

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE VIDROS OXIFLUOROBORATOS DE
CHUMBO DOPADOS COM DY³⁺**

CLAUDIA MARIA NICOLI CANDIDO

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciências “Física Aplicada”**

Orientador: Prof. Dr. Maximo Siu Li

USP/IFSC/SBI

oi



8-2-001423

**São Carlos – São Paulo
2001**

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Nicoli-Cândido, Claudia Maria

Propriedades Ópticas de Vidros Oxifluoroboratos de Chumbo dopados com Dy³⁺ -- São Carlos, 2001.

131 p.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Física de São Carlos, 2001

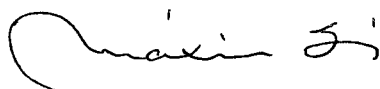
Orientador: Prof. Dr. Maximo Siu Li

1. Luminescência. 2. Vidros 3. Propriedades Ópticas. 4. Terras Raras

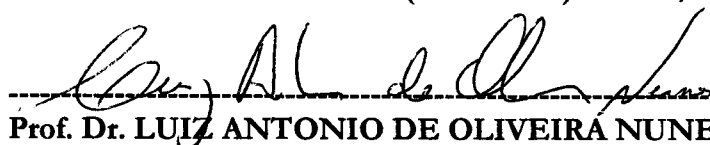
I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CLAUDIA MARIA NICOLE CANDIDO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA APLICADA, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 31/10/2001.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. MAXIMO SIU LI (Orientador) – IFSC/USP



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



Prof. Dr. WALTER MAIGON PONTUSCHKA – IF-USP

**Para o Fábio
Pelos sonhos compartilhados...
Pelo amor multiplicado...**

*Bebei na fonte viva do amor, e
preparai-vos, cativos da vida, para vos
lançardes, um dia, livres e alegres, no seio
d'Aquele que vos criou fracos para vos
tornardes perfeitos, e deseja que modeleis
vós mesmos a vossa dócil argila, para serdes
os artifices da vossa imortalidade. (E.V. -
E.S.E.)*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maximo Siu Li pela orientação e pela oportunidade de realização deste trabalho;

Ao Prof. Antonio Carlos Hernandes pela concessão das amostras;

Ao Antonio Carlos Castro pelo apoio, pelas sugestões, discussões e pela amizade;

Ao Diógenes Reyes Ardila pelo apoio nas medidas de índice de refração;

Aos Profs. Evaldo Ribeiro e Fernando Ikawa, do Instituto Gleb Wataghin - Unicamp, pelo apoio no uso do equipamento de microRaman;

A André Martinez pela ajuda e pela boa vontade;

Aos técnicos das oficinas de óptica, de criogenia, de mecânica e de raios-X pelo apoio técnico;

Às meninas da biblioteca pelo bom atendimento e pelo apoio técnico;

À Wladerez e à Cristina, da seção de pós graduação pela eficiência;

Às agências financiadoras CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro;

Aos meus colegas de laboratório Cristina, Bete, Rosa, Antonio Carlos e Fábio pelas experiências compartilhadas;

Ao Prof. Tito Bonagamba pelo apoio técnico e pela amizade;

Ao meu marido Fábio Guedes pelo amor, pela amizade, pela generosidade, pelo apoio total e irrestrito;

À minha família por tudo;

Aos meus amigos Andréa Pereira, Mosman, Félix, Eliza Gatti, Silvia Kano, Sebastiana, e tantos outros, pelo convívio, pelo carinho, pelo apoio;

A Jesus, mestre e amigo.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos.....	i
Índice.....	ii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas.....	ix
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	06
2.1 – Vidros	06
2.1.1 – Definições	06
2.1.2 – Vidros Óxidos – Formação e Estrutura	07
2.1.3 – Vidros à base de Boro e de Chumbo	14
2.1.3.1 – Boro	14
2.1.3.2 – Chumbo	18
2.1.3.3 - Vidros Oxifluoroboratos de Chumbo	20
2.1.4 – Localização e comportamento do íon terra-rara na matriz vítrea.....	22
2.1.5 – O íon Dy ³⁺ - Propriedades Ópticas.....	24
2.2 – Elementos Terras-Raras.....	25
2.2.1 – Níveis de Energia	25
2.2.2 - Transições Radiativas.....	29
2.2.2.1 – Transições de Dipolo elétrico – Teoria de Judd-Ofelt	30
2.2.2.2 – Operador Momento de Dipolo Elétrico – Força do Oscilador.....	31
2.2.2.3 – Regras de Seleção obtidas pela teoria de Judd-Ofelt.....	37
2.2.2.4 – Transições de Dipolo Magnético	38
2.2.2.5 – Operador Momento de Dipolo Magnético – Força do Oscilador.....	38
2.2.2.6 – Regras de Seleção para a teoria de Dipolo Magnético	39
2.2.3 – Transições Não-Radiativas	40
2.2.3.1 - Transferência de Energia	40
2.2.3.2 - Relaxação Multifônon	42

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	47
3.1 – Preparação das amostras.....	47
3.2 – Densidade	47
3.3 – Análise Térmica pela técnica de DSC.....	48
3.3.1 – Aspectos Físicos.....	48
3.3.2 – Montagem Experimental.....	49
3.4. – Difração de Raios-X.....	49
3.4.1 – Aspectos Gerais.....	49
3.4.2 – Montagem Experimental.....	50
3.5 – Índice de Refração.....	50
3.6 – Espectroscopia Raman.....	52
3.6.1 – Aspectos Gerais.....	52
3.6.2 – Aspectos Físicos	53
3.6.3 – Montagem Experimental.....	56
3.7 – Absorção Óptica.....	57
3.7.1 – Aspectos Físicos.....	57
3.7.2 – Montagem Experimental.....	58
3.7.3 - Procedimento para os cálculos das forças do oscilador e dos parâmetros de Judd-Ofelt.....	58
3.8 –Luminescência	62
3.8.1 – Aspectos Físicos.....	62
3.8.2 - Montagem Experimental Convencional para medidas à temperatura ambiente.....	63
3.8.3 - Montagem Experimental Convencional para medidas em baixas temperaturas	64
3.8.4 – Montagem Experimental com a Sonda de Fibra Óptica	65
3.8.4.1 – Fibras ópticas – Aspectos Gerais.....	65
3.8.4.2 – Princípio de Operação.....	66
3.8.4.3 – Tipos de Fibras quanto ao número de modos propagantes	67
3.8.4.4 – Alguns Parâmetros de Especificação de uma Fibra Óptica	68
3.8.4.5 – A Sonda de Fibra óptica utilizada.....	69
3.9 - Considerações Sobre o Sistema Utilizado em Medidas de Luminescência	73

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1 - Análise Térmica.....	76
4.2 – Difração de Raios-X.....	78
4.3 – Densidade – Índice de Refração.....	79
4.4 - Espectroscopia Raman	81
4.5 – Absorção Óptica.....	86
4.5.1 - UV/Visível.....	86
4.5.2 - Parâmetros de Judd-Ofelt	89
4.5.3 - Probabilidades de Transição Radiativa	94
4.5.4 – Absorção – Infravermelho	97
4.6 – Fotoluminescência.....	99
4.6.1 – Montagem Convencional.....	100
4.6.2 – Montagem com a Sonda de Fibra Óptica	101
4.6.2.1 – Resultados obtidos em função da concentração de dopante	101
4.6.2.2 - Resultados obtidos em função da temperatura.....	108
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	120
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
REFERÊNCIAS	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Variação do volume específico com a temperatura.....	08
Figura 2.2: Representação esquemática bidimensional da estrutura de um óxido de composição A_2O_3 na forma: a) cristalina, b) vítrea	10
Figura 2.3: Representação esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio e o papel do modificador da rede.....	11
Figura 2.4: Unidade estrutural BO_4	15
Figura 2.5: Diagrama esquemática da criação de um oxigênio não Ligante pela introdução de um alcalino a um vidro borato	15
Figura 2.6: Diagrama esquemático da conversão da unidade estrutural BO_3 em BO_4	16
Figura 2.7: Grupos atômicos do Boro presentes em vidros boratos alcalinos	17
Figura 2.8: Unidade formadora tetraedricamente coordenada PBO_4	19
Figura 2.9: Modelo estrutural de um sistema binário $PbO-B_2O_3$ proposto por Takaishi para composições com baixas quantidades de PbO	20
Figura 2.10: Sítio ocupado pelo íon terra-rara segundo o modelo proposto por Reisfeld	24
Figura 2.11: Diagrama esquemático do desdobramento dos íons terras-raras devido às interações de Coulomb, acoplamento spin-órbita e efeito do campo cristalino	27
Figura 2.12: Diagrama dos Níveis de energia dos íons Terras-Raras Trivalentes na matriz $LaCl_3$	28
Figura 3.1: Montagem experimental para medidas do índice de Refração.....	51
Figura 3.2: Diagrama esquemático do Espalhamento Raman.....	54

Figura 3.3: Diagrama Esquemático do Espalhamento Raman Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes	55
Figura 3.4: Diagrama da geometria do espalhamento de 90° da radiação incidente	56
Figura 3.5: Montagem Experimental para as medidas de Espalhamento Raman	56
Figura 3.6: Montagem Experimental Convencional para Medidas de Luminescência à temperatura ambiente.....	63
Figura 3.7: Bombeamento óptico de uma amostra dentro de um criostato.....	65
Figura 3.8: Seção transversal de uma fibra óptica.....	66
Figura 3.9: Propagação do sinal óptico no interior da fibra.....	67
Figura 3.10: Esquema de transmissão dos sinais ópticos nas fibras monomodo e multimodo	68
Figura 3.11: Sonda de Fibra Óptica	71
Figura 3.12: Montagem experimental para medidas de fotoluminescência com uma sonda de fibra óptica.....	72
Figura 3.13: Sonda de fibra óptica mergulhada no reservatório de hélio líquido	73
Figura 4.1: Variação de ΔT com a variação de temperatura.....	77
Figura 4.2: Difratoograma de Raios-X das amostras Dy0, Dy3, Dy5 e Dy7.....	78
Figura 4.3: Comportamento do índice de refração e da densidade em função da concentração de dopante.	80
Figura 4.4: Espectro Raman dos vidros Oxifluoroboratos de Chumbo dopados com Dy ³⁺ em função da concentração de dopante	81

Figura 4.5: Comportamento das bandas centradas em ~570, 620 e 710 cm^{-1}	84
Figura 4.6: Comportamento da Banda centrada em 1300 cm^{-1}	85
Figura 4.7: Espectro de absorção na região UV-VIS-IV dos vidros 40PbO-10PbF ₂ -50B ₂ O ₃ em função da concentração de Dy ³⁺	87
Figura 4.8: Área Integrada sob as bandas de absorção indicadas em função da concentração de dopante	88
Figura 4.9: Espectro de absorção na região do infravermelho em função da concentração do dopante.....	97
Figura 4.10: Espectro de luminescência da amostra Dy1 obtida com a Montagem experimental convencional, à temperatura ambiente com $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$ (Kr ⁺)	100
Figura 4.11: Espectro de luminescência da amostra Dy1 obtida com a montagem experimental convencional, à temperatura ambiente, com $\lambda_{\text{excit.}} = 476 \text{ nm}$ (Kr ⁺)	101
Figura 4.12: Espectro de luminescência em função da concentração de dopante na região visível do espectro com bombeio 357 nm do laser de Kr ⁺ , à temperatura ambiente.....	102
Figura 4.13: Diagrama esquemático dos níveis de energia do íon Dy ³⁺ e transições observadas no visível.....	103
Figura 4.14: Espectro de luminescência das amostras Dy1, Dy3, Dy5 e Dy7 Em função da concentração de dopante, à temperatura ambiente, $\lambda_{\text{excit.}} = 476 \text{ nm}$	103
Figura 4.15: Transições do nível ⁴ I _{15/2} em função da concentração do dopante à temperatura Ambiente.....	104

Figura 4.16: Intensidade da emissão em função da concentração do dopante para as transições indicadas.....	105
Figura 4.17: Diagrama esquemático do mecanismo de transferência de energia ressonante de um íon para outro íon vizinho.....	106
Figura 4.18 Espectro de emissão da amostra Dy1 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$	109
Figura 4.19: Espectro de emissão da amostra Dy3 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$	109
Figura 4.20: Espectro de emissão da amostra Dy5 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$	110
Figura 4.21: Espectro de emissão da amostra Dy7 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$	110
Figura 4.22: Espectro de emissão da amostra Dy1 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 476 \text{ nm}$	111
Figura 4.23: Espectro de emissão da amostra Dy3 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 476 \text{ nm}$	112
Figura 4.24: Espectro de emissão da amostra Dy5 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$	112
Figura 4.25: Espectro de emissão da amostra Dy7 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{excit.}} = 476 \text{ nm}$	113
Figura 4.26: Níveis de energia e bandas de absorção do Dy^{3+}	114
Figura 4.27: Intensidade das emissões decorrentes de transições do nível $^4\text{I}_{15/2}$ para os níveis do multipletto $^6\text{H}_J$ em função da temperatura. Vidro Dy1. $\lambda_{\text{excit.}} = 357 \text{ nm}$ (Kr^+)	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Compostos Óxidos Formadores, Deformadores e Intermediários na estrutura vítrea	12
Tabela 2.2: Composição de alguns vidros comerciais	13
Tabela 2.3: Máxima energia de fônon de algumas matrizes	45
Tabela 3.1: Valores dos elementos de matriz $\langle U^{(0)} \rangle^2$ para as transições do íon Dy^{3+}	61
Tabela 3.2: Características das fibras ópticas utilizadas na sonda empregada nas medidas de luminescência	70
Tabela 3.3: Principais características dos sistemas utilizados nas medidas de luminescência em baixas temperaturas	75
Tabela 4.1: Parâmetros obtidos pela análise térmica das amostras: T_g , T_x , T_f e ΔT	76
Tabela 4.2: Parâmetros físicos relacionados aos vidros 40PbO-10PbF ₂ -50B ₂ O ₃	79
Tabela 4.3: Frequências Raman e grupos moleculares associados aos vidros Oxifluoroboratos de Chumbo	82
Tabela 4.4: Transições do íon Dy^{3+} nas matrizes 40PbO-10PbF ₂ -50B ₂ O ₃ e LaF ₃ , energias das transições e correspondentes mecanismos de transição	89
Tabela 4.5: Força do Oscilador Experimental e Calculada para as Transições do íon Dy^{3+}	90
Tabela 4.6: Valores dos elementos de matriz $\langle U^{(0)} \rangle^2$ para as transições do íon Dy^{3+}	91

Tabela 4.7: Parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Dy^{3+} na matriz 40PbO-10PbF ₂ -50B ₂ O ₃	91
Tabela 4.8: Parâmetro Ω_2 para o íon Dy^{3+} em algumas matrizes vítreas	94
Tabela 4.9: Probabilidade de Transição (A), Tempo de Vida Radiativo (τ) e Razão de Ramificação (β) das transições do íon Dy^{3+}	96
Tabela 4.10: Comprimentos de onda e energias das bandas de absorção de grupos OH's ⁺	98
Tabela 4.11: Emissões do íon Dy^{3+} , comprimento de onda (nm) e respectivas energias. $\lambda_{excit.} = 357 \text{ nm (Kr}^+)$	104
Tabela 4.12: Probabilidade de transições radiativas, Razão de Ramificação Calculada e Experimental e tempo de vida calculado para as transições do íon Dy^{3+} a partir do estado excitado $^4F_{9/2}$	107
Tabela 4.13: Largura da banda de emissão da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ em função da temperatura	111
Tabela 4.14: Relação entre as intensidades das transições Amarelo/Azul do íon Dy^{3+} na matriz 40PBO-10PBF ₂ -50B ₂ O ₃	119

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de propriedades espectroscópicas de Vidros Oxifluoroboratos de Chumbo, $40\text{PbO}-10\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$ dopados com diferentes concentrações de Dy^{3+} : 1, 3, 5 e 7 mol%.

Para tanto foram empregadas as técnicas de Difração de Raios-X, Espalhamento Raman, Absorção Óptica e Fotoluminescência. Parâmetros como temperatura de transição vítrea, índice de refração e densidade também foram determinados.

O comportamento do índice de refração, da densidade, e da temperatura de transição vítrea, T_g , indicaram uma possível mudança estrutural provocada pela adição de dopante, o que foi confirmado pela Espectroscopia Raman.

Com as medidas de absorção óptica foram calculados os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), com os quais se calculou as probabilidades de transição radiativa do íon, bem como se verificou o caráter covalente das ligações presentes na matriz.

As medidas de Fotoluminescência mostraram que o aumento da concentração de dopante diminui a intensidade da emissão, e que a diminuição da temperatura provoca um aumento da intensidade das mesmas bem como promove o estreitamento das bandas de emissão. Além disto, foi possível verificar a dependência da intensidade da emissão com a energia de excitação utilizada.

Para as medidas de Fotoluminescência em baixas temperaturas foi desenvolvido um sistema alternativo baseado numa sonda de fibra óptica cuja utilização mostrou-se mais simples que a tradicional montagem com criostato.

ABSTRACT

This work presents the study of the spectroscopic properties of Lead Oxifluoroborate Glasses, $40\text{PbO}-10\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$ doped with four different concentrations of Dy^{3+} : 1, 3, 5 e 7 mol%.

In order to achieve this, X-ray diffraction, Raman scattering, Optical absorption, and Photoluminescence techniques were applied. Important parameters like the glass transition temperature, the index of refraction, and the density were also obtained.

The behavior of these parameters suggested a possible structural change induced by adding Dy^{3+} which was confirmed by Raman scattering.

The Judd-Ofelt phenomenological parameters, Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), were calculated from the optical absorption results. From these values the ion radiative transition probability were obtained and the covalent character of the bonds in the matrix was established.

The photoluminescence measurements showed that an increase of Dy^{3+} concentration diminishes the emission intensity. The opposite happens decreasing the temperature, which also narrows the emission bands. Additionally, the emission intensity dependence with the excitation energy was verified.

In order to study photoluminescence in the low temperatures range it was developed an alternative system based on an optical fiber probe. This device revealed to be more simple to operate than the cryostat traditional system.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Vidros são materiais de alta aplicabilidade nas mais diversas áreas tecnológicas. No setor industrial suas aplicações são variadas, sendo utilizados na fabricação de lâmpadas, fornos, instrumentos laboratoriais, soldas e selantes, fibras de vidro, tubos de televisores e vidros ópticos. Na área científico-tecnológica, suas aplicações são inúmeras, sobretudo em opto-eletrônica. São utilizados na fabricação de elementos ópticos como lentes, janelas, substratos para filmes finos, moduladores ópticos e outros. Uma área extensivamente estudada e que começou a ser desenvolvida na década de 60 é a que inclui os lasers de vidro. Desde então muito se descobriu sobre as matrizes vítreas, técnicas de fabricação e sobre íons opticamente ativos incorporados às matrizes como dopantes. Os mais regularmente utilizados são os elementos terras-raras, dentre os quais se destacam o Nd^{3+} (o primeiro a apresentar transição laser em vidros), o Er^{3+} e o Ho^{3+} [1, 2, 3, 4].

O vidro é um material mais fácil de se manufaturar que a maioria dos cristais, os quais requerem a aplicação de rigorosas técnicas de crescimento. Podem assumir variadas formas e configurações, como anéis, cilindros, barras e fibras. Além disto, do ponto de vista estrutural, podem acomodar quantidades muito maiores de dopantes que os cristais, o que em condições adequadas é uma propriedade desejável na construção de minilasers de estado sólido. A ausência de um longo intervalo de simetria na estrutura vítrea favorece o chamado alargamento inomogêneo das linhas de absorção e emissão, provocado pelas variações do campo ligante nos diferentes

sítios ocupados pelo íon. Bandas de absorção mais largas permitem um maior intervalo de acoplamento da energia de excitação com os níveis de energia do íon.

A aplicabilidade de vidros se estende ainda à fabricação de fibras ópticas dopadas que atuam como amplificadores ópticos na área de telecomunicações [5, 6, 7, 8]. Enfim, as aplicações destes materiais estão em contínua expansão e o desenvolvimento de novas técnicas de manufatura e de caracterização promete ampliá-las ainda mais.

Neste trabalho é apresentado o estudo de matrizes vítreas denominadas oxifluoroboratos de chumbo, dopados com Dy^{3+} . Sua composição $(50-x)PbO-xPbF_2-50B_2O_3$ foi proposta por Shelby e colaboradores [9,10,11] na década de 80 por ocasião de seus estudos na área de condutividade elétrica de vidros fluorossilicatos, $PbO-PbX_2-SiO_2$, ($X= F, Cl, Br, I$). Estes vidros, a despeito de apresentarem alta condutividade, exibiam pouca estabilidade física e química numa região de formação vítrea muito limitada. Com o objetivo de aumentar a estabilidade das matrizes e a região de formação vítrea sem perder a condição de alta condutividade dos vidros fluorossilicatos, substituiu-se SiO_2 por B_2O_3 . Compostos a base de B_2O_3 apresentam boa estabilidade térmica e mecânica, além de alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de transição vítrea. O estudo estrutural destas matrizes foi primeiramente realizado por Pan et al [12], o qual investigou o papel do flúor na rede vítrea.

Análises espectroscópicas mostram que estes vidros apresentam uma janela de transmissão óptica entre 4000 e 28000 cm^{-1} [13], o que permite a observação de várias linhas de absorção e emissão dos íons terras-raras. Estudos estruturais realizados por Souza Filho et al [14], utilizando espectroscopia Raman e

Infravermelho, assinalaram as vibrações dos grupos moleculares presentes nas matrizes e constataram que são predominantemente devidas a grupos complexos de boro.

O íon Dy^{3+} , a despeito de apresentar algumas características interessantes, é um íon pouco estudado em relação aos outros terras-raras. Uma delas é que ele apresenta duas fortes emissões na região visível do espectro, uma em ~ 480 nm (azul) e outra em ~ 577 nm (amarelo), referentes às transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ respectivamente. Estas transições encontram-se num intervalo espectral onde poucos lasers de estado sólido estão disponíveis comercialmente. Limpert e colaboradores^[15] publicaram recentemente um trabalho sobre a oscilação laser destas duas transições em fibras ZBLAN dopadas com Dy^{3+} . Além disto, a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ é hipersensitiva, isto é, sofre mais influência da matriz hospedeira do que a ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$. Neste caso, estabelecer-se uma relação adequada entre suas intensidades, com a variação da composição da matriz, pode levar a alguma aplicação em materiais denominados luminóforos, isto é, materiais que convertem radiação ultravioleta em visível. O íon mais comumente aplicado nesta área é o Eu^{3+} ^[16] e a relação entre as intensidades dos dois íons segue um comportamento similar. Há ainda uma importante emissão em torno de 1300 nm, referente à transição ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, a qual é utilizada em amplificadores ópticos na área de telecomunicações. Embora tal transição só seja observada em vidros com baixas energias de fônon^[17,18,19], é importante investigar o que ocorre nesta região espectral com medidas de absorção, por exemplo, no que diz respeito à presença de impurezas. Cabe ainda dizer que a transição laser ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (3400 nm) do íon Dy^{3+} já foi verificada em cristais de BaY_2F_8 ^[20].

Nachimuthu^[21] e colaboradores estudaram as propriedades espectrais deste íon em matrizes de PbO-PbF₂ e concluíram que algumas das propriedades ópticas são similares às apresentadas por vidros fluoretos. Saisudha^[22] estudou suas propriedades ópticas em matrizes de borato de chumbo: PbO-B₂O₃ e estabeleceu uma relação entre os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt, Ω_t (t=2,4,6) e o conteúdo de PbO. Nagli^[23] e colaboradores estudaram vidros silicatos dopados com altas concentrações de Dy³⁺ e verificaram a ocorrência de transferência de energia entre os íons. Culea e Bratu^[24], realizando estudos sobre o comportamento estrutural e magnético de vidros boratos, atribuíram ao terra-rara o papel de modificador da rede vítrea pela conversão de unidades BO₃ em BO₄. Tanabe et al^[25] verificaram em seus estudos de vidros boratos de sódio e cálcio uma dependência anômala das propriedades ópticas com a temperatura.

As técnicas experimentais utilizadas neste trabalho são: DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), Espectroscopia Raman, Absorção Óptica e Fotoluminescência, sendo esta última realizada em função da temperatura. Além disto, medidas de densidade e índice de refração foram realizadas.

Com as medidas de DSC determinou-se a temperatura de transição vítrea bem como a estabilidade térmica da matriz frente à devitrificação em função da concentração de dopante. As medidas de espalhamento Raman têm como foco principal determinar a máxima energia de fônon da rede e analisar a ocorrência de alguma modificação estrutural com a incorporação de Dy³⁺. As medidas de absorção óptica possibilitam, além da determinação das transições do íon, o cálculo dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt. As medidas de Luminescência são

realizadas em função da temperatura e possibilitam a determinação de alguns parâmetros ópticos.

Para medidas de luminescência em baixas temperaturas foi utilizado um sistema experimental não convencional, que se baseia numa sonda de fibra óptica. A utilização desta sonda visa substituir o uso de criostatos e implementar algumas facilidades operacionais em relação aos mesmos. Este tipo de equipamento já foi utilizado em medidas de luminescência em baixas temperaturas de cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ [26] e é comumente utilizado em medidas de fluorescência de tecidos orgânicos [27, 28]. Uma das vantagens do uso desta sonda é que não há a necessidade do emprego de bombas de alto vácuo. Além disto, há a possibilidade de se coletar sinais de amostras cujas dimensões sejam comparáveis às dos diâmetros da fibra óptica utilizada.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados aspectos gerais sobre vidros, elementos terras-raras e fibras ópticas; no capítulo 3 são descritos os métodos experimentais utilizados na caracterização do material; no capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, os capítulos 5 e 6 apresentam, respectivamente, as conclusões e as sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - Vidros

2.1.1 – Definições

O vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não apresenta uma grande região de simetria, isto é, quando não há regularidade no arranjo de seus grupos moleculares numa escala maior que poucas vezes o tamanho destes grupos.

Não há uma definição para o estado vítreo que seja unanimidade entre os cientistas. Muitos o definem da seguinte forma: “o vidro é um material formado pelo resfriamento de um estado líquido, que se torna relativamente rígido através do aumento progressivo da viscosidade” [29, 30], ou mais sucintamente, “vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão, enrijecido pelo resfriamento, sem cristalização”. Esta definição, de caráter operacional é defendida por muitos autores como sendo a principal característica do estado vítreo. No entanto, sabe-se que outros materiais não cristalinos podem ser obtidos pelo resfriamento rápido de um líquido. Além disto, existem outros métodos de preparação de um vidro. Por exemplo, vidros silicatos de sódio podem ser obtidos pela evaporação de uma solução aquosa de silicato com posterior tratamento térmico para a remoção da água. O produto resultante não difere do obtido pelo resfriamento de um líquido.

Outra definição adotada é simplesmente a de que o vidro é um sólido não cristalino. No entanto, esta também é uma definição incompleta visto que há outros materiais não cristalinos que não são vidros, como por exemplo, géis e polímeros.

Em vista de tais divergências a definição mais comumente adotada, é a de que o vidro é um sólido amorfo que apresenta o fenômeno da transição vítrea ^[29, 30].

2.1.2 – Vidros Óxidos: Formação e Estrutura

Vidros óxidos são conhecidos há milhares de anos. Porém, até o início deste século, a composição destes materiais permaneceu praticamente inalterada, sendo basicamente do tipo sílica-soda-cal ($\text{SiO-Na}_2\text{O-CaO}$), sendo a sílica o maior componente. Em 1930 já se sabia que alguns poucos óxidos tais como SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 e As_2O_3 formavam vidros quando fundidos: e que também poderia ocorrer a formação vítrea quando estes eram misturados a outros óxidos básicos, em sistemas denominados binários.

São vários os métodos utilizados para obtenção de vidros ou materiais amorfos: pelo resfriamento rápido de um líquido, de um vapor, pela eletrólise, através de pirólise, por reações em solução, etc. O método mais usual, no entanto, é pelo resfriamento de um líquido obtido pela fusão de uma ou várias substâncias. Este método é descrito a seguir.

A figura 2.1 representa o processo de formação do vidro. Um líquido (L) é submetido a um processo gradativo de resfriamento até atingir uma temperatura de fusão, T_f . Neste ponto ele pode cristalizar-se, sofrendo uma descontinuidade no volume específico (contração), ou passar a um estado líquido super-resfriado (LS) sem descontinuidade em T_f , visto que líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração de volume do líquido inicial. Diminuindo ainda mais a temperatura, a

viscosidade aumenta ($\sim 10^{13}$ Pa.s) e ao atingir T_g ele sofre uma mudança de fase passando ao estado vítreo.

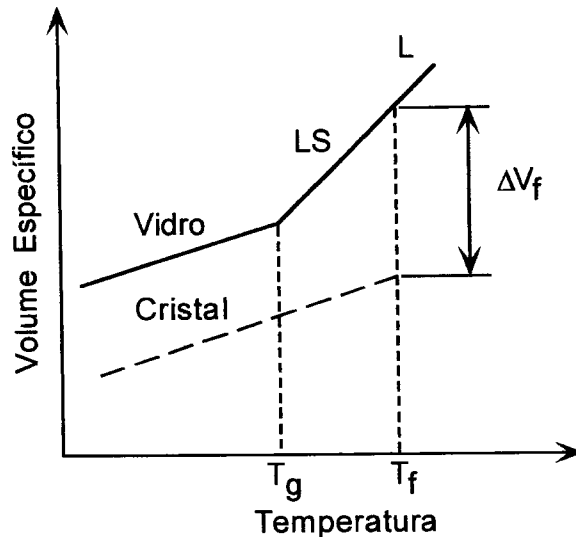


Figura 2.1: Variação do volume específico com a temperatura. L: líquido; LS: líquido super resfriado, T_g : temperatura de transição vítrea, T_f : temperatura de fusão.

A temperatura de transição vítrea, T_g , é um importante parâmetro num processo de manufatura ou caracterização de um vidro, que depende da taxa de resfriamento do líquido. Para taxas de resfriamento elevadas a T_g é deslocada para a região de altas temperaturas. Para taxas baixas a T_g é deslocada para baixas temperaturas. Deste modo, costuma-se adotar um intervalo de temperatura [T_g], delimitado pelos valores altos e baixos da taxa de resfriamento.

Fenomenologicamente, o processo descrito acima é o seguinte: no líquido os átomos se difundem livremente, sem qualquer configuração preferencial. A diminuição da temperatura produz diferentes configurações atômicas e mudanças na amplitude de vibração. Próximo à temperatura de transição vítrea, T_g , a mobilidade dos átomos decresce e o tempo de relaxação necessário para o líquido atingir o equilíbrio é da ordem de segundos ou minutos. Se a taxa de resfriamento é maior que

o tempo de relaxação, então o líquido não mais atinge uma configuração de equilíbrio, assumindo uma configuração característica próximo à T_g . Aí começa a surgir o vidro, cuja configuração atômica é caracterizada por átomos “congelados” em posições mais ou menos fixas. Se a taxa de resfriamento é menor que o tempo de relaxação do sistema, a T_g é deslocado para valores menores, pois o líquido permanece numa configuração de equilíbrio por mais tempo^[29].

Em princípio qualquer substância pode formar um vidro, desde que resfriada suficientemente rápido para evitar a cristalização. Alguns autores defendem a tese de que um bom material formador é aquele que tem taxa de cristalização menor que a taxa de resfriamento. Porém, na prática, o número de formadores vítreos é limitado. Com base nestas observações inúmeras tentativas foram feitas para se estabelecer critérios para a formação vítrea.

Uma condição essencial para a formação vítrea é a de que uma substância deve formar longas redes tridimensionais sem periodicidade^[30]. A partir desta condição há alguns critérios para a estrutura óxida que permitem uma previsão de quais substâncias tendem a formar vidros:

- 1) um átomo de oxigênio é ligado a não mais que dois átomos formadores;
- 2) o número de coordenação dos átomos formadores é pequeno;
- 3) os poliedros de oxigênios ligam-se uns aos outros pelos vértices, não pelas bordas ou faces;
- 4) os poliedros estão ligados numa rede tridimensional.

Deste modo, óxidos do tipo A_2O_3 , onde A é um átomo metálico, satisfazem as regras 1, 3 e 4 se os átomos de oxigênio formam pirâmides triangulares em torno de cada átomo A, enquanto os do tipo AO_2 ou A_2O_5 satisfazem as regras se os átomos

de O formam tetraedros em torno de cada átomo A. Números de coordenação mais altos são excluídos pela regra 2 e óxidos do tipo A_2O e AO não obedecem às regras. A figura 2.2 mostra a representação esquemática de um óxido hipotético de composição A_2O_3 na forma cristalina e na forma vítrea ^[29].

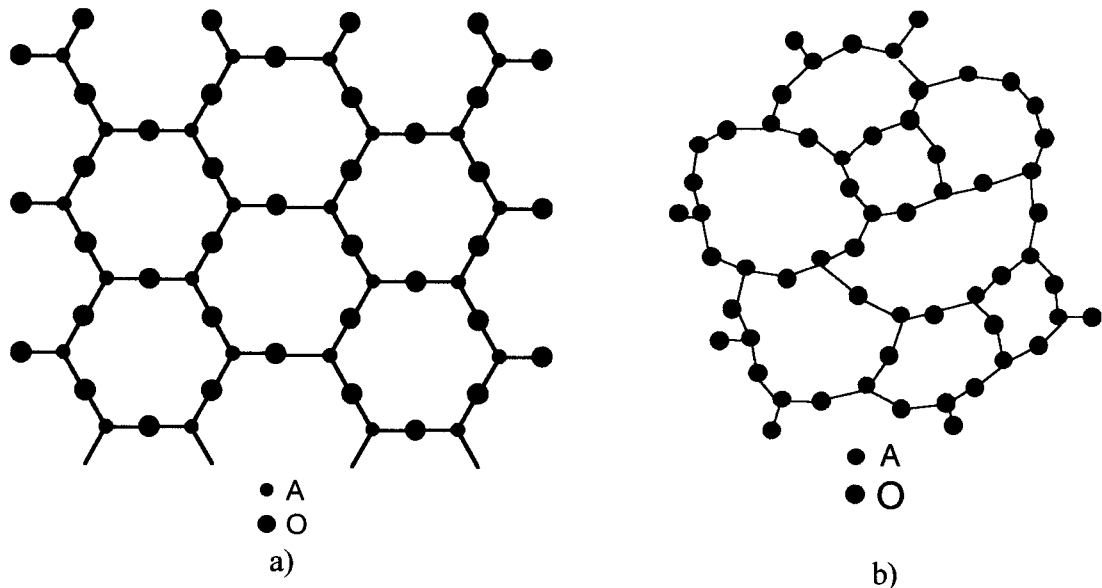


Figura 2.2: Representação esquemática bidimensional da estrutura de um óxido de composição A_2O_3 na forma: a) cristalina e b) vítrea.

As regras acima, propostas por Zachariasen, aproximam-se bastante da realidade visto que quase todos os óxidos previstos por elas foram obtidos posteriormente.

Depois de Zachariasen, outros pesquisadores, realizando estudos em vidros silicatos com difração de raios-X, propuseram algumas novas regras relativas à incorporação de íons alcalinos ou alcalinos terrosos na estrutura vítrea ^[30]. São elas:

- 1) os cátions são situados em vacâncias relativamente grandes da estrutura,
- 2) para cada oxigênio adicionado uma ponte A-O-A é quebrada tal que oxigênios não ligantes são formados. A carga positiva dos cátions introduzidos é localmente neutralizada pela carga negativa dos oxigênios não ligantes.

Este efeito estrutural observado nos vidros óxidos é provocado pelos chamados modificadores da rede. Os modificadores da rede vítrea não formam poliedros tais como os formadores, mas ao invés disto, tendem a ‘quebrar’ a continuidade da rede. A figura 2.3 ilustra o papel dos modificadores da rede.

Há ainda os chamados óxidos intermediários, os quais têm o papel de estabilizar a rede vítrea pela substituição dos íons presentes na formação tetraédrica pelo cátion do intermediário. Na tabela 2.1 estão listados alguns óxidos formadores, modificadores e intermediários.

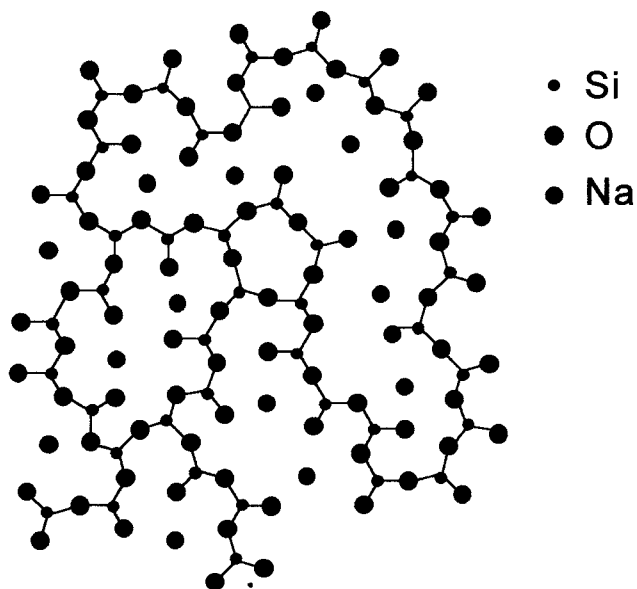


Figura 2.3: Representação esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio e o papel do modificador da rede. Neste caso o modificador é o Na.

Alguns outros critérios foram propostos por diversos autores. Entre eles, há um que estabelece que a tendência de formação vítrea obedece as seguintes regras:

- 1) a valência do cátion deve ser 3 ou maior;
- 2) a tendência de formação aumenta com o tamanho do cátion;
- 3) a eletronegatividade deve estar entre 1,5 e 2,1 na escala de Pauling.

Também já foi sugerido que a formação vítrea em sistemas iônicos ocorre quando um cátion estabiliza o ânion da rede, mesmo que a força do campo do cátion não seja tão alta^[30].

Tabela 2.1: Compostos Óxidos Formadores, Deformadores e Intermediários na estrutura vítrea ^[31].

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Na tabela 2.2, são apresentadas algumas composições típicas de vidros comerciais ^[29]. Cabe ressaltar que a maioria dos vidros contém vários componentes óxidos. Esta grande variedade de composições permite a manipulação de muitas propriedades de interesse comercial, tais como: condutividade térmica e/ou elétrica, resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica, altos índices de refração, etc.

Tabela 2.2: Composição de alguns vidros comerciais^[29].

Vidro	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	Li ₂ O	La ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	ZnO	Aplicações
1	72,8	0,7		3,6	8,8		13,8								
2	72,0	1,3		3,5	8,2		14,3								Lâmpadas incandescentes
3	71,5	2,0		2,8	6,5		15,5	1,0							
4	56,0					29,0	2,0	13,0							Fornos domésticos e instrumentos químicos
5	80,8	2,2	12,0	0,3	0,3		4,2	0,6							Selantes e soldas
6	67,5	2,5	21,7				3,2	4,2							Fibras de vidro
7	75,5	2,6	16,0				3,7	1,7							Tubos de TV
8	52,9	14,5	9,2	4,4	17,4		1,0	1,0							
9	67,0	5,0					7,0	8,3	11,7	0,6					
10	68,3	0,2	2,2	4,6		2,9	14,4	7,0							
11	26,9	0,5				71,3	1,0								Vidros ópticos
12			20,0								36,0	28,0	16,0		Filmes em lâmpadas de sódio
13	5,5	17,5	16,0		9,5		52,0								Soldas para vidros soda-lime
14	5,0		17,0			64,0								14,0	

2.1.3 - Vidros à base de Boro e de Chumbo^[32]

Nesta seção será feita uma descrição de sistemas vítreos binários à base de boro e de chumbo, pois são sistemas bastante estudados e conhecidos. A partir deles pode-se inferir algumas hipóteses a respeito dos sistemas ternários estudados neste trabalho.

2.1.3.1 - Boro

O boro é um íon trivalente positivo e é um formador vítreo. Num vidro borato, a coordenação do oxigênio em torno de cada átomo de boro é 3. O boro está ligeiramente acima do plano dos três oxigênios, e todos os oxigênios são ligantes entre triângulos vizinhos, sendo então a unidade estrutural básica um triângulo BO_3 . Além disto são comumente encontradas unidades tetraedricamente coordenadas BO_4 (figura 2.4a). Acredita-se que a unidade predominante em vidros boratos é o anel boroxol, devido a resultados observados em espectros Raman, no qual um pico em 808 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento simétricas (*symmetric stretching-SS*) do grupo boroxol (figura 2.4b).

Um dos sistemas mais estudados são os vidros boratos alcalinos. A adição de alcalinos exerce, muitas vezes, uma influência oposta nas propriedades observadas nos vidros B_2O_3 puros. Estas mudanças são atribuídas ao modo como o boro está se ligando na estrutura em função da composição. Sabe-se que pequenas quantidades de

elementos alcalinos provoca mudanças no estado de coordenação do boro de 3 para 4. Por outro lado, grandes quantidades de alcalinos produzem oxigênios não-ligantes associados aos átomos de boro. Este comportamento afeta fortemente propriedades como viscosidade, coeficiente de expansão térmica, densidade, em comparação aos vidros boratos puros.

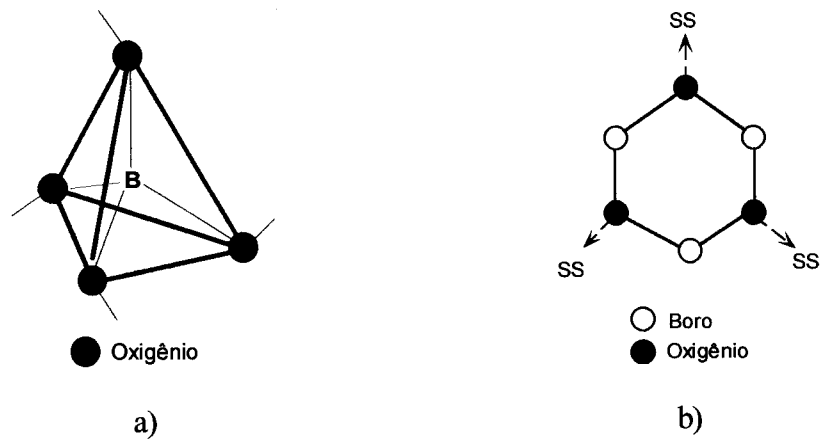


Figura 2.4: a) Unidade estrutural BO_4 ; b) Vibração de estiramento simétrica do anel Boroxol.

A seguir são esquematizados os efeitos da adição de alcalinos a vidros boratos.

a) Pode ocorrer a criação de um oxigênio não-ligante, pela formação de $BO-O^-M^+$. Por exemplo, $B_2O_3-M_2O$ (figura 2.5):

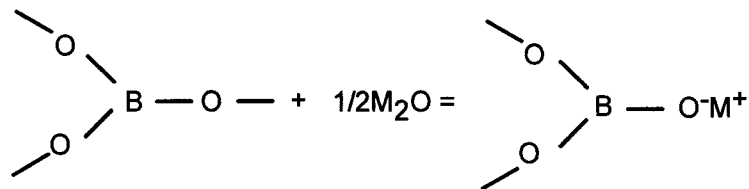


Figura 2.5: Diagrama esquemático da criação de um oxigênio não-ligante com a introdução de um alcalino a um vidro borato.

b) Pode ocorrer a conversão do estado de coordenação do boro de 3 para 4 (figura 2.6). O estado de coordenação 4 é encontrado em alguns boratos cristalinos. Nos grupos BO_3 os oxigênios estão completamente ligados e então, uma das cargas negativas do oxigênio satisfaz as três cargas positivas do Boro. Depois da conversão de B_3 em B_4 a carga negativa extra do grupo $[\text{BO}_4]^-$ é satisfeita pelo íon Pb^+ presente nas vizinhanças. Como a transferência do elétron do átomo do modificador ocorre como uma distribuição de carga num diâmetro efetivo em torno do grupo BO_4 e não entre o átomo e um oxigênio específico, então esta carga está mais ou menos livre e tem maior mobilidade. Este fato acarreta mudanças em algumas propriedades como viscosidade e expansão térmica do sólido.

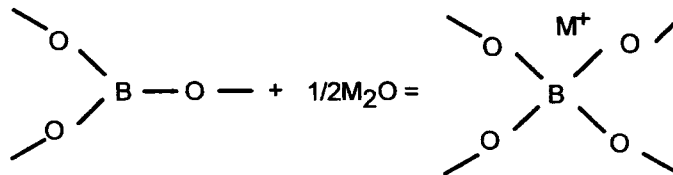


Figura 2.6: Diagrama esquemático da conversão da unidade estrutural BO_3 em BO_4 .

Um fenômeno bastante conhecido relacionado aos vidros boratos é denominado anomalia do boro, o qual está relacionado ao comportamento do coeficiente de expansão térmica, α , com a adição de um óxido modificador alcalino. Enquanto em vidros silicatos o α cresce quase linearmente com o aumento da concentração do modificador, nos vidros boratos a curva apresenta um mínimo num intervalo de composição que vai de aproximadamente 13 a 30 mol % do modificador. Alguns

autores atribuem este comportamento à mudança no estado de coordenação do boro de 3 para 4 conforme descrito anteriormente. Atualmente a idéia mais aceita é a de que tais mudanças se devem ao fato do boro ser encontrado sob a forma de vários grupos atômicos, como grupos boroxol, pentaboratos, diboratos, triboratos, etc (figura 2.7).

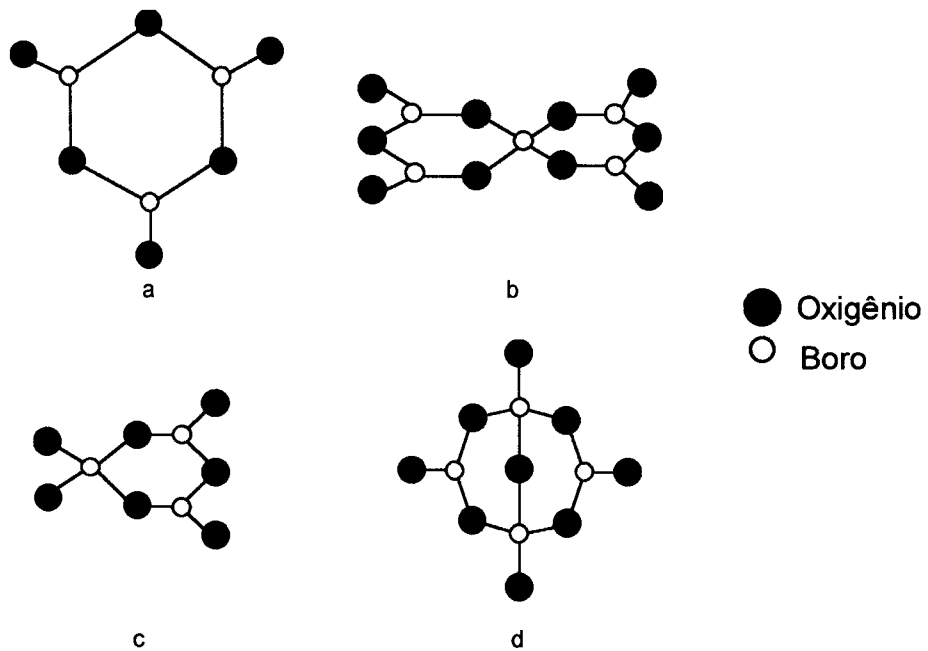


Figura 2.7: Grupos atômicos do boro presentes em vidros boratos alcalinos: a) boroxol; b) pentaborato; c) triborato; d) diborato.

2.1.3.2 - Chumbo

A unidade estrutural PbO pode entrar tanto como formadora como modificadora de uma rede vítrea. Em vidros silicatos, esta unidade por ser encontrada em até 92% da composição enquanto que em alguns boratos pode atingir 94%.

Estudos de vidros silicatos realizados por Bair, através da técnica de difração de raios-X, mostraram que em composições onde a quantidade de PbO está acima de 60 mol%, os tetraedros de SiO₄ poderiam estar conectados entre si através do átomo de Pb. Atribui-se ao Pb o papel de formador da rede, onde todos os oxigênios são ligantes e conectados a um Si e a um átomo de Pb.

Saisudha et al ^[22], realizando estudos em sistemas binários PbO-B₂O₃ dopados com elementos terras-raras, verificou alguns efeitos causados pela adição de grandes quantidades de PbO (> 35 mol%): a conversão de unidades BO₃ em BO₄, a criação de unidades PbO₄ (figura 2.8) e o surgimento de oxigênios não-ligantes. O aparecimento das unidades BO₄ provoca um aumento do grau de empacotamento dos átomos de oxigênio e o conseqüente aumento da covalência das ligações terra-rara-oxigênio. Por outro lado, ocorre uma forte interação entre o terra-rara e os oxigênios não-ligantes, o que também aumenta a covalência das ligações.

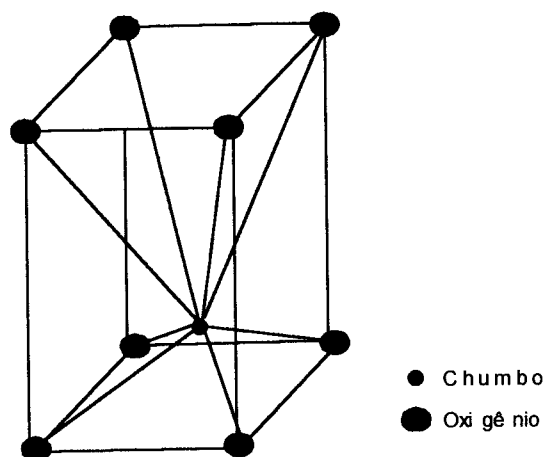


Figura 2.8: Unidade formadora tetraedricamente coordenada: PbO_4

Takaishi et al ^[33], estudaram sistemas binários $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ pelas técnicas de difração de raios-X e Ressonância Magnética Nuclear, a fim de verificar os efeitos da adição de PbO ao sistema B_2O_3 . Seus resultados indicaram que em vidros com baixos conteúdos de PbO (< 40 mol%), a coordenação do Pb é 6, indicando que o Pb atua como modificador da rede. Além disto, pode haver íons Pb^{++} distribuídos homogeneamente na rede, atuando como compensadores de carga. Em composições intermediárias (40-60 mol % de PbO), o número de coordenação varia de 4,2 a 5,8, indicando que o Pb pode atuar tanto como formador da rede, na forma de unidades PbO_3 como modificador da rede vítrea, na forma de unidades PbO_6 (figura 2.9). Ao contrário de outros autores, não se assume a existência de unidades tetraedricamente coordenadas, PbO_4 . Em composições com quantidades > 70 mol% de PbO , o papel do Pb é o de formador da rede, e pontes Pb-O-Pb começam a surgir.

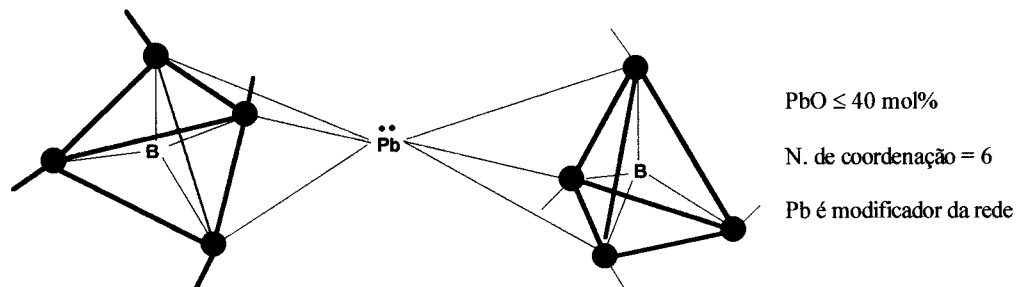


Figura 2.9: Modelo estrutural de sistemas binários PbO-B₂O₃ proposto por Takaishi ^[33] para composições com baixas quantidades de PbO.

2.1.3.3 – Vidros Oxifluoroboratos de Chumbo

O sistema ternário PbO-PbF₂-B₂O₃ foi proposto por Shelby e colaboradores quando realizavam estudos sobre a condutividade elétrica de vidros fluorossilicatos (PbO-PbF₂-SiO₂) ^[34]. Apesar de apresentarem alta condutividade, os vidros fluorossilicatos apresentavam pouca habilidade para formação vítrea. A introdução de B₂O₃ visava, então, aumentar a região de formação vítrea, bem como aumentar a estabilidade térmica dos mesmos.

Sistemas precursores tais como o sistema binário PbO-B₂O₃ já foram bastante estudados ^[21,22] e são considerados interessantes pois a fase vítrea pode ser formada sobre uma grande quantidade de óxido de chumbo (25-80 mol %). Além disso, estes sistemas apresentam alto índice de refração (em torno de 2,0) e uma forte absorção na região do ultravioleta.

Estudos espectroscópicos mostraram que estes vidros possuem uma janela de transmissão óptica entre 400-2500 nm, permitindo a observação de várias linhas de absorção e emissão de elementos terras-raras.

Um modelo simplificado para estrutura dos vidros oxifluoroboratos de chumbo foi proposto por Gressler e Shelby em analogia aos modelos utilizados para os sistemas boratos alcalinos. Embora o modelo explique razoavelmente algumas ocorrências, ele não inclui as diferenças entre íons Pb e íons alcalinos.

Em vidros com baixas concentrações de PbO (≤ 40 mol%) as ligações predominantes são as B-O-B. Pelo modelo acima a adição de PbO resulta na conversão de unidades BO_3 em unidades BO_4 até que aproximadamente metade das unidades B-O sejam tetraédricas, com a presença de íons Pb^{2+} atuando como compensadores de carga para os tetraedros negativamente carregados. Acima desta composição a estrutura começa a perder a conectividade e oxigênios não ligantes são formados.

Em altas concentrações de PbO (> 40 mol%), os íons Pb entram na rede substituindo os íons boro e desfazendo as ligações B-O-B. Alguns autores afirmam que o chumbo pode entrar na rede através de ligações O-Pb-O ou como unidades piramidais PbO_4 , estando o chumbo no vértice da pirâmide (figura 2.8). Neste caso, acredita-se que as unidades PbO_4 ligam-se preferencialmente a unidades BO_3 que às BO_4 , sendo que a ponte é feita por oxigênios partilhados nas ligações Pb-O-B.

Souza Filho et al ^[14] realizaram a análise estrutural deste sistema pelas técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelha em função do conteúdo de Pb, cuja composição era dada pela fórmula: $(50-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3$. Em sua análise as unidades estruturais presentes no sistema são: BO_3 , BO_4 e PbO_4 , além de outras estruturas complexas de boro. Estudou-se também o papel dos íons F⁻ nas ligações $\text{BO}_3\text{-PbO}_4$, as quais são quebradas liberando o íon Pb^{2+} na rede vítrea. As mesmas unidades estão presentes em matrizes dopadas com o íon terra-rara Sm^{3+} ^[15].

No presente trabalho é feita uma análise dos espectros Raman da matriz dopada com várias concentrações do íon terra-rara Dy^{3+} , ou seja, estuda-se a evolução do espectro Raman em função da concentração do dopante. Alguns autores já investigaram o papel do terra-rara na estrutura vítrea, atribuindo-lhes a função de modificador da rede vítrea ^[16,17].

2.1.4 – Localização e Comportamento de um Íon Terra-Rara numa Matriz Vítrea

Diversas publicações já mostraram que o comportamento de um íon terra-rara em matrizes vítreas é similar ao observado em cristais inorgânicos de baixa simetria ^[35,36], com a diferença de que em vidros há a predominância do alargamento inhomogêneo do espectro, devido à multiplicidade dos sítios ocupados pelo íon.

Quanto à sua localização na matriz vítrea, utiliza-se usualmente o modelo proposto por Reisfeld e Eckstein ^[35, 37] para vidros óxidos. Neste modelo, mostrado

esquemáticamente na figura 2.10, o íon terra-rara está num cubo com oito oxigênios nos vértices. Cada borda é comum ao cubo e ao tetraedro do formador da rede. Na figura o formador é o Boro, o qual se apresenta em unidades piramidais BO_4 . O cubo não é regular, mas distorcido por um movimento giratório dos tetraedros. A posição relativa dos tetraedros em relação ao terra-rara é determinada pela distância oxigênio-terra-rara. Em tal estrutura o número de coordenação do íon terra-rara é mantido igual ao de cristais de óxidos, ou seja, igual a oito. Em geral o terra-rara ocupa um sítio de simetria semelhante ao que ocupa num cristal de óxido, sendo que em geral a simetria é menor que a cúbica, o que torna possível a ocorrência das transições de dipolo elétrico e a observação das bandas de absorção e luminescência.

A questão da simetria do sítio ocupado é um fator importante, pois determina quais transições ópticas serão observadas. As simetrias do tipo C_2 dão origem a transições de dipolo elétrico forçadas enquanto a C_{3i} somente a transições de dipolo magnético, devido à presença de centros de inversão. Assim, um modo de se determinar qual a simetria em questão é observação do espectro de absorção óptica.

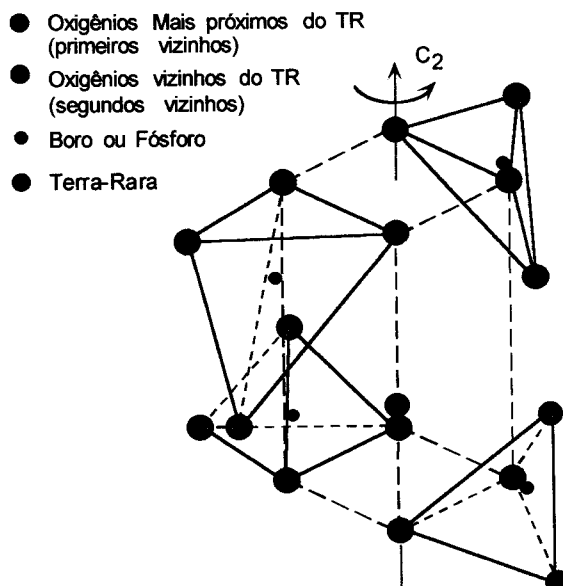


Figura 2.10: Sítio ocupado pelo íon terra-rara segundo o modelo proposto por Reisfeld ^[37]. Os oxigênios doados pelos tetraedros do formador estão evidenciados com um tom de azul mais escuro.

2.1.5 - O íon Dy^{3+} - Propriedades Ópticas

O íon Dy^{3+} pertence à configuração $4f^{10}$ e seu estado fundamental é o ${}^6H_{15/2}$. Numa matriz LaF_3 ^[38] foram encontrados 198 estados SLJ consistindo de sextetos, quartetos e dubletos. Os estados 6H , 6F e 6P são os multipletos de maior multiplicidade. De acordo com as regras de Hund, o multipletto 6H é o mais baixo dos três e é desdobrado pela interação spin-órbita num multipletto invertido consistindo de seis estados dos quais o ${}^6H_{15/2}$ é o mais baixo.

A absorção e a fluorescência deste íon em LaF_3 ^[38] mostra todos os níveis de energia de dois multipletos 6H e 6F , exceto o estado singletto ${}^6F_{1/2}$, para o qual

nenhuma transição de intensidade apreciável é observada. Acima de 21000 cm⁻¹ a densidade de níveis é bastante elevada e sua análise muito complexa.

As emissões do Dy³⁺ originam-se predominantemente do nível ⁴F_{9/2} (~21000 cm⁻¹) o qual está aproximadamente 7700 cm⁻¹ acima do nível imediatamente inferior, ⁶F_{3/2}. Deste modo espera-se taxas de decaimento não radiativo relativamente pequenas e transições na região visível são, em geral, observadas. As transições mais intensas são as ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} (~480 nm) e a ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} (~577 nm). A última tem ΔJ=2 e é hipersensitiva. A transição ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} (amarelo) é mais fortemente influenciada pela matriz hospedeira que a ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} (azul). Então, quando se muda a matriz, a relação entre as intensidades amarelo/azul também muda. Esta propriedade pode ser empregada no estudo de materiais luminóforos com o Dy³⁺ sendo um potencial produtor de duas cores primárias.

Os maiores comprimentos de onda já emitidos e utilizados para lasers de estado sólido são provenientes deste íon. A emissão laser em torno de 3000 nm (⁶H_{13/2} → ⁶H_{15/2}), já foi observada em cristais de BaY₂F₈.^[20]

2.2 - Elementos Terras-Raras

2.2.1 - Níveis de Energia

Os íons terras-raras são elementos opticamente ativos pertencentes à série dos lantanídeos e são comumente incorporados em materiais, como dopantes, em seu estado trivalente. São caracterizados pela configuração eletrônica do Xenônio, ou seja:



com a camada 4f parcialmente preenchida. Devido à blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons das camadas mais externas 5d e 6s o efeito do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos 4f é fraco. Deste modo o íon terra-rara tem, na maioria dos casos, um comportamento próximo ao do íon em seu estado livre.

As localizações dos níveis 4f são resultantes de uma combinação da interação Coulomb entre os elétrons, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino. Os desdobramentos resultantes são mostrados esquematicamente na figura 2.11. As interações eletrostáticas resultam nos termos ^{2S+1}L com separações da ordem de 10^4 cm^{-1} , enquanto a interação spin-órbita desdobra estes termos em J estados com desdobramentos típicos da ordem de 10^3 cm^{-1} . Finalmente, a degenerescência J dos estados dos íons livres é parcial ou totalmente removida pelo campo cristalino Stark, resultando num multipletto Stark cuja separação pode ser de várias centenas de cm^{-1} .

Deste modo, no cálculo das funções de onda e dos níveis de energia dos íons terras-raras num sólido encontra-se primeiro os estados dos íons livres, $^{2S+1}L_J$ e então se considera o efeito do campo cristalino usando-se teoria de perturbação.

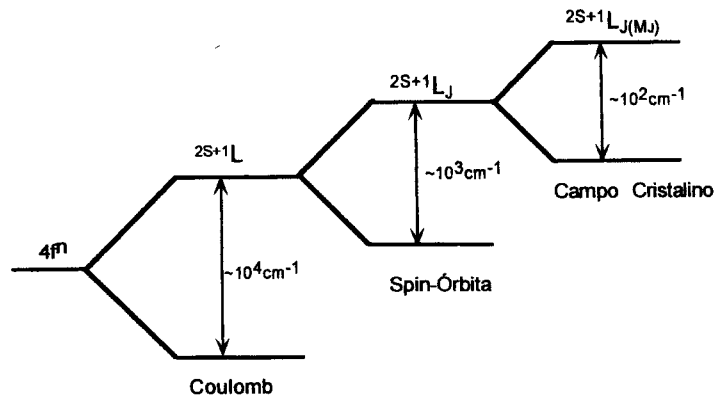


Figura 2.11: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons terras-raras devido às interações de Coulomb, acoplamento spin-órbita e efeito do campo cristalino.

Uma consequência do fraco efeito provocado pelo campo cristalino é que os níveis dos terras-raras não variam fortemente de uma matriz hospedeira para outra.

Na figura 2.12 é mostrado o diagrama dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes numa matriz de LaCl_3 [39]. Neste cristal o campo cristalino no sítio do íon não tem centro de inversão. Os estados são assinalados pelos seus valores do íon livre, $2S+1L_J$. O efeito do campo cristalino causa um leve desdobramento destes níveis, mas este efeito é tão pequeno que só pode ser representado no diagrama como um alargamento dos níveis. Os semicírculos desenhados abaixo do das linhas indicam estados metaestáveis, isto é, observa-se luminescência a partir destes estados na matriz LaCl_3 .

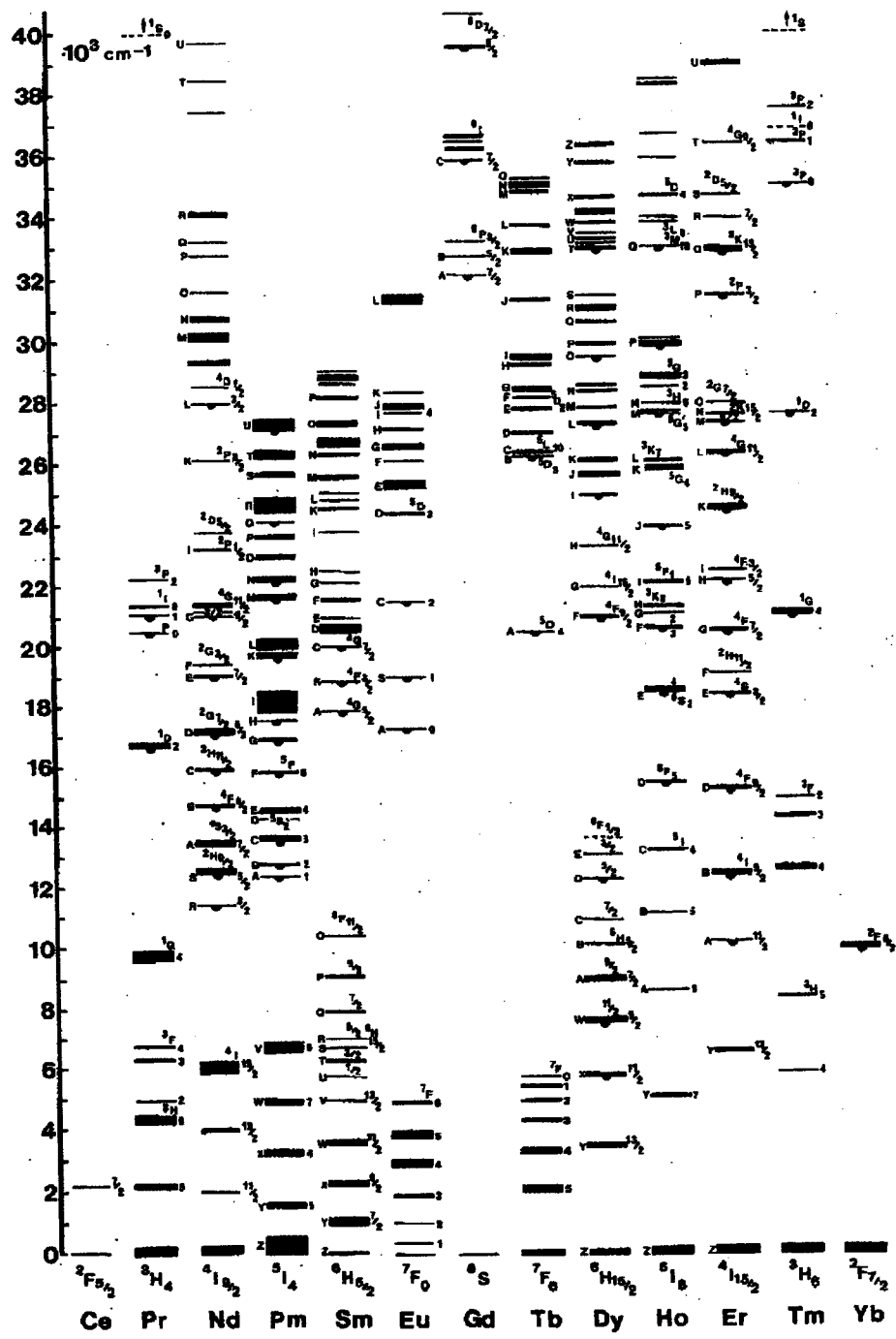


Figura 2.12: Diagrama dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes na matriz LaCl_3 [39].

2.2.2 - Transições Radiativas

As transições ópticas dos íons terras-raras em sólidos são devidas principalmente a transições dentro da camada 4f e são de carácter predominantemente de dipolo eléctrico. Tais transições também podem ocorrer via mecanismos dipolo magnético e quadrupolo eléctrico, sendo que as duas últimas apresentam intensidades muito menores que as das primeiras (no mínimo uma ordem de magnitude).

Na aproximação do íon livre, as transições de dipolo eléctrico entre estados da mesma configuração são proibidas por spin (Regra de Laporte). As transições observadas em soluções, cristais e vidros resultam de interações não centrossimétricas que levam a uma mistura de estados de paridade oposta.

Um dos principais mecanismos responsáveis por esta mistura é o acoplamento de estados de paridade oposta introduzidos pelos termos ímpares da expansão do campo cristalino.

O Hamiltoniano para um íon paramagnético num sólido é expresso por:

$$H = H_{EL} + H_{SO} + V_{CC} \quad (2.2)$$

onde: H_{EL} é a interação electrostática, H_{SO} é a interação spin-órbita e V_{CC} é o potencial no sítio ocupado pelo íon devido ao meio hospedeiro.

No caso dos elementos terras-raras $H_{EL} \gg H_{SO} \gg V_{CC}$. Então V_{CC} pode ser tratado como uma pequena perturbação nas energias dos íons livres. O campo local no sítio do íon é descrito pela expansão do potencial V_{CC} em uma série de harmónicos esféricos os quais são transformados pelos operadores tensoriais \vec{D}'_p :

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_p \bar{D}_p^t \quad (2.3)$$

onde A_p são os coeficientes da expansão, t é o intervalo do operador tensorial D , p é uma componente do operador ($-t < p < t$).

A soma é feita sobre todos os elétrons do íon envolvido. O primeiro termo na expansão tem $t = p = 0$ e é esféricamente simétrico. Este é o termo que representa o deslocamento das bandas espectrais para a região de menores energias, sendo que sua influência nos níveis mais altos é maior que nos mais baixos. Além disto, os termos com t ímpar se anulam, com o que se conclui que os termos pares é que são os responsáveis pelo desdobramento dos níveis. Os termos t_s pares removem a degenerescência dos estados J dos íons livres e causam o desdobramento Stark em torno de $100-300 \text{ cm}^{-1}$. Os coeficientes A_p são os coeficientes da expansão a serem determinados experimentalmente a partir de ΔE , ou seja, da magnitude do desdobramento.

2.2.2.1 -Transições de Dipolo Elétrico - Teoria de Judd-Ofelt ^[40,41,42,43]

Judd e Ofelt mostraram independentemente, em 1962, que os termos ímpares da expansão do campo cristalino podem conectar a configuração $4f$ com as $5d$ e $5g$. A partir disto puderam explicar as intensidades das transições de dipolo elétrico. Uma importante característica da teoria de Judd-Ofelt é que uma vez que um conjunto de três parâmetros de intensidade para um determinado íon terra-rara numa dada rede

hospedeira foi obtido, eles podem ser usados para calcular as probabilidades de absorção e emissão entre quaisquer níveis f^n do sistema.

2.2.2.2 - Operador Momento de Dipolo Elétrico – Força do Oscilador

A intensidade de uma transição de dipolo elétrico entre um estado inicial A, $aJ J_z$ e um estado final B, $bJ' J'_z$, é expressa por uma quantidade denominada força de linha, S_{DE} :

$$S_{DE}(aJ J_z, bJ' J'_z) = \sum \left| \langle aJ J_z | \vec{P} | bJ' J'_z \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

onde \vec{P} é o operador momento de dipolo elétrico.

O operador momento de dipolo elétrico, \vec{P} , é a soma dos vetores posição sobre todos os elétrons de uma dada configuração:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i = -e \sum_i r (\vec{C}^{(1)})_i \quad (2.5)$$

e pode ser reescrito como $-e\vec{D}^{(1)}$ com componentes $-e\vec{D}_q^{(1)}$ onde $q = 0, \pm 1$.

A força do oscilador, F_{DE} , de uma componente de uma transição de dipolo elétrico de um estado excitado $|A\rangle$ para um estado excitado $|B\rangle$ é dado pela equação:

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc \sigma}{h} \right] \left| \langle A | \vec{D}_q | B \rangle \right|^2 \quad (2.6)$$

onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, σ é a energia da transição em cm^{-1} e χ é o fator de correção de Lorentz para a refatividade do meio.

Os elementos de matriz do operador dipolo elétrico se anulam entre termos de mesma paridade, ou, entre estados da mesma configuração.

Na aproximação do íon livre os estados são tomados como combinações lineares dos estados acoplados de Russel-Saunders $|f^N \alpha SLJ\rangle$.

$$|f^N \alpha [SL]J\rangle = \sum_{SL} A(S, L) |f^N \alpha SLJ\rangle \quad (2.7)$$

No limite do acoplamento intermediário, pode-se escrever:

$$|f^N \psi J\rangle = \sum_{SL} A(S, L) |f^N \psi J\rangle \quad (2.8)$$

Assim os elementos de matriz do operador dipolo elétrico se anulam entre estes estados. Para que uma transição de dipolo elétrico ocorra, é necessário que haja uma mistura de estados de paridade oposta. Esta mistura é causada pelos termos ímpares da expansão do potencial do campo cristalino:

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{tp} \bar{D}_p^t, \quad t \text{ ímpar} \quad (2.9)$$

O campo cristalino pode ser considerado como uma perturbação de primeira ordem que mistura os estados com os de uma configuração de energia mais alta, então podemos reescrever $|A\rangle$ e $|B\rangle$ como se segue:

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi JM | V_{cc} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \quad (2.10)$$

e

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle + \sum_k \frac{\langle \psi'' | \langle f^N \psi' J' M' | V_{cc} | \psi'' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} \quad (2.11)$$

onde $|\psi''\rangle$ representa o estado de paridade oposta com energia mais alta e k representa a soma sobre todos os números quânticos da configuração do estado excitado.

A força de dipolo D de uma transição do estado $|A\rangle$ para o $|B\rangle$ é então:

$$D = \left[e \sum_{k,t,p} A_{tp} \left\{ \frac{\langle f^N \psi JM | \vec{D}_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \vec{D}_p^{(1)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} + \frac{\langle f^N \psi JM | \vec{D}_q^{(1)} | \psi'' \rangle \langle \psi'' | \vec{D}_p^{(1)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} \right\} \right]^2 \quad (2.12)$$

Para transformar esta equação numa expressão mais simples, reescreve-se os operadores $\vec{D}_q^{(1)}$ e $\vec{D}_p^{(1)}$ da seguinte forma:

$$\vec{D}_q^{(1)} = \sum_i r_i (\vec{C}_q^{(1)})_i \quad (2.13a)$$

$$\vec{D}_p^{(1)} = \sum_i r'_i (\vec{C}_p^{(1)})_i \quad (2.13b)$$

o que transforma a equação 2.11 em:

$$\frac{e \sum_{k,l,p} A_p \langle f^N \psi JM | \sum_i (C_q^{(0)})_i | \psi^* \rangle \langle \psi^n | \sum_i (\bar{C}_p^{(l)})_i | f^N \psi' J' M' \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi^*)} \quad (2.15)$$

onde $\langle nl | r^k | n'l' \rangle$ é uma forma simplificada de $\int_0^\infty R(nl)r^k R(n'l')dr$ e R é a parte radial da função de onda do elétron.

Para simplificar a expressão acima, utiliza-se a relação de completeza. Se a energia da configuração é invariante com respeito a α'' , S'' , L'' , J'' e M'' , a equação torna-se exata:

$$\sum_{\alpha'' S'' L'' J'' M''} \langle f^N \psi JM | \sum_i (\bar{C}_p^{(0)})_i | \psi^n \rangle \langle \psi^n | \sum_i (C_p^{(0)})_i | f^N \psi' J' M' \rangle = (-1)^{p+q+\lambda} [\lambda] \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} x \langle f^N \psi JM | \sum_i ((\bar{C}_q^{(0)} \bar{C}_p^{(l)})_{-p-q}^{(\lambda)})_i | f^N \psi' J' M' \rangle \quad (2.14)$$

onde $[k] = (2k + 1)$

Usando-se o operador combinado

$$(\bar{C}_q^{(0)} \bar{C}_p^{(l)})_{-p-q}^{(\lambda)} \quad (2.16)$$

a equação acima torna-se:

$$(-1)^{p+q} (-1)^{f+l} [\lambda][f][l] \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & t & \lambda \\ f & f & l \end{Bmatrix} \langle f \| \bar{C}^{(0)} \| l \rangle \langle l \| C^{(l)} \| f \rangle \quad (2.17)$$

$$x \langle f^N \psi JM | \bar{U}_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle$$

Na equação (2.16) $\bar{U}^{(\lambda)} = \sum \bar{u}_i^{(\lambda)}$ onde $\bar{u}_i^{(\lambda)}$ é definido por

$\langle nl \| \bar{u}^{(\lambda)} \| n'l' \rangle = \delta(nn') \delta(ll')$. Em seu trabalho, Judd assumiu que as energias dos

estados excitados são independentes de todos os números quânticos exceto n e l , ou seja, as configurações excitadas são completamente degeneradas. Uma simplificação importante é a que substitui as energias: $E(4f^N J) - E(\psi^n)$ e $E(4f^N J') - E(\psi^n)$ por um denominador de energia média: $\Delta E(\psi^n)$.

Aplicando-se estas simplificações a ambos os lados da equação 2.12 e usando a relação de simetria:

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -p-q & q \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

os dois lados serão iguais se λ for par e se cancelam se λ for ímpar. Com a introdução do denominador de energia média, pode-se remover todos os termos envolvendo λ ímpar, lembrando que $\lambda \leq 6$. Deste modo:

$$D = \left[e \sum_{p, l, \lambda \text{ par}} (-1)^{p+q} A_p[\lambda] \Xi(t, \lambda) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ p & -p-q & q \end{pmatrix} \langle f^N \psi JM | \bar{U}_{-p-q}^{(\lambda)} | f^N \psi' J' M' \rangle \right]^2 \quad (2.19)$$

sendo que:

$$\Xi(t, \lambda) = \frac{2 \sum (-1)^{f+l} [f][l] \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ f & l & f \end{Bmatrix} \langle f | \bar{C}^{(0)} | l \rangle \langle l | \bar{C}^{(0)} | f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle}{\Delta E(\psi^n)} \quad (2.20)$$

onde há uma soma implícita sobre todos os n e l de todas as configurações que se deseja misturar. Os elementos de matriz da equação 2.12 podem ser reduzidos o que resulta na seguinte expressão de P:

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc \sigma}{h} \right] \left[\sum_{p,t,\lambda \text{ par}} (-1)^{p+q} [\lambda] A_p \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & t \\ -M & -q-p & M' \end{pmatrix} \Xi(t, \lambda) \right]^2 \quad (2.21)$$

Nesta forma, a teoria aplica-se a transições entre níveis Stark individuais, cujas funções de onda são em geral combinações lineares de estados $|f^N \alpha[SL]JM\rangle$. A soma é feita sobre todos as componentes de $\bar{D}_q^{(1)}$ e de $\bar{D}_q^{(0)}$. Os J 's na equação 11 se anulam e são substituídos pelo fator : $3^{-1}(2J+1)^{-1}(2t+1)^{-1}$, o que resulta em:

$$F_{DE} = \sum_{\lambda=2,4,6} \sigma \tau_\lambda \langle f^N \alpha[SL]J \| \bar{U}^{(\lambda)} \| f^N \alpha'[S'L']J' \rangle^2 (2J+1)^{-1} \quad (2.22)$$

onde:

$$\tau_\lambda = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{3h} \right] [\lambda] \sum_{p,t} |A_p| \Xi^2(t, \lambda) (2t+1)^{-1} \quad (2.23)$$

cuja notação é preferencialmente utilizada no estudos de soluções. Os parâmetros de Judd-Ofelt, τ_λ são um pouco diferentes dos adotados no trabalho de Judd, T_λ e estão relacionados entre si da seguinte forma:

$$T_\lambda = \tau_\lambda (2J+1)^{-1} c^{-1} \quad (2.24)$$

No caso de íons em sólidos é adotada ainda uma notação alternativa, e levando-se em conta que o índice de refração depende do comprimento de onda, o fator de correção, χ , não entra na soma. Deste modo:

$$F_{DE} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{3h} \sigma \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \alpha[SL]J \| \bar{U}^{(\lambda)} \| f^N \alpha'[S'L']J' \rangle^2 (2J+1)^{-1} \right] \quad (2.25)$$

onde:

$$\Omega_\lambda = [\lambda] \sum_{p,t} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t+1)^{-1} \quad (2.26)$$

cuja unidade é dada em cm^2 .

A força de linha para as transições de dipolo elétrico pode, então, ser reescrita:

$$S_{DE}(aJ, bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle aJ | U^{(\lambda)} f^N | bJ' \rangle \right|^2 \quad (2.27)$$

Uma quantidade importante e análoga à força do oscilador é o coeficiente de emissão espontânea, A_{DE} , dado por:

$$A_{DE} = \chi \left[\frac{64\pi^4 e^2}{3h} \right] \sigma^3 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle f_\alpha^N [SL]J \parallel \vec{U}^{(\lambda)} \parallel f_\alpha^N \{S' L' J\} \right\rangle^2 (2J+1)^{-1} \quad (2.28)$$

que pode ser escrito em termos da força de linha, S_{DE} :

$$A_{DE} = \frac{64\pi^4}{(2J+1)3h\lambda^3} S_{DE} \quad (2.29)$$

2.2.2.3 - Regras de Seleção Obtidas pela Teoria de Judd-Ofelt

As regras de seleção obtidas pela teoria de Judd-Ofelt, para as transições de dipolo elétrico são apresentadas a seguir:

$$\Delta I = \pm 1 \quad \Delta S = 0$$

$$|\Delta J| \leq 6, \text{ exceto quando } J \text{ ou } J' = 0$$

$$|\Delta L| \leq 6 \text{ quando } |\Delta J| = 2, 4, 6$$

$$|\Delta M| = p + q$$

Um fato de fundamental importância é que esta teoria obteve regras de seleção que concordam com os resultados experimentais observados.

2.2.2.4 - Transições de Dipolo Magnético

As transições de dipolo magnético podem ocorrer somente entre níveis J do termo fundamental, sendo que a maior parte das transições ocorrem fora do intervalo espectral disponível experimentalmente.

2.2.2.5 – Operador Momento de Dipolo Magnético-Força do Oscilador

Numa transição via dipolo magnético, o operador que efetua a transição é:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc} \sum_i \vec{L}_i + g_i \vec{S}_i \quad (2.30)$$

A força do oscilador para a transição de dipolo magnético é dada por:

$$F_{DM} = \chi \left[\frac{2\pi^2}{3hmc} \right] \left\langle f^N \psi J m \left| \vec{L} + g_i \vec{S} \right| f^N \psi' J' M' \right\rangle^2 \quad (2.31)$$

e a força de linha, S_{DM} , é dada por:

$$S_{D.M.}(aJ, bJ') = \frac{e \hbar}{4m^2 c^2} \left| \langle aJ \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| bJ' \rangle \right|^2 \quad (2.32)$$

A probabilidade de uma transição via dipolo magnético é dada por:

$$A(aJ, bJ') = \frac{64\pi^4}{(2J+1)3h\lambda^3} S_{DM.}(aJ, bJ') \quad (2.33)$$

2.2.2.6 - Regras de Seleção para as Transições de Dipolo Magnético

As regras de seleção para as transições de dipolo magnético são:

$$\Delta l = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta L = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M = 0 \text{ (polarização } \sigma \text{)}$$

$$\Delta M = \pm 1 \text{ (polarização } \pi \text{)}$$

No limite do acoplamento intermediário as regras de seleção de S e L são parcialmente relaxadas, permitindo que as transições ocorram na região visível do espectro sendo, porém, muito menos intensas que as transições via dipolo elétrico.

Carnall et al ^[44] publicou um trabalho no qual há uma lista completa dos valores da força do oscilador de dipolo magnético. Como os elementos de matriz $U^{(\lambda)}$ não variam significativamente de uma matriz para outra, estes podem ser considerados constantes, sendo que o que muda é o índice de refração n de cada amostra. Assim, os valores da força do oscilador de dipolo magnético são encontrados tomando-se o valor $f'_{DM}(aJ, bJ')$ calculado por Carnall e multiplicando-os pelo índice de refração $n(\lambda)$ da amostra.

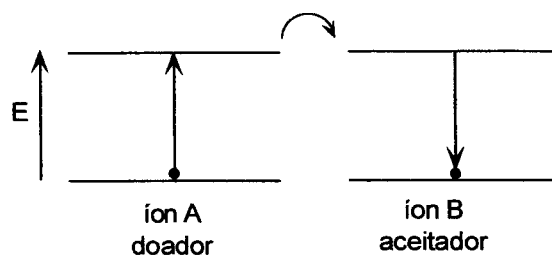
2.2.3 – Transições Não-Radiativas

As transições não radiativas dos íons terras-raras envolvem diferentes processos de transferência de energia: os que estão relacionados às interações íon-íon e os relacionados às interações íon-rede^[45, 46, 47, 48, 49]. A seguir é apresentada uma descrição sucinta dos mesmos.

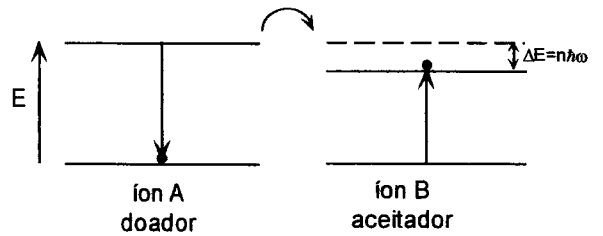
2.2.3.1 - Transferência de Energia

Os íons terras-raras só podem ser tratados como isolados no limite de baixas concentrações. Em altas concentrações a distância entre eles torna-se muito pequena (1-2 nm) e a interação entre eles começa a ocorrer. Os processos de transferência de energia envolvem um íon sensibilizador ou doador A, que transfere sua energia de forma ressonante ou não ressonante a um íon aceitador B. Os possíveis processos são enumerados a seguir.

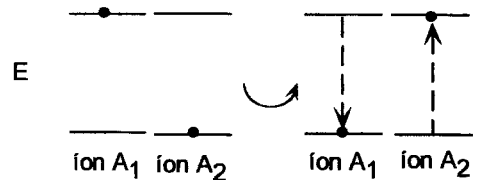
Transferência não radiativa de energia: o íon A, no estado fundamental, absorve a energia da radiação e vai a um estado excitado. Então ele transfere sua energia ao íon aceitador B, o qual emitirá em suas frequências características.



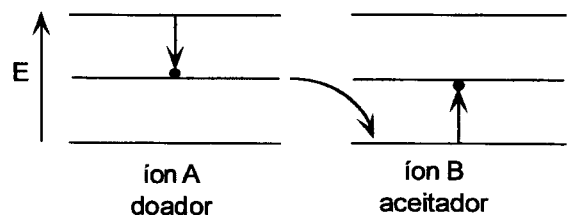
Processos assistidos por fônons: ocorre quando a diferença de energia entre os níveis dos íons não é exatamente coincidente. Parte da energia é convertida em fônons ou fônons, cuja energia é igual a múltiplos $\hbar\omega$.



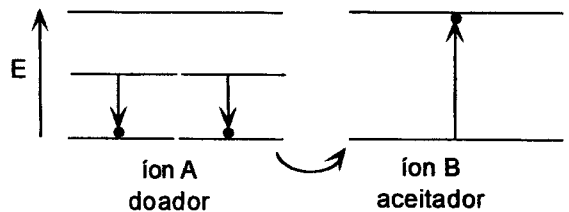
Transferência de energia entre íons idênticos: o íon aceitador absorve energia e quando decai a transfere para um outro íon da mesma espécie num processo de transferência ressonante de energia.



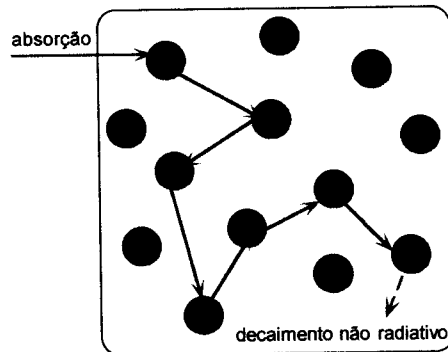
Relaxação cruzada: o íon doador absorve energia e vai a um estado excitado. Então decai para um estado intermediário transferindo sua energia para o íon aceitador que é, então excitado a um estado intermediário.



Excitação cooperativa: dois íons doadores, com energias idênticas, decaem e transferem sua energia para um terceiro íon o qual efetua uma transição para um estado cuja energia é exatamente o dobro da energia de cada íon.



Supressão (*quenching*) da luminescência: ocorre em altas concentrações de dopantes. A energia absorvida é transferida a outros íons da mesma espécie antes de ocorrer a emissão, diminuindo a eficiência da mesma. Isto ocorre porque a probabilidade de transferência de energia entre íons muito próximos é maior que a probabilidade de decaimento radiativo.



2.2.3.2 - Relaxação Multifônon

Nesta seção será feita uma breve descrição dos processos de decaimento multifônon.

A relaxação não radiativa entre estados J pode ocorrer pela emissão simultânea de vários fônons suficientes para conservar a energia da transição. Este é o chamado processo de relaxação multifônon. Estes processos surgem da interação do íon terra-rara com o campo elétrico cristalino flutuante. O campo cristalino no sítio do íon não é estático, mas comporta-se de modo oscilatório devido às vibrações da rede ou de grupos moleculares. As vibrações da rede são quantizadas e denominadas fônons, os quais têm propriedades de simetria determinadas pelas simetrias da rede e energias de excitação determinadas pelas massas dos íons e forças das ligações. Por causa de diferentes espectros vibracionais a energia máxima de um fônon varia de

rede para rede, o que por sua vez torna a taxa de decaimento não radiativo fortemente dependente da rede hospedeira do íon. Estes processos são bem conhecidos e foram extensivamente estudados para íons terras-raras em cristais. Sabe-se, por exemplo, que para processos de alta ordem (> 3 fônons), a taxa de decaimento é determinada predominantemente pelo número de fônons necessários para atravessar o intervalo de energia. Os fônons de energias mais altas podem conservar energia num processo de ordem mais baixa, daí sua importância nos processos de relaxação.

R. Reisfeld ^[37] e colaboradores foram os primeiros a realizar estudos quantitativos sobre as relaxações multifônnon em vidros. Vários íons terras-raras e vidros óxidos foram estudados e revelou-se uma forte dependência das taxas de decaimento não-radiativo com: a) a rede hospedeira, b) com a diferença de energia entre dois níveis imediatamente vizinhos e c) com a temperatura, os quais são sucintamente descritos a seguir.

a) Dependência com a rede hospedeira

Os processos de decaimento não radiativos em vidros surgem dos mesmos processos físicos envolvidos em cristais. No entanto, há diferenças marcantes entre eles. Os terras-raras têm oxigênios ou outros ânions como vizinhos mais próximos. As vibrações destes e de outros íons mais distantes afetam o campo Stark flutuante, o que induz transições não radiativas. Há de se considerar, também, que o espectro e a natureza das vibrações em materiais amorfos é diferente da dos cristais. Em vidros há

as vibrações de estiramento do poliedro formador da rede vítrea, vibrações moleculares localizadas e fracamente acopladas à rede e, ainda, o espectro de modos de menor frequência.

As energias das vibrações de frequências mais altas têm um importante papel no processo. Em vidros óxidos, por exemplo, estas energias se estendem de 700 (teluretos) a 1400 cm^{-1} (boratos), os quais são valores muito superiores aos das energias máximas de fônons em cristais de óxidos ou de haletos. Deste modo, para um dado estado excitado de um terra-rara num vidro um processo multifônon de baixa ordem já é capaz de superar a lacuna de energia entre dois níveis adjacentes e o processo de relaxação não radiativo tem maior probabilidade de ocorrer. Isto leva a uma baixa eficiência quântica da fluorescência em vidros em comparação a de cristais.

Tabela 2.3: Máxima energia de fônon de algumas matrizes.

Matriz	$\hbar\omega$ (cm^{-1})
PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃	1260
PbO-B ₂ O ₃	1300
PbO-PbF ₂	930
TeO ₂	750
ZrF ₄	580
Ge-Ga-S	350
Ga-La-S	320

b) Dependência com a diferença de energia entre dois níveis

Quando a diferença de energia entre o estado excitado e o nível imediatamente inferior é maior que a máxima energia de fônon do material, é necessária a emissão de vários fônons para se conservar a energia da transição. Num processo de relaxação multifônon através de um intervalo de energia ΔE o número de fônons p_i de igual energia $\hbar\omega_i$ necessários para conservar energia é determinada pela condição:

$$p_i \hbar\omega_i = \Delta E \quad (2.34)$$

onde ω_i é a máxima energia de fônon do material. A dependência da taxa de decaimento multifônon com a diferença de energia é obtida pela comparação de um processo de ordem p_i com um processo de ordem p_{i-1} e é dada por:

$$W = W_0 \varepsilon^p = W_0 \exp[\ln(\varepsilon) / \hbar\omega] \Delta E \quad (2.35)$$

onde: $\varepsilon = W_p / W_{p-1} \ll 1$ (acoplamento fraco)

c) Dependência com a temperatura

A dependência de W_p com a temperatura é dada por:

$$W_p = C \{n(T) + 1\} \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.36)$$

onde:

p é a ordem do processo;

$n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein do modo fônon:

$$n(T) = (e^{\hbar\omega / kT} - 1)^{-1} \quad (2.37)$$

C = constante que depende da rede;

ΔE é a diferença de energia entre dois níveis adjacentes e

$$\alpha = -\ln(\varepsilon) / \hbar\omega.$$

A equação (2.37) expressa a dependência exponencial da taxa de decaimento multifônon com a diferença de energia entre os níveis e com a temperatura.

CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – Preparação das Amostras

As amostras foram fornecidas pelo grupo de crescimento de cristais do IFSC. Foram preparadas com uma composição de 40PbO-10PbF₂-50B₂O₃, (percentagem molar) às quais foi incorporado o íon terra-rara Dy³⁺ na forma de Dy₂O₃, nas seguintes concentrações: 1, 3, 5 e 7 mol%. Os materiais formadores foram misturados em um cadinho de platina e a mistura foi então aquecida num forno à temperatura de aproximadamente 750°C por cerca de 30 minutos. Após a fusão as amostras ficaram em repouso por 30 minutos para homogeneização, depois dos quais foram vertidas num molde de latão a uma temperatura próxima da T_g.

3.2 – Densidade

A densidade dos vidros foi medida usando-se o método de Arquimedes. Foi utilizada uma balança de tração Sartorius; sendo o líquido de imersão utilizado o tetracloreto de carbono, CCl₄. A densidade é obtida segundo a expressão:

$$\rho(T) = 1,5940 - 0,0019(T - 20) \quad (3.1)$$

onde T é a temperatura em graus Celsius. Para estas análises o erro estimado é da ordem de 0,02 g/cm³.

3.3 - Análise térmica pela técnica de DSC (Differential Scanning Calorimetry)

3.3.1 – Aspectos Físicos

A análise térmica é uma técnica importante que permite estudar as alterações físico-químicas que ocorrem durante um processo de resfriamento ou aquecimento de uma amostra. Portanto, neste caso a propriedade medida está relacionada com a temperatura.

No estudo e caracterização de materiais vítreos, os parâmetros típicos a serem determinados são: T_g , T_x , e T_f . T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x é a de cristalização e T_f é a temperatura de fusão da amostra. A técnica DSC -“Differential Scanning Calorimetry”- é uma técnica simples que permite a determinação destes parâmetros. Ela consiste no registro da diferença de temperatura ΔT entre a amostra a ser estudada e um material inerte usado como referência, quando ambos estão sujeitos a uma variação linear de temperatura. Transições envolvendo trocas de calor são detectadas pela mudança da curva em relação a uma linha de base e pela presença de picos endotérmicos ou exotérmicos. As mudanças da curva indicam as transições de segunda ordem, como a caracterizada pela T_g . Picos exotérmicos estão associados a reações de fusão ou a reações de decomposição ou dissociação. Picos endotérmicos estão associados à mudança de fase cristalina. Um parâmetro regularmente utilizado para medir-se a estabilidade térmica do vidro é a diferença entre T_g e T_x : quanto maior este valor mais estável termicamente é o material. Em geral, adota-se valores $\geq 70K$ como indicadores de boa estabilidade térmica frente a devitrificação.

3.3.2 – Montagem Experimental

A análise térmica das matrizes estudadas foi realizada no laboratório Multiusuários do IFSC. O equipamento utilizado foi um DSC da TA Instruments, modelo 2090, e a taxa de resfriamento foi de 10 ° C/ minuto. Os parâmetros determinados foram T_g , T_x e T_f . A estabilidade térmica frente a devitrificação foi obtida tomando-se a diferença $T_x - T_g$, como descrito anteriormente.

3.4 – Difração de Raios-X

3.4.1 – Aspectos Gerais

A difração de Raios-x é uma técnica que permite o estudo da estrutura de um sólido. No caso de um cristal, há um arranjo regular de átomos dispostos em uma rede, e uma repetição periódica destes grupos de átomos. Tal regularidade permite certas operações de simetria, favorecendo o estudo da estrutura cristalina. Embora no caso dos vidros não se encontre tal regularidade no arranjo dos átomos, ou seja, não ocorra um longo intervalo de simetria, ainda é possível aplicar-se a técnica de difração de raios-x. Neste caso sua utilidade está em estudar a região de formação vítrea e possíveis fases cristalinas induzidas por tratamentos térmicos.

3.4.2 – Montagem experimental

Para a obtenção do difratograma de Raios-x das amostras estudadas foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku Rotaflex, equipado com um goniômetro RINT 2000.

As amostras foram pulverizadas e fixadas numa placa giratória com pasta de silicone. A aquisição de dados foi feita no modo contínuo, sendo a velocidade de varredura de 2 graus por minuto. A radiação utilizada foi a linha K_{α} do cobre, sendo a voltagem aceleradora igual a 50kV e a corrente no filamento de 100mA. Depois de difratado na amostra, o feixe passa por um monocromador e incide num detector de cintilação, sendo os sinais enviados e processados por um computador.

3.5 - Índice de Refração

A figura 3.1 representa a montagem experimental para as medidas do índice de refração das amostras^[50]. As medidas foram feitas utilizando-se um microscópio cujo deslocamento no eixo vertical tem escala em centímetros, com precisão de 0,1 mm. São feitas marcas nas duas faces maiores do vidro, com caneta hidrográfica, conforme mostra o detalhe na figura. Focaliza-se a imagem da face anterior, B, e zera-se o micrômetro. Então, gira-se o micrômetro até que a imagem da face C seja focalizada. Deste modo mede-se a distância entre as faces B e C. Visto que os ângulos de incidência dos raios que entram no microscópio são muito pequenos, então pode-se considerar que a distância percorrida pela escala micrométrica do

microscópio é igual à distância BC dividida pelo índice de refração da amostra. Estima-se que o erro neste método é da ordem de 2 %. O filtro tem a função de selecionar o comprimento de onda no qual o índice de refração está sendo medido. Neste caso utilizou-se um filtro em $\lambda = 572 \text{ nm}$.

O índice de refração é dado pela Lei de Snell:

$$n_1 \text{ sen}\theta_1 = n_2 \text{ sen}\theta_2 \quad (3.2)$$

onde n_1 é o índice de refração do ar = 1.00029, n_2 é o índice de refração do meio onde a luz está incidindo, θ_1 é o ângulo de incidência da luz e θ_2 o ângulo de desvio do feixe ou ângulo de refração. Como os ângulos envolvidos são muito pequenos, pode-se usar a aproximação de que o deslocamento do microscópio na leitura das imagens é igual à distância BC dividida pelo índice de refração da amostra.

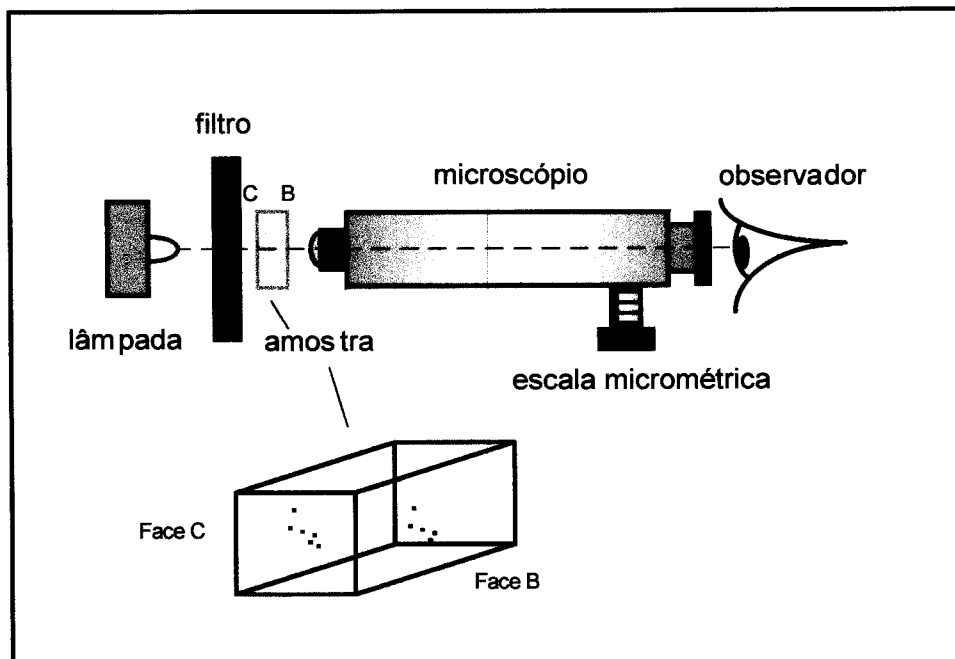


Figura 3.1: Montagem experimental para medições do índice de refração^[50].

3.6 - Espectroscopia Raman

3.6.1 – Aspectos Gerais ^[51]

A espectroscopia Raman juntamente com a Infravermelha estão entre as técnicas mais utilizadas no estudo estrutural de sólidos não cristalinos.

A importância da espectroscopia Raman está, sobretudo, na identificação dos modos vibracionais das moléculas presentes no vidro. Os modos de frequência mais alta, por exemplo, estabelecem a energia de fônon da matriz vítrea. Esta energia é fundamental no estudo de processos de decaimento multifônon em matrizes dopadas com íons terras-raras. A equação (2.34) estabelece uma condição para a conservação de energia num processo de relaxação multifônon. Se a energia de fônon é alta, o número de fônons necessários para a conservação de energia através de um intervalo de energia ΔE é pequeno e o processo é denominado de baixa ordem (≤ 3 fônons). Em matrizes com baixas energias de fônon, as taxas de relaxação multifônon são mais baixas o que resulta numa alta eficiência quântica da luminescência.

Há muitas similaridades entre os espectros Raman de sólidos amorfos e de seus similares cristalinos, o que permite a comparação e identificação dos grupos moleculares presentes nos mesmos. No entanto, há significativas diferenças:

a) as bandas do espectro vítreo são mais largas que as dos cristais e em muitos casos sofrem não só deslocamentos na frequência, mas também têm formas bem peculiares;

b) na região de baixas frequências há uma pequena ou nenhuma estrutura no espectro vítreo enquanto no espectro cristalino a estrutura é complexa. Como

exemplo, há uma banda em torno de 50 cm^{-1} fortemente dependente da temperatura no espectro vítreo que não aparece no espectro cristalino, e que é denominada pico Bóson;

c) As intensidades das bandas do espectro cristalino são mais fortes que nos espectros vítreos.

3.6.2 – Aspectos Físicos

Quando um fóton com energia suficientemente baixa para excitar uma transição eletrônica, interage com uma molécula, ele pode ser espalhado das seguintes formas:

- i) elasticamente, conservando sua energia inicial;
- ii) inelasticamente, doando parte de sua energia inicial para a molécula ou removendo parte da energia da mesma.

O espalhamento Raman é um processo de colisão inelástica da luz com a matéria.

Classicamente o efeito Raman é descrito como sendo o resultado da ação de um campo elétrico sobre um conjunto de átomos que vibram harmonicamente. Sob a ação do campo elétrico os elétrons se deslocam com relação ao núcleo, o que induz um momento de dipolo elétrico. Para campos fracos, o momento de dipolo induzido μ_i é proporcional à força do campo ε :

$$\mu_i = \alpha\varepsilon \quad (3.3)$$

onde a constante de proporcionalidade α é a polarizabilidade da molécula, ou seja, a facilidade com que a nuvem eletrônica da molécula pode ser distorcida.

Deste modo, um campo elétrico variável induz um momento de dipolo variável com a mesma frequência ν_0 . Este dipolo induzido emite ou espalha radiação de frequência ν_0 . Este tipo de espalhamento é denominado espalhamento Rayleigh e está mostrado esquematicamente na figura 3.2.

A descrição quântica considera que a energia vibracional da molécula é quantizada, de modo que a energia das vibrações é expressa pela equação:

$$E_v = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (3.4)$$

onde ν é a frequência da vibração e n o número quântico vibracional de uma vibração particular ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)

Então, quando um fóton cuja energia é $\hbar\omega_i$ colide com uma molécula no estado inicial E_i , ele é espalhado inelasticamente e cede uma parte da sua energia igual à diferença entre E_{final} e E_{inicial} da molécula, com a emissão de um fóton de energia $\hbar\omega_s$. Depois da colisão um fóton de energia $\hbar\omega_s$ é detectado enquanto a molécula transiciona para o estado E_f .

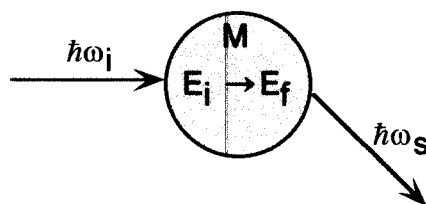


Figura 3.2: Diagrama esquemático do espalhamento Raman.

Conforme mostra a figura 3.3, as transições que começam e terminam no mesmo nível de energia vibracional são chamadas de espalhamento Rayleigh; o espalhamento Stokes surge de transições que se iniciam no estado fundamental do nível de energia vibracional e terminam num nível vibracional mais alto. O

espalhamento anti-Stokes é o que começa num nível vibracional mais alto e termina num mais baixo. Na figura vê-se ainda um nível de energia nomeado nível virtual (V), o qual não é necessariamente um autoestado estacionário real da molécula. No caso deste nível coincidir com um nível da molécula o processo é considerado espalhamento Raman ressonante.

Em temperatura ambiente a maioria dos estados vibracionais está no estado fundamental, então o espalhamento predominantemente estudado é o Stokes.

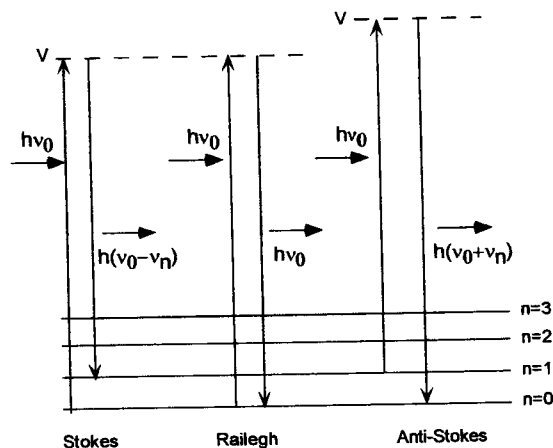


Figura 3.3: Diagrama esquemático dos espalhamentos Raman Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

A atividade Raman surge de uma mudança na polarizabilidade das unidades estruturais do material. A intensidade da luz espalhada em um ângulo de 90 graus (figura 3.4), depende da orientação da polarização do vetor campo elétrico da radiação incidente em relação à espalhada e pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I_p(\omega) = \frac{I_p(\omega_L, \omega_S)}{(\omega_L + \Omega)^4} \quad (3.5)$$

onde: $I_p(\omega_L, \omega_S)$ é a intensidade medida, p é a orientação da polarização (HV ou HH), ω_L e ω_S são as frequências da luz incidente e da luz espalhada, respectivamente. Ω é o deslocamento Raman conectando ω_L a ω_S ($\omega_S = \omega_L + \Omega$). Para o espalhamento Stokes, Ω é negativo. A frequência de fônon (ou energia), em cm^{-1} é $\omega (\equiv |\Omega|)$.

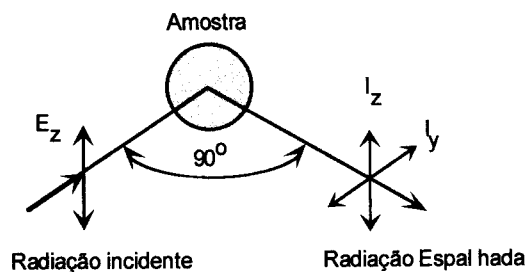


Figura 3.4: Diagrama da geometria do espalhamento de 90° da radiação incidente.

3.6.3 – Montagem Experimental

O espectro Raman do material estudado foi obtido com um monocromador triplo Jobin Yvon T64000 equipado com uma câmera do tipo CCD (*Charge Coupled Device*), com resolução em torno de 1 cm^{-1} . A fonte de excitação foi um laser de Ar^+ , da Spectra Physics, sintonizado em 514,5 nm. A montagem experimental é mostrada na figura 3.5. A luz espalhada é coletada por um detector, neste caso uma câmera CCD, e dos dados são processados num computador.

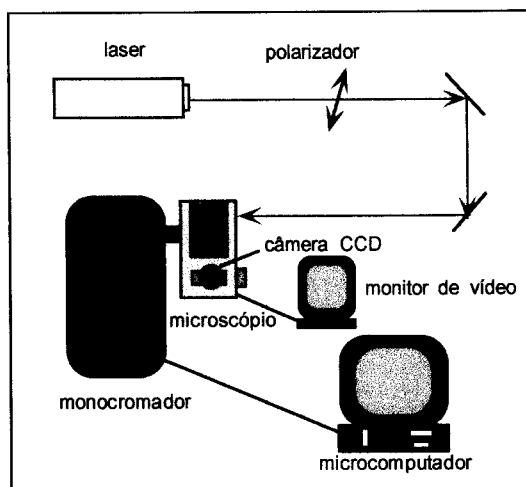


Figura 3.5: Montagem experimental para medidas do espectro Raman.

3.7 – Absorção Óptica

3.7.1 – Aspectos Físicos

O processo de absorção de radiação por um material é aquele no qual um quanta de radiação excita um centro de absorção no material, de um nível de energia E_1 a um nível mais alto, E_2 . o que é representado pela equação abaixo:

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (3.6)$$

onde ν é a frequência da radiação e h é a constante de Planck.

A radiação eletromagnética incide no material a ser estudado com uma intensidade I_0 e sai com uma intensidade I . A equação diferencial que descreve a taxa de mudança de intensidade, I , devido à absorção da radiação eletromagnética pelo material, é:

$$\frac{dI}{dx} = -\gamma I \quad (3.7)$$

onde γ é o coeficiente de absorção e depende do material e do comprimento de onda da radiação. A integração desta equação dá:

$$I = I_0 \exp(-\gamma x) \quad (3.8)$$

e é conhecida como Lei de Beer.

I_0 é a intensidade da radiação em $x=0$; $\gamma = \epsilon c$. ϵ é chamado coeficiente absorção molar. A concentração c é usualmente apresentada em mol/litro, x em cm; deste modo, a unidade ϵ é dada em litro/mol cm. A Lei de Beer pode ser expressa da seguinte forma:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c x} \quad (3.9)$$

α é o coeficiente de extinção. Experimentalmente, a distância x designa a espessura da amostra, em cm. Outros termos comuns usados nas medidas experimentais são: absorvância expressa por $\ln(I_0/I)$ e a densidade óptica, $\log_{10}(I_0/I)$.

3.7.2 – Montagem Experimental

Os espectros de absorção óptica das amostras foram obtidos com um espectrofotômetro de duplo feixe Cary-17 para a região de 300 a 2500 nm e um espectrofotômetro Bomem DA-8 FTIR para a região entre 2500 e 4000nm, à temperatura ambiente. Detalhes da montagem experimental podem ser encontrados no manual de funcionamento dos equipamentos os quais estão disponíveis no laboratório.

3.7.3 – Procedimento para os cálculos das forças do oscilador e dos parâmetros de Judd-Ofelt

A partir dos espectros de absorção são assinaladas as transições do íon Dy^{3+} bem como as energias correspondentes. A partir destes dados pode-se obter um parâmetro importante na análise espectroscópica de sólidos contendo íons, a força do oscilador, f . Este, por sua vez é utilizado na determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt. O método para se obter os valores das forças do oscilador é descrito a seguir.

A força do oscilador experimental é dada por:

$$F_{osc.}^{exp.} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.10)$$

onde:

m é a massa do elétron = $9.11.10^{-28}$ g,

c é a velocidade da luz = $2.9979.10^{10}$ cm/s,

e é a carga do elétron = $4.8063.10^{-10}$ stc,

N é o número de íons por cm^3

$\int \alpha(\nu) d\nu$ é a área sob a banda de absorção, sendo α o coeficiente de absorção expresso em cm^{-1} . O sistema de medidas adotado é o CGS.

O espectro de absorção fornecido pelo espectrofotômetro, no entanto, tem no eixo y o valor da absorbância (unid. arb.) e no eixo x, o comprimento de onda em nm. Deste modo, é necessário efetuar-se a transformação dos eixos da seguinte forma. A absorção segue a Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.11)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação que entra na amostra, I a intensidade que sai da mesma e α o coeficiente de absorção (cm^{-1}).

O espectrofotômetro fornece a absorbância na forma: $\log(I_0/I)$. Deste modo:

$$\log \frac{I_0}{I} = 0.434 \alpha x \Rightarrow \frac{\log \frac{I_0}{I}}{0.434 \cdot x} = \alpha \quad (3.12)$$

onde x é a espessura da amostra. O eixo x deve ser transformado de λ em nm para ν em Hz, segundo a expressão: $\nu = c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz.

Quanto às áreas cabe ressaltar que se deve subtrair a linha de base sob as bandas de absorção.

O valor de N (número de íons por cm^3) é obtido através de cálculo estequiométrico, a partir da composição de cada amostra.

Os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_λ , são obtidos através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados, no qual se iguala a força do oscilador experimental à calculada, que é representada pela equação:

$$F_{osc.}^{calc.} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\nu}{(2J+1)e^2 n^2} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ') + \chi_{DM} S_{DM}(aJ; bJ')] \quad (3.13)$$

onde:

m é a massa do elétron = $9,11 \times 10^{-28}$ g;

ν é a frequência da transição, dada em s^{-1} ;

h é constante de Planck = $6,62 \times 10^{-27}$ erg.s

J é o número quântico do nível fundamental – para o Dy^{3+} $J_{\text{fund.}} = 15/2$;

e é a carga do elétron = $4,8063 \times 10^{-10}$ stc

n é o índice de refração da amostra

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (3.14)$$

é o fator de correção de Lorentz para transições de dipolo elétrico

$$\chi_{DM} = n^3 \quad (3.15)$$

é o fator de correção de Lorentz para transições de dipolo magnético e

$$S_{DE}(aJ; bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle aJ \| U^\lambda \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (3.16)$$

é a força de linha para as transições de dipolo elétrico; onde U^λ são os elementos de matriz reduzidos tabelados por Carnall (tabela 3.1) e que conectam as transições aJ e bJ' ; e

$$S_{DM}(aJ, bJ') = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right) \left\| \langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (3.17)$$

é a força de linha para transições de dipolo magnético e foi tabelado por Carnall. Ω_λ são os parâmetros a serem obtidos.

Tabela 3.1 : Valores dos elementos de matriz $\langle \| U^{(0)} \| \rangle^2$ para as transições do íon Dy^{3+}

Transição	U_2^2	U_4^2	U_6^2
${}^6H_{15/2} \rightarrow$			
${}^6H_{11/2}$	0.0912	0.0369	0.6392
${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}^*$	0.9394	0.8465	0.4078
${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	0	0.5752	0.7579
${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$	0	0.1352	0.7164
${}^6F_{5/2}$	0	0	0.3446
${}^6F_{3/2}$	0	0	0.0611
${}^4F_{9/2}$	0	0.0046	0.0292
${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.06590
${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003
${}^4F_{7/2} + {}^4K_{17/2} + {}^4I_{13/2}$	0.014	0.0749	0.1414

- transição hipersensitiva

Para efetuar este cálculo foi utilizado o programa apresentado na referência 43. Este programa foi elaborado com base no método dos mínimos quadrados, o qual reduz um sistema de n equações com i incógnitas ($n > i$) num sistema de n equações e n incógnitas. A rotina do programa e todo o procedimento constam na mesma referência.

No caso das transições que incluem contribuição de dipolo magnético, deve-se subtrair a F_{DM} do valor total da F_{osc} .

Os resultados obtidos são: a força do oscilador calculada, os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 e o desvio padrão entre $F_{osc}^{exp.}$ e $F_{osc}^{calc.}$ que é dado pela expressão:

$$r.m.s. = \sqrt{\frac{\sum (f_{osc}^{exp.} - f_{osc}^{calc.})^2}{\sum (f_{osc}^{calc.})^2}} \quad (3.18)$$

3.8 – Luminescência

3.8.1 - Aspectos Físicos

Os processos de relaxação de íons terras-raras já foram estudados no capítulo 2. Nesta seção será feita uma breve discussão sobre o processo da luminescência e sobre a importância de seu estudo em baixas temperaturas.

Conforme descrito anteriormente o processo de luminescência é um processo de transição radiativa de um íon a partir de um estado excitado para um estado de menor energia, no qual ocorre a emissão de luz.

No estudo das transições ópticas de um íon incorporado a uma rede hospedeira, é preciso considerar-se o efeito das interações do íon com as vibrações da rede. Uma vez que a rede vibra, ela pode afetar os estados eletrônicos do íon dopante. Por outro lado, quando o íon tem seu estado eletrônico alterado, os íons vizinhos podem começar a vibrar em torno de novas posições médias e a natureza destas vibrações pode não ser a mesma de antes. Estes efeitos alteram os espectros de absorção ou emissão óptica, provocando um alargamento das linhas do espectro. A largura destas linhas tem dependência com a temperatura, sendo que em

temperaturas mais altas, as linhas são mais largas, podendo haver uma sobreposição destas, ao passo que em baixas temperaturas as linhas se estreitam, pois os modos de vibração de maior energia vão tornando-se despovoados.

De modo a obter-se a melhor resolução possível das linhas, minimizando os efeitos das vibrações da rede, emprega-se o regime de baixas temperaturas, sendo, em geral, temperaturas de nitrogênio e hélio líquidos, 77K e 4,2 K respectivamente.

3.8.2 - Montagem Experimental Convencional para Medidas de Luminescência à Temperatura ambiente

Os espectros de luminescência à temperatura ambiente são, em geral, obtidos com a montagem experimental mostrada na figura 3.6.

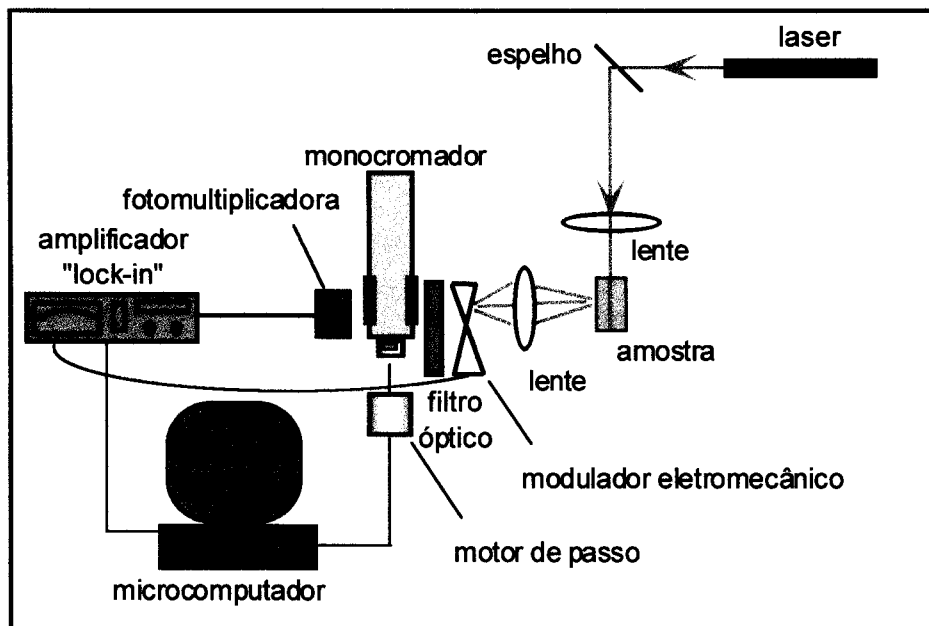


Figura 3.6: Montagem Experimental Convencional para Medidas de Luminescência à temperatura ambiente.

O feixe do laser é focalizado sobre a amostra paralelamente ao seu eixo longitudinal. O sinal luminescente da mesma é então modulado pelo modulador eletromecânico sendo focalizado sobre a fenda do monocromador. Uma fotomultiplicadora detecta o sinal e o envia para um amplificador "lock-in" SR530. Através de uma interface serial o "lock-in" o envia para um microcomputador PC-XT, o qual está munido de um programa de aquisição de dados. O programa permite o controle de todo o sistema, como por exemplo, o motor de passo do monocromador.

3.8.3 - Montagem Experimental Convencional para Medidas de Luminescência em Baixas Temperaturas

Para medidas em baixas temperaturas utilizam-se criostatos especiais, que podem ser do tipo dedo-frio e/ou de banho. A posição ocupada por ele na montagem experimental é a mesma posição ocupada pela amostra na figura 3.6. A figura 3.7 apresenta a extremidade do criostato de dedo-frio. Uma breve descrição deste tipo de criostato será feita, visto que é o tipo disponível em nosso laboratório. Estes criostatos são constituídos de uma câmara a vácuo, dentro da qual as amostras são fixadas, e de janelas por onde se faz o bombeamento óptico. A amostra é fixada num suporte denominado dedo-frio, o qual tem a função de estabelecer o contato térmico entre esta e o líquido refrigerante. Antes da introdução do líquido refrigerante é necessária a completa e perfeita evacuação do sistema, o que se consegue através da

utilização de bombas de alto vácuo (difusora), com a qual se atinge vácuo da ordem de 10^{-6} Torr.

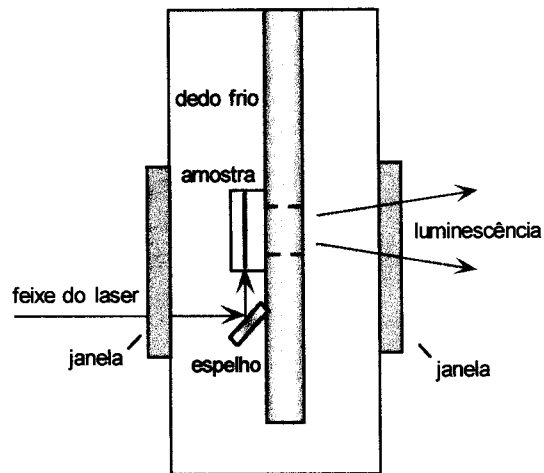


Figura 3.7: Bombeamento óptico de uma amostra dentro de um criostato. A amostra é fixada no “dedo-frio” dentro de uma câmara a vácuo, munida de janelas por onde se faz o bombeamento óptico.

3.8.4 - Montagem Experimental com a Sonda de Fibra Óptica

Antes da descrição do sistema de medidas que emprega a sonda de fibra óptica, será feita uma breve abordagem sobre fibras ópticas, a qual inclui: definição, princípio de operação, tipos de fibras quanto ao número de modos propagantes e a terminologia técnica relacionada ao assunto.

3.8.4.1 – Fibras Ópticas – Aspectos Gerais ^[52]

Fibras ópticas são guias de ondas cilíndricas que podem transportar energia e informação. Elas têm um núcleo de sílica envolto por uma camada concêntrica, com índice de refração ligeiramente menor. Elas podem ser dopadas com algum material que lhes modifique os índices de refração como, por exemplo, GeO_2 . Um

revestimento de uma ou duas camadas de material macio (silicone ou acrilato) é usado para reduzir interferências entre fibras adjacentes e perdas de sinal por micro curvaturas que ocorrem quando as fibras são pressionadas contra superfícies ásperas. A figura 3.8 mostra o corte transversal de uma fibra óptica.

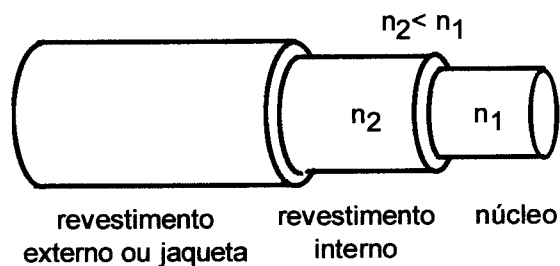


Figura 3.8: Seção transversal de uma fibra óptica. O núcleo é feito de sílica, revestido por uma camada de material cujo índice de refração é ligeiramente menor. Pode haver ainda uma terceira camada de material de revestimento, em geral feito de silicone ou acrilato.

3.8.4.2 - Princípio de Operação

A operação de uma fibra óptica é baseada no princípio da Reflexão Interna Total. A luz reflete ou refrata dependendo do ângulo de incidência na superfície. Isto ocorre porque diferentes interfaces entre materiais refratam a luz de diferentes modos. A luz é guiada através do núcleo da fibra do mesmo modo que os sinais de radiofrequência são guiados através de cabos coaxiais. Ela é transmitida através da fibra sofrendo múltiplas reflexões dentro do núcleo (figura 3.9). Controlando-se os ângulos sob os quais a luz é transmitida controla-se a eficiência com a qual ela atingirá a outra extremidade da fibra. A relação entre o índice de refração do núcleo e do revestimento interno determina se a luz ficará confinada no núcleo ou será transmitida para fora do revestimento externo.

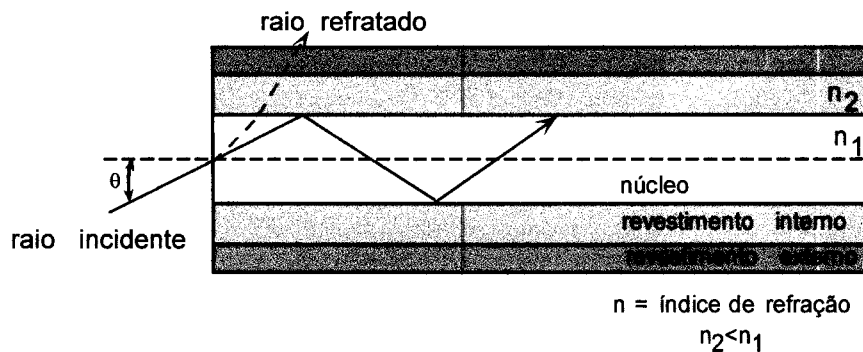


Figura 3.9: Propagação do sinal óptico no interior da fibra óptica. O raio luminoso incide numa das extremidades da fibra sob um ângulo θ , e é refletido múltiplas vezes dentro do núcleo ou é refratado para fora do mesmo.

3.8.4.3 - Tipos de Fibra quanto ao Número de Modos Propagantes

Em relação à quantidade de modos com os quais a luz pode ser guiada no interior da fibra, elas podem ser classificadas em duas categorias, a fibras monomodo e as multimodo.

As fibras multimodo têm os diâmetros do núcleo muito maiores que os das fibras monomodo, o que permite a transmissão simultânea de centenas de raios ou modos de propagação em seu interior. Além disto, diâmetros maiores facilitam o emprego de conectores e transmissores de baixo custo. As fibras monomodo possuem um diâmetro muito menor, o que possibilita a propagação de apenas um modo através do núcleo. As fibras monomodo são projetadas para manter a integridade dos sinais ópticos em longas distâncias, ao contrário das fibras multimodo que são mais comumente utilizadas para transmissão de sinais em distâncias inferiores a 2 km. A figura 3.10 mostra as diferenças entre as fibras monomodo e multimodo.

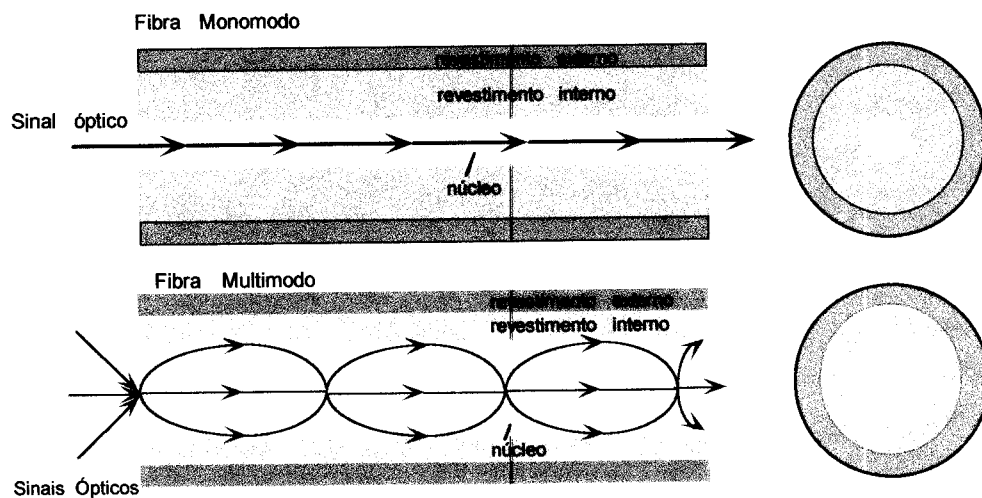


Figura 3.10: Esquema de transmissão dos sinais ópticos nas fibras monomodo e multimodo. As monomodo podem transmitir apenas um modo do sinal e têm diâmetro menor. As multimodo transmitem vários modos e têm um núcleo com diâmetro maior.

3.8.4.4 – Alguns Parâmetros de Especificação de uma Fibra Óptica

Na operação de um sistema baseado em fibras ópticas as primeiras considerações a se fazer é verificar se alguns parâmetros são adequados às necessidades das medidas, como a janela de operação da fibra, a abertura numérica, e outros. Abaixo estão relacionados alguns destes parâmetros:

Janela de Operação: é o intervalo espectral de operação da fibra, por exemplo, do ultravioleta ao visível.

Abertura Numérica: é definida como sendo o seno do maior ângulo que um raio incidente deve ter para que ocorra a reflexão interna no núcleo. Quanto maior a AN maior a facilidade de acoplamento da luz na fibra. Fibras multimodo têm NA's maiores que as monomodo.

Comprimento de Onda de Corte: é o comprimento de onda acima do qual a fibra não opera em suas melhores condições.

Atenuação: conforme descrito anteriormente, é a perda de potência do sinal ao longo de sua transmissão. A atenuação é medida em decibéis por km (dB/km).

3.8.4.5 - A Sonda de Fibra Óptica Utilizada

A figura 3.11 mostra a sonda de fibra óptica utilizada. O elemento A é a tampa do cabeçote, onde há seis furos para acoplamento de conectores tipo BNC. A parte B é o cabeçote e nele há uma válvula do tipo agulha para controle dos gases do sistema. O capilar de aço inox é um guia para a fibra. O tubo C é de aço inox e é acoplado à parte B fechando todo o sistema. O elemento D representa um detalhe da extremidade da mesma na qual é fixada a amostra. Para as medidas de luminescência em baixas temperaturas o procedimento é o seguinte: evacua-se o tubo C com uma bomba de vácuo mecânica e introduz-se gás hélio, o qual faz o contato térmico entre a amostra e o líquido refrigerante. Depois de introduzido o gás hélio mergulha-se o tubo diretamente no reservatório (*dewar*) de nitrogênio ou hélio líquidos. A parte D é um detalhe do contato fibra-amostra. Alguns dos componentes mecânicos e ópticos desta montagem foram construídos nas oficinas mecânicas e de óptica do Instituto de Física de São Carlos.

A fibra óptica utilizada é fabricada pela “Fiberguide Industries” e tem características especiais que permitem sua utilização desde temperaturas muito

baixas $\sim -269^{\circ}\text{C}$ até temperaturas de 400°C . Foram utilizados dois tipos de fibras, cujas especificações são mostradas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características das fibras ópticas utilizadas na sonda empregada nas medidas de luminescência

Fibra Multimodo com Jaqueta de alumínio	Diâmetro do Núcleo (μm) $\pm 2\%$	Diâmetro do Revest. Int. (μm) $\pm 2\%$	Diâmetro do Revest. Ext. (μm) $\pm 10\%$	Intervalo espectral de operação (nm)	Intervalo térmico de operação ($^{\circ}\text{C}$)	Abertura Numérica ($\pm 0,02$)
Superguide	220	240	280	180-1100	-269 a 400	0,22
Anhydroguide	220	240	280	400 2400	-269 a 400	0,22

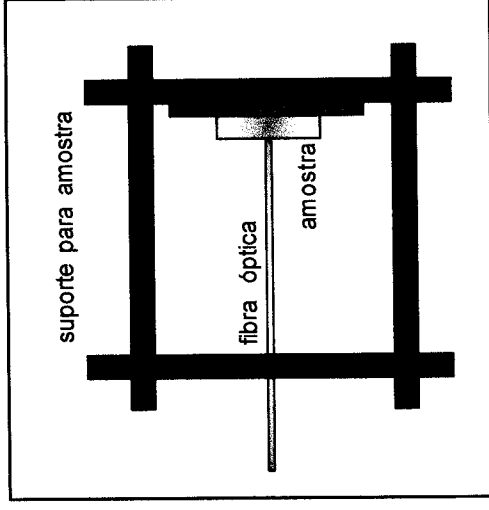
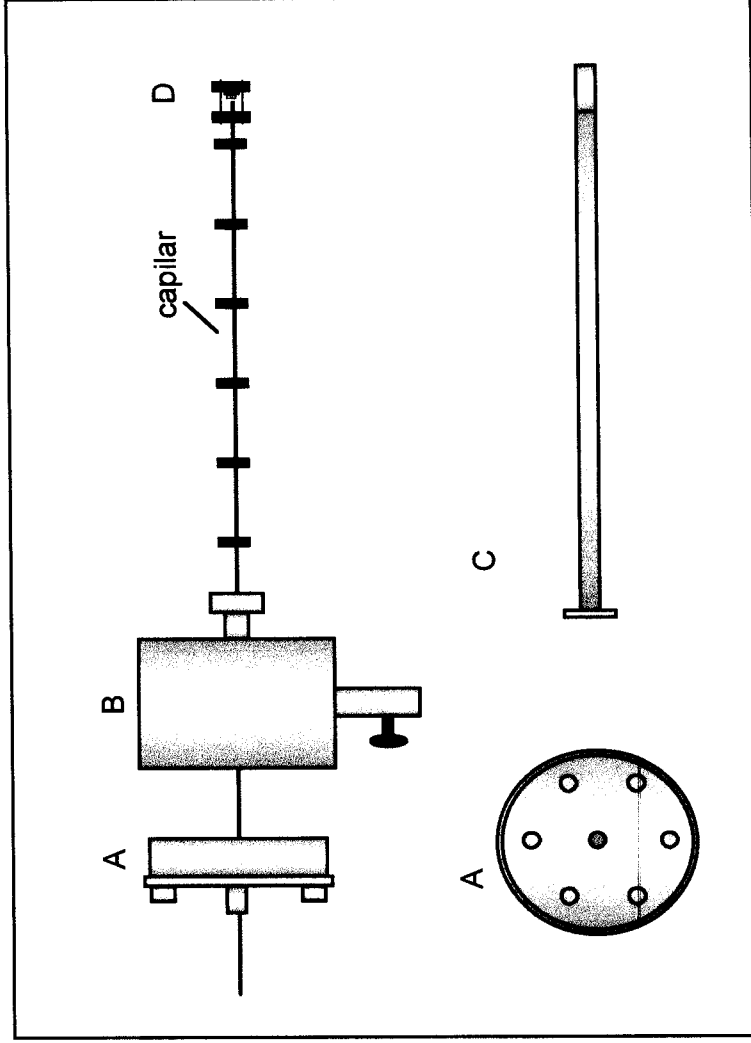


Figura 3.11: Sonda de Fibra Óptica. A) tampa do cabeçote; B) cabeçote; C) tubo de aço inox para isolamento do sistema; D) extremidade onde é fixada a amostra – ampliação ao lado. O capilar de aço inox indicado na figura é um guia para a fibra.

A figura 3.12 mostra a montagem experimental para as medidas de fotoluminescência utilizando-se a sonda de fibra óptica.

O feixe de bombeio do laser é focalizado na fibra por uma lente biconvexa manufaturada de acordo com o diâmetro da fibra óptica. Entre a lente e a fibra há um espelho de diâmetro reduzido, o qual desvia o feixe do laser para a mesma. A outra extremidade da fibra é posicionada próximo da amostra e coleta o sinal luminescente da mesma. O sinal captado é então focalizado sobre a fenda do monocromador por uma objetiva cuja distância focal é de 50 mm. A partir daí o processo é o mesmo da montagem convencional mostrada na figura 3.6.

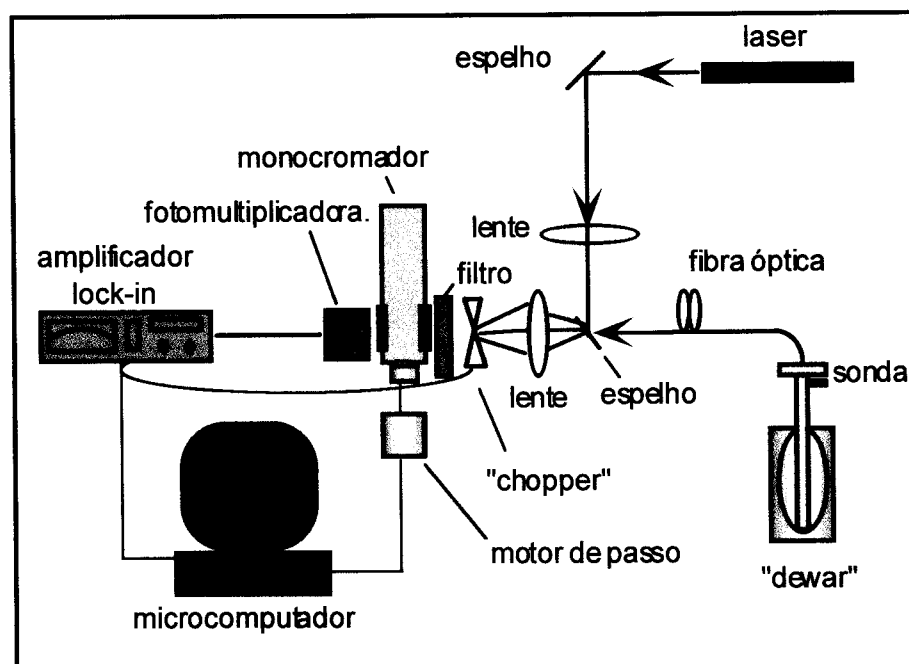


Figura 3.12: Montagem experimental para medidas de fotoluminescência com a sonda de fibra óptica. O feixe do laser é acoplado à fibra óptica com uma lente adequada e é transmitido até a amostra que se encontra fixada na outra extremidade da fibra. O sinal luminescente da amostra volta pela fibra e é então focalizado sobre a fenda do monocromador com uma lente objetiva. A partir daí a montagem é a mesma da convencional.

A figura 3.14 mostra a sonda de fibra óptica mergulhada no reservatório de hélio líquido.

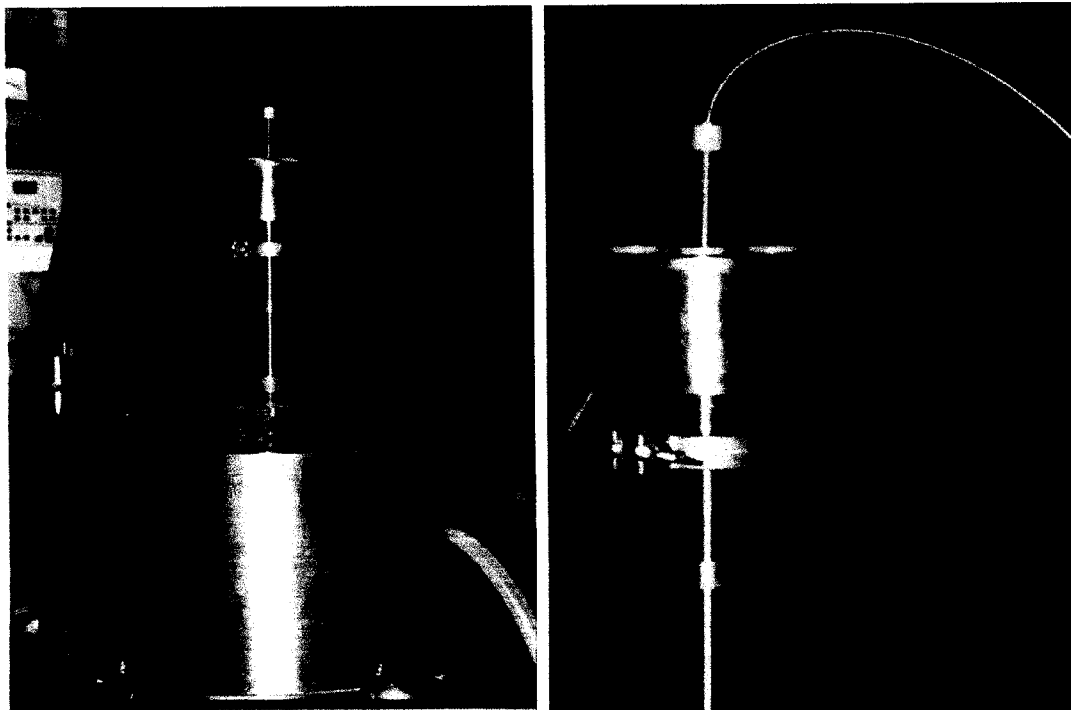


Figura 3.13: Sonda de fibra óptica mergulhada no reservatório de hélio líquido.

3.9 - Considerações Sobre o Sistema Utilizado nas Medidas de Luminescência

Parte deste trabalho foi dedicada à implementação de um sistema alternativo para medidas de luminescência em baixas temperaturas. A montagem experimental comumente utilizada para estes tipos de medidas requer o uso de criostatos especiais, que além do alto custo apresentam algumas dificuldades de caráter operacional. Os dois tipos de criostato mais comumente utilizados são os de dedo frio, em que a amostra é resfriada através de contato térmico com a haste na qual ela é fixada (figura 3.7), e o de banho, em que a amostra fica diretamente mergulhada no líquido refrigerante.

A primeira dificuldade no trabalho com criostatos está relacionada ao processo de vácuo. Para a introdução adequada de líquidos refrigerantes sobre a amostra é necessário que a câmara esteja sob alto vácuo, da ordem de 10^{-6} Torr. Para atingir-se um vácuo desta ordem utiliza-se bombas difusoras e o tempo gasto no processo é relativamente alto. Uma vez atingido o vácuo desejado, é iniciado o processo de transferência do líquido refrigerante (nitrogênio ou hélio líquido).

Outro problema comumente encontrado no uso de criostatos está relacionado à incidência do feixe do laser na amostra. Em amostras muito pequenas, pode haver dispersão da luz e a dificuldade no alinhamento e focalização do feixe na mesma torna-se mais difícil.

A proposta de se utilizar fibra óptica para excitar e captar o sinal luminescente de uma amostra tem por base algumas vantagens apresentadas sobre o uso do criostato. A primeira é que o vácuo realizado no tubo C da figura 3.11 não precisa ser tão alto quanto o do criostato. Uma evacuação do sistema com bomba mecânica já é suficiente. Outra vantagem do sistema com fibra óptica é que se pode excitar amostras com dimensões da ordem do diâmetro da fibra, ou seja, da ordem de algumas centenas de microns. Algumas alterações na configuração e na sonda ainda podem ser efetuadas de modo a ampliar as suas aplicações. Algumas sugestões serão feitas no capítulo 6. A tabela 3.3 apresenta uma comparação das principais características dos dois sistemas.

Tabela 3.3: Principais características dos sistemas utilizados nas medidas de luminescência em baixas temperaturas.

	Criostato	Sonda de Fibra Óptica
Vácuo	Vácuo da ordem de 10^{-6} Torr Uso de bomba difusora	Baixo ($\sim 10^{-3}$ Torr) e temporário Uso de bomba mecânica
Dimensões da Amostra	Se muito pequenas pode haver dispersão do feixe do laser no acoplamento feixe-amostra	Pode ser da ordem do diâmetro da fibra (algumas centenas de microns)
Alinhamento Óptico	Alguma dificuldade na focalização do feixe do laser na amostra	Alguma dificuldade no acoplamento laser-fibra
Intervalo Espectral de Operação	Ultravioleta - Infravermelho	Ultravioleta - Infravermelho

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Análise Térmica

Conforme descrito no capítulo 3, a técnica DSC permite a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , a temperatura de cristalização, T_x , e a temperatura de fusão, T_f , do vidro. Um parâmetro regularmente adotado para indicar a estabilidade térmica do vidro é $\Delta T = T_x - T_g$. Valores maiores ou iguais a 70 °C são considerados indicadores de boa estabilidade térmica. A tabela 4.1 apresenta os valores de T_g , T_x , T_f e ΔT para os vidros oxifluoroboratos de chumbo 40PbO-10PbF₂-50B₂O₃ dopados com Dy³⁺ nas concentrações 0, 1, 3, 5 e 7 mol%, cujos vidros foram rotulados Dy0, Dy1, Dy3, Dy5 e Dy7 respectivamente.

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos pela análise térmica das amostras: T_g , T_x , T_f e ΔT para os vidros 40PbO-10PbF₂-50B₂O₃.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)	T_f (°C)
Dy0	285	418	133	527
Dy1	276	444	168	514
Dy3	307	494	187	517
Dy5	298	375	77	518
Dy7	314	407	93	598

A análise dos valores de ΔT mostra que a introdução do dopante torna a matriz mais estável, sendo que o vidro dopado com 3 mol% de Dy³⁺ é o que apresenta maior

estabilidade, conforme mostra a figura 4.1.

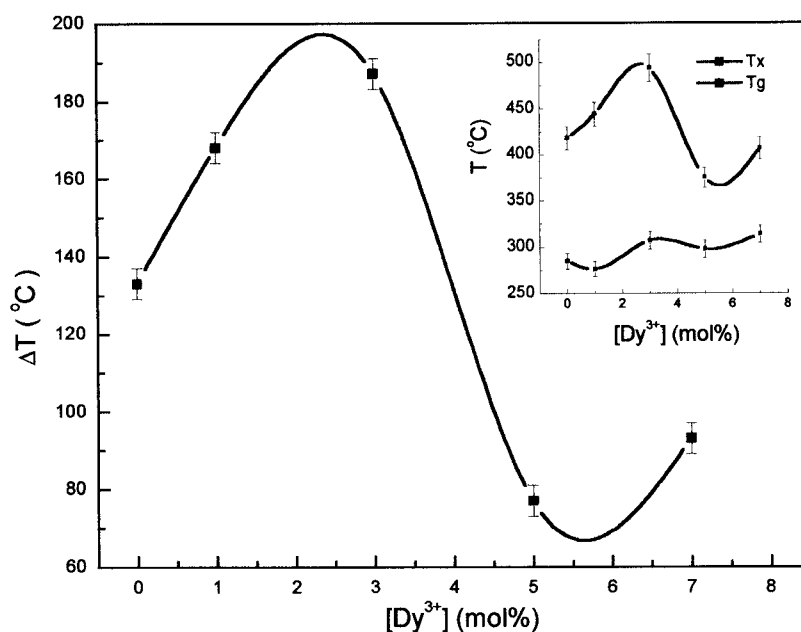


Figura 4.1: Variação de ΔT com a variação de temperatura. No detalhe é mostrado o comportamento das temperaturas de transição vítrea, T_g , e a temperatura de cristalização, T_x .

A figura 4.1 mostra que a estabilidade térmica frente a devitrificação aumenta com a concentração de dopante até amostra com 3 mol% de Dy^{3+} sofrendo uma queda significativa para concentrações maiores. Deste modo, a amostra mais estável a que contém 3 mol% de Dy^{3+} . Entre as amostras Dy5 e Dy7 ocorre um comportamento inesperado, visto que se espera que em amostras com concentrações maiores de dopante a estabilidade diminua. Este comportamento anômalo pode estar relacionado a uma possível mudança estrutural induzida pelo aumento da concentração de Dy^{3+} .

Pelo critério de estabilidade adotado, os valores encontrados para ΔT , maiores que 70 °C, indicam boa estabilidade térmica frente à devitrificação para todas as amostras.

4.2 – Difração de Raios-X

A figura 4.2 mostra o difratograma de raios-x em função da concentração de dopante. O intuito é verificar a presença ou não de fases cristalinas nos vidros estudados, o que é motivado pelos resultados obtidos na análise térmica, onde a amostra Dy7 parece ser mais estável que a Dy5. As bandas largas observadas confirmam o caráter amorfo das amostras estudadas. Nenhuma fase cristalina foi detectada. Observa-se a existência de um “ombro” junto à banda centrada em aproximadamente 30° , o qual está ligeiramente mais acentuado para a amostra Dy7. Embora não se possa afirmar que este ombro indica a presença de uma fase cristalina, ele pode ser considerado um indicativo de mudança estrutural na matriz induzida pela alta concentração de dopante.

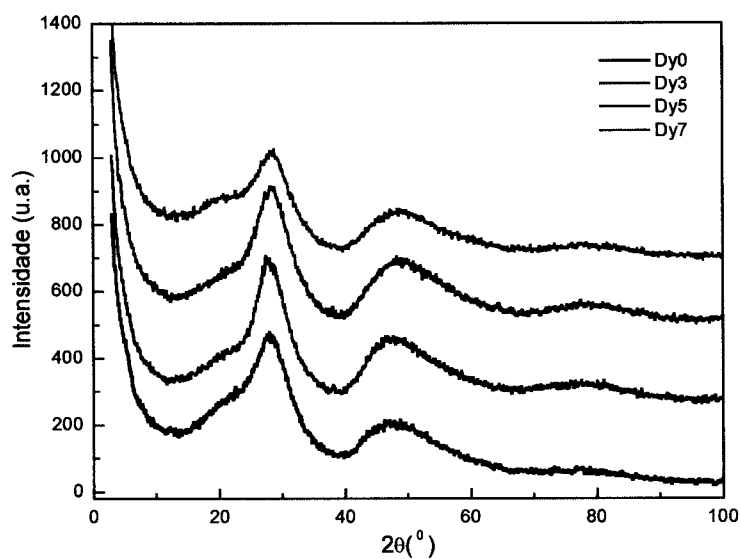


Figura 4.2: Difratograma de raios-X das amostras Dy0, Dy3, Dy5 e Dy7.

4.3 – Densidade – Índice de Refração

A tabela 4.2 mostra alguns parâmetros físicos associados aos vidros Oxifluoroboratos de Chumbo dopados com Dy³⁺.

Tabela 4.2: Parâmetros físicos relacionados aos vidros 40PbO-10PbF₂-50B₂O₃.

Amostra	Dy0	Dy1	Dy3	Dy5	Dy7
N (íons/cm ³) x 10 ²⁰	0	2,15	6,6	11,0	15,3
Índice de refração n ± 0,02	1,91	1,93	1,97	2,03	2,09
Densidade (g/cm ³) ± 0,02	6,48	6,59	6,66	6,80	6,70

A figura 4.3 mostra o comportamento do índice de refração e da densidade com a variação da concentração de dopante.

Os valores encontrados para o índice de refração variam de 1,91 a 2,09. Os altos valores de n estão consistentes com os valores encontrados para vidros com grandes quantidades de chumbo. O sistema binário 70PbO-30B₂O₃, por exemplo, apresenta um índice de refração de 1,923^[22] enquanto o sistema 50PbO-50PbF₂ tem o índice de refração igual a 1,779^[21].

O aumento do n com o aumento da concentração do dopante pode ser atribuído a vários fatores: a) à presença de íons altamente polarizáveis no vidro (Pb⁺, por exemplo) bem como à presença de dipolos elétricos; b) ao surgimento de oxigênios não-ligantes (ONL's) induzidos pela introdução de dopante, os quais são mais polarizáveis que os oxigênios ligantes (OL's); c) a pequenas mudanças estruturais introduzidas pela adição do dopante.

O aumento da concentração de dopante determina um aumento da densidade dos vidros e a explicação é simples: há um maior número de íons Dy^{3+} se acomodando na rede vítrea. No entanto, observa-se que este aumento não é linear, sendo que os valores aumentam até a concentração de 5 mol%, sofrendo uma pequena queda para a amostra com 7 mol% de Dy^{3+} . Sabe-se que o terra-rara ocupa sítios equivalentes aos dos modificadores da rede vítrea. Assim, a queda nos valores de ρ parecem indicar um mecanismo mais complexo de acomodação dos íons na matriz com possível mudança estrutural. Este tipo de comportamento já foi reportado por Culea et al^[24] em seus trabalhos sobre vidros boratos contendo íons terras-raras e é atribuído a possíveis mudanças estruturais induzidas pela variação da concentração de terra-rara.

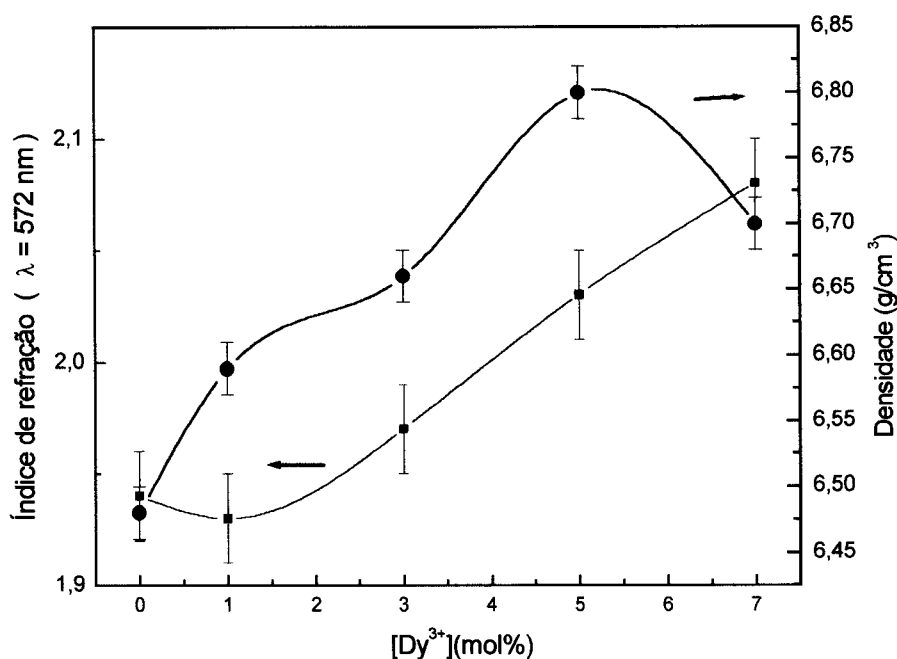


Figura 4.3: Comportamento do índice de refração e da densidade em função da concentração de dopante. As linhas são apenas um guia para os olhos.

4.4 - Espectroscopia Raman

Nesta seção é apresentada a análise estrutural dos vidros OFBC dopados com Dy^{3+} , pela técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica permite a identificação das unidades estruturais presentes na matriz não dopada e as alterações provocadas pela introdução de dopante, nas concentrações de 1, 3, 5 e 7 mol %.

O espectro Raman das amostras está representado na figura 4.4.

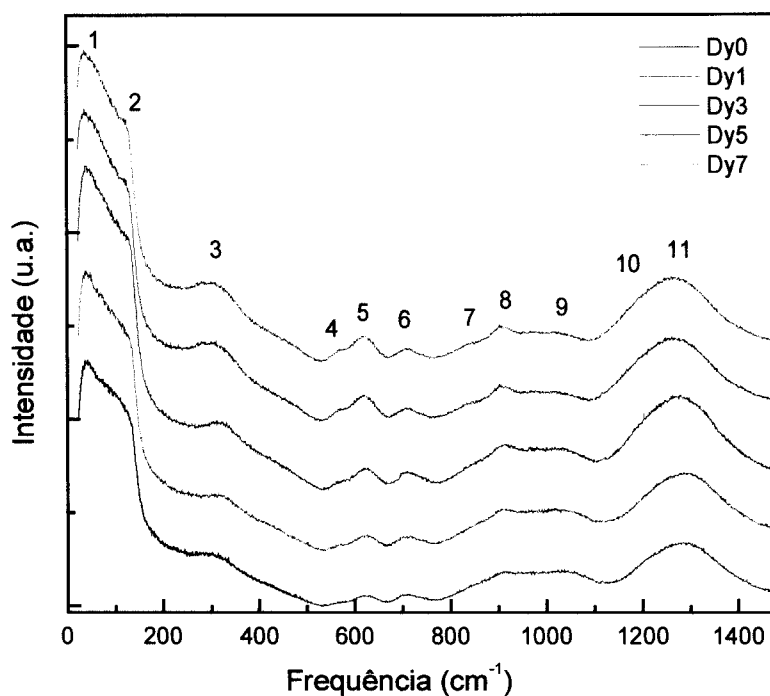


Figura 4.4: Espectro Raman dos vidros oxifluoroboratos de chumbo dopados com Dy^{3+} . Os números indicados sobre as bandas são um guia para a identificação das mesmas o que é feito na tabela 4.3.

Estudos Raman de sistemas binários como $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ou ternários como $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ já foram realizados por diversos autores^[54,55,56] e suas unidades formadoras foram identificadas. A estrutura dos vidros oxifluoroboratos de chumbo é constituída por unidades formadoras do tipo PbO_4 , BO_3 e BO_4 , além de outras

estruturas complexas de boro. Neste trabalho deseja-se verificar se o dopante introduz alguma mudança estrutural significativa na matriz.

Na tabela 4.3 são apresentadas as frequências de vibração e as unidades estruturais a elas associadas.

Tabela 4.3: Frequências Raman e grupos moleculares associados nos vidros oxifluorboratos de chumbo.

N. banda	Frequência de	
	Vibração (cm^{-1})	Grupo molecular associado
1	43	Pico Bóson
2	131	Vibração de estiramento de unidades Pb-O
3	300	Grupos PbO
4	570	Grupos Diboratos
5	615	Anéis Metaboratos
6	709	Cadeias Metaboratos
7	850	Grupos Pentaboratos
8	915	Grupos Pentaboratos
9	1030	Grupos Diboratos
10	1200	Vibração de estiramento de B-O, (BO_4)
11	1280	Vibração de estiramento de B-O, (BO_3)

O espectro obtido (figura 4.4) pode ser dividido em duas regiões: a região de baixas frequências ($<400 \text{ cm}^{-1}$), onde se encontram as vibrações relacionadas a átomos de metais pesados, os quais têm alta polarizabilidade e grande massa (Pb) e a

região de altas frequências, onde se encontram os modos vibracionais dos grupos do boro.

A primeira análise será feita sobre a matriz não dopada, nomeada Dy0.

Na região de baixas frequências observa-se a existência de dois picos: o primeiro (1), em torno de 40 cm^{-1} , está associado às vibrações coletivas de estruturas do tipo $\text{PbO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ e é denominado pico bóson. O segundo (2), em torno de 130 cm^{-1} , é associado às vibrações de estiramento de unidades Pb-O pertencentes a possíveis configurações piramidais PbO_4 . A banda (3) em torno de 300 cm^{-1} é também atribuída a prováveis grupos do PbO, visto que as vibrações de PbO no estado cristalino ocorrem abaixo de 400 cm^{-1} [57].

A banda (4) em 570 cm^{-1} está associada a anéis diboratos livres. As bandas (5) e (6) em torno de 620 e 710 cm^{-1} estão associadas às vibrações de grupos metaboratos dos tipos cadeias e anéis, respectivamente. As bandas (7) e (8) em 850 e 910 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de grupos pentaboratos enquanto a banda (9) em torno de 1030 cm^{-1} está associada a grupos diboratos [56,57]. A banda (10) que foi assinalada em torno de 1180 cm^{-1} , está relacionada à presença de unidades estruturais BO_4 .

A banda larga (11) em torno de 1280 cm^{-1} é atribuída à sobreposição de bandas relacionadas às vibrações de estiramento de grupos BO_3 e BO_4 [58].

A figura 4.5a mostra que a introdução de dopante provoca algumas alterações no espectro. O comportamento das intensidades das bandas em 570 e 620 cm^{-1} com o aumento de dopante mostrado na figura 4.5b mostra que a intensidade aumenta até a concentração de 5 mol% ocorrendo uma queda na intensidade para a concentração de 7 mol%. A banda centrada em 710 cm^{-1} aumenta até a concentração de 3 mol%

sofrendo uma queda na intensidade para as concentrações maiores. Estas bandas estão relacionadas à formação de novos grupos diboratos livres e grupos metaboratos [56,57]. Assim, o dopante parece estar interferindo no comportamento de tais grupos.

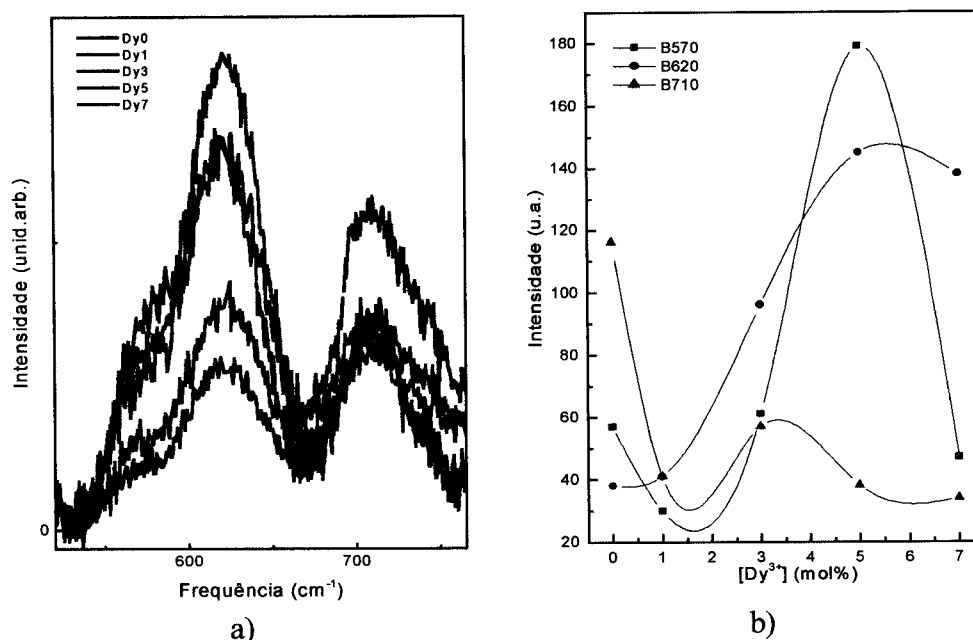


Figura 4.5: Comportamento das bandas centradas em ~ 570 , 620 e 710 cm^{-1} : a) intensidade versus frequência; b) intensidade versus concentração de dopante.

As figuras 4.6a e 4.6b mostram o comportamento da banda centrada em 1280 cm^{-1} em função da concentração do dopante. A intensidade da banda relativa às vibrações de grupos BO_3 aumenta até a concentração de $3 \text{ mol}\%$, diminuindo para concentrações maiores. Por outro lado, a banda relativa às vibrações dos grupos BO_4 tem seu valor máximo de intensidade quando a concentração de dopante é $5 \text{ mol}\%$ e diminuindo para a concentração de $7 \text{ mol}\%$.

Alguns autores^[6,59,60] já reportaram que a adição de PbO a vidros boratos (a partir de $40 \text{ mol}\%$ de PbO) promove a conversão de uma parte de grupos BO_3 em grupos tetraedricamente coordenados, BO_4 . Esta conversão, já reportada por outros

autores ^[59,60], atribui ao terra-rara o papel de modificador da rede vítrea, sendo que as frações das unidades BO_3 e BO_4 bem como a taxa de conversão destas unidades podem ser estudadas com a técnica de ressonância magnética nuclear, conforme realizado por Culea e outros ^[54].

Deve-se também considerar que o PbO provoca o surgimento de unidades piramidais PBO_4 . Em sistemas ternários $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, a presença de íons F^- provoca a ruptura das unidades PbO_4 e BO_4 , liberando cátions Pb^{++} para a rede. Nos vidros estudados, a adição do dopante Dy_2O_3 provoca um deslocamento da banda inicialmente centrada em 1280 cm^{-1} para regiões de frequências mais baixas. Este comportamento é atribuído à diminuição dos efeitos dos íons F^- sobre as unidades acima mencionadas.

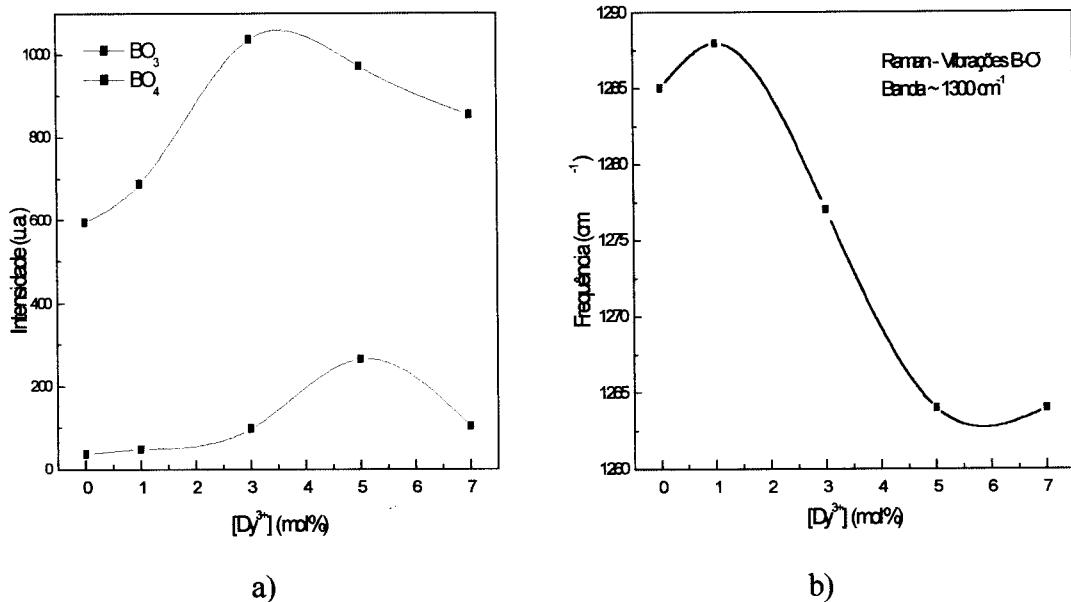


Figura 4.6: a) Variação da intensidade da banda centrada em 1280 cm^{-1} com a concentração de dopante; b) Deslocamento da banda centrada em 1280 cm^{-1} para a região de frequências mais baixas com o aumento da concentração de dopante.

Energia de Fônion

A frequência da vibração de estiramento das unidades formadoras do vidro é uma frequência de grande interesse no estudo das propriedades ópticas do íon terra-rara. No caso estudado, as unidades formadoras são predominantemente do boro e a maior frequência encontrada é relacionada às unidades BO_3 . Esta frequência tem importância fundamental nos processos de relaxação não-radiativos em vidros. Os valores encontrados nas matrizes estudadas neste trabalho variaram de 1265 a 1288 cm^{-1} . As energias encontradas para vidros boratos estão em torno de 1400 cm^{-1} [61]. A diminuição nos valores encontrados em relação às matrizes de boratos deve-se à presença de metais pesados como o chumbo.

4.5 – ABSORÇÃO ÓPTICA

4.5.1 – Ultravioleta – Visível - Infravermelho

A figura 4.7 apresenta o espectro de absorção da matriz 40PbO-10PbF₂-50B₂O₃ dopadas com Dy³⁺, na região UV-VIS-IV do espectro, em temperatura ambiente.

A borda de absorção deste vidro encontra-se em torno de 350 nm. Em vidros boratos puros esta borda ocorre, em geral, em torno de 200 nm. Seu deslocamento para comprimentos de onda maiores deve-se à presença de oxigênios não ligantes, cuja camada eletrônica é fortemente afetada pela ação polarizadora de íons

modificadores na rede vítrea. Como em vidros óxidos a excitação de oxigênios não ligantes requer menos energia que a de oxigênios ligantes, então a borda de absorção se desloca para comprimentos de onda maiores [61].

Observam-se as transições a partir do estado fundamental ${}^6H_{15/2}$ do íon Dy^{3+} nas diversas concentrações: 0, 1, 3, 5 e 7.

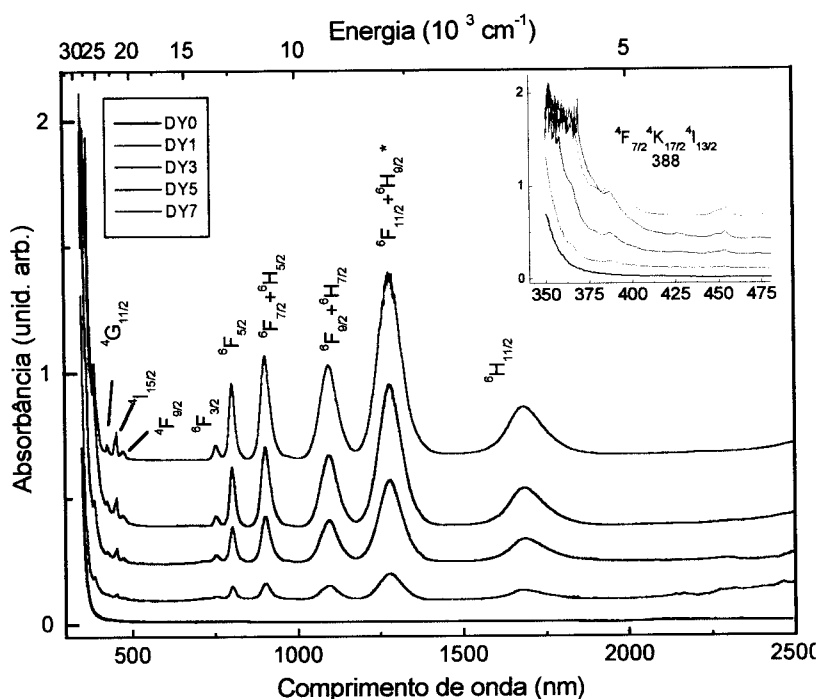


Figura 4.7 - Espectro de absorção na região UV-VIS-IV dos vidros 40PbO-10PbF₂-50B₂O₃ em função da concentração de Dy³⁺. As transições observadas ocorrem a partir do nível fundamental ${}^6H_{15/2}$ para os níveis indicados na figura. O asterisco indica uma transição hipersensitiva. No detalhe é mostrada a transição ${}^4F_{7/2} + {}^4K_{17/2} + {}^4I_{13/2}$, em 388 nm. As linhas de base foram deslocadas para maior clareza.

A figura 4.8 mostra que as intensidades das bandas aumentam segundo a Lei de Beer. Foram tomadas as áreas sob as bandas de absorção cujas transições estão indicadas no gráfico.

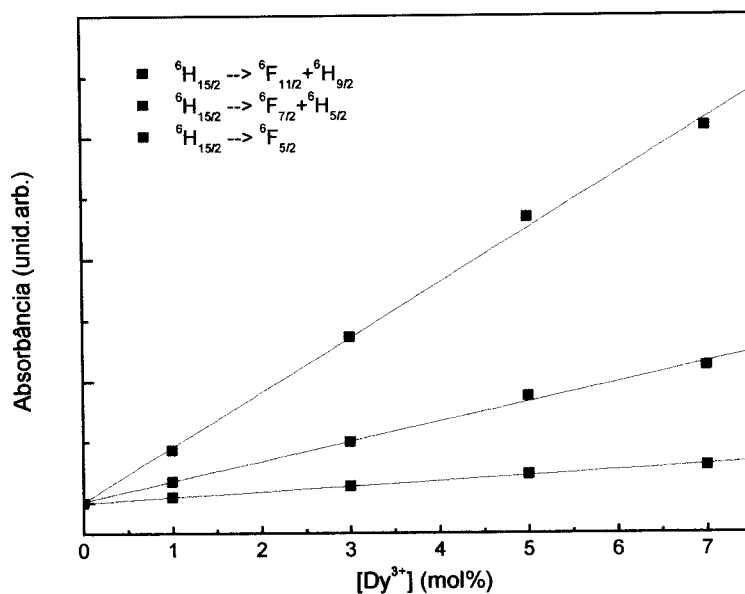


Figura 4.8: Área integrada sob as bandas de absorção das transições indicadas em função da concentração de dopante.

A tabela 4.4 apresenta os níveis de energia observados no espectro de absorção do íon Dy^{3+} nas matrizes $40PbO-10PbF_2-50B_2O_3$ e no cristal LaF_3 [62], bem como os mecanismos das transições observadas. Conforme discutido anteriormente, os valores de energia não variam muito de uma matriz para a outra. No caso do cristal de LaF_3 pode-se ainda verificar que, com exceção da transição indicada pelo número 7, as energias atribuídas aos estados sobrepostos são as mesmas devido à impossibilidade de separá-las. Em vidros este fato fica ainda mais evidente devido ao alargamento inhomogêneo das linhas. Como o alargamento inhomogêneo é comparável ao desdobramento Stark, a estrutura Stark dos terras-raras em vidros é fracamente resolvida.

Tabela 4.4: Transições do íon Dy^{3+} nas matrizes $40PbO-10PbF_2-50B_2O_3$ e LaF_3 , energias das transições e correspondentes mecanismos de transição.

	Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})		Mecanismo da transição
			40PbO 10PbF ₂ -50B ₂ O ₃	LaF ₃ [38]	
1	$^4F_{7/2}+^4K_{17/2}+^4I_{13/2}$	388	25771	-	D.E.
2	$^4G_{11/2}$	427	23419	23383	D.E.
3	$^4I_{15/2}$	454	22026	22087	D.M.
4	$^4F_{9/2}$	477	20964	21020	D.E.
5	$^6F_{3/2}$	756	13227	13148	D.E.
6	$^6F_{5/2}$	809	12360	12362	D.E.
7	$^6F_{7/2}+^6H_{5/2}$	904	11061	11001	D.E.
				10157	
8	$^6F_{9/2}+^6H_{7/2}$	1100	9090	9066	D.E.
				9066	
9	$^6F_{11/2}+^6H_{9/2}^*$	1281	7806	7702	D.E.
				7702	
10	$^6H_{11/2}$	1688	5924	5814	D.E.

* Transição hipersensitiva; D.M.: Dipolo Magnético; D.E.: Dipolo Elétrico;

4.5.2 – Parâmetros de Judd-Ofelt

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados conforme descrito no capítulo 3.

Na tabela 4.5 são apresentados os valores experimentais e calculados da força do oscilador para as transições observadas do íon Dy^{3+} no vidro oxifluoroborato de chumbo. Não há variação significativa dos valores de F_{osc} com a concentração do dopante, sendo que a variação se encontra dentro do erro experimental atribuído ao método de Judd-Ofelt, ou seja, entre 10 e 20% [63]. Além disto, no cálculo da F_{osc} .

existe a razão área da banda de absorção/densidade de íons, o que resulta numa normalização dos valores de F_{osc} . No caso das transições na região de altas energias ocorre grande dispersão entre os valores calculados e experimentais, de modo que seus valores não são utilizados no ajuste.

Tabela 4.5: Força do oscilador experimental e calculada para as transições do íon Dy^{3+} .

A partir do nível ${}^6H_{15/2} \rightarrow$	Força do oscilador ($F_{osc} \cdot 10^{-6}$)							
	X=1		X=3		X=5		X=7	
	$F_{exp.}$	$F_{calc.}$	$F_{exp.}$	$F_{calc.}$	$F_{exp.}$	$F_{calc.}$	$F_{exp.}$	$F_{calc.}$
${}^6H_{11/2}$	2,01	1,81	1,81	1,75	1,71	1,81	1,55	1,67
${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}^*$	6,65	6,66	6,67	6,67	6,76	6,75	6,38	6,37
${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$	3,44	3,40	3,32	3,27	3,34	3,34	3,19	3,18
${}^6F_{7/2} + {}^6H_{5/2}$	3,15	3,25	2,97	3,11	3,18	3,21	2,96	2,99
${}^6F_{5/2}$	1,60	1,64	1,72	1,57	1,78	1,63	1,67	1,50
${}^6F_{3/2}$	0,32	0,16	0,25	0,30	0,25	0,31	0,26	0,28
${}^4F_{9/2}$	0,24	0,25	0,21	0,24	0,23	0,25	0,20	0,23
r.m.s	0,28		0,22		0,19		0,22	

Na tabela 4.5 observa-se que o valor da força do oscilador para a transição hipersensitiva ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ é muito maior que o das outras transições, revelando que esta é a transição que sofre a maior influência da variação da composição da matriz. Isto é atribuído aos altos valores dos elementos de matriz $\langle || U^{(t)} || \rangle^2$ relativos a esta transição, conforme mostra a tabela 4.6. O elemento $\langle {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2} || U^{(2)} || {}^6H_{15/2} \rangle$ mostra o maior valor entre os três $\langle || U^{(t)} || \rangle^2$. Então a força de linha desta banda é fortemente dependente do valor do parâmetro Ω_2 do íon Dy^{3+} . Os valores $\langle || U^{(2)} || \rangle^2$ para as outras transições são pequenos ou iguais a zero e as forças de linha destas dependem principalmente de Ω_6 .

Tabela 4.6 : Valores dos elementos de matriz $\langle || U^{(0)} || \rangle^2$ para as transições do íon Dy^{3+} .

Transição	U_2^2	U_4^2	U_6^2
${}^6H_{15/2} \rightarrow$			
${}^6H_{11/2}$	0,0912	0,0369	0,6392
${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}^*$	0,9394	0,8465	0,4078
${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	0	0,5752	0,7579
${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$	0	0,1352	0,7164
${}^6F_{5/2}$	0	0	0,3446
${}^6F_{3/2}$	0	0	0,0611
${}^4F_{9/2}$	0	0,0046	0,0292
${}^4I_{15/2}$	0,0071	0,0003	0,06590
${}^4G_{11/2}$	0,0004	0,0141	0,0003
${}^4F_{7/2} + {}^4K_{17/2} + {}^4I_{13/2}$	0,014	0,0749	0,1414

* transição hipersensitiva

Os parâmetros de Judd-Ofelt obtidos para as matrizes de oxifluorboratos de chumbo estão mostrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Dy^{3+} na matriz $40PbO-10PbF_2-50B_2O_3$.

Parâmetro (10^{-20} cm^2)	Vidro			
	Dy1	Dy3	Dy5	Dy7
Ω_2	4,78	4,70	4,37	4,02
Ω_4	1,13	1,07	0,93	1,05
Ω_6	2,99	2,77	2,63	2,41

Nos vidros estudados o valor encontrado para Ω_2 é máximo para a menor concentração de Dy^{3+} , ou seja, 1 mol%, e sofre um decréscimo para concentrações maiores do terra-rara. Esta variação, no entanto, está dentro dos limites do erro

experimental geralmente atribuído ao método de Judd-Ofelt. Binnemans ^[63] adverte que o método de Judd-Ofelt não é suficientemente sensível para detectar pequenas variações de composição em torno do íon terra-rara, sendo que o erro na determinação nos valores de Ω_i varia de 10 a 20%. Deste modo nada se pode concluir a respeito de possíveis mudanças estruturais nos vidros estudados a partir dos parâmetros obtidos.

A interpretação física destes parâmetros já foi feita para inúmeras matrizes, especialmente vidros. Vários autores relacionam o parâmetro Ω_2 à simetria do campo ligante do sítio do íon ^[2]. Em alguns casos ele também é relacionado à covalência da ligação terra-rara - oxigênio ^[16, 17, 18]. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 já foram relacionados a propriedades como rigidez da rede hospedeira ^[19].

Em sistemas binários PbO-B₂O₃ ^[54,55] o parâmetro Ω_2 é associado tanto à simetria do campo ligante no sítio do íon como à covalência da ligação terra-rara oxigênio, enquanto Ω_6 é associado ao efeito nefelauxético*. Nos sistemas PbO-PbF₂ apenas Ω_2 é analisado em termos da simetria. O mesmo critério será adotado neste trabalho.

Em matrizes PbO-PbF₂ dopadas com Dy³⁺ os baixos valores de Ω_2 são atribuídos à condição de baixa assimetria no sítio do terra-rara ^[21]. Por outro lado, em matrizes de boratos como PbO-B₂O₃ os altos valores encontrados para Ω_2 são relacionados à alta assimetria nos sítios ocupados pelo terra-rara ^[56]. Em tais sistemas dopados com Dy³⁺ as propriedades ópticas são estudadas em função do conteúdo de PbO. O parâmetro Ω_2 inicialmente decresce atingindo um valor mínimo quando a quantidade de PbO é igual a 40 mol%, aumentando para concentrações maiores do

modificador. Nesta concentração, as unidades PbO passam a converter uma fração das unidades BO₃ em BO₄ e promovem a formação de unidades PbO₄. Com a introdução de PbF₂ as unidades PbO's passam a sofrer a ação dos íons F⁻, os quais favorecem o rompimento das unidades BO₄ e PbO₄. Além disto, os íons F⁻, altamente eletronegativos, provocam mudanças no campo ligante no sítio do íon ^[14].

Deste modo os altos valores encontrados para Ω_2 no sistema ternário são indicadores de uma condição de alta assimetria no sítio do íon, e são decorrentes da grande quantidade de grupos do boro presentes na matriz.

Nos vidros estudados as mudanças estruturais estão associadas à introdução do terra-rara como dopante. Ou seja, o terra-rara está exercendo o papel de modificador da rede, convertendo uma fração de unidades BO₃ em BO₄. Da mesma forma que nos sistemas binários, a presença de íons F⁻ exercem influência na “quebra” de tais unidades.

O alto grau de covalência verificado nos vidros oxifluoroboratos de chumbo também pode ser relacionado aos altos índices de refração destas matrizes, em torno de 1,9 a 2,0, conforme mostra a tabela 4.2. Sabe-se que o índice de refração depende da polarizabilidade dos íons do vidro. Quanto mais polarizáveis os íons presentes na matriz, mais altos os índices de refração apresentados.

Pode-se ainda dizer que o caráter covalente das ligações químicas nos vidros estudados, expressos pelos valores de Ω_2 , estão numa faixa intermediária entre vidros fluoretos e calcogenetos, conforme mostra a tabela 4.8. Isto é explicado pelas eletronegatividades dos ânions envolvidos nas ligações, que segue a seguinte ordem: S < O < F.

* Efeito Nefelauxético: expansão da nuvem eletrônica

Tabela 4.8: Parâmetro Ω_2 para o íon Dy^{3+} em algumas matrizes vítreas.

Matriz	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Referência
InF ₃	2,0	64
ZrF ₄	3,3	64
PbO-B ₂ O ₃	3,7	22
PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃	4,78-4,02	Este trabalho
ZnO-TeO ₂	4,2	22-64
PbO-PbF ₂	2,13	21
Ga-La-S	11,3	65
Ge-Ga-S	11,9	66

4.5.3 - Probabilidades de Transição Espontânea e Radiativa

Com os valores de Ω_λ mostrados na tabela 4.7, pode-se proceder ao cálculo das probabilidades de transição espontânea e radiativa para cada uma das transições.

As probabilidades de transição espontânea a partir do nível ${}^6H_{15/2}$ para os níveis superiores do multiplete 6H_J e demais níveis são mostradas na tabela 4.9.

Com os valores de Ω_λ pode-se também proceder ao cálculo das probabilidades de transição radiativa, $A_{rad}(aJ, bJ')$, para cada uma das transições a partir do nível ${}^4F_{9/2}$. A probabilidade de transição radiativa total, $A_{tot}(aJ, bJ')$, dada por

$$A_{tot}(aJ) = \sum_{bJ'} A_{rad}(aJ, bJ') \quad (4.1)$$

é utilizada no cálculo do tempo de vida radiativo, τ_{rad} , através de:

$$\tau_{rad} = 1 / A_{tot}(aJ) \quad (4.2)$$

Outro parâmetro geralmente calculado é a razão de ramificação β , ou seja, a relação entre as probabilidades de transições que ocorrem a partir de um mesmo

nível:

$$\beta = \frac{A_{rad.}(aJ, bJ')}{A_{tot.}(aJ)} \quad (4.3)$$

Os valores obtidos para as probabilidades de transições espontâneas do íon Dy^{3+} são mostrados na tabela 4.9. As probabilidades de transição radiativa e razões de ramificação β são mostradas na tabela 4.12.

Tabela 4.9: Probabilidade de transição espontânea A (s^{-1}) e razão de ramificação (β) das transições do íon Dy^{3+} na matriz $40PbO-10PbF_2-50B_2O_3$ em função da concentração de Dy^{3+} .

Transição	Vidros											
	Dy1		Dy3		Dy5		Dy7					
${}^6H_{15/2} \rightarrow$	A (s^{-1})	β	A (s^{-1})	β	A (s^{-1})	β	A (s^{-1})	β	A (s^{-1})	β	A (s^{-1})	β
${}^6H_{11/2}$	43	0,03	41	0,03	41	0,03	39	0,03	261	0,22	177	0,15
${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$	272	0,21	272	0,22	264	0,22	245	0,20	152	0,13	33	0,03
${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$	188	0,15	181	0,15	177	0,15	70	0,06	67	0,06	195	0,16
${}^6F_{7/2} + {}^6H_{5/2}$	266	0,21	255	0,20	253	0,21	21	0,02	22	0,02	22	0,02
${}^6F_{5/2}$	167	0,13	160	0,13	159	0,13	21	0,02	22	0,02	22	0,02
${}^6F_{3/2}$	37	0,03	35	0,03	35	0,03	21	0,02	22	0,02	22	0,02
${}^4F_{9/2}$	73	0,06	70	0,05	70	0,05	21	0,02	22	0,02	22	0,02
${}^4I_{15/2}$	212	0,16	205	0,16	173	0,15	21	0,02	22	0,02	22	0,02
${}^4G_{11/2}$	21	0,02	21	0,02	19	0,02	21	0,02	22	0,02	22	0,02

4.5.4 – Absorção - Infravermelho

A figura 4.9 apresenta o espectro de absorção dos vidros oxifluorboratos de chumbo dopados com Dy^{3+} , na região do infravermelho, entre 2500 e 3800 nm.

A primeira análise a ser feita é sobre a borda de absorção. A borda de absorção de vidros na região do infravermelho é em grande parte determinada pelas vibrações de frequência mais alta, as quais são devidas aos cátions formadores da rede. Os vidros estudados no presente trabalho apresentam a maior frequência de vibração em torno de 1300 cm^{-1} (vibrações de estiramento de grupos BO_3). Conforme mostra a figura 4.9, a borda de absorção dos vidros na região do infravermelho se encontra em torno de 2800 cm^{-1} .

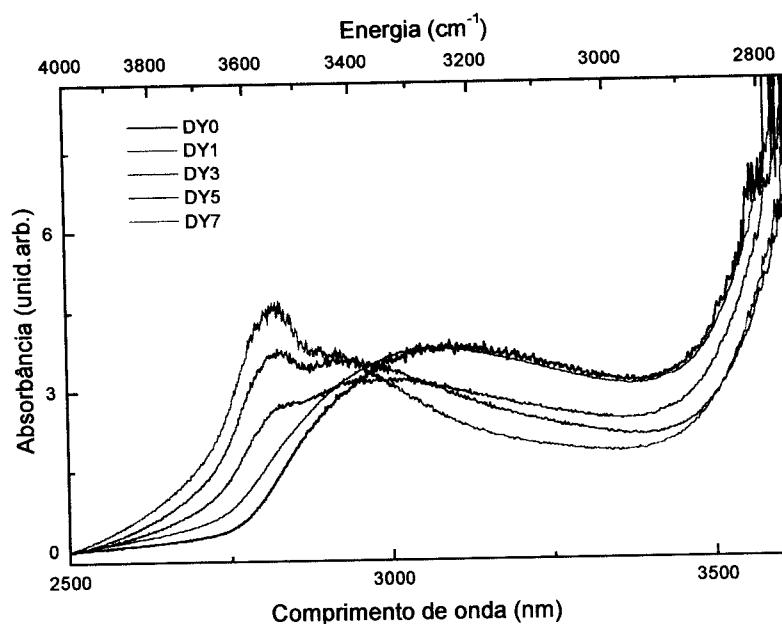


Figura 4.9 Espectro de absorção na região do infravermelho em função da concentração do dopante.

Neste intervalo espectral observa-se também a presença de bandas de absorção referentes a vibrações de grupos OH's. Em geral o conteúdo de grupos OH's é

pequeno em vidros mas, mesmo assim, tem grande importância, pois atuam como fortes supressores da luminescência através processos de transferência de energia do íon terra-rara para os mesmos ^[67]. Além disto, estas podem causar um decréscimo no tempo de vida das transições.

Para determinar a posição destas bandas foi feito um ajuste das curvas através de uma deconvolução gaussiana e os resultados são apresentados na tabela 4.10 e discutidos em seguida.

Tabela 4.10: Comprimentos de onda e energias das bandas de absorção de grupos OH's presentes nos vidros oxifluoroboratos de chumbo dopados com Dy³⁺.

Vidro	λ_1 (nm)/E ₁ (cm ⁻¹)	λ_2 (nm)/E ₂ (cm ⁻¹)	λ_3 (nm)/E ₃ (cm ⁻¹)
Dy0	2886/3465	3012/3320	3250/3077
Dy1	2858/3498	2971/3365	3170/3154
Dy3	2814/3553	2919/3425	3083/3244
Dy5	2807/3561	2900/3447	3083/3244
Dy7	2807/3562	2872/3482	3100/3255

Pela deconvolução gaussiana chega-se às seguintes conclusões:

1) A banda larga verificada no vidro Dy0 é uma sobreposição de bandas de absorção de grupos OH's em diferentes estados de ligação. A presença de grupos OH's já foi amplamente estudada em vidros silicatos e concluiu-se que estes grupos experimentam diferentes graus de associação dando origem a várias bandas de absorção: as que aparecem em 2700 nm e 2900 nm são referentes a grupos OH's livres e as bandas em torno de 3200 nm são decorrentes de grupos OH's fortemente ligados ou associados ^[68,69].

2) Nos vidros estudados a adição de dopante desloca as bandas dos OH's para λ_s menores, indicando a diminuição de grupos associados e o aumento dos OH's livres ($\lambda \sim 2820$ nm). Sabe-se que a presença e o estado de ligação dos OH's está fortemente relacionado ao número de oxigênios não ligantes (ONL's) no vidro. Deste modo o comportamento verificado está indicando a diminuição de ONL's no vidro.

Estudos realizados em vidros fosfatos dopados com Er^{3+} mostraram que uma fração de grupos OH's é acoplada ao terra-rara diminuindo a luminescência do mesmo. Deste modo, a intensidade da luminescência pode ser significativamente aumentada com a diminuição de grupos OH's. Esta diminuição pode ser atingida com tratamentos térmicos das amostras ou pela fusão dos vidros em atmosferas controladas^[70].

Outra importante consideração a ser feita é que a banda de absorção referente à transição ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ do íon Dy^{3+} , que em outras matrizes aparece em torno de 2800 nm, está numa região onde se encontra a banda de absorção de grupos OH's livres. Deste modo, somente com a diminuição drástica do conteúdo destes grupos a transição poderá ser observada.

4.6 - FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de luminescência foram feitas com as montagens experimentais anteriormente descritas, as quais apresentamos em duas etapas. No item 4.6.1 são apresentadas as medidas com a montagem convencional, em temperatura ambiente, para identificação das bandas de emissão. Estas medidas são usadas como referência para as medidas realizadas com a sonda de fibra óptica. No item 4.6.2 são

apresentados os resultados obtidos com a sonda de fibra óptica, em função da concentração do dopante e em função da temperatura.

4.6.1 - Montagem Convencional

As figuras 4.10 e 4.11 apresentam o espectro de luminescência obtido com a montagem convencional descrita no capítulo 3, à temperatura ambiente, com comprimentos de onda de excitação de 357 nm e 476 nm do laser de Kr⁺.

São observadas as seguintes transições: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (480nm); ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (577 nm); ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (667nm); ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (755 nm); ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (455 nm) e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (545nm).

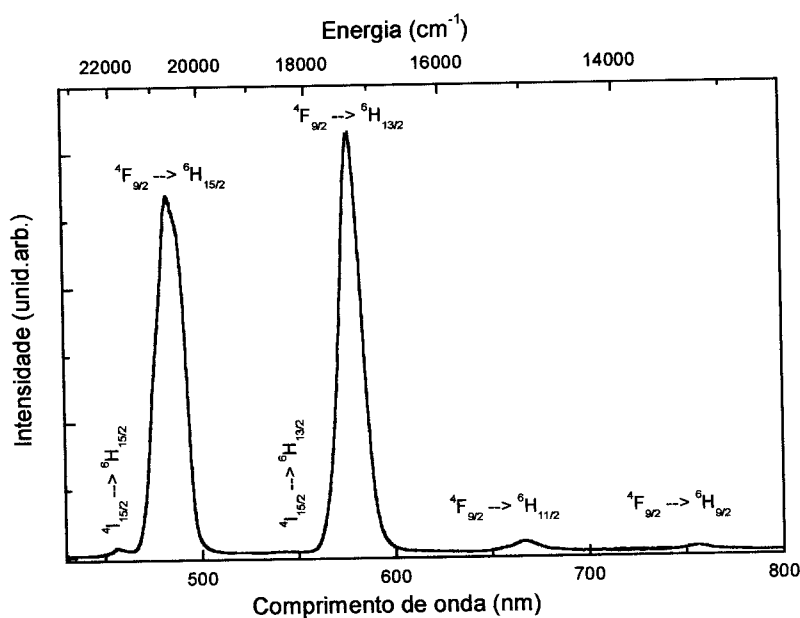


Figura 4.10: Espectro de luminescência da amostra Dy1 obtida com a montagem experimental convencional, à temperatura ambiente. $\lambda_{excit.} = 357$ nm (Kr⁺).

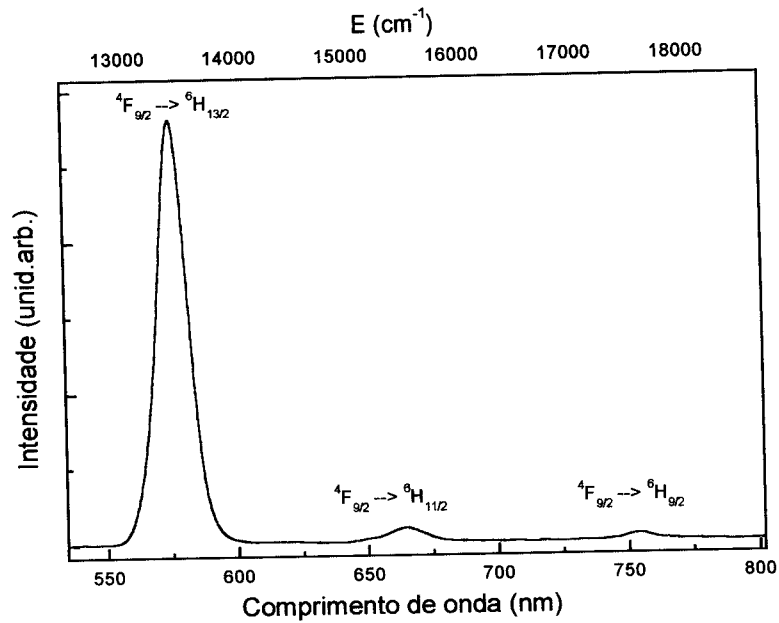


Figura 4.11: Espectro de luminescência da amostra Dy1 obtida com a montagem experimental convencional, à temperatura ambiente com $\lambda_{excit.} = 476 \text{ nm}$ (Kr^+).

4.6.2 – Montagem com a Sonda de Fibra Óptica

Nesta seção são apresentados os resultados de luminescência obtidos com a sonda de fibra óptica. Para a excitação das amostras foram utilizadas as linhas 357 nm e 476 nm do laser de Kr^+ .

4.6.2.1 – Resultados Obtidos em Função da Concentração de Dopante

A figura 4.12 apresenta o espectro de luminescência das amostras em função da concentração do dopante à temperatura ambiente, com excitação em 357 nm. São observadas as seguintes transições: ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$; ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$; ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$; ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$; ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ e ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, as quais estão de acordo com as observadas nas medidas com a montagem convencional. Na tabela 4.11 são apresentadas as

transições e seus respectivos comprimentos de onda e energias.

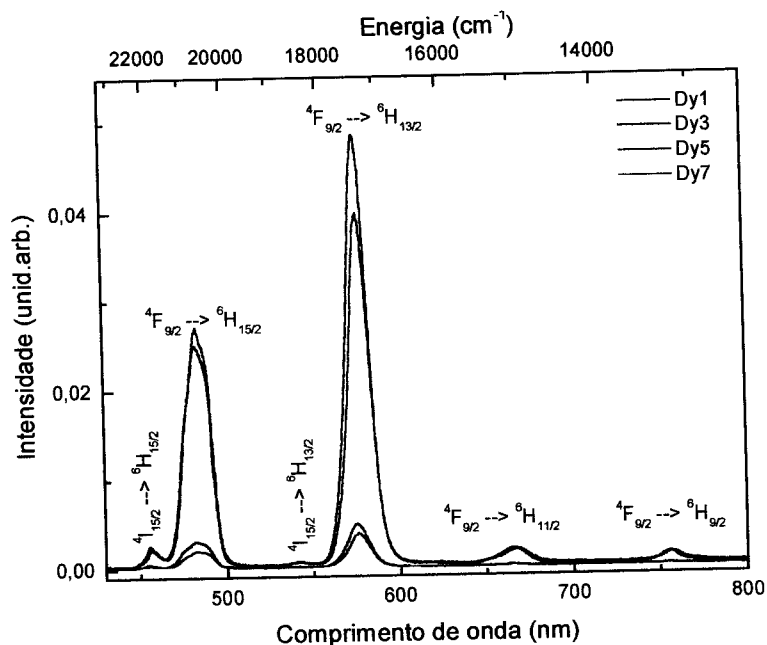


Figura 4.12: Espectro de luminescência em função da concentração do dopante com excitação em 357 nm (Kr⁺) à temperatura ambiente.

As emissões observadas, mostradas esquematicamente na figura 4.13, podem ser interpretadas da seguinte forma: depois da excitação dos íons Dy³⁺ a níveis de energia maiores que 20964 cm⁻¹, ocorre um decaimento não radiativo em cascata para o nível ⁴F_{9/2}. Como este nível está cerca de 7000 cm⁻¹ acima do nível mais próximo e a frequência mais alta de fônon da matriz está em torno de 1300 cm⁻¹ (figura 4.4), a taxa de decaimento radiativo é maior que a taxa de decaimento não radiativo e as emissões na região visível a partir do nível ⁴F_{9/2} são observadas.

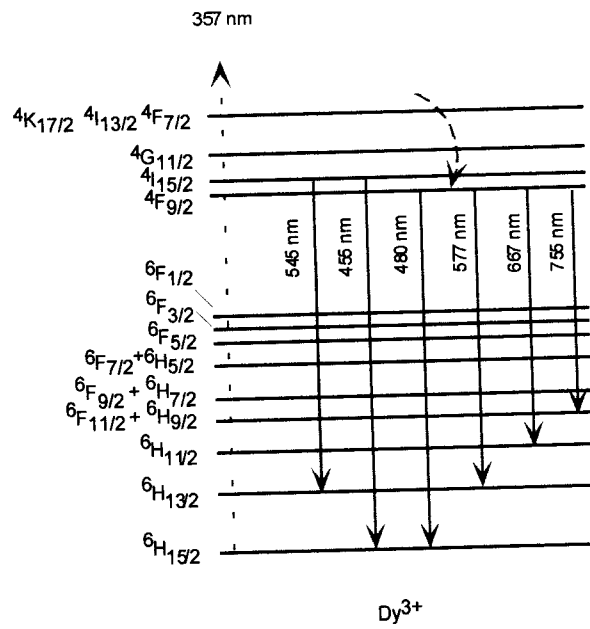


Figura 4.13: Diagrama esquemático dos níveis de energia do íon Dy^{3+} e transições observadas na região visível.

Na figura 4.14 é apresentado o espectro de luminescência das amostras Dy1, Dy3, Dy5 e Dy7 em função da concentração de dopante, à temperatura ambiente, com excitação em 476 nm (Kr^+).

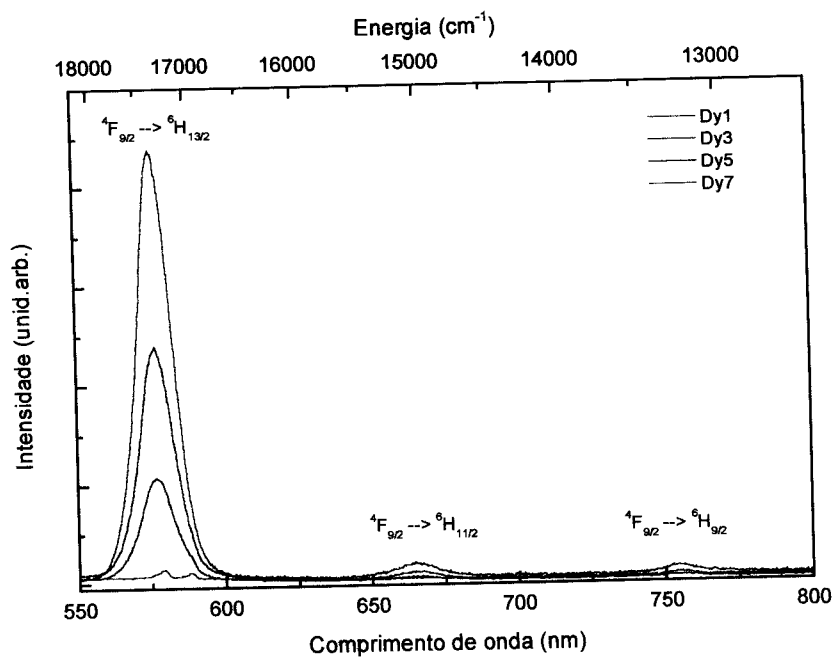


Figura 4.14: Espectro de luminescência das amostras Dy1, Dy3, Dy5 e Dy7, à temperatura ambiente, com excitação em 476 nm (Kr^+).

Tabela 4.11: Emissões do íon Dy^{3+} , comprimento de onda e respectivas energias $\lambda_{excit.} = 357 \text{ nm}$ (Kr^+).

Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	455	21978
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	480	20833
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	545	18348
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	577	17331
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	667	14992
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	755	13245

A figura 4.15 destaca duas emissões de baixa intensidade nas laterais de alta energia das duas transições predominantes, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, relativas a transições do nível ${}^4I_{15/2}$ para os níveis do multipletto 6H_J . Estas transições serão discutidas em seção posterior.

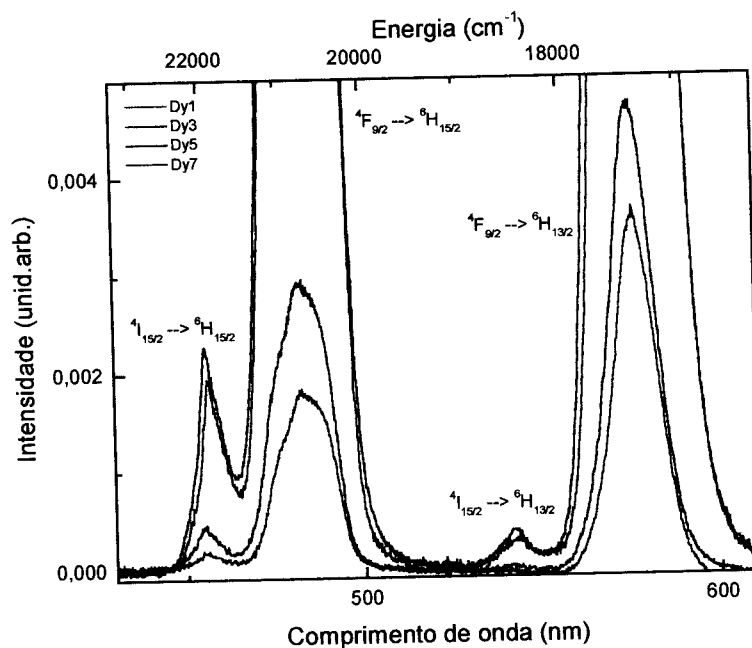


Figura 4.15: Transições do nível ${}^4I_{15/2}$ em função da concentração do dopante à temperatura ambiente, com $\lambda_{exc.} = 357 \text{ nm}$.

A figura 4.16 mostra o comportamento das intensidades da emissão com o

aumento da concentração do dopante. Observa-se que, com o aumento da concentração de dopante, a intensidade da emissão diminui, sendo que o processo de “quenching” da luminescência parece ocorrer para concentrações maiores que 3 mol% de dopante.

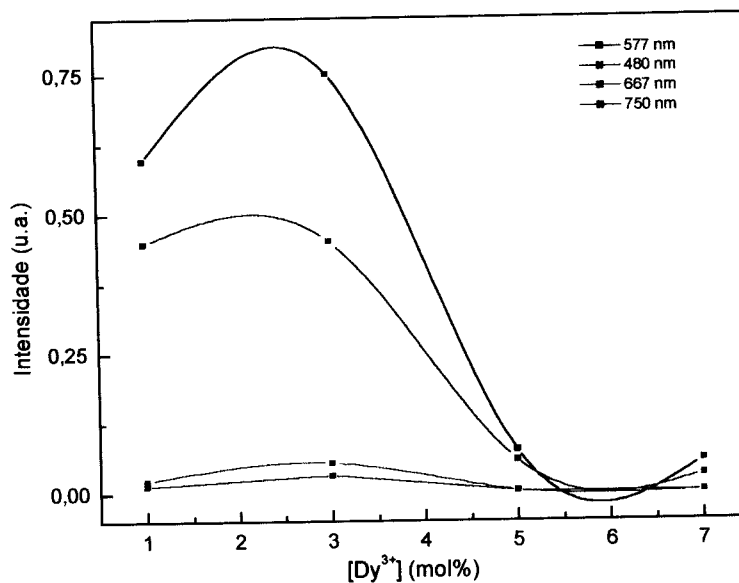


Figura 4.16: Intensidade da emissão em função da concentração do dopante para as emissões indicadas. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Um possível mecanismo de perda de energia na luminescência é a transferência de energia ressonante do nível $^4F_{9/2}$ para outro íon vizinho no estado fundamental, conforme mostra a figura 4.17. Este processo já foi observado em matrizes de vidros silicatos dopados com altas concentrações de Dy^{3+} [23]. O primeiro íon, no nível $^4F_{9/2}$, decai para um nível intermediário, $^6H_{9/2}$, e depois a energia é transferida ao nível $^6F_{3/2}$ do segundo íon, que está em ressonância com as transições $^4F_{9/2} \rightarrow H_{9/2}$. Depois ambos decaem não radiativamente para o estado fundamental. Este processo só pode ser confirmado com medidas sistemáticas do tempo de vida dos estados excitados.

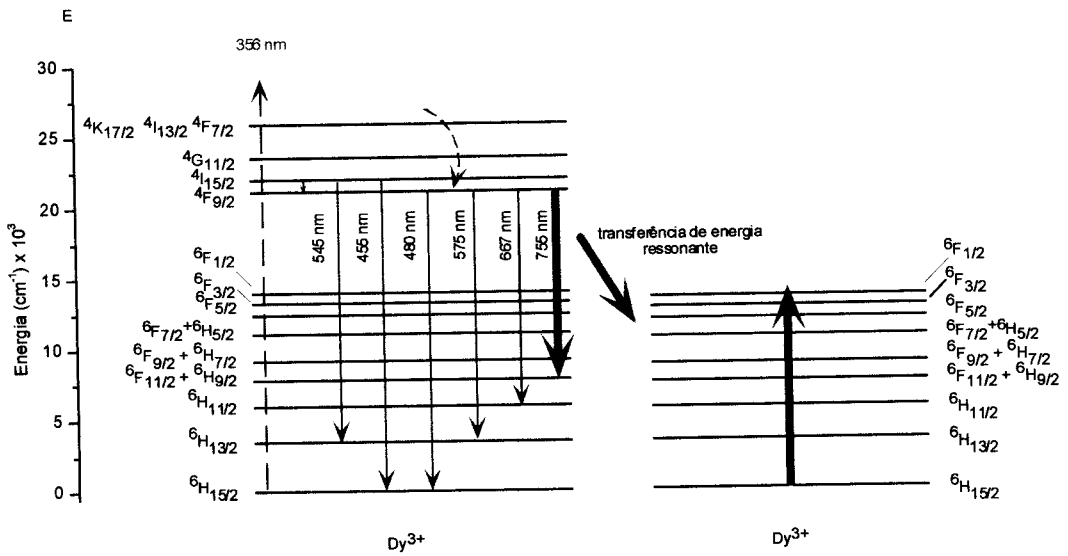


Figura 4.17: Diagrama esquemático do mecanismo de transferência de energia ressonante de um íon para outro íon vizinho. A matriz absorve energia da radiação e a transfere para o íon dopante, que vai da estado fundamental para o estado excitado ${}^4F_{9/2}$. Então ele decai para o nível intermediário ${}^6H_{9/2}$ e transfere energia para o íon vizinho que está no estado fundamental.

As probabilidades de transição do nível ${}^4F_{9/2}$ para os níveis do multipletto 6H_J , as razões de ramificação e o tempo de vida calculado são mostrados na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Probabilidade de transições radiativas, razão de ramificação calculada e experimental e tempo de vida radiativo das transições do íon Dy^{3+} a partir do estado excitado ${}^4F_{9/2}$.

Transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow$	ν (cm^{-1})	Dy1		Dy3		Dy5		Dy7					
		A (s^{-1})	$\beta^{calc.}(\%)$	$\beta^{exp.}$	A (s^{-1})	$\beta^{calc.}(\%)$	$\beta^{exp.}$	A (s^{-1})	$\beta^{calc.}(\%)$	$\beta^{exp.}$			
${}^6H_{15/2}$	20833	434	23	41	433	23	36	457	23	35	472	23	34
${}^6H_{13/2}$	17331	1120	60	55	1156	61	60	1207	62	46	1244	62	663
${}^6H_{11/2}$	14992	97	5	2	103	5	2	107	5	2	110	5	2
${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	13333	57	3	1	59	3	1	60	3	1	63	3	2
${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	11874	22	1	-	23	1	-	23	1	-	25	1	-
${}^6H_{5/2}$	9903	64	3	-	64	3	-	68	3	-	70	3	-
${}^6F_{5/2}$	8604	10	0,5	-	11	0,6	-	12	0,6	-	12	0,6	-
${}^6F_{3/2}$	7737	11	0,67	-	18	0,9	-	17	0,8	-	20	1	-
ΣA_{rad} (s^{-1})	-	-	1804	-	-	1903	-	-	1951	-	-	2016	-
$\tau_{rad.}$ (ms)	-	-	0,55	-	-	0,52	-	-	0,51	-	-	0,49	-

4.6.2.2 – Resultados Obtidos em Função da Temperatura

a) Emissões observadas

As figuras 4.18 a 4.21 apresentam os espectro de luminescência em função da temperatura dos vidros Dy1, Dy3, Dy5 e Dy7, com $\lambda_{exc.} = 357 \text{ nm}$ (Kr^+).

As emissões observadas são resultantes das transições do estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ para os estados multipletos $^6\text{H}_j$, conforme indicado nas figuras. Nenhuma nova banda de emissão é observada com a diminuição da temperatura; por outro lado, as bandas referentes às transições do nível $^4\text{I}_{15/2}$ não são mais observadas.

Não há variação na posição das bandas com a variação de temperatura, apenas um pequeno desdobramento na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, o qual também já foi observado em matrizes de silicatos, fosfatos e boratos [71].

O detector utilizado no espectro de luminescência em função da temperatura foi uma fotomultiplicadora à qual foi aplicada uma tensão de 600V, sendo o sinal enviado a um amplificador *lock-in*. A diminuição da temperatura provocou um aumento na intensidade da emissão, o que tornou necessário uma normalização na sensibilidade do mesmo. A partir desta normalização pode-se afirmar que a intensidade das emissões em $T = 77\text{K}$ quadruplica em relação à intensidade em 300 K. Entre 77K e 4K não há variação significativa nas intensidades.

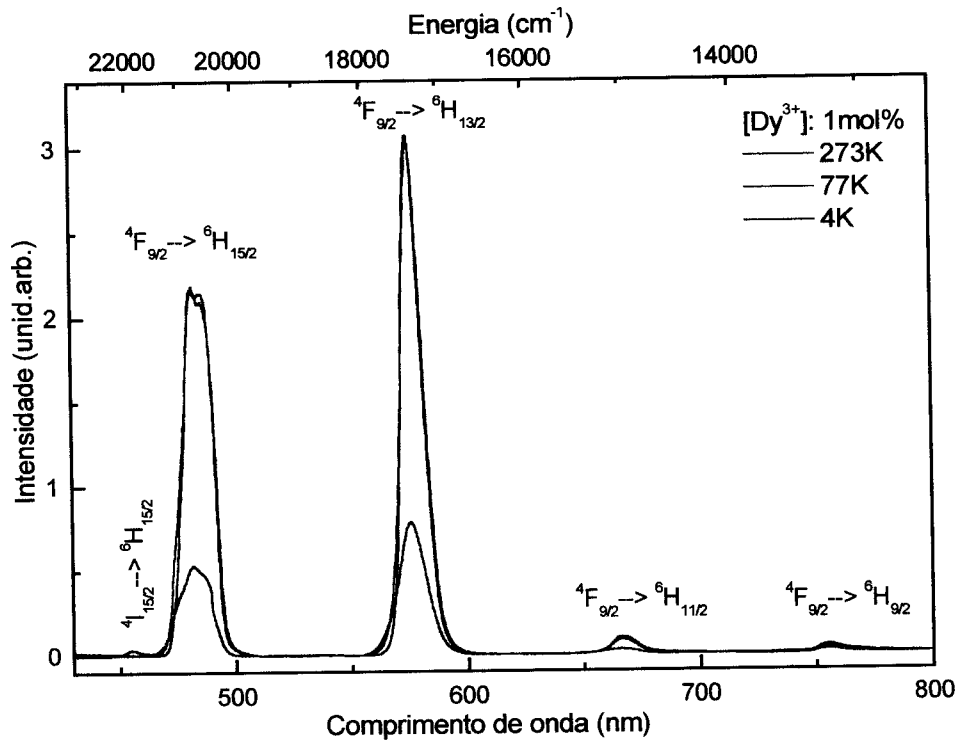


Figura 4.18: Espectro de emissão da amostra Dy1 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{exc.}} = 357 \text{ nm}$.

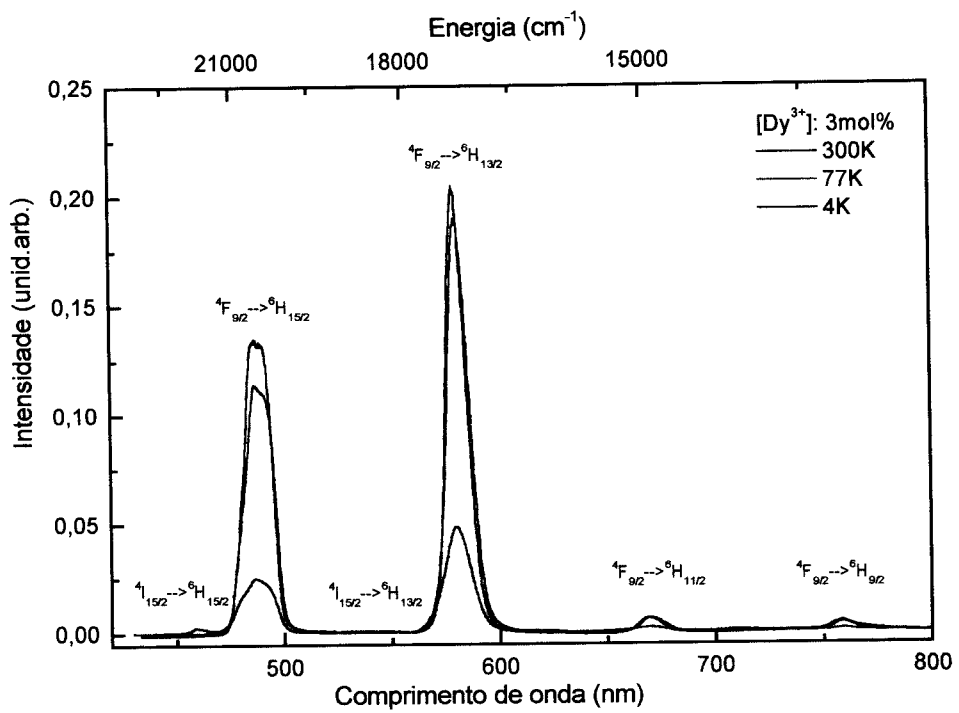


Figura 4.19: Espectro de emissão da amostra Dy3 em função da temperatura, com $\lambda_{\text{exc.}} = 357 \text{ nm}$.

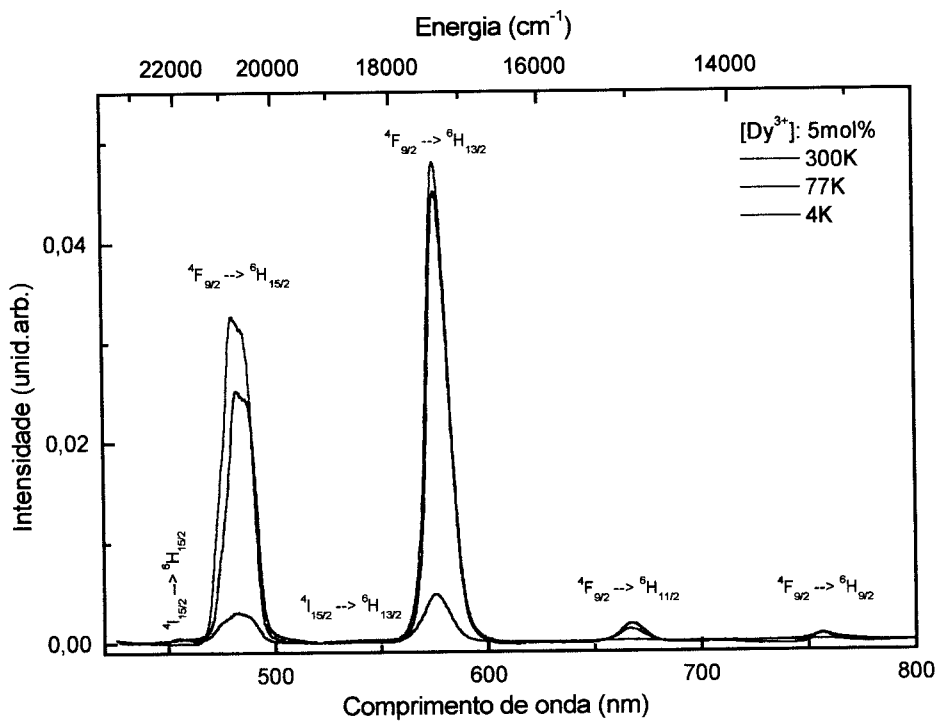


Figura 4.20: Espectro de emissão da amostra Dy5 em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 357$ nm.

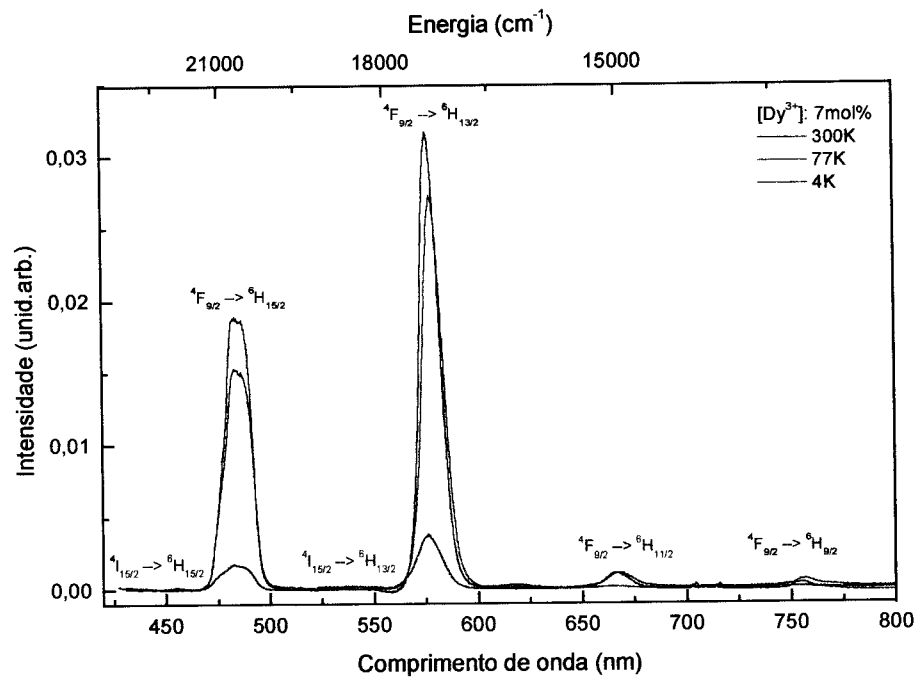


Figura 4.21: Espectro de emissão da amostra Dy7 em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 357$ nm

Observa-se também um estreitamento da largura das bandas de emissão com a diminuição da temperatura para $\lambda_{exc.} = 357$ nm, conforme mostra a tabela 4.13.

Este estreitamento se deve ao fato de que em baixas temperaturas os modos vibracionais de energia mais alta estão despopulados. Assim, os processos de relaxação são menos prováveis.

Tabela 4.13: Largura da banda de emissão da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (577 nm) em função da temperatura para $\lambda_{exc.} = 357$ nm.

Vidro	$\Delta\lambda$ (nm)		
	Temp.: Ambiente	Temp.: Nitr. Líquido	Temp.: Hélio Líquido
Dy1	12.0	9.4	8.5
Dy3	12.3	10.0	9.1
Dy5	12.5	10.3	9.7
Dy7	12.3	9.7	9.3

As figuras 4.22 a 4.25 apresentam o espectro de luminescência em função da temperatura com $\lambda_{exc.} = 476$ nm (Kr^+).

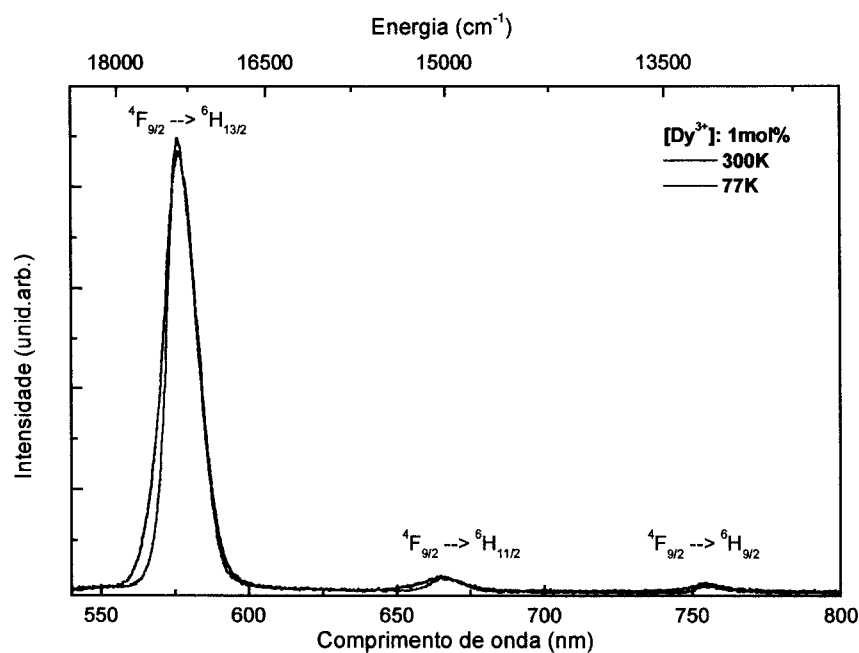


Figura 4.22: Espectro de emissão da amostra Dy1 em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 476$ nm.

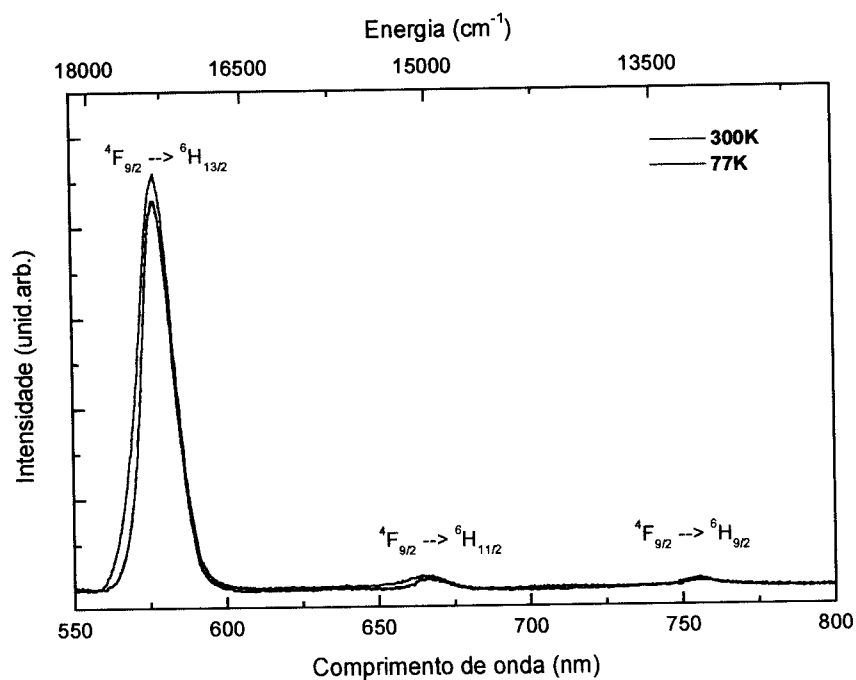


Figura 4.23: Espectro de emissão da amostra Dy3 em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 476$ nm.

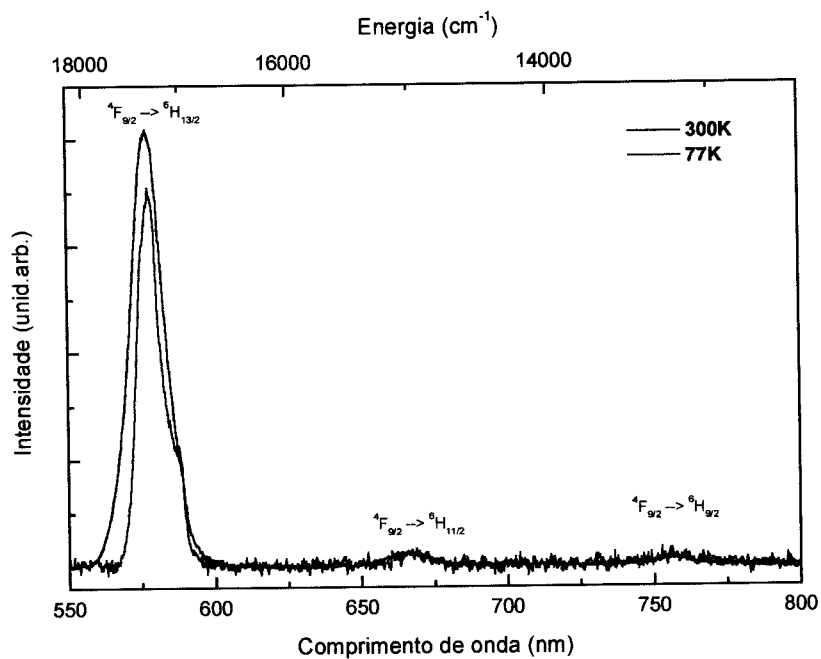


Figura 4.24: Espectro de emissão da amostra Dy5 em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 476$ nm.

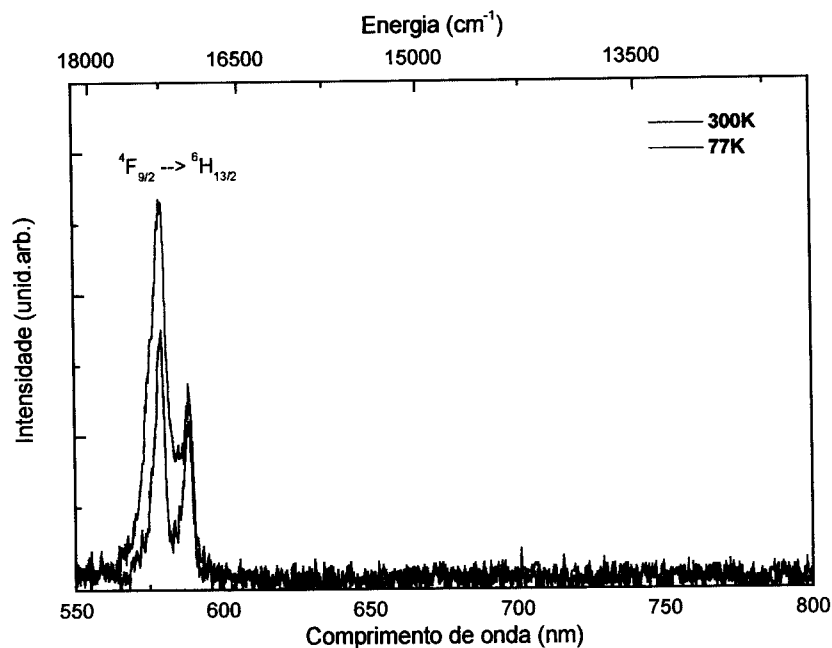


Figura 4.25: Espectro de emissão da amostra Dy7 em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 476$ nm.

São observadas as seguintes transições: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (577 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (667 nm) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (750 nm) até a amostra Dy5. No caso da amostra Dy7, as duas últimas transições não podem ser observadas devido às suas fracas intensidades.

A diminuição da temperatura, neste caso, não provoca alterações nas intensidades das emissões nem na posição das bandas. A transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ começa a apresentar um pequeno desdobramento para o vidro Dy5, o qual torna-se mais evidente no vidro Dy7, com duas bandas posicionadas em $\lambda_1 = 579$ nm e $\lambda_2 = 589$ nm.

É importante notar as diferenças no comportamento das intensidades das transições para os diferentes $\lambda_{exc.}$ com a diminuição da temperatura.

Quando $\lambda_{exc.} = 357$ nm, a intensidade aumenta com a diminuição da temperatura e ocorre um estreitamento das bandas. Para $\lambda_{exc.} = 476$ nm o mesmo não

ocorre. Há pelo menos dois fatores que afetam o comportamento das intensidades das emissões: a posição energética da excitação e as perdas por processos não-radiativos.

A figura 4.26 apresenta o diagrama de níveis do Dy^{3+} mostrando a posição das energias de excitação das amostras.

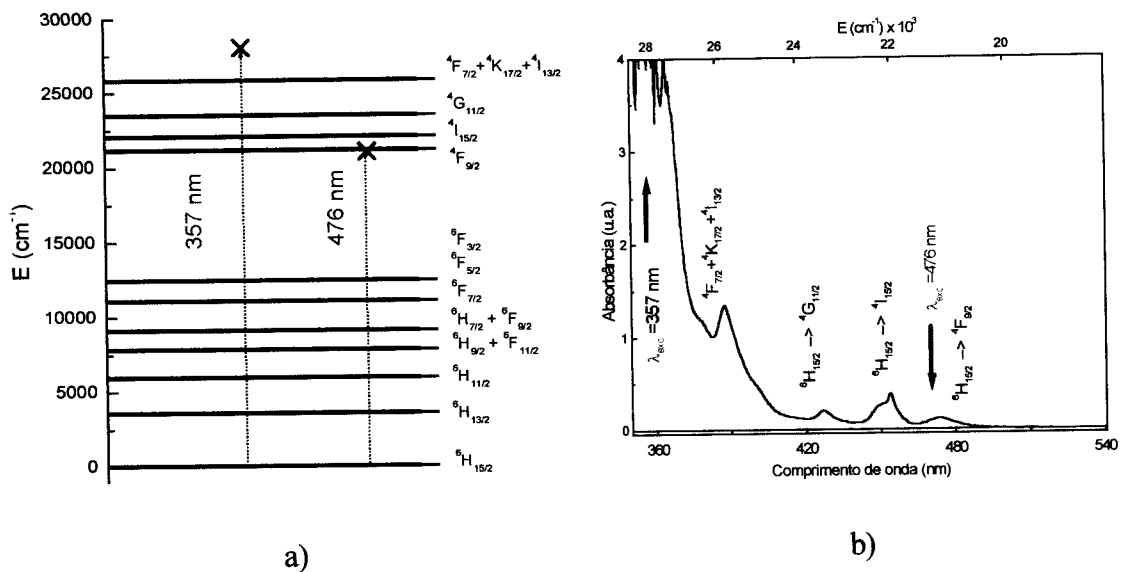


Figura 4.26: a) Níveis de energia do Dy^{3+} ; b) Bandas de absorção centradas em 388, 427, 454 e 477 nm respectivamente.

No primeiro caso, o bombeio é feito com $\lambda_{exc.} = 357$ nm, como mostra a figura 4.26a e a excitação está sendo feita numa região de absorção da matriz. No segundo caso o bombeio com $\lambda_{exc.} = 476$ nm é feito numa região de absorção do íon (figura 4.26b).

Depois de excitação em $\lambda_{exc.} = 357$ nm ocorre um decaimento não radiativo em cascata até o nível $4F_{9/2}$. O nível $4F_{9/2}$ popula termicamente o nível imediatamente superior, $4I_{15/2}$, ($\Delta E \sim 1062 \text{ cm}^{-1}$), cujas transições são observadas nas laterais de altas energias das transições do $4F_{9/2}$ para os níveis do multipletto $6H_J$, mostradas na figura 4.15. Finalmente decai radiativamente para os níveis inferiores do multipletto $6H_J$. O nível $4F_{9/2}$ está $\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível imediatamente inferior do multipletto $6H_J$,

e a frequência mais alta de fônons da matriz é de aproximadamente 1300 cm^{-1} . Assim, pela equação 2.34 um processo de decaimento não radiativo envolveria a criação de ~ 6 fônons ($7700/1300$), o que é considerado um processo de alta ordem [48,72,73]. Deste modo, a probabilidade de decaimento radiativo é maior que a de um decaimento não radiativo nesta região e as emissões na região visível a partir do nível ${}^4F_{9/2}$ são observadas.

Ao diminuir-se a temperatura a intensidade da emissão aumenta quatro vezes. Há duas hipóteses para explicar este comportamento. Uma delas é a relaxação multifônons. O regime de baixas temperaturas diminuiria as perdas por decaimento não radiativo entre o nível ${}^4F_{9/2}$ e os inferiores. No entanto, os vidros estudados apresentam alta energia de fônons, que é o caso da maioria dos vidros óxidos, o que torna pequena a dependência das taxas de decaimento não radiativo com a temperatura [48, 72, 73]. Outra possibilidade é a auto-absorção da matriz, ou seja, a matriz está absorvendo parte da energia de excitação. Sabe-se que, em geral, a borda de absorção de vidros se desloca para a região de maiores energias com a diminuição da temperatura [36]. Deste modo, ao diminuir-se a temperatura diminui-se também a absorção da energia pela matriz. Conseqüentemente, ocorre o aumento da intensidade da emissão. Deve-se observar também que em temperaturas mais baixas as emissões do nível ${}^4I_{15/2}$ não são mais observadas, ou seja, o processo de termalização não está mais ocorrendo o que mostra que o nível ${}^4F_{9/2}$ não está sendo mais despulpado pelo ${}^4I_{15/2}$.

No caso do bombeio com $\lambda_{\text{exc.}} = 476 \text{ nm}$ o nível ${}^4F_{9/2}$ está sendo diretamente excitado (figura 4.26). O fato da intensidade da emissão não variar com a diminuição da temperatura confirma que nesta região a influência da temperatura na taxa de decaimento não radiativo é realmente muito pequena, o que sugere que a absorção

pela matriz é insignificante. Desta forma quando se diminui a temperatura não há variação na intensidade da emissão.

Sobre o processo de termalização do nível ${}^4I_{15/2}$, nada se pode dizer, pois o decaimento radiativo a partir deste nível está muito próximo ao λ de bombeio o que impossibilita a observação de possíveis transições nesta região.

Futuras medidas de excitação óptica poderão confirmar a absorção da energia pela matriz e a transferência de parte desta energia da matriz para o íon.

b) Relação entre as intensidades das transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$

Um importante resultado a ser considerado é a relação entre as intensidades das transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (hipersensitiva) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (não-hipersensitiva). O interesse nestas propriedades é que com uma relação adequada entre as intensidades, pode-se conseguir a emissão de luz branca em materiais luminóforos, isto é, materiais que transformam radiação ultravioleta em luz visível, propriedade que já é amplamente utilizada em lâmpadas de descarga, filmes de telas de televisores, cintiladores e outros dispositivos.

Nos vidros estudados tais transições ocorrem em 577 nm e 480 nm, respectivamente. Sabe-se que as transições hipersensitivas são fortemente afetadas pelo meio hospedeiro do íon e que variações na composição e estrutura do vidro podem afetar drasticamente a intensidade destas transições [74,75].

Esta propriedade segue um comportamento similar ao do íon Eu^{3+} , amplamente utilizado em materiais luminóforos [16]. No espectro luminescente do íon Eu^{3+} a emissão em torno de 610 nm representa a transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a

emissão em torno de 590 nm a transição não-hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Por tratar-se de relações de intensidade entre uma transição hipersensitiva e uma não-hipersensitiva, sua variação com o meio hospedeiro tem o mesmo comportamento.

A tabela 4.14 apresenta o comportamento da relação entre as intensidades das transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ em função da temperatura, com $\lambda_{exc.} = 357$ nm. Observa-se que $I({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2})/I({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})$ aumenta com a concentração de dopante, isto é, a intensidade relativa da banda em 577 nm aumenta com a concentração de Dy^{3+} . Porém, o decréscimo da temperatura faz com que a intensidade relativa desta banda cresça mais lentamente que em temperatura ambiente.

Tabela 4.14: Relação entre as intensidades das transições amarela (578nm)/azul(480nm) do íon Dy^{3+} na matriz 40PBO-10PBF₂-50B₂O₃.

Vidro	Dy1	Dy3	Dy5	Dy7
Temperatura Ambiente				
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	1,33	1,66	1,31	1,86
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$				
Nitrogênio / Hélio Líquidos				
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	1,04	1,33	1,20	1,42
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$				

c) Transições do nível ${}^4I_{15/2}$

De acordo com a figura 4.27, as transições a partir do nível ${}^4I_{15/2}$ aparecem nas laterais de altas energias das transições do nível ${}^4F_{9/2}$ e só são observadas em temperatura ambiente. A separação de energia entre os níveis ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ do íon

Dy^{3+} , obtida do espectro de absorção, é de 1062 cm^{-1} . Estudos espectroscópicos realizados por outros autores [73, 76] já mostraram que a luminescência do nível imediatamente superior de dois níveis pode ser significativamente diminuída se a separação de energia entre eles for muito pequena. Em matrizes de $LaCl_3$ [73] foi observado que um nível que esteja em torno de 1000 cm^{-1} acima de outro nível não luminesce em baixas temperaturas. Este comportamento já foi observado para o íon Dy^{3+} em matrizes de LaF_3 e CaF_2 [38, 76].

Deve-se considerar que o nível ${}^4I_{15/2}$ pode ser populado de dois modos:

- a) pela excitação direta com a linha do laser,
- b) pela excitação do nível ${}^4F_{9/2}$ e subsequente população térmica do nível ${}^4I_{15/2}$ pelo ${}^4F_{9/2}$.

Neste trabalho foram utilizadas as linhas 357 nm (UV) e 476 nm (VIS) do laser de Kr^+ . Conforme dito anteriormente a linha 357 nm excita níveis superiores aos ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4I_{15/2}$. Depois da excitação há um decaimento em cascata para o nível ${}^4F_{9/2}$ e o subsequente decaimento radiativo para os níveis do multiplete 6H_J . Por outro lado, observa-se também as emissões do nível ${}^4I_{15/2}$ e o processo é denominado termalização do nível ${}^4I_{15/2}$ pelo ${}^4F_{9/2}$.

Um parâmetro comumente utilizado para relacionar a população térmica de dois níveis é o fator de Boltzmann, expresso por:

$$\frac{N_b}{N_a} = \frac{g_b}{g_a} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4.3)$$

onde:

N_a e N_b são as populações dos níveis a e b ,

g_a e g_b são as degenerescências destes níveis,

ΔE é a diferença de energia entre os níveis,

k é a constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg.K⁻¹ e

T é a temperatura em Kelvin.

No caso estudado os fatores de Boltzmann $N(^4I_{15/2})/N(^4F_{9/2})$ calculados em $T=300$ K e $T=77$ K são: 6×10^{-3} e 2×10^{-9} . O valor em 77K é seis ordens de magnitude menor que em 300K, o que explica a não ocorrência da luminescência em 77 K.

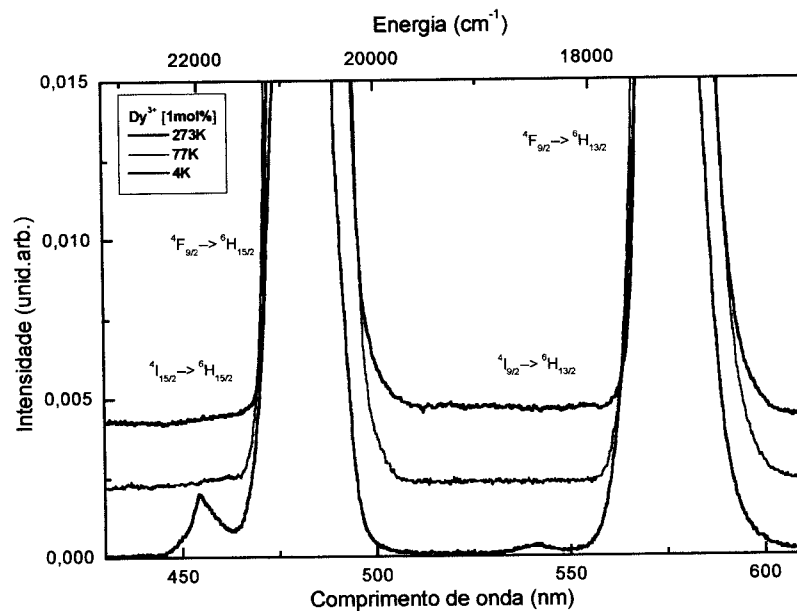


Figura 4.27: Intensidade das emissões decorrentes de transições do nível $^4I_{15/2}$ para o os níveis do multipletto 6H_J em função da temperatura. Vidro Dy1. $\lambda_{exc.} = 357$ nm (Kr^+).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o estudo de propriedades ópticas e estruturais de vidros oxifluoroboratos de chumbo dopados com variadas concentrações Dy^{3+} . Para isto foram utilizadas algumas técnicas experimentais, cujos principais resultados e cujas principais conclusões são apresentados a seguir.

1) Análise Térmica

A análise térmica permitiu determinar os valores da temperatura de transição vítrea e da temperatura de cristalização em função da concentração de dopante. A diferença entre estes valores forneceu um parâmetro comumente adotado para se medir a estabilidade térmica da matriz, ΔT . Inicialmente, a introdução de dopante aumenta a estabilidade térmica da matriz atingindo um máximo para a concentração de 3 mol% de Dy^{3+} . Para concentrações maiores que 3 mol% a estabilidade decresce, mas ainda atinge valores razoáveis que, pelo critério adotado, indicam boa estabilidade das amostras.

2) Difração de Raios-X

O difratograma de Raios-X confirmou o caráter amorfo das matrizes. Nenhuma fase cristalina foi detectada. A existência de um ombro em $2\theta = 30^\circ$ na amostra Dy7 sugere uma mudança estrutural nas matrizes.

3) Índice de Refração/ Densidade

O índice de refração, n , cresceu proporcionalmente à concentração de dopante, apresentando valores considerados altos, variando de 1,91 a 2,03. Esta variação indica que além dos íons Pb^+ presentes na matriz, outros íons fortemente polarizáveis, como oxigênios não ligantes (ONL's) e flúor também contribuem para aumentar o valor de n . Por outro lado a densidade dos vidros cresce de maneira não linear com a concentração de dopante, atingindo um valor máximo para a concentração de 5 mol% e sofrendo uma queda para a amostra com maior concentração de dopante, 7 mol%. Isto indica que os íons Dy^{3+} se acomodam na matriz de modo mais complexo, sugerindo também uma mudança estrutural.

4) Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos com Espectroscopia Raman permitiram a identificação dos grupos moleculares presentes na matriz, sendo eles predominantemente relacionados ao boro. Também foi possível determinar a energia máxima de fônon da matriz, que é em torno de 1300 cm^{-1} . A adição do terra-rara provocou algumas mudanças de natureza estrutural, como a diminuição de grupos metaboratos e o aumento de grupos diboratos. A banda centrada em 1280 cm^{-1} , atribuída à sobreposição de bandas de vibração de estiramento de grupos BO_3 e BO_4 , deslocou-se para a região de menores energias mostrando que há conversão de uma parte das unidades estruturais BO_3 em BO_4 . A existência de uma banda em torno de 1200 cm^{-1} , obtida por uma deconvolução gaussiana, confirma a presença do grupo BO_4 . Além disto, este deslocamento mostra uma diminuição dos efeitos de ruptura destes grupos provocada pelos íons F e a conseqüente criação de oxigênios não ligantes na

estrutura. Deste modo, o íon terra-rara está atuando como um modificador da rede vítrea.

5) Absorção Óptica

Com as medidas de absorção óptica foi possível identificar todas as transições do íon Dy^{3+} na região espectral entre 350 e 2500 nm. Além disto, foi possível calcular os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt, Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). Os valores obtidos para Ω_2 , que é o parâmetro comumente utilizado para descrever a simetria e a covalência das ligações, indicaram que o terra-rara está em sítios relativamente mais simétricos que os encontrados em matrizes binárias de boratos de chumbo, $PbO-B_2O_3$ e menos simétricos que os sítios encontrados em matrizes oxifluoretos de chumbo, $PbO-PbF_2$. No entanto, devido à grande quantidade de grupos do boro presentes na matriz os valores encontrados para Ω_2 no sistema ternário revelam, ainda, uma condição de grande assimetria nos sítios do íon. O caráter covalente das ligações químicas nos vidros estudados, expressos pelos valores de Ω_2 , estão numa faixa intermediária entre vidros calcogenetos e fluoretos o que é explicado pelas eletronegatividades dos ânions envolvidos nas ligações, que segue a seguinte ordem: S (calcogenetos) < O (óxidos) < F (fluoretos).

As medidas de absorção óptica no infravermelho permitiram a identificação grupos OH's na matriz. Sabe-se que apesar da quantidade de grupos OH's ser pequena em vidros, ela pode afetar consideravelmente a intensidade da luminescência, através de processos de transferência de energia do terra-rara para os mesmos. Um modo de minimizar estes efeitos é realizar tratamentos térmicos nas amostras, o que possibilitará o aumento da intensidade da luminescência.

6) Luminescência

As medidas de luminescência permitiram a observação das principais transições do íon Dy^{3+} na região visível do espectro e sua evolução com o aumento da concentração de dopante e com a diminuição da temperatura. A intensidade da emissão em função da concentração atinge um valor máximo para a matriz com 3 mol% de dopante e decresce para as concentrações maiores. Isto ocorre porque em altas concentrações começam a ocorrer as interações entre os íons com transferência de energia entre eles. A posição dos níveis de energia do íon não foi afetada pelo aumento da concentração de dopante nem pela diminuição da temperatura, pois não houve variação nos comprimentos de onda das emissões.

Em baixas temperaturas a intensidade das emissões depende fortemente da energia de excitação utilizada na qual há uma grande influência da absorção pela matriz. No caso em que a excitação é feita sobre a borda de absorção da matriz (abaixo de 400nm) a diminuição da temperatura quadruplica a intensidade da luminescência. Quando a excitação é feita sobre uma banda de absorção do íon, ou seja, está ressonante com o nível do mesmo, a diminuição da temperatura não provoca alterações na intensidade. Além disto, a posição da energia de excitação juntamente com as taxas de relaxação multifônon determinam de que modo o nível emissor está sendo populado e despopulado. No caso de vidros com altas energias de fônon, como é o caso dos vidros boratos, a dependência das taxas de decaimento multifônon com a temperatura é pequena devido ao fator de ocupação de Bose-Einstein. As transições oriundas de níveis termicamente populados não foram observadas em baixas temperaturas.

Assim, pode-se concluir a partir dos resultados obtidos com as medidas de luminescência que grandes quantidades de dopante são indesejáveis do ponto de vista da emissão. Por outro lado, maiores quantidades de dopante aumentam a intensidade das bandas de absorção o que é interessante se o íon for usado como ativador para outro íon terra-rara, isto é, ele absorve a energia e a transfere para outro íon cuja transição seja de interesse. As medidas de luminescência em baixas temperaturas mostraram a forte dependência da intensidade da emissão com posição energética da excitação. Foi possível verificar também que para vidros cujas máximas energias de fônons são altas, a taxa de decaimento não radiativo não varia significativamente com a temperatura.

Do ponto de vista estrutural, altas concentrações de dopante podem se tornar interessantes por permitir a manipulação de algumas propriedades físicas e/ou mecânicas de interesse, como condutividade térmica, microdureza, viscosidade, variação de T_g , etc.

7) Sonda de Fibra Óptica Utilizada nas Medidas de Luminescência

A sonda de fibra óptica utilizada nas medidas de luminescência em baixas temperaturas mostrou-se bastante adequada, visto que apresenta facilidades de manuseio em relação aos criostatos. As fibras utilizadas, próprias para o uso em temperaturas muito baixas, foram bastante adequadas para o intervalo espectral que se desejava investigar. As principais vantagens da aplicação deste sistema estão relacionadas ao sistema de vácuo, que pode ser feito com bombas mecânicas simples, reduzindo, assim, o intervalo de tempo necessário para se iniciar as medidas. Outra

vantagem refere-se às dimensões das amostras estudadas. Estas podem ter dimensões da ordem de algumas centenas de microns, ou seja, da ordem do diâmetro da fibra.

CAPITULO 6 – SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS

Verificou-se, com este trabalho, o papel modificador exercido pelo terra-rara na matriz vítrea. Para melhor compreensão das mudanças estruturais provocadas pela adição do dopante sugerimos a aplicação da técnica de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, para estudo da taxas de conversão das unidades estruturais BO_3 em BO_4 .

Verificou-se também a dependência da intensidade da luminescência com a energia de excitação. Para um estudo mais completo, sugere-se medidas de luminescência com excitação seletiva as quais poderão ser bastante úteis para a elucidação dos mecanismos de relaxação via decaimentos multifônons ou via despopulação térmica.

Medidas sistemáticas do tempo de vida das transições serão úteis para confirmar os mecanismos de transferência de energia entre os íons e outros processos não radiativos como decaimentos multifônons.

Propõe-se também a realização de medidas de EDX e/ou WDX para a quantificação mais precisa dos compostos constituintes do vidro.

REFERÊNCIAS

- ¹. Snitzer, E; Phys. Rev. Lett; **7**; 444-&; 1961
- ². Gan, F; Science Bulletin, **1**; 54-&; 1964
- ³. Auzel, F; Zhou, BW; Meichenin, D; JeanLouis, AM; J. Appl. Opt.; **69**(10); 7310-7312; 1991
- ⁴. Kaliski, Y; J. Electrochem.Soc.; **129**(3) C124-&, 1982
- ⁵. Koester, C. J.; Snitzer, E.; Appl.Opt.; **3**; 1182-&; 1964
- ⁶. Jauncey, I.M.; Reekie, L.; Townsend, J.E.; Payne, D.N.; Rowe, CJ; Electron, Lett; **24**; 24-26; 1988
- ⁷. Mears, R. J.; Reekie, L.; Poole, S.B.; Payne, D.N.; Electron. Lett., **21**; 738 -740; 1985
- ⁸. Liu, K.; Digonnet, M.; Fesler, K.; Kim, B.Y.; Shaw, H.J.; Electron. Lett., **24**; 838 -840; 1988
- ⁹. Shelby, J.E.; J.Am.Ceram.Soc.; **68** [10]; 551-554; 1985
- ¹⁰. Gressler, C.A.; Shelby, J.E.; J. Appl.Phys.; **66** [3]; 1127-1131; 1989
- ¹¹. Shelby, J.E.; Gressler, C.A.; J.Appl.Phys; **64** [9], 4450-4453; 1988
- ¹². Pan, Z.; Henderson, D.O., Morgan, S; J. Chem.Phys., **101**; 1767-1774; 1994
- ¹³. Ribeiro, C.T.M.; Symposium on lasers and their application; Campinas; 1997
- ¹⁴. Souza Filho, A.G., Guedes, I; Freire, P.T.C., Mendes Filho, J., Custódio, M.C.C., Lebullenger, R.M., Hernandes, A.C.; J. of Raman Spectrosc.; **30**; 525-529; 1999
- ¹⁵. Limpert, J.; Zellmer, H.; Riedel, P.; Mazé, G.; Tunnerman, A.; Electron.Lett; **36** [16]; 1386-1387; 2000
- ¹⁶. Blasse, G; Grabmaier, B; Luminescent Materials; Springer-Verlag, Berlin, 1994

17. Wei, K.; Machewirth, D.P.; Wenzel, J.; Snitzer, E.; Sigel Jr., G.H.; *Optics Lett.*; **19** [12]; 904-906; 1999
18. Machewirth, D.P.; Wei, K.; Krasteva, V.; Datta, R.; Snitzer, E.; Sigel Jr. G.H.; *J. of Non-Cryst. Solids*, **213&214**; 295-303; 1997
19. Hewak, D.W.; Samson, B.N.; Medeiros Neto, J.A.; Laming, R.I.; Payne, D.N.; *Electron. Lett*; **30** [12]; 968-970; 1994
20. Johnson, L.F.; Guggenheim, H.J.; *Appl. Phys. Lett.*; **23** [2]; 96-98; 1973
21. Nachimuthu, P.; Jagannathan, R.; Nirmal Kumar, V.; Narayana Rao, D; *J. of Non-Cryst. Solids*; **217**; 215-223; 1997
22. Saisudha, M.B.; Ramakrishna, J.; *J. of Non-Cryst. Solids*; **53** [10]; 6186-6196; 1998
23. Nagli, L.; Bunimovich, D.; Katzir, A.; Gorodetsky, O.; Molev, V.; *J. of Non-Cryst. Solids*; **217**, 208-214; 1997
24. Culea, E.; Bratu, I; *J. of Non-Cryst. Solids*; **262**, 287-290; 2000
25. Tanabe, S.; Kang, J.; Hanada, T.; Soga, N.; *J. of Non-Cryst. Solids*; **239**, 170-175; 1998
26. Minami, E.; Dornelas, J.C.A.; Siu Li, M.; *Simpósio Estadual de Laseres e Aplicações*; **5**; São Paulo, 206; 1992, Anais
27. Pogue, B.W.; Burke, G.; *Appl. Optics*, **37** [31], 7429-7436; 1998
28. Pogue, B.W.; Hasan, T.; *IEEE J. Of Select Topics in Quantum Electron.*; **2** [4]; 959-964; 1996
29. Zarzycki, J.; *Glasses and amorphous materials*; Chan, R.W. ed.; V.9; Weinhein, 1991
30. Doremus, R.H.; *Glass Science*; John Wiley, New York; 1973
31. Feltz, A.; *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*; VCH; Weinhein, 1993
32. Varshneya, Arun K.; *Fundamentals of Inorganic Glasses*; Academic Press; Boston, 1993
33. Takaishi, T., Jin, H., Uchino, T., Yoko, T.; *J. Am. Ceram. Soc.*; **83** (10); 2543-48; 2000

34. Shelby, J.E.; J. Am. Ceram. Soc.; **68** [10]; 551-554; 1985
35. Reisfeld, R.; Structure and Bonding; V.13; 53-98; Springer, Berlin; 1973
36. Reisfeld, R.; Structure and Bonding; V.22; 123-175; 1975
37. Reisfeld, R.; Eckstein, Y; J. of Solid State Chem.; **5**; 174-185; 1972
38. Fry, J. L.; Caspers, H.H.; Rast, H.E.; Miller, S.A.; J. Chem. Phys., **48** (5), 2342-2348; 1963
39. Dieke, G. H.; Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals; ed. H.M. Crosswhite, H. Crosswhite; Interscience Publishers; New York; 1968
40. Peacock, Robert D.; Structural Bonding; V. 22; Springer, New York; p.83; 1975
41. Judd, B. R.; Phys.Rev.; **127** [3]; 750-761; 1962
42. Ofelt, G. S.; J. of Chem. Phys.; **37** [3]; 511-520; 1962
43. Pecoraro, E.; Tese de Doutorado; IFSC; 1999
44. Carnall, W. T; Fields, P.R.; Rajnak, K; J. Chem. Phys.; **49**; 4412-4423; 1968
45. Lumb, Michael D., ed.; Luminescence Spectroscopy; Academic Press, London, 1978
46. Gan, Fuxi; Laser Materials; World Scientific; Singapore; 1995
47. Wolf, E., ed.; Progress in optics XIV; North Holland; 1976
48. Layne, C.B; Lowdermilk, W. H.; Weber, M. J.; Physical Review B; **16** (1); 10-20; 1977
49. Reifeld, R.; Boehm, L.; Eckstein, Y.; Lieblich, N.; Journal of Luminescence; **10**; 193-204; 1975
50. Papazoglou, D. G.; Apostolidis, ^a G.; Vanidhis, E. D.; Applied Physics B; **65**, 499-503; 1997
51. Gardiner, D.J.; Graves, P.R.; ed.; Practical Raman Spectroscopy; Springer-Verlag; Berlin; 1989
52. Buck, J. A.; Fundamentals of optical fibers; John Wiley, New York; 1995

- ⁵³ Martinez, A. – Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC - 2001
- ⁵⁴ Terashima, K.; Shimoto, T.H.; Yoko, T.; Phys. Chem. Glasses; **38**; 211-217; 1997
- ⁵⁵ Pan, Z.; Henderson, D.O; Morgan, S.H.; J. Chem. Phys., **101** (3), 1767-1774; 1994
- ⁵⁶ Meera, B. N.; Sood, A.K.; Chandrabhas, N.; Ramakrishna, J.; J. Non-Cryst. Solids, **126**, 224-230; 1990
- ⁵⁷ Kamitsos, E.I.; Karakassides, M.A.; Chryssikos, G.D.; Phys.Chem. Glasses, **30**, 229-232; 1989
- ⁵⁸ Souza Filho, A.G.; Mendes Filho, J.; Melo, F.E.A.; Custódio, M.C.C.; Lebullenger, R.M.; Hernandes A.C.; J. Phys. Chem. Solids., **61**, 1535-1542; 2000
- ⁵⁹ Culea, E.; Ristoiv, T.; Bratu, I.; Mat. Sci. Eng. B; **57**; 259-261; 1999
- ⁶⁰ Culea, E.; Milea, I; J. of Non-Cryst. Solids; **189**, 246-250; 1995
- ⁶¹ Gan, Fuxi, Optical and Spectroscopy Properties of Glass, springer Verlag, Berlin, 1995
- ⁶² Fry, J. L.; Caspers, H.H.; Rast, H.E.; Miller, S.A.; J. Of Chem. Phys., **48** (5), 2342-48; 1963
- ⁶³ Binnemans, K.; Görrler-Walrand, C; J. Phys: Cond. Matter; **10**; 1998 – L167-70
- ⁶⁴ Tanabe, S.; Hanada, T.; Watanabe, M.; Hayashi, T.; Soga, N.; J. Am. Ceram.Soc.; **78** (11); 2917-2922; 1995
- ⁶⁵ Weil, K.; Optics Letters; **19** [12]; 1994
- ⁶⁶ Machewirth, D.P.; Weil, K.; Krasteva, V. Datta, R. Snitzer, E., Sigel Jr, G.W.;et al; J. of Non-Cryst.Solids; **213 & 214**; 295-303; 1997
- ⁶⁷ Spierings, G.A.C.M.; Phys. Chem.Glasses; **23** (4), 101-106; 1982
- ⁶⁸ Ebendorff-Heidepriem, H.; Ehart, D.; Glastech.Ber.Glass.Sci Technol.; **68**;(5), 139-145; 1995
- ⁶⁹ Scholze, H.; Glass Ind.; **47**; 1966

- ⁷⁰ Yan, Y. et al; J. of Non-Cryst. Solids; **181**, 1995
- ⁷¹ Karapetyan, G.; U.D.C.; 487-488; 1964
- ⁷² Riseberg, L.A; Moos, H.M.; Phys Rev.; **174** (2); 429-438; 1968
- ⁷³ Riseberg, L. A.; Gandrud, W.B.; Moss, H.W.; Phys. Rev.; **159**, 262-266; 1967
- ⁷⁴ Su, Q; Pei, Z.; Chi, L.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Zou, F.; J. of Alloys and Comp.; **192**; 25-27; 1993
- ⁷⁵ Su, Q; J. of Lumin. **40 & 41**; 113-114; 1988
- ⁷⁶ Sivaram, A.; Ramachandra Rao, D.; Venkateswarlu, P.; Chem Phys. Letters; **53**; [2]; 247-249; 1978