,1	1,76	1,48	1,34
Ω_6 (10^{-20}cm^2)	2,35	2,30	2,36	-	-	-
A_1 (s^{-1})	48,27	50,35	52,36	48,27	50,3	52,36
A_2 (s^{-1})	188	219,85	269,86	129,58	182,35	198,23
A_4 (s^{-1})	75,8	78,72	80,42	21,37	18,82	17,76
A_6 (s^{-1})	1,86	1,90	2,03	-	-	-
A_t (s^{-1})	313,9	350,82	404,67	180,22	251	268,3
τ_{rad} (ms)	3,13	2,85	2,47	5,54	3,97	3,72
η	0,86	0,94	1,07	0,49	0,68	0,71

Os valores dos Ω_λ 's determinados pela absorção e emissão (Tabela 4-5) são diferentes, mas suas variações com a quantidade de alumínio são similares. Essa variação indica que a vizinhança do íon Eu^{3+} muda à medida que o sódio é substituído pelo alumínio, pois mudanças nos valores dos Ω_λ 's refletem mudanças estruturais ao redor do íon [6].

As probabilidades de transição radiativas determinadas pela absorção e emissão apresentam o mesmo comportamento frente ao acréscimo de alumínio. A partir de A_t obtemos o tempo de vida radiativo do nível 5D_0 , o qual diminuí conforme a quantidade de alumínio presente nas amostras aumenta, e este comportamento está em pleno acordo com os tempos de vida obtidos experimentalmente (Tabela 4-4).

Um outro parâmetro importante que está relacionado na Tabela 4-5, é a eficiência quântica de emissão (η) do nível 5D_0 , que é dada por:

$$\eta = \tau_{exp} \cdot \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{1}{A_{rad} + W_{nrad}} \cdot \frac{A_{rad}}{1}, \quad (4.1)$$

onde A_{rad} é a probabilidade de transição radiativa total a partir do nível 5D_0 , W_{nrad} representa os processos não radiativos (relaxação multifônon, transferência de energia entre os próprios íons e para outras impurezas, como OH^-). Se os processos não radiativos estão ausentes ($W_{nrad}=0$), a equação (4.1) mostra que a eficiência quântica é 1. Os valores das eficiências quânticas determinadas via espectros de absorção (Tabela 4-5) estão próximos de 1, indicando uma baixa eficiência dos processos não radiativos.

As diferenças nos valores dos parâmetros de Judd-Ofelt determinados via espectros de emissão e absorção são da mesma magnitude daqueles reportado por EHRT [17], e são atribuídas ao fato de se utilizar técnicas diferentes para obtenção dos mesmos parâmetros.

Não foi possível determinar os parâmetros Ω_6 e A_6 pela emissão. Esses parâmetros deveriam ser obtidos a partir da banda de emissão referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$, que não foi observada nos espectros de emissão, pois esta transição representa menos de 1% da probabilidade de transição radiativa total.

4.2.6 - Excitação

Nas matrizes vítreas, um dos mecanismos que contribuem significativamente para a queda da emissão radiativa, é a relaxação multifônon, cuja taxa é quantificada pela teoria de Miyakawa-Dexter [18] através da expressão para a taxa de relaxação multifônon;

$$W_m = W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \quad (4.2)$$

onde ΔE é a energia de gap entre os dois níveis vizinhos, o parâmetro W_0 é a taxa de decaimento extrapolada para a energia de gap igual a zero e o parâmetro α é definido como:

$$\alpha = \frac{\ln(p/g) - 1}{\hbar\omega} \quad (4.3)$$

onde g é a força de acoplamento elétron-fônon, $\hbar\omega$ é a energia de fônon e p é o número de fônons, que é dado por,

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (4.4)$$

De todos os parâmetros relacionados nas equações (4.3 e 4.4), a força de acoplamento elétron-fônon (g) e a energia de fônon ($\hbar\omega$) podem ser obtidos da banda lateral de fônon dos espectros de excitação [19]. Com a finalidade de encontrar o parâmetro g e $\hbar\omega$, e assim descobrir qual dos modos vibracionais identificados na seção (4.1.3) acopla com as transições eletrônicas, realizamos medidas de excitação utilizando um espectrômetro Cary 14 [20] modificado (ver seção 3.8). Usando uma fonte sintonizável (lâmpada de filamento de tungstênio) as amostras foram excitadas no intervalo de 350 a 600 nm a temperatura ambiente e $T = 4.2$ K e a emissão correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (617 nm) foi monitorada.

Nos espectros da Figura 4.9 nota-se que a maior luminescência ocorre quando excitamos ressonante à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Isso se deve à grande seção de choque de

absorção que esta transição apresenta (ver Figura 4.6), associada à alta probabilidade de transição não radiativa dos níveis acima do 5D_0 .

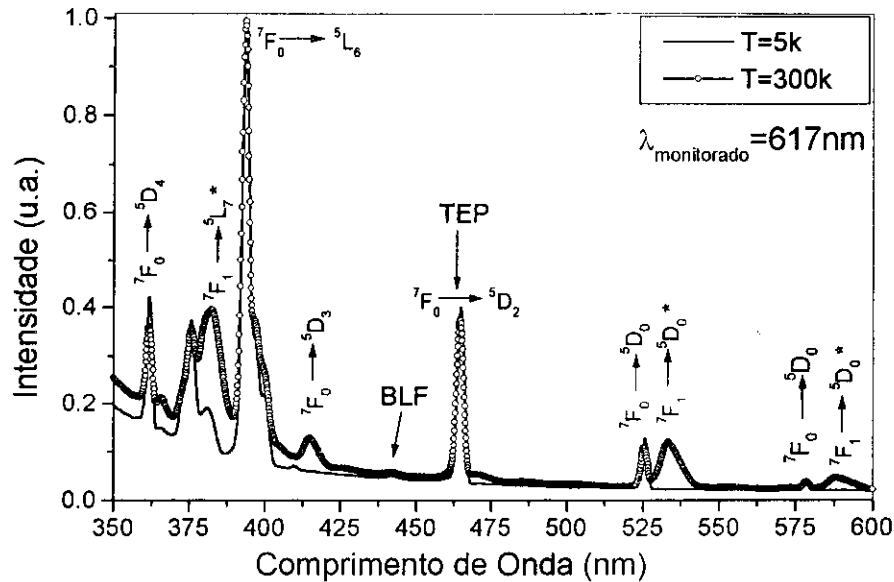


Figura 4.9 - Espectros de excitação da amostra OAl à $T=300$ e $5K$. BLF é a banda lateral de fônon associada à transição eletrônica $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$.

Na região de menor comprimento de onda dos espectros de excitação, observa-se uma subida mais inclinada do espectro obtido à temperatura ambiente. Isso ocorre pois à temperatura de $4,2 K$, há uma queda nos processos de relaxação via fônons, causando um decréscimo na luminescência proveniente da excitação da banda do vidro. Outro efeito da baixa temperatura é a depopulação dos níveis 7F_1 e 7F_2 , fazendo com que as bandas associadas às transições indiretas (indicadas com *) desapareçam.

Em torno de $440 nm$ dos espectros de excitação, é observado uma banda de baixa intensidade que é a banda lateral de fônon (BLF), a qual está associada à transição eletrônica pura (TEP) $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$. A Figura 4.10 traz o espectro de excitação de 430 até $472 nm$, onde se trasladou o pico da TEP para o zero. Tal procedimento tem a finalidade de visualizar a diferença de energia entre a TEP e a BLF, que é exatamente o valor da energia de fônon do vidro. Já a força de acoplamento elétron-fônon (g) é determinada

pela razão da área da BLF, $\int I_{BLF} d\lambda$, pela área da banda referente TEP, $\int I_{TEP} d\lambda$, ou seja:

$$g = \frac{\int I_{BLF} d\lambda}{\int I_{TEP} d\lambda} \quad (4.5)$$

e a energia de fônon ($\hbar\omega$) é dada pela diferença (em energia) das posições dos picos da BLF e a da TEP.

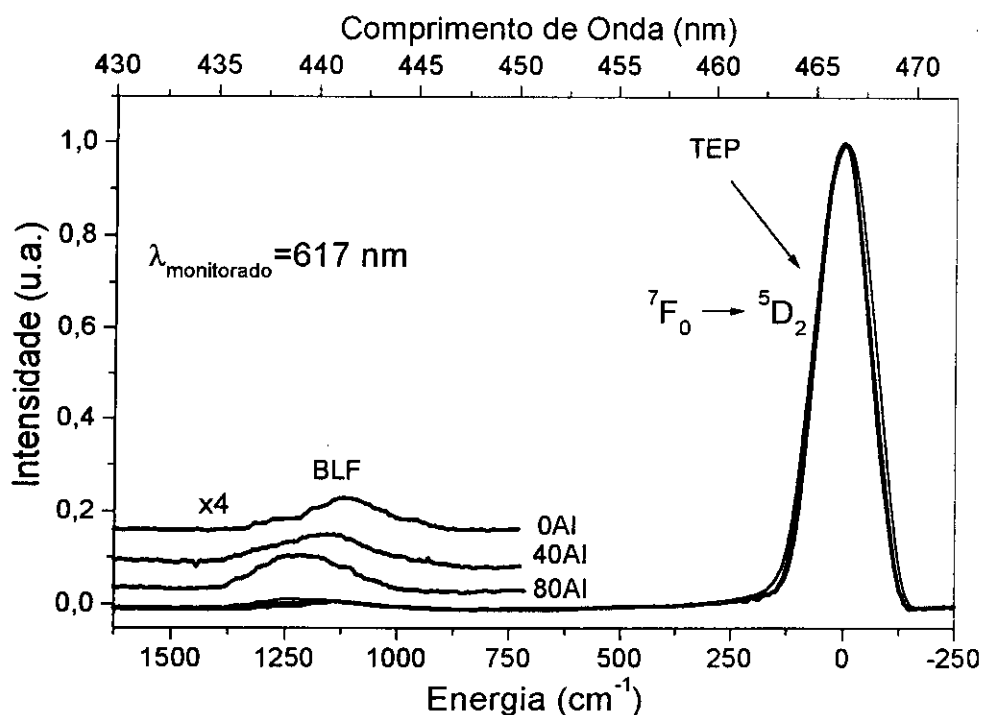


Figura 4.10 - Espectros de excitação das amostras 0Al, 40Al e 80Al, onde se mostra a banda lateral de fônon (BLF) associada a transição eletrônica pura (TEP). A diferença na posição das duas bandas corresponde à energia de fônon da matriz.

Com as bandas apresentadas na Figura 4.10 determinamos a força de acoplamento elétron-fônon (g) e a energia de fônon da matriz ($\hbar\omega$), cujos valores estão relacionados na Tabela 4-6.

Tabela 4-6- Valores da energia de fônon e da força de acoplamento eletron-fônon

	0Al	40Al	80Al
$\hbar\omega$ (cm ⁻¹)	1109.3	1175.7	1205.6
g	0.0242	0.0220	0.0202

Pelo valor do parâmetro $\hbar\omega$ (Tabela 4-6) concluímos que as transições eletrônicas estão acopladas com o modo vibracional de maior energia do estiramento simétrico da unidade O-P-O. Ainda com relação à energia de fônon podemos ver pela Tabela 4-6, que este parâmetro aumenta com o aumento da quantidade de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ presente na matriz. Este comportamento está de acordo com aquele observado por Raman e absorção no IV distante. Porém, os valores obtidos pela excitação são menores e isso se deve ao fato do uso de técnicas diferentes para a obtenção de um mesmo parâmetro.

A força de acoplamento elétron-fônon diminui quando a quantidade de alumínio presente nas amostras é aumentada (Tabela 4-6). Este parâmetro também já foi determinado por Izumitani et al [21], e observamos uma discordância de aproximadamente 50% entre os valores.

4.2.7 - Luminescência sob Excitação Seletiva

A fim de obter informações mais detalhadas sobre a estrutura ao redor do íon de prova, uma poderosa técnica foi empregada - a luminescência sob excitação seletiva - esta técnica consiste em se obter vários espectros de emissão a partir de um determinado nível, excitando seletivamente o sistema [22].

Para o Eu^{3+} o nível $^5\text{D}_0$ foi excitado discretamente de 577.5 a 581.5 nm com intervalo de 0.5 nm, utilizando um laser de corante (seção 3.7). Os espectros de emissão das amostras 0Al, 40Al e 80Al dopadas com baixa concentração de Eu_2O_3 ($\approx 0,14$), foram obtidos a $T = 4,2$ K no intervalo de 581.6 à 645 nm, onde se observa duas bandas de emissão referentes às transições do nível $^5\text{D}_0$ para o nível $^7\text{F}_1$ e $^7\text{F}_2$.

A Figura 4.11 mostra os espectros da amostra 80Al, onde é possível identificar os cinco níveis Stark do nível $^7\text{F}_2$ e os três do nível $^7\text{F}_1$. A mudança mais significativa nestes espectros é o grande deslocamento do multipletto de menor energia do nível $^7\text{F}_1$. Essa observação indica claramente a presença de diferentes sítios ocupados pelo íon terra-

rara, sendo possível determinar em que simetria se encontra o íon Eu^{3+} . Sabendo as posições exatas dos multipletos é possível calcular os parâmetros de rede (B_{kq}) [23], e então mapear variações sistemáticas do campo ligante e assim extrair informações da estrutura ao redor do Eu^{3+} .

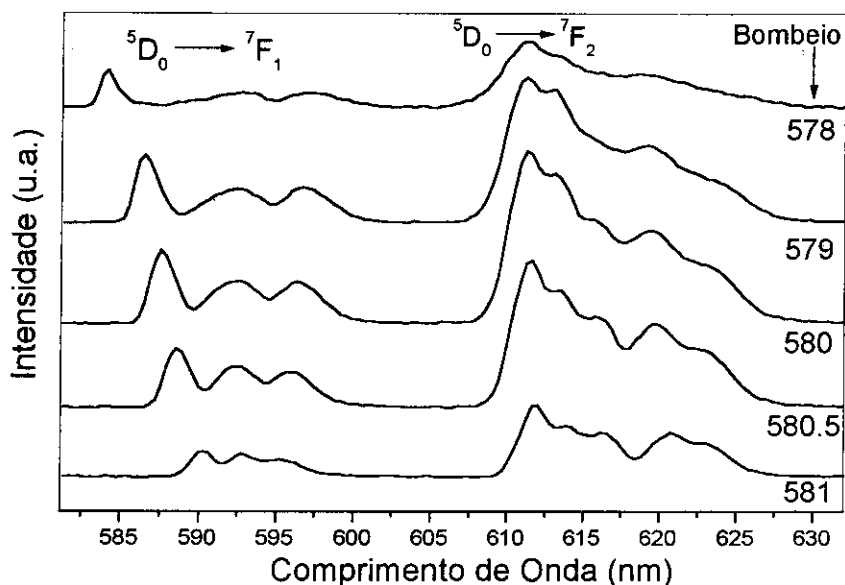


Figura 4.11 - Espectros de luminescência da amostra 80Al dopada com 0.14% Eu_2O_3 , obtidos excitando seletivamente o nível $^5\text{D}_0$ em 5 posições diferentes.

4.2.8 - Excitação na $^5\text{D}_0$ com Laser

O grande deslocamento do multipletto de menor energia do nível $^7\text{F}_1$, observado nas medidas de luminescência sob excitação seletiva (seção 4.2.7), indica a presença do Eu^{3+} em diferentes sítios da matriz vítrea. Porém, a existência de múltiplos sítios poderá ser melhor constatada se conseguirmos observar a mudança na posição do nível não degenerado $^5\text{D}_0$.

A fim de verificar essas diferentes posições do referido nível, realizamos uma medida de excitação que consiste em excitar o nível $^5\text{D}_0$ com uma fonte sintonizável no intervalo de 573.8 à 582, e monitorar diferentes emissões correspondentes à transição a partir do nível $^5\text{D}_0$ para o multipletto de menor energia do nível $^7\text{F}_1$.

As medidas foram realizadas à temperatura de hélio líquido ($T = 4,2 \text{ K}$), e a excitação foi feita com laser de corante, com um motor de passo proporcionando a excitação sintonizável (maiores detalhes seção 3.9).

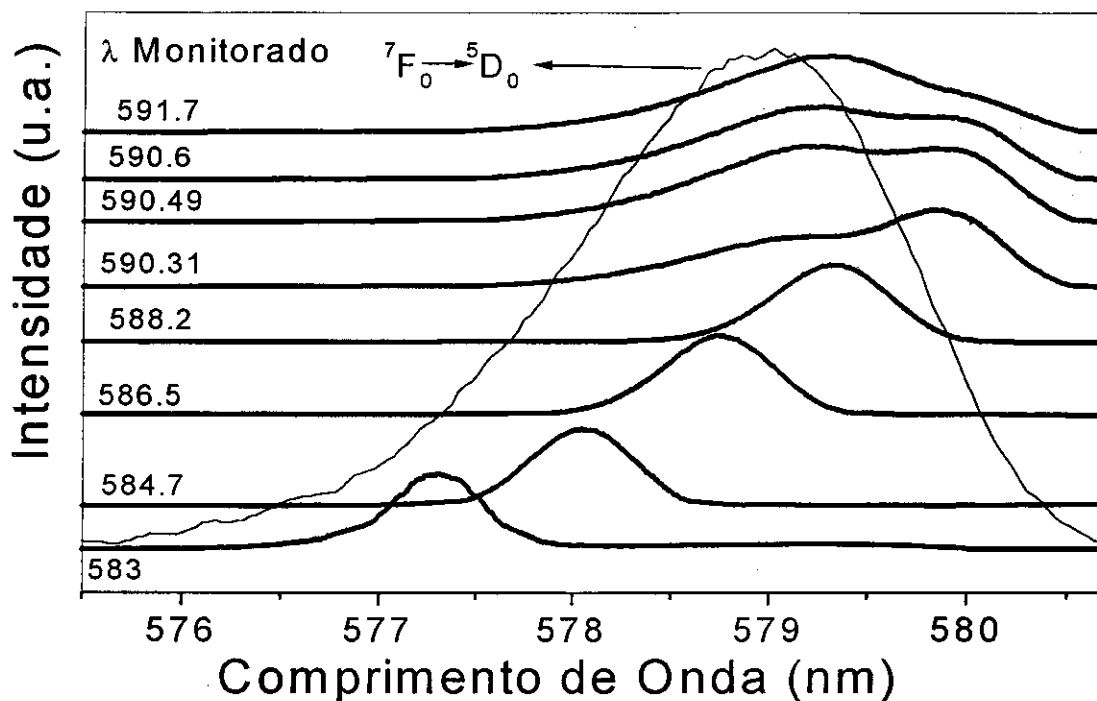


Figura 4.12 - Espectros de excitação monitorando a emissão referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em oito λ 's diferentes e se vê também que todos os espectros estão "dentro" da largura da banda de absorção referente à transição não degenerada ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$.

Os espectros da amostra 80Al são apresentados na Figura 4.12, e todas as outras amostras apresentam espectros similares, exceto por um pequeno deslocamento para maior comprimento de onda a medida que diminuimos a concentração de alumínio. Na Figura 4.12 cada espectro é referente ao monitoramento de uma determinada emissão do nível 5D_0 para o multipletto de menor energia do nível 7F_1 . Para ilustrar melhor o significado dos espectros vamos olhar a Figura 4.13, que mostra quatro íons Eu^{3+} situados em quatro diferentes sítios hipotéticos da matriz vítrea, onde a disposição dos níveis foi baseada na Figura 4.11. Quando estamos monitorando uma emissão em alta energia (583 nm sítio I) o multipletto de menor energia (vamos chamá-lo de M1) está muito deslocado em relação ao M1 do sítio II, então quando a excitação acontece todos os Eu^{3+} dos quatro sítio luminescem, porém o único detectado é aquele para o qual o

monocromador está sintonizado. Em contrapartida, quando estamos monitorando uma emissão em baixa energia (590.6 nm sítio IV), o M1 não está muito deslocado do M1 do sítio III, ao serem excitados novamente todos luminescerão e agora, a emissão referente ao Eu^{3+} no sítio III e no sítio IV não consegue ser resolvida pelo monocromador, o que tem como consequência espectro com duas bandas como pode ser visto na Figura 4.12. Concluímos então a existência de uma infinidade de sítios na matriz que é refletida na largura da transição não degenerada ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, cuja banda de absorção é apresentada também na Figura 4.12.

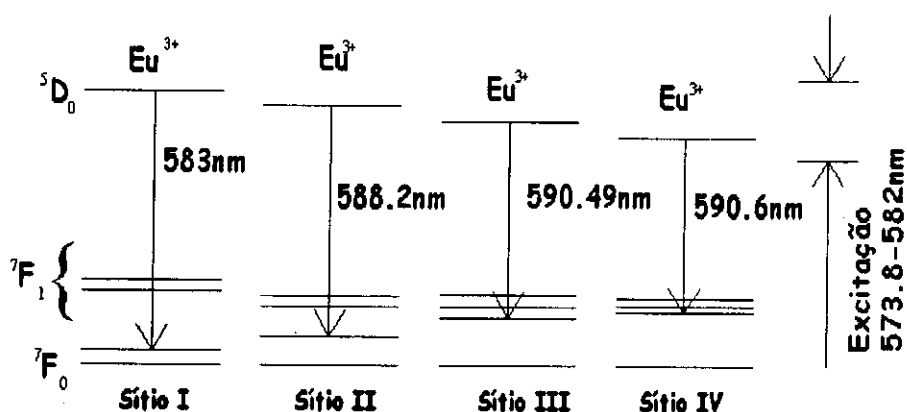


Figura 4.13 - Esquema simplificado do diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} , mostrando as emissões (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) do Eu^{3+} em diferentes sítios da matriz vítrea.

4.3 - Amostras Dopadas com Nd_2O_3

Na presente sessão apresentaremos os resultados referentes à matriz sódio aluminofosfato dopada com o íon terra-rara neodímio (Nd) no estado de oxidação +3. A escolha do neodímio como íon opticamente ativo deve-se ao fato dele ser um dos mais eficientes íons laser, pois a disposição dos níveis de energia permite que ele opere como um sistema de quatro níveis. Este íon apresenta três emissões características, sendo duas delas utilizadas como emissões laser. A mais importante é a posicionada em 1060 nm, que é mais intensa e é largamente utilizada em lasers comerciais aplicados à medicina e à odontologia [24]. A outra está posicionada em torno de 1340 nm, sendo utilizada em amplificadores de fibras ópticas.

Dois conjuntos de amostras foram dopados com Nd_2O_3 . No primeiro, a densidade de dopante foi variada, enquanto que a relação sódio/alumínio manteve-se constante. E no segundo conjunto manteve-se a densidade de dopante constante e variou-se a relação sódio/alumínio(ver sessão 3.1).

O primeiro conjunto de amostras dopadas com o íon Nd^{3+} teve a função de avaliar como as propriedades espectroscópicas (largura de banda e tempo de vida do nível laser $^4\text{F}_{3/2}$) se comportavam na matriz sódio aluminofosfato, mediante a variação da densidade de íons presente. Com este propósito, escolhemos a matriz de composição $60(\text{NaPO}_3)_3$ - $40\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, pois esta apresenta boa resistência ao ataque da água associada a uma boa estabilidade mecânica.

As medidas realizadas para caracterização foram: EDX, absorção no UV-Vis.-IV, luminescência excitando em 514 nm e 808 nm e tempo de vida. Com os espectros de absorção e emissão foi possível determinar os parâmetros de Judd-Ofelt, assim como os microparâmetros de transferência de energia (C_{DD}), referentes ao processo de migração do nível laser $^4\text{F}_{3/2}$. A composição das amostras é $(100-y)\%[60\%(\text{NaPO}_3)_3 - 40\%\text{Al}(\text{PO}_3)_3] - y\%\text{Nd}_2\text{O}_3$, onde $y=0,67, 1,32, 1,98, 2,64, 3,28, 3,90, 4,53, 5,15, 5,62$ e $5,76$.

4.3.1 - EDX

A verificação da composição das amostras foi feita utilizando a técnica de espectrometria por dispersão de energia de Raios-X (EDX) (sessão 3.2). As medidas foram feitas em três pontos distintos das amostras, o que revelou a homogeneidade das mesmas, e a partir da média dos valores das três medidas, a nova composição e a real densidade de íons foram determinadas, e estão listadas abaixo. Desta seção em diante, as amostras serão referenciadas levando-se em conta a composição real.

Tabela 4-7- Composição e densidade de dopante das amostras, determinadas a partir das medidas de EDX.

Amostra	(NaPO ₃) ₃ (% massa)	Al(PO ₃) ₃ (% massa)	Nd ₂ O ₃ (% massa)	Nº íons x10 ²⁰ (ions/cm ³)
0.04Nd	64.83	35.12	0.04	0.03
0.7Nd	64.42	34.86	0.71	0.67
1.0Nd	63.33	35.59	1.07	1.01
1.6Nd	62.65	35.72	1.61	1.53
2.1Nd	62.54	35.35	2.10	2.02
2.7Nd	63.70	33.56	2.73	2.64
3.3Nd	62.47	34.18	3.37	3.31
3.8Nd	61.91	34.24	3.83	3.79
4.1Nd	62.92	32.87	4.19	4.17
4.4Nd	60.69	34.86	4.44	4.45
4.6Nd	61.51	33.86	4.62	4.64

4.3.2 - Absorção no Ultravioleta, Visível e Infravermelho

Os espectros de absorção no UV-Vis.-IV de todas as amostras foram obtidos por um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 900 (seção 3.3), no intervalo de 400 a 1000 nm à temperatura ambiente.

A Figura 4-14-b traz o espectro de absorção da amostra com 2.1% em massa de Nd₂O₃, e todas as outras amostras apresentaram espectros similares. As áreas das bandas posicionadas em 800 nm e 580 nm, que são referentes às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, respectivamente, foram plotadas em função da densidade de Nd³⁺, e verificou-se um comportamento linear. A Figura 4-14-a mostra o diagrama de níveis de energia do Nd³⁺, quando inserido na matriz sódio aluminofosfato.

Este diagrama foi construído a partir do espectro de absorção, e a referência [25] foi utilizada para identificar as bandas.

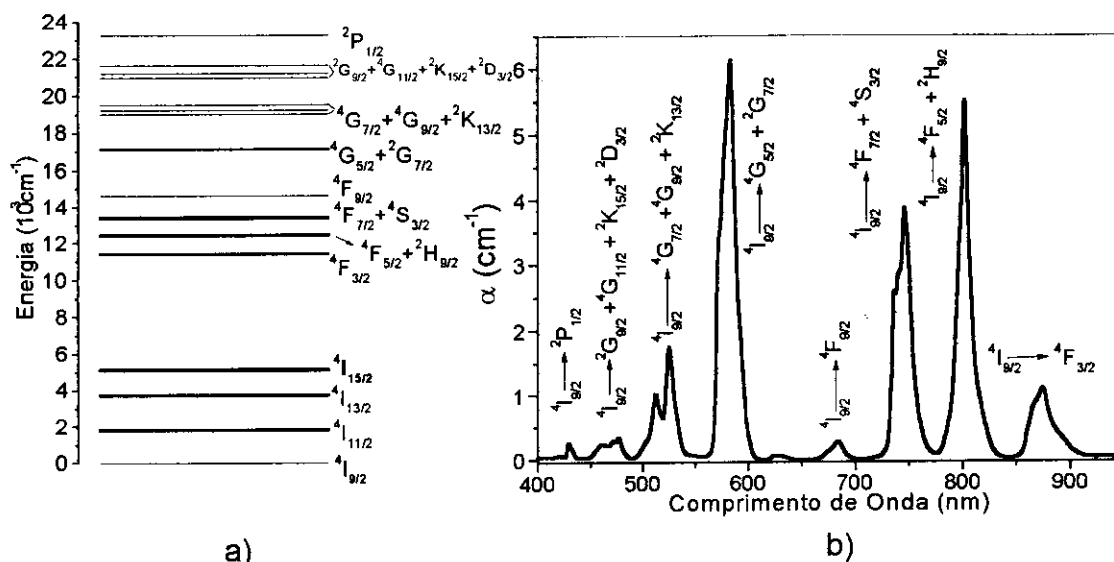


Figura 4-14 - (a) Diagrama de níveis de energia do neodímio, construído a partir do espectro de absorção e da referência [25]. (b) Espectro de absorção da amostra 2.1Nd.

Com relação ao espectro apresentado na Figura 4-14-b, é interessante notar o grande coeficiente de absorção das bandas posicionadas em 580 nm e 800 nm, pois é possível excitar as duas com laser de corante e laser de diodo, respectivamente. O coeficiente de absorção (α) da banda posicionada em 580 nm é 1.11 vezes maior que o coeficiente de absorção da banda posicionada em 800 nm, o que demonstra o caráter covalente das ligações na matriz sódio aluminofosfato, pois em vidros covalentes há um domínio da banda em 580 nm [26], por outro lado, a banda em 800 nm prevalece em vidros iônicos [27], por exemplo, o vidro fluoreto dopado com Nd^{3+} apresenta um coeficiente de absorção da banda em 800 nm que é de 1.27 vezes maior que aquela posicionada em 580 nm.

A largura da banda referente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ reflete o desdobramento do estado fundamental $^4I_{9/2}$ pelo campo cristalino. Nesta matriz vítrea, a largura desta banda é $\Delta E = 601 \text{ cm}^{-1}$ que é maior que o valor reportado por Auzel [28].

4.3.3 - Luminescência

Os espectros de emissão do Nd^{3+} na matriz sódio aluminofosfato foram obtidos para todas as amostras à temperatura ambiente. As amostras foram excitadas com laser de diodo (808 nm), ressonante à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, e com a linha 514 nm do laser de argônio, ressonante à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2} + ^4G_{5/2} + ^2K_{13/2}$. Para ambas as excitações a luminescência observada foi no intervalo de 800 a 1450 nm.

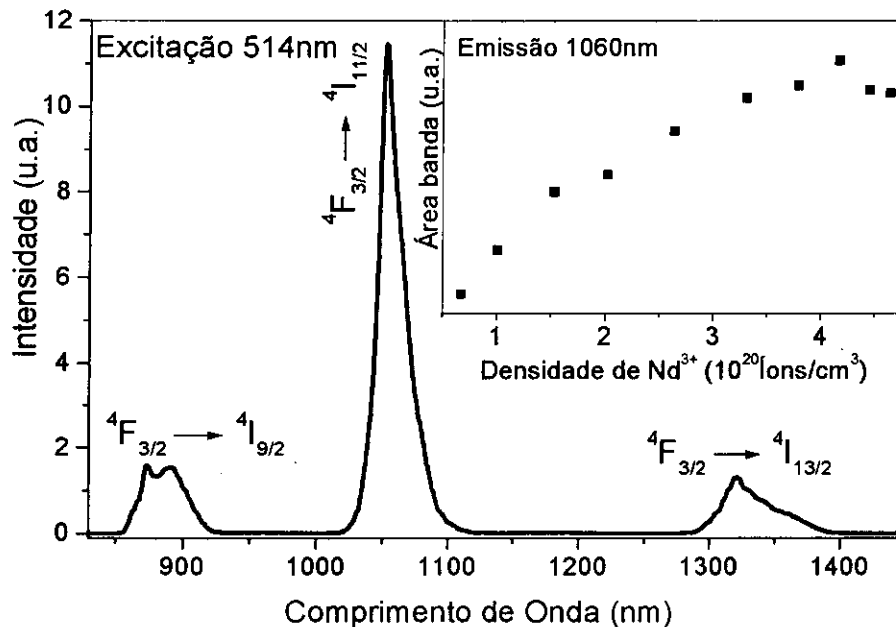


Figura 4-15 - Espectro de emissão da amostra 2.1Nd, excitando com a linha 514 nm do laser de argônio. No detalhe a área da banda 1060 nm em função da densidade de íons Nd^{3+} .

A Figura 4-15 traz o espectro de emissão da amostra com 2.1% de Nd_2O_3 , quando excitada com a linha 514 nm do laser de argônio. Esta excitação leva o íon do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) para o estado excitado ($^4G_{7/2} + ^4G_{5/2} + ^2K_{13/2}$), de onde ele relaxa via fônon até o nível $^4F_{3/2}$ decaindo radiativamente para os níveis $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ dando origem então, às três bandas em torno de 890 nm, 1060 nm e 1340 nm, respectivamente (Figura 4-17-a). Como foi mencionado, essas emissões são muito importantes para aplicações em dispositivos lasers.

Quando a excitação é feita com laser de diodo em 808 nm, o íon é levado do estado fundamental ao nível $^2F_{5/2} + ^4H_{9/2}$ de onde relaxa rapidamente para o nível $^4F_{3/2}$.

Desse nível o íon decai radiativamente para os níveis 4I_J ($J = 9/2, 11/2$ e $13/2$) (Figura 4-17-b) gerando as três bandas que podem ser vistas na Figura 4-16. A banda referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ não é observada em virtude da baixa probabilidade de transição radiativa que esta transição apresenta (Tabela 4-9).

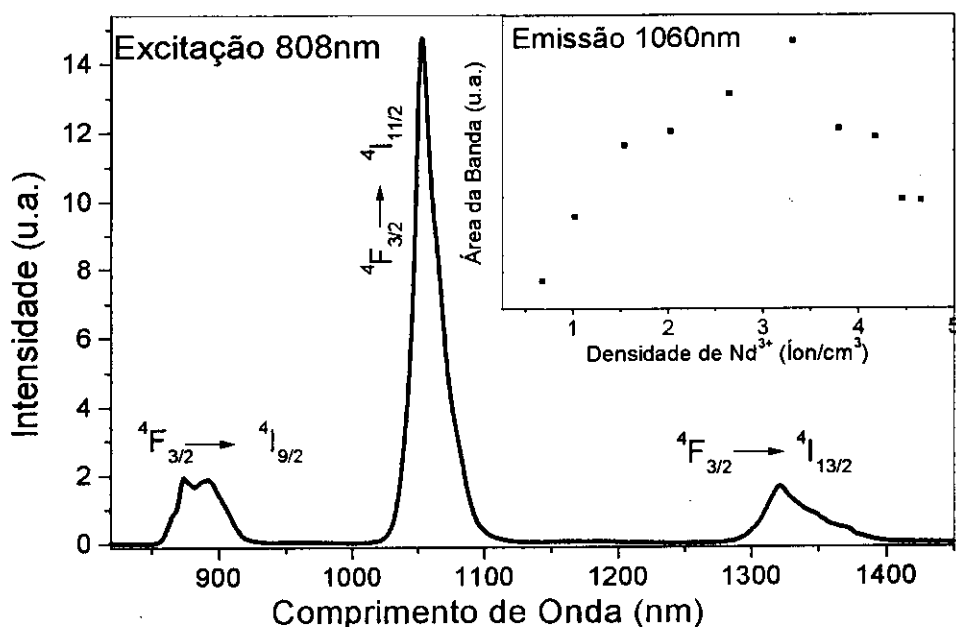


Figura 4-16 - Espectro de emissão da amostra 1.0Nd, excitando com laser de diodo em 808 nm. No detalhe a área da banda 1060nm em função da densidade de íons Nd^{3+} .

No detalhe das Figuras 4.15 e 4.16 pode-se ver a área da banda posicionada em 1060 nm em função da densidade de íons presentes. Com a excitação em 514 nm (detalhe Figura 4-15) a emissão em 1060 nm referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, aumenta até uma densidade de 4.1×10^{20} íons/cm³ e depois decresce, enquanto que excitando com laser de diodo (808 nm) a emissão em 1060 nm aumenta até 3.3×10^{20} íons/cm³ e então decresce. Esse comportamento da emissão em função da concentração de dopante deve-se ao processo de relaxação cruzada ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$ que se torna mais eficiente à medida que a distância entre os íons diminui, fazendo com que a emissão a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ seja suprimida. Este fenômeno é conhecido como *quenching* (supressão) por concentração [29].

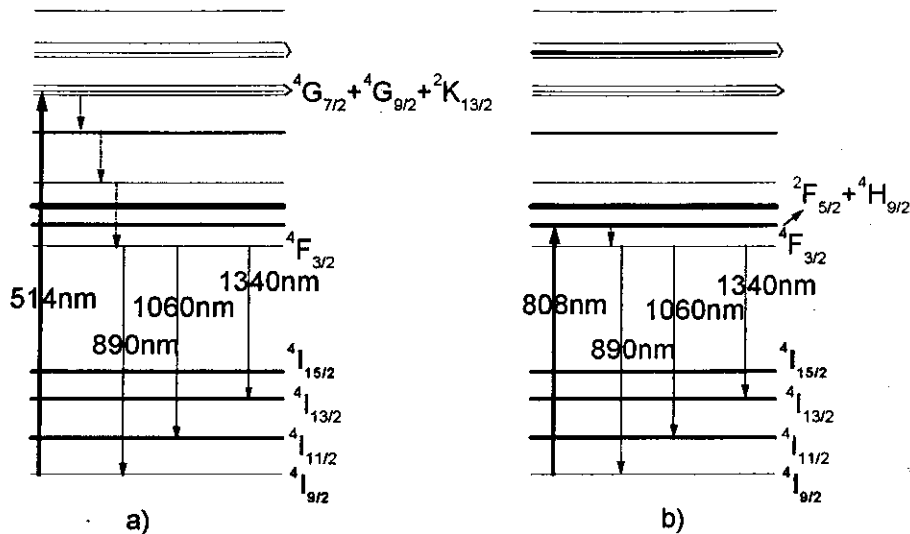


Figura 4-17 - Diagrama de níveis de energia mostrando as emissões a partir do nível $^4F_{3/2}$ para os níveis $^4I_{13/2}$ (1340nm), $^4I_{11/2}$ (1060nm) e $^4I_{9/2}$ (890nm), com excitação em 514nm (a) e 808 nm (b).

4.3.4 - Judd-Ofelt

As importantes emissões laseres no infravermelho do Nd³⁺ acontecem a partir do nível metaestável $^4F_{3/2}$, então utilizaremos a teoria de Judd-Ofelt para determinar alguns parâmetros radiativos deste nível, como por exemplo, probabilidade de transição radiativa e tempo de vida radiativo.

Com os espectros de absorção e com a expressão (2.5) (capítulo 2), foi possível determinar a força de oscilador experimental (F_{exp}) de todas as transições da Figura 4-14. E igualando a força de oscilador experimental à expressão (2.1), e fazendo isso para todas as transições, teremos um sistema de equações que se resolvido retorna os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω), assim como as forças de oscilador teórica (F_{teo}). Para este sistema foram utilizadas as nove transições indicadas na Figura 4-14 e os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt encontrados para a matriz sódio aluminofosfato foram: $\Omega_2 = 4.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 5.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 5.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. A Tabela 4-8 traz a posição de todas as bandas observadas no espectro de absorção, assim como as forças de oscilador de dipolo elétrico experimentais e calculadas associadas às referidas transições.

Tabela 4-8 - Força de oscilador de dipolo elétrico experimental (F_{exp}) e teórica (F_{teo}) de todas as transições referentes às bandas observadas no espectro de absorção.

Transição	F_{exp} (10^{-6})	F_{teo} (10^{-6})	λ (nm)
$^4_{19/2} \rightarrow$			
$^4F_{3/2}$	2.3	2.6	872
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	8.3	8.0	800
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	7.9	8.1	744
$^4F_{9/2}$	0.56	0.63	684
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	20.2	20.2	580
$^4G_{7/2}$	4.0	4.0	525
$^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	2.4	2.3	512
$^2G_{9/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2}$	1.8	1.5	468
$^2P_{1/2}$	4.1	3.9	431

O erro no cálculo das forças de oscilador pode ser estimado pela expressão

$$RMS_{erro} = \sqrt{\frac{\sum (F_{teo} - F_{exp})^2}{\sum (F_{teo})^2}} \quad (4.6)$$

Para este sistema o RMS_{erro} foi de aproximadamente 3%.

Com os valores dos Ω 's e utilizando a expressão (2.2) é possível determinar as probabilidades de decaimento radiativo (A_J) a partir do nível $^4F_{3/2}$ para os níveis 4I_J (com $J=9/2, 11/2, 13/2$ e $15/2$). Com os valores dos A_J 's, a probabilidade de transição radiativa total via mecanismo de dipolo elétrico é calculada pela expressão

$$A_t = \sum_J A_J \quad (4.7)$$

Do valor de A_t , o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) é determinado pela expressão (2.6). E as razões de ramificação do nível metaestável $^4F_{3/2}$, serão determinadas por

$$\beta_J = \frac{A_J}{\sum_J A_J} \quad (4.8)$$

Todas as grandezas citadas acima, as quais estão relacionadas ao nível metaestável $^4F_{3/2}$, foram determinadas e são apresentadas na Tabela 4-9 (maiores detalhes sobre os cálculos serão encontrados no Apêndice B).

Os parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Nd^{3+} na matriz sódio aluminofosfato que estão relacionados nesta seção (Ω 's, probabilidade de transição radiativa total e

tempo de vida radiativo), também foram determinados por Izumitani et al [30], e seus valores estão em total concordância com os apresentados neste trabalho.

Tabela 4-9 - Probabilidades de transição radiativa (A_J), razões de ramificação e tempo de vida radiativo do nível metaestável $^4F_{3/2}$.

Transição $^4F_{3/2} \rightarrow$	$A_J (s^{-1})$	β_J	$\lambda (nm)$
$^4I_{15/2}$	11.05	0.004	1644*
$^4I_{13/2}$	278.21	0.092	1340
$^4I_{11/2}$	1466.4	0.49	1060
$^4I_{9/2}$	1240.0	0.41	890
$A_T = 2995 s^{-1}$		$\tau_{rad} = 334 \mu s$	

*Valor extraído da referência [30]

4.3.5 - Dexter

A teoria de Dexter, a qual encontra uma equação que permite estimar a probabilidade de uma transferência de energia entre íons ocorrer, será utilizada neste trabalho com a finalidade de quantificar o processo de migração entre os íons Nd^{3+} (Figura 4-18).

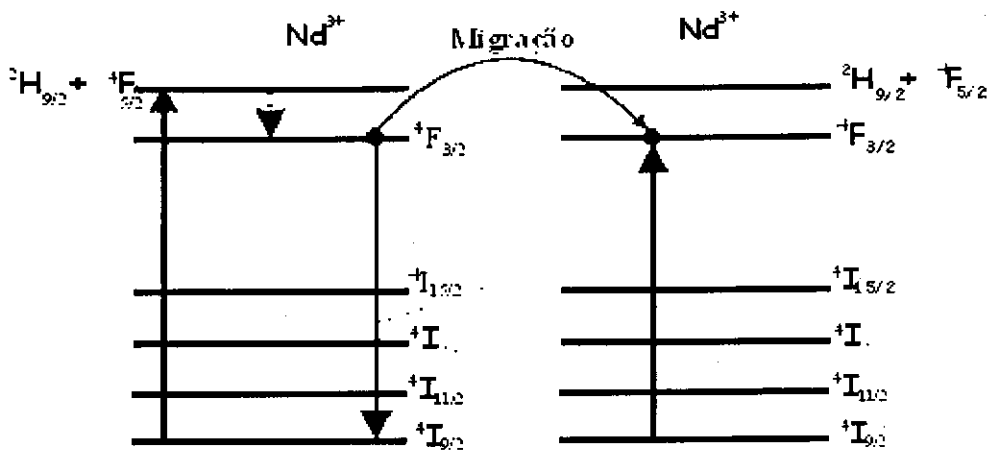


Figura 4-18 - Esquema ilustrando a migração entre dois íons Nd^{3+} que envolvendo o nível $^4F_{3/2}$

A migração é um processo que envolve um íon no estado excitado $^4F_{3/2}$ e um vizinho no estado fundamental. Então o primeiro íon, ao invés de decair radiativamente, decai não radiativamente para o estado fundamental, transferindo esta energia para seu íon vizinho; que excitado tem a possibilidade de transferir a energia de íon para íon até

encontrar uma impureza, por exemplo, OH⁻, que absorve a energia, interrompendo o processo. A probabilidade (P) do processo de migração ocorrer é dada pela equação (2.30), e mostra que P é proporcional à superposição do espectro de emissão do doador e de absorção do aceitador. No neodímio as bandas de absorção e de emissão envolvidas no processo de transferência de energia, são referentes às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, respectivamente (Figura 4-19).

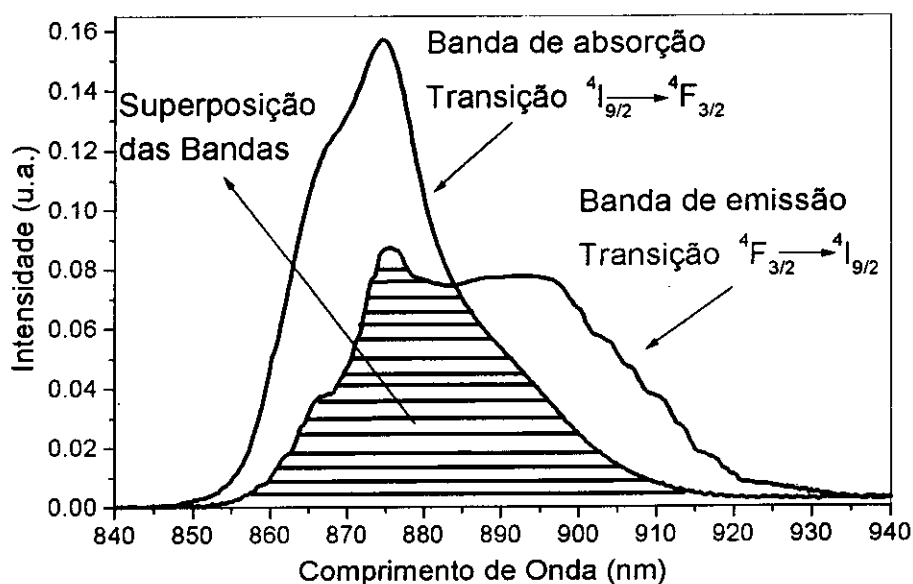


Figura 4-19 - Superposição das bandas de absorção e de emissão, relacionada à migração entre íons Nd³⁺.

A probabilidade de transferência de energia via migração, foi determinada para todas as amostras utilizando o modelo de Dexter, e o valor encontrado (em termos do microparâmetro de transferência de energia (C_{DD})) foi de $PR^{-6} = C_{DD} = 52.2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 / \text{s}$. Este valor para a matriz sódio aluminofosfato está de bom acordo com aquele reportado por Caird et al [31], que determinou o C_{DD} para os vidros fosfatos comerciais LG-750 e LG-760, e encontrou um valor de $C_{DD} = 46.2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ e $C_{DD} = 55.5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

4.3.6 - Tempo de Vida do Nível ${}^4F_{3/2}$

O tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ foi obtido à temperatura ambiente, e a excitação foi realizada com um laser de Nd:YAG pulsado acoplado à um OPO (vide sessão 3.6), ressonante à transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$. A emissão monitorada foi referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1060 nm).

Os tempos de vida (τ_{exp}) foram estimados usando a seguinte relação:

$$\tau_{exp} = \frac{1}{I_0} \int I(t) dt, \quad (4.9)$$

onde I_0 é a intensidade em $t = 0$. Os valores de τ_{exp} obtidos à temperatura ambiente em função da concentração de dopante são apresentados na Figura 4-20.

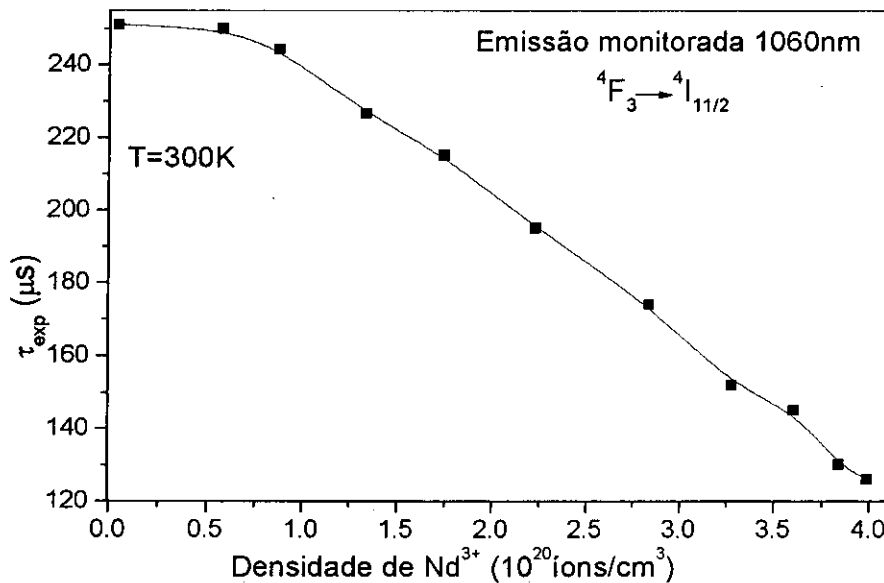


Figura 4-20 - Dependência do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ com a densidade de íons, onde monitorou-se a emissão correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

A Figura 4-20 mostra que à medida que a concentração de íons aumenta na amostra o tempo de vida diminui. Isto se deve ao fato de que o aumento da concentração de dopante, diminui a distância entre os íons, provocando uma maior interação entre eles, intensificando os processos de transferência de energia (relaxação cruzada e migração).

Outra informação interessante que pode ser extraída dos valores de tempo de vida, é a concentração de quenching, que é definida como a concentração para a qual o

tempo de vida é a metade do tempo de vida no limite de concentração zero [29]. Para este sistema a concentração de quenching obtida é de 3.84×10^{20} ions/cm³.

A partir dos tempos de vida medidos (τ_{exp}) (Figura 4-20) e do tempo de vida radiativo que foi obtido pela teoria de Judd-Ofelt, é possível determinar a eficiência quântica de emissão através da equação (2.7). Este parâmetro referente ao nível $^4F_{3/2}$ foi calculado para todas as amostras e estes valores são apresentados na Figura 4-21.

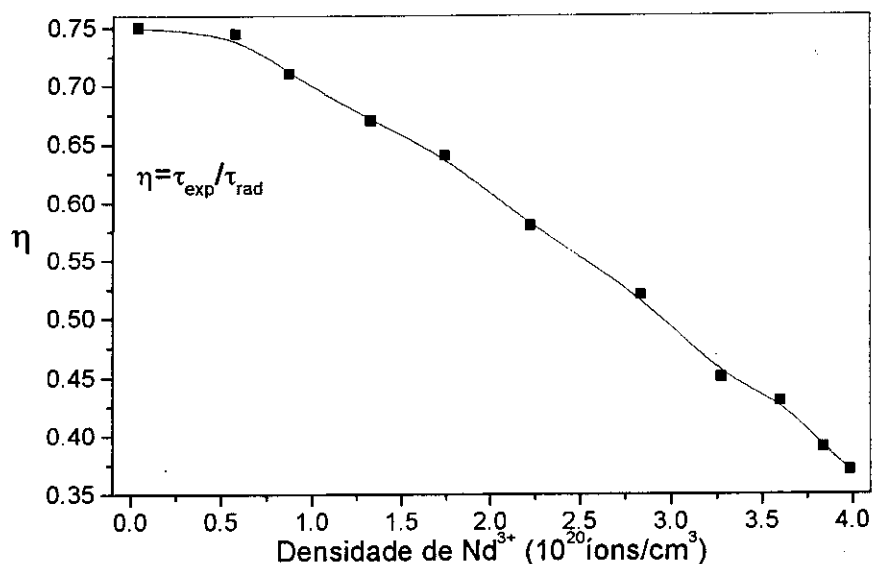


Figura 4-21 - Eficiência quântica de emissão do nível $^4F_{3/2}$ em função da concentração de dopante.

Na Figura 4-21 a eficiência quântica (η) diminui com o aumento da densidade de dopante. Isso se deve novamente ao fato do aumento da concentração diminuir a distância entre os íons, causando então, uma maior eficiência nos processos de transferência de energia (migração e relaxação cruzada). Entretanto, mesmo nas amostras com baixa concentração de dopante (0.03×10^{20} ions/cm³) a eficiência quântica é 0.75, o que sugere que outros processos não radiativos estão contribuindo para a desexcitação do nível $^4F_{3/2}$. Como visto anteriormente, o tempo de vida experimental é dado por

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = A_{rad} + W_{nrad} \quad (4.10)$$

onde A_{rad} e W_{nrad} representam, respectivamente, as taxas de decaimento radiativo e não radiativo. Em geral a taxa de decaimento não radiativo é expressa por

$$W_{nrad} = W_{mf} + W_{TE} + W_{TEI} \quad (4.11)$$

onde W_{mf} , W_{TE} , e W_{TEI} correspondem, respectivamente, à taxa de relaxação multifonon, transferência de energia entre os próprios íons Nd^{3+} e transferência de energia para outras impurezas como o grupo OH^- . Desses três processos, a relaxação multifonon [32], apesar de ser provável em vidros fosfatos devido à alta energia de fônon, experiências mostram que a contribuição deste processo no decaimento total não excede 10% [33]. A transferência de energia entre íons Nd^{3+} já foi constatado na luminescência (Figura 4-16) que é ineficiente em concentrações de dopantes menores que 3.3×10^{20} íons/cm³. Conclui-se então, que o único processo que pode estar causando este decréscimo no tempo de vida e conseqüentemente na eficiência quântica, é a transferência de energia para a impureza OH^- [34], já que transferência para outras impurezas, como por exemplo o Fe^{3+} , não é provável pois não foram detectados nas medidas de EDX.

4.3.7 - Amostras Dopadas com Nd_2O_3 com Densidade de íons Constante

Com este conjunto de amostras pretendia-se averiguar como as propriedades espectroscópicas do íon neodímio se comportavam mediante a substituição sistemática do alumínio pelo sódio. Para tal, utilizou-se medidas de EDX, absorção UV-Vis.-IV, luminescência, luminescência sob excitação seletiva, tempo de vida e excitação. Entretanto, com exceção das medidas de excitação, não foi possível detectar mudanças significativas nas propriedades do Nd^{3+} . Isto pode ser atribuído a alguns fatores: um deles é o uso de um íon de prova com número ímpar de elétrons na camada f (Nd^{3+}), que provoca a divisão dos níveis do tipo $^{2S+1}L_J$, em $J+1/2$ níveis [35]. Outro fator é a substituição do cátion (Na^+) pelo Al^{3+} , os quais apresentam características muito semelhantes, como número atômico e massa atômica. E por fim, temos o fator que mais

contribui, que é a presença dos grupos OH^- na matriz vítrea, que, como já foi visto, é um eficiente meio de depopulação do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$.

As únicas medidas que apresentaram mudanças significativas foram as de excitação, e esta foi realizada no intervalo 350 a 950 nm, a temperatura ambiente.

Todas as amostras foram medidas e a Figura 4-22 mostra os espectros de excitação das amostras 0Al, 50Al e 80Al com 1.3% de Nd_2O_3 . É interessante notar que, apesar dos espectros de absorção mostrarem que o maior coeficiente de absorção é referente a banda em 580 nm, a maior emissão acontece quando a excitação é ressonante à banda posicionada em torno de 800nm. Note também que as bandas posicionadas em 800 nm estão normalizadas à 1, entretanto a banda em 580 nm aumenta sua intensidade à medida que aumentamos a quantidade de Al presente na amostra. Isso se deve ao fato de que, com o aumento de alumínio, a energia de fônon aumenta (sessão 4.1) e conseqüentemente a relaxação multifônon acima do nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ aumenta, e então tem-se uma maior emissão a partir deste nível.

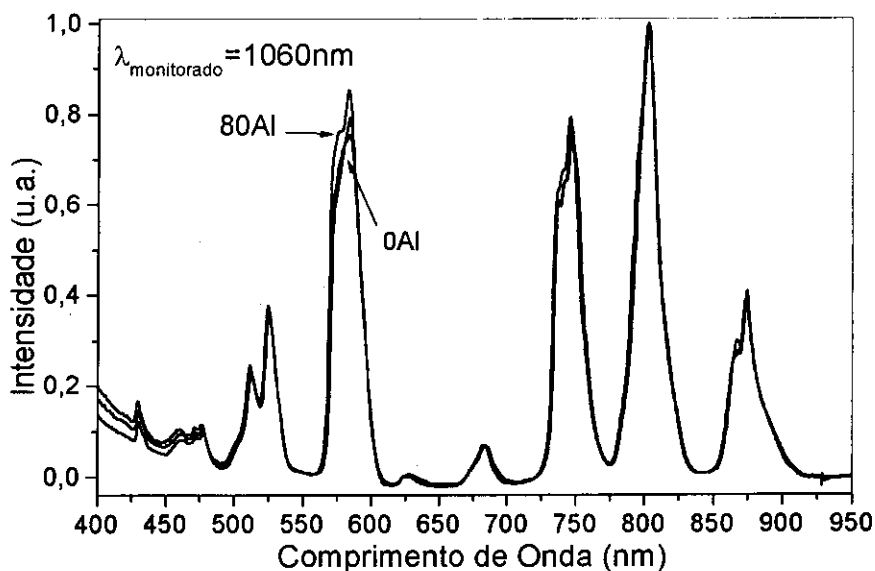


Figura 4-22 - Espectros de excitação da amostra 0Al, 50Al e 80Al com 1.3% de Nd_2O_3 , normalizados à unidade pela banda em 800nm.

Com a finalidade de avaliar a presença de OH^- na estrutura do vidro, algumas amostras foram preparadas sob atmosfera de N_2 , e a próxima seção apresenta os resultados referentes à estas amostras.

4.4 - Amostras Preparadas em Atmosfera de Nitrogênio (N₂)

Os vidros fosfatos quando fundidos no ar apresentam alta concentração de grupos OH⁻ [36]. Na seção anterior vimos que a presença destes grupos causa a supressão da luminescência no infravermelho do Nd³⁺, provocando um decréscimo na eficiência quântica de emissão. Portanto, a desidratação de vidros fosfatos é necessária. Dentre os vários métodos de desidratação utilizamos a fusão sob atmosfera de N₂. Tal técnica teve como finalidade diminuir a quantidade de OH⁻ na estrutura do vidro. Das amostras preparadas por este método, a não dopada foi utilizada para mediar a transmissão no infravermelho e seu espectro foi comparado com outra amostra de mesma composição, porém preparada no ar. As amostras dopadas com Nd³⁺, tiveram a função de verificar se realmente o grupo OH⁻ é responsável pela queda na eficiência quântica de emissão.

A composição destas amostras é: (100-y)%[(100-x)%(NaPO₃)₃ - x%Al(PO₃)₃] - y%Nd₂O₃. Para a amostra não dopada temos y=0% e x=20%. As dopadas com Nd₂O₃ possuem as seguintes concentrações: x=40% e y =0.2, 0.6, 1.3, 2.6, 3.9, 5.1, 5.7 e 7. Como já mencionado, os resultados referentes à estas amostras serão comparados com as de mesma composição, porém preparadas no ar.

4.4.1 - EDX

Todas as amostras preparadas sob atmosfera de N₂ foram analisadas pela técnica de EDX, em três pontos distintos.

Tabela 4-10 – Composições e densidade de íons determinados por EDX.

Amostra	(NaPO ₃) ₃ (% massa)	Al(PO ₃) ₃ (% massa)	Nd ₂ O ₃ (% massa)	densidade x10 ²⁰ (ions/cm ³)
20Al	79.63	20.36	-	-
0.14Nd	64.32	35.52	0.14	0.13
0.6Nd	63.77	35.50	0.63	0.51
0.9Nd	63.90	35.16	0.92	0.75
2.2Nd	63.17	34.57	2.24	1.86
2.6Nd	59.75	37.56	2.67	2.25
3.6Nd	62.88	33.48	3.63	3.08
4.1Nd	62.17	33.69	4.12	3.54
5.6Nd	62.98	31.38	5.63	4.94

Todas as amostras apresentaram homogeneidade, e a composição real foi determinada a partir dos valores das composições fornecidos pelo EDX. Vale lembrar que todas as amostras serão referenciadas por sua composição determinada a partir do EDX.

4.4.2 - Transmissão no Infravermelho.

As medidas de transmissão no infravermelho foram feitas utilizando um espectrofotômetro Nicolet Magna-IR System mod. 850, no intervalo de 2.5 à 5.5 μm a temperatura ambiente.

As duas amostras medidas tem a composição correspondente à 20Al (ver sessão 3.1), uma delas foi preparada no ar e a outra sob atmosfera de nitrogênio. Ambas tinham mesma espessura (0.8mm).

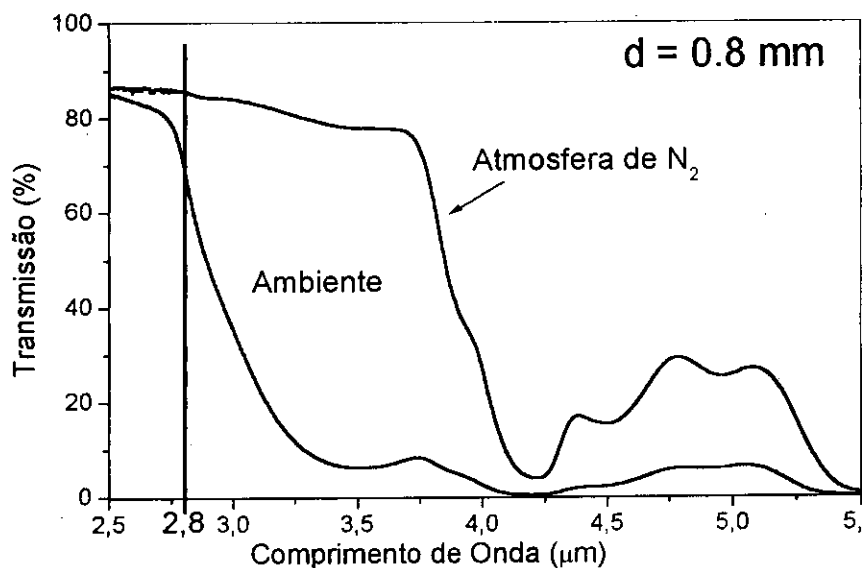


Figura 4-23 - Comparação da transmissão da amostra 20Al preparada sob atmosfera de N_2 e no ar.

A figura acima mostra um aumento de 31% na frequência de corte quando a amostra é preparada sob atmosfera de N_2 . Esta menor transmissão da amostra não desidratada deve-se à larga banda de absorção que o grupo OH^- apresenta na região de 2.8 μm [37].

4.4.3 - Tempo de Vida do Nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+}

O tempo de vida das amostras dopadas com Nd^{3+} , cuja composição é dada na seção 4.4, foi medido utilizando um laser de Nd:YAG pulsado acoplado a um OPO, onde a excitação foi em torno de 800 nm ressonante à transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$. A emissão foi monitorada em 1060 nm correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (todos os valores aqui apresentados estão sendo comparados com as amostras de mesma composição preparadas no ar)

A Figura 4-24 traz, em escala semilogaritmica, o decaimento da intensidade da luminescência no tempo de duas amostras 40Al com baixa densidade de íons, onde uma é desidratada e a outra não. Observamos que a amostra desidratada apresenta o tempo de vida da luminescência maior que aquela preparada no ar. Isso se deve ao fato da transferência da excitação para o grupo OH^- acontecer mais rápido que a transição radiativa. O tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} , estimado a partir da equação (4.9), é de $328 \mu s$, o que equivale à uma eficiência quântica de 0.98.

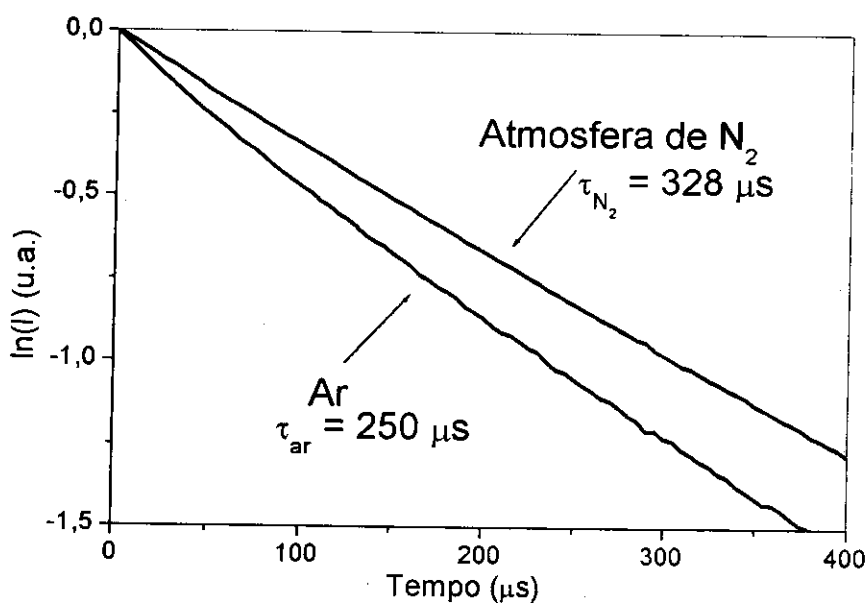


Figura 4-24 - Comparação das curvas de decaimento da intensidade luminescência no tempo, de duas amostras 40Al com baixa concentração em massa de Nd_2O_3 , onde uma foi preparada á vácuo e a outra a atmosfera de N_2 .

Outro dado interessante, no que concerne ao tempo de vida das amostras preparadas no ar e sob atmosfera de N_2 , é apresentado na Figura 4-25, onde se vê que o

tempo de vida de todas as amostras desidratadas é maior que os das não desidratadas para toda concentração de Nd^{3+} , ou seja, a eficiência quântica de emissão, é extremamente afetada pela presença dos grupos OH^- na estrutura do vidro.

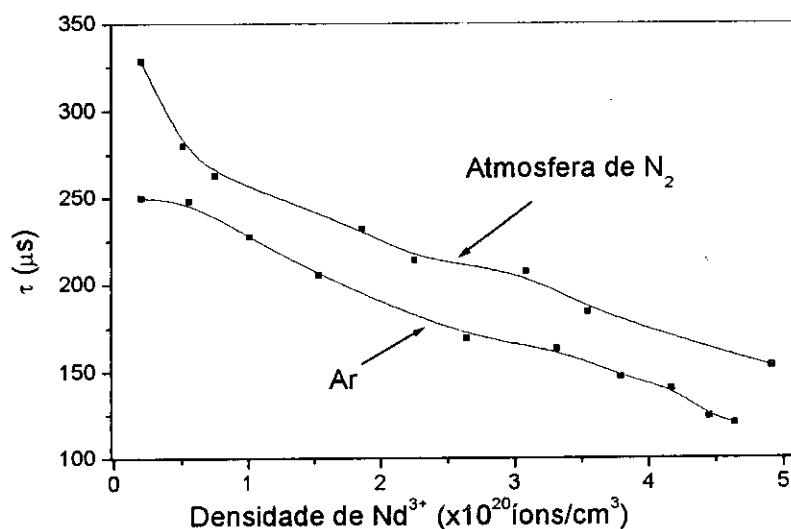


Figura 4-25 - Comparação dos tempos de vida das amostras preparadas á atmosfera N_2 e no ar.

4.4.4 - Luminescência

Com a intenção de comparar a luminescência do íon Nd^{3+} inserido em uma matriz com alta concentração de OH^- e em outra livre do referido grupo. Realizamos medidas de luminescência fazendo a excitação com laser de diodo (808 nm) ressonante á transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, e monitoramos a luminescência do nível $^4F_{3/2}$ de 800 a 1450 nm. A Figura 4-26 mostra o espectro de emissão da amostra com 2.6% de Nd_2O_3 , onde se vê as três emissões características do Nd^{3+} . Todas as outras amostras apresentaram espectros similares, diferindo apenas na intensidade das bandas.

A área da banda de emissão posicionada em 1060 nm, foi determinada e a Figura 4-27 mostra esses valores em função da densidade de dopante, para as amostras preparadas no ar e sob atmosfera de N_2 . Vê-se que a luminescência de ambos os grupos de amostras apresentam o fenômeno de supressão da luminescência. E também podemos notar que a luminescência das amostras desidratadas é maior que aquelas que

contém OH⁻ em sua estrutura, o que mostra que a transferência da excitação para a impureza OH⁻ é extremamente eficiente.

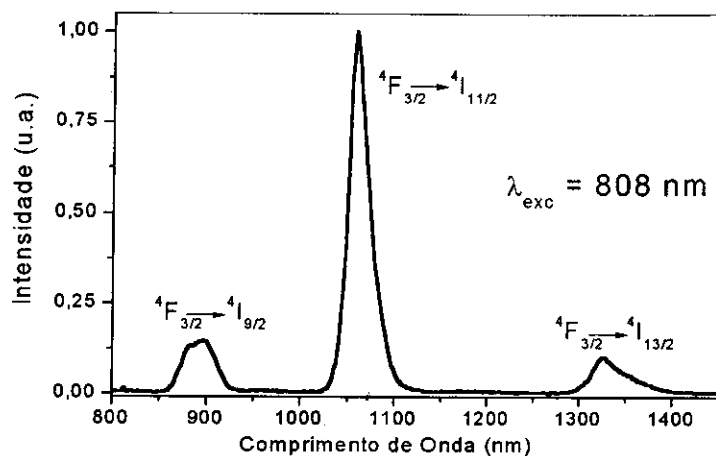


Figura 4-26 - Espectro de luminescência da amostra 2.6Nd desidratada.

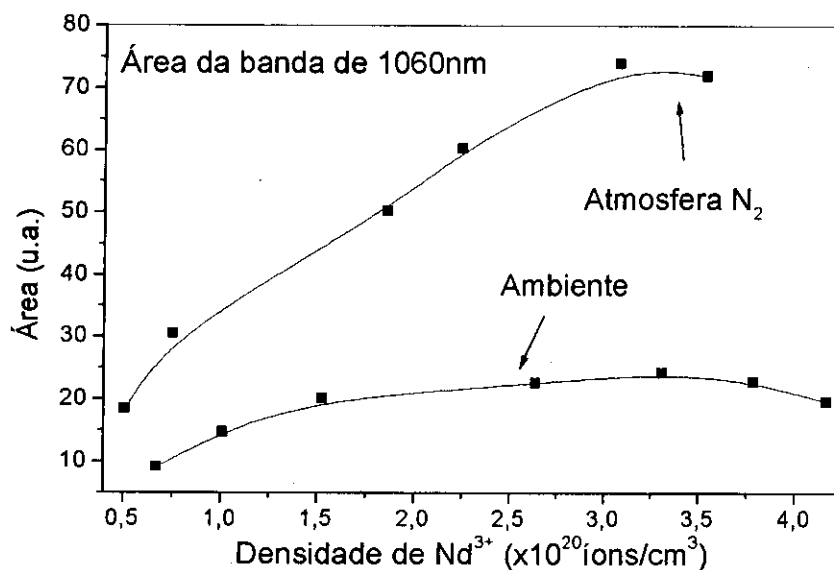


Figura 4-27 - Área da banda de emissão posicionada em 1060 nm, em função da densidade de íons de Nd³⁺, das amostras preparadas no ar e sob atmosfera de N₂.

Tendo em vista os resultados apresentados nesta seção, concluímos que o grupo OH⁻ é uma impureza que depopula eficientemente o nível laser do Nd³⁺. E que a baixa eficiência quântica de emissão obtida na seção (4.3.6) ocorre em virtude da transferência de energia do íon Nd³⁺ para o referido grupo.

4.5 - Referências Bibliográficas

- [1] - BROW, R. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, [4], p. 913-918, 1993
- [2] -. SEARS, F. W. *Princípios da Física Vol.1*. Trad. de José Cruz dos Santos e Francisco Freire Pereira Pinto. Rio de Janeiro, Gertum Carneiro, 1953.
- [3] - BROW, R. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, [4], p. 913-918, 1993
- [4] - FANDERLIK, I. *Optical Properties of Glass*. Amsterdam, Elsevier, 1983.
- [5] - DAY, D. E.; RINDONE, G.E.; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 45, p. 489-96, (1962)
- [6] - CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J., ed.; ZARZYCKI, J., ed. vol.9 *Materials Science and technology Vol.9- Glasses and Amorphous Materials*. Weinheim, VCH, 1991.
- [7] - PECORARO, E. *Estudo Espectroscópico de Vidros à Base de Aluminato de Cálcio Dopados Com Nd³⁺ e de Vidros à Base de Fluoreto de Chumbo Dopados Com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*. São Carlos, 1999. 133p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [8] - TOOLEY, F. V. *The Handbook of Glass Manufacture*. 3.ed. Ney York, Ashlee, 1984, v.II, Cap.19, p. 1016.
- [9] - MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 240, p. 144-153, 1998.
- [10] - EXARHOS, G. J.; MILLER, P. J.; RISEN, W. M., Jr. *J. Chem. Phys.*, v. 60, n.11, 1974.
- [11] - ALL, D. W.; BRAWER, S. A.; WEBER, M. J. *Phys. Rev.*, v.11, p.3173, 1975.
- [12] - BRAWER, A. S.; WHITE, W. B. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 23, p. 261-278, 1977. BRAWER A. S.; WHITE W. B. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 23, p. 261-278, 1977.
- [13] - ADAM, J.L.; PONÇON, V.; LUCAS, J; BOULON, G. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 91, p. 191-202, 1987.
- [14] - HIRAO, K.; TODOROKI, S.; SOGA, N. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 175, p. 263-269, (1994).
- [15] - EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT D. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 208, p. 205-216, 1996.
- [16] - EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT D. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 208, p. 205-216, 1996.
- [17] - EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, DORIS; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 208, p. 205, 1996.
- [18] - MYAKAWA, T. ; DEXTER, D.L. ; *Phys. Ver. B*, v. 1, p. 2961, 1970.
- [19] - TANABE, S., et al; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 122, p. 59, 1990.

- [20] - EWING, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Trad. de Aurora Giora Albanese. V. 1, São Paulo, EDGARD BLUCHER, 1972.
- [21] - IZUMITANI, T. et al; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 47, p. 87, 1982.
- [22] - BRECHER, C.; REISEBERG, L.A. *Phys. Rev. B*, v. 13, n. 1, 1976
- [23] - LEMPICKI, A.; SAMELSON, H.; BRECHER, C. *J. Mol. Spectry.*, v. 27, p. 375-401, 1968.
- [24] - MONCORGÉ, R. et al; *Opt. Mater.*, v. 12, p. 109, 1997.
- [25] - PECORARO, E.; *Estudo Espectroscópico de Vidros à Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*. São Carlos, 1999. p. 92. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [26] - DIGONNET, M. J. F. *Rare Earth doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, MARCEL DEDDER, 1993.
- [27] - BATALIOTO, F.; *Caracterização Espectroscópica de Vidros Fluoroindogalato Dopados com Nd³⁺ e com Nd³⁺ e Yb³⁺*. São Carlos, 2000. p. 6. Tese (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [28] - AUZEL, F.; *Mater. Res. Bull.*, v. 14, p. 223, 1979.
- [29] - DIGONNET, M. J. F.; *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York, Marcel Dekker, P. 47, 1993.
- [30] - IZUMITANI, T. et al. *J. non-Cryst. Solids*, v. 47, p. 87, 1982.
- [31] - CAIRD, J. A.; RAMPONI, A. J.; STAVER, P. R.; *J. Opt Soc. Am. B.*, v.8, n. 7, p. 1391, 1991.
- [32] - CAMPBELL, J. H.; SURATWALA, T. I.; *J. non-Cryst. Solids*, v. 263&264, p. 318, 2000.
- [33] - AJROUD, M. et al; *J. Phys.: Condens. Mater*, v.12, p. 3181, 2000.
- [34] - EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; SEEBER, W.; EHRT, D.; *J. non-Cryst. Solids*, v. 183, p. 191, 1995.
- [35] - GSDCHNEIDNER, K.A.Jr; EYRING, L; Handbook on te Physics and Chymistru of Rare Earths In: GOLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K.; *Rationalization of Crystal-Field Parametrization*, Elsevier Science B.V.. v. 23, 1996.
- [36] - EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; SEEBER, W.; EHRT, D.; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 163, p. 74, 1993.
- [37] - GUO, G.; *Glass Technol.*, v. 39, n. 4, p. 138, 1998.

CONCLUSÕES:

O presente trabalho tinha como objetivo fazer uma caracterização utilizando a espectroscopia óptica da matriz sódio aluminofosfato, com a finalidade de complementar os estudos que já vem sendo feitos na referida matriz. Sendo assim, preparou-se amostras não dopadas, dopadas com Eu^{3+} e com Nd^{3+} .

Amostras não Dopadas

A substituição sistemática do alumínio pelo sódio provoca um aumento na densidade e no índice de refração, que se deve à substituição de um cátion (sódio) por outro de menor raio iônico (alumínio) e ao aumento da massa molecular, respectivamente.

As medidas de absorção no infravermelho mostraram que o alumínio causa um alargamento e deslocamento para maior energia das bandas referentes aos modos vibracionais da matriz vítrea, o que também foi comprovado pelas medidas de Raman. Este deslocamento implica que as ligações entre os compostos da matriz vítrea estão se tornando mais covalentes. E o alargamento mostra a desordem estrutural causada pelo inserção do alumínio. Além disso, verificou-se também que o aumento de alumínio na composição vítrea diminui a transmissão no infravermelho.

Amostras dopadas com Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} mostrou ser um bom íon de prova da estrutura na qual está inserido. Pois nas amostras dopadas com ele, realizou-se medidas de excitação onde foi possível observar uma transição vibrônica associada à transição eletrônica pura ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, a qual permitiu determinar dois parâmetros importantes – a força de acoplamento elétron-fônon e a energia de fônon do vidro – e este último parâmetro foi comparado com aqueles obtidos por Raman e absorção no infravermelho, e então descobrimos que o modo

vibracional que acopla com a transição eletrônica é o estiramento simétrico de maior energia da unidade O-P-O.

E devido à sua transição não degenerada ${}^5F_0 \rightarrow {}^7D_0$ foi possível mapear mudanças sistemáticas no multiplete de menor energia do nível 7F_1 quando fizemos medidas de excitação seletiva no nível 5D_0 ; foi possível concluir, então, a existência de múltiplos sítios na matriz sódio aluminofosfato.

A teoria de Judd-Ofelt foi utilizada para obter os parâmetros de Judd-Ofelt relacionados ao nível 5D_0 . Para o Eu^{3+} a determinação desses parâmetros pode ser feita tanto pela absorção quanto pela emissão, sendo que pela emissão é necessário um fluorímetro calibrado. Porém o Eu^{3+} apresenta uma emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que acontece pelo mecanismo de dipolo magnético, permitindo então que os parâmetros sejam determinados pela emissão sem um fluorímetro calibrado. Estes parâmetros foram determinados e verificou-se que à medida que a quantidade de alumínio aumenta a probabilidade de transição radiativa aumenta e conseqüentemente o tempo de vida diminui. Então, medidos o tempo de vida do nível 5D_0 e encontramos uma eficiência quântica próxima de 1, o que indica que a disposição dos níveis de energia não favorece os processos não radiativos, como por exemplo, relaxação cruzada e transferência de energia para impurezas.

Amostras Dopadas com Nd^{3+}

Nas amostras dopadas com neodímio, onde se fez uma substituição sistemática da sódio pelo alumínio, enquanto a densidade de íons presente nas amostras se mantinha constante, não foi possível inferir nada, exceto pelas medidas de excitação, nas quais percebemos que mesmo a banda posicionada em 580 nm ter um maior coeficiente de absorção, é a banda posicionada em 808 nm que apresenta a maior emissão em 1060 nm.

Com relação às amostras onde se fixou a matriz e se variou o número de íons, observou-se que na luminescência com excitação em 808 nm a supressão da luminescência acontece em 3.3×10^{20} íons/cm³, enquanto que com a excitação em 514 nm a supressão da luminescência acontece em 4.1×10^{20} íons/cm³. Nestas amostras o tempo de vida radiativo calculado por Judd-Ofelt do nível ${}^4F_{3/2}$ é de 334 μ s, enquanto que o tempo de vida obtido experimentalmente em baixas concentrações de Nd³⁺ é de 250 μ s, o que implica em uma eficiência quântica de emissão de 0.75. Então algumas amostras foram preparadas sob atmosfera de N₂ a fim de obter amostras com baixa concentração de OH⁻.

As amostras desidratadas dopadas com baixa concentração de Nd³⁺ apresentaram um tempo de vida do nível laser ${}^4F_{3/2}$ de 328 μ s, o que resulta em uma eficiência quântica de 0.98. A baixa concentração de OH⁻ também melhorou a transmissão no infravermelho em 30%.

APÊNDICE A

5.1 - Cálculos Dos Parâmetros de Judd-Ofelt do Eu^{3+}

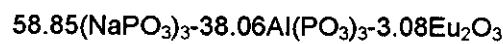
Os parâmetros de Judd-Ofelt do terra-rara Eu^{3+} , foram determinados utilizando os espectros de absorção e emissão. Vale lembrar que mesmo sem um fluorímetro calibrado, foi possível a determinação via espectros de emissão, em virtude da banda de emissão referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que acontece pelo mecanismo de dipolo magnético.

Primeiramente, será mostrado como determinar os parâmetros pela absorção e depois mostraremos detalhes sobre os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt utilizando os espectros de emissão.

5.1.1 - Absorção

No cálculo utilizando os espectros de absorção, há uma correção nos valores dos elementos de matriz, que é referente à população térmica do nível $^7\text{F}_1$. Este nível fica apenas 300 cm^{-1} acima do estado fundamental $^7\text{F}_0$, o que permite que, à temperatura ambiente, 30% da população total permaneça no estado energético referente ao nível $^7\text{F}_1$ (a maneira como é feita a correção é apresentada na seção 2.1.2.1).

Para efetuar os cálculos via espectros de absorção, temos que primeiramente determinar a densidade de íons presente na amostra. Para isso temos que conhecer a densidade do vidro. Então a partir da composição:



vamos determinar a contribuição de cada componente do vidro para a densidade do mesmo.

Compostos	Densidade (g/cm^3)	Concentração (% massa)	Contribuição dos compostos na densidade (g/cm^3)
$(\text{NaPO}_3)_3$	2.49	58.85	1.465
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	2.779	38.06	1.057
Eu_2O_3	7.43	3.08	0.23
Densidade do Vidro			2.752 g/cm^3

Com a densidade, vamos determinar a quantidade, em gramas, de Eu_2O_3 em 1 cm^3 de vidro.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de vidro} \rightarrow 2.752 \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$X \rightarrow 3.08\% \text{ de } \text{Eu}_2\text{O}_3$$

$$X = 0.0847 \text{ gramas de } \text{Eu}_2\text{O}_3$$

Agora, calcularemos a quantidade, apenas, de Eu^{3+} em 1 cm^3 de vidro:

$$1 \text{ mol de } \text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow 351.9182 \text{ g } \text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow 303.92 \text{ g de } \text{Eu}^{3+}$$

$$0.0847 \text{ g de } \text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow Y \text{ gramas de } \text{Eu}^{3+}$$

$$Y = 7.31 \times 10^{-2} \text{ g de } \text{Eu}^{3+}$$

E por fim, vamos determinar a quantidade de íons em 1 cm^3 do vidro,

$$6.02 \times 10^{23} \text{ íons de } \text{Eu}^{3+} \text{ contém} \rightarrow 151.96 \text{ g de } \text{Eu}^{3+}$$

$$Z \text{ íons} \rightarrow 7.31 \times 10^{-2} \text{ g de Eu}^{3+}$$

$$Z = 2.89 \times 10^{20} \text{ íons de Eu}^{3+} \text{ por cm}^3$$

Para determinar os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω), é necessário igualar a força de oscilador experimental com a força de oscilador teórica.

Então, o passo seguinte é determinar a força de oscilador experimental através dos espectros de absorção.

Força de Oscilador Experimental

A força de oscilador experimental é dada por,

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

onde m e e é a massa e a carga do elétron, respectivamente. N é a densidade de íons, e a integral

$\int \alpha(\nu) d\nu$ é a área de uma determinada banda de absorção do espectro apresentado na Figura A-1, da qual quer se calcular a força de oscilador de dipolo elétrico.

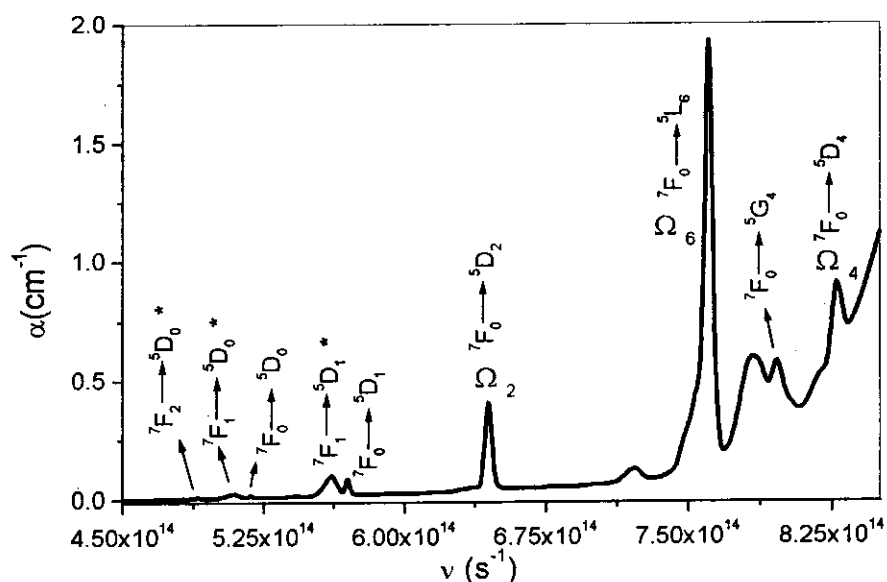


Figura A-1 - Espectro de absorção da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 , onde se mostram as bandas, indicadas com suas respectivas transições. As transições indiretas estão indicadas com um asterisco (*), enquanto que as bandas utilizadas para calcular a força de oscilador, estão indicadas com o Ω .

As transições utilizadas para o cálculo da força de oscilador experimental, são apenas aquelas indicadas com (Ω). E as áreas e a posição dessas transições são apresentadas na Tabela A-1.

Tabela A-1 - Áreas e posição das bandas utilizadas para determinar os parâmetros de Judd-Ofelt, da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 .

Transição	Posição $10^4(\text{s}^{-1})$	Área $10^{12}(\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1})$
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	6.44	0.73
${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	7.61	4.3
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	8.27	0.97

O próximo passo é encontrar uma expressão para a força de oscilador teórica

Força de Oscilador Teórica

A expressão da força de oscilador de dipolo elétrico teórica obtida por Judd-Ofelt é,

$$F_{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m \nu (n^2 + 2)^2}{3h9n} \frac{1}{2J + 1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (2)$$

em que n é o índice de refração, ν é a frequência da transição, h é a constante de Planck, J é o número quântico momento angular total do estado fundamental, Ω são os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt (parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt) e os U^{λ} são os elementos de matriz corrigidos, que já foram determinados por Carnal [1]. Os elementos de matriz referentes às transições específicas na Figura A-1 são apresentados abaixo:

Tabela A-2- Elementos de matriz corrigidos, referentes as transições indicas abaixo[2].

Transição	$\langle \ U^{(2)*}\ \rangle^2$	$\langle \ U^{(4)*}\ \rangle^2$	$\langle \ U^{(6)*}\ \rangle^2$
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	0.00055	-	-
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	-	0.00076	-
${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	-	-	0.01152

Obtendo os Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt

Como já foi mencionado no capítulo 2, os Ω 's são obtidos igualando a força de oscilador experimental com a força de oscilador teórica. No espectro de absorção temos três bandas, o que implica que haverá três equações, as quais são:

$$1,04 \times 10^{20} = 2.27 \times 10^{42} (0.00055 \Omega_2 + 0 \Omega_4 + 0 \Omega_6) \quad (3)$$

$$1,38 \times 10^{20} = 2.92 \times 10^{42} (0 \Omega_2 + 0.00076 \Omega_4 + 0 \Omega_6) \quad (4)$$

$$.1 \times 10^{20} = 2.31 \times 10^{42} (0 \Omega_2 + 0 \Omega_4 + 0.01152 \Omega_6). \quad (5)$$

Das equações (3), (4) e (5), obtemos Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , respectivamente, e esses valores se encontram na Tabela A-3. Note que em virtude de apenas um dos elementos de matriz, para cada equação não ser nulo, não é preciso utilizar programas para se determinar os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Tabela A-3 - Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 .

	$\Omega_2 (10^{-20} \text{cm}^{-1})$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{cm}^{-1})$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{cm}^{-1})$
Valores	8.33	6.22	2.30

Já que agora conhecemos os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt, podemos determinar a probabilidade de transição radiativa.

Determinação da Probabilidade de Transição Radiativa total (A_t), a partir do Nível $^5\text{D}_0$.

Para o cálculo deste parâmetro vamos utilizar a seguinte expressão:

$$A_{de} = \frac{64\pi^4 (n^2 + 1)^2}{27nh(2J + 1)} E^3 e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (6)$$

onde E é a energia da transição em cm^{-1} , e os U^{λ} são os elementos de matriz referentes às transições a partir do nível $^5\text{D}_0$, que são apresentados na Tabela A-4.

Tabela A-4 - Elementos de matriz referentes à emissão a partir do nível $^5\text{D}_0$ [2]

Transição	$\langle\langle U^{(2)*} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(4)*} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(6)*} \rangle\rangle^2$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	0.0028	-	-
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	-	0.002	-
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	-	-	0.0002

Essas transições radiativas a partir do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$ e 6), dão origem a um espectro de emissão com o seguinte perfil:

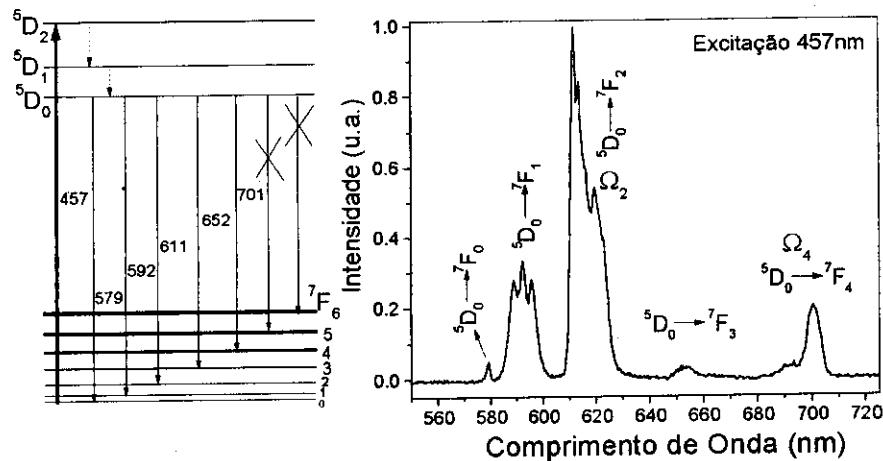


Figura A-2 - Espectros de emissão da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 (direita), originário das transições a partir do nível $^5\text{D}_0$ (esquerda).

Na Figura A-2 observamos cinco bandas e a Tabela A-4 apresenta os elementos de matriz de apenas três transições; é que os elementos de matriz referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1$ e 3) são nulos [2], e as bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$ não foram observadas devido à

baixa intensidade que essas transições apresenta No caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, os elementos de matriz são nulos, pois é uma transição que acontece via mecanismo de dipolo magnético, e a probabilidade de transição radiativa é dada por:

$$A_{dm} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{\tilde{\nu}^3}{2J'+1} n^3 S_{dm}, \quad (7)$$

onde $\tilde{\nu}$ é a energia em cm^{-1} , n é o índice de refração, h é a constante de Planck, J' é o número quântico (momento angular total) do estado emissor e S_{dm} é a força de linha [3] para uma transição por dipolo magnético.

Utilizando as equações (6) e (7), os elementos de matriz apresentados na Tabela A-4 e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω) mostrados na Tabela A-3, podemos determinar as probabilidades de transição radiativa de cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2, 4$ e 6) (as quais estão esquematizadas na Figura A-3), e assim determinar a probabilidade de transição radiativa total a partir do nível 5D_0 .

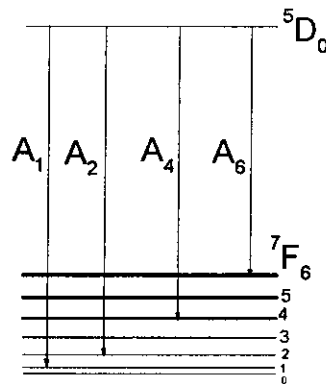


Figura A-3 - Esquema das transições a partir do nível 5D_0 .

Esses valores foram determinados e estão listados na Tabela abaixo.

Tabela A-5 - Valores das probabilidades de transição radiativa (A_n), e a probabilidade de transição radiativa total

A_1 (s^{-1})	A_2 (s^{-1})	A_4 (s^{-1})	A_6 (s^{-1})	A_t (s^{-1})
50.3	219.8	78.72	1.9	350.8

Com a probabilidade de transição radiativa total é possível determinar o tempo de vida radiativo pela seguinte equação

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{total}}, \quad (8)$$

Para esta amostra o valor do tempo de vida radiativo do nível 5D_0 é de $\tau_{rad}=2.8$ ms.

5.1.2 - Parâmetros de Judd-Ofelt Via Espectros de Emissão

A determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt utilizando os espectros de emissão é viável para o terra-rara európio, mesmo sem um fluorímetro calibrado, em virtude dele apresentar uma

transição de intensidade relativamente alta que acontece via mecanismo de dipolo magnético. Essa transição é a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ela não depende da vizinhança que circunda o íon, e conseqüentemente não é necessário conhecer os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω 's) para que se possa determinar a probabilidade de transição radiativa desta transição.

O espectro de emissão da amostra 40Al com 3% de Eu_2O_3 é apresentado na Figura A-2 e para se determinar os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt via esses espectros, temos que utilizar que,

$$A_J \propto \int I(\lambda) d\lambda, \quad (9)$$

ou seja, a probabilidade de transição radiativa de uma determinada transição é proporcional à área da banda referente à essa transição. Também utilizaremos que a probabilidade de transição radiativa por dipolo elétrico é dada por,

$$A_{de} = \frac{64\pi^4 (n^2 + 1)^2}{27nh(2J + 1)} E^3 e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \psi' J' | U^\lambda | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (10)$$

onde n é o índice de refração, E é a energia da transição, e é carga do elétron, h é a constante de Planck, J é o momento angular total do estado emissor, Ω são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U^λ são os elementos de matriz, os quais estão relacionados na Tabela A-4. Por outro lado, a probabilidade de transição radiativa por dipolo magnético é expressa por,

$$A_{dm} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{\tilde{\nu}^3}{2J'+1} n^3 S_{dm}, \quad (11)$$

onde $\tilde{\nu}$ é a energia em cm^{-1} e S_{dm} é a força de linha para uma transição por dipolo magnético.

De todas as transições apresentadas na Figura A-2, a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ acontece por dipolo magnético, como conseqüência sua taxa de decaimento radiativo é determinada pela equação (11). Este valor para a amostra 40Al é de $A_1 = 50.3 \text{ s}^{-1}$.

Para as outras transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ onde $J=2, 4$ e 6) a probabilidade de decaimento radiativo depende dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, então para se determinar os A_J 's, temos que montar uma expressão dividindo a probabilidade de transição radiativa de uma das transições que acontece por dipolo elétrico, pela probabilidade de transição radiativa da transição que acontece por dipolo magnético; assim teremos,

$$\frac{\int I_J d\lambda}{\int I_1 d\lambda} = \frac{A_J}{A_1} = \frac{A_J}{50.3} = \frac{e^2}{S_{dm,1}} \frac{\tilde{\nu}_J^3}{\tilde{\nu}_1^3} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle U^{(\lambda)} \rangle \right|^2 \quad (12)$$

Na expressão acima nota-se que os únicos parâmetros desconhecidos são os A_J ($J=2, 4$ e 6) e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Os A_J 's, são determinados utilizando o seguinte termo da equação (12)

$$\frac{\int I_J d\lambda}{\int I_1 d\lambda} = \frac{A_J}{50.3} \quad (13)$$

onde os $\int I_j d\lambda$ são as áreas das bandas de emissão (Figura A-2) referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ onde $J = 1, 2, 4$ e 6 . As probabilidades de transição radiativa foram determinadas utilizando a equação (13) e os valores são mostrados Tabela A-6.

Tabela A-6 - Valores das probabilidades de transição radiativa, da amostra 40Al com 3%Eu₂O₃, determinadas via espectros de emissão.

Transição	$A_1 (s^{-1})$	$A_2 (s^{-1})$	$A_4 (s^{-1})$	$A_6 (s^{-1})$
Valores	50.3	182.35	18.82	-

Com os valores das probabilidades de transição radiativa (Tabela A-6), dos elementos de matriz U^λ (Tabela A-4) e utilizando o termo da direita na expressão (12), obtemos os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, e seus valores são apresentados na Tabela A-7.

Tabela A-7 - Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, da amostra 40Al com 3%Eu₂O₃, determinados via espectro de emissão.

Parâmetros	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^{-1})$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^{-1})$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^{-1})$
Valores	6.91	1.48	-

Na tabela acima o valor de Ω_6 não foi possível de ser determinado, em virtude da intensidade da banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$, ser extremamente fraca, não podendo então ser detectada.

Apêndice B

6.2 - Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt do Nd³⁺

A determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt do terra-rara trivalente neodímio é feita utilizando os espectros de absorção e o procedimento apresentado no capítulo 2. Este procedimento consiste em igualar a força de oscilador de dipolo elétrico experimental obtida dos espectros de absorção, com a força de oscilador de dipolo elétrico teórica.

Força de Oscilador Experimental

Para se determinar a força de oscilador experimental, temos que primeiro determinar a densidade de íons presente na amostra. Para isso temos que conhecer a densidade do vidro. Então a partir da composição:



vamos determinar a contribuição de cada componente do vidro para a densidade do mesmo.

Compostos	Densidade (g/cm ³)	Concentração (% massa)	Contribuição dos compostos para a densidade (g/cm ³)
(NaPO ₃) ₃	2.49	63.7	1.58
Al(PO ₃) ₃	2.779	33.56	0.93
Nd ₂ O ₃	7.24	2.73	0.197
Densidade do Vidro			2.707 g/cm³

Com a densidade, vamos determinar a quantidade, em gramas, de Nd₂O₃ em 1cm³ de vidro.

$$1\text{cm}^3 \text{ de vidro} \rightarrow 2.707\text{g} \rightarrow 100\%$$

$$X \rightarrow 2.73\% \text{ de Nd}_2\text{O}_3$$

$$X = 0.0739 \text{ gramas de Nd}_2\text{O}_3$$

Agora, calcularemos a quantidade, apenas, de Nd³⁺ em 1cm³ de vidro:

$$1 \text{ mol de Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 336.4782\text{g} \rightarrow 288.48\text{g de Nd}^{3+}$$

$$0.0739 \text{ g de Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow Y \text{ gramas de Nd}^{3+}$$

$$Y = 6.33 \times 10^{-2} \text{ g de Nd}^{3+}$$

E por fim, vamos determinar a quantidade de íons Nd³⁺ em 1cm³ do vidro,

$$6.02 \times 10^{23} \text{ íons de Nd}^{3+} \text{ contém} \rightarrow 144.24\text{g de Nd}^{3+}$$

$$Z \text{ íons} \rightarrow 6.33 \times 10^{-2} \text{ g de Nd}^{3+}$$

$$Z = 2.64 \times 10^{20} \text{ íons de Nd}^{3+} \text{ por cm}^3$$

Com a densidade de dopante e a equação,

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

onde m e e é a massa e a carga do elétron, respectivamente, N é a densidade de íons e a integral $\int \alpha(\nu) d\nu$ é a área da banda do espectro de absorção, o qual é apresentado na Figura B-1.

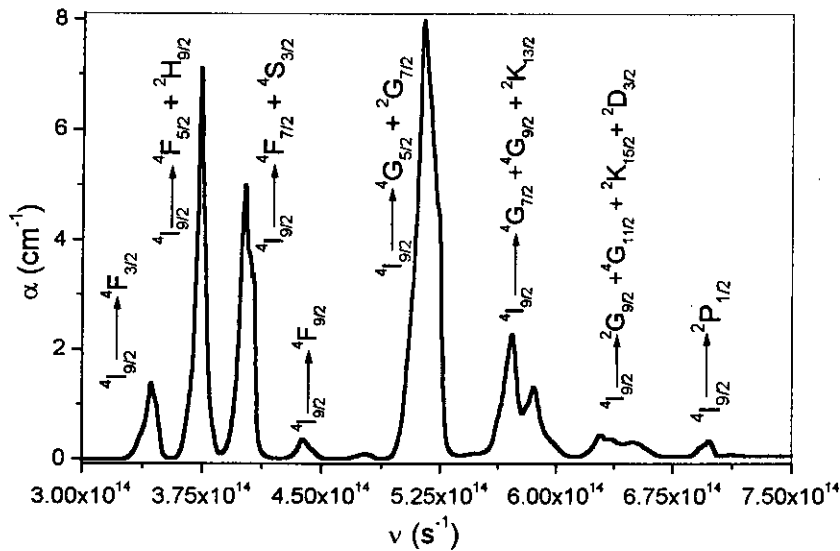


Figura B-1 - Espectro de absorção da amostra 2.7Nd.

Como já foi mencionado, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são determinados igualando-se a força de oscilador experimental (equação 1) à força de oscilador teórica, então agora, mostraremos como obter a força de oscilador teórica.

Força de Oscilador Teórica

A expressão da força de oscilador total, ou seja, a força com a contribuição de dipolo elétrico e dipolo magnético é dada por,

$$F_{tot} = \frac{8\pi^2 m(n^2 + 2)^2}{27nh(2J + 1)} \nu \left(\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 + n \left(\frac{1}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | \vec{L} + 2\vec{S} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \right) \quad (2)$$

em que $\vec{L} + 2\vec{S}$ é o operador de dipolo magnético, e os U^{λ} s são os elementos de matriz, que já foram todos calculados por Carnall [4] e são apresentados na Tabela B-1.

Tabela B-1 - Elementos de matriz do Nd³⁺ determinados por Carnall.

Transição (⁴ I _{9/2} → ..)	U ²	U ⁴	U ⁶
⁴ F _{3/2}	0	0.2293	0.0548
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	0.0102	0.2451	0.5126
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	0.01	0.0449	0.6597
⁴ F _{9/2}	0.0009	0.0092	0.0417
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	0.9736	0.5941	0.0673
⁴ G _{7/2}	0.055	0.1571	0.0553
⁴ G _{9/2} + ² K _{13/2}	0.0114	0.0611	0.0718
² G _{9/2} + ⁴ G _{11/2} + ² K _{15/2} + ² D _{3/2}	0.001	0.0441	0.0364
² P _{1/2}	0	0.0367	0

O primeiro termo da equação (2) é referente à força de oscilador por dipolo elétrico, e o segundo à força de oscilador por dipolo magnético. No caso do Nd³⁺, a força de oscilador por dipolo magnética é muito fraca, como consequência, apenas algumas transições apresentam um valor significativo, e este valor pode ser determinado por,

$$F_{dm} = F'n \tag{3}$$

onde F_{dm} é a força de dipolo magnético, n é o índice de refração e F' é a força de dipolo magnético determinada para os íons lantanídeos em solução aquosa [5]. Neste trabalho, as forças de oscilador por dipolo magnético que apresentam valores significativos, são aquelas apresentadas na Tabela B-2, onde também se vê os valores das forças determinadas (considerando o índice de refração 1.5).

Tabela B-2 - Valores das forças de oscilador por dipolo magnético e suas respectivas transições do Nd³⁺.

Transição	⁴ I _{9/2} → ² H _{9/2}	⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{9/2}	⁴ I _{9/2} → ² G _{7/2}
F _{dm}	1.68x10 ⁻⁸	0.30x10 ⁻⁸	0.03x10 ⁻⁸

Já que a força de oscilador de dipolo magnética foi determinada pela equação (3), a equação (2) pode ser escrita como,

$$F_{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m \nu (n^2 + 2)^2}{3h9n} \frac{1}{2J + 1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \tag{4}$$

Então agora vamos igualar a força de oscilador experimental com a força de oscilador teórica para cada transição da Figura B-1, montando assim, o seguinte sistema de equações.

$$2.2077 \times 10^{-6} = 1.664 \times 10^{15} (0\Omega_2 + 0.2293\Omega_4 + 0.0548\Omega_6)$$

$$8.305 \times 10^{-6} = 1.811 \times 10^{15} (0.0102\Omega_2 + 0.2451\Omega_4 + 0.5126\Omega_6)$$

$$7.929 \times 10^{-6} = 1.952 \times 10^{15} (0.01\Omega_2 + 0.0449\Omega_4 + 0.6597\Omega_6)$$

$$0.5605 \times 10^{-6} = 2.122 \times 10^{15} (0.0009\Omega_2 + 0.0092\Omega_4 + 0.0417\Omega_6)$$

$$20.29 \times 10^{-6} = 2.504 \times 10^{15} (0.9736\Omega_2 + 0.5941\Omega_4 + 0.0673\Omega_6)$$

$$4.19 \times 10^{-6} = 2.76 \times 10^{15} (0.055\Omega_2 + 0.1571\Omega_4 + 0.0553\Omega_6)$$

$$2.7812 \times 10^{-6} = 2.835 \times 10^{15} (0.0114\Omega_2 + 0.0611\Omega_4 + 0.0718\Omega_6)$$

$$1.1032 \times 10^{-6} = 3.1 \times 10^{15} (0.001\Omega_2 + 0.0441\Omega_4 + 0.0364\Omega_6)$$

$$0.4163 \times 10^{-6} = 3.371 \times 10^{15} (0\Omega_2 + 0.0367\Omega_4 + 0\Omega_6)$$

O sistema de equações apresentado acima é resolvido por um programa de computador, que retorna os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω's). Neste caso os valores retornados pelo programa foram aqueles mostrados na Tabela B-3.

Tabela B-3 - Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, da amostra 2.7Nd.

	Ω ₂ (10 ⁻²⁰ cm ⁻¹)	Ω ₄ (10 ⁻²⁰ cm ⁻¹)	Ω ₆ (10 ⁻²⁰ cm ⁻¹)
Valores	4.58	5.47	5.95

Com os valores dos parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt podemos determinar a probabilidade de transição radiativa a partir do nível ${}^4F_{3/2}$.

Probabilidade de Transição Radiativa

A probabilidade de transição radiativa via dipolo elétrico, segundo Judd-Ofelt, é dada pela seguinte equação:

$$A_{de} = \frac{64\pi^4(n^2 + 1)^2}{27nh(2J + 1)} E^3 e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2 \quad (5)$$

onde E é a energia da transição, h é a constante de Planck, n é o índice de refração, e é a carga do elétron, J é o momento angular total do estado emissor e U^{λ} são os elementos de matriz associados às transições a partir do nível ${}^4F_{3/2}$. Estes elementos de matriz também foram determinados por Carnall e são apresentados na Tabela B-4.

Tabela B-4 - Elementos de matriz associados às transições a partir do nível ${}^4F_{3/2}$.

Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	U^2	U^4	U^6
${}^4I_{15/2}$	0	0	0.028
${}^4I_{13/2}$	0	0	0.2093
${}^4I_{11/2}$	0	0.1423	0.4083
${}^4I_{9/2}$	0	0.2283	0.0554

Com os valores dos Ω 's (Tabela B-3) e dos elementos de matriz (Tabela B-4) podemos determinar as probabilidades de transição radiativa do nível ${}^4F_{3/2}$ para os níveis 4I_J (onde $J=15/2, 13/2, 11/2$ e $9/2$), as quais estão esquematizadas na Figura B-2.

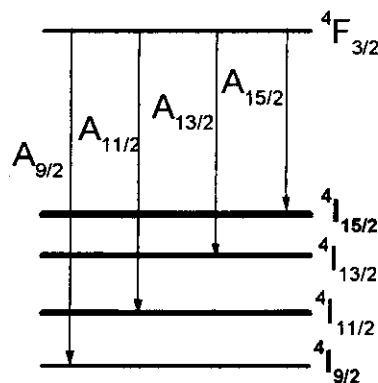


Figura B-2 - Esquema das quatro possíveis transições a partir do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} .

Os valores dos A_J 's foram determinados e são apresentados na Tabela B-5.

Tabela B-5 - Valores das taxas de transição de decaimento radiativo a partir do nível ${}^4F_{3/2}$.

Probab.	$A_{15/2}(s^{-1})$	$A_{13/2}(s^{-1})$	$A_{11/2}(s^{-1})$	$A_{9/2}(s^{-1})$
Valores	12.45	288.42	1496.3	1226.4
Taxa de decaimento total = 3023.5s⁻¹				

Da probabilidade de transição radiativa é possível determinar o tempo de vida radiativo pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{1}{A_{total}} \quad (6)$$

Este valor foi determinado, e o tempo de vida radiativo do nível ${}^4F_{3/2}$, determinada pela teoria de Judd-Ofelt é $\tau = 330.7 \mu\text{s}$.

Referências Bibliográficas:

[1] - CARNALL, W. T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK, K.; *J. Chem. Phys.*, v. 49, p. 4450, 1968.

[2] - REISFELD, E. et al; *Chem. Phys. Lett.*, v. 95, p. 91, 1983.

[3] - REISFELD, R.; *Struct. Bonding*, v. 22, p. 126, 1975.

[4] - CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK, K.; *J. Chem. Phys.*, v. 49, n. 10, p. 4424, 1968.

[5] - CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK, K.; *J. Chem. Phys.*, v. 49, n. 10, p. 4412, 1968.