UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Propriedades óticas do íon Er^{3+} em Y_2BaZnO_5

Gerson Kniphoff da Cruz

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

OK

Orientador: Prof. Dr. Heitor Cury Basso

USP/IFSC/SBI
8-2-001245

São Carlos

1998

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Cruz, Gerson Kniphoff da

Propriedades óticas do íon Er^{3+} em Y_2BaZnO_5/Gerson Kniphoff da Cruz. São Carlos,1998.

117p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de Sao Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Heitor Cury Basso

1. Espectroscopia. 2. Er^{3+} 3. Y_2BaZnO_5.

I. Título.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos
E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE GERSON KNIPHOFF DA CRUZ APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16 DE NOVEMBRO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Heitor Cury Basso/IFSC-USP

Prof. Dr. Máximo Siu LI/IFSC-USP

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta/IFSC-USP

Prof. Dr. Laércio Gomes/IPEN-SP

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior/IPEN-SP

... a mim e a você, meu amor...

No início do trabalho, que hoje estou completando, tive vontade de abandonar. Foram dois anos de viagens entre Ponta Grossa (PR) e São Carlos que me fizeram criar coragem para atingir este objetivo. Entretanto, esse período só foi possível pelo apoio que encontrei em uma pessoa que sempre fez o impossível para que eu continuasse. Cláudia, hoje eu não tenho palavras para te agradecer. Tu sabes o quanto me ajudaste durante todos estes anos que estamos juntos.

No período que me referi acima, não posso deixar de agradecer aos professores e funcionários da Universidade Estadual de Ponta Grossa, que sempre estiveram a disposição para me auxiliar. Em especial gostaria de agradecer a Denise e a Josecler que sempre encaminharam meus problemas burocráticos, aos profs. Acácio, Cirineu, Marques, Sampaio, André Vitor pelo apoio recebido em Ponta Grossa e aos demais colegas do Departamento de Física, pela amizade.

Edimir e Débora meu muito obrigado pelas cervejas, pelas caronas e pela amizade.

Aos meus familiares meu muito obrigado.

A minha família por compreender e aceitar a saudade e à família de minha esposa por me receberem sempre com carinho.

À Ana Maria pela amizade e pela força de pensamento que sempre esteve presente.

Aqui em São Carlos foram muitas as pessoas que me auxiliaram. Gostaria de agradecer em especial:

Ao Prof. Heitor pela orientação e paciência.

Ao Prof. Rene pelas discussões e pela leitura da tese.

A Profa. Maria Cristina pelas discussões e por permitir a utilização da infraestrutura do Laboratório de Magneto-Ótica para a realização deste trabalho.

Também quero agradecer:

Aos meus colegas de laboratório

Aos técnicos: Carlos, Odir, João, Edson, Mateus, do Grupo de Ressonância pelo auxílio e amizade durante estes anos.

Aos técnicos Celso e Aldimar pela amizade acima de tudo.

Aos funcionários do Instituto de Física pelo apoio técnico.

Antes de finalizar gostaria de agradecer a CAPES, FINEP, FAPESP e CNPq pelo financiamento direto ou indireto de meu trabalho.

Sumário

Lista de figuras iii

Lista de tabelas vii

Principais equipamentos e acessórios utilizados viii

Resumo ix

Abstract x

1.Introdução 1

1.1.A amostra 2

1.2.O íon Er^{3+} 5

1.3.Motivação e objetivos 8

1.4.Metodologia 9

1.5.Apresentação da tese 10

2.Preparação das Amostras 12

2.1.Introdução 12

2.2.Processo de reação 12

2.3.Preparação das amostras para medidas óticas 16

2.4.O sistema ótico utilizado para as medidas de absorção 19

2.5.Comentários sobre a superfície da amostra 21

3.Técnicas experimentais 25

3.1.Introdução 25

3.2.Absorção ótica 26

3.3.Luminescência 31

3.4.Excitação seletiva de sítio 34

3.5.Tempos de vida de estado excitado 37

4.Resultados I - Absorção **43**

4.1.Espectro de absorção *43*

4.2.Absorções correspondentes às transições do estado fundamental para os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ *46*

4.3.Absorção da transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$ em função da concentração de Er^{3+} e Cu^{2+} *49*

5.Resultados II - Luminescência **53**

5.1.Introdução *53*

5.2.Luminescência da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$ *54*

6.Resultados III - Luminescência em função da temperatura **62**

6.1.Introdução *62*

6.2.Luminescência *63*

6.3.Análise das populações relativas dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ *72*

7.Resultados IV - Excitação seletiva de sítio **77**

7.1.Introdução *77*

7.2.Excitação do sítio β *78*

7.3.Excitação do sítio α *80*

8.Conclusões **84**

8.1.Trabalhos futuros *88*

Bibliografia **89**

Lista de figuras

Figura 1. 1 Estrutura cristalina do composto Y_2BaCuO_5. J.Am.Ceram.Soc.,72,(12)2351-54(1989). 2

Figura 1. 2 Em detalhe os poliedros de coordenação de cada um dos sítios ocupados pelos íons de Y^{3+} no composto Y_2BaCuO_5. As posições são indicadas por A1 em (a) e A2 em (b), respectivamente. Journal of Solid State Chemistry,43,73-80(1982). 3

Figura 1. 3 Junção das estruturas AO_7 para a formação da estrutura A_2O_{11}. Journal of Solid State Chemistry,43,73-80(1982). 3

Figura 1. 4 Evolução dos parâmetros da cela primitiva observada por Michel e Raveau no composto $Y_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ em função do parâmetro x ($0 \leq x \leq 1$). Journal of Solid State Chemistry,49,150-156(1983). 4

Figura 1. 5 Esquema de níveis de energia que ilustra o efeito dos vários termos do hamiltoniano da equação 2.1. (a) H_0, (b) $H_0 + H_{ee}$, (c) $H_0 + H_{ee} + H_{SO}$ e (d) $H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{cc}$. Também estão indicados valores de ordem de grandeza das separações entre níveis. 6

Figura 1. 6 Esquema de níveis de energia construído a partir dos valores de energia para o íon livre da tabela 1.I. As setas em pontilhado indicam as transições de absorção obtidas experimentalmente. Em tracejado estão indicadas as transições que foram utilizadas para a realização das excitações nas medidas de emissão. Em linha contínua as transições observadas experimentalmente na emissão. Lembremos que as transições observadas experimentalmente foram entre os níveis Stark de cada multipleto envolvido na transição. 8

Figura 2. 1 À esquerda, o procedimento realizado para a produção das amostras e à direita a evolução temporal da temperatura do forno durante o processo de reação. 15

Figura 2. 2 Espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} para o grupo I (diluição em KBr com 10% em massa de Er_2BaZnO_5). Linha cheia (——) amostra obtida a partir de grãos menores do que 37 μm. Linha tracejada (------) amostras obtidas a partir de grãos menores do que 74 μm e maiores do que 37 μm. Linha pontilhada (·····) amostra obtida a partir de estruturas maiores do que 74 μm. 17

Figura 2. 3 Espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} para o grupo II (diluição em KBr com 30% em massa de Er_2BaZnO_5). Linha pontilhada (·····) amostra obtida a partir de grãos maiores do que 74 μm. Linha tracejada (------) amostras obtidas a partir de grãos menores do que 74 μm e maiores do que 37 μm. 18

Figura 2. 4 Processo para a produção das pastilhas. 19

Figura 2. 5 Esquema simplificado da definição do ângulo θ_1 utilizado para a realização das medidas experimentais apresentadas na figura 2.4. O ângulo θ_1 é modificado através da rotação da amostra. fi - feixe incidente e fr - feixe refletido. 20

Figura 2. 6 Parte do espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ da amostra de Er_2BaCuO_5 para ângulos θ_1 como definido na figura 2.5. 20

Figura 2. 7 Parte do espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ da fase Er_2BaZnO_5. As três curvas identificadas em linha cheia, tracejada e pontilhada indicam posições diferentes, escolhidas aleatoriamente, para a focalização do feixe de medida sobre a superfície da amostra. 24

Figura 3. 1 Representação esquemática da reflexão difusa e especular que ocorrem em um grão da amostra. 26

Figura 3. 2 Esquema mostrando as definições da espessura da amostra "d" em uma medida de absorção por transmissão e do caminho médio de penetração da luz (d) na superfície de uma amostra, em uma medida de absorção por reflexão. 27

Figura 3.3 Representação da geometria utilizada para a equação 3.3. 28

Figura 3. 4 Esquema do aparato experimental para medidas de absorção. Na figura temos: monocromadores (M_1 e M_2), detectores (D_1 e D_2), espelhos esféricos (E_2 e E_3), espelhos planos (E_1 e E_4) e o modulador (Mod.). 28

Figura 3. 5 Resultado da medida de reflexão difusa armazenado durante a realização de um experimento. Esse resultado corresponde à transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ da amostra de (Er0.05Y0.95)2BaZnO5. Temperatura: 70 K. Resolução: 5 cm-1. 29

Figura 3. 6 Resultado da medida de reflexão difusa da amostra utilizada como referência para o cálculo da equação 3.4. Como amostra de referência foi utilizada uma pastilha de KBr puro. Temperatura: 70 K. Resolução: 5 cm^{-1}. 30

Figura 3. 7 Resultado final obtido através da equação 3.4 para a absorbância do íon Er3+ na transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ da amostra de (Er0.05Y0.95)2BaZnO5. Temperatura: 70 K. Resolução: 5 cm^{-1}. 30

Figura 3. 8 Espectro de absorção da amostra de Er_2BaCuO_5. Espectro sem tratamento computacional para eliminação de ruído. O nível de ruído, δA, na absorbância é da ordem de 0.035 e o sinal de absorbância A no ponto indicado é de 0.315. Isso nos leva a uma relação sinal/ruído de 9. Temperatura: 1.9 K. Resolução: 10 cm^{-1}. 31

Figura 3. 10 Esquema simplificado de um sistema de três níveis de energia para definir o processo de luminescência. 32

Figura 3. 11 Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de luminescência. Na figura temos: monocromadores (M_1 e M_2), detectores (D_1 e D_2), espelhos esféricos (E_2 e E_3), espelhos planos (E_1, E_4, E_5 e E_6), suportes para filtros (F_1 e F_2) modulador (Mod.), lente convergente (L_1) e o filtro de prismas (FP). 33

Figura 3. 12 Esquema de níveis de energia de dois centros absorvedores para ilustrar a técnica de excitação seletiva de sítios. 34

Figura 3. 13 Banda de emissão do corante utilizado. 35

Figura 3. 14 Espectro da linha do laser de corante da Spectra Physics mostrando a instabilidade na posição e na intensidade do feixe. Na curva com quadrados temos o máximo centrado em 5440.7 Å enquanto que na curva com os círculos o máximo está em 5444.0 Å. O ajuste inicial foi feito em 5441.6 Å (indicado pela seta). 36

Figura 3. 15 Esquema do sistema secundário montado para acompanhar a evolução temporal da posição e a intensidade do feixe do laser de corante. 37

Figura 3. 16 Espectro da linha do laser de corante da Spectra Physics sendo acompanhada pelo sistema secundário descrito no texto. A curva com quadrados tem máximo em 5444.7 Å e a curva com círculos em 5445.7 Å. A posição inicial de ajuste foi em 5445.2 Å (indicado pela seta). 38

Figura 3. 17 Esquema simplificado de um sistema de dois níveis para a análise do sistema de medida de tempos de vida de estados excitados. 39

Figura 3. 18 Diagrama de blocos mostrando os sinais que chegam ao lock-in e os que são posteriormente armazenados no computador. 40

Figura 3. 19 Esquema simplificado do sistema utilizado para medidas de tempo de vida. M_1 - monocromador; E_1, E_4, E_5 e E_6 - espelhos planos; E_2 e E_3 - espelhos esféricos; L_1, L_2 e L_3 - lentes convergentes; F_1 e F_2 - filtros; D_1 - detector; Mod. - modulador e FP - filtro de prismas. 41

Figura 4. 1 Espectro de absorção na região de 11700 a 20000 cm^{-1}, em temperatura de ~30 K, para as amostras de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaCu_{0.25}Zn_{0.75}O_5$ e $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaCu_{0.50}Zn_{0.50}O_5$. 43

Figura 4. 2 Espectros de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5, na temperatura de 2 K, cobrindo o espectro de medida de nosso aparato experimental. 46

Figura 4. 3 Espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ para o óxido de érbio puro. Ao lado esquema de níveis para mostrar os níveis envolvidos nas transições observadas experimentalmente. 47

Figura 4. 4 Espectro de absorção da transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$ para a amostra de Er_2BaZnO_5. Temperatura: 2 K. Resolução: 10 cm^{-1}. 47

Figura 4. 5 Espectro de absorção da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. As linhas estão centradas em 18355 (a), 18336 (b), 18314 (c) e 18307 cm^{-1} (d). T = 2 K. Resolução: 5 cm^{-1}. 48

Figura 4. 6 Espectro de absorção para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. A linha de mais baixa energia pode ser decomposta em duas linhas *a* e *b*, centradas em 15204 e 15207 cm^{-1}, respectivamente. Na parte inserida, tem-se o espectro completo da transição. 49

Figura 4. 7 Espectro de absorção das amostras de $Er_2BaCu_{0.05}Zn_{0.95}O_5$ (linha cheia), $Er_2BaCu_{0.5}Zn_{0.5}O_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaCuO_5 (linha tracejada), na transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. 49

Figura 4. 8 Espectro de absorção das amostras de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$ (linha cheia), $(Er_{0.1}Y_{0.9})_2BaZnO_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaZnO_5 (linha tracejada), na transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$. 51

Figura 4. 9 Espectro de absorção das amostras de $(Er_{0.5}Y_{0.5})_2BaCuO_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaCuO_5 (linha cheia), na transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. 52

Figura 5. 1 Espectro de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5 (parte superior) superposto ao espectro de emissão do laser de argônio (parte inferior). Nele vemos que a linha 488,1 nm é coincidente com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ do íon Er^{3+}. 54

Figura 5. 2 Espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Resolução 4 cm^{-1}. 55

Figura 5. 3 Espectro de luminescência mostrando somente a região de mais alta energia da transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. As linhas "as" (18316 cm^{-1}) e "bs" (18309 cm^{-1}) são atribuídas a presença do íon Er^{3+} ocupando os dois sítios da amostra. Ao lado, o esquema simplificado dos níveis de energia envolvidos nas transições (*as* e *bs*). 55

Figura 5. 5 Esquema de níveis de energia mostrando que as transições dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o estado fundamental de um mesmo sítio possuem os mesmos estados finais. 57

Figura 5. 6 Esquema de níveis de energia para mostrar que as linhas de maior energia dos espectros de luminescência são transições entre os níveis de menor energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ (a) e $^4F_{9/2}$ (b) e o estado fundamental. 57

Figura 5. 7 Espectro de luminescência da transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Resolução: 4 cm^{-1}. 58

Figura 5. 8 Espectros de luminescência mostrando somente a região de mais alta energia da transições $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. As linhas "af" (15207 cm^{-1}) e "bf" (15204 cm^{-1}) são atribuídas a

presença do íon Er^{3+} ocupando os dois sítios da amostra. Ao lado, o esquema simplificado dos níveis de energia envolvidos nas transições (*as* e *bs*). 59

Figura 5. 9 Superposição dos espectros de luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Neste caso temos a identificação de 5 linhas pertencentes ao sítio denominado α. A região de mais baixa energia foi omitida na figura. 60

Figura 5. 10 Superposição dos espectros de luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Neste caso temos a identificação de 5 linhas pertencentes ao sítio denominado β. A região de mais baixa energia foi omitida na figura. 60

Figura 6. 1 Espectro de luminescência mostrando somente as linhas de maior energia da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. 64

Figura 6. 2 Escala de posições para o estado fundamental. As setas vermelhas com base redonda indicam linhas provenientes de transições de um sítio. As setas azuis com base quadrada indicam as transições do outro sítio. Ao lado, um esquema de níveis para identificar as transições referentes às linhas de maior energia. 65

Figura 6. 3 Espectro de luminescência mostrando o aparecimento de 3 novas linhas de emissão na região de maior energia. Ao lado, um esquema de níveis para identificar as transições referentes às linhas de maior energia. 66

Figura 6. 4 Espectro de luminescência mostrando o aparecimento de mais uma linha de emissão na região de maior energia. Ao lado, um esquema de níveis para identificar as transições referentes às linhas de maior energia. 67

Figura 6. 5 Resumo das análises realizadas anteriormente. 68

Figura 6. 6 Análise das diferenças em energias entre as linhas. 68

Figura 6. 7 À esquerda, a discriminação realizada para os níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ de ambos os sítios. À direita, as linhas de maior energia do espectro de luminescência em altas temperaturas, referentes às transições dos níveis dos multipletos $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental. No espectro, as duas linhas internas pertencem ao mesmo sítio enquanto as linhas externas ao outro. 69

Figura 6. 8 Espectros de luminescência para (a) 2 K, (b) 13 K, (c) 37 K, (d) 56 K, (e) 83 K, (f) 125 K, (g) 170 K e (h) 240 K. 72

Figura 6. 9 Esquema de níveis de energia para indicar as transições de absorção (a) e emissão (b) entre os estados do multipleto $^4S_{3/2}$ e o estado fundamental do multipleto $^4I_{15/2}$.para o sítio β. O mesmo esquema pode ser utilizado para fazer a analise para o sítio α. 73

Figura 6. 10 Evolução das populações dos níveis de energia relacionados às linhas *bs* e *1s* (para o sítio β). Em quadrados, a curva $(A_{bs}/(A_{bs}+A_{1s}))$ x T e em círculos, a curva $(A_{1s}/(A_{bs}+A_{1s}))$ x T. O melhor ajuste foi para $\Delta E = 51\ cm^{-1}$. 75

Figura 6. 11 Evolução das populações dos níveis de energia relacionados com as linhas *as* e *2s* (para o sítio α). Em quadrados, a curva $(A_{as}/(A_{as}+A_{2s}))$ x T e em círculos, a curva $(A_{2s}/(A_{as}+A_{2s}))$ x T. O melhor ajuste foi para $\Delta E = 24.3\ cm^{-1}$. 75

Figura 7. 1 Esquema dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para os sítios α e β. 77

Figura 7. 2 Espectro de emissão para o sítio β. A excitação seletiva foi feita com energia centrada em 18354,0 cm^{-1}. T = 2 K. Resolução = 5 cm^{-1}. 78

Figura 7. 3 Parte de mais baixa energia do espectro apresentado na figura 7.2 mostrando a posição das linhas centradas em 17906, 17922 e 17941 cm^{-1}, com larguras de 11,4, 10,9 e 12,5 cm^{-1}, respectivamente. T = 2 K. Resolução 5 cm^{-1}. 79

Figura 7. 4 Espectro de emissão para o sítio α. A excitação seletiva foi feita com energia centrada em 18337 cm^{-1} (5453 Å). T =2 K. Resolução = 5 cm^{-1}. 80

Figura 7. 5 Superposição das regiões de mais alta energia para a excitação do sítio β (linha azul) e sítio α (linha vermelha). 80

Figura 7. 6 Parte de mais baixa energia do espectro da figura 8.4 para o sítio α, mostrando a existência de três linhas nessa região. As linhas estão centradas em 17957, 17919 e 17907 cm^{-1}, com largura de linha de 10, 13 e 10 cm^{-1}, respectivamente. T = 2 K. Resolução: 5 cm^{-1}. 81

Figura 7. 7 Espectro de emissão para o sítio β. Na figura estão incluídos os tempos de vida de cada linha medidos simultaneamente ao espectro de emissão. 82

Figura 7. 8 Espectro de emissão para o sítio α. Na figura são incluídos os tempos de vida de cada linha medidos simultaneamente ao espectro de emissão. 82

Lista de Tabelas

Tabela 1. I - Valores de energia para os níveis de energia do íon Er^{3+} livre e em várias matrizes cristalinas. S.Hüfner,Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds,Academic Press, New York, 1978. 7

Tabela 2. I - Comparação dos valores de absorbância do pico em 18176 cm^{-1} para 30% (Grupo II) e 10% (Grupo I) de diluição da amostra de Er_2BaZnO_5 em KBr. 17

Tabela 5. I - Identificação das cinco primeiras linhas dos sítios α e β. Esta identificação é feita baseada nas figuras 5.14 e 5.15. Os valores de energia estão em cm^{-1}. 61

Tabela 7. I Posição das transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ para o sítio β, em baixa temperatura (2 K). 79

Tabela 7. II Posição das transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ para o sítio α, em baixa temperatura (2 K). 83

Tabela 8. I Posições experimentais para os níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$, do íon Er^{3+}, para os dois sítios na amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. 86

Tabela 8. II Posição experimentais dos níveis de energia do estado fundamental ($^4I_{15/2}$), do íon Er^{3+}, para os dois sítios presentes na amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. 87

Principais equipamentos e acessórios utilizados

M1 - Monocromador da Jarrell-Ash 0.5m (rede: 1180 linhas/mm; dispersão 16Å/mm; fenda variável)

M2 - Monocromador da Jarrell-Ash 0.25m (rede: 590 linhas/mm; dispersão 0,64Å/mm; fenda fixa de 100μm)

M3 - Monocromador da Jarrell-Ash 0.5m (rede: 1180 linhas/mm; dispersão 16Å/mm; fenda variável)

D1 - Fotomultiplicadora: R636 - 10 - GaAs(Cs); range: 2000 - 9000Å

D2 - EGG Judson - Detector de germânio - Modelo J16D (IR)

Espelhos: diâmetro: 10.5 cm; foco: 1m

Laser: Lexel Laser INC. 516 Ar serial 12607

Laser de Corante: Spectra Physics

Modulador: SR540 Chopper - Stanford Research Systems Inc

Amplificador lock-in: SR530 - Stanford Research Systems Inc

Fonte de alta tensão: Tektronix - modelo PS325

Multímetro (leitura de temperatura): Hewlett Packard 34401A

Computador: Gateway 2000 386sx/16MHz

Criostato: Intermagnetics immersion cryostat

Filtros de cor e de densidade: Oriel Corporation

Pré-amplificador: EGG 113 low-pass amplifier

Osciloscópio: Tektronix 2221A

Resumo

A família de óxidos Re_2BaCuO_5 (Re = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) é frequentemente encontrada como impureza na síntese dos supercondutores óxidos de alta temperatura ($ReBa_2Cu_3O_{7-x}$). Uma família isoestrutural a essa é a família de óxidos Re_2BaZnO_5. Em ambos os casos, uma série de estudos têm sido realizados em espectroscopia ótica. No entanto, nenhuma atenção especial é dada ao íon Er^{3+} como dopante desses óxidos. Nesta tese foi promovida com sucesso, através de medidas de absorção, luminescência e tempos de vida de estados excitados dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ e de excitação seletiva de sítio do multipleto $^4S_{3/2}$, a completa identificação experimental dos níveis de energia do multipleto excitado ($^4S_{3/2}$) e fundamental ($^4I_{15/2}$), do íon Er^{3+}, na a amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Os resultados obtidos e aqui apresentados são inéditos e mostram a existência de comunicação, por transferência de energia, entre os dois sítios presentes no material.

Abstract

The family of oxides Re_2BaCuO_5 (Re = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y) have been found very often as impurities in the synthesis of high-temperature superconducting $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ oxides. The family of oxides Re_2BaZnO_5 is isostructural to the first one. In both cases, optical spectroscopy had been applied to the study of them. Some works had been published in both cases but no attention has been given to erbium as dopant of these oxides. In this work we successfully carried out the experimental identification of the fundamental ($^4I_{15/2}$) and the excited ($^4S_{3/2}$) configurations of the erbium ion in $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. This identification had been made with absorption, luminescence and time decay measurement of the $^4S_{3/2}$ and $^4F_{9/2}$ multipletes and site selective excitation of the $^4S_{3/2}$ multiplete. These results are original and show the energy transference between two different sites in the material.

1. Introdução

1.1. A amostra

Muito se tem feito para o entendimento da supercondutividade em supercondutores óxidos de alta temperatura ($ReBa_2Cu_3O_{7-x}$, Re = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, e Y) descobertos por Chu e colaboradores em 1987 [1]. O que se sabe é que a fase Re_2BaCuO_5 é frequentemente encontrada como impureza na síntese desses materiais. Conhecidos como "fase verde" (*green phase*), pela sua cor verde, os óxidos são isoestruturais entre si e suas estruturas foram determinadas por Michel e Raveau em 1982 [2].

Trabalhos foram realizados, em espectroscopia ótica, para estes materiais [3]. A fase verde é um material policristalino que pode ser obtido através de reação de estado sólido e possui transparência numa região ótica pequena. Por outro lado, a fase é interessante para ser estudada uma vez que apresenta propriedades magnéticas [4].

A estrutura desses compostos foi determinada por Michel e Raveau e posteriormente confirmada por Hazen et al em 1987 [5]. A fase verde se cristaliza em uma estrutura ortorrômbica e pertence ao grupo espacial P_{nma} [6]. A representação da estrutura cristalina da fase é apresentada na figura 1.1, para o caso da amostra com Re = Y^{3+}. Nela vemos que cada íon de Y^{3+} está ligado a sete oxigênios formando um prisma trigonal recoberto (*capped trigonal prism*).

A formação da estrutura dos prismas recobertos e a indicação das posições dos íons de Y^{3+} pode ser visualizada com maior clareza na figura 1.2. Os átomos de oxigênio O'_1 , O'_2 e O_2 na parte superior da figura 1.2(a) juntamente com os átomos de oxigênio O'_1 , O'_2 e O_2 da parte inferior formam um prisma dentro do qual encontra-se o íon de Y^{3+}, identificado como A1. O recobrimento ocorre quando ligamos os átomos de oxigênio O'_2 e O_2 superiores e inferiores ao átomo de oxigênio O_3. O mesmo processo de visualização pode ser aplicado à figura 1.2(b). Os oxigênios O'_1 , O_1 e O_2 na parte superior e os oxigênios O'_1 , O_1 e O_2 na parte inferior formam o prisma com o íon de Y^{3+} no seu interior e o recobrimento ocorre na ligação de O_1 e O_2 ao oxigênio O_3.

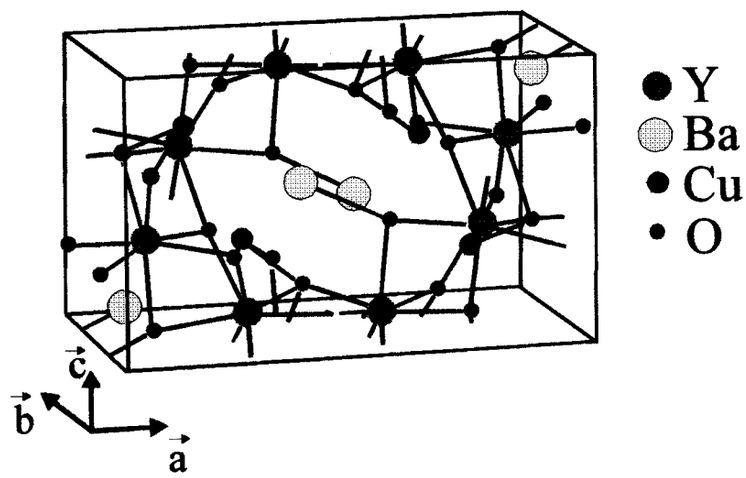


Figura 1. 1 Estrutura cristalina do composto Y_2BaCuO_5. J.Am.Ceram.Soc.,72,(12)2351-54(1989).

Na figura 1.3 é apresentada a junção dos dois prismas que também pode ser vista na figura 1.1. Nela vemos a formação da estrutura A_2O_{11} a partir de estruturas AO_7, unidas pela face hachurada. Para facilitar a visualização, repare que a estrutura triangular hachurada é formada pelos oxigênios O_2 e O_3 das figuras 1.2(a) e (b). Em resumo, cristalograficamente tem-se a presença de dois sítios, ambos ocupados por íons de Y^{3+} [7].

Medidas de susceptibilidade magnética e calor específico mostraram a existência de uma transição de fase antiferromagnética em torno

de 30 K para a sub-rede do cobre e um subsequente ordenamento antiferromagnético, para temperaturas ainda menores, para a sub-rede do elemento terra-rara. Este ordenamento foi observado para a maioria desses óxidos [8].

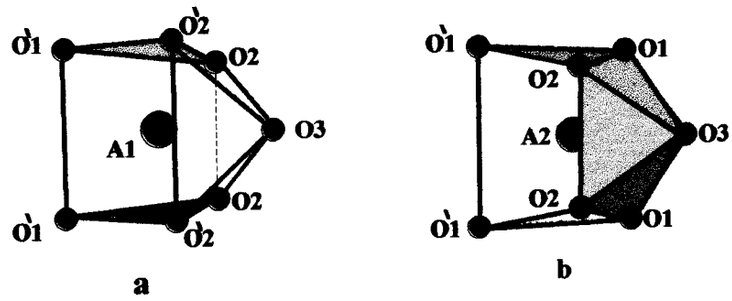


Figura 1. 2 Em detalhe os poliedros de coordenação de cada um dos sítios ocupados pelos íons de Y^{3+} no composto Y_2BaCuO_5. As posições são indicadas por A1 em (a) e A2 em (b), respectivamente. Journal of Solid State Chemistry,43,73-80(1982).

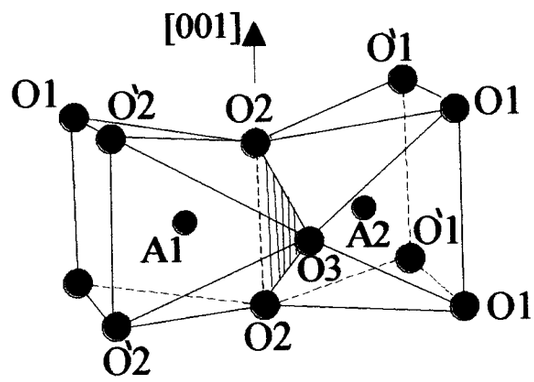


Figura 1. 3 Junção das estruturas AO_7 para a formação da estrutura A_2O_{11}. Journal of Solid State Chemistry,43,73-80(1982).

Como já foi mencionado, isoestrutural ao composto Y_2BaCuO_5 é a fase Er_2BaCuO_5, em que íons de Er^{3+} substituem os íons de Y^{3+}. Para esse composto, em 1988, Agladze et al através do estudo da reflexão difusa em amostras de $(Y_{0.99}Er_{0.01})_2BaCuO_5$ observaram a existência de um ordenamento magnético para o íon Er^{3+}, numa temperatura de 16.5 K [9].

Óxidos de composição semelhante à anteriormente descrita, mas com modificação do metal de transição (Y_2BaMO_5 onde M = Cu ou Zn), também são interessantes, uma vez que ambos compostos são semicondutores

e apresentam estruturas similares, porém com propriedades magnéticas diferentes.

No caso do composto $Y_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ ($0 \leq x \leq 1$) Michel e Raveau relataram que com o aumento do valor de x a amostra adquiria cor cada vez mais verde. Acrescentaram ainda que o comportamento dos parâmetros da cela ortorrômbica é linear em função do parâmetro x. Na figura 1.4 é reproduzido o resultado original obtido por Michel e Raveau. Notemos que o parâmetro "a" cresce à medida que se aumenta a concentração de Cu, enquanto ocorre um decréscimo dos parâmetros "b" e "c" [10].

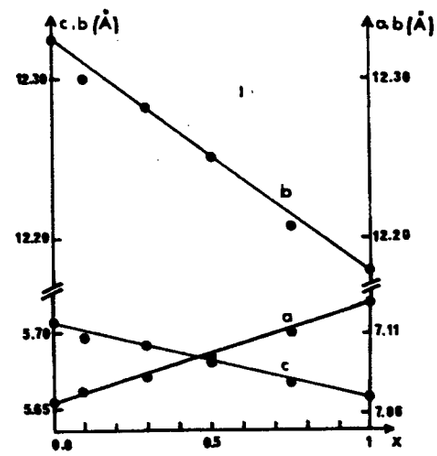


Figura 1. 4 Evolução dos parâmetros da cela primitiva observada por Michel e Raveau no composto $Y_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ em função do parâmetro x ($0 \leq x \leq 1$). Journal of Solid State Chemistry,49,150-156(1983).

Para o composto Y_2BaZnO_5, Michel e Raveau confirmaram que sua estrutura é similar àquela descrita anteriormente para o composto Y_2BaCuO_5 [10]. O composto Re_2BaZnO_5 pode se cristalizar de duas maneiras diferentes, dependendo do raio atômico do íon terra-rara. Uma delas, Re_2BaZnO_5 onde Re = Sm, Eu, Dy,...,Yb e Y, é ortorrômbica com grupo espacial P_{nma} [11]. A segunda onde Re = La ou Nd é tetragonal com grupo espacial $I_{4/mcm}$.

Além da semelhança de estrutura dos dois compostos acima, duas vantagens podem ser acrescentadas ao composto Re_2BaZnO_5. A primeira é a região de trabalho da qual faz parte todo o espectro na região visível, uma vez que a amostra é transparente nesta região. A segunda é que esse composto não apresenta propriedades magnéticas.

1.2. O íon Er^{3+}

O elemento érbio pertence à série dos lantanídeos, que é caracterizada pelo preenchimento progressivo da camada *4f*. Essa camada é mais interna e "blindada" pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$, cujas extensões radiais são maiores. Assim, os elétrons *4f* do érbio são fracamente perturbados pelas vizinhanças quando o elemento é introduzido em um sólido. O estado de ionização mais estável do érbio quando introduzido na fase verde é o trivalente. No estado triplamente ionizado, o Er apresenta configuração eletrônica [Xe] $4f^{11}$. Para essa configuração podemos escrever o hamiltoniano de íon livre na forma:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \qquad (1.1)$$

O primeiro componente do hamiltoniano, H_0, considera a energia cinética e potencial dos elétrons. A próxima parcela do hamiltoniano, H_{ee}, introduz na solução a interação eletrostática entre os elétrons *4f*. Desta contribuição obtemos níveis de energia caracterizados pelos números quânticos L e S e que são denominados termos. O número quântico S dá a multiplicidade $(2S+1)$ de cada termo. A próxima e última interação a ser considerada no hamiltoniano de íon livre é a interação spin-órbita, H_{SO}. A interação magnética H_{SO}, juntamente com a contribuição da interação eletrostática, H_{ee}, são responsáveis pela estrutura de níveis de energia dos elétrons *4f* do íon livre.

Para o caso do íon Er^{3+} estas duas últimas interações são da mesma ordem de grandeza. O que nos interessa, no momento, é que os níveis de energia oriundos dessas interações são caracterizados pelo número quântico J. Para cada valor de J temos $(2J+1)$ estados com diferentes valores de M_J. Denominaremos de "multipleto" o conjunto de estados com diferentes valores de M_J, mas com mesmo valor de J e que, portanto, possuem a mesma energia. Todas estas informações podem ser resumidas na notação $^{2S+1}L_J$, que identifica

cada um dos níveis de energia do íon livre. Na figura 1.5 temos uma representação esquemática de níveis de energia para mostrar a influência de cada uma das partes do hamiltoniano da equação 1.1. Também pode ser vista a ordem de grandeza da separação entre níveis, à medida que as diversas parcelas são levadas em conta. Na figura está incluída a ação do campo cristalino, H_{cc}, que será comentada adiante.

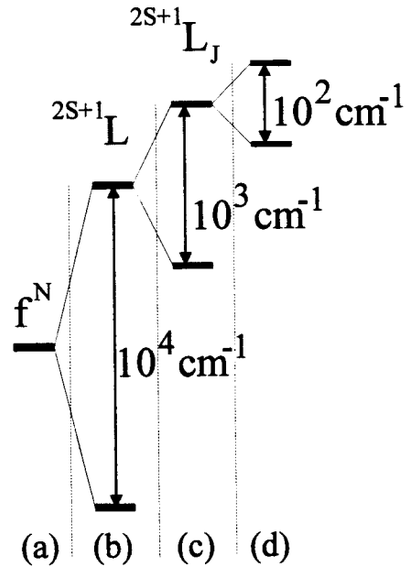


Figura 1. 5 Esquema de níveis de energia que ilustra o efeito dos vários termos do hamiltoniano da equação 2.1. (a) H_0, (b) $H_0 + H_{ee}$, (c) $H_0 + H_{ee} + H_{SO}$ e (d) $H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{cc}$. Também estão indicados valores de ordem de grandeza das separações entre níveis.

Na primeira coluna da tabela 1.I são apresentados valores para os níveis de energia do íon livre Er^{3+}. Na mesma tabela temos também valores para a posição do centro de gravidade desses níveis em vários materiais. Estes valores de energia são gerados pela próxima contribuição que deve ser incluída ao hamiltoniano da equação 1.1. Essa nova interação é a interação eletrostática que surge entre o íon e suas vizinhanças quando este íon é colocado em uma rede cristalina. A ação do que denominaremos de campo cristalino reflete-se num desdobramento dos níveis de energia do íon livre em outros níveis. Estes novos níveis são denominados níveis Stark e no caso do íon Er^{3+}, que possui J semi-inteiro, a degenerescência é levantada em até $(2J+1)/2$ estados.

Experimentalmente, observa-se, para o íon Er^{3+}, linhas espectrais devido a transições intraconfiguracionais *4f-4f*. Essas transições são proibidas

por dipolo elétrico devido à regra de seleção de paridade. No entanto, essa regra pode ser quebrada pela atuação do campo cristalino sobre o íon Er^{3+} permitindo, desta forma, a transição. Na amostra em estudo temos a presença de dois sítios, sem centro de inversão. Esse fato leva a uma mistura dos estados *4f* com paridades diferentes permitindo, desta forma, as transições intraconfiguracionais por dipolo elétrico. Nos trabalhos experimentais trabalharemos com a hipótese de que o campo cristalino em torno do íon Er^{3+} levante a degenerescência dos multipletos no número máximo de níveis Stark.

Tabela 1. I - Valores de energia para os níveis de energia do íon Er^{3+} livre e em várias matrizes cristalinas. S.Hüfner,Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds,Academic Press, New York, 1978.

Term	Free ion	LaF_3	ErES[b]	$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	$LaCl_3$	$LaBr_3$	Y_2O_3
$^4I_{15/2}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$^4I_{13/2}$	6485	6480			6481	6475	6458
$^4I_{11/2}$	10,123	10,123	10,113	10,109	10,111		10,073
$^4I_{9/2}$	12,345	12,350	12,366	12,349	12,351	12,338	12,287
$^4F_{9/2}$	15,182	15,235	15,207	15,182	15,175	15,149	15,071
$^4S_{3/2}$	18,299	18,353	18,327	18,284	18,290	18,260	18,072
$^2H_{11/2}$	19,010		19,087	19,055			18,931
$^4F_{7/2}$	20,494	20,492	20,457	20,426			20,267
$^4F_{5/2}$	22,181	20,161	22,121	22,078	22,067	22,021	21,894
$^4F_{3/2}$	22,453	22,494	22,461	22,436	22,409	24,369	22,207
$^2H_{9/2}$	24,475	24,526	24,515	24,464	24,433		24,304
$^4G_{11/2}$	26,376	26,368	26,348	26,297	26,271	26,180	26,074
$^2G_{9/2}$	27,319	27,412	27,360	27,285		27,159	
$^2K_{15/2}$	27,584		27,660	27,649			
$^2G_{7/2}$	27,825	28,081	27,970	27,940			
$^2P_{3/2}$	31,414	31,501	31,480		31,384	31,284	31,186
$^2P_{1/2}$				32,630			
$^2K_{13/2}$			32,960				
$^4G_{5/2}$			33,250				
$^4G_{7/2}$	33,849	33,995	33,930				33,697
$^2D_{5/2}$			34,810				
$^4G_{9/2}$			36,370				

[b] $Er(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Um fato a ser remarcado, na tabela 1.I, é que a posição do centro de gravidade dos níveis de energia apresenta variações da ordem de 100 cm^{-1}. Em alguns poucos casos essa diferença pode chegar a 200 cm^{-1}, ou seja, para o estudo do íon Er^{3+} em um material podemos tomar o íon livre como ponto de partida para a identificação das transições observadas experimentalmente.

Com os dados da tabela 1.I construiu-se o diagrama de níveis que é apresentado na figura 1.6. No diagrama, as setas em pontilhado indicam as transições de absorção que foram observadas na amostra de Er_2BaZnO_5 e que estão apresentadas no capítulo 4. Em linha tracejada estão representadas as transições que foram utilizadas para a excitação das amostras de Er_2BaZnO_5 e $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, nas medidas de luminescência. Em linha contínua estão assinaladas as transições observadas nos experimentos de luminescência.

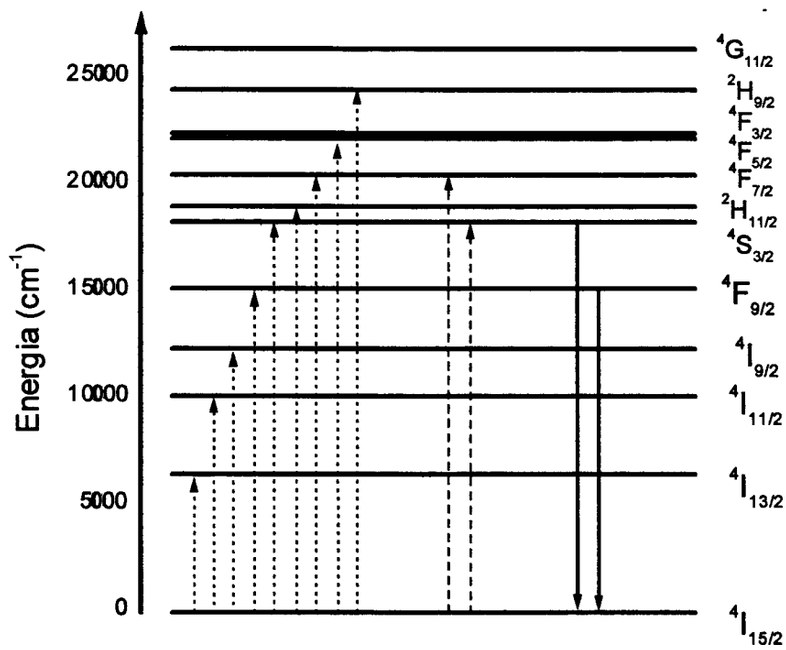


Figura 1. 6 Esquema de níveis de energia construído a partir dos valores de energia para o íon livre da tabela 1.I. As setas em pontilhado indicam as transições de absorção obtidas experimentalmente. Em tracejado estão indicadas as transições que foram utilizadas para a realização das excitações nas medidas de emissão. Em linha contínua as transições observadas experimentalmente na emissão. Lembremos que as transições observadas experimentalmente foram entre os níveis Stark de cada multipleto envolvido na transição.

1.3. Motivação e objetivos

Do que foi mencionado nos itens 1.1 e 1.2 podemos dizer que a principal motivação deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema que permita a obtenção de espectros de absorção e luminescência para o estudo do material policristalino de fórmula estrutural $(Er_{1-y}Y_y)_2BaZnO_5$ com $0 \leq y < 1$. O primeiro objetivo desta tese é a obtenção do sistema de medida que deverá

operar a temperaturas de 1.8 K até temperatura ambiente. Como segundo objetivo, a nominação dos grupos de transições obtidas nos espectros de absorção e luminescência e a completa identificação e separação das posições dos níveis de energia relativos dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ para os dois sítios cristalográficos do sistema $(Er_{1-y}Y_y)_2BaZnO_5$.

1.4. Metodologia

Uma série de trabalhos para a caracterização das propriedades óticas das famílias Re_2BaZnO_5 e Re_2BaCuO_5 tem sido realizada [3]. Entretanto, até onde conhecemos, nenhum tratamento especial foi dado ao íon Er^{3+} nesses óxidos.

Como dito anteriormente, a fase é isoestrutural na substituição do elemento terra-rara. O Er assume a forma trivalente e é um elemento que possui transições eletrônicas na região verde do espectro eletromagnético. Importante ainda é que uma das transições observadas nesta região é a transição para o multipleto $^4S_{3/2}$, de fácil identificação e estudo. O íon Er^{3+} é um bom candidato para ser utilizado como sonda estrutural não só pelas transições no visível, mas também por apresentar as características de um elemento terra-rara: a presença de vários grupos de linhas bem separadas e a divisão deste grupo de linhas em várias linhas finas.

A metodologia empregada nesta tese foi a introdução do íon Er^{3+} no material semicondutor policristalino de composição $(Er_{1-y}\ Y_y)_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$, para $0 < y \leq 1$ e $0 < x \leq 1$, e o estudo das transições entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon através de medidas de absorção, luminescência, luminescência em função da temperatura, tempos de vida de estado excitado e excitação seletiva de sítios.

Tratando-se de um material policristalino, a obtenção de espectros de absorção por transmissão não é viável. Assim, mesmo com as dificuldades de baixo nível de sinal, devido ao tipo de material em estudo, foi feita a

análise da luz difusa refletida pela amostra para a obtenção dos espectros de absorção. Para os espectros de emissão a metodologia será a mesma empregada tradicionalmente.

1.5. Apresentação da tese

A presente tese está dividida em 7 capítulos, em duas partes. Na primeira parte temos os capítulos 2 e 3, nos quais apresentamos o método de produção das amostras e a descrição e funcionamento dos sistemas experimentais de medidas de absorção, luminescência, excitação seletiva de sítio e tempos de vida de estados excitados. Na segunda parte (capítulo 4 ao 8), temos a apresentação dos espectros experimentais, a discussão e análise destes espectros e as conclusões da tese.

No capítulo 2 é descrito o processo para a obtenção das amostras e o estudo realizado para determinação das melhores condições experimentais de medida.

O capítulo 3 trata em separado as técnicas espectroscópicas utilizadas nesta tese. Inicialmente, no item 3.2, temos a apresentação da técnica de absorção seguida da técnica de luminescência no item 3.3. Logo a seguir, no item 3.4, temos a excitação seletiva de sítios e tempos de vida de estados excitados no item 3.5. Em cada caso será apresentado e discutido o funcionamento do sistema utilizado para a obtenção dos resultados experimentais.

Iniciando a segunda parte temos o capítulo 4, no qual são apresentados os espectros de absorção. Neste capítulo consegue-se mostrar a ocupação de dois sítios pelo íon Er^{3+} bem como obter as posições dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$. Destes resultados não conseguimos separar as linhas que pertencem a cada sítio.

O capítulo 5 contém os espectros de luminescência e medidas de tempos de vida de estados excitados. Com os mesmos, conseguimos levantar uma possível discriminação dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ e identificamos as posições dos quatro primeiros estados excitados do multipleto fundamental ($^4I_{15/2}$).

Em seguida, no capítulo 6, temos os espectros de luminescência em função da temperatura. Com o acompanhamento da intensidade das linhas em função da variação da temperatura conseguimos isolar as duas linhas do multipleto $^4S_{3/2}$ pertencentes a cada um dos sítios, que denominamos de sítios α e β. Ainda neste capítulo analisamos a evolução das populações dos níveis do multipleto $^4S_{3/2}$, em função da temperatura, para confirmar a discriminação das linhas medidas.

No capítulo 7 temos as medidas de excitação seletiva. No item 7.2 são apresentados os espectros obtidos para a excitação do sítio β. Destes espectros identificamos os oito níveis de energia do multipleto $^4I_{15/2}$ para este sítio. No item seguinte, 7.3, temos os espectros de excitação seletiva do sítio α que permitiram a identificação dos oito níveis do multipleto $^4I_{15/2}$ do sítio α, bem como a demonstração de comunicação entre os sítios α e β.

Finalmente, no capítulo 8, apresentamos as principais conclusões da tese e um resumo de trabalhos que poderão ser realizados em investigações futuras.

2. Preparação das Amostras

2.1. Introdução

Neste capítulo apresentamos, no item 2.2, um resumo dos diversos procedimentos já utilizados para a produção da amostra que foi estudada nesta tese. É apresentado, também, o procedimento adotado neste trabalho para a produção das amostras. No item 2.3 será levantada e analisada a questão sobre o tamanho de grão da amostra, a diluição da amostra em uma matriz e a utilização de um suporte mecânico para facilitar o manuseio da amostra. Uma análise da configuração ótica utilizada no desenvolvimento do equipamento de medida será realizada no item 2.4. Finalizando o capítulo, no item 2.5 comentamos a respeito da reprodutibilidade dos espectros de absorção.

2.2. Processo de reação

Iniciaremos com uma revisão bibliográfica dos processos utilizados para a produção das amostras. As amostras utilizadas neste trabalho são materiais policristalinos de fórmula $(Er_xY_{1-x})_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ obtidos através da mistura dos óxidos de Er_2O_3, Y_2O_3, CuO, ZnO e $BaCO_3$, nas respectivas composições molares. Esse tipo de material foi primeiro isolado e estudado por Michel e Raveau em 1982. A síntese das amostras ocorreu através de reação de estado sólido em cadinho de platina e sem preocupação com a atmosfera de reação. O processo de reação teve sua temperatura mantida em 1173 K para descarbonização durante 12 horas, seguido de um aumento da temperatura para 1273 K por um período de mais 24 horas [12]. Esses

pesquisadores isolaram e determinaram a estrutura da fase A_2BaCuO_5, com A = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb.

No ano seguinte, os mesmos pesquisadores sintetizaram a nova série, de fórmula Ln_2BaZnO_5 onde Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, e Y [13]. Neste caso, utilizaram o mesmo processo anteriormente apresentado, sendo a temperatura de reação mantida em 1373 K. Em 1984, ainda Michel e Raveau investigaram uma nova composição de fórmula $Y_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ obtida pelo mesmo processo [13].

Udagawa et al utilizaram em 1987 este mesmo tipo de material para estudos de espectroscopia Raman e infravermelha [14]. As amostras neste caso foram obtidas por reação de estado sólido a uma temperatura de reação de 1173 K por apenas 24 horas.

Taïbi et al, em 1988, produziram amostras de Ln_2BaZnO_5 onde Ln = La e Nd [15]. Para isso utilizaram o mesmo processo de Michel e Raveau.

Já em 1989, Loo et al prepararam amostras de Re_2BaCuO_5 para o estudo de espectroscopia Raman. A mistura dos óxidos para preparação da amostra era prensada em pastilhas de aproximadamente 70 mm de diâmetro e aquecida a uma temperatura de 1223 K por 12 horas ou mais. Terminado o período, as amostras eram moídas e o pó resultante novamente prensado em pastilhas. As novas pastilhas eram re-aquecidas à temperatura de 1223 K por 12 horas ou mais [16]. A prensagem, o aquecimento e re-moagem eram repetidos até a obtenção de bons resultados experimentais. Os pesquisadores não fazem referência à duração do processo de re-prensagem.

Taïbi et al em 1989 prepararam amostras com temperatura de reação de 1173 K por 12 horas. Em seguida, aumentaram a temperatura de reação para 1273 K, nas amostras de lantânio e neodímio, e para 1373 K, para amostras de ítrio, por um período de mais 24 horas [17].

Em investigações sobre a estabilidade da fase Ln_2BaCuO_5 (Ln = Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Sm e Yb) Nakahigashi et al produziram amostras, em 1989, por reação de estado sólido a temperatura de 1173 K por 24 horas [18].

Em 1990, Jones et al utilizaram temperatura de reação de 1173 K e uma temperatura de 1073 K para sinterização da amostra de Er_2BaCuO_5 [19]. Além destas duas etapas utilizaram ainda uma etapa de reação em atmosfera inerte de O_2 a uma temperatura de 1173 K.

Salinas-Sanchez et al prepararam a fase verde a uma temperatura de reação de 1223 K por 48 horas. Durante este período realizaram duas interrupções para moagem com o objetivo de homogeneização do produto de reação [20]. O tempo de interrupção para homogeneização não foi mencionado.

Dareys et al em 1997 obtiveram a fase Nd_2BaZnO_5 através de dois processos de reação de estado sólido [21]. No primeiro processo a temperatura de reação foi de 1173 K, por um período de 24 horas. Em seguida a amostra era resfriada lentamente à temperatura ambiente. No segundo caso, a temperatura foi mantida em 1173 K por um período de 17 horas, após as quais o produto de reação foi prensado e novamente aquecido a uma temperatura de 1423 K por vários dias. Dareys et al não comentam sobre o tempo de re-prensagem.

No decorrer dos anos, desde o trabalho de Michel e Raveau [12], vários processos foram utilizados para a preparação da amostra em estudo. Em todos os casos mostrou-se, através de análises de raios-x, que a amostra resultante era composta de uma única fase. Assim sendo, tomou-se como padrão, neste trabalho, o seguinte processo de produção de amostras: inicialmente procede-se à pesagem dos elementos que compõem a amostra, nas devidas composições molares. Com o auxílio de um almofariz de ágata, misturam-se os componentes para uma homogeneização visual da mistura. A

mistura é, então, transferida para um cadinho de alumina o qual é levado a um forno para reação. O forno é aquecido até 1323 K durante aproximadamente uma hora sendo essa temperatura mantida por mais 144 horas (6 dias). Após este período, o forno é resfriado espontaneamente até a temperatura de 373 K quando, então, a amostra é retirada e o processo finalizado. Nas 24 e 48 horas após o início do processo, a amostra é retirada do forno e transferida para o almofariz, onde é triturada com o objetivo de homogeneizar o produto de reação. Recolocada no cadinho, a amostra é retornada ao forno que teve sua temperatura mantida em 1323 K. O procedimento de interrupção no processo de reação leva em média 10 minutos para ser executado (figura 2.1).

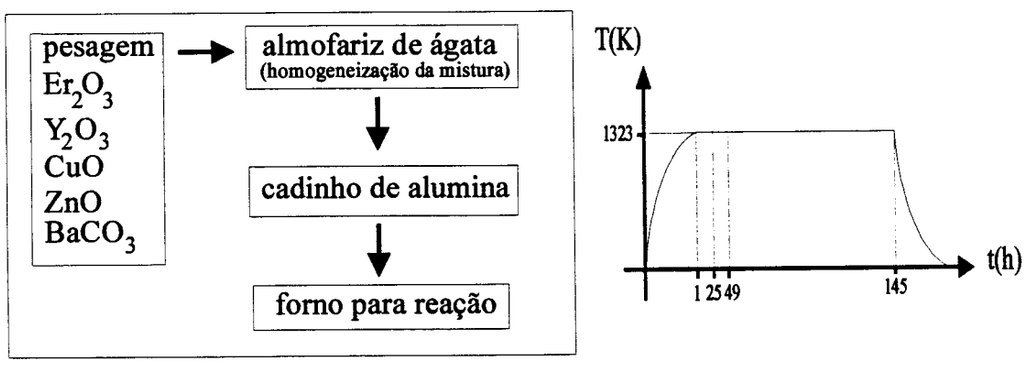


Figura 2. 1 À esquerda, o procedimento realizado para a produção das amostras e à direita a evolução temporal da temperatura do forno durante o processo de reação.

Esse procedimento para a produção das amostras leva em conta um tempo grande de reação garantindo, desta maneira, a formação da fase. As amostras foram submetidas à análise de raios-x para confirmação da monofase. A temperatura de reação segue a padronização para a produção da fase, sendo que Kiyotoka et al, em 1989, relatam que a fase ortorrômbica Y_2BaCuO_5 é estável até 1473 K. Relatam também que uma nova fase com simetria cúbica e obtida quando este composto é aquecido acima de 1538 K [22].

2.3. Preparação das amostras para medidas óticas

Materiais policristalinos podem ser estudados de duas maneiras: analisando-se a estrutura microscópica do grão, para a qual devem ser considerados os níveis eletrônicos, as ligações químicas, a estrutura cristalina, etc... e/ou analisando-se a estrutura entre os grãos e as vizinhanças desses grãos. Neste caso, há que se considerar a superfície dos grãos, as interfaces, o tamanho do grão, a distribuição de tamanho de grão, a orientação, a porosidade da amostra, etc...

No trabalho em questão, está-se interessado na obtenção de informações acerca da estrutura interna ou microscópica dos grãos que compõem a amostra. No entanto, aspectos do tamanho de grão do material não devem ser desconsiderados, porque o tamanho do grão é importante no estudo da luz difusa refletida pelo material.

Precedendo os trabalhos com as medidas óticas, realizou-se um estudo a fim de se obter melhores amostras para medida. Foram estudados os tamanhos de grão utilizados para a preparação da pastilha, a diluição da amostra em alguma matriz e a utilização de uma matriz como suporte mecânico para facilitar o manuseio da amostra.

No primeiro caso foram investigadas três classificações para os tamanhos dos grãos: grãos menores do que 37 μm, maiores do que 37 e menores que 74 μm e os maiores do que 74 μm. A forma de separação utilizada foi a de peneiramento, isto é, o produto final da reação é colocado em uma peneira de 74 μm que está acoplada à peneira de 37 μm. Estruturas maiores do que 74 μm são retidas na primeira peneira enquanto as menores caem para a peneira de 37 μm, onde ficam retidas as estruturas maiores que 37 e menores do que 74 μm. Estruturas menores que 37 μm passam pelas duas peneiras.

Com os grãos assim classificados foram preparados dois grupos de pastilhas, obtidas a partir da mistura da amostra em brometo de potássio (KBr). O grupo I, obtido a partir de 10%, e o grupo II, com 30% em massa de Er_2BaZnO_5. Nas figuras 2.2 e 2.3 são apresentados os espectros de absorção para a transição entre os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$, sofridas pelo íon Er^{3+}, na amostra de Er_2BaZnO_5 dos grupos I e II, respectivamente, para diferentes tamanhos de grãos. Os resultados apresentam o mesmo número de picos e a mesma relação de intensidade entre eles. Entretanto, os valores obtidos para as absorbâncias do grupo II (figura 2.3) em relação ao do grupo I (figura 2.2) revelam um ganho para concentração de 30% e obtidas a partir da amostra com grãos maiores do que 74 μm. O resultado comparativo para o pico em 18176 cm^{-1} é resumido na tabela 2.I.

Tabela 2. I - Comparação dos valores de absorbância do pico em 18176 cm^{-1} para 30% (Grupo II) e 10% (Grupo I) de diluição da amostra de Er_2BaZnO_5 em KBr.

Tamanho do grão	Grupo I	Grupo II	Razão da absorbância: grupo II/I
Grão > 74μ	0.05	0.40	8
74μ > grão > 37μ	0.08	0.21	2.6
Grão < 37μ	0.17	-	-

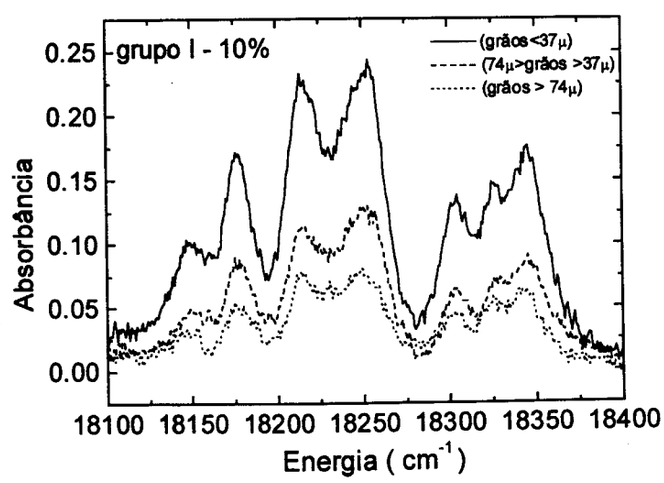


Figura 2. 2 Espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} para o grupo I (diluição em KBr com 10% em massa de Er_2BaZnO_5). Linha cheia (——) amostra obtida a partir de grãos menores do que 37 μm. Linha tracejada (-------) amostras obtidas a partir de grãos menores do que 74 μm e maiores do que 37 μm. Linha pontilhada (·····) amostra obtida a partir de estruturas maiores do que 74 μm.

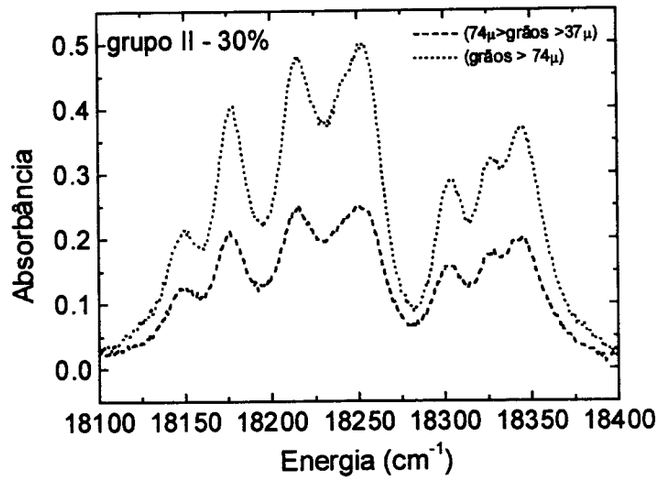


Figura 2. 3 Espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} para o grupo II (diluição em KBr com 30% em massa de Er_2BaZnO_5). Linha pontilhada (.....) amostra obtida a partir de grãos maiores do que 74 μm. Linha tracejada (------) amostras obtidas a partir de grãos menores do que 74 μm e maiores do que 37 μm.

Do resultado da tabela podemos concluir que obtivemos um ganho maior de sinal para concentração maior (grupo II). Esse resultado é esperado uma vez que quando aumentamos a concentração de Er na amostra estamos aumentando o número de íons Er^{3+} no volume de análise iluminado pelo feixe de medida, e, portanto aumentando a absorção de luz na amostra. Desta forma, uma maior variação na intensidade do feixe de medida pode ser percebida na região de absorção da amostra. Esse fato também se reflete na relação sinal/ruído dos espectros obtidos, a qual é maior para o grupo II, visto que as curvas apresentam-se menos ruidosas.

Em seguida à análise do tamanho de grão, estudou-se a possibilidade de utilizar-se um suporte mecânico para facilitar o manuseio das amostras, uma vez que o produto final de reação apresenta-se na forma de pó. Tentou-se a diluição da fase em KBr. No entanto, após o pastilhamento, esse procedimento mostrou-se inadequado, pois as pastilhas obtidas apresentavam uma superfície com alta reflexão especular, indesejável para as medidas pretendidas por reflexão de luz difusa. Decidiu-se por pastilhamento da amostra pura. Terminada a reação no forno, a amostra é transferida para o almofariz de ágata para ser homogeneizada. Em seguida, a amostra, na forma de pó, é colocada em um pastilhador e submetida a uma pressão de 4 toneladas/cm^2 para obtenção de pastilhas de 1 cm de diâmetro e de 1 mm de espessura, aproximadamente. Concluído o processo de pastilhamento, as pastilhas são aquecidas a uma temperatura de 1073 K para sinterização por 12

horas, sendo posteriormente resfriadas espontaneamente até a temperatura ambiente. Este processo de sinterização é necessário a fim de obter-se uma pastilha mais dura para manuseio, substituindo-se, desta forma, a sustentação mecânica em uma matriz transparente.

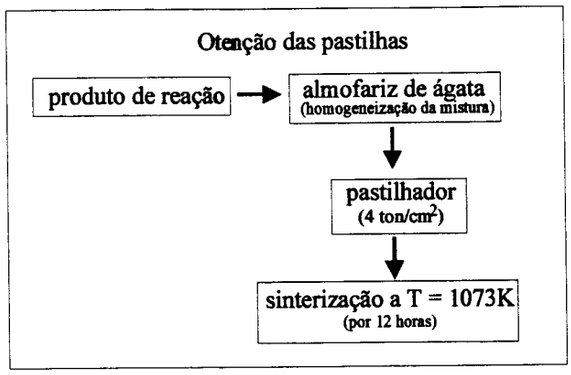


Figura 2. 4 Processo para a produção das pastilhas.

Por último, nenhum tratamento da superfície, tal como polimento, foi utilizado após o pastilhamento e a sinterização. Na superfície do grão existe uma interrupção do arranjo atômico tornando sua superfície diferente da sua estrutura interna. Ao polir ou tratar mecanicamente a superfície existe a possibilidade de recristalização em pequenos grãos com características diferentes das internas, além de possibilitar a introdução de material não desejado sobre a superfície polida.

2.4. O sistema ótico utilizado para as medidas de absorção

Definida a forma final da pastilha a ser utilizada para as medidas experimentais, passou-se a um estudo para a definição do arranjo experimental das medidas de absorção e luminescência.

Toda a investigação experimental de absorção realizada neste trabalho foi feita utilizando-se a luz refletida difusamente pela amostra. Na figura 2.3 temos a representação simplificada da geometria utilizada para a obtenção dos espectros vistos na figura 2.4. Esses são resultados experimentais para diversos valores do ângulo, θ_i, formado entre o feixe incidente e a normal

à superfície da amostra. A amostra de Er_2BaCuO_5 foi utilizada para a obtenção desses resultados e manteve-se um ângulo de 90° entre o feixe de medida e o eixo ótico do ramo de detecção e análise, sendo o ângulo θ_1 modificado pela rotação da amostra.

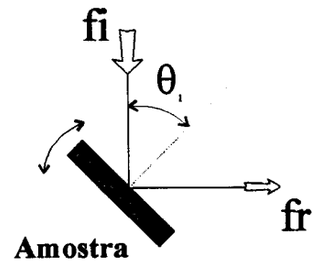


Figura 2. 5 Esquema simplificado da definição do ângulo θ_1 utilizado para a realização das medidas experimentais apresentadas na figura 2.4. O ângulo θ_1 é modificado através da rotação da amostra. fi - feixe incidente e fr - feixe refletido.

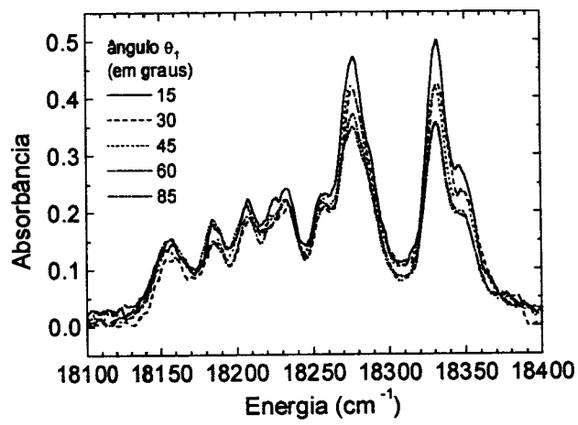


Figura 2. 6 Parte do espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ da amostra de Er_2BaCuO_5 para ângulos θ_1 como definido na figura 2.5.

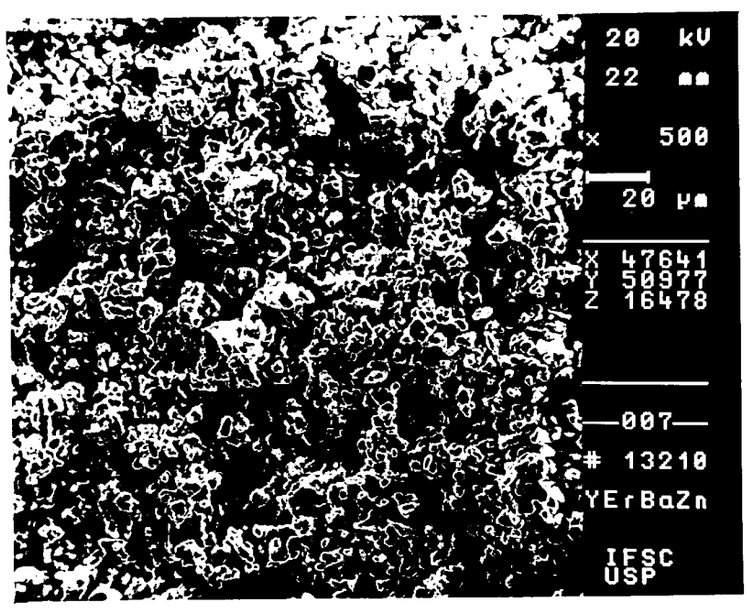
Os espectros de absorção vistos na figura 2.6 mostram que o ângulo θ_1 não é crítico para medidas de absorção utilizando-se a luz difusa refletida pela amostra. Essa afirmação pode ser feita, pois os espectros de absorção apresentados são muito parecidos. Lembremos que este resultado é válido e foi generalizado para uma situação particular em que um ângulo de 90° foi mantido entre o eixo ótico de medida (feixe incidente - fi) e de análise (feixe refletido - fr). Ângulos próximos ao ângulo de reflexão especular não foram analisados devendo por isso serem desconsiderados da análise anterior.

A manutenção de um ângulo de 90 graus entre a excitação e a análise se justifica uma vez que o equipamento utilizado no laboratório de Magneto-Ótica permite acesso ótico ao criostato através de quatro janelas dispostas a 90° entre si. Desta forma, uma única possibilidade de ângulo entre a excitação e a análise é possível para medidas por reflexão difusa.

2.5. *Comentários sobre a superfície da amostra*

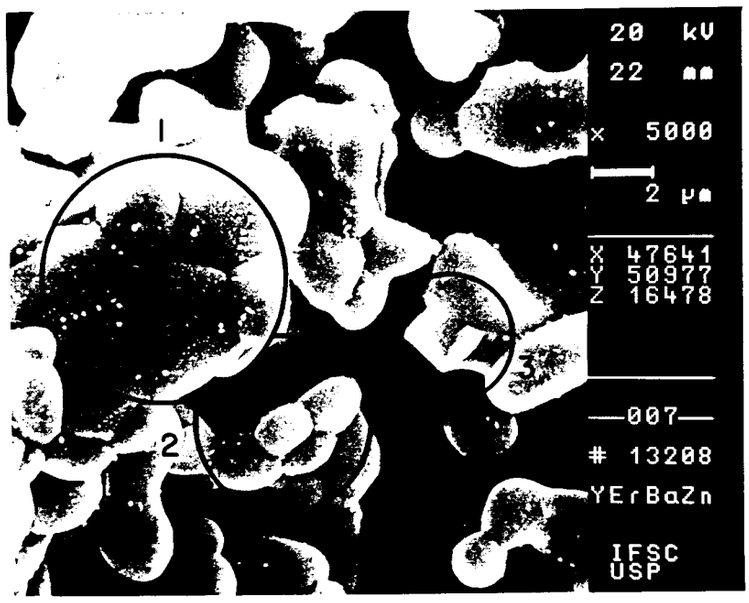
As amostras passaram por um processo de pastilhamento na preparação da superfície para medida ótica. Com o auxílio de um microscópio ótico pode-se verificar a ocorrência de uma destruição parcial de alguns grãos na interface ar/pastilha, o que leva a uma inomogeneidade granular da superfície. A visualização da superfície pode ser obtida através de um microscópio eletrônico de varredura. A seguir apresentamos uma sequência de fotografias.

Na fotografia 2.1 tem-se um resultado a partir do pó da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$ que é utilizado para pastilhamento. Neste caso o aumento foi de 500 vezes, podendo ser observada certa homogeneidade da superfície analisada. Para aumento de 5.000 vezes (fotografia 2.2), vê-se que o pó é composto por várias estruturas microscópicas. Algumas maiores (1), que se apresentam formadas por grãos muito bem sinterizados, e outras menores (2) com mesma característica. Ainda nesta fotografia, pode-se observar a ocorrência de estruturas fraturadas (3).



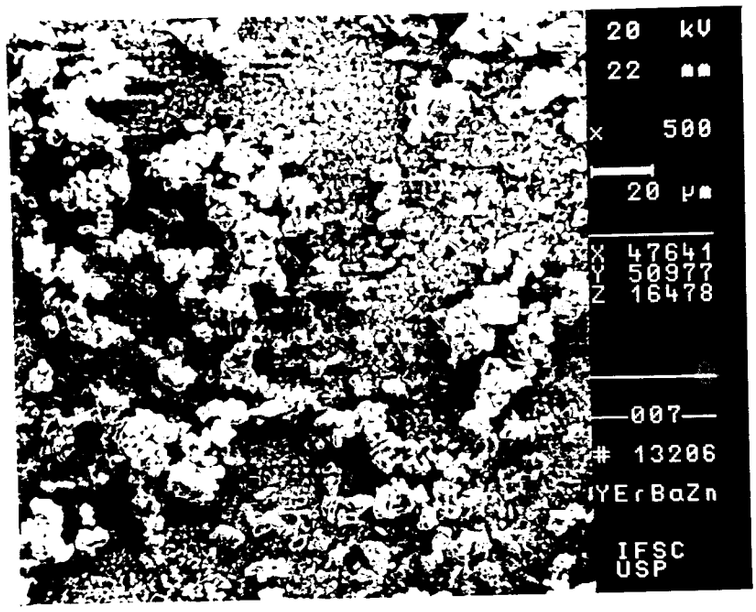
Fotografia 2.1 Fotografia do pó de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, terminado o processo de reação.

Após o pastilhamento e o processo de sinterização, a amostra apresenta uma superfície que pode ser visualizada na fotografia 2.3. O aumento é de 500 vezes e permite a observação de uma superfície aproximadamente plana com algumas estruturas presas a ela. Estas estruturas podem surgir a partir do manuseio da amostra ao fixá-la no porta-amostra. A fotografia 2.4 mostra em detalhe uma destas estruturas. Para 5.000 vezes de aumento, visualiza-se a presença de grãos quebrados (1) bem como de aglomerados de grãos muito bem sinterizados (2) e (3).

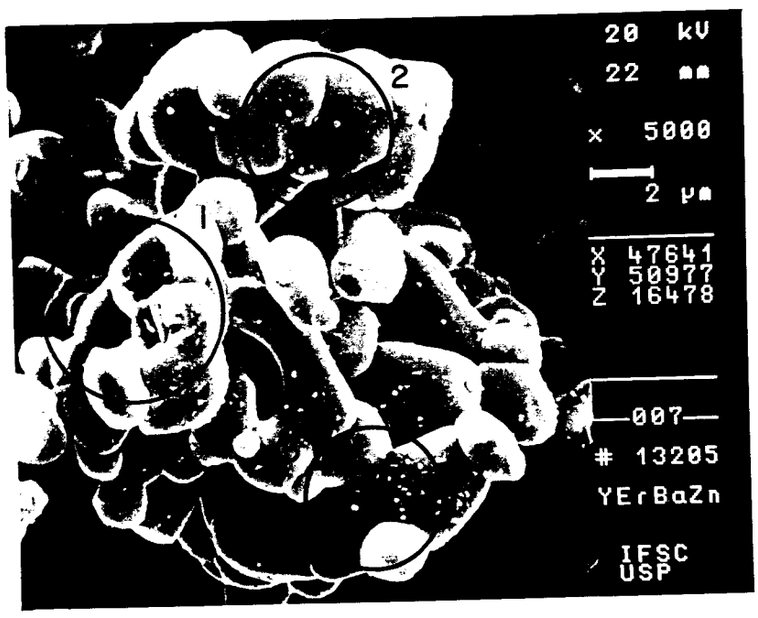


Fotografia 2.2 Ampliação de parte da fotografia 2.1 mostrando a presença de estruturas maiores (1) e menores (2) bem sinterizadas. Em (3) também pode ser visto a presença de estruturas que sofreram ruptura.

A fotografia 2.5 mostra a superfície utilizada para estudo ótico. Na fotografia vemos que a superfície apresenta: grãos grandes com tamanhos variando de 4 a 5 µm (1); regiões com grãos pequenos com tamanho aproximado de 0.8 a 2 µm (2); grãos amassados (3); estruturas amassadas (4); regiões com estruturas compostas por grãos bem sinterizados (5); lacunas entre grãos ou entre estruturas (6); trincas em estruturas (7) e grãos quebrados (8).



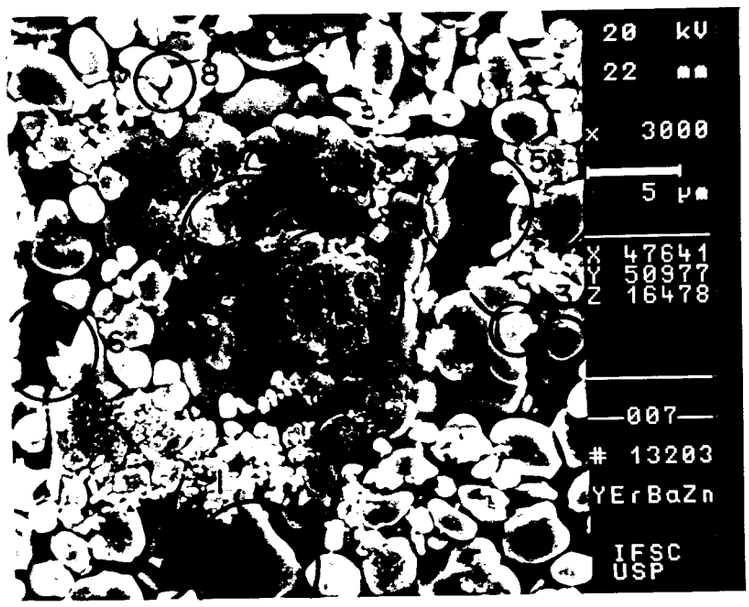
Fotografia 2.3 Superfície da amostra após terminados os processos de pastilhamento e sinterização.



Fotografia 2.4 Em detalhe uma das estruturas que estão sobre a superfície da amostra. Nela vê-se a presença de grãos com superfície quebrada (1). Essas estruturas podem ser originárias do processo de preparação de fixação da amostra no porta-amostras utilizado para a realização das medidas experimentais. Também podem ser visualizadas estruturas muito bem sinterizadas (2) e (3).

Dos resultados acima podemos levantar a questão sobre a reprodutibilidade das análises espectroscópicas obtidas a partir do volume da amostra analisado. Para resolver esta questão são apresentados, na figura 2.7,

espectros de absorção ótica da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, do íon Er^{3+}, obtidos a partir da focalização do feixe de medida em três posições diferentes da superfície da amostra. Da figura é possível observar a reprodutibilidade dos espectros, com pequena alteração das intensidades de alguns picos. Esse fato nos leva à conclusão preliminar de que o volume da amostra que será analisado não irá influenciar na obtenção dos espectros de absorção e luminescência no estudo proposto nesta tese.



Fotografia 2.5 Superfície da amostra preparada para a realização dos estudos óticos. Nela tem-se a presença de grãos grandes com tamanho variando de 4 a 5 µm (1); grãos pequenos com tamanho aproximado de 0.8 a 2 µm (2); grãos amassados (3); estruturas amassadas (4); regiões com estruturas compostas por grãos bem sinterizados (5); lacunas entre grãos ou entre estruturas (6); trincas em estruturas (7) e grãos quebrados (8).

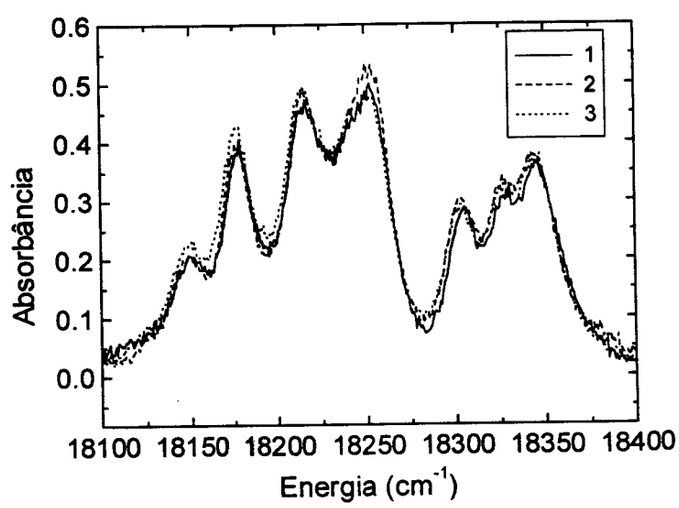


Figura 2. 7 Parte do espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ da fase Er_2BaZnO_5. As três curvas identificadas em linha cheia, tracejada e pontilhada indicam posições diferentes, escolhidas aleatoriamente, para a focalização do feixe de medida sobre a superfície da amostra.

3. Técnicas experimentais

3.1. Introdução

Conhecer o espectro de absorção de um material é de fundamental importância. A partir dele podemos determinar a posição das linhas ou bandas de absorção, as quais permitem a possibilidade de aplicação de outras técnicas tais como luminescência, excitação ou mesmo excitação seletiva de sítios.

A escolha de um equipamento de medida depende da resolução que se pretende, e da possibilidade de adaptação deste equipamento para o tipo de amostra em estudo. Para amostras cristalinas existe uma vasta oferta de equipamentos comerciais para medidas óticas cobrindo todo o espectro eletromagnético desde o UV até o IV.

Para o estudo de materiais policristalinos as dificuldades são maiores. Espectros de absorção, por exemplo, podem ser obtidos em medidas por transmissão para amostras diluídas em substância que não influencie no resultado final. Esse procedimento muitas vezes leva a um sinal de absorção pequeno, não permitindo a observação e estudo do que se pretende.

Neste capítulo estão descritas as técnicas experimentais que foram utilizadas para a realização desta tese. Inicialmente, no item 3.2, será abordada a técnica utilizada para a obtenção dos espectros de absorção ótica. No item 3.3 trataremos da técnica para a obtenção dos espectros de luminescência seguida pela abordagem da técnica de excitação seletiva de sítio, no item 3.4.

Por último, abordar-se-á a técnica para medida de tempos de vida de estados excitados.

3.2. *Absorção ótica*

A radiação refletida por uma amostra consiste de duas partes distintas: a reflexão regular ou especular e a reflexão difusa. A reflexão regular segue as leis da reflexão usualmente conhecidas. A reflexão difusa, por sua vez, provém da parte do fluxo luminoso incidente que penetra no interior da amostra (figura 3.1). Parte desta radiação retorna à superfície da amostra após ter sido parcialmente absorvida ou após ter sofrido múltiplos espalhamentos nos contornos dos grãos que a compõem.

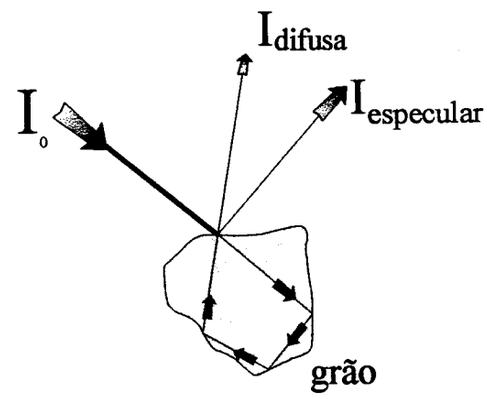


Figura 3. 1 Representação esquemática da reflexão difusa e especular que ocorrem em um grão da amostra.

A atenuação da parte difusa da reflexão, por absorção, dentro do volume da amostra, pode ser calculada através da lei de Bouguer-Lambert

$$I = I_0 \exp[-A]. \qquad (3.1)$$

A é a absorbância dada por:

$$A = k \cdot d \qquad (3.2)$$

k é coeficiente de absorção do material e d é a espessura da amostra.

Essa expressão é a mesma utilizada para medidas de absorção por transmissão. Neste último caso, *d* é realmente a espessura da amostra (figura 3.2.). Quando se utiliza a luz difundida pela amostra define-se o valor de *d* como sendo o caminho médio de penetração da luz na superfície da amostra. Neste caso poderíamos medir um valor médio para *d* o que resultaria na determinação de um valor médio para o coeficiente de absorção (*k*).

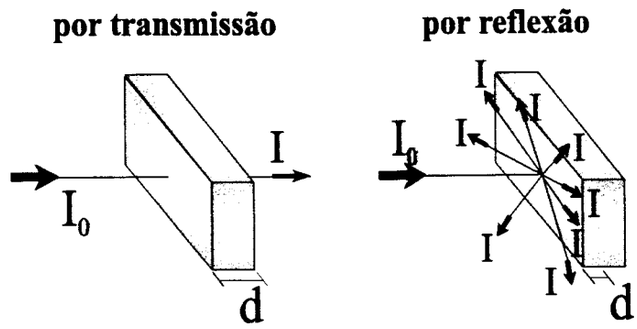


Figura 3. 2 Esquema mostrando as definições da espessura da amostra "d" em uma medida de absorção por transmissão e do caminho médio de penetração da luz (d) na superfície de uma amostra, em uma medida de absorção por reflexão.

São as equações de Fresnel que governam a reflexão especular que ocorre na superfície. Em contraste, nenhuma teoria geral é completamente válida para a reflexão difusa. O que pode ser dito é que existe a lei dos cossenos de Lambert, que não é derivada de nenhum princípio fundamental, mas que surge da observação de que toda a superfície opaca irradiada com intensidade constante parece uniformemente iluminada em todas as direções. De acordo com esta lei, a intensidade *B* de radiação difusa de uma superfície opaca de uma amostra não absorvedora é dada por:

$$B = \frac{I_0}{\pi} \cdot \cos(\alpha) \cdot \cos(\beta). \qquad (3.3)$$

Na equação I_0 é a projeção da intensidade na normal à superfície da amostra, α é o ângulo de incidência e β é o ângulo de observação, ambos medidos em relação à normal à superfície da amostra (figura 3.3).

Uma conseqüência da equação acima é que ela requer que a radiação difusa seja simetricamente distribuída em relação à normal à superfície da amostra, sem manter nenhuma relação com o ângulo de incidência.

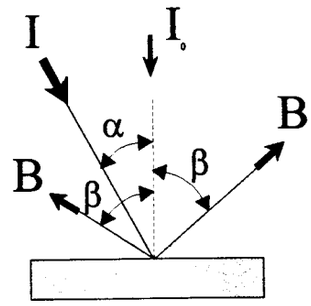


Figura 3.3 Representação da geometria utilizada para a equação 3.3.

Para medidas de absorção utilizamos a montagem representada esquematicamente na figura 3.4. Do feixe de medida faz parte o espelho esférico E_3, que forma a imagem da fonte de luz (lâmpada de W ou de Xe) na superfície da amostra. A luz difusa refletida pela amostra é então recolhida pelo espelho esférico E_2 e enviada para o monocromador M_1 ou M_2, através da rotação do espelho plano E_1. Antes de incidir na fenda de entrada do monocromador, a luz difusa recolhida pelo espelho E_1 passa pelo modulador.

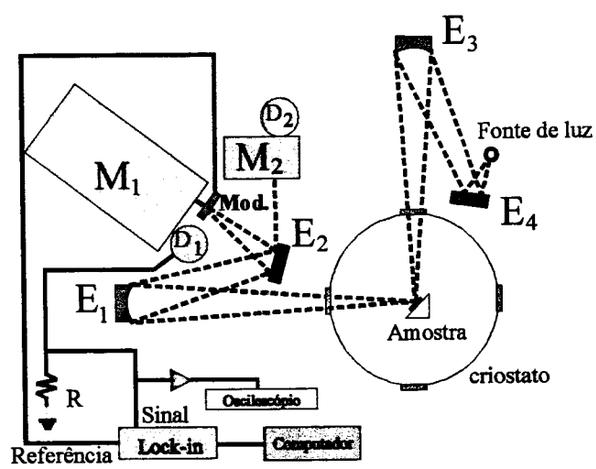


Figura 3. 4 Esquema do aparato experimental para medidas de absorção. Na figura temos: monocromadores (M_1 e M_2), detectores (D_1 e D_2), espelhos esféricos (E_2 e E_3), espelhos planos (E_1 e E_4) e o modulador (Mod.).

Como resultado final do sistema de medida apresentado, temos um sinal elétrico que é função do comprimento de onda e proporcional à

intensidade de luz que incidiu no detector. Um espectro é obtido se fizermos uma varredura em comprimento de onda com o monocromador, na região de interesse. A cada região de absorção tem-se uma diminuição na intensidade de luz difusa que é refletida pela amostra e que incide no detector. Essa atenuação segue a lei de Bouguer-Lambert (equação 3.1).

Desta forma, podemos calcular a absorbância como:

$$A = -\ln \frac{I}{I_0} \qquad (3.4)$$

I é a intensidade de luz difusa refletida pela amostra em estudo e I_0 a intensidade de luz difusa refletida pela superfície de uma amostra utilizada como referência. Entende-se amostra de referência como uma amostra transparente na região de estudo, ou seja, uma amostra que não apresente absorções na região de interesse. Neste trabalho utilizou-se uma pastilha obtida a partir de KBr puro como amostra de referência.

Na figura 3.5, mostramos um espectro de absorção do íon Er^{3+} na amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$ para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$. Para a mesma região espectral temos, na figura 3.6, o correspondente espectro da amostra de referência. Da figura podemos perceber que a relação sinal/ruído experimental, para uma constante de tempo típica da ordem de 30 ms, é de 20.

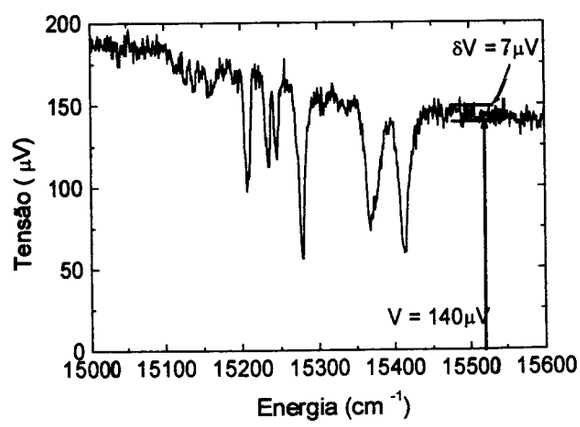


Figura 3. 5 Resultado da medida de reflexão difusa armazenado durante a realização de um experimento. Esse resultado corresponde à transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ da amostra de (Er0.05Y0.95)2BaZnO5. Temperatura: 70 K. Resolução: 5 cm-1.

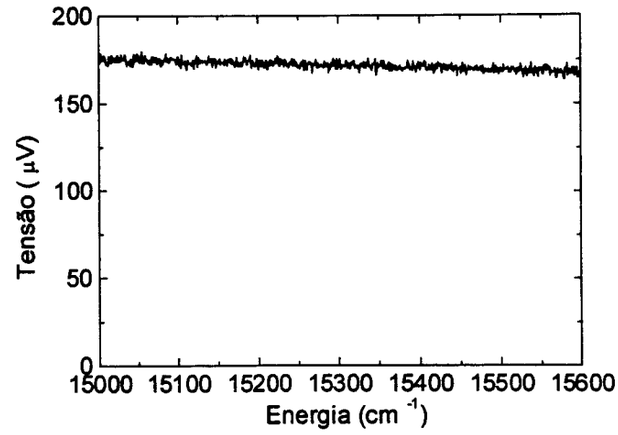


Figura 3. 6 Resultado da medida de reflexão difusa da amostra utilizada como referência para o cálculo da equação 3.4. Como amostra de referência foi utilizada uma pastilha de KBr puro. Temperatura: 70 K. Resolução: 5 cm^{-1}.

Na figura 3.7, apresentamos o resultado final, o espectro de absorção, após o cálculo da equação 3.4.

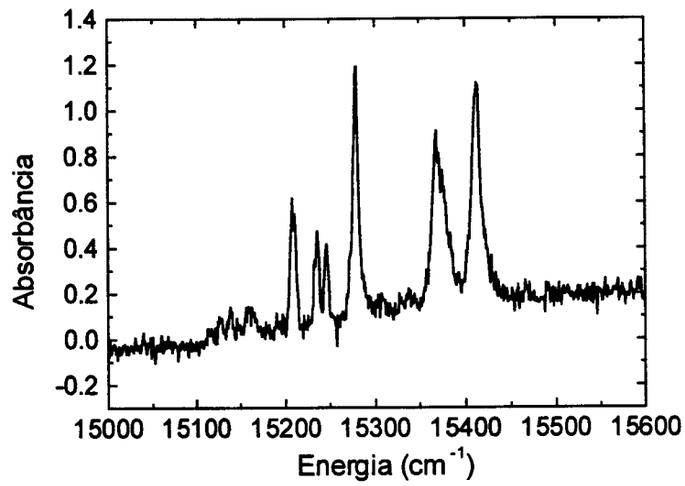


Figura 3. 7 Resultado final obtido através da equação 3.4 para a absorbância do íon Er3+ na transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ da amostra de (Er0.05Y0.95)2BaZnO5. Temperatura: 70 K. Resolução: 5 cm^{-1}.

Na figura 3.8 é apresentado o espectro da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ para a amostra de Er_2BaCuO_5. O nível de ruído, δA, na absorbância é da ordem de 0.035 e o sinal de absorbância A no ponto indicado é de 0.315. Isso nos leva a uma relação sinal/ruído de nove.

O resultado da figura 3.8 pode ser comparado ao resultado da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$ cujo espectro é apresentado na figura 3.9. Agora, δA = 0.032 e A = 0.118 o que leva a uma relação sinal/ruído, na absorbância, de 3.7. Quando abaixamos a concentração de érbio na amostra estamos simulando uma situação de baixo sinal de medida. Esse resultado nos leva a observar que estamos em condições de medir sinais em amostras que possuam concentração de íons érbio 20 vezes menores do que em Er_2BaCuO_5.

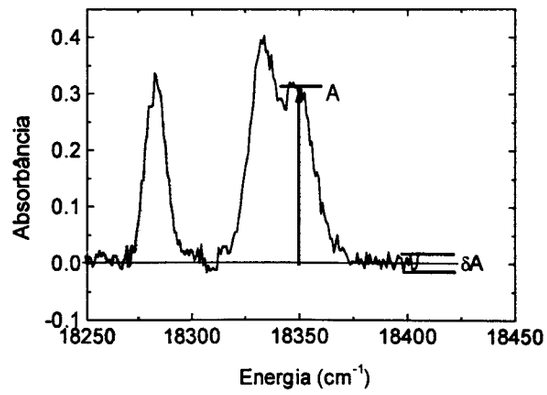


Figura 3. 8 Espectro de absorção da amostra de Er_2BaCuO_5. Espectro sem tratamento computacional para eliminação de ruído. O nível de ruído, δA, na absorbância é da ordem de 0.035 e o sinal de absorbância A no ponto indicado é de 0.315. Isso nos leva a uma relação sinal/ruído de 9. Temperatura: 1.9 K. Resolução: 10 cm^{-1}.

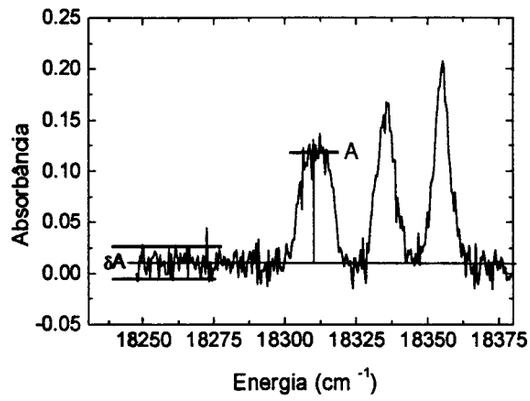


Figura 3. 9 Espectro de absorção da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2$ $BaZnO_5$ sem tratamento computacional para eliminação de ruído. Agora temos δA = 0.032 e A = 0.118 o que leva a uma relação sinal/ruído, na absorbância, de 3.7. Temperatura: 1.9 K. Resolução: 5 cm^{-1}.

3.3. Luminescência

O processo de luminescência (fotoluminescência, neste caso) consiste na absorção de um fóton de energia seguido pela emissão de um fóton de energia menor do que a do fóton absorvido. Trataremos apenas o processo de luminescência devido à excitação por feixe de bombeio. Para definir o processo, temos, na figura 3.10, a representação de um sistema atômico composto por três níveis de energia. No processo (1) o sistema atômico absorve um fóton de energia $h\nu_1$ do feixe de excitação sendo promovido do estado fundamental, de energia E_0, para um estado excitado de energia E_2. Deste estado, o sistema decai, por processo não radiativo (2), para o estado de energia E_1. O processo não radiativo possui tempo característico de decaimento muito menor do que o tempo característico do decaimento radiativo, neste caso (3). A seguir, o íon decai do estado de energia E_1 para seu

estado de menor energia, ou estado fundamental E_0, emitindo um fóton de energia $h\nu_2$, completando o ciclo do processo de luminescência.

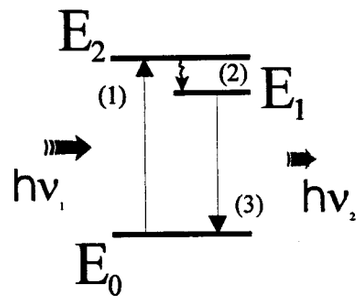


Figura 3. 10 Esquema simplificado de um sistema de três níveis de energia para definir o processo de luminescência.

O sistema utilizado no laboratório de Magneto-Ótica para medidas de luminescência é apresentado esquematicamente na figura 3.11. Nele, o feixe do laser passa pelo filtro de prismas e incide no espelho plano E_6, utilizado para desviar o feixe na direção do espelho plano E_5. O espelho plano E_5 desvia o feixe de luz laser na direção do espelho plano E_4, o qual desvia o feixe de luz laser na direção do espelho E_3. Antes de incidir no espelho E_4, o feixe passa por um filtro e uma lente convergente. A filtragem é feita com um filtro passa-baixo que transmite energias com comprimentos de onda menores do que 500 nm enquanto a lente serve como objeto focalizador do feixe, que será projetado pelo espelho esférico E_3 na superfície da amostra. Essa geometria foi adotada para permitir a utilização de parte do sistema de medidas de absorção ótica, descrito no item anterior.

Para o ramo de análise, temos o espelho E_2, que recolhe a luz de luminescência e a focaliza, em conjunto com o espelho E_1, na fenda de entrada do monocromador M_1 ou M_2. Neste ramo tem-se ainda o modulador, utilizado para modular a luz de luminescência a ser medida pelo sistema de aquisição de dados e um filtro F_1 que corta a luz de excitação que possa ter sido espalhada na direção do sistema de detecção. A escolha do filtro F_1 deve ser adequada à região de investigação.

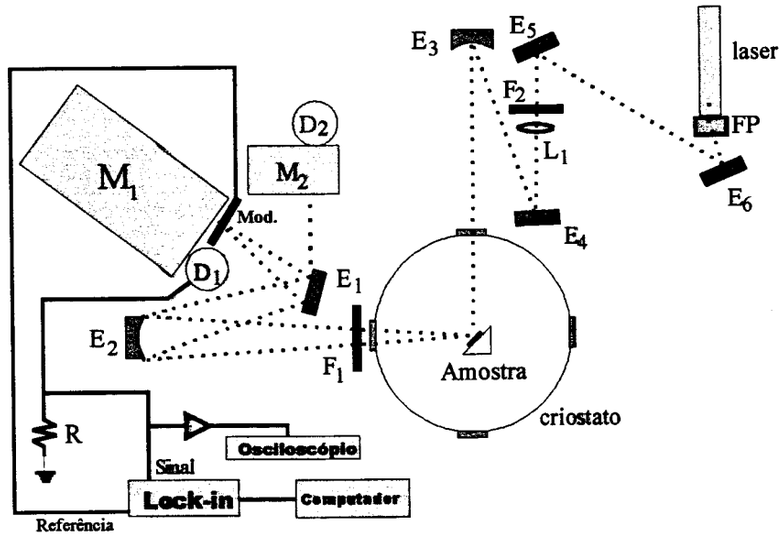


Figura 3. 11 Esquema simplificado do aparato experimental para medidas de luminescência. Na figura temos: monocromadores (M_1 e M_2), detectores (D_1 e D_2), espelhos esféricos (E_2 e E_3), espelhos planos (E_1, E_4, E_5 e E_6), suportes para filtros (F_1 e F_2) modulador (Mod.), lente convergente (L_1) e o filtro de prismas (FP).

A análise da luz de luminescência em suas componentes é feita pelo monocromador M_1 ou M_2. Uma vez detectada, a luz de luminescência é convertida em sinal elétrico, o qual será medido pelo amplificador lock-in. Do modulador vem o sinal de referência para o amplificador lock-in, que mede a amplitude do sinal elétrico que está em fase com o sinal de referência. A intensidade do sinal medido é função do comprimento de onda e proporcional ao número de fótons que incidiu no detector.

Um espectro de luminescência é obtido variando-se o comprimento de onda mediante a utilização de um monocromador, na região de emissão. É importante que se realize uma varredura prévia da região de emissão a fim de identificar-se o ponto de máximo sinal a ser medido. Este ponto servirá para o ajuste do sistema eletrônico do equipamento de medida. Feito isso o sistema se encontra em condições de medida.

Para medidas de temperatura o sistema possui um resistor calibrado, posicionado a cerca de 20 mm da posição da amostra.

3.4. *Excitação seletiva de sítio*

A espectroscopia laser de resolução de sítio supõe a existência de dois ou mais centros absorvedores diferentes na amostra em estudo. Na figura 3.12 mostramos a representação simplificada dos níveis de energia para um sistema composto de dois centros absorvedores, sendo que o centro 1 possui energias E_0, E_1 e E_2 e o centro 2 as energias E'_0, E'_1 e E'_2. Na figura 3.12a está representada a situação em que a excitação é coincidente com o nível E_2 do centro 1 (1). Neste caso, teremos como resposta um fóton de energia E_1-E_0 (3), acompanhada por um decaimento não radiativo do nível E_2 para E_1 do centro 1 (2). O centro 2 não participa do processo de emissão deste fóton. Para o caso da energia de excitação coincidente com a energia E'_2 (1') o centro 2 retornará ao estado fundamental através de uma transição não radiativa do centro 2 (2') seguida da emissão de um fóton de energia E'_1-E'_0 (3'). Assim, utilizando-se um laser sintonizável suficientemente monocromático para a excitação de uma amostra que contém centros absorvedores, obteremos como resposta um espectro de emissão individual de cada centro absorvedor. Essa técnica de excitação é conhecida como excitação seletiva de sítio.

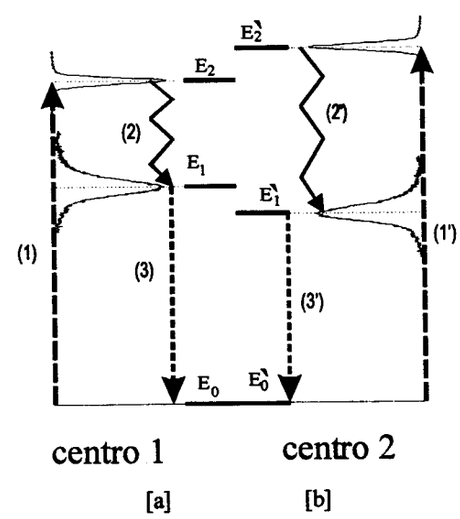


Figura 3. 12 Esquema de níveis de energia de dois centros absorvedores para ilustrar a técnica de excitação seletiva de sítios.

Para a obtenção dos resultados experimentais de emissão seletiva de sítio, apresentados nesta tese, o sistema utilizado foi o mesmo discutido anteriormente para a obtenção de espectros de luminescência (item 3.3 - figura

3.11). A única modificação consiste na fonte de excitação, a qual, neste caso, é um laser de corante da Spectra Physics. Esse laser opera com corante Coumarin 540 fornecido pela Exciton, sendo o bombeio realizado com a linha 488 nm do laser de argônio (figura 3.13). A largura de linha do laser de corante é de 8 cm^{-1}.

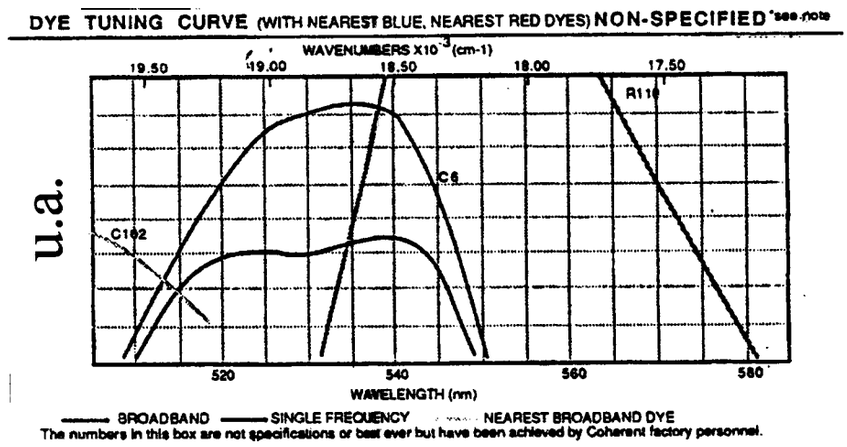


Figura 3. 13 Banda de emissão do corante utilizado.

O laser de corante da Spectra Physics do laboratório de Magneto-Ótica apresenta um grande problema de sintonia de linha. Na figura 3.14 é apresentado um resultado da medida da posição da linha do laser em função do tempo transcorrido após ajuste na posição de energia desejada. Percebe-se uma variação na posição e na intensidade do feixe inicialmente sintonizado. Observemos que a instabilidade observada não segue um padrão regular, ou seja, a cada novo ajuste a resposta da sintonia e da intensidade do feixe podem ser diferentes.

Para solucionar este problema, foi montado um sistema para monitoração da sintonia do laser, chamado de sistema secundário, esquematicamente representado na figura 3.15. No sistema secundário, o monocromador (M_3) tem o modulador posicionado em frente à fenda de entrada e uma fotomultiplicadora posicionada junto à fenda de saída. O osciloscópio acompanha o sinal elétrico gerado no resistor de carga da fotomultiplicadora D_3 (resistência de anodo).

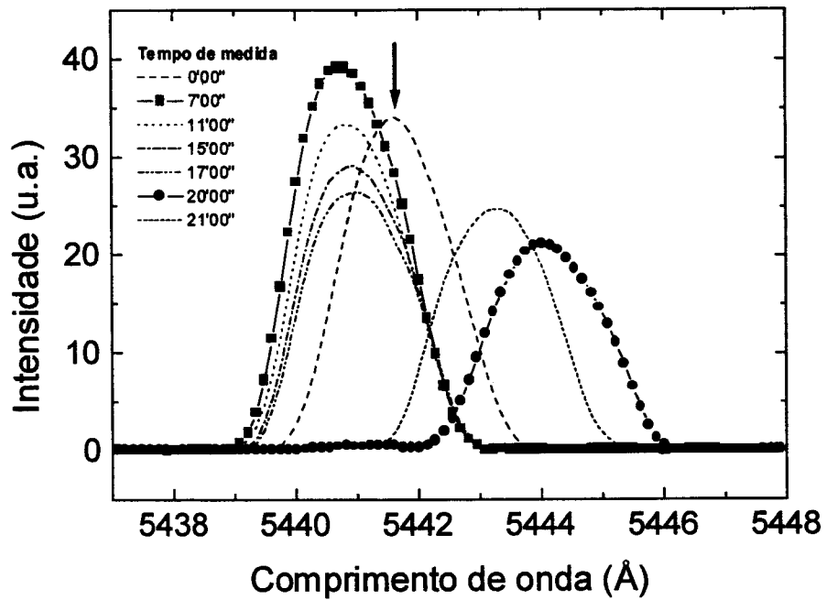
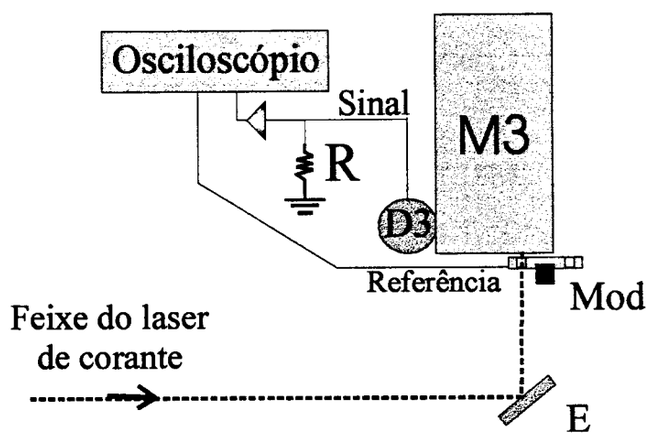


Figura 3. 14 Espectro da linha do laser de corante da Spectra Physics mostrando a instabilidade na posição e na intensidade do feixe. Na curva com quadrados temos o máximo centrado em 5440.7 Å enquanto que na curva com os círculos o máximo está em 5444.0 Å. O ajuste inicial foi feito em 5441.6 Å (indicado pela seta).

Figura 3. 15 Esquema do sistema secundário montado para acompanhar a evolução temporal da posição e a intensidade do feixe do laser de corante.



O procedimento para utilização do sistema secundário consiste em se desviar parte do feixe de excitação, fazendo-o incidir na fenda de entrada do monocromador. Detecta-se, então, este sinal, que é maximizado no sistema secundário. Agora o sistema está preparado para evitar que a energia do fóton do feixe de excitação varie significativamente no decorrer do experimento. Sempre que o sinal medido pelo osciloscópio do sistema secundário diminuir em intensidade, um novo ajuste deverá ser feito no laser de corante a fim de

re-maximizá-lo. Desta forma consegue-se acompanhar e manter, satisfatoriamente, a posição e a intensidade do feixe de excitação.

Na figura 3.16 temos o resultado do mesmo experimento que gerou o espectro apresentado na figura 3.14. Aqui, utilizou-se o sistema secundário para acompanhamento do laser de corante. O sistema ainda não é o ideal, porém, consegue-se um bom ajuste na posição e na intensidade do feixe do laser de corante utilizado para excitação.

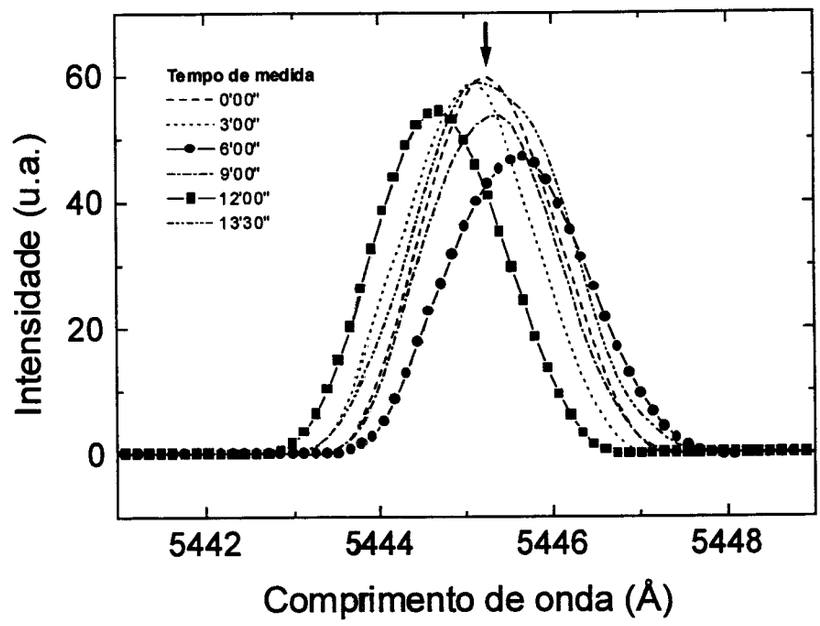


Figura 3. 16 Espectro da linha do laser de corante da Spectra Physics sendo acompanhada pelo sistema secundário descrito no texto. A curva com quadrados tem máximo em 5444.7 Å e a curva com círculos em 5445.7 Å. A posição inicial de ajuste foi em 5445.2 Å (indicado pela seta).

3.5. Tempos de vida de estado excitado

Para descrevermos como é realizada uma medida de tempo de vida de estado excitado, vamos considerar o sistema atômico de dois níveis representado esquematicamente na figura 3.17. Na figura, N_i e N_j são as populações dois níveis i e j, respectivamente, ($N_i >> N_j$) e E_i e E_j os valores de energia correspondentes. A_{ji} é a probabilidade por unidade de tempo de que ocorra uma transição do estado j para o estado i (emissão espontânea) e w_{ij} a

probabilidade por unidade de tempo de que a transição ocorra de i para j (absorção estimulada).

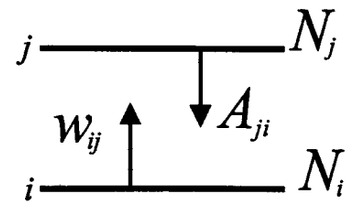


Figura 3. 17 Esquema simplificado de um sistema de dois níveis para a análise do sistema de medida de tempos de vida de estados excitados.

Incidindo-se um feixe de luz de energia $h\nu = E_j - E_i$ forçaremos o sistema a transicionar do estado i para o estado j. Nessa condição, mantida a excitação, podemos escrever a evolução temporal da população no nível j como:

$$\frac{dN_j(t)}{dt} = I_0(t)\cdot\gamma - A_{ji}N_j(t). \qquad (3.5)$$

Na equação, I_0 é a intensidade do feixe de bombeio e γ uma constante de proporcionalidade entre a intensidade do feixe de bombeio e a taxa de bombeio ótico do nível j, $(w_{ij}N_j)$. Se considerarmos um feixe de bombeio modulado, por um modulador de frequência ω, podemos escrever $I_0(t)$ como:

$$I_0(t) = \sum_n a_n \cdot \cos(n\omega\ t). \qquad (3.6)$$

Como conseqüência da modulação do feixe de bombeio, a população no nível excitado j é escrita:

$$N_j = \sum_n [b_n \cdot \cos(n\omega\ t) + c_n \cdot \mathrm{sen}(n\omega\ t)] \qquad (3.7)$$

Substituindo-se N_j e dN_j/dt e a intensidade $I_0(t)$ na equação para N_j, encontraremos (para $n = 1$):

$$\frac{c_1}{b_1} = \frac{\omega}{A_{ji}} = \omega\ \tau = \tan\phi, \qquad (3.8)$$

que nos dá a defasagem ϕ entre a variação de população, $N_j(t)$, do nível j, e o feixe de excitação $I_0(t)$. Na equação, τ é o tempo de vida do estado excitado. A equação 3.7 pode ser re-escrita na forma:

$$N_j(t) = N_0 \cos(\omega t + \phi), \qquad (3.9)$$

com as substituições $b_1=N_0 \cos\phi$ e $c_1=-N_0 \operatorname{sen}\phi$. Para obtermos a intensidade de luminescência emitida pela amostra temos que multiplicar a equação 3.9 por A_{ji}, ou seja:

$$I_L(t) = A_{ji}N_j = A_{ji}N_0 \cos(\omega t + \phi). \qquad (3.10)$$

A intensidade do feixe de bombeio pode ser re-escrita, para $n=1$, como:

$$I_0(t) = a_1 \cos(\omega t). \qquad (3.11)$$

As equações 3.10 e 3.11 podem ser relacionadas aos sinais medidos no amplificador lock-in. O amplificador lock-in mede um sinal elétrico proporcional à intensidade de luz que incidiu no detector. Desta forma, se fizermos o nosso sistema detectar a luz do feixe de bombeio espalhada pela amostra, estaremos medindo um sinal proporcional à amplitude de variação da intensidade do feixe de bombeio, ou seja, $V_0 \propto a_1$ (considerando que a referência esteja em fase com o sinal medido).

Esse mesmo raciocínio pode ser aplicado para a luminescência. Na hipótese de não existir defasagem entre a luminescência e o feixe de bombeio, teremos o sinal medido pelo amplificador lock-in proporcional a $\cos\phi$, e que será medido pelo *canal x*. Se a luminescência estiver defasada em relação ao feixe de bombeio, aparecerá uma componente em $\operatorname{sen}\phi$ que será medida pelo *canal y* do amplificador lock-in. Assim, temos que:

$$b_1 \Leftrightarrow canal\ x$$
$$c_1 \Leftrightarrow canal\ y \qquad (3.12)$$
$$V_{sinal} = \sqrt{(canal\ x)^2 + (canal\ y)^2}$$

Podemos, então, medir a $tan\phi$ diretamente pela razão entre os sinais medidos no *canal y* e *x* do amplificador lock-in e com isso determinamos o valor de τ.

Entretanto, devido à defasagem que ocorre entre o sinal de referência e o sinal de luminescência, o valor medido pelo amplificador lock-in não é igual ao valor V_{sinal} da oscilação da intensidade do sinal de luminescência. Para obtermos o valor verdadeiro temos que corrigir o sinal medido pelo amplificador lock-in através da equação:

$$V_0 = V_{sinal} \cdot \sqrt{tg\phi + 1}. \qquad (3.13)$$

Na figura 3.18 é apresentado um diagrama de blocos que mostra os sinais que entram no lock-in e os sinais que são armazenados no computador.

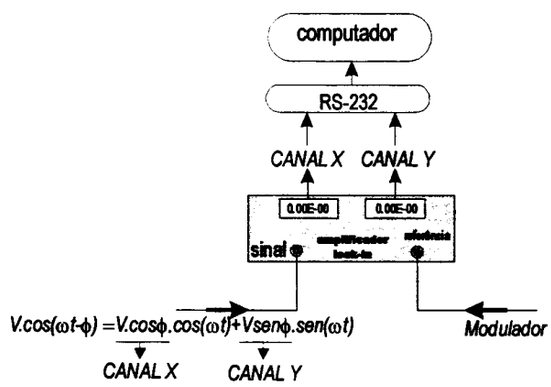


Figura 3. 18 Diagrama de blocos mostrando os sinais que chegam ao lock-in e os que são posteriormente armazenados no computador.

Experimentalmente para a medida de τ temos que: (1) detectar a luz do feixe de bombeio espalhada pela amostra para realizarmos o ajuste de fase; (2) medirmos o sinal de luminescência e (3) resolvermos a equação 3.8 para τ. É importante frisar que ao detectarmos a luz do feixe de bombeio e ajustarmos a fase com a referência, estamos anulando todas as defasagens existentes no

sistema eletrônico e de aquisição de dados. Se o sistema medir alguma defasagem, ela será proveniente da luz de luminescência da amostra.

O sistema utilizado para medidas de tempos de vida de estados excitados é apresentado esquematicamente na figura 3.19. Nele, o feixe do laser passa pelo filtro de prismas FP e incide no espelho plano E_6, utilizado para desviar o feixe na direção do espelho plano E_5. Antes de chegar ao espelho E_5, o feixe de luz laser passa por um conjunto formado por duas lentes convergentes, L_2 e L_3, de mesma distância focal, e o modulador (Mod.). A lente L_3 tem como função focalizar o feixe de luz laser sobre o plano de rotação da pá do modulador, diminuindo o diâmetro do feixe. Desta forma, o tempo entre a excitação e o corte da excitação é reduzido, fazendo com que o pulso de excitação fique melhor definido. A lente L_2, em conjunto com a lente L_1, focaliza o feixe do laser em um ponto que será projetado pelo espelho esférico E_3 na superfície da amostra. Antes de incidir no espelho E_3, o feixe passa pelos espelhos E_5 e E_4 e por um filtro F_2. A filtragem é feita com um filtro passa-baixo. Esse é o ramo de excitação. Essa geometria foi adotada para permitir a utilização de parte do sistema de medidas de absorção ótica, descrito no item 3.2 (figura 3.4).

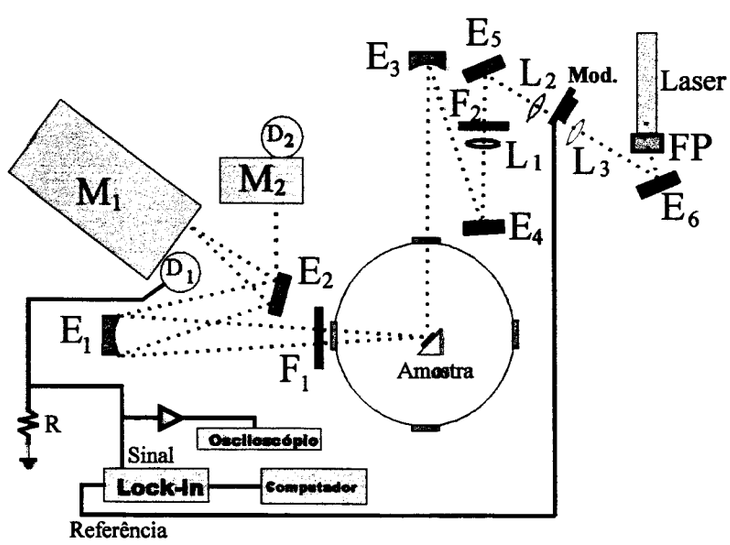


Figura 3. 19 Esquema simplificado do sistema utilizado para medidas de tempo de vida. M_1 - monocromador; E_1, E_4, E_5 e E_6 - espelhos planos; E_2 e E_3 - espelhos esféricos; L_1, L_2 e L_3 - lentes convergentes; F_1 e F_2 - filtros; D_1 - detector; Mod. - modulador e FP - filtro de prismas.

Para o ramo de análise, temos o espelho E_2, que recolhe a luz de luminescência, e a envia, em conjunto com o espelho E_1, para a fenda de entrada do monocromador M_1. Neste ramo tem-se um filtro F_1 que corta a luz de excitação que possa ter sido desviada na direção do sistema de detecção. A escolha do filtro deve ser adequada à região de investigação.

A análise da luz de luminescência em suas componentes é feita no monocromador M_1. Analisada, a luz de luminescência incide no detector D_1, sendo convertida em sinal elétrico que será medido pelo amplificador lock-in. O sinal de referência para o amplificador lock-in vem do modulador. O sinal medido é função do comprimento de onda e proporcional à intensidade de luz de luminescência que incidiu no detector.

4. Resultados I - Absorção

4.1. Espectro de absorção

Os espectros de absorção obtidos para as amostras de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaCu_{0.25}Zn_{0.75}O_5$ e $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaCu_{0.50}Zn_{0.50}O_5$ podem ser vistos na figura 4.1. Podemos observar que a banda de absorção do elemento de transição Cu^{2+} obscurece as linhas de absorção do elemento terra-rara Er na região que vai de 11800 a 18000 cm^{-1}. Os espectros de absorção da figura mostram um aumento na absorção na região de menor energia (amarelo - vermelho) mantendo o mesmo nível de absorção para a região verde. Essa baixa absorção na região verde demonstra a observação feita por Michel e Raveau, de que a amostra se torna cada vez mais verde na substituição de Zn por Cu [13].

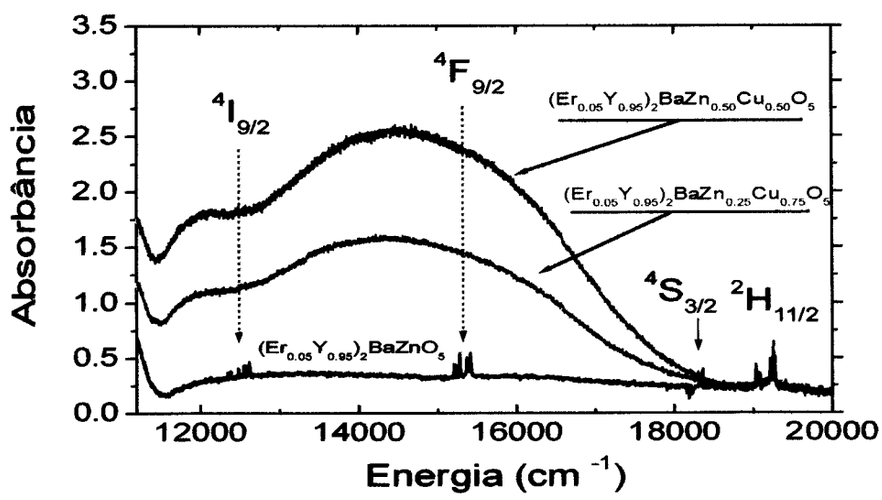
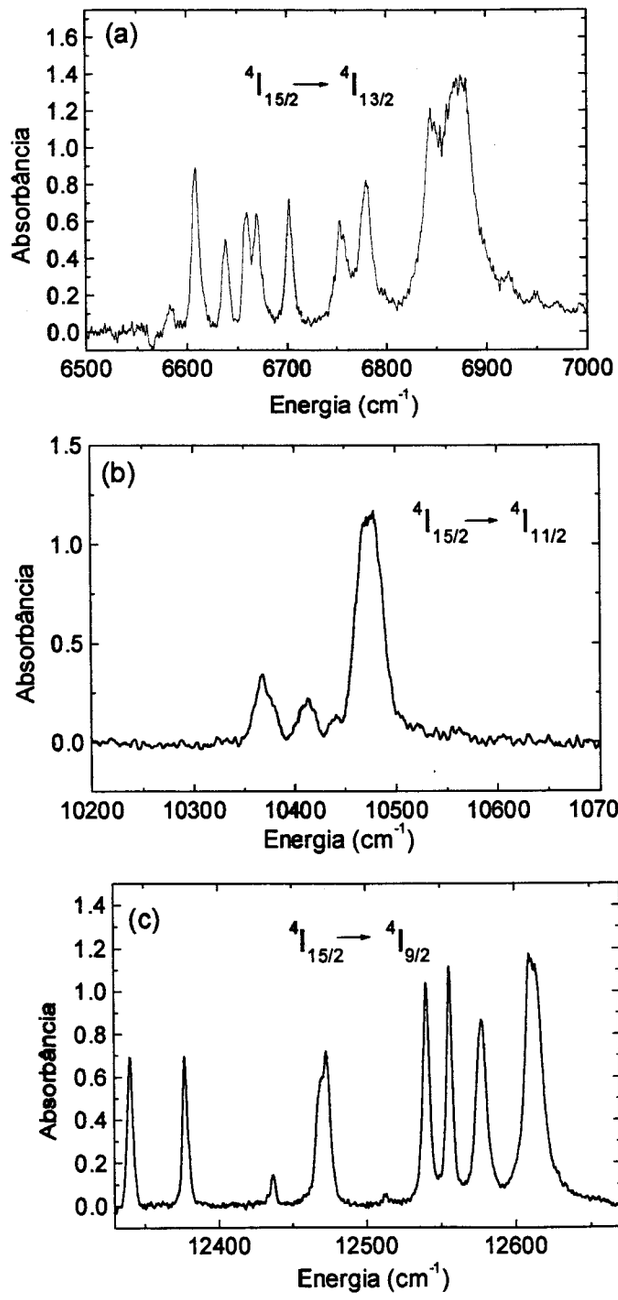
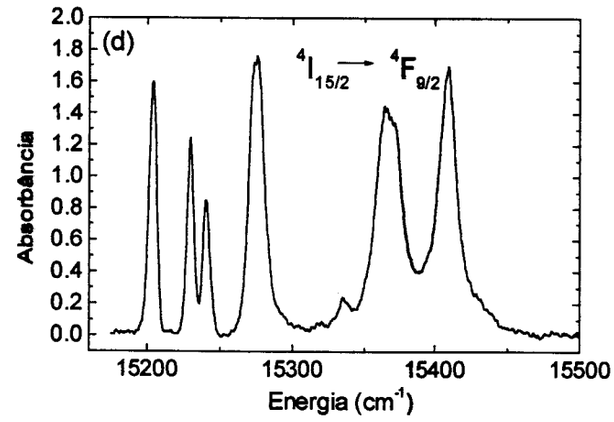
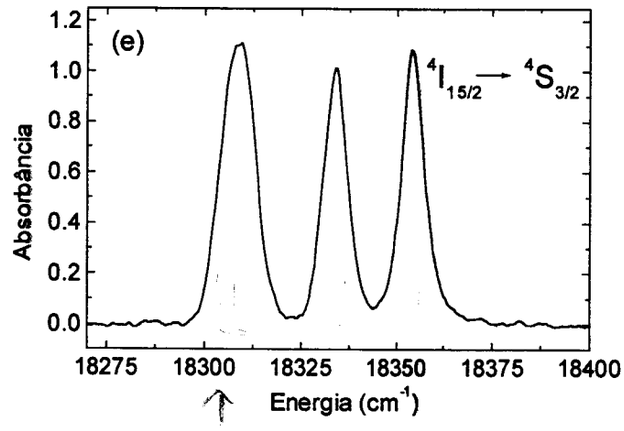


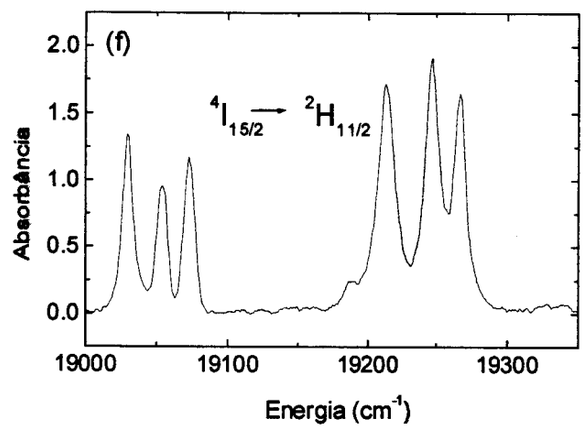
Figura 4. 1 Espectro de absorção na região de 11700 a 20000 cm^{-1}, em temperatura de ~30 K, para as amostras de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaCu_{0.25}Zn_{0.75}O_5$ e $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaCu_{0.50}Zn_{0.50}O_5$.

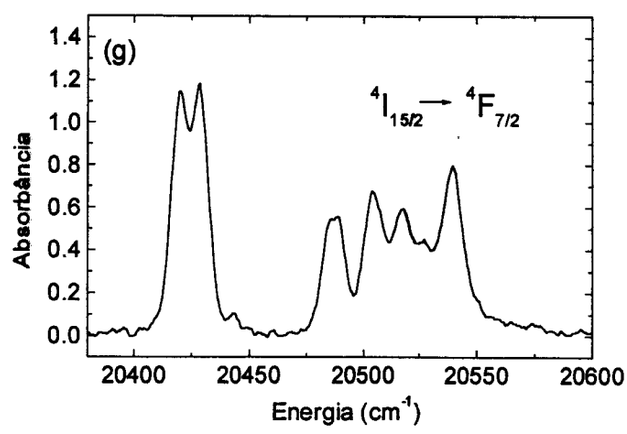
Nas figuras 4.2a a 4.2i são apresentados os espectros de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5, à temperatura de 2 K, cobrindo todo o espectro de medida do nosso aparato experimental. As transições a partir do estado fundamental permitiram a identificação dos diversos multipletos excitados. A identificação é auxiliada com a tabela 1.I do capítulo 1. Será dada especial atenção aos espectros de absorção e luminescência das transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ (e) e $^4F_{9/2}$ (d) e o estado fundamental.




(d)
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$
Absorbância
Energia (cm^{-1})


(e)
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$
Absorbância
Energia (cm^{-1})


(f)
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$
Absorbância
Energia (cm^{-1})


(g)
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$
Absorbância
Energia (cm^{-1})

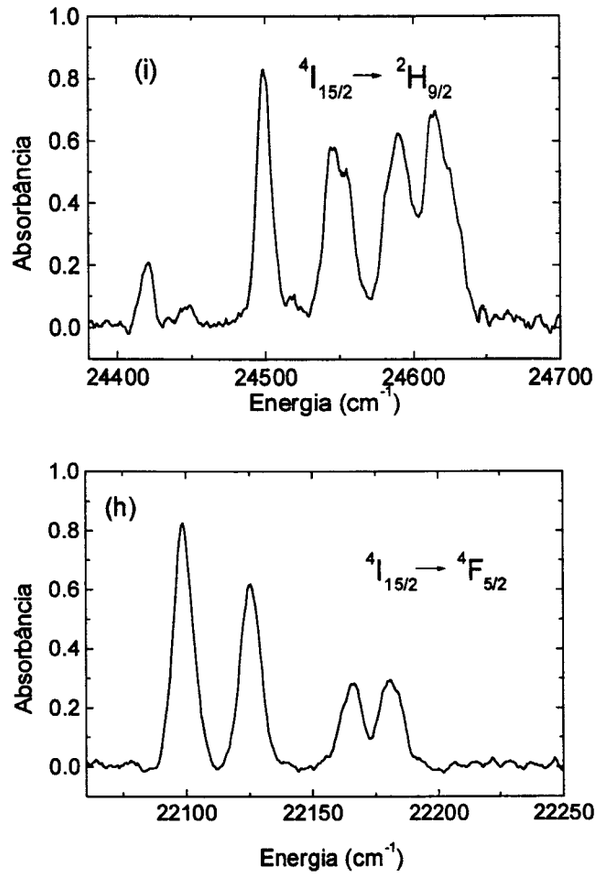


Figura 4. 2 Espectros de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5, na temperatura de 2 K, cobrindo o espectro de medida de nosso aparato experimental.

4.2. Absorções correspondentes às transições do estado fundamental para os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$

A transição do estado fundamental ao multipleto $^4S_{3/2}$ pode ser identificada, com auxílio da tabela 1.I, na região de 18300 cm^{-1}. Um espectro da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ para o óxido de Er puro é mostrado na figura 4.3. O multipleto de íon livre $^4S_{3/2}$ possui J = 3/2. Devemos observar que, em sistemas com um número ímpar de elétrons, o abaixamento da simetria do campo cristalino levanta a degenerescência dos diversos multipletos, num total de até *(2J+1)/2* pares de Kramer.

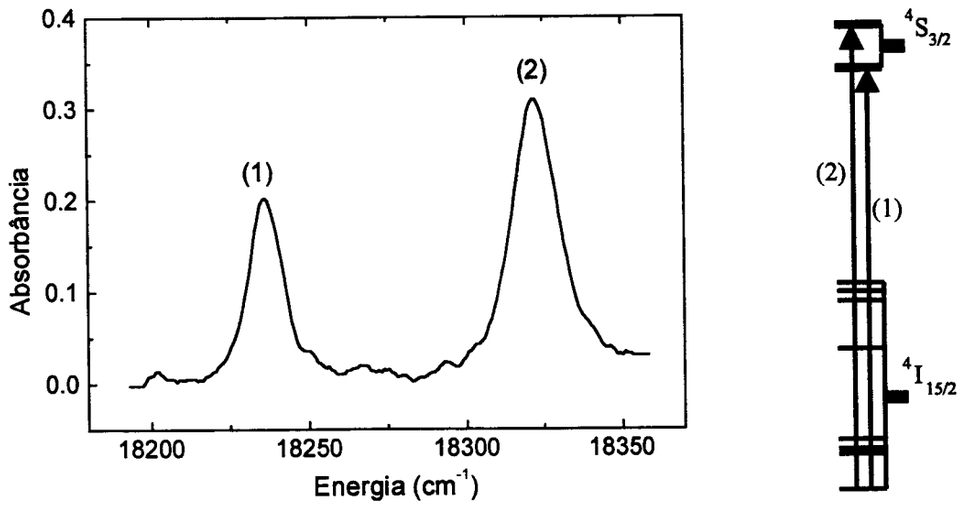


Figura 4. 3 Espectro de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ para o óxido de érbio puro. Ao lado esquema de níveis para mostrar os níveis envolvidos nas transições observadas experimentalmente.

Na figura 4.4 é apresentado o espectro de absorção para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ na amostra de Er_2BaZnO_5. Neste caso tem-se a presença de 2 sítios cristalográficos para o íon Er^{3+}. Em princípio, espera-se um total de 4 linhas para o espectro de absorção. Esse não é o caso, pois como pode ser visto na figura, um total de 3 linhas espectrais, centradas em 18309, 18332 e 18351 cm^{-1}, com largura de linha de 10, 10 e 11 cm^{-1}, respectivamente, é obtido.

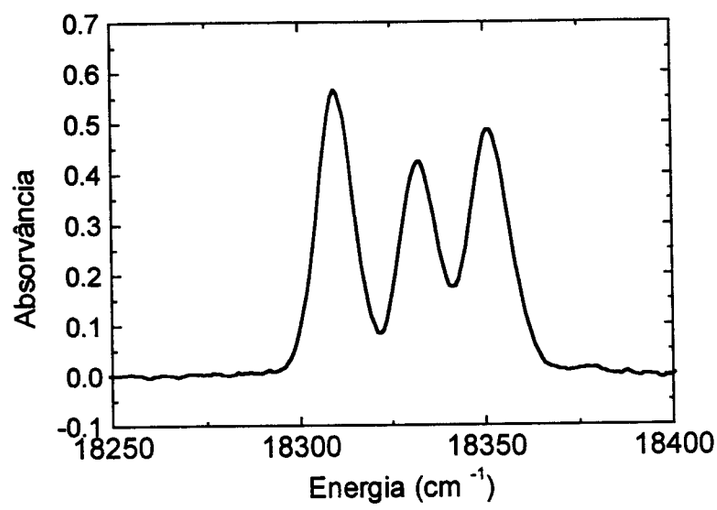


Figura 4. 4 Espectro de absorção da transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$ para a amostra de Er_2BaZnO_5. Temperatura: 2 K. Resolução: 10 cm^{-1}.

Com o objetivo de eliminar a interação existente entre íons Er^{3+} de sítios vizinhos, partiu-se para o estudo de uma amostra com 5% de dopagem de Er. O espectro para esta amostra pode ser visualizado na figura 4.5. Observa-se um alargamento da linha centrada em 18311 cm^{-1}. Essa linha estruturada pode ser decomposta em duas linhas centradas em 18308 cm^{-1}, com largura de linha de 5.9 cm^{-1} (linha *d*), e em 18315 cm^{-1}, com largura de linha de 6.6 cm^{-1} (linha *c*). As larguras foram obtidas por ajuste e são da mesma ordem de grandeza das larguras das outras linhas presentes no espectro. As duas linhas restantes estão centradas em 18336 (b) e 18355 cm^{-1} (a), com largura de linha de 6.5 e 6.0 cm^{-1}, respectivamente. Essa estrutura observada é atribuída aos dois sítios cristalográficos ocupados pelo íon Er^{3+}, como confirmaremos no capítulo 5.

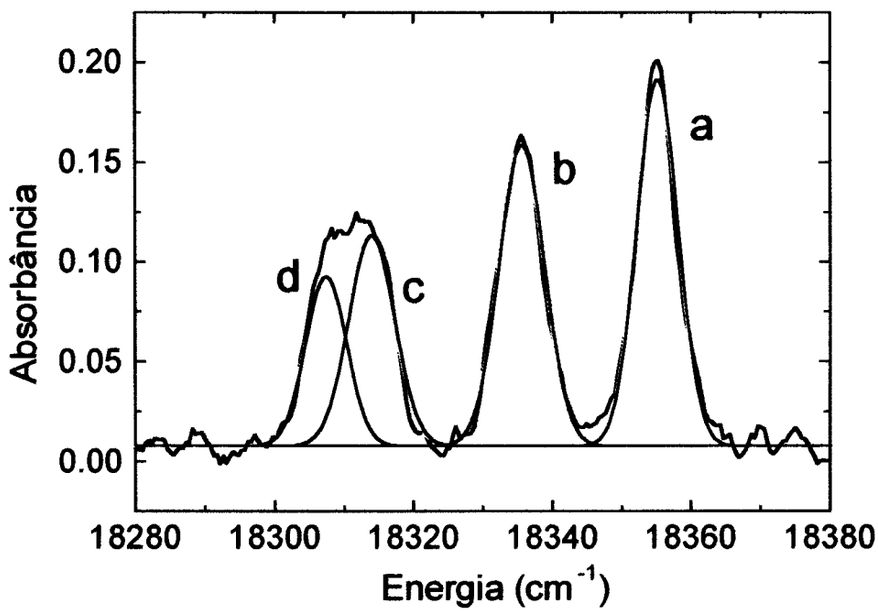


Figura 4. 5 Espectro de absorção da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. As linhas estão centradas em 18355 (a), 18336 (b), 18314 (c) e 18307 cm^{-1} (d). T = 2 K. Resolução: 5 cm^{-1}.

Outra transição considerada importante para o trabalho foi a do estado fundamental para o multipleto $^4F_{9/2}$. Na figura 4.6 é apresentado o espectro desta transição para a mostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Nela vê-se que a linha de mais baixa energia também é estruturada devido à existência dos dois sítios na amostra. Neste caso, tem-se uma linha centrada em 15204 cm^{-1} (b) e outra em 15207 cm^{-1} (a).

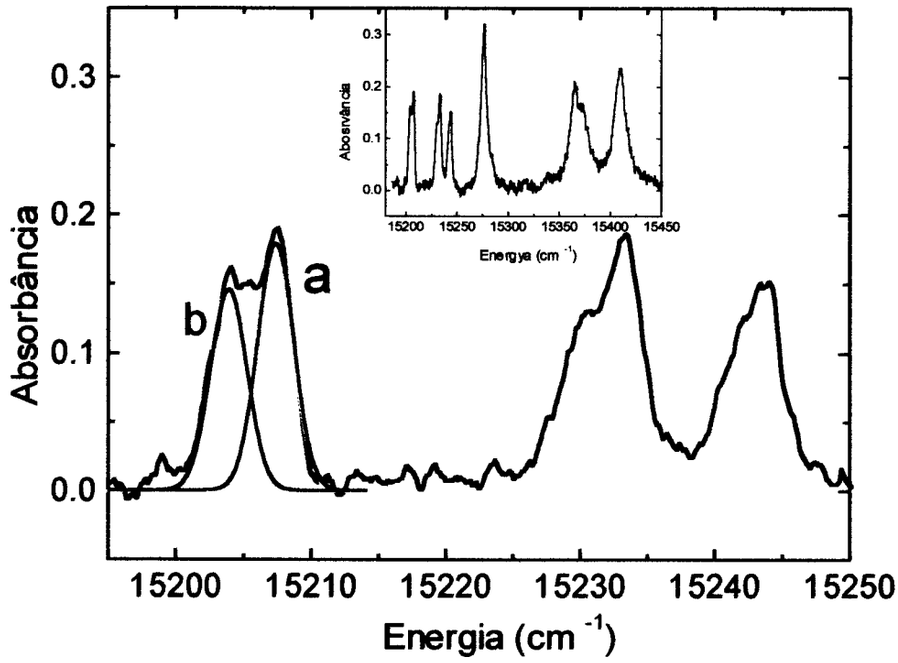


Figura 4. 6 Espectro de absorção para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. A linha de mais baixa energia pode ser decomposta em duas linhas *a* e *b*, centradas em 15204 e 15207 cm $^{-1}$, respectivamente. Na parte inserida, tem-se o espectro completo da transição.

4.3. Absorção da transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$ em função da concentração de Er^{3+} e Cu^{2+}

Na figura 4.7 é apresentado o espectro de absorção da transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$, para as amostras de $Er_2BaCu_{0.05}Zn_{0.95}O_5$ (linha cheia), $Er_2BaCu_{0.5}Zn_{0.5}O_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaCuO_5 (linha tracejada).

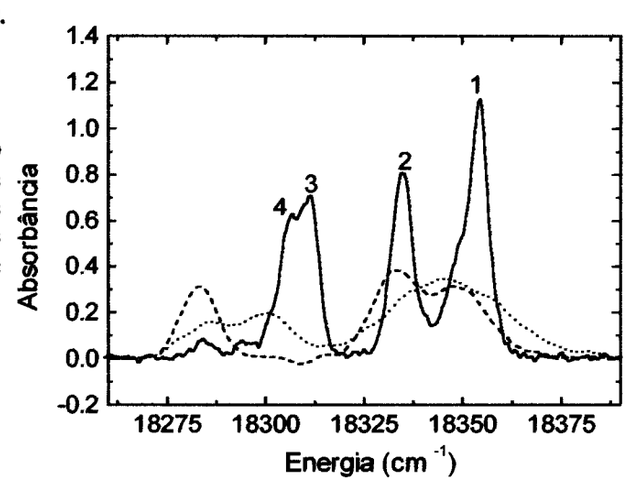


Figura 4. 7 Espectro de absorção das amostras de $Er_2BaCu_{0.05}Zn_{0.95}O_5$ (linha cheia), $Er_2BaCu_{0.5}Zn_{0.5}O_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaCuO_5 (linha tracejada), na transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$.

O espectro de absorção para a amostra de $Er_2BaCu_{0.05}Zn_{0.95}O_5$ (linha cheia) apresenta linhas finas, bem discriminadas. Para a amostra de $Er_2BaCu_{0.5}Zn_{0.5}O_5$ (linha pontilhada) há uma modificação grande no espectro. Vêem-se apenas duas linhas muito largas. Na região de mais baixa energia vemos que ocorreu um aumento significativo na absorção da linha de menor energia. Ao passarmos para uma amostra com 100 % de Cu (curva em tracejado), vemos uma modificação ainda maior. Na região de mais baixa energia temos a presença de uma linha larga, que antes era fraca. Outra modificação ocorreu em torno de 18310 cm^{-1}, onde desapareceram dois picos bem definidos no espectro indicado em linha cheia.

As posições e intensidades das linhas variam conforme é modificada a concentração de Cu^{2+}. Essa modificação é atribuída à alteração local do campo cristalino sobre o íon Er^{3+}, o que indica uma modificação na estrutura local nas vizinhanças do sítio. Neste sentido, utilizando-se o Er^{3+} como sonda estrutural podemos observar que deve existir uma variação nos parâmetros da cela. Michel e Raveau mostraram que existe um comportamento regular dos parâmetros de cela ortorrômbica em função do parâmetro x do composto $Y_2BaZn_{1-x}Cu_xO_5$ (figura 1.4).

Para suportar nossa observação sobre a modificação da estrutura na alteração de concentração de cobre, inicialmente preparou-se amostras de $(Er_{1-y}Y_y)_2BaZnO_5$ variando-se a concentração de Er^{3+}. Foram preparadas amostras com 5, 10 e 100 % de Er, para as quais os resultados de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ são apresentados na figura 4.8. Para concentrações de 5 e 10 % o resultado das posições das linhas é o mesmo, como podemos ver acompanhando as linhas em pontilhado. Um deslocamento das linhas de menor energia para energias maiores pode ser percebido quando estamos com 100 % de Er na amostra.

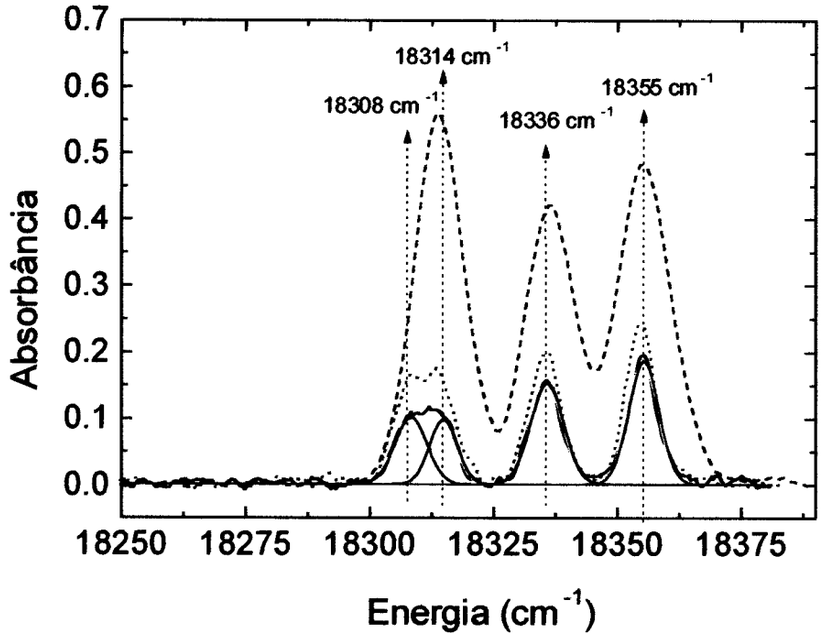


Figura 4. 8 Espectro de absorção das amostras de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$ (linha cheia), $(Er_{0.1}Y_{0.9})_2BaZnO_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaZnO_5 (linha tracejada), na transição do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$.

Na mesma linha de pensamento, produziram-se amostras de Er_2BaCuO_5 e de $Er_{0.5}Y_{0.5}BaCuO_5$, cujos espectros de absorção do estado fundamental para o multipleto $^4S_{3/2}$ são apresentados na figura 4.9. Observa-se que não existe uma variação na posição da linha em função da concentração de Er^{3+}. A importância deste resultado aparece quando comparamo-lo ao resultado apresentado na figura 4.8. No primeiro caso, a amostra continha apenas Zn e no segundo caso, apenas Cu. Ocorre uma variação grande na posição da linha de menor energia. Para amostras com Zn, a linha de menor energia se localizava em aproximadamente 18311 cm^{-1} e passou para 18280 cm^{-1}, no caso da amostra com Cu, ou seja, uma alteração de posição de 31 cm^{-1}. Essa variação é atribuída à alteração no campo cristalino em torno do íon Er^{3+} devido à modificação dos parâmetros ocorridos na cela ortorrômbica.

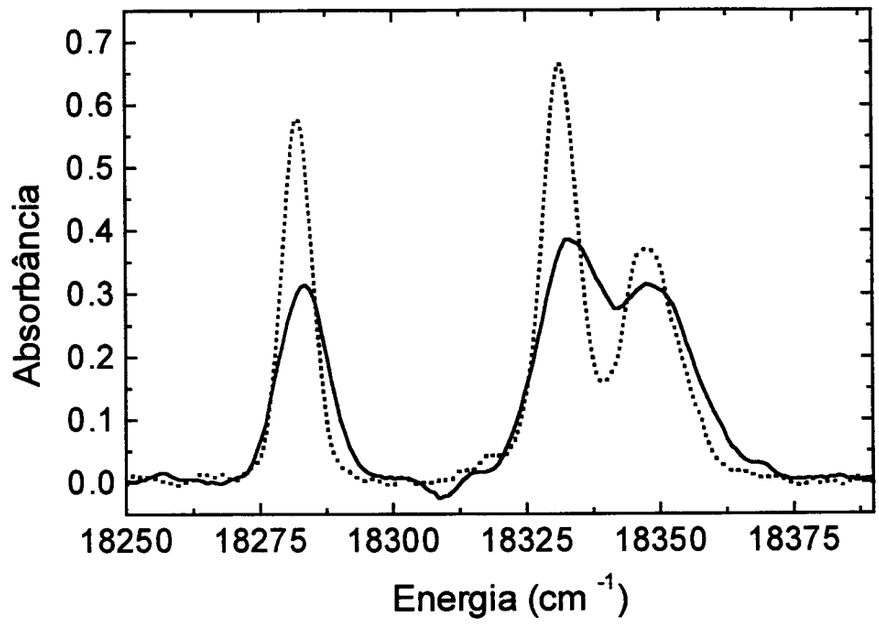


Figura 4. 9 Espectro de absorção das amostras de $(Er_{0.5}Y_{0.5})_2BaCuO_5$ (linha pontilhada) e Er_2BaCuO_5 (linha cheia), na transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$.

5. Resultados II - Luminescência

5.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados e analisados os espectros de luminescência obtidos a partir de transições dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o multipleto $^4I_{15/2}$. No item 5.2 são apresentados os espectros de luminescência obtidos para a amostra $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Uma análise do comportamento da luminescência em função da temperatura para esta amostra será feita, em separado, no capítulo 6. A partir dos resultados do item 5.2, determinamos, para a amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, a posição da quarta linha do multipleto $^4S_{3/2}$, o que finaliza a identificação dos sítios, que não pôde ser feita com os espectros de absorção. Na seqüência, analisamos os espectros de luminescência objetivando a identificação dos dois grupos de linhas, oriundas das transições entre os níveis dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$, pertencentes a cada um dos dois sítios já mencionados. Os tempos de vida de estados excitados são levados em consideração em algumas análises para a identificação das linhas.

A figura 5.1 mostra um espectro de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5 superposto a um espectro das linhas do laser de argônio na região correspondente. A linha 488 nm (20491 cm^{-1}) será utilizada como fonte de excitação e é coincidente com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ da amostra em estudo.

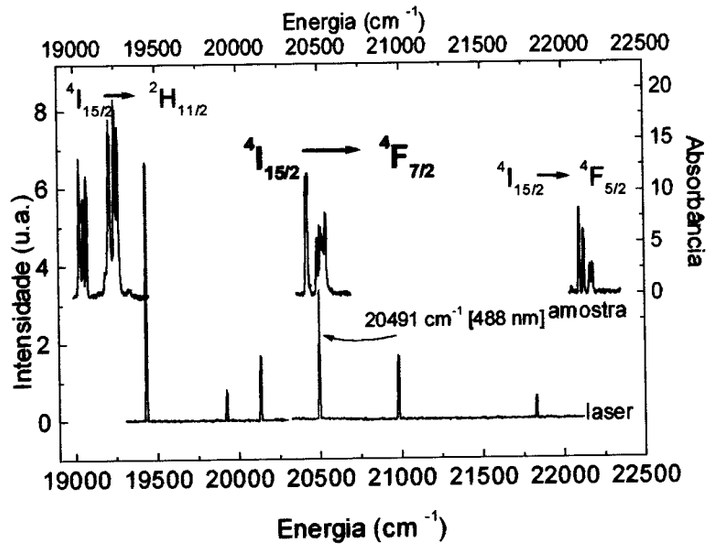


Figura 5. 1 Espectro de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5 (parte superior) superposto ao espectro de emissão do laser de argônio (parte inferior). Nele vemos que a linha 488,1 nm é coincidente com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ do íon Er^{3+}.

5.2. *Luminescência da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$*

Com o objetivo de selecionarmos os grupos de linhas pertencentes aos dois sítios, direcionamos os trabalhos para uma amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. O que se sabe é que o íon Er^{3+} entra na amostra preferencialmente na posição do Y^{3+}. Nada foi encontrado na literatura sobre os sítios preferenciais do íon Er^{3+}, na substituição. Assim sendo, vamos considerar que ambos os sítios da amostra estejam ocupados por íons Er^{3+}. Outra consideração é que para a concentração utilizada de íons Er^{3+}, a relaxação cruzada entre os diferentes sítios de Er^{3+} é irrelevante. Os espectros de luminescência mostram a superposição dos espectros de cada um dos dois sítios.

Na figura 5.2 é apresentado o espectro de luminescência correspondente à transição entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ para a amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Do espectro de luminescência podemos concluir que existe uma estrutura de linhas, formada pelas linhas *as* e *bs*, na região de mais alta energia. Na figura 5.3 temos a ampliação da região mencionada. O que se

vê no espectro de luminescência é também confirmado pela medida dos tempos de vida, cujos valores são incluídos na figura. Em um dos casos, temos a linha *as* que está centrada em 18316 cm^{-1} e possui um tempo de vida de aproximadamente 29 μs. No outro, a linha *bs* que possui centro em 18309 cm^{-1} e tempo de vida de aproximadamente 64 μs. Esta estrutura de linhas observada é atribuída à presença dos dois sítios para o íon Er^{3+}.

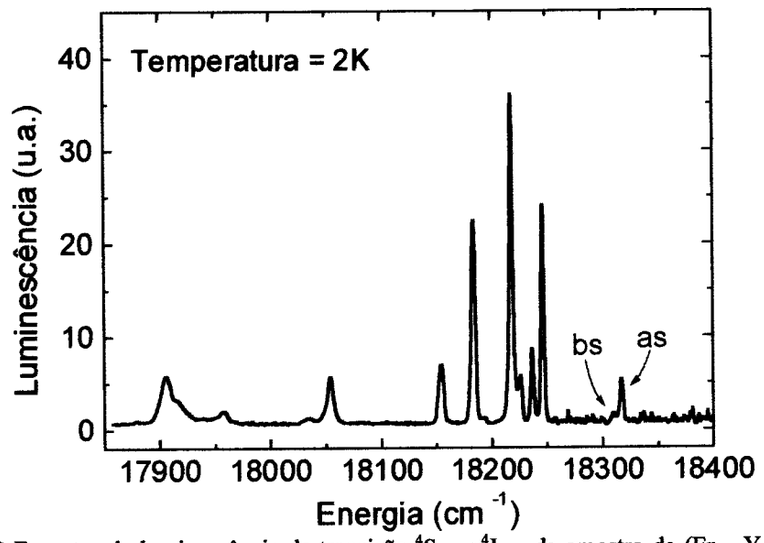


Figura 5. 2 Espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Resolução 4 cm^{-1}.

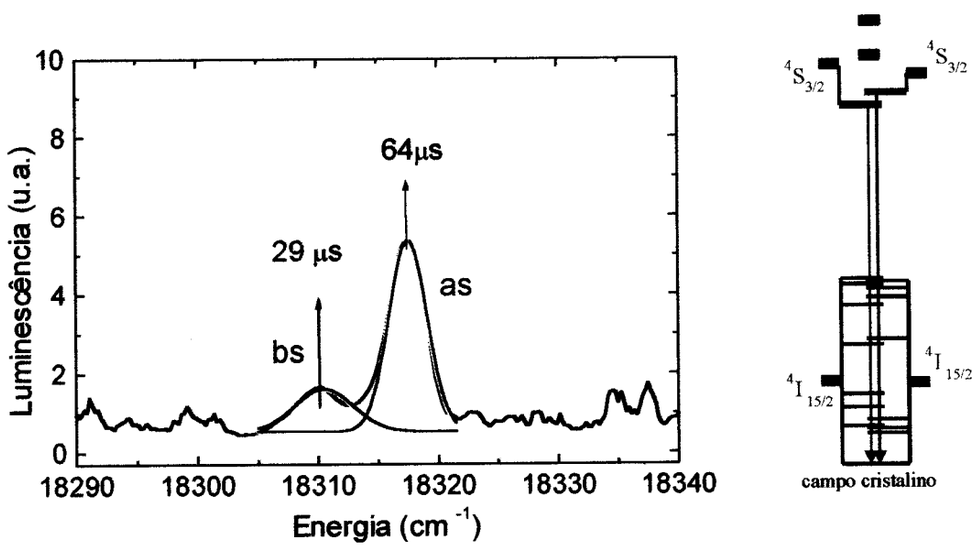


Figura 5. 3 Espectro de luminescência mostrando somente a região de mais alta energia da transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. As linhas "as" (18316 cm^{-1}) e "bs" (18309 cm^{-1}) são atribuídas a presença do íon Er^{3+} ocupando os dois sítios da amostra. Ao lado, o esquema simplificado dos níveis de energia envolvidos nas transições (*as* e *bs*).

Identificamos as posições dos níveis de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para ambos os sítios. Estamos apenas em condições de iniciar a identificação das sete linhas referentes às sete transições que faltam para completarmos a identificação dos níveis do multipleto $^4I_{15/2}$.

Como mencionado anteriormente, estamos trabalhando com dois sítios, e ambos possuem distintos campos cristalinos, produzindo, conseqüentemente, diferentes separações Stark nos diversos multipletos do íon Er^{3+}. Quando medimos um espectro de absorção, na temperatura de 2 K, forçamos o íon Er^{3+} a realizar uma transição do menor nível de energia do multipleto $^4I_{15/2}$ para os demais níveis de energia dos multipletos excitados (Figura 5.4a). Isso significa que nossas medidas sempre serão tomadas em relação ao menor nível de energia do íon Er^{3+}, ou seja, nas medidas de luminescência, na mesma temperatura, a linha de maior energia é uma emissão do estado de menor energia do multipleto em estudo para o nível de menor energia do estado fundamental (Figura 5.4b).

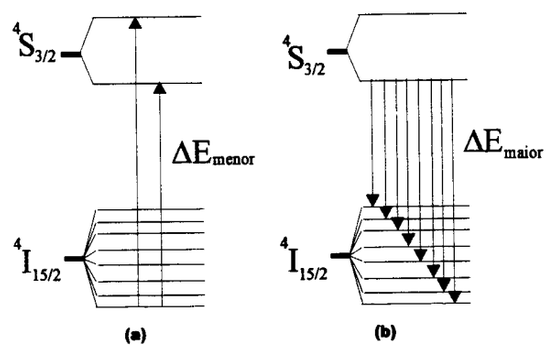


Figura 5. 4 Esquema simplificado dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+}, na presença de um campo cristalino. Esse esquema exemplifica muito bem o que ocorre nas medidas de absorção e luminescência, na temperatura de 2 K.

Sabemos que os campos cristalinos são diferentes. Porém, cada sítio possui os mesmos estados finais nas transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ e o multipleto fundamental (figura 5.5). Isso significa que as diferenças entre os valores de energia dos máximos das linhas observadas nos espectros de luminescência são iguais às diferenças em energia entre os níveis de energia do multipleto fundamental.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E

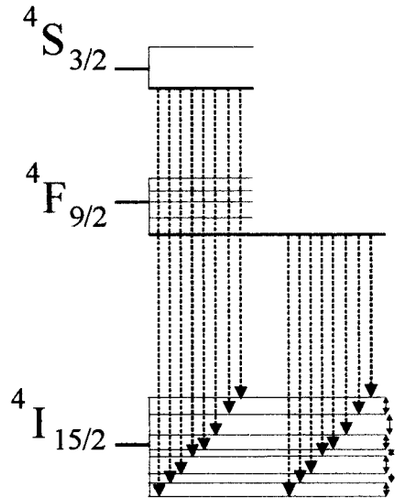


Figura 5. 5 Esquema de níveis de energia mostrando que as transições dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o estado fundamental de um mesmo sítio possuem os mesmos estados finais.

Na figura 5.6 temos uma representação esquemática hipotética para demonstrar mais claramente esta situação. Na figura 5.6a temos o espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Na representação esquematizada, conhecemos a origem das linhas de maior energia do espectro experimental, porém não sabemos nada sobre as demais linhas do espectro. A mesma situação se apresenta para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (figura 5.6b).

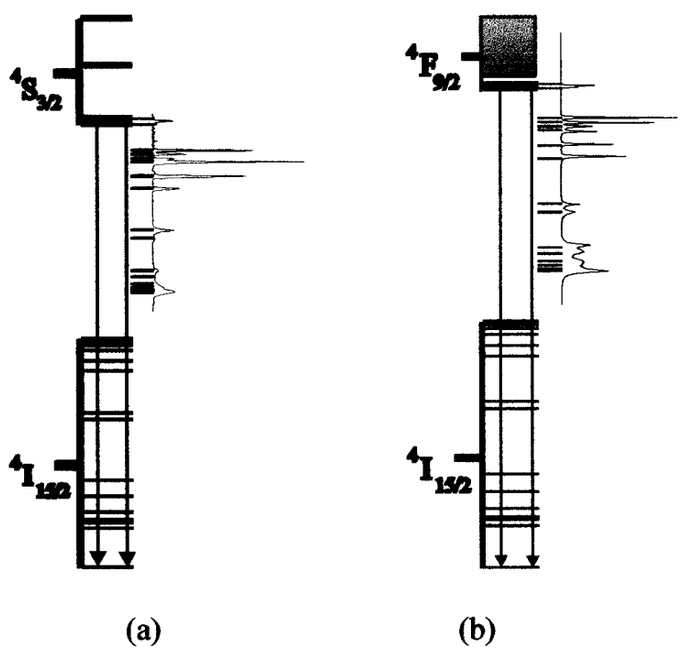


Figura 5. 6 Esquema de níveis de energia para mostrar que as linhas de maior energia dos espectros de luminescência são transições entre os níveis de menor energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ (a) e $^4F_{9/2}$ (b) e o estado fundamental.

Os sítios possuem níveis de energias espaçados diferentemente. Como conseqüência, podemos fazer a "superposição" dos espectros de luminescência de multipletos diferentes com o objetivo de encontrar coincidências que auxiliem na identificação dos níveis de energia do multipleto fundamental de cada um dos sítios.

Para auxiliar, então, na identificação dos dois sítios, obtivemos o espectro de luminescência correspondente à transição entre os multipletos $^4F_{9/2}$ e $^4I_{15/2}$ para a amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, apresentado na figura 5.7. Este espectro de luminescência remarca a existência de uma estrutura na linha de maior energia (linhas *af* e *bf*), correspondente ao nível de menor energia do espectro de absorção do multipleto $^4F_{9/2}$. Na figura 5.8 é feita a ampliação da região mencionada. O que se vê no espectro de luminescência é confirmado pela medida dos tempos de vida. Em um dos casos, a linha *af* está centrada em 15204 cm^{-1} e possui um tempo de vida de aproximadamente 144 μs. No outro, a linha *bf* possui centro em 15207 cm^{-1} e tempo de vida de aproximadamente 254 μs. Esta estrutura de linhas é, também, atribuída à presença dos dois sítios para o íon Er^{3+}.

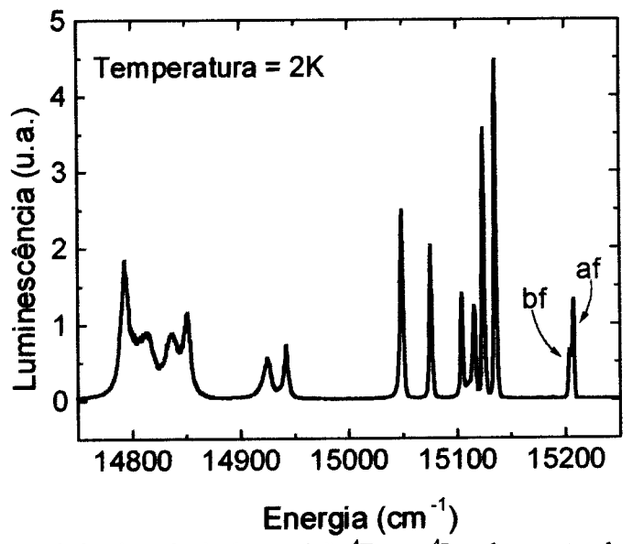


Figura 5. 7 Espectro de luminescência da transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ da amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Resolução: 4 cm^{-1}.

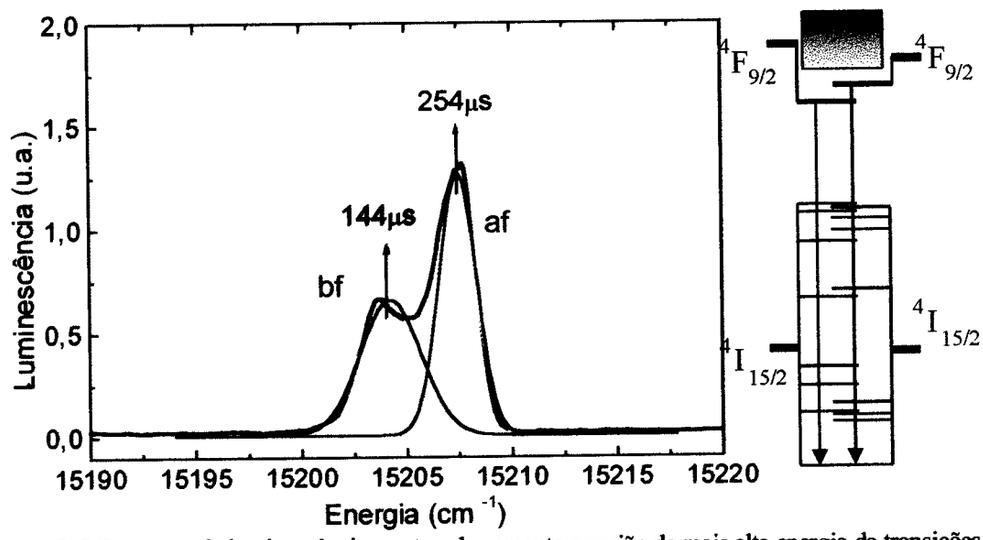


Figura 5. 8 Espectros de luminescência mostrando somente a região de mais alta energia da transições $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. As linhas "af" (15207 cm^{-1}) e "bf" (15204 cm^{-1}) são atribuídas a presença do íon Er^{3+} ocupando os dois sítios da amostra. Ao lado, o esquema simplificado dos níveis de energia envolvidos nas transições (*as* e *bs*).

Na figura 5.9 temos a superposição dos espectros de luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Para este caso, utilizou-se como base a linha *as*, centrada em 18216 cm^{-1} (figura 5.2) e a linha *af*, centrada em 15207 cm^{-1} (figura 5.7). Podemos perceber que existem cinco superposições, que são identificadas por α_n com n = 1, 2, ..., 5. Relembremos que o critério que deve ser utilizado para a escolha das linhas é o de melhor superposição para o maior número de linhas dos espectros.

Para a representação da figura 5.10 utilizou-se como base a linha *bs* centrada em 18309 cm^{-1} da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (figura 5.2) e a linha *bf* centrada em 15204 cm^{-1} da transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (figura 5.7). Agora, podemos notar a superposição de outras cinco 5 linhas para os dois espectros, identificadas por β_n com n = 1, 2, ..., 5.

Das figuras 5.9 e 5.10 podemos identificar dois grupos de cinco linhas, que definimos pertencerem aos sítios α e β. Na tabela 5.I é apresentado um resumo da separação obtida. Na região de mais baixa energia não pudemos realizar qualquer identificação. Até o momento, possuímos dois grupos de

cinco linhas bem identificadas. Este é o ponto ao qual podemos chegar a partir da análise das posições das linhas dos espectros de luminescência.

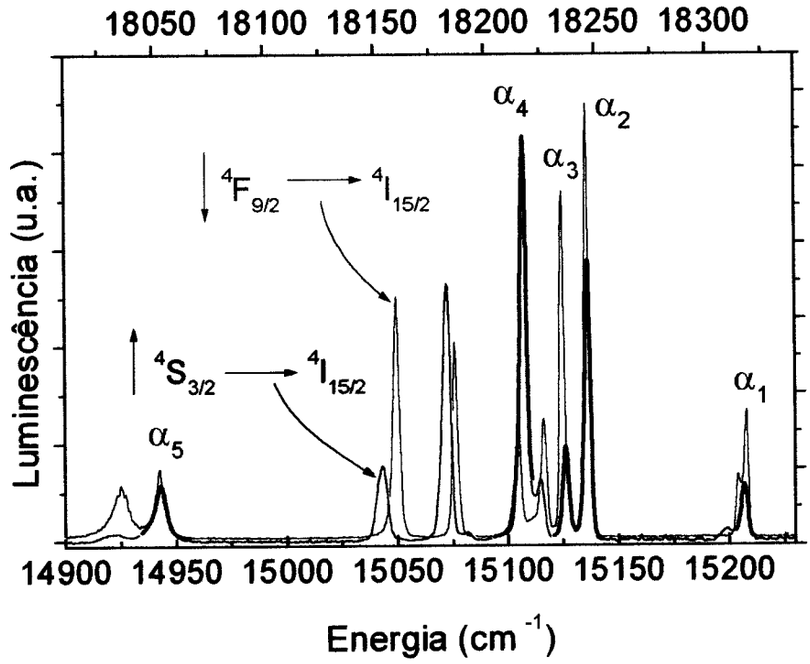


Figura 5. 9 Superposição dos espectros de luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Neste caso temos a identificação de 5 linhas pertencentes ao sítio denominado α. A região de mais baixa energia foi omitida na figura.

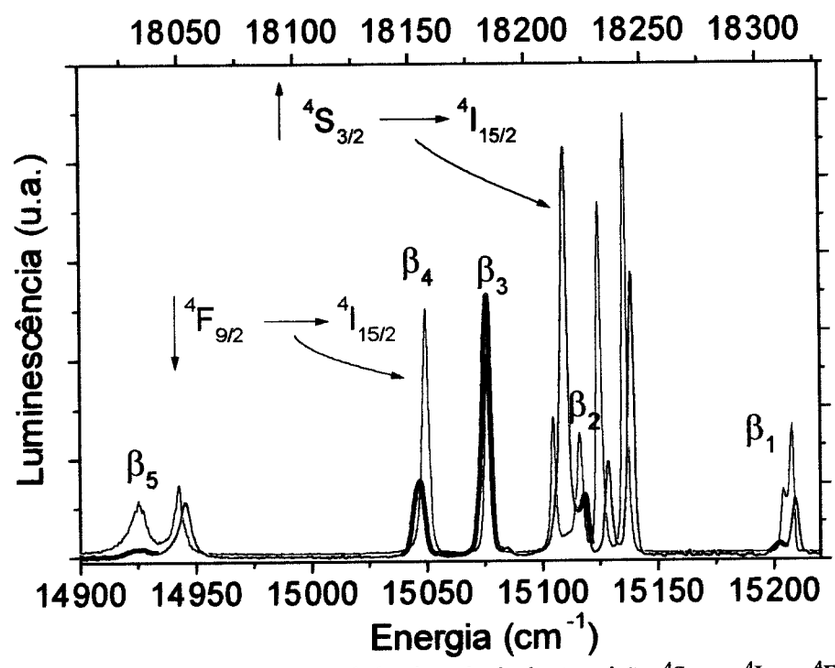


Figura 5. 10 Superposição dos espectros de luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Neste caso temos a identificação de 5 linhas pertencentes ao sítio denominado β. A região de mais baixa energia foi omitida na figura.

Tabela 5. I - Identificação das cinco primeiras linhas dos sítios α e β. Esta identificação é feita baseada nas figuras 5.14 e 5.15. Os valores de energia estão em cm^{-1}.

Sítio α		
	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
α_1	18316	15207
α_2	18246	15135
α_3	18236	15125
α_4	18217	15104
α_5	18052	14940

Sítio β		
	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
β_1	18309	15204
β_2	18224	15114
β_3	18182	15076
β_4	18153	15048
β_5	18033	14923

6. Resultados III - Luminescência em função da temperatura

6.1. Introdução

Ao estudarmos os níveis de energia de um íon em um material devemos levar em consideração a existência de interações deste íon com sua vizinhança. Em altas temperaturas, tanto o íon em estudo como sua vizinhança apresentam energias de vibração que podem aumentar a interação entre ambos. No entanto, esta interação pode não ser a mesma para todos os íons presentes na amostra, significando, em outras palavras, uma possibilidade de alargamento das linhas de absorção e emissão. Espectros em que este problema não esteja presente são obtidos em condições nas quais as energias de vibração da rede do material sejam minimizadas. Isso ocorre com a diminuição da temperatura.

Além do problema apresentado acima, existe uma outra razão pela qual se deseja o abaixamento da temperatura de uma amostra. Com a diminuição da temperatura, diminuímos a energia térmica na rede cristalina do material, fazendo com que os níveis excitados fiquem menos populados. Conseqüentemente, os estados com energias maiores do que vários kT acima do estado fundamental estão esparsamente ocupados. Se este sistema estiver em equilíbrio térmico a uma temperatura T, então a população relativa para

quaisquer dois níveis, digamos *i* e *j*, poderá ser calculada pelo fator de Boltzmann.

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\Delta E/kT} \qquad (6.1)$$

sendo k a constante de Boltzmann (0.6947 cm^{-1}/K), T é a temperatura de equilíbrio em Kelvin (K) e $\Delta E = E_j - E_i$.

Assim, podemos obter a população relativa, no equilíbrio, de dois estados em função da temperatura. Ainda, com a obtenção de espectros de luminescência em função da temperatura, pode-se acompanhar a evolução das populações dos níveis envolvidos nas transições, a fim de auxiliar na identificação das linhas dos espectros experimentais. Para este sistema, em equilíbrio térmico a uma temperatura T, podemos escrever.

$$N_j = \frac{e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \qquad (6.2)$$

$$N_i = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \qquad (6.3)$$

para $N_i + N_j = 1$ e $E_j - E_i = \Delta E$. É importante ressaltar que quando $T \rightarrow \infty$ as populações N_i e N_j tendem a se igualar.

Desta forma, com os resultados que serão apresentados neste capítulo, será possível identificar as linhas do multipleto $^4S_{3/2}$ de cada sítio presente na amostra.

6.2. Luminescência

Dos resultados de luminescência pudemos selecionar dois grupos de cinco linhas que pertencem a sítios distintos. Nestes mesmos espectros, nada pode ser dito sobre a região de mais baixa energia.

Nossa próxima tarefa é discriminar as linhas dos multipletos $^4S_{3/2}$. Sabemos através dos espectros de absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ que o íon Er^{3+} ocupa os dois sítios da amostra. Isso significa que, das quatro linhas observadas nos espectros de absorção, duas devem ser atribuídas a transições que ocorrem entre níveis de energia de um dos sítios e as outras duas ao outro. É essa discriminação que iremos realizar com os resultados de luminescência em função da temperatura.

Na figura 6.1 temos um espectro de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ na temperatura de 2 K. Essa figura é incluída para mostrar o formato das figuras 6.2 a 6.8 que seguem, das quais foram omitidas as escalas, para não sobrecarregar os espectros. Reparemos que somente a região de maior energia está sendo mostrada.

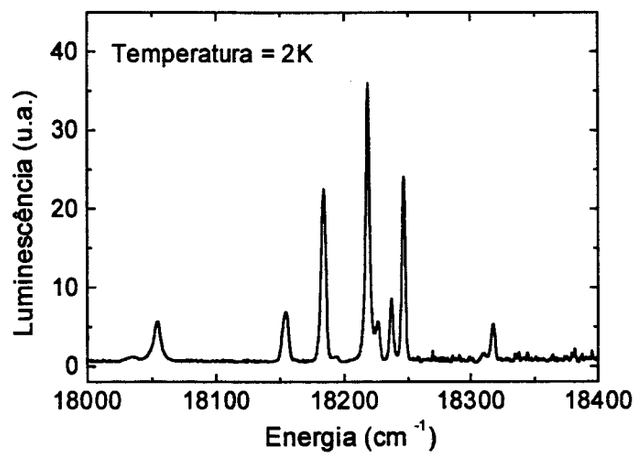


Figura 6. 1 Espectro de luminescência mostrando somente as linhas de maior energia da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Na figura 6.2 temos o espectro de luminescência na temperatura de 2 K. Nesse espectro, podemos dizer que as linhas de maior energia são transições que ocorrem dos níveis de menor energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental de cada sítio em separado. As demais linhas do espectro são transições desses níveis do multipleto $^4S_{3/2}$, de cada sítio separadamente, para os demais níveis do multipleto fundamental. Podemos, então, criar uma escala de posições na qual cada posição indica um ponto de máximo de

energia de cada uma das linhas observadas no espectro. Essa escala de posições é uma representação fiel das posições dos níveis de energia do estado fundamental dos dois sítios.

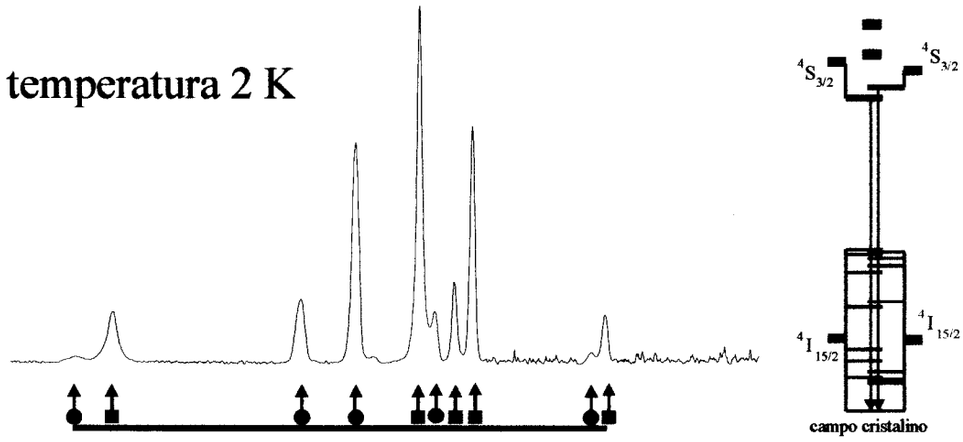


Figura 6. 2 Escala de posições para o estado fundamental. As setas vermelhas com base redonda indicam linhas provenientes de transições de um sítio. As setas azuis com base quadrada indicam as transições do outro sítio. Ao lado, um esquema de níveis para identificar as transições referentes às linhas de maior energia.

Inicialmente não tínhamos nenhuma informação sobre as demais linhas do espectro. Porém, dos resultados do capítulo anterior podemos dizer que as linhas indicadas por setas vermelhas com base circular são transições que ocorrem no mesmo sítio, enquanto que as setas azuis com base quadrada pertencem a transições do outro sítio. Essas setas são indicações das posições dos níveis de energia dos multipletos fundamentais de cada um dos dois sítios.

Aumentando-se a temperatura para 13 K (figura 6.3), observamos o aparecimento de uma linha na região de maior energia. Juntamente com ela aparecem duas outras linhas, com energia um pouco menor. O aparecimento destas linhas é devido a transições que ocorrem do nível superior de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ de um dos sítios, que passou a ser populado termicamente, para o multipleto fundamental deste sítio. A emissão de maior energia é devida à emissão deste nível para o estado fundamental. As duas outras linhas que apareceram são transições deste mesmo nível para os próximos níveis excitados do multipleto fundamental. Essa observação permite que

translademos a escala de posições obtida anteriormente sobre o espectro obtido na temperatura de 13 K. O objetivo é procurar a melhor coincidência para uma das duas posições que indicam as linhas de maior energia, da escala do espectro à temperatura de 2 K, com a nova linha observada na região de maior energia.

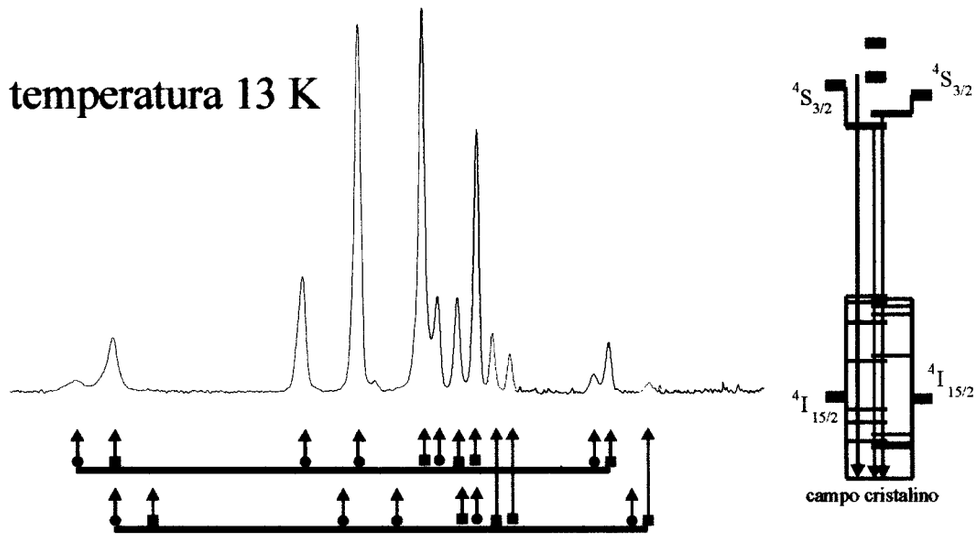


Figura 6. 3 Espectro de luminescência mostrando o aparecimento de 3 novas linhas de emissão na região de maior energia. Ao lado, um esquema de níveis para identificar as transições referentes às linhas de maior energia.

Da figura vemos que a melhor coincidência ocorre para a seta azul com base quadrada apontando a linha de maior energia no espectro à temperatura de 13 K. Nesta condição, percebe-se que outras duas setas azuis com base quadrada apontam para as outras duas linhas que apareceram na mesma temperatura.

Com o aumento da temperatura para 37 K (figura 6.4), temos o aparecimento de uma nova linha na região de maior energia. Outra linha surge também em energia intermediária. O aparecimento destas duas linhas é devido a transições que ocorrem do nível de maior energia do multipleto $^4S_{3/2}$ do outro sítio, que está sendo termicamente populado. Neste caso, podemos repetir o processo anteriormente descrito e que é apresentado na figura 6.4. Agora a melhor coincidência é para a seta vermelha com base redonda. Nesta

condição, uma outra seta vermelha com base redonda indica a outra linha que apareceu juntamente com a de maior energia.

Para temperaturas ainda maiores, não se observa o aparecimento de novas linhas. São visualizadas apenas alterações nas intensidades relativas das linhas nos espectros. Essa observação pode ser feita analisando-se os espectros apresentados no final deste item.

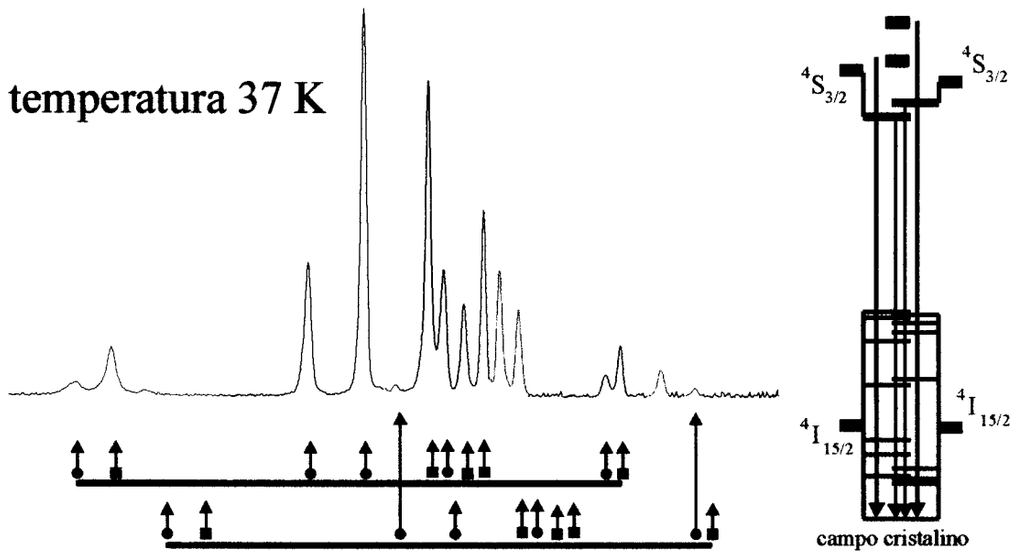


Figura 6. 4 Espectro de luminescência mostrando o aparecimento de mais uma linha de emissão na região de maior energia. Ao lado, um esquema de níveis para identificar as transições referentes às linhas de maior energia.

Da análise anterior podemos concluir que as quatro linhas de maior energia são linhas referentes a transições que ocorrem entre os níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental da cada um dos sítios. Ainda, as duas linhas internas indicadas por setas azuis com base quadrada pertencem ao multipleto $^4S_{3/2}$ de um dos sítios (figura 6.5) e as duas linhas externas indicadas por setas vermelhas com base redonda pertencem ao outro sítio.

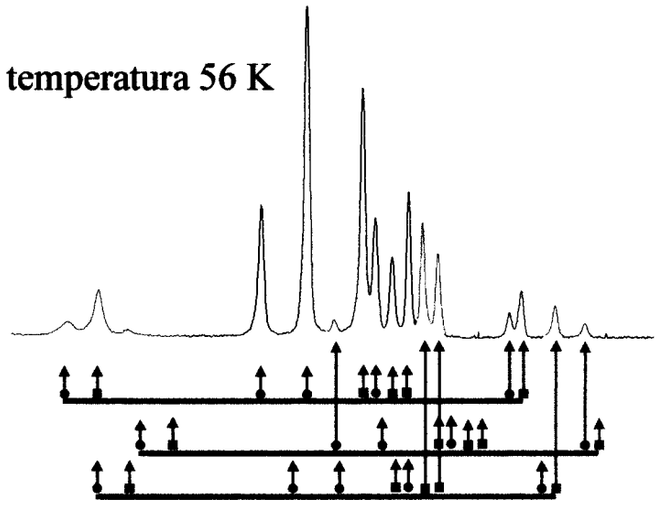


Figura 6. 5 Resumo das análises realizadas anteriormente.

Na figura 6.6 temos a representação do espectro no qual analisamos as diferenças em energia entre os máximos das linhas dos espectros. Nela vemos que a diferença em energia entre as duas linhas internas *as* e *2s* na região de maior energia é a mesma diferença existente entre os pares de linhas *cs-3s* e *ds-4s*. No caso das linhas *bs* e *1s* a diferença em energia entre seus máximos é igual à diferença em energia entre os máximos das linhas *hs* e *5s*. As linhas estão sendo identificadas da seguinte maneira: o primeiro caractere determina as linhas que permanecem nos espectros à baixa temperatura (letras) ou que se referem a linhas que aparecem com o aumento da temperatura (números). A letra seguinte (*s*) significa que estamos tratando de transições provenientes do multipleto $^4S_{3/2}$.

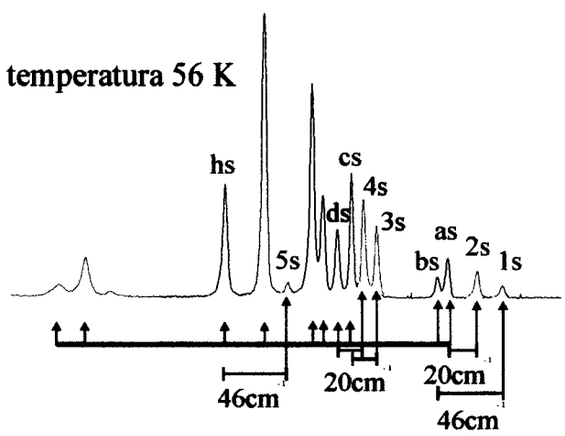


Figura 6. 6 Análise das diferenças em energias entre as linhas.

Como conclusão dessas análises, podemos afirmar que o esquema de níveis ilustrado na figura 6.7 é a configuração dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para cada um dos sítios. Essa conclusão será confirmada com a análise das populações relativas dos níveis em função da temperatura, no próximo item.

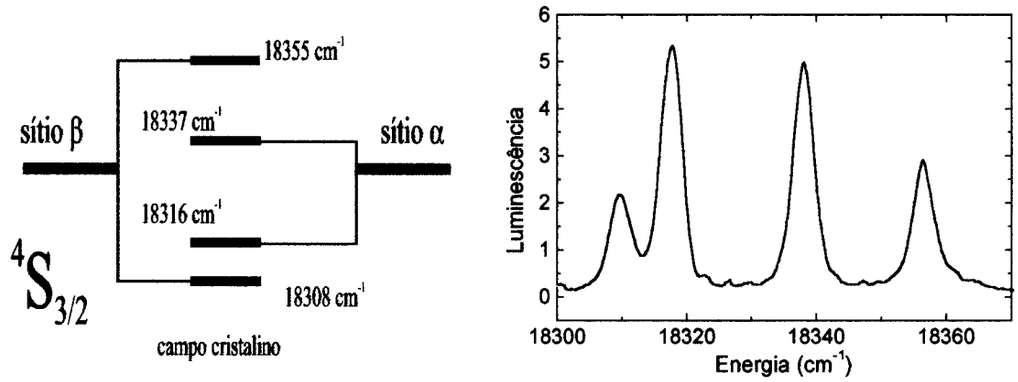
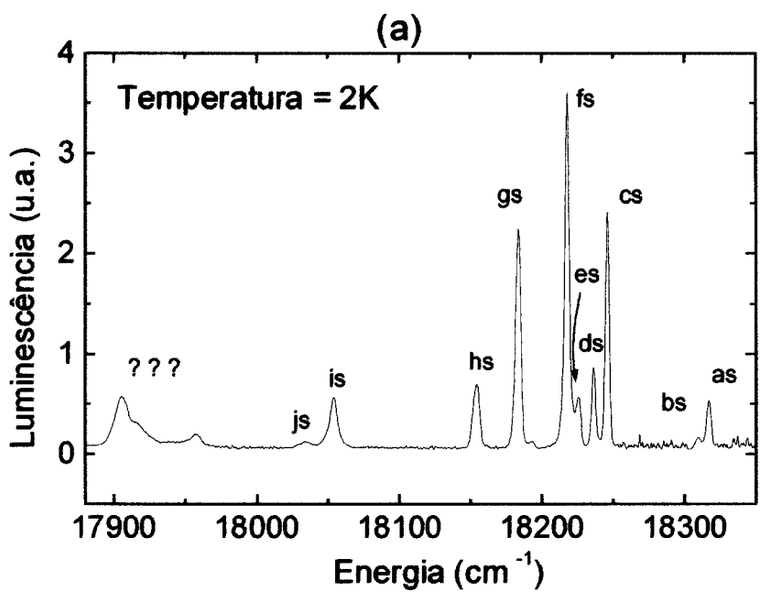
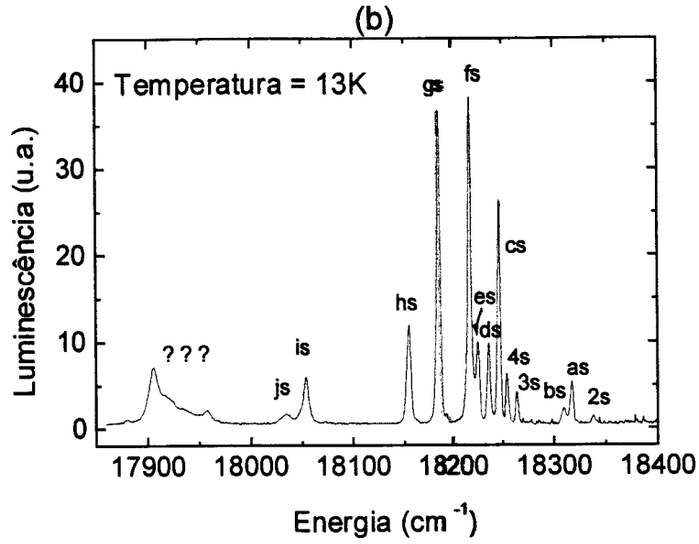


Figura 6. 7 À esquerda, a discriminação realizada para os níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ de ambos os sítios. À direita, as linhas de maior energia do espectro de luminescência em altas temperaturas, referentes às transições dos níveis dos multipletos $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental. No espectro, as duas linhas internas pertencem ao mesmo sítio enquanto as linhas externas ao outro.

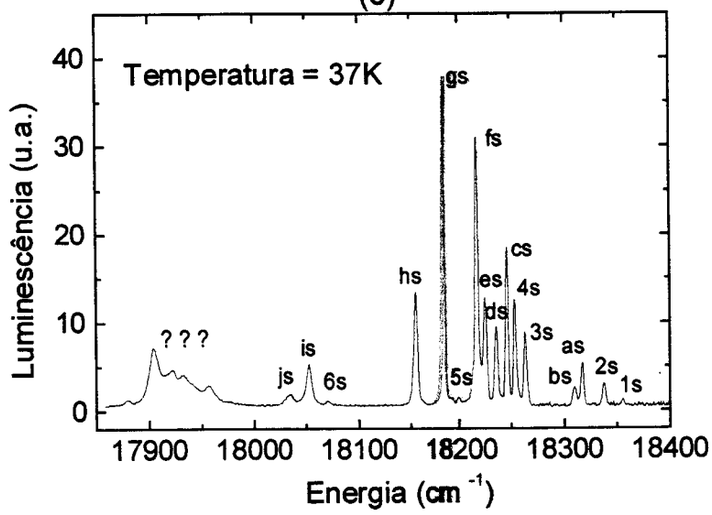
Na seqüência, são apresentados os demais espectros de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para várias temperaturas.



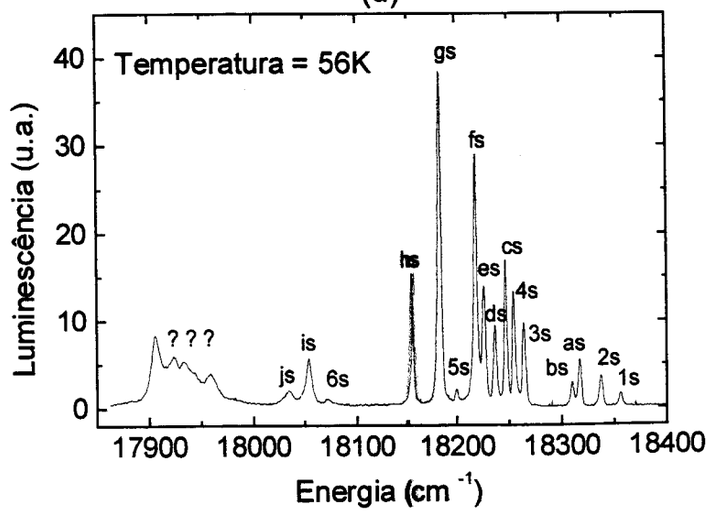
(b)


Temperatura = 13K
gs
fs
cs
es
ds
hs
is
js
???
4s
3s
bs
as
2s
Luminescência (u.a.)
Energia (cm -1)

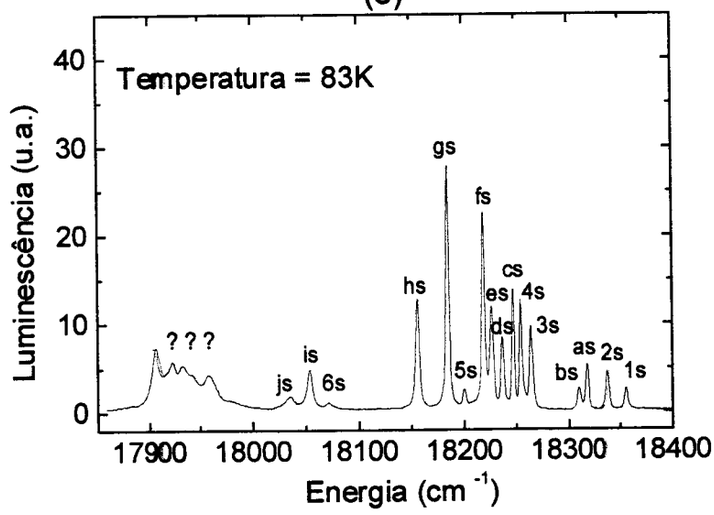
(c)


Temperatura = 37K
gs
fs
cs
es
ds
4s
3s
hs
is
js
6s
5s
???
as
bs
2s
1s
Luminescência (u.a.)
Energia (cm -1)

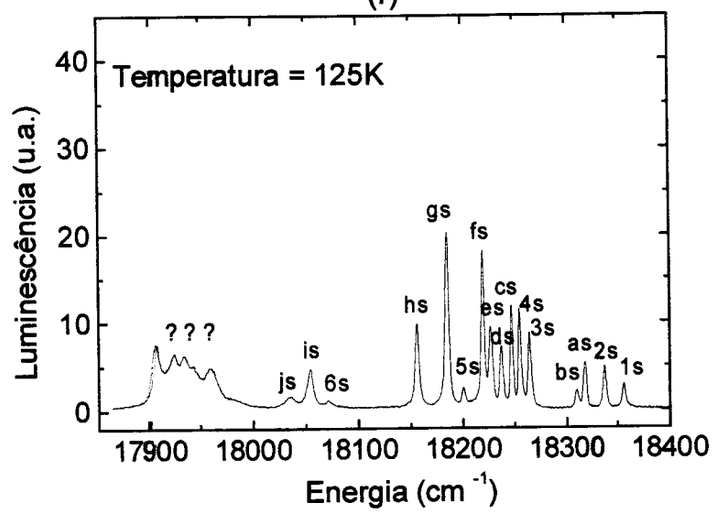
(d)


Temperatura = 56K
gs
fs
cs
es
ds
4s
3s
hs
is
js
6s
5s
???
as
bs
2s
1s
Luminescência (u.a.)
Energia (cm -1)

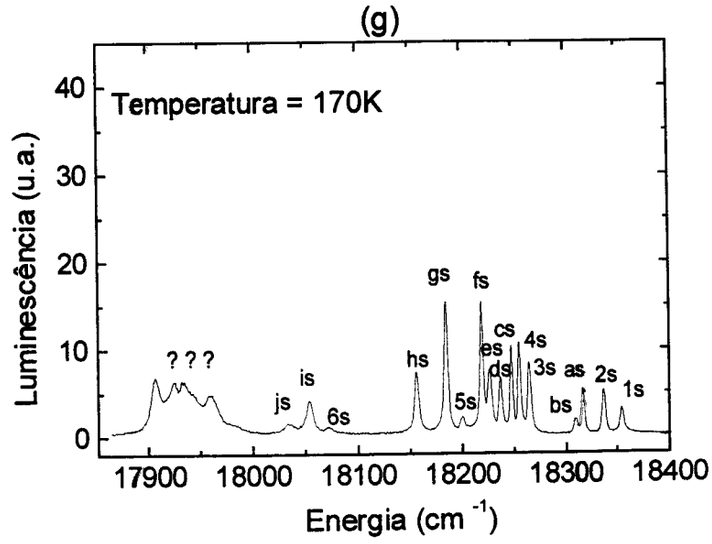
(e)


Temperatura = 83K
Luminescência (u.a.)
Energia (cm -1)
0
10
20
30
40
17900
18000
18100
18200
18300
18400
? ? ?
js
is
6s
hs
gs
5s
fs
es
cs
ds
4s
3s
bs
as
2s
1s

(f)


Temperatura = 125K
Luminescência (u.a.)
Energia (cm -1)
0
10
20
30
40
17900
18000
18100
18200
18300
18400
? ? ?
js
is
6s
hs
gs
5s
fs
es
cs
ds
4s
3s
bs
as
2s
1s

(g)


Temperatura = 170K
Luminescência (u.a.)
Energia (cm -1)
0
10
20
30
40
17900
18000
18100
18200
18300
18400
? ? ?
js
is
6s
hs
gs
5s
fs
es
cs
ds
4s
3s
bs
as
2s
1s

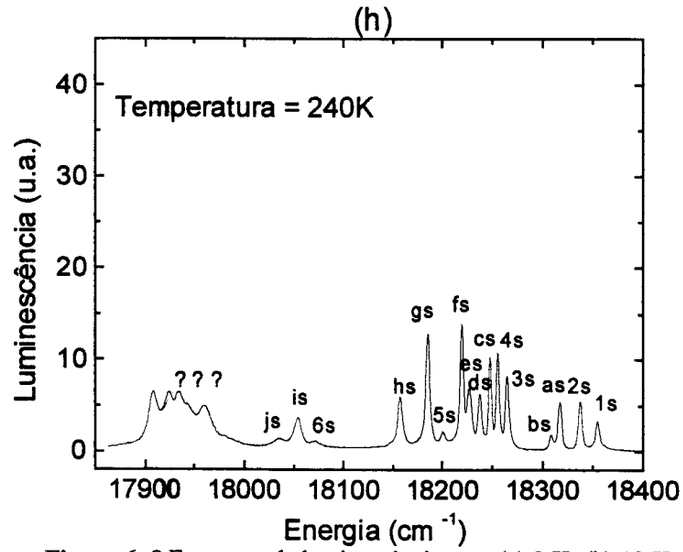


Figura 6. 8 Espectros de luminescência para (a) 2 K, (b) 13 K, (c) 37 K, (d) 56 K, (e) 83 K, (f) 125 K, (g) 170 K e (h) 240 K.

6.3. Análise das populações relativas dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$

No item anterior definimos o ordenamento em energia dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$. Para confirmarmos aquela discriminação, podemos analisar a evolução das populações dos níveis, conforme descrito na introdução.

Para podermos realizar essa análise, vamos considerar o sistema apresentado esquematicamente na figura 6.9. No esquema estão representadas as transições que ocorrem à baixa temperatura na absorção (figura 6.9a) e a temperaturas mais elevadas nas emissões mais energéticas do multipleto $^4S_{3/2}$ (figura 6.9b), para o sítio β. Na absorção temos as transições partindo do estado fundamental do multipleto $^4I_{15/2}$ e chegando em dois níveis distintos do multipleto $^4S_{3/2}$. Assim, a área de cada linha observada no espectro de absorção (figura 4.7) é proporcional ao produto da probabilidade de ocorrer essa transição (W_{01} e W_{02}) pela população do nível de onde partiu a transição (N_0).

$$A_{01} = W_{01}N_0 \qquad e \qquad A_{02} = W_{02}N_0 \qquad (6.11)$$

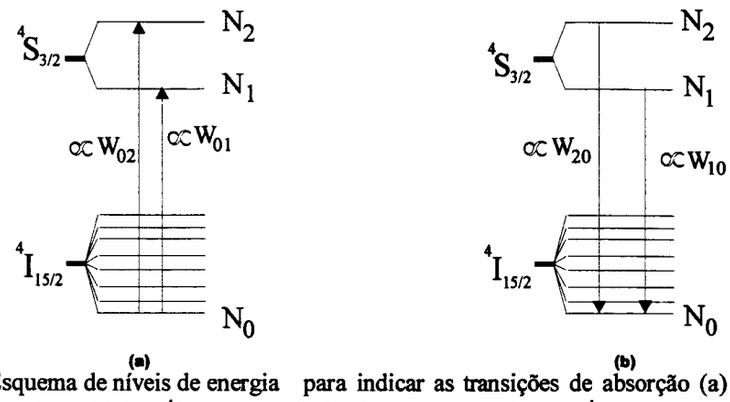


Figura 6. 9 Esquema de níveis de energia para indicar as transições de absorção (a) e emissão (b) entre os estados do multipleto $^4S_{3/2}$ e o estado fundamental do multipleto $^4I_{15/2}$.para o sítio β. O mesmo esquema pode ser utilizado para fazer a analise para o sítio α.

Na emissão temos uma situação parecida. A diferença é que as transições saem de níveis diferentes para o mesmo estado final. As áreas sob as curvas de luminescência são, portanto, proporcionais ao produto das probabilidades de transição, W_{10} e W_{20}, pelas populações, N_1 e N_2, dos respectivos níveis.

$$A_{10} = W_{10}N_1 \qquad e \qquad A_{20} = W_{20}N_2 \qquad (6.12)$$

Estamos considerando a situação na qual a taxa de variação das populações, no instante da medida, permanece constante. Isso permite-nos escrever a população do multipleto $^4S_{3/2}$, para o sítio β, numa dada temperatura, como:

$$N_1 + N_2 = N_{exc} \qquad (6.13)$$

Da relação 6.1 e das relações em 6.12 podemos escrever:

$$\frac{N_2}{N_{exc}} = \frac{N_2 W_{20}}{\left(\frac{W_{20}}{W_{10}} A_{10} + A_{20}\right)} \qquad e \qquad \frac{N_1}{N_{exc}} = \frac{N_1 W_{10}}{\left(\frac{W_{10}}{W_{20}} A_{20} + A_{10}\right)} \qquad (6.14)$$

Na absorção, como já foi mencionado, as transições saem do estado fundamental e chegam em dois estados diferentes. Na absorção a taxa de transição *w* do nível de menor energia para o nível de maior energia é dada por

$w = B.\rho$. A constante B é o coeficiente de Einstein para a absorção e ρ a densidade de energia da radiação na freqüência da transição. Para calcularmos a taxa total de absorção, W, devemos multiplicar a taxa de transição, w, pelo número de átomos que estão no estado de menor energia. Essa taxa está relacionada, então, com a área sob a curva do espectro de absorção. Fazendo-se a razão entre as áreas das linhas observadas no espectro de absorção para o sítio β teremos:

$$\frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{W_{01}N_0}{W_{02}N_0} = \gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{W_{01}}{W_{02}} = \gamma \qquad (6.15)$$

A constante γ mostra quanto vale a razão entre as taxas de transição das duas transições na absorção. Substituindo este valor de γ nas equações 6.14 obtemos como resultado (assumindo-se que: $W_{10} = W_{01}$ e $W_{02} = W_{20}$):

$$\frac{N_2W_{20}\gamma}{A_{10} + A_{20}\gamma} = \frac{A_{20}\gamma}{A_{10} + A_{20}\gamma} = \frac{1}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + 1} \qquad (6.16)$$

$$\frac{N_1W_{10}}{A_{10} + A_{20}\gamma} = \frac{A_{10}}{A_{10} + A_{20}\gamma} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + 1} \qquad (6.17)$$

Essas equações mostram o comportamento das populações dos níveis do multipleto $^4S_{3/2}$, ou seja, medindo-se as áreas das linhas de luminescência em função da temperatura podemos utilizar as equações 6.16 e 6.17 para traçar um gráfico das populações relativas em função da temperatura. Na figura 6.10 é apresentado o resultado para o sítio β. Na figura observa-se que o comportamento das populações dos níveis do sítio β é o comportamento esperado, ou seja, com o aumento da temperatura as populações dos níveis tendem a se igualar.

Na figura 6.11 é apresentada a mesma análise para as linhas que haviam sido selecionadas como pertencentes ao sítio α (linhas *as* e *2s*). Esse

resultado reafirma nossa discriminação para as quatro linhas do multipleto $^4S_{3/2}$ para cada um dos dois sítios.

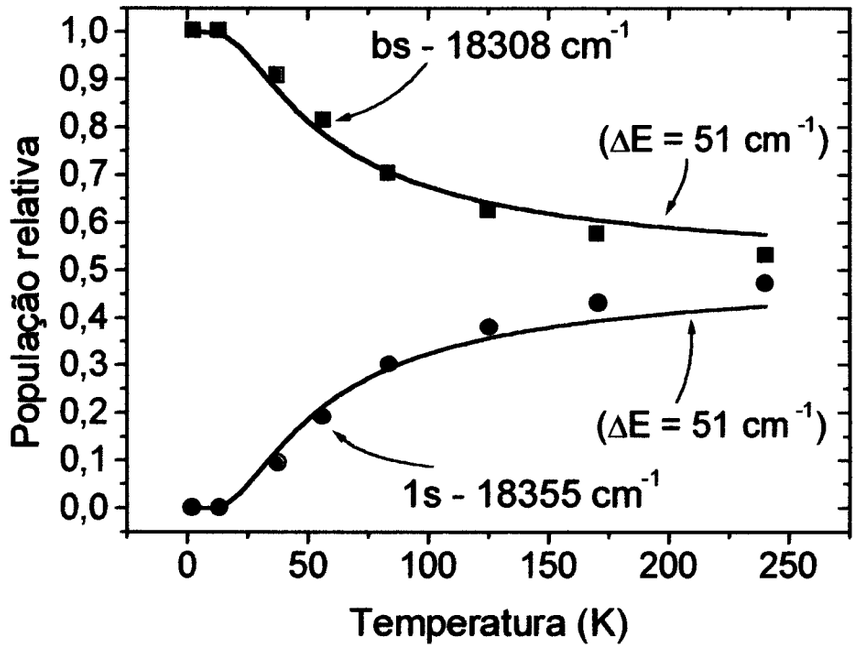


Figura 6. 10 Evolução das populações dos níveis de energia relacionados às linhas *bs* e *1s* (para o sítio β). Em quadrados, a curva $(A_{bs}/(A_{bs}+A_{1s}))$ x T e em círculos, a curva $(A_{1s}/(A_{bs}+A_{1s}))$ x T. O melhor ajuste foi para $\Delta E = 51\ cm^{-1}$.

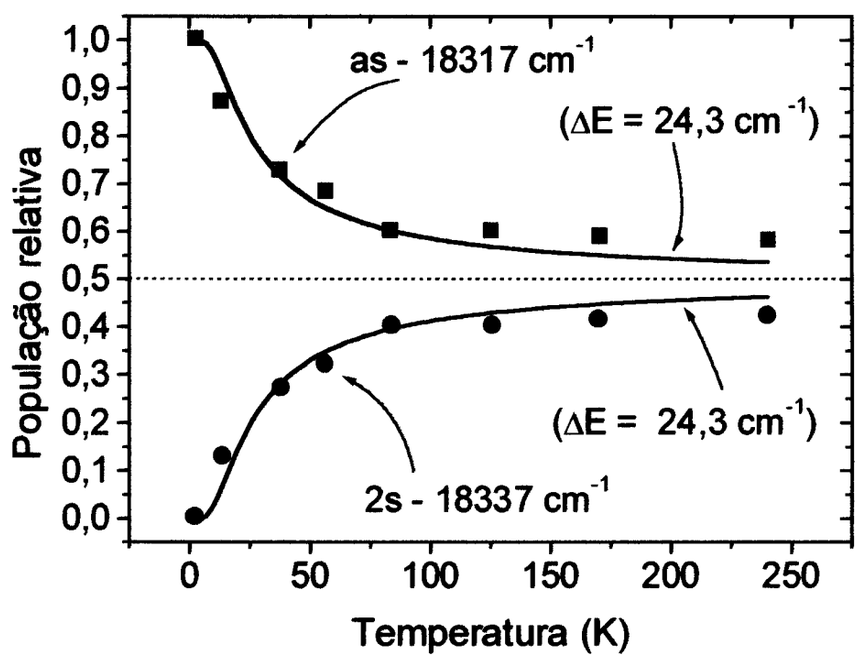


Figura 6. 11 Evolução das populações dos níveis de energia relacionados com as linhas *as* e *2s* (para o sítio α). Em quadrados, a curva $(A_{as}/(A_{as}+A_{2s}))$ x T e em círculos, a curva $(A_{2s}/(A_{as}+A_{2s}))$ x T. O melhor ajuste foi para $\Delta E = 24.3\ cm^{-1}$.

Até o momento, chegamos à discriminação dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ de ambos os sítios (α e β). A partir desta discriminação, poderemos utilizar a técnica de excitação seletiva de sítios e confirmar todos os resultados obtidos até o momento, e também identificar as três linhas que faltam ser identificadas na transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

7. Resultados IV - Excitação seletiva de sítio

7.1. Introdução

Dos espectros de emissão em função da temperatura, pudemos confirmar a identificação feita no capítulo 5 para as 5 primeiras linhas do espectro de emissão da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ainda desses espectros conseguimos separar as linhas pertencentes a cada um dos 2 centros emissores, para o multipleto $^4S_{3/2}$, confirmando a suposição levantada no item 5.1. Na figura 7.1 temos a representação esquemática da posição dos níveis de energia deste multipleto. Os níveis *as* e *2s* foram identificados como pertencentes ao sítio α, enquanto os níveis *bs* e *1s*, ao sítio β. Neste capítulo iremos utilizar a técnica de excitação seletiva de sítio para confirmar a identificação das cinco primeiras linhas e para identificar as 3 linhas que faltam para completar o grupo de oito linhas exigidas para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, do íon Er^{3+} à temperatura de 2 K.

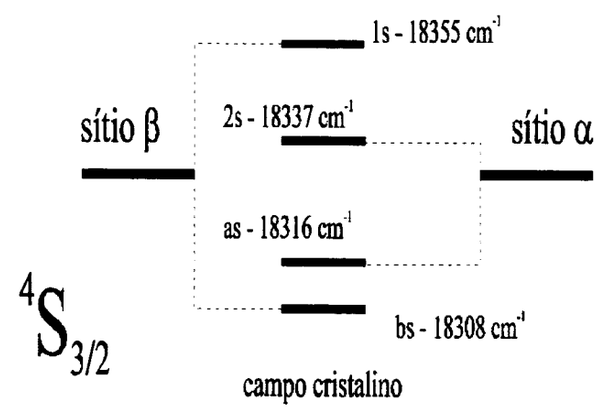


Figura 7. 1 Esquema dos níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para os sítios α e β.

O laser utilizado como fonte de excitação foi o laser de corante da Spectra Physics com largura de linha de 8 cm^{-1}. Com essa largura de linha não temos problemas de excitação para as linhas *1s* (18355 cm^{-1}) e *2s* (18337 cm^{-1}), que estão distantes 18 cm^{-1} uma da outra. Esse valor é pelo menos duas vezes maior do que a largura de linha do laser.

No caso das linhas *as (18316 cm^{-1})* e *bs (18308 cm^{-1})*, que estão 8 cm^{-1} afastadas uma da outra, a excitação fica impossibilitada. Por esse motivo, não realizamos a excitação dos níveis de menor energia. Lembremos, também, das características do laser de corante discutidas no capítulo 3.

7.2. Excitação do sítio β

Iniciamos os estudos de excitação seletiva de sítio pelo sítio β. Na figura 7.2 é apresentado o espectro de luminescência obtido experimentalmente com o feixe de excitação de energia coincidente com a energia do nível *1s* do sítio β, ou seja, com energia de 18355 cm^{-1} (5448 Å). Desta excitação obtemos as linhas de transição pertencentes ao sítio β. Da figura confirmamos a identificação de linhas, resumida na tabela 5-II, ou seja, as linhas em 18308, 18224, 18182, 18153 e 18033 cm^{-1}.

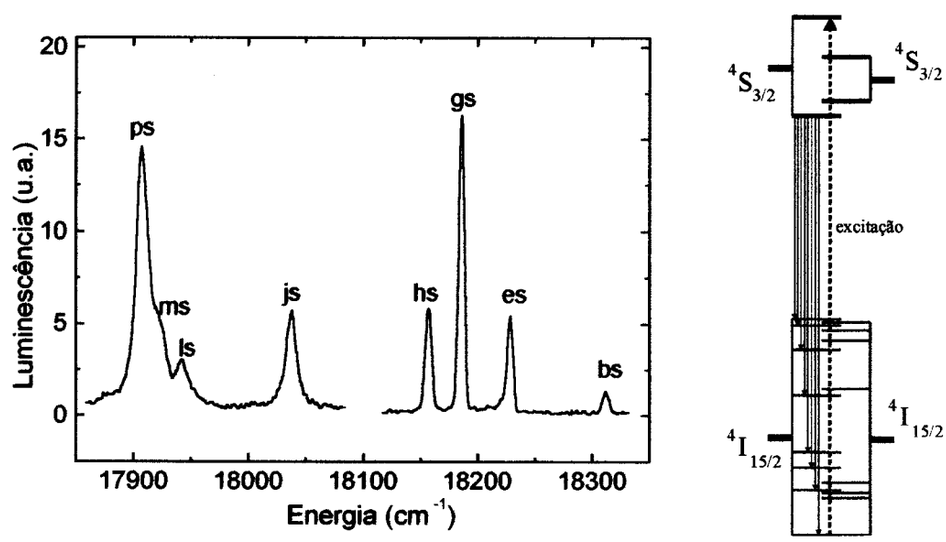


Figura 7. 2 Espectro de emissão para o sítio β. A excitação seletiva foi feita com energia centrada em 18354,0 cm^{-1}. T = 2 K. Resolução = 5 cm^{-1}.

Entretanto, da figura podemos concluir ainda que as três linhas restantes estão na região de mais baixa energia do espectro. Esse fato pode ser mais bem visualizado na figura 7.3, na qual as linhas em negrito representam as posições de melhor ajuste para o espectro experimental. Neste caso, teríamos as três linhas nas posições em 17906, 17922 e 17941 cm^{-1} com largura de linha de 11.4, 10.9 e 12.5 cm^{-1}, respectivamente. Com este espectro, completa-se a identificação das posições das oito linhas que devem ser observadas, em baixa temperatura (2 K), nas transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ (sítio β). Na tabela 7.I é feito um resumo deste resultado.

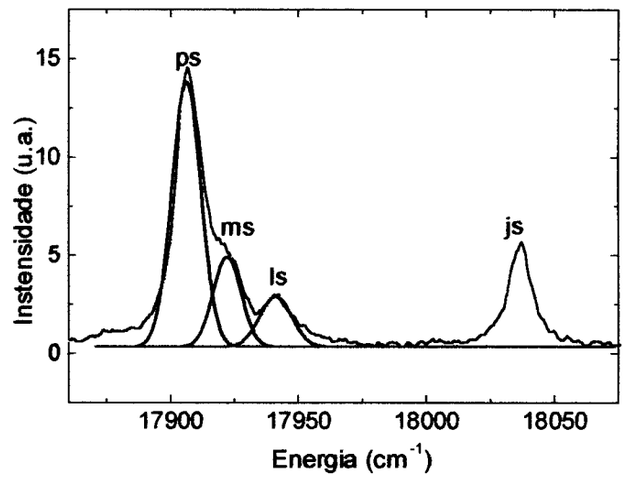


Figura 7. 3 Parte de mais baixa energia do espectro apresentado na figura 7.2 mostrando a posição das linhas centradas em 17906, 17922 e 17941 cm^{-1}, com larguras de 11,4, 10,9 e 12,5 cm^{-1}, respectivamente. T = 2 K. Resolução 5 cm^{-1}.

Tabela 7. I Posição das transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ para o sítio β, em baixa temperatura (2 K).

Sítio β	
linha	**posição (cm^{-1})**
bs	18309
es	18224
gs	18182
hs	18153
js	18033
ls	17941
ms	17922,0
ps	17906

7.3. *Excitação do sítio α*

Na figura 7.4 é apresentado o espectro obtido para o sítio α. Neste caso, a energia do feixe de excitação foi ajustada em 18337 cm^{-1} (5453 Å), coincidente com o nível *2s*. Da figura, temos um total de 10 linhas que devem ser consideradas. Superpondo-se este espectro ao obtido para o sítio β (Figura 7.2) vemos que duas linhas são coincidentes (figura 7.5). São elas as linhas *gs* e *hs* centradas em 18182 e 18153 cm^{-1}, respectivamente.

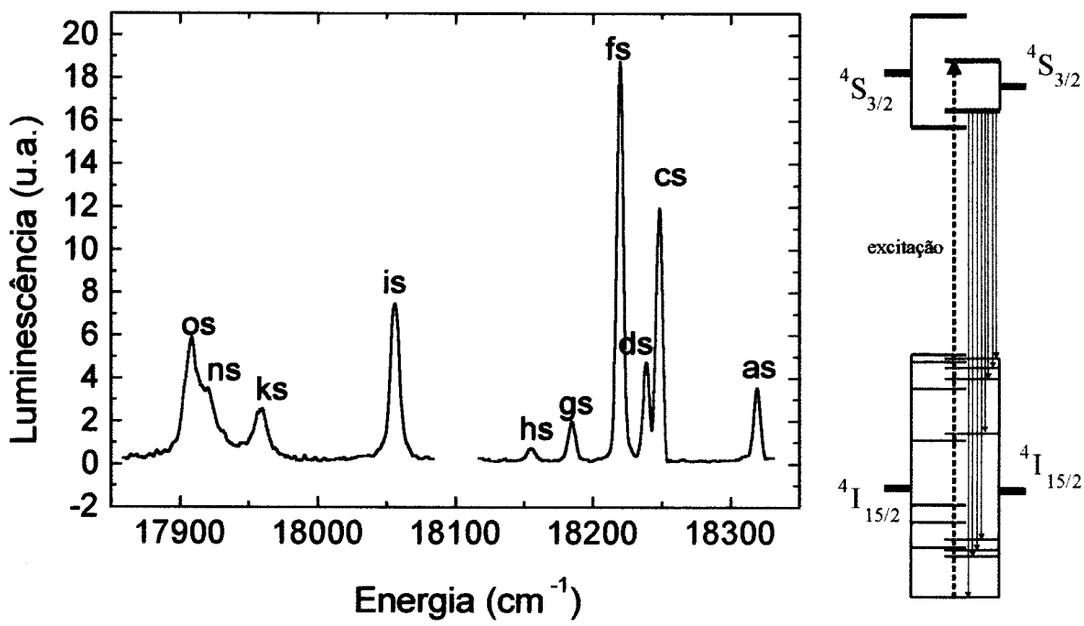


Figura 7. 4 Espectro de emissão para o sítio α. A excitação seletiva foi feita com energia centrada em 18337 cm^{-1} (5453 Å). T =2 K. Resolução = 5 cm^{-1}.

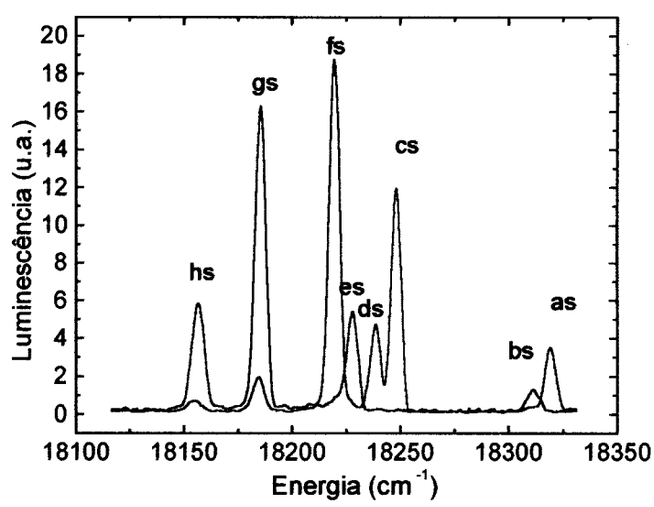


Figura 7. 5 Superposição das regiões de mais alta energia para a excitação do sítio β (linha azul) e sítio α (linha vermelha).

Desconsiderando-se numa primeira análise as duas linhas que se superpõem, podemos, a partir do espectro da figura 7.4, remarcar as cinco posições das transições que já haviam sido identificadas em 18316, 18246, 18236, 18217 e 18052 cm^{-1} como pertencentes ao sítio α. No espectro da figura 7.4 podemos posicionar mais 3 linhas na região de mais baixa energia (figura 7.6). Estas estão centradas em 17957, 17919 e 17907 cm^{-1}, completando as oito linhas de transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$.

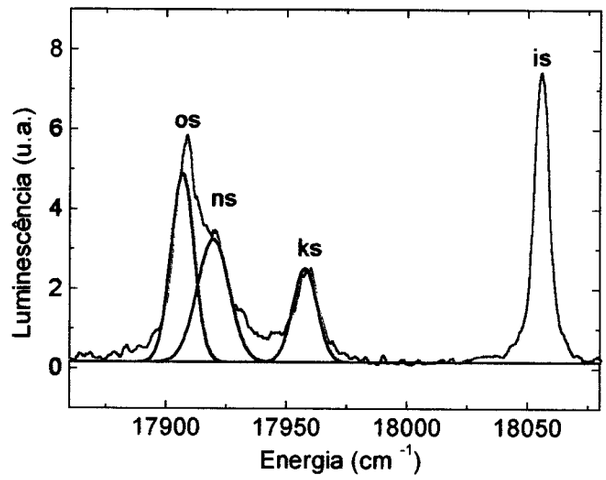


Figura 7. 6 Parte de mais baixa energia do espectro da figura 8.4 para o sítio α, mostrando a existência de três linhas nessa região. As linhas estão centradas em 17957, 17919 e 17907 cm^{-1}, com largura de linha de 10, 13 e 10 cm^{-1}, respectivamente. T = 2 K. Resolução: 5 cm^{-1}.

As linhas *gs* e *hs* desconsideradas anteriormente podem ser atribuídas à comunicação existente entre os sítios. Essa suposição é confirmada com os espectros das figuras 7.7 e 7.8. Na figura 7.7 temos o espectro da região de mais alta energia, com excitação em 18355 cm^{-1} (sítio β), em que são apresentados, também, os tempos de vida das transições. Observemos que as transições ocorrem em tempos da ordem de 117 μs.

Na figura 7.8 temos a mesma região de espectro, porém obtido com excitação em 19337 cm^{-1} (sítio α). Também são apresentados os tempos de vida para este caso. Observa-se a presença de tempos de vida diferentes. Para as linhas de mais alta energia, o tempo de vida é da ordem de 109 μs. Esse grupo já foi identificado como pertencente ao sítio α. O tempo de vida das outras duas linhas que aparecem no espectro é da ordem de 21 μs, ou seja,

estas linhas não pertencem ao mesmo sítio que as demais. Isso nos leva a concluir que elas pertencem ao sítio β.

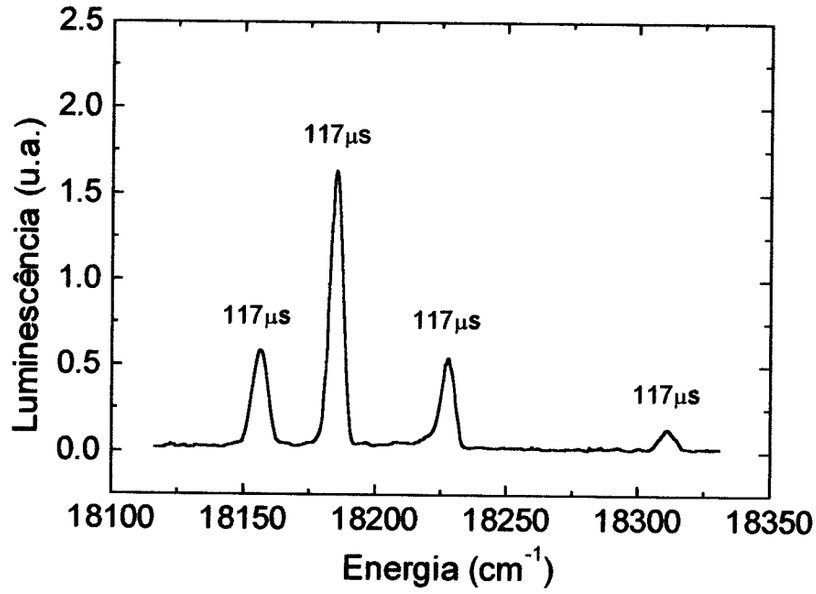


Figura 7. 7 Espectro de emissão para o sítio β. Na figura estão incluídos os tempos de vida de cada linha medidos simultaneamente ao espectro de emissão.

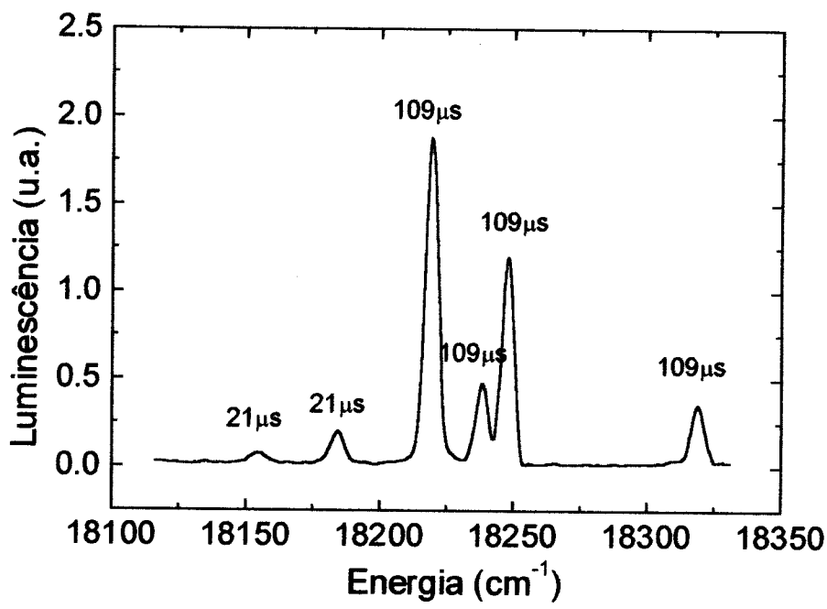


Figura 7. 8 Espectro de emissão para o sítio α. Na figura são incluídos os tempos de vida de cada linha medidos simultaneamente ao espectro de emissão.

Essa transferência de energia mencionada anteriormente pode explicar, também, o alargamento das linhas na região de mais baixa energia.

Na tabela 7.II é feito o resumo das posições das oito linhas que devem ser observadas, nas transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$, do sítio α.

Tabela 7. II Posição das transições entre os multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ para o sítio α, em baixa temperatura (2 K).

Sítio α	
linha	**posição (cm^{-1})**
as	18316
cs	18246
ds	18236
fs	18217
is	18052
ks	17957
ns	17919
os	17907

8. Conclusões

Na introdução apontamos que o principal objetivo desta tese era obter um sistema de medidas para a obtenção de espectros de absorção e luminescência da amostra de $(Er_{1-y}Y_y)_2BaZnO_5$ com $0 \leq y < 1$. Esse objetivo foi integralmente atingido, como apresentado no capítulo 4. Ainda na parte experimental implementou-se um sistema de medidas de tempos de vida de estados excitados.

Atingido o objetivo de montagem dos aparatos experimentais, passamos à verificação da ocupação dos dois sítios da amostra pelo íon Er^{3+}. Essa ocupação justifica as "três" linhas observadas no espectro de absorção da amostra de Er_2BaZnO_5 (figura 4.6). Para essa verificação diminuímos a concentração de íons Er^{3+} para 5 %. Dessa amostra, $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$, obtivemos o espectro de absorção da figura 4.7, no qual comprovou-se o alargamento da linha de mais baixa energia, permitindo o ajuste de duas linhas nessa região.

Outra transição considerada importante para o trabalho é a transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ sendo o espectro de absorção apresentado na figura 4.8. Dele podemos verificar a estrutura de linhas devido à ocupação dos dois sítios da amostra pelo íon Er^{3+}.

Resolvido o problema da identificação das quatro linhas que deveriam ser observadas para as transições entre o estado fundamental e o multipleto $^4S_{3/2}$, passou-se ao estudo da luminescência do mesmo multipleto

na mesma amostra. O espectro de luminescência do nível de menor energia do multipleto $^4S_{3/2}$ para o multipleto fundamental é apresentado na figura 5.9. Esse espectro confirma a existência dos dois picos na região de menor energia anteriormente discutidos no espectro de absorção. São eles os dois de mais alta energia, na região de 18300 cm^{-1}. Essa estrutura também é confirmada nos resultados de tempos de vida de estados excitados da figura 5.10.

Confirmada as posições das duas linhas de menor energia do espectro de absorção, passou-se ao estudo dos espectros de luminescência. Com este estudo objetivamos a separação das linhas pertencentes a transições entre multipletos de cada um dos dois sítios. Para isso utilizamos o espectro de luminescência dos multipletos $^4S_{3/2}$ (figura 5.9) e $^4F_{9/2}$ (figura 5.12). A ampliação da região de maior energia do espectro do multipleto $^4F_{9/2}$ (figura 5.13) comprova, também, a ocupação dos dois sítios pelo íon Er^{3+}. A comprovação também pode ser realizada pela medida dos tempos de vida.

A partir dos espectros de luminescência discriminamos cinco linhas (das oito linhas) pertencentes a cada sítio. Essa discriminação foi feita baseada na observação de que os dois sítios apresentam campos cristalinos diferenciados. Essa diferença introduz contribuições no hamiltoniano da equação 1.1 que afetam as separações dos níveis de energia de cada sítio. Assim, de posse dos espectros de luminescência pudemos "superpor" os resultados das transições do multipleto $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o estado fundamental (figuras 5.14 e 5.15) a fim de procurar coincidências que permitam a discriminação mencionada.

Em seguida, passou-se ao estudo dos espectros de luminescência em função da temperatura para a separação das linhas do multipleto $^4S_{3/2}$ pertencentes a cada sítio. Os espectros foram apresentados nas figuras de 6.3 a 6.10. Para a análise foi criada uma escala de posições das linhas do multipleto $^4S_{3/2}$ que foi transladada sobre o espectro de luminescência na medida em que se aumentava a temperatura. Desta análise pode-se separar os níveis de energia

de cada um dos multipletos $^4S_{3/2}$ pertencente a cada um dos dois sítios (figura 6.1b).

De posse do esquema de níveis do multipleto $^4S_{3/2}$, analisou-se o comportamento das populações dos níveis relacionados a cada um dos sítios. Dos resultados dessas análises (figuras 6.11 e 6.12), confirmou-se a separação de níveis realizada na análise dos espectros de luminescência em função da temperatura.

Definidos os níveis de energia dos sítios (do multipleto $^4S_{3/2}$), passou-se à técnica de excitação seletiva de sítio. Dos espectros obtidos confirmamos a separação realizada para o multipleto $^4S_{3/2}$ e obtivemos a discriminação das oito linhas pertencentes a cada sítio na transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Esse estudo começou pela excitação do sítio β (figura 7.2) seguido pelo estudo do sítio α (figura 7.4). Destes resultados pudemos separar as oito linhas pertencentes a cada sítio (tabelas 7.I e 7.II) bem com observar que existe transferência de energia entre os sítios (figura 7.5). A observação de transferência de energia também pode ser detectada nos espectros de tempos de vida de estado excitado obtidos simultaneamente aos espectros de excitação seletiva de sítio (figura 7.8).

Do que foi mencionado acima podemos ressaltar os seguintes resultados como conclusões desta tese:

1) A verificação da ocupação pelo íon Er^{3+} de dois sítios cristalográficos na amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$.

2) Descriminação das posições dos quatro níveis de energia que devem ser atribuídos, na presença de dois sítios cristalográficos distintos, para o multipleto $^4S_{3/2}$ (tabela 8.I).

Tabela 8. I Posições experimentais para os níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$, do íon Er^{3+}, para os dois sítios na amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$.

Energia dos níveis do multipleto $^4S_{3/2}$ sem distinção de sítios (cm^{-1})	
nível 1	18308
nível 2	18315
nível 3	18336
nível 4	18355

3) Separação dos níveis de energia de cada um dos sítios para o multipleto $^4S_{3/2}$ (Figura 7.1).

4) Separação dos dois grupos de energias para o multipleto fundamental $^4I_{15/2}$ dos dois sítios da amostra (tabela 8.II).

Tabela 8. II Posição experimentais dos níveis de energia do estado fundamental ($^4I_{15/2}$), do íon Er^{3+}, para os dois sítios presentes na amostra de $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$.

Sítio α	Sítio β
0	0
70	85
80	127
99	156
264	276
359	368
397	387
409	403

5) A técnica de excitação seletiva de sítio não deve ser utilizada como única solução experimental para a discriminação das posições dos níveis de energia de centros não equivalentes. Porém, se utilizada em conjunto com outra técnica, passa a ser uma ferramenta que auxilia em tal tarefa. Nesta tese utilizou-se simultaneamente a excitação seletiva de sítio e a técnica de medida de tempos de vida de estados excitados.

6) Observação de transferência de energia entre os sítios α e β.

7) A interação entre o campo cristalino e o íon Er^{3+} é maior no sítio β do que no sítio α, pois a separação em energia entre os níveis de energia do multipleto $^4S_{3/2}$ é maior no sítio β.

8.1. Trabalhos futuros

Como resultado final deste trabalho, temos as soluções das configurações dos níveis de energia, do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) e do estado excitado ($^4S_{3/2}$), para a amostra $(Er_{0.05}Y_{0.95})_2BaZnO_5$. Para os próximos trabalhos temos que:

1) Investigar o processo de transferência de energia existente entre os sítios α e β.

2) Melhorar a relação sinal/ruído nas medidas de absorção.

3) Investigar a região do IR. Essa região já foi investigada, mas não conseguimos nenhum resultado experimental até o momento.

4) Iniciar o processo de substituição do elemento Zn pelo elemento Cu.

Bibliografia

[1] Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J. Hor, P.H., Meng, R.L., Gau, L., Huang, Z.J., Wang, Y.ª e Chu, C.W.; Phys Rev. Lett,58,908-910(1987)

[2] C.Michel e B. Raveau, Journal of Solid State Chemistry,43,73-80(1982).

[3] (1) M. Taibi et. Al., em: J. Solid. Stat. Chem, **74**,329-336, (1988); Phys. Stat. Sol (a), **115**, 523,(1989). (2) B. Dareys et. al., em: J. Lum., **72-74**, 174-176, (1997); Phys. Rev. B, **55**, (11), 6871, (1997).; (3) S. Taboada et. al., J. Lum., **74-72**, 273-275, (1997); (4) C. Flores et. al., J. Lum. **59**, 257-262,(1994); (5) M. L. Jones et. al., Phys. Rev. B, **4**, 132-137, (1990); (6) M. N. Popova e G. G. Chepurko, JETP Lett.,**52**,(10),563-566, (1990); (7) F. Anisimov et. al., Sov. Phys. Solid State, **32**, (4), 671-673, (1990) e (8) N. I. Agladze et. al., JETP Lett, **48**, 45-47, (1), (1988).

[4] R.Z. Levitin et. al., J. Magnetism and Magnetic Materials, **90-91**,536-540,(1990).

[5] Hazen, R.M., Finger, L.W., Angel, R.J.,Prewitt, C.T.,Ross, N.L., Mao, H.K., Hadidiacos, C.G., Hor, P.H., Meng, R.L. e Chu, C.W., Phys Rev. B,35,7238-7241(1987).

[6] – Kiyotaka N., Tomokazu T., Mineo K., Shigemitsu N., Shinnosuke M., Hiroyuki S., Nobuo F., Akira Y. e Kiichi Y., J. Am.Ceram.Soc.,72,(12)2351-54(1989).

[7] Shiyou P., A.P. Paulikas, B.W. Veal e J.D. Jorgensen, Acta Cryst.,C46,1986-1988(1990).

[8] A. Salinas-Sanchez et. el., J. Solid State Chemistry,**100**,201-211,(1992).

[9] N. I. Agladze et. al., JETP Lett, **48**, 45-47, (1), (1988).

[10] C.Michel e B.Raveau, Journal of Solid State Chemistry,49,150-156(1983).

[11] B. Dareys et al., Phys.Rev. B,(11),6871,(1997).

[12] C. Michel e B. Raveau, Journal of Solid State Chemistry,43,73-80(1982).

[13] C. Michel e B. Raveau, Journal of Solid State Chemistry,49,150-156(1983).

[14] Udagawa, M. et al, Japanese Jouranal of Applied Physics,26 [5],1858-1859,(1987).

[15] M. Taïbi,, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher e P. Caro,Journal of Solid State Chemistry,74,329-336(1988).

[16] Loo,B. H. et al,Modern Physics Letters B,3 [18],1401-1407,(1989).

[17] M. taïbi, J. Aride, E. Antic-Fidencev, M. Lemaitre-Blaise, e P. Porcher,Phys. Stat. Sol. (a),115,523(1989).

[18] K. Nakahigashi, T. Tsuboi, M. Kogachi, S. Nakanishi, S. Minamigawa, H. Sasakura, N. Fukuoka, A. Yanase e K. Yoshiara, J.Am. Ceram.Soc.,72[12],2351-54(1989).

[19] M.L. Jones, D.W. Shortt e A.L. Schawlow, Phys Rev. B,42,132-137(1990).

[20] Salinaz-Sanchez et al., Journal of Solid State Chemistry,100,201-211,(1992).

[21] B. Dareys, P. Thurian, M. Dietrich, M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, C. Thomsen, A. de Andrés e S Taboada, Phys. Rev. B,55,6871-78(1996).

[22] Kiyotaka Nakahigazhi et al., J.Am.Ceram.Soc.,72 [12],2351-2354,(1989).

[23] C.Michel e R.Raveau, Journal of Solid State Chemistry, 49, 150-156 (1986).