



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
Departamento de Física

**Conversão Ascendente de Frequência no sistema
 $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ co-dopado com
Térbio-Európio-Itérbio**

James Richard Silva

Recife-Brasil
Março-2014



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
Departamento de Física

**Conversão Ascendente de Frequência no sistema
 $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ co-dopado com
Térbio-Európio-Itérbio**

James Richard Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Recife-Brasil

Março-2014

*Porque para Deus nada é impossível.
Evangelho de São Lucas, Cap. 1, vers. 37, (Bíblia sagrada)*

*O Senhor é o meu pastor; nada me faltará.
Salmos, 23, vers. 1, (Bíblia sagrada)*

Dedico este trabalho à minha família

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pois sem Ele nada do que foi feito se fez, pois *“Do Senhor é a terra a sua plenitude, o mundo e aqueles que nele habitam”*. A toda minha família. Aos meus pais, Jerônimo e Silvânia, pelo incentivo, dedicação e apoio, fazendo o possível e o impossível para que eu chegasse até aqui. Aos meus irmãos, Kercia e Jonantas, pelos momentos de descontração, pois ninguém é de ferro. A minha querida esposa, Kerlane, pelo grande apoio em todos os momentos, pela força e ajuda. Aos professores da pós-graduação da UFRPE. Ao meu orientador, o professor Artur Gouveia pela dedicação ao trabalho e ajuda nos momentos difíceis da pesquisa. Ao professor Luciano Bueno, por ter fornecido o laboratório de química para a fabricação das amostras. Aos professores que participaram da banca examinadora. Aos meus colegas do laboratório de fotônica Cosmo e Wellington, pela contribuição nesse trabalho. A Renata, colega do laboratório de química, por ter ajudado na fabricação das amostras. A todos os colegas do mestrado, em especial a Raphael, Maelyson, Daniel e Aguinaldo, pelos dias e noites de estudo em grupo. Ao secretário da pós-graduação, por ter nos ajudado sempre que precisávamos. Por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro nesse trabalho.

Resumo

Considerando-se hospedeiros de estado sólido, vidros fluorogermanato surgiram recentemente como uma alternativa viável para aplicações em fotônica e biofotônica. Esses vidros à base de $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ são vantajosos pois apresentam melhor resistência mecânica, durabilidade química, e estabilidade térmica do que os vidros baseados em fluoreto, e são apropriados pois apresentam baixa perda, possuem alta resistência, e podem ser usados na fabricação de fibras ópticas. Além disso, essas matrizes possuem durabilidade e propriedades mecânicas de um vidro de óxido, e a energia de vibração máxima é intermediária ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) entre as de silicatos ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) e de fluoretos ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$). Neste trabalho, fósforos vítreos do tipo $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ triplamente dopados com európio, térbio e itérbio foram sintetizados, e suas propriedades luminescentes de conversão ascendente de frequência em função da potência de excitação, a combinação dos seus terras-raras, e a composição do fósforo vítreo foram investigados. A luminescência policromática visível com emissão principal em 490, 540, 590, 610, 650 e 700 nm foi observada quando as amostras foram excitadas por um laser de LED em 980 nm. O mecanismo de excitação dos estados excitados de Eu^{3+} e Tb^{3+} por conversão ascendente foi alcançado através de transferência de energia cooperativa assistida por fônons a partir de pares excitados de íons de Yb^{3+} . Emissão de luz branca com baixa temperatura de cor foi obtida utilizando-se uma combinação adequada de íons terras-raras.

Abstract

Considering solid-state hosts, fluorogermanate glasses have recently emerged as viable alternative for photonics and bio-photonics applications. These $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses are advantageous because they present better mechanical strength, chemical durability, and thermal stability than fluoride-based glasses and are suitable for developing low-loss, high strength, and low-cost optical fibers. In addition, the glass host matrices possess the durability and mechanical properties of an oxide glass and the maximum vibrational energy is intermediate ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) between those of silicate ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) and fluoride ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) based glasses. Glassy $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ phosphors triply-doped with europium, terbium, and ytterbium were synthesized and the frequency up-conversion luminescence properties investigated as a function of NIR excitation power, rare-earth content combination, and glass phosphor composition. Multicolor visible luminescence with main emissions peaked around 490, 540, 590, 610, 650, and 700 nm was observed when samples were excited by a LED laser at 980 nm. The up-conversion excitation mechanism for both Eu^{3+} , and Tb^{3+} excited-states emitting levels was achieved via phonon-assisted cooperative energy-transfer from pairs of excited Yb^{3+} ions. Low color correlated temperature white-light emission was obtained using a proper combination of rare-earth active ions.

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
1 Introdução	8
Referências Bibliográficas	10
2 Fundamentos da Conversão Ascendente de Frequência e Íons Terras-Raras	12
2.1 Conversão ascendente de frequência	12
2.2 Processos de conversão ascendente de frequência	14
2.2.1 CAF por absorção de estado excitado	15
2.2.2 CAF por absorção simultânea de dois fótons	16
2.2.3 CAF por transferência de energia	17
2.2.4 CAF por luminescência cooperativa	19
2.2.5 CAF por sensibilização cooperativa	20
2.3 Íons terras-raras	21
2.3.1 Propriedades dos elementos terras-raras	23
2.3.2 Íons terras-raras em cristais e/ou vidros	25
2.3.3 Níveis de energia e interação spin-órbita	25
2.4 Referências Bibliográficas	30
3 Fundamentos, Materiais e Métodos	33
3.1 Vidros	33
3.1.1 Vidro $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$	34

3.1.2	Síntese e preparação das amostras	36
3.2	Sistemas vítreos dopados com terras-raras sensibilizados por Yb^{3+}	38
3.3	Processos de transferência de energia	41
3.3.1	Transferência radiativa ressonante	42
3.3.2	Transferência não radiativa ressonante	42
3.3.3	Transferência não radiativa assistida por fônons	43
3.3.4	Transferência por relaxação cruzada	43
3.4	Aparato Experimental	44
3.5	Coordenadas CIE	45
3.5.1	Diagrama de cromaticidade CIE	46
3.5.2	Temperatura de cor	48
3.6	Transições e Níveis de Energia do Sistema $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	49
3.7	Referências Bibliográficas	54
4	Conversão Ascendente de Frequência em Vidros Fluorogermanatos Dopados com Eu^{3+}-Tb^{3+} e Sensibilizados por Yb^{3+}	58
4.1	Introdução	58
4.2	Resultados e discussões	59
4.2.1	Espectros de fluorescência	60
4.2.2	Dependência com a concentração	64
4.3	Diagrama de cromaticidade	66
4.4	Conclusões	69
4.5	Referências Bibliográficas	70
5	Conclusões e perspectivas	72
A	Programa para cálculo das amostras	74
A.1	Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+}	74
B	Lista de publicações e trabalhos apresentados	76

Lista de Figuras

2.1	Absorção sequencial de dois fótons	15
2.2	Absorção simultânea de dois fótons	17
2.3	Geração de CAF por transferência de energia ressonante.	18
2.4	Geração de CAF através de excitação e transferência de energia assistidas por fônons em mecanismo anti-Stokes.	18
2.5	Geração de CAF por luminescência cooperativa	20
2.6	Geração de CAF por sensibilização cooperativa	21
2.7	Distribuição radial de cargas para o Gd^{3+}	24
2.8	Diagrama de níveis de energia de íons terras-raras.	28
2.9	Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+}	29
3.1	Diagrama da solidificação de materiais cristalinos e vidros mostrando as variações de volume específico. T_g é a temperatura de transição vítrea do vidro para uma certa taxa de resfriamento. T_f é a temperatura de fusão do material cristalino.	34
3.2	Configurações bidimensionais que mostram a diferença entre: estrutura simétrica e periódica de um cristal (a) e a estrutura desordenada de um vidro (b).	35
3.3	Fluxograma ilustrado as etapas de preparação das amostras.	37
3.4	Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+}	39
3.5	Diagrama de níveis de energia para íons de Tm^{3+} e Yb^{3+}	40

3.6	Diagrama simplificado dos níveis de energia para para o sistema Tm^{3+} - Ho^{3+} - Yb^{3+}	41
3.7	Esquema do sistema utilizado no estudo experimental da luminescência emitida pelos vidros dopados com íons terras-raras.	44
3.8	Quantidades RGB necessárias para reproduzir todas as cores do espectro visível, com existência de quantidades negativas.	45
3.9	Diagrama de cromaticidade CIE.	46
3.10	Curvas das cores padrões CIE.	48
3.11	Locus Planckiano.	49
3.12	Diagrama de níveis de energia para íons de Eu^{3+} quando excitado a 980nm.	50
3.13	Diagrama de níveis de energia para íons de Tb^{3+} quando excitado a 980nm.	51
3.14	Diagrama de níveis de energia para íons de Yb^{3+} quando excitado a 980nm.	52
4.1	Espectro de emissão, por convesão ascendente, das amostras $80PbGeO_3$ - $10PbF_2$ - $10CdF_2$ triplamente dopadas com $1.0Eu^{3+}$ - $1.0Tb^{3+}$ - $1.0Yb^{3+}$	61
4.2	Diagrama de níveis de energia para o sistema de íons de európio-térbio- itérbio.	62
4.3	Gráfico log-log das intensidades de emissão de Eu^{3+} e Tb^{3+} em função da potência de excitação de 980 nm.	63
4.4	Espectro de emissão das amostras $80PbGeO_3$ - $10PbF_2$ - $10CdF_2$ dopadas com íons de Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+} com Tb^{3+} fixo e Eu^{3+} variando.	65
4.5	Espectro de emissão das amostras $80PbGeO_3$ - $10PbF_2$ - $10CdF_2$ dopadas com íons de Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+} com Eu^{3+} fixo ³⁺ e Tb^{3+} variando.	65
4.6	Diagramas de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos: (a) dopados com uma concentração fixa de Tb^{3+} e variando o Eu^{3+} e (b) fixando o Eu^{3+} e variando o Tb^{3+}	66
4.7	Diagrama de coordenadas para amostras de Eu^{3+} - Tb^{3+}	67
4.8	Imagem real de um fósforo vítreo $80PbGeO_3$ - $10PbF_2$ - $10CdF_2$ co-dopado com Eu^{3+} - Tb^{3+}	68

Lista de Tabelas

2.1	Eficiência para os diferentes processos de geração de CAF	13
2.2	Íons terras-raras e suas configurações eletrônicas	14
3.1	Energias de fônons de diferentes sistemas vítreos	35
3.2	Pureza dos reagentes utilizados para as amostras	37
3.3	Concentração de óxidos de íons terras-raras nas amostras	38
4.1	Coordenadas de cor e temperatura de cor da luz branca emitida pelos fósforos co-dopados com Eu^{3+} - Tb^{3+}	68

Capítulo 1

Introdução

Conversores ascendentes de frequência dopados com terras-raras têm atraído muito interesse científico e tecnológico nos últimos tempos devido à sua potencial aplicação em telas coloridas, dispositivos sensores ópticos, lasers visíveis de estado sólido, marcadores biológicos, dentre outros. O mecanismo de conversão ascendente de frequência tira vantagem da forte interação envolvendo vários íons de terras-raras (impurezas) dopando o material hospedeiro, proporcionando condições para o assim chamado processo de sensibilização, em que as espécies excitadas por um bombeamento de fótons transferem a sua excitação para as outras espécies presentes na matriz. A interação de pares de íons referida como transferência de energia tem sido amplamente investigada em amostras dopadas com Er^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} sensibilizados por itérbio trivalente [1-12]. Novos materiais vítreos apropriados para o desenvolvimento de fontes de emissão visível e/ou luz branca de estado sólido baseados em conversores ascendentes excitado por radiação no infravermelho, também têm atraído muita atenção nos últimos anos [13-18].

As impurezas, como são mais conhecidos os íons terras-raras na matriz hospedeira, são os responsáveis pela conversão ascendente de frequência e são chamados de elementos ativos do meio, sendo elas que interagem com a radiação eletromagnética da

fonte de excitação para gerando o fenômeno. Através dessa interação, os íons terras-raras absorvem fótons de baixa energia adquirindo configurações mais energéticas, onde depois de um certo tempo decaem para estados menos energéticos emitindo radiação na forma de fluorescência por fótons ou de vibrações da rede por fônons.

Neste trabalho é proposto a geração de luz branca com baixa temperatura de cor correlacionada decorrente da transferência de energia cooperativa de pares de íons de Yb^{3+} para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} através do processo de conversão ascendente de frequência. Já se sabe que íons terras-raras como Eu^{3+} e Tb^{3+} , separadamente, sensibilizados por Yb^{3+} têm muitas aplicações para dispositivos fotônicos [13-19]. Porém, não há registro na literatura de que vidros co-dopados com Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+} tenham sido investigados. Nos capítulos seguintes, será apresentado o estudo sobre a CAF desses elementos terras-raras na matriz hospedeira e posteriormente os principais resultados obtidos.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Auzel, **Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer**, Proc. IEEE **61**, 758 (1976).
- [2] J. C. Wright, **Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials**, Top. Appl Phys. **15**, 239 (1975).
- [3] D.C Hanna, R. M. Percival, I. R. Perry, R. G. Smart, J. E. Townsend, A. C. Tropper, **Frequency upconversion in Tm- and Yb:Tm-doped silica fibers**, Opt. Comm. **78**, 187 (1990).
- [4] Y-M. Hua, Q. Li, Y-L Chen, Y-X Chen, **Frequency upconversion in Er³⁺- and Yb³⁺/Er³⁺-doped silica fibers**, Opt. Comm. **88**, 441 (1992).
- [5] A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, J. A. Medeiros Neto, N. Aranha, **Upconversion fluorescence spectroscopy of Er³⁺/Yb³⁺-doped heavy metal Bi₂O₃-Na₂O-Nb₂O₅-GeO₂ glass**, J. Appl. Phys. **83**, 604 (1998).
- [6] A. S. Oliveira, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, A. S. B. Sombra, J. A. Medeiros Neto, Y. Messaddeq, **Frequency upconversion in Er³⁺/Yb³⁺-codoped chalcogenide glass** App. Phys. Lett. **72**, 753 (1998).
- [7] D. M. Baney, G. Rankin, K. W. Chang, **Simultaneous blue and green upconversion lasing in a laser-diode-pumped Pr³⁺/Yb³⁺ doped fluoride fiber laser**, Appl. Phys. Lett. **69**, 1662 (1996).
- [8] T. R. Gosnell, **Avalanche assisted upconversion in Pr³⁺/Yb³⁺-doped ZBLAN glass**, Elect. Lett. **33**, 411 (1997).
- [9] I. R. Martin, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, M. E. Torres, V. D. Rodrigues, **Cooperative energy transfer in Yb³⁺-Tb³⁺ codoped silica sol-gel glasses**, J. Appl. Phys. **89**, 2520 (2001).
- [10] G. M. Salley, R. Valiente, H. U. Gudel, **Luminescence upconversion mechanisms in Yb³⁺-Tb³⁺ systems**, J. Lumin. **94-95**, 305 (2001).

- [11] J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto, K. Kadono, **Energy transfer process and Tb³⁺ up-conversion luminescence in Nd³⁺-Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped fluorozirconate glasses**, J. Lumin. **86**, 23 (2000).
- [12] M. V. D. Vermelho, P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, **Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass**, **102-103**, 762 (2003).
- [13] G. S. Maciel, A. Biswas, P. N. Prasad, **Infrared-to-visible Eu³⁺ energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb³⁺ ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass**, Opt. Commun. **178**, 65 (2000).
- [14] H. Wang, C-K. Duan, P. A. Tanner, **Visible Upconversion Luminescence from Y₂O₃:Eu³⁺, Yb³⁺**, J. Phys. Chem. C **112**, 16651 (2008).
- [15] Y. Dwivedi, A. Rai, S. B. Rai, **Energy transfer in Er:Eu:Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher**, J. Lumin. **129**, 629 (2009).
- [16] Y. Dwivedi, A. Rai, S. B. Rai, **Stokes and anti-Stokes luminescence from Eu/Yb:BaB₄O₇ nanocrystals**, Opt. Matt. **32**, 913 (2010).
- [17] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Fu, J. Huang, Y. Zhang, B. Fan, X. Zhang, **Sensitized Yb³⁺ luminescence of Eu₃₊/Yb₃₊ co-doped fluorosilicate glass ceramics**, J. Am. Ceram. Soc. **95**, 1042 (2012).
- [18] Y. Dwivedi, S. C. Zílio, **Infrared cascade and cooperative multicolor upconversion emissions in Y₈V₂O₁₇:Eu:Yb nanophosphors**, Opt. Express **21**, 4717 (2013).
- [19] V. Jubera, A. Garcia, J. P. Chaminade, F. Guillen, J. Sablayrolles and C. Fouassier, **Yb³⁺ and Yb³⁺-Eu³⁺ luminescent properties of the Li₂Lu₅O₄(BO₃)₃ phase**, Journal of Luminescence **124**, 10-14(2007).

Capítulo 2

Fundamentos da Conversão

Ascendente de Frequência e Íons

Terras-Raras

2.1 Conversão ascendente de frequência

No final da década de 50, N. Bloembergen demonstrou pela primeira vez, com o intuito de construir um contador de fótons de estado sólido para infravermelho, o método da conversão ascendente de frequência (CAF). Esse método consiste em converter radiação de comprimentos de onda maiores (menor energia) em comprimentos de ondas menores (maior energia) [1]. A conversão ascendente de frequência, mais conhecida como *“frequency Upconversion”*, não viola o princípio da conservação de energia, visto que dois ou mais fótons de menor energia são necessários para gerar um fóton de alta energia. Os processos de absorção e emissão ocorrem através da interação de

um único íon ou, por vários deles nos chamados processos cooperativos, onde um ou mais íons transferem energia para os íons vizinhos. Neste caso, esse íon é chamado de doador ou sensibilizador, pois ele absorve a radiação da fonte de excitação e transfere energia para um íon vizinho, chamado de aceitador, o qual completa o processo emitindo radiação com energia maior do que a energia que foi absorvida da fonte de excitação. Essa energia emitida pode ser na forma de fluorescência, através dos fótons ou de modos vibracionais da matriz hospedeira através dos fônons. O método da CAF possui um grande número de aplicações tecnológicas, tais como: mostradores de estado sólido, diagnósticos biomédicos, transmissão óptica de dados de alta densidade, oscilação laser, sensores ópticos de temperatura, indicadores de infravermelho, dentre outras [2]. Para uma maior eficiência nos diferentes processo de CAF, é desejável que mais fótons e menos fônons sejam emitidos. Pode-se medir a eficiência da CAF como sendo:

$$\eta = \frac{(P_{CAF})}{(P_{abs})^n}, \quad (2.1)$$

onde P_{CAF} é a potência dos fótons emitidos, P_{abs} é potência dos fótons absorvidos e n é o número de fótons absorvidos para criar um fóton por CAF.

A eficiência para cada processo de geração de CAF mostrado neste trabalho é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Eficiência para os diferentes processos de geração de CAF

Processos de geração de CAF	Eficiência
CAF por absorção sequencial de fótons	$\eta = 10^{-5} cm^2/W$
CAF por absorção simultânea de dois fótons	$\eta = 10^{-13} cm^2/W$
CAF por transferência de energia	$\eta = 10^{-3} cm^2/W$
CAF por luminescência cooperativa	$\eta = 10^{-8} cm^2/W$
CAF por sensibilização cooperativa	$\eta = 10^{-6} cm^2/W$

A conversão ascendente de frequência é resultado da interação do campo eletromagnético com o meio material [3]. Este meio material é formado pela matriz hospedeira e suas impurezas, que são os átomos da série dos lantanídeos, mais conhecidos como elementos terras-raras, sendo eles os responsáveis pelo processo de conversão ascendente de frequência. Esses átomos podem ser facilmente incorporados na matriz hospedeira através de processos químicos, e nesses casos, o estado de ionização mais comum é o trivalente, ou seja, possuem três elétrons a menos do que no estado neutro, como pode-se observar na Tabela 2.2 as suas respectivas configurações eletrônicas.

Tabela 2.2: Íons terras-raras e suas configurações eletrônicas [3]

Nome e Símbolo	Número atômico	Configuração eletrônica neutra	Configuração eletrônica trivalente	Raio iônico Å
Lantânio (La)	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1,061
Cério (Ce)	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f	1,034
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	1,013
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	0,995
Promécio (Pm)	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0,979
Samário (Sm)	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0,964
Európio (Eu)	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0,950
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0,938
Térbio (Tb)	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	0,923
Disprósio (Dy)	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0,908
Hólmio (Ho)	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0,894
Érbio (Er)	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0,881
Túlio (Tm)	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0,869
Ítérbio (Yb)	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,858
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,848

2.2 Processos de conversão ascendente de frequência

Alguns processos não lineares¹ originam os fótons de CAF, sendo eles por absorção sequencial de fótons, absorção simultânea de dois fótons, transferência de energia, luminescência cooperativa e por sensibilização cooperativa. Todos esses processos podem

¹São processos onde a intensidade da luz é muito alta, como por exemplo radiação de lasers

ser ressonantes ou não. Quando não ressonantes, é necessária a participação de fônons da rede para manter o processo de interação luz-matéria energeticamente equilibrado. A seguir são descritos esses processos de CAF em vidros dopados com íons terras-raras e também algumas aplicações nas quais esses processos são utilizados.

2.2.1 CAF por absorção de estado excitado

Este processo foi demonstrado por Bloembergen em 1959, sendo necessário apenas um íon para ser observado [1]. Desde então, muitos pesquisadores utilizam esta técnica de absorções sucessivas de vários fótons pelo mesmo íon, gerando fluorescência com frequências maiores que a da fonte de excitação. A Figura 2.1 ilustra o esquema dos níveis de energia para geração de CAF por absorção sequencial de fótons. Inicialmente, com o íon no estado fundamental, ocorre absorção na frequência ω_1 movendo esse íon para o nível excitado 2. Já no primeiro estado excitado, o íon absorve uma frequência ω_2 e é promovido ao nível 3 (segundo estado excitado). Nesse nível, o íon decai para o estado fundamental emitindo fluorescência por CAF com uma frequência ω_F , sendo a frequência de emissão ω_F maior que as frequências de absorção ω_1 e ω_2 .

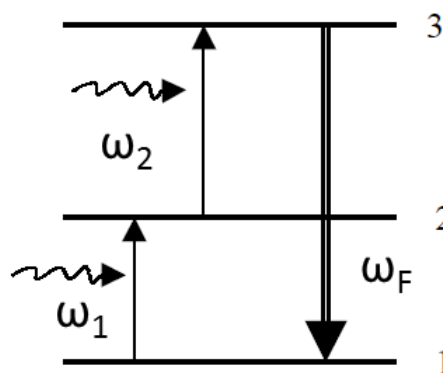


Figura 2.1: Absorção sequencial de dois fótons

Embora na Figura 2.1, observe-se a absorção ressonante nos dois passos da excitação do nível emissor, o mecanismo mais comum é o de excitação Stokes² ou anti-Stokes³, ou seja, com a participação de fônons da matriz hospedeira [4]. O processo de geração de CAF por absorção sequencial de fótons encontra várias aplicações, principalmente na construção de lasers [3]. O primeiro laser utilizando este processo foi demonstrado em 1986 em um cristal de YAIO_3 dopado com Er^{3+} e operava em modo contínuo em 550 nm e 77 K [5]. Outro exemplo de aplicação de CAF por absorção sequencial de fótons é em mostradores coloridos tridimensionais de estado sólido. Alguns pesquisadores propuseram um mostrador volumétrico capaz de exibir objetos tridimensionais em tempo real podendo ser observado de qualquer ângulo independente do lado do mostrador [6]. A imagem é gerada pelas cores primárias, vermelha, verde e azul que são obtidas por absorção sequencial de fótons em um vidro fluoreto de metal pesado dopado com Pr^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} [3].

2.2.2 CAF por absorção simultânea de dois fótons

Assim como no processo de geração de CAF por absorção sequencial de dois fótons, esse processo também só envolve apenas um íon [1]. No estado fundamental, o íon absorve simultaneamente dois fótons da fonte de excitação com frequência ω e é excitado ao nível 2, de onde decai emitindo fluorescência por CAF com frequência ω_F maior que a frequência ω . A característica fundamental deste processo é que cada fóton individualmente não tem a energia necessária para excitar o íon para o nível 2. Sendo assim, a diferença de energia entre os níveis 1 e 2 é alcançada pela absorção simultânea de dois fótons de frequência ω , como observa-se na Figura 2.2.

Este processo de CAF foi proposto pela primeira vez por Goppert-Mayer que calculou a probabilidade de ocorrência de um processo, onde um átomo é excitado por dois fótons de energias diferentes cuja soma é igual à diferença em energia entre os estados

²A radiação emitida possui comprimento de onda maior do que a absorvida

³A radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação usada na excitação

inicial e excitado. Este processo óptico é não-linear e de terceira ordem. A geração de CAF por absorção simultânea de dois fótons não é muito utilizada devido à baixa eficiência desse processo se comparado a outros processos de geração de CAF, como observado na Tabela 2.1.

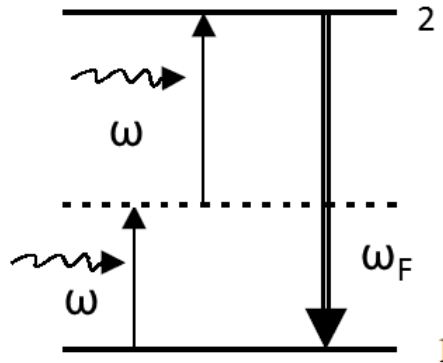


Figura 2.2: Absorção simultânea de dois fótons

2.2.3 CAF por transferência de energia

O processo de geração de CAF por transferência de energia, diferente dos processos anteriores, envolve dois ou mais íons, sendo um íon chamado de sensibilizador ou doador, e o outro é chamado de ativador ou aceitador. O íon sensibilizador absorve fótons de bombeamento e, em seguida, transfere sua energia de excitação para o íon aceitador. Se o íon aceitador estiver no estado fundamental, ele irá para um estado excitado. Caso esse íon já esteja num estado excitado, irá para um outro estado mais excitado, onde poderá decair radiativamente emitindo fluorescência por CAF. Esse processo foi mostrado em 1966 por Auzel, quando trabalhou com uma matriz de vidro germanto dopada com Yb^{3+} - Er^{3+} [7]. Ele observou que a geração de CAF por transferência de energia também acontecia entre estados excitados diminuindo a emissão dos níveis emissores (aumentando a reabsorção).

Na Figura 2.3, pode-se observar os mecanismos de geração de CAF por transferência de energia ressonante sequencial em dois passos.

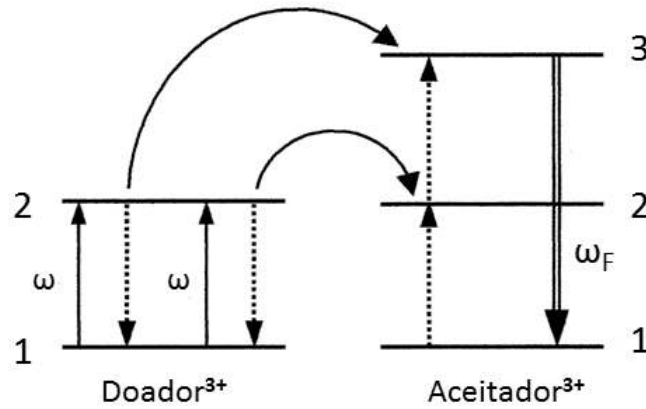


Figura 2.3: Geração de CAF por transferência de energia ressonante.

Contudo, muitas vezes a geração de CAF acontece com processos não ressonantes em que é necessária a participação de fônons da rede, através de emissão ou absorção, para que a condição de conservação de energia seja obedecida, como mostrado na Figura 2.4.

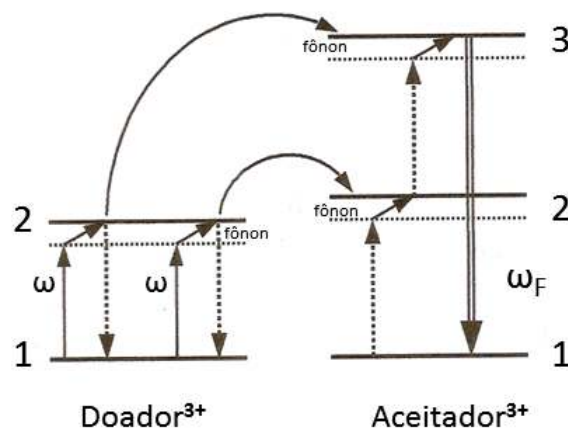


Figura 2.4: Geração de CAF através de excitação e transferência de energia assistidas por fônons em mecanismo anti-Stokes.

Pode-se observar que tanto a excitação e as transferências de energias são processos anti-Stokes assistidos por fônons. Também é possível gerar CAF por processos Stokes assistidos por fônons. Assim, os processos que envolvem absorção de fônons, são normalmente bastante atenuados a baixas temperaturas, já que a população de fônons na amostra fica reduzida (processo anti - Stokes). É possível gerar CAF por transferência de energia não só com íons diferentes, mas, também com íons iguais. Como esse processo resulta da interação de dois ou mais íons, a eficiência desse processo depende das concentrações dos íons doador e aceitador. A geração por transferência de energia, assim como a geração por absorção sequencial de fótons, requer a presença de um nível metaestável no íon terra-rara. Dessa forma, muitos íons que exibem CAF por absorção sequencial também demonstram CAF por transferência de energia. Desde que foi observada pela primeira vez a geração de CAF por transferência de energia é muito utilizada na construção de lasers operando nos mais variados comprimentos de onda e, também, está crescendo a sua utilização em sensores de temperatura e na geração de cores primárias para mostradores coloridos de estado sólido [3].

2.2.4 CAF por luminescência cooperativa

O processo de geração de CAF por luminescência cooperativa foi identificado pela primeira vez, entre dois íons de Yb^{3+} em cristais de YbPO_4 , por Nakazawa e Shinoya em 1970 [8]. Nesse processo, dois íons inicialmente nos estados excitados α_1 e β_1 , decaem simultaneamente, e geram luminescência cooperativa com energia maior que a energia da transição realizada por cada íon isolado, como observa-se na Figura 2.5. Este processo foi observado entre dois íons de Yb^{3+} , em cristais de YbPO_4 , gerando luminescência cooperativa a 497 nm. Essa causada pela interação Coulombiana entre íons e tem uma forte dependência com a distância interatômicas dos íons, e portanto, de suas concentrações.

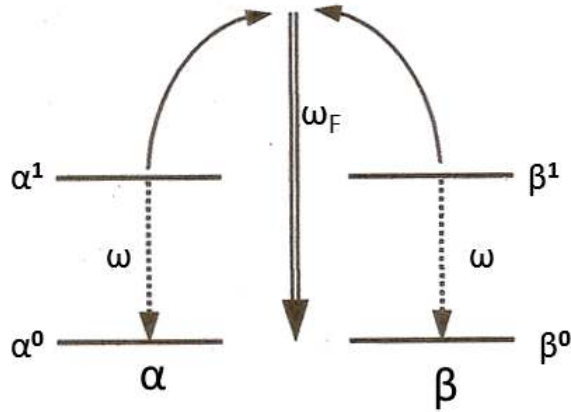


Figura 2.5: Geração de CAF por luminescência cooperativa

O processo de geração de CAF por luminescência cooperativa pode ocorrer em íons de mesma espécie mas, também, em íons de espécies diferentes, e o mecanismo de excitação dos íons pode ser ressonante ou não ressonante [3]. No experimento realizado por Nakazawa e Shinoya, este método de geração de CAF revelou uma baixa eficiência ($\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$) [8]. Este processo foi proposto como prova da formação de “clusters” de íons, ou seja, de agrupamentos de íons, devido à proximidade entre eles.

2.2.5 CAF por sensibilização cooperativa

O processo de geração de CAF por sensibilização cooperativa é composto por dois íons α e β , inicialmente nos estados excitados α^1 e β^1 . Após eles decaírem transferem sua energia para um terceiro íon λ , em uma única transferência de energia, promovendo-o para o estado excitado λ^1 , de onde λ pode decair gerando fluorescência por CAF. Esse mecanismo foi primeiramente observado por Livanova e Ostermayer trabalhando independente em sistemas de $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ [9,10]. Nestes sistemas dois íons de Yb^{3+} sensibilizavam cooperativamente um íon de Tb^{3+} . Pode-se observar na Figura 2.6 que os íons α e β se comportam cooperativamente como sensibilizadores do íon λ . Ver-se, também na Figura 2.6 que, uma única transferência de energia do íon α ou do íon β não seria suficiente para excitar o íon λ .

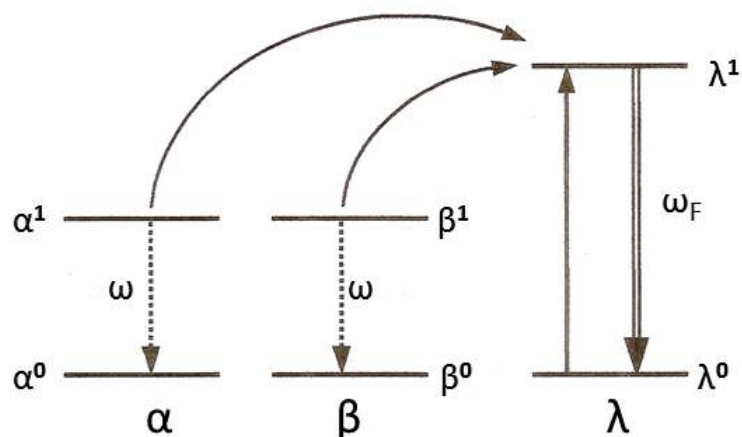


Figura 2.6: Geração de CAF por sensibilização cooperativa

Como exemplo da aplicação desse processo, CAF por sensibilização cooperativa foi gerada em cristais de fluoreto de cálcio e fluoreto de estrôncio co-dopados com Tb^{3+}/Yb^{3+} com eficiência de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$ [11]. Usando também os íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} como dopantes, transferência de energia cooperativa foi demonstrada em vidro fluoroindato [12] e em vidro fabricado com a técnica do *sol-gel* [13].

2.3 Íons terras-raras

Segundo a IUPAC ⁴, os terras-raras (TRs) são elementos de transição interna da série dos lantanídeos, ou seja, elementos químicos com número atômico Z entre 57 e 71 da tabela periódica aos quais se juntam o escândio ($Z=21$) e o ítrio ($Z=39$), devido a suas propriedades físico-químicas semelhantes aos dos elementos da série dos lantanídeos. Destes elementos, apenas o escândio e o ítrio não derivam da configuração do gás nobre Xenônio ($Z=54$).

Os primeiros relatos de elementos terras-raras remonta ao final do século XVIII, quando C. A. Arrhenius encontrou um material nas minas de feldspato em Ytterby, na

⁴International Union of Pure and Applied Chemistry

Suécia. A partir das amostras de Arrhenius, o químico finlandês Johan Gadolin isolou o óxido deste mineral - que também ficou conhecido como gadolinita, em sua homenagem - e o batizou de ytteria, como referência a Ytterby. Anos depois, em 1803, analisando esse mesmo mineral, que passou a ser chamado de Gadolinita em homenagem a Gadolin, um grupo de químicos descobriu uma outra terra, conhecida como Céria, que ganhou esse nome devido ao fato do asteroide Ceres ter sido recém-descoberto em 1801. Pouco a pouco estes óxidos começaram a ser encontrados em muitos outros minerais. Somente no século XX, com a utilização de técnicas de raios - X aplicadas ao estudo de difração em cristais, foi possível determinar todas as terras-raras. Esses elementos são encontrados principalmente nos minerais bastnaesita ⁵ e monazita ⁶, entre outros [14]. Apesar de serem chamados de terras-raras, sua ocorrência na natureza e as reservas atualmente conhecidas são relativamente abundantes, por exemplo, os íons de Túlio (Z=69) e Lutécio (Z=71) são os íons de terras-raras menos presente na crosta terrestre com 0.5 ppm e 0.8 ppm, respectivamente, entretanto são mais abundantes que a prata (Z=47, 0.07 ppm) e o bismuto (Z=83, 0.008 ppm) [15]. No Brasil, o mineral utilizado industrialmente para obtenção desses elementos é a monazita. Nas maiores reservas mundiais, que são a China e os Estados Unidos, as terras-raras estão contidas em bastnaesita [16].

Restringindo-se ao campo da óptica, observa-se que o interesse deste ramo da ciência pelos elementos terras-raras teve início em 1906, quando o cientista francês J. Becquerel, ao fazer experiências com sais destes elementos, descobriu que as linhas de absorção dos íons terras-raras ficam muito finas à baixas temperaturas, por volta de 85K. Posteriormente à medida que a mecânica quântica foi fornecendo as ferramentas teóricas, começaram a surgir trabalhos como os de Bethe, Kramers e de Van Vleck atribuindo as estreitas linhas do espectro de absorção dos terras-raras (em cristais) às transições intraconfiguracionais 4f. Mais tarde, com o desenvolvimento da teoria de grupos e da teoria do campo cristalino, ocorreu um grande progresso no conhecimento de processos ópticos dos terras-raras em cristais. Com isso, passaram a aparecer estudos

⁵É um mineral formado pela combinação de fluoretos e carbonatos dos elementos Ítrio (Z=39), Lantânio(Z=57) e Cério (Z=58)

⁶É um mineral formado por fosfato de Ítrio (Z=39), Lantânio(Z=57), Cério (Z=58) e Neodímio (Z=60)

de transferência não radiativa de excitação entre íons terras-raras e estudos de supressão da fluorescência [17].

2.3.1 Propriedades dos elementos terras-raras

Sem considerar os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y), os elementos terras-raras apresentam uma configuração eletrônica de camadas completas do gás nobre xenônio (Xe) = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ seguida pelo preenchimento progressivo da camada 4f com n elétrons (Xe) $4f^n 5d^1 6s^2$ (apenas os elementos o Lantânio, o Cério, o Gadolínio e o Lutécio apresentam a subcamada $5d^1$) onde $n = 0, 1, 2, \dots, 14$, podendo apresentar vários estados de oxidação, sendo o estado trivalente o mais comum por ser este termodinamicamente mais estável. Eventualmente, podem aparecer íons TR com estado de oxidação +2 ou +4 para elementos que podem adquirir em seus orbitais, configurações vazias, semipreenchidas ou totalmente preenchidas. Na configuração trivalente os dois elétrons da subcamada 6s e um elétron da subcamada 5d (ou um elétron da subcamada 4f caso não possua elétron 5d) são removidos [18]. Os elétrons da subcamada 4f, que são os elétrons opticamente ativos dos íons terras-raras são blindados eletrostaticamente pelas subcamadas que estão preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ devido ao fato das funções de onda dos elétrons 4f terem raio médio inferior ao das funções 5s e 5p conforme pode ser observado na Figura 2.7. A pouca influência do ambiente externo ao íon TR sobre as transições ópticas dentro da camada 4f, devido a blindagem pelos orbitais 5s e 5p, produz linhas espectrais resultantes com largura de linhas espectrais relativamente estreitas (≈ 10 nm). Devido a essas características, íons terras raras são utilizados como dopantes em materiais amorfos e cristais para aplicações em dispositivos fotônicos, como por exemplo, em amplificadores e lasers onde o parâmetro ganho, nesses dispositivos, é inversamente proporcional a largura de linha [19].

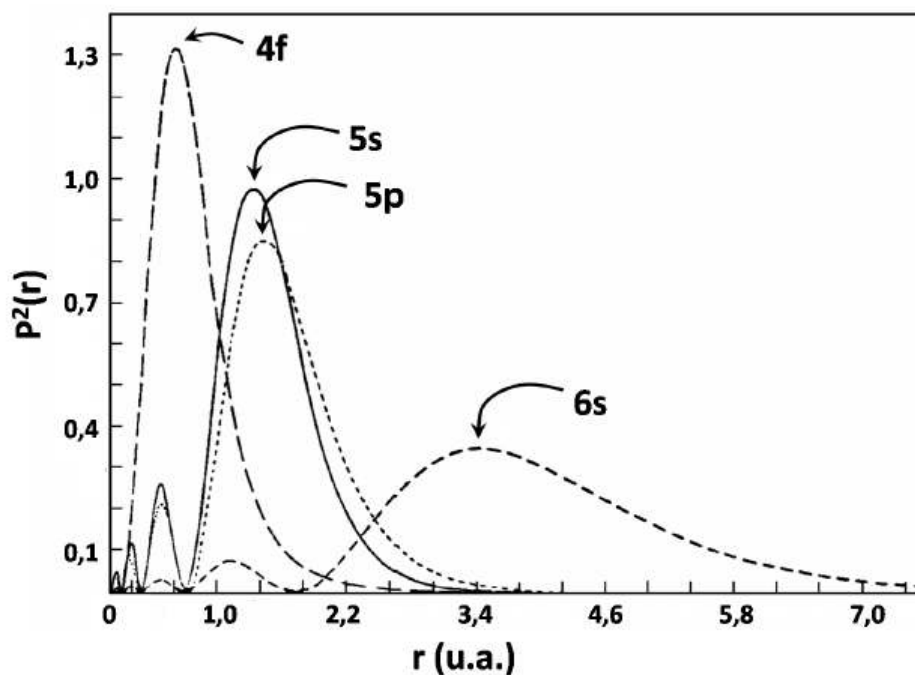


Figura 2.7: Distribuição radial de cargas para o Gd^{3+} .
[14]

Os íons trivalentes TR^{3+} apresentam o fenômeno denominado de contração lanthanídea, ou seja, à medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores. Essa contração é decorrente da blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro do mesmo orbital. A carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam, quando se percorre a série dos lantanídeos, assim, a cada elétron adicionado a carga efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho e volume da configuração $4f^n$ [20]. Atualmente, as principais aplicações dos compostos de lantanídeos no Brasil estão na composição e polimentos de vidros e lentes especiais e materiais luminescentes. A composição da matriz influencia na facilidade com que o íon de TR absorve a luz da fonte de excitação. A matriz ideal é aquela que quando dopada com íons de terras-raras permite uma boa combinação das seguintes propriedades espectroscópicas: alta absorção no comprimento de onda do bombeio, alta emissão no comprimento de onda em que ocorre a amplificação da luz, tempo de vida de fluorescência longo, boa estabilidade química e resistências mecânica e térmica que suportem a potência do laser de excitação, sem fraturar o material [21].

2.3.2 Íons terras-raras em cristais e/ou vidros

Existem muitas aplicações dos íons TR dopando matrizes vítreas e cristais. Mas, devido à facilidade de produção em larga escala e em diferentes formas e tamanhos, menor tempo de preparo, entre outras, a utilização de íons TR nas matrizes vítreas são mais vantajosas do que em cristais [15]. Antigamente, por apresentarem transições muito estreitas nos cristais, grande parte dos estudos espectroscópicos dos terras-raras era feita nesses hospedeiros. Hoje em dia, a maioria dos sólidos de interesse prático tem natureza vítrea, e não cristalina, ou seja, a vizinhança de cada íon não necessariamente é a mesma, pois o vidro possui uma estrutura irregular e não periódica. Assim, a perturbação do hamiltoniano varia de íon para íon, implicando em conjuntos energéticos diferentes por pequenos valores de energia [17].

2.3.3 Níveis de energia e interação spin-órbita

Os níveis de energia para os íons terras raras são originados de transições dentro da camada 4f, sendo assim, considera-se somente as interações entre os elétrons 4f, visto que estamos interessados nos níveis de energia desta subcamada. Isso pode ser feito pois todas as outras subcamadas eletrônicas estão completamente preenchidas, assumindo simetria esférica e não contribuindo para determinar os níveis de energia desses elétrons.

Os níveis de energia para a subcamada 4f são encontrados resolvendo a equação de Schrödinger. Assim o hamiltoniano que determina os níveis de energia para os íons terra-rara pode ser escrito como [14]:

$$H = -\overbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_T} \nabla_i^2}^{H_{cc}} - \overbrace{\sum_{i=1}^{N_T} \frac{Z^* e^2}{r_i}}^{H_c} + \overbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}^{H_e} + \overbrace{\sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i}^{H_{so}}. \quad (2.2)$$

Na Equação 2.2, N_T é o número total de elétrons, Z^*e é a carga nuclear efetiva e N é o número de elétrons na subcamada 4f, que varia de $N = (1, 2, 3, \dots, 14)$ dependendo do íon. O primeiro termo da equação representa a energia cinética dos elétrons e o segundo a energia columbiana dos elétrons no campo central do núcleo, cuja soma é H_{cc} . O terceiro termo, H_e leva em conta as forças de repulsão entre pares de elétrons e o quarto, H_{so} é devido a interação spin-órbita, onde \vec{S}_i é o momento angular de spin do i -ésimo elétron, \vec{L}_i é o momento angular orbital e $\zeta(r_i)$ o parâmetro de acoplamento spin-órbita que dado por [3]:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2mc^2r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}, \quad (2.3)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial no qual o elétron está se movendo. A interação spin-órbita é originada a partir da interação entre o campo magnético interno do átomo e o momento do dipolo magnético de spin. Este campo interno é consequência do momento angular orbital do elétron. Esse mecanismo acopla os dois momentos angulares de forma que gera um momento angular total J, dado por $J = L+S$ [18].

Como as transições nos íons terras-raras são descritas por estados não degenerados da configuração 4f, o termo H_{cc} da Equação 2.2 não contribuem para a estrutura de níveis dessa camada, pois são esfericamente simétricos e, portanto, não conseguem levantar sua degenerescência. Essa degenerescência é removida pelos dois últimos termos do hamiltoniano, que são a repulsão coulombiana e a interação spin - órbita. Assim a Equação 2.2 pode então ser reescrita como [14]:

$$H' = H_e + H_{so} \quad (2.4)$$

Na teoria atômica, existem dois casos limites para os tamanhos relativos dessas interações. No primeiro caso, $H_e \gg H_{so}$, observa-se o chamado acoplamento LS (ou acoplamento Russel-Saunders), onde a interação spin-órbita é uma pequena perturbação na estrutura de níveis de energia, obtida diagonalizando-se H_e . Esse limite é válido para

os elementos com pequeno número de elétrons, por isso não serve para os terras raras. Quanto ao segundo caso, $H_e \ll H_{so}$, tem-se a interação spin-órbita muito maior que a interação coulombiana e o acoplamento é chamado JJ . Nesse caso é observado em elementos com grande número de elétrons, porém, nos íons TR, as magnitudes dos termos da Equação 2.4 são tais que a interação coulombiana é maior que a interação spin-órbita, mas não o suficiente para admitirmos o acoplamento Russell-Saunders. Essa situação é chamada acoplamento intermediário. Assim, para a obtenção dos níveis de energia dos terras-aras, é preciso calcular os elementos de matriz do hamiltoniano dado na Equação 2.4. É comum, para isso, usar uma base de autofunções do acoplamento LS , e, assim, as autofunções de H' ficam escritas como combinações lineares de funções de onda puras tipo Russell-Saunders, onde o módulo ao quadrado de cada coeficiente representa a probabilidade de o sistema ser encontrado no respectivo autoestado do acoplamento LS . Dessa forma, a nomenclatura dos níveis é dada pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$ [14]. A base teórica utilizada para explicar as transições na camada $4f^N$ foi desenvolvida independentemente por Judd e Ofelt [22,23]. A Figura 2.8 mostra os níveis de energia para os diferentes tipos de íons terras raras.

Os níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes livres mostrados na Figura 2.8 são degenerados, com degenerescência $2J + 1$. Mas, como trabalhamos com sólidos dopados com íons terras-raras, precisamos conhecer o efeito do material sobre os íons. Quando o íon é introduzido no sólido, ele sofre a ação de um potencial V_c , devido ao campo cristalino da rede hospedeira, dado por:

$$V_c = \sum_i \sum_j \frac{-eQ}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.5)$$

onde Q é a carga elétrica do núcleo do íon da rede na posição R_j e e é a carga do elétron na posição r_i .

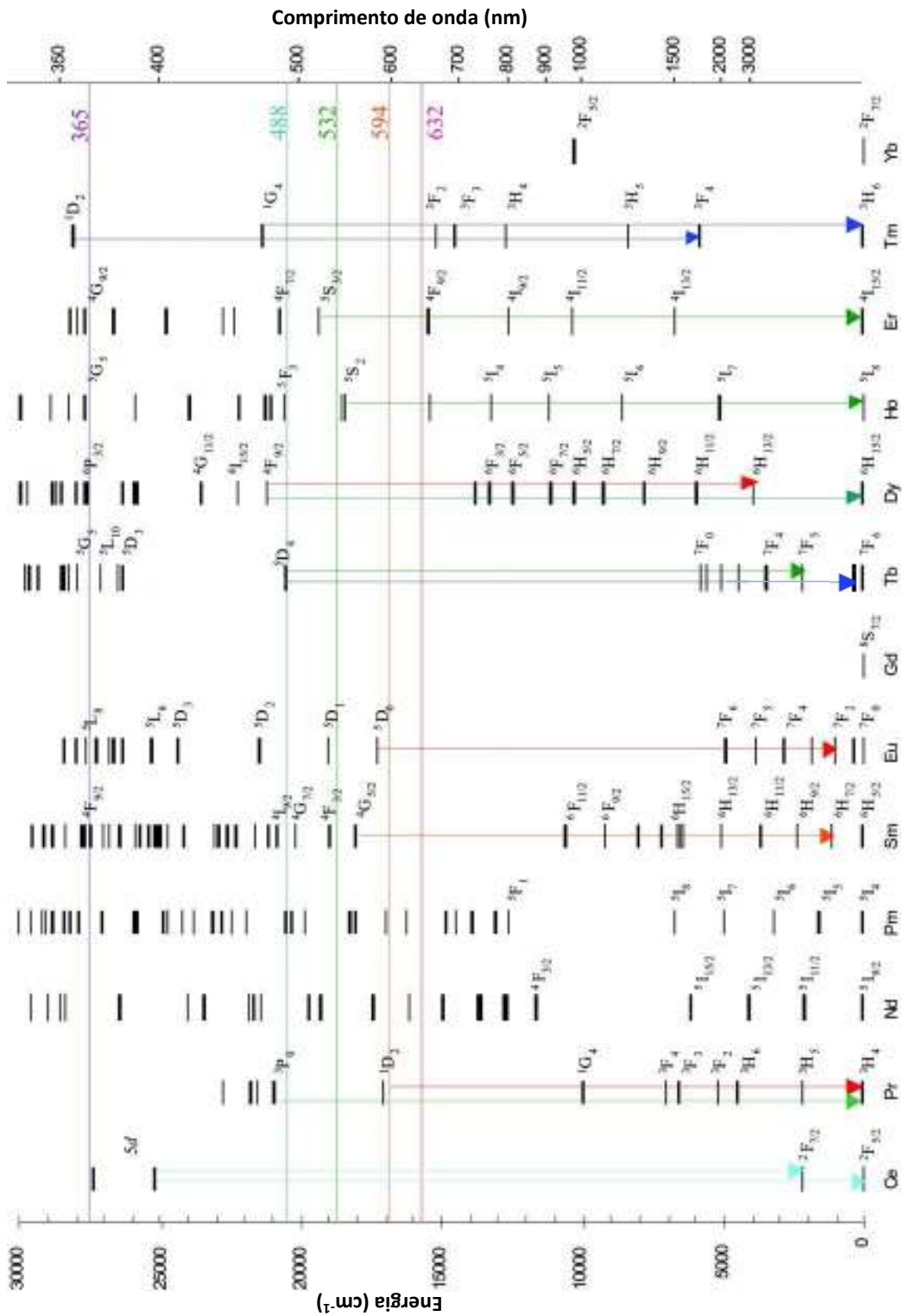


Figura 2.8: Diagrama de níveis de energia de íons terras-raras. [24]

O campo cristalino distorce as camadas fechadas do íon terra-rara, no entanto, na camada não fechada $4f$ ele remove até certo grau, a degenerescência $2J+1$ dos níveis de energia dos íons terras raras livres determinados pelo hamiltoniano da Equação 2.4.

Esse efeito, produzido pela interação do campo cristalino com os elétrons da subcamada 4f é conhecido como efeito Stark. A Figura 2.9 ilustra a quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íon Er^{3+} levando em consideração as perturbação H_e , H_{so} e do potencial V_c [19].

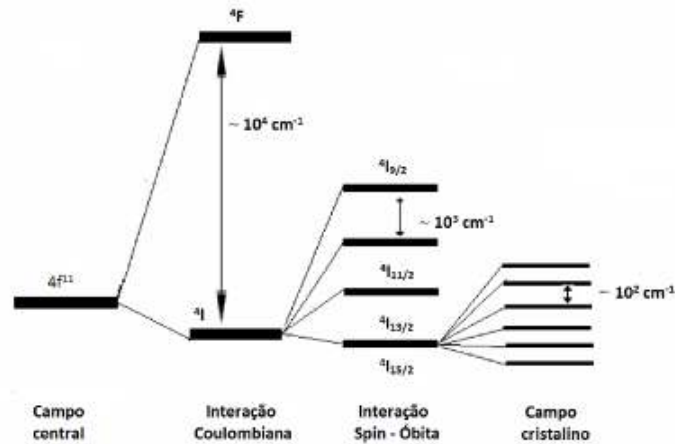


Figura 2.9: Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+} . [19]

Alguns experimentos mostram que para os íons terras-raras trivalentes, a separação entre níveis produzidos pelo campo cristalino (poucas centenas de cm^{-1}) é muito menor que aquela produzida pelos estados ds íons livres (milhares de cm^{-1}). Isso mostra que para entender a separação produzida por V_c , é pode-se tratá-la como uma perturbação nos níveis do hamiltoniano da Equação. 2.4 [3].

Como pôde-se observar, o estudo de CAF com íons terras-raras ainda está em evidência e têm atraído muito interesse científico e tecnológico nos últimos tempos devido as suas diferentes aplicações (laser, sensores ópticos, mostradores coloridos, entre outras) e, nesse campo, lacunas ainda podem ser preenchidas. No decorrer dessa dissertação, será destacada a geração de CAF em fósforos vítreos (vidros fluorogermanato) do tipo $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ dopado com Eu/Tb/Yb e a análise de suas propriedades luminescentes em função da potência de excitação e da concentração dos íons terras-raras.

2.4 Referências Bibliográficas

- [1] N. BLOEMBERGEN, **Solid state infrared quantum counters**, Physical Review Letters **2**, 84 (1959).
- [2] F. Auzel, **Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer**, Proc. IEEE **61**, 758 (1976).
- [3] P. V. dos Santos, **Esfeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terras-raras**, Tese de doutorado, Departamento de Física, UFAL, (2003).
- [4] F. Auzel, **Multiphono-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions**, Phys. Rev. B **13**, 2809 (1976).
- [5] J. H. Bechtel and W. L. Smith, **Two-photon absorption in semiconductors with picosecond laser pulses**, Phys. Rev. B **13**, 3515-3522(1976).
- [6] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston and Macfarlane, **A three-color, solid-state, three-dimensional display**, Science **273**, 1185(1996).
- [7] F. Auzel, **Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres reres dans un tungstate mixte et dans un verre**, C. R. Acad. Sci. Paris B **262**, 1016-1019(1966).
- [8] E. Nakazawa and S. Shionnoya, **Cooperative luminescence in YbPO₄**, Phys. Rev. Lett. **25**(25), 1710(1970).
- [9] L.D. Livanova, I. G. Saitkulov and A. L. Stolov, **Summation processes for quanta in CaF and SrF single crystal activated with Tb and Yb**, Sov. Phys. - Solid State **11**, 750(1969).
- [10] F. W Ostermayer and L. G. Van Uitert, **Cooperative energy transfer from Yb³⁺ to Tb³⁺ in YF₃**, Phys. Rev. B **1**, 4208(1970).
- [11] F. Auzel, **Upconversion processes in coupled ion system**, J. Luminescence **45**,

341(1990).

[12] E. Martins, C. B. de Araújo, J. R. Delben, A. S. L. Gomes, B. J. da Costa e Y. Messadeq, **Cooperative frequency upconversion in Yb³⁺ - Tb³⁺ codoped fluoroindate glass**, Opt. Commun. **158**, 61(1998).

[13] I. R. Martin, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. E. Torres and V. D. Rodríguez, **Cooperative energy transfer in Yb³⁺ - Tb³⁺ codoped sílica sol-gel glasses**, J. Appl. Phys. **89**(5), 2520(2001).

[14] M. L. Frej, **Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros Calcogênetos (Ga₁₀Ge₂₅S₆₅) Dopados com Er³⁺**, Dissertação de mestrado, Departamento de Física, UFPE, (2010).

[15] T. S. Martins, P. C. Isolani **Terras raras: aplicações industriais e biológicas**, Quimica nova, **28**(1), 111-117 (2005).

[16] I. A. A. Terra, **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺**, Tese de Doutorado, Escola de engenharia de São Carlos, USP-São Carlos, (2013).

[17] M. J. Silva Brandão, **Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm⁺³ e Nd⁺³**, Dissertação de mestrado, Departamento de Física, UFPE, (2003).

[18] M. A. Rosas, **Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio-itérbio**, Dissertação de mestrado, Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Univasf, (2009).

[19] W. S. Souza, **Fósforos vítreos dopados com érbio e európio para aplicação em LEDs brancos**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFRPE, (2013).

[20] M. J. Barboza, **Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb**, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UEM, (2010).

- [21] R. O. Domingues, **Análise térmica em vidros fluorogermanatos contendo íons terras raras**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFRPE, (2013).
- [22] B. R. Judd, **Optical absorption intensities of rare-earth ions**, Phys. Rev. **127**, 750(1962).
- [23] G. S. Ofelt, **Intensities of crystal spectra of rare-earth ions**, The J. Chem. Phys. **37**, 511(1962).
- [24] M. J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A. G. Frutos, C. L. Powell, K. Yost, P. K. Yuen, U. Müller and J. Lahiri, **Rare earth-doped glass microbarcodes**, PNAS **100**(2), 389-393 (2003).

Capítulo 3

Fundamentos, Materiais e Métodos

3.1 Vidros

No meio científico, não existe consenso quanto à definição dos vidros. No entanto, uma definição clássica muito usada classifica o vidro como um sólido amorfo, não cristalino, que exibe o fenômeno da transição vítrea, determinando em qual intervalo de temperatura o material líquido passa para o estado vítreo, propriedade que diferencia o vidro de um cristal. Os vidros, algumas vezes, são considerados como sendo líquidos super-resfriados, porém apenas alguns líquidos podem ser super-resfriados e formarem vidros [1]. Para formar vidros, é necessário que um líquido seja resfriado até o estado sólido sem cristalizar. Durante o resfriamento do líquido, observa-se na Figura 3.1 a passagem por um temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea, onde um líquido super-resfriado passa por mudança nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas [2]. A transparência, a dureza à temperatura ambiente, a resistência mecânica, a resistência à corrosão e o fácil processamento são exemplos a serem ressaltados que fizeram do vidro um dos materiais mais conhecidos e utilizados no nosso dia-a-dia.

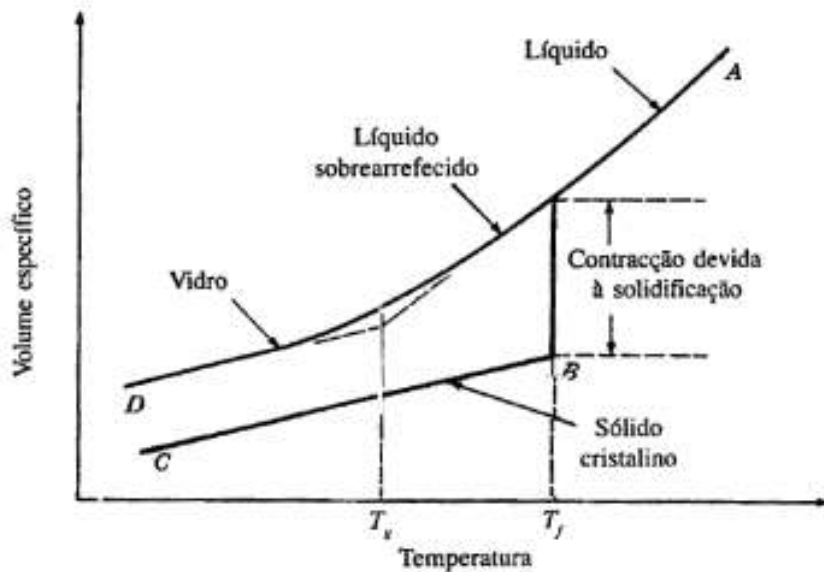


Figura 3.1: Diagrama da solidificação de materiais cristalinos e vidros mostrando as variações de volume específico. T_g é a temperatura de transição vítrea do vidro para uma certa taxa de resfriamento. T_f é a temperatura de fusão do material cristalino. [3]

Os vidros pertencem ao grupo de materiais amorfos, cuja principal característica é a falta de simetria na distribuição dos constituintes moleculares e a não periodicidade da estrutura a longo alcance. Essa característica pode ser percebida pela análise de difração de raios X, onde não aparecem reflexões de acordo com a Lei de Bragg, que por sua vez relata espaçamentos interplanares bem definidos (características de materiais cristalinos) [4], como observado na Figura 3.2.

3.1.1 Vidro $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$

Neste trabalho, é utilizado como substância formadora do vidro o metagermanato de chumbo (PbGeO_3), e como substâncias modificadoras fluoreto de chumbo (PbF_2) e fluoreto de cádmio (CdF_2). Entre as principais vantagens desse vidro especial, tem-se que os sistemas contendo grupos germanatos, obtidos com uma pequena adição de óxidos de metais pesados, possuem um maior índice de refração, quando comparados com sistemas silicatos e boratos. Além disso, a transparência do vidro de óxido de germânio (GeO_2)

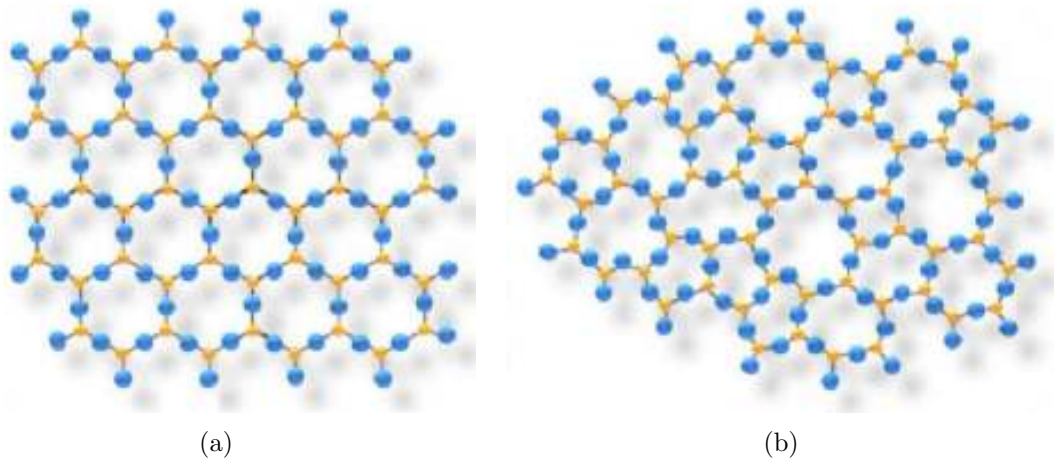


Figura 3.2: Configurações bidimensionais que mostram a diferença entre: estrutura simétrica e periódica de um cristal (a) e a estrutura desordenada de um vidro (b).

[5]

é superior ao de óxido de silício (SiO_2) na região do infravermelho. Essa característica importante dos vidros germanatos permite a possibilidade de utilização desses materiais como fibras ópticas para diversas aplicações, como por exemplo em comunicações transoceânicas [6]. O vidro $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ é composto por fluoretos de metais pesados. Por causa disso, o vidro possui características únicas, pois são formados por cátions com grande massa atômica, e baixa energia de ligação [2]. Essa baixa energia de ligação tem como consequência a obtenção de vidros com baixas energias de fônons. A Tabela 3.1 mostra a energia de fônons para alguns tipos de vidros.

Tabela 3.1: Energias de fônons de diferentes sistemas vítreos

Vidros	Energia de fônon (cm^{-1})
Boratos	1400
Fosfatos	1100
Silicatos	1000
Germanatos	750
Fluoretos	500
Calcogenetos	320

Uma característica atrativa dos vidros fluoretos está em sua predominância iônica, que faz deles um grupo específico. A tecnologia dos vidros fluoretos tem delineado algumas características comuns tal como a reatividade química do fluoreto fundido e tendência a desvitrificação [7].

Muitos trabalhos têm sido feitos mostrando as vantagens da adição do íon terra rara na matriz vítrea. Dentre eles, destaca-se o trabalho de Bueno *et al* com o estudo da estabilidade dos vidros no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ contra a cristalização [8]. Ele percebeu, utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), que a introdução de íons Eu^{3+} e Er^{3+} tem o efeito de estabilizar o vidro.

3.1.2 Síntese e preparação das amostras

A matriz vítrea apresentada nesta dissertação é formada por vidros fluorogermato à base de $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$. Esses vidros são mais vantajosos pois apresentam uma melhor resistência mecânica, um maior índice de refração, durabilidade química e estabilidade térmica do que os vidros baseados em fluoreto, e são apropriados pois apresentam baixa perda, possuem alta resistência, e podem ser usados na fabricação de fibras ópticas. Além disso, essas matrizes possuem durabilidade e propriedades mecânicas de um vidro de óxido, e a energia de vibração máxima é intermediária ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) entre as de silicatos ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) e de fluoretos ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) [2]. Na preparação da amostra, utiliza-se uma proporção (em mol%) de 80% de PbGeO_3 , 10% de PbF_2 e 10% de CdF_2 na matriz vítrea. A preparação das amostras segue o seguinte roteiro ilustrado na Figura 3.3.

Para facilitar a realização dos cálculos estequiométricos, utilizou-se um programa em linguagem C, desenvolvido pelo companheiro do laboratório de fotônica Cosmo Mariano (ver apêndice A), onde se inseriu as proporções desejadas dos íons terras-raras das amostras desse trabalho, mas, também pode ser usado para qualquer amostra nas mesmas porcentagens de 80% de PbGeO_3 , 10% de PbF_2 e 10% de CdF_2 da matriz vítrea.



Figura 3.3: Fluxograma ilustrado as etapas de preparação das amostras.

Todas as amostras são sintetizadas pelo processo de fusão dos reagentes, seguida do choque térmico da mistura fundida em placas de cobre. Para tal, utilizam-se reagentes de alta pureza (ver Tabela 3.2). O metagermanato de chumbo foi preparado por fusão dos reagentes GeO_2 e PbO na proporção 1:1 em cadinho de Pt/Au [3]. De posse dos dados da quantidade de cada material para formação e dopagem do vidro, afere-se cada material numa balança analítica com precisão de $\pm 10^{-4}\text{g}$. Em seguida, homogeneizam-se os reagentes no cadinho com a espátula. A mistura dos reagentes é levada no cadinho para forno pré-aquecido a 900°C por 30 minutos.

Tabela 3.2: Pureza dos reagentes utilizados para as amostras

Reagentes	Pureza(%)	Fornecedor
GeO_2	99,998	Aldrich
PbO	99	Vetec
PbF_2	99	Fluka
CdF_2	98	Aldrich
Eu_2O_3	99,9	Aldrich
Tb_4O_7	99,9	Aldrich
Yb_2O_3	99,9	Aldrich

As amostras apresentam em média 4g de massa, sendo dopadas com as concen-

trações de óxidos de terras-raras como observada na Tabela 3.3. O tempo de aquecimento depende da composição da matriz e sua finalidade é permitir que a massa fundida torne-se homogênea. Ao final dos 30 min, retira-se o material fundido do forno, provocando um choque térmico e rapidamente o acomodamos sobre uma chapa de cobre, em temperatura ambiente, para que o mesmo não cristalizasse. A partir desse momento, as amostras estavam prontas para serem analisadas.

Tabela 3.3: Concentração de óxidos de íons terras-raras nas amostras

Amostras	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Yb ₂ O ₃
1	0,25%	1%	1%
2	0,5%	1%	1%
3	0,75%	1%	1%
4	1%	0,25%	1%
5	1%	0,5%	1%
6	1%	0,75%	1%
7	1%	1%	1%

3.2 Sistemas vítreos dopados com terras-raras sensibilizados por Yb³⁺

Devido às características muito significativas, o íon Yb³⁺ é muito usado como íon doador em sistemas co-dopados com TR, pois apresenta alta seção de choque de absorção quando comparados com outros terras-raras o fator de absorção do Yb³⁺ é, por exemplo, de 10 vezes na região do infravermelho. Assim, pode-se observar a conversão ascendente de frequência em vários sistemas co-dopados com Yb³⁺, como: Yb³⁺-Eu³⁺ [9-11], Yb³⁺-Er³⁺ [12,13], Yb³⁺-Tm³⁺ [14,15], Yb³⁺-Tb³⁺ [16], Yb³⁺-Pr³⁺ [17], entre outros [18,19].

Vidros dopados com íons de érbio têm sido usados em diversas aplicações de fotônica, mas as bandas de absorção do Er³⁺ são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550 nm. Sendo assim, adiciona-se o íon Yb³⁺ na matriz para

aumentar a absorção de bombeamento. Em vidros co-dopados com $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, a eficiência da população do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} cresce devido à grande seção de choque do Yb^{3+} e a transferência de energia ocorre devido a sobreposição da banda de absorção do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) com a do Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) quando excitamos os íons com laser de diodo de 980 nm [12,13].

A Figura 3.4 mostra um diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} .

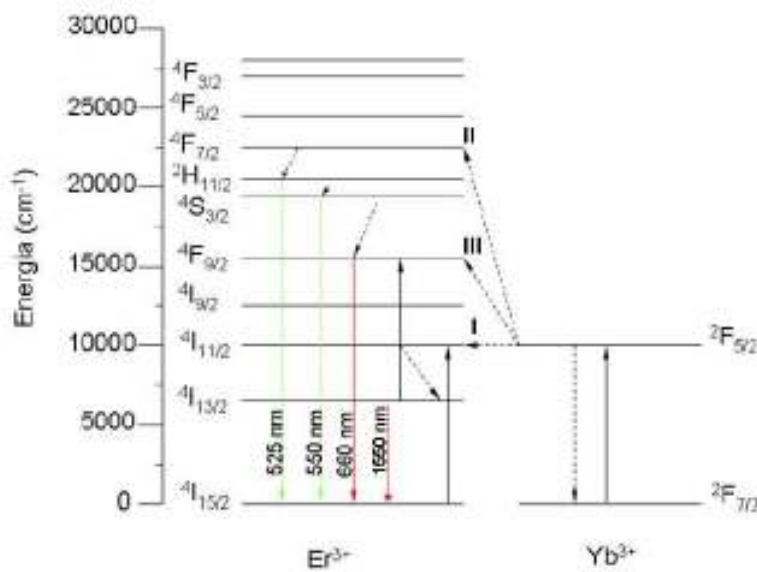


Figura 3.4: Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} .

[14]

Um outro sistema que podemos destacar é a co-dopagem $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ (Figura 3.5). Assim como a co-dopagem de $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, ela também é necessária para uma maior eficiência do processo, pois quando as amostras que contém apenas Tm^{3+} são excitadas, é verificada uma baixa intensidade de emissão do visível devido ao curto tempo de vida do nível $^3\text{H}_5$ e dessa forma a probabilidade dos íons se manterem no estado excitado é menor. Por isso, a transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ($\sim 2\mu\text{m}$) acaba ocorrendo com maior frequência que as emissões do visível [15]. Ao adicionar íons de Yb^{3+} na amostra de

Tm^{3+} , a emissão no visível se torna mais eficiente, pois o processo de transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} ocorre de forma ressonante.

O íon Pr^{3+} é um terra-rara que apresenta CAF do infravermelho até o visível principalmente quando co-dopado com o íon Yb^{3+} . O processo de geração de CAF do $Pr^{3+}-Yb^{3+}$ tem sido demonstrado em uma grande quantidade sistemas ópticos, devido ao potencial que este sistema apresenta para aplicações em fotônicas [17].

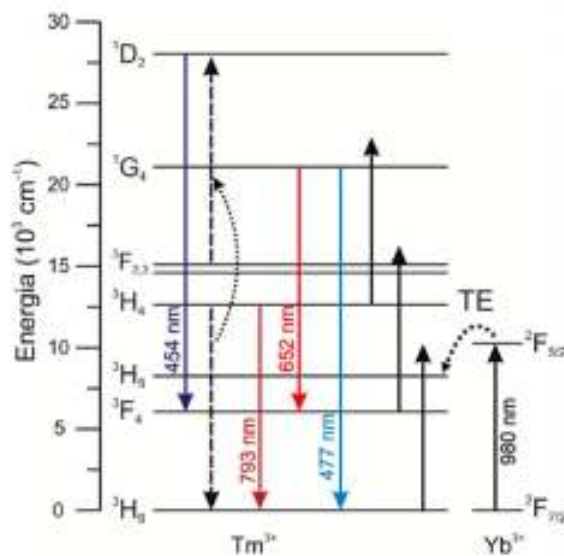


Figura 3.5: Diagrama de níveis de energia para íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} . [15]

Além dos sistemas co-dopados com o íon Yb^{3+} e mais um íon TR^{3+} , tem-se também o sistema triplamente dopado envolvendo o íon Yb^{3+} e mais dois íons TR^{3+} [18,19]. Por exemplo, o sistema $Tm^{3+}-Ho^{3+}-Yb^{3+}$, onde luz branca foi gerada através da fluorescência vermelha, verde e azul, através da conversão ascendente de frequência. Com isso, a emissão dos comprimentos de onda 475, 540 e 650 são devido as transições dos Tm^{3+} ($1G_4 \rightarrow 3H_6$) e do Ho^{3+} ($5S_2; 5F_4 \rightarrow 5I_8$ e $5F_5 \rightarrow 5I_8$) excitados via transferência de energia do íon Yb^{3+} [19], mostrada na Figura 3.6.

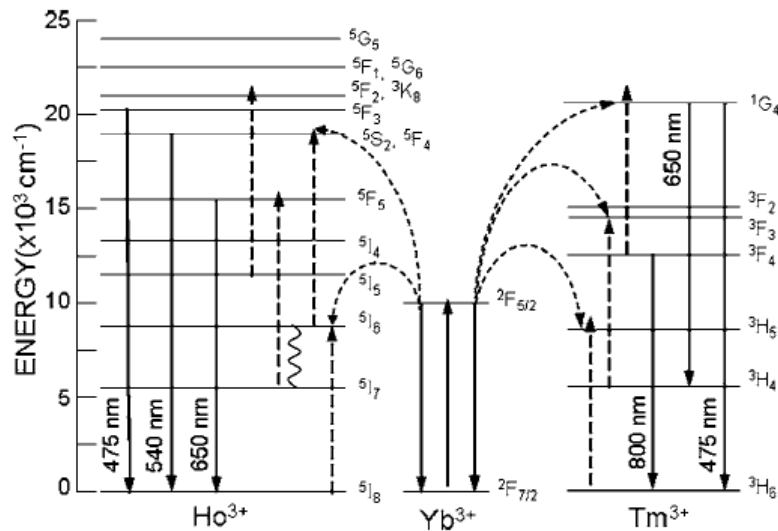


Figura 3.6: Diagrama simplificado dos níveis de energia para para o sistema Tm^{3+} - Ho^{3+} - Yb^{3+} .

[17]

3.3 Processos de transferência de energia

Os íons terras-raras são bastantes adequados para o uso em processo de geração de CAF, pois eles têm uma grande estrutura de níveis de energia que permite uma transferência de energia eficiente. A proximidade entre dois íons terras-raras em uma matriz pode produzir dois tipos de perturbação: direta e indireta. A direta é devido a interação coulombiana entre elétrons dos dois íons presentes na matriz. Já a indireta é induzida pelas mudanças decorrentes que a presença de um íon provoca sobre o outro em um mesmo ambiente [20].

As emissões dos vários comprimentos de onda pelos terras-raras se dão por diferentes processos de transferência de energia. Contudo, os processos mais conhecidos e estudados são por luminescência (fótons) e vibração da rede (fônons). A transferência de energia pode ser radiativa, quando o perfil de emissão do íon doador se superpõe ao espectro de absorção do íon aceitador, e não radiativa, quando a transferência de energia conta com o auxílio da rede. A luminescência observada nos íons terras-raras é determinada por diferentes mecanismos de transferência de energia, que ocorrem por

meio de propagação de energia do íon doador para o íon aceitador [21].

3.3.1 Transferência radiativa ressonante

Os primeiros estudos referentes a transferência de energia radiativa ressonante foi proposto por Förster [22] e Dexter [23]. Em seu trabalho Dexter ampliou a proposta feita por Förster de interação dipolo-dipolo entre os íons doadores e aceptadores para dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. A transferência radiativa ressonante ocorre quando há emissão de fótons pelo íon doador e absorção desses fótons pelo íon aceitador, sendo igual a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do íon doador e do aceitador. Dexter também propôs que as concentrações dos íons doadores e aceptadores são baixas, de modo que não há superposição das funções de onda e não há formação de aglomerados (clusters). Dessa forma, as interações ocorrem apenas entre íons isolados na matriz.

3.3.2 Transferência não radiativa ressonante

Consideram-se níveis de energia ressonantes quando dois íons apresentam energias de excitações iguais, sendo possível que essa excitação seja transferida de um íon para o outro de forma não radiativa.

Na transferência de energia não radiativa ressonante, a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, não envolvendo emissão de fótons, havendo a possibilidade da energia retornar para o íon doador no processo chamado retrotransferência [14]. Em 1953, Dexter descreveu um modelo para a transferência de energia não radiativa ressonante que 20 anos depois foi aplicada aos íons terras-raras trivalentes por Kusida [24].

3.3.3 Transferência não radiativa assistida por fônons

Quando não existir ressonância na emissão não radiativa, fônons podem fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia aconteça nos chamados processos Stokes e Anti-Sokes. Esses mecanismos são denominados transferência não radiativa assistida por fônons.

Esse mecanismo de transferência de energia foi observado primeiramente por Orbach, e geralmente ocorre em redes alargadas não-homogêneas, pois a diferença de energia fornecida ou recebida da rede da matriz é compensada via fônons. Nesse processo não ressonante os íons envolvidos podem não ser da mesma espécie, assim as curvas de emissão do íon doador e as curvas de absorção do íon aceitador não estão superpostas em energia, sendo necessário a emissão ou absorção de fônons para o meio afim de preencher a diferença de energia entre os níveis de energia do íon doador e do aceitador [25].

3.3.4 Transferência por relaxação cruzada

Os processos de transferência de energia por relaxação cruzada podem ser divididos em dois tipos: processo de aniquilamento e o processo de migração (difusão) [26].

A relaxação cruzada ocorre quando o íon doador, no estado excitado, transfere parte de sua energia para o íon aceitador, que está inicialmente no estado fundamental, por meio de interação eletromagnética. No final desse processo, os dois íons assumem um estado excitado intermediário. O processo de migração de energia entre os íons na rede é um processo de relaxação cruzada que promove a transferência da energia de excitação de um íon para outro por difusão ou saltos entre sítios vizinhos. Essa energia pode migrar diretamente de um íon doador para um íon receptor ou passar por outro íon com características semelhantes ao íon doador antes de chegar ao íon receptor.

3.4 Aparato Experimental

O aparato experimental para o estudo de CAF em vidros $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ codopado com térbio-európio-itérbio é ilustrado na Figura 3.7. Esse aparato possui uma fonte de bombeamento laser semiconductor, operando na faixa de radiação infravermelho (980 nm) com uma potência máxima de 500 mW. O feixe de bombeamento é focalizado com uma lente de distância focal de 10 cm.

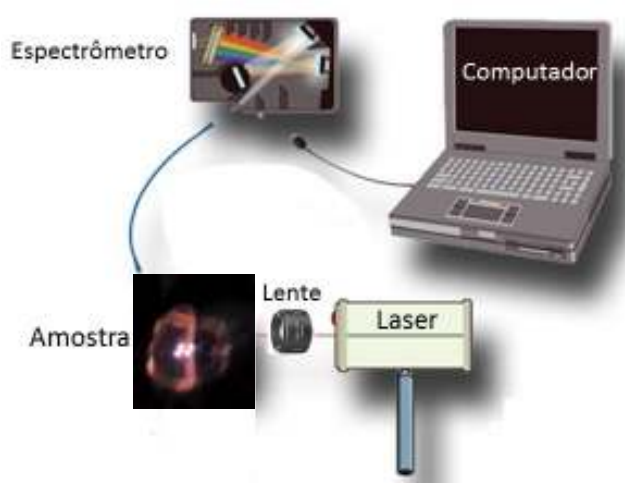


Figura 3.7: Esquema do sistema utilizado no estudo experimental da luminescência emitida pelos vidros dopados com íons terras-raras.

Depois de focalizado, o feixe incide na amostra gerando a CAF. A luminescência da CAF é coletada através de um cabo de fibra óptica conectado ao espectrômetro *Ocean Óptics HR 2000*. Esse espectrômetro é conectado ao computador. A obtenção dos dados provenientes do espectrômetro e a análise são feitas pelo software *Spectra Suite*, que nos mostra a intensidade de emissão do vidro em função do comprimento de onda. Em seguida os espectros de emissão eram transferidos no software *Origin*, onde é realizado o tratamento dos dados coletados. Seguindo este procedimento, nós detectamos as transições dos níveis de energia na camada 4f para todos os vidros dopados com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} e determinamos a fluorescência emitida por eles.

3.5 Coordenadas CIE

As cores podem ser percebidas diferentemente pelos indivíduos, pois não são propriedades inerentes dos objetos observados, mas de quem as identificam. Em geral, os seres humanos são capazes de discernir as cores compreendidas numa faixa de comprimento de onda do espectro eletromagnético entre 400 e 700 nm.

O modelo tricromático de Young-Helmholtz estabelece que o sistema de processamento de cor do olho humano é baseado na amostragem das faixas vermelha (red), verde (green) e azul (blue) do espectro visível feita pelas moléculas fotossensíveis do olho, resultando no primeiro modelo de padrão básico: RGB. Porém, no monitor as três cores primárias emitidas por cada um dos tubos de raios catódicos (vermelho a 700 nm, verde a 546 nm, e azul a 436 nm) não correspondem as cores detectadas pelo olho humano. Assim, temos que modificar as proporções de intensidade de cor aplicada a cada uma das componentes primárias. Mas, estas novas proporções podem assumir valores negativos (ver Figura 3.8) em algumas gamas de comprimento, o que significa que com um monitor não podemos reproduzir todos os comprimentos de onda de luz visível.

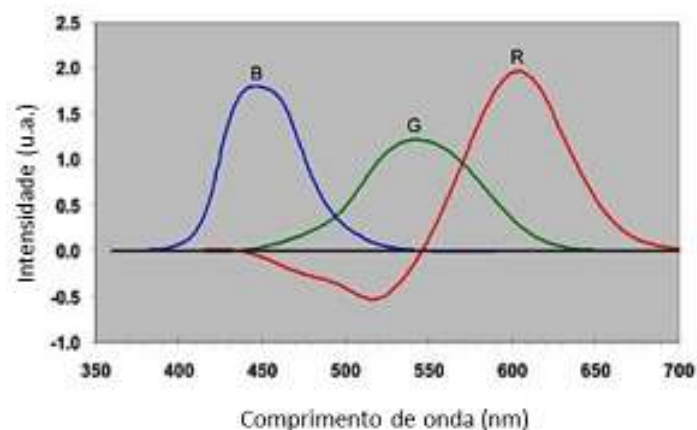


Figura 3.8: Quantidades RGB necessárias para reproduzir todas as cores do espectro visível, com existência de quantidades negativas.

[27]

Então, em 1931 a CIE (*Commission International e de l'Éclairage*) adotou um modelo para representar as cores perceptíveis ao olho humano, chamado de diagrama de cromaticidade CIE, mostrado na Figura 3.9. A borda desse diagrama representa os comprimentos de onda do espectro visível e no seu interior são encontradas as cores obtidas pela combinação das frequências do espectro eletromagnético, sendo cada cor definida pelas coordenadas X e Y.

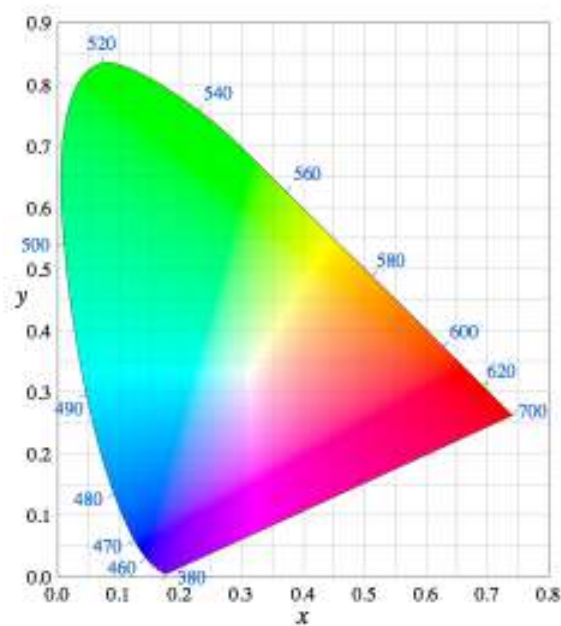


Figura 3.9: Diagrama de cromaticidade CIE.
[5]

3.5.1 Diagrama de cromaticidade CIE

Os vetores cartesianos do diagrama de cromaticidade são derivados dos estímulos espectrais $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ gerados no olho humano devido à incidência da luz, mostrado na Figura 3.10. As variações dos tristímulos são representadas por curvas nas quais as coordenadas correspondem a unidades arbitrárias tais que, as áreas delimitadas pelas três curvas sejam iguais [5]. As coordenadas \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} são definidas como:

$$\begin{aligned}
\bar{x} &= \int_0^{\infty} f(\lambda)I(\lambda, T)d\lambda; \\
\bar{y} &= \int_0^{\infty} f(\lambda)I(\lambda, T)d\lambda; \\
\bar{z} &= \int_0^{\infty} f(\lambda)I(\lambda, T)d\lambda,
\end{aligned}
\tag{3.1}$$

onde $I(\lambda, T)$ é a radiação emitida por um corpo negro ideal.

Podemos representar qualquer cor na forma vetorial como sendo:

$$\vec{A} = \bar{x}\vec{R} + \bar{y}\vec{G} + \bar{z}\vec{B}
\tag{3.2}$$

Para representarmos a cor \vec{A} graficamente, precisamos de um sistema com três dimensões. Então, para simplificar essa representação e torná-la viável num diagrama bidimensional, basta definir outras três grandezas, X, Y e Z, da seguinte forma [5]:

$$\begin{aligned}
X &= \frac{\bar{x}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}}; \\
Y &= \frac{\bar{y}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}}; \\
Z &= \frac{\bar{z}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}},
\end{aligned}
\tag{3.3}$$

onde X, Y e Z denominados coeficientes tricromáticos, sendo:

$$X + Y + Z = 1.
\tag{3.4}$$

Assim, precisa-se conhecer dois coeficientes para determinar uma cor no diagrama de cromaticidade. Se forem conhecida as coordenadas X e Y de uma radiação eletromagnética com comprimento de onda λ qualquer, pode-se determinar a posição no

diagrama de cromaticidade, e, também, a temperatura da cor relacionada a esse comprimento de onda.

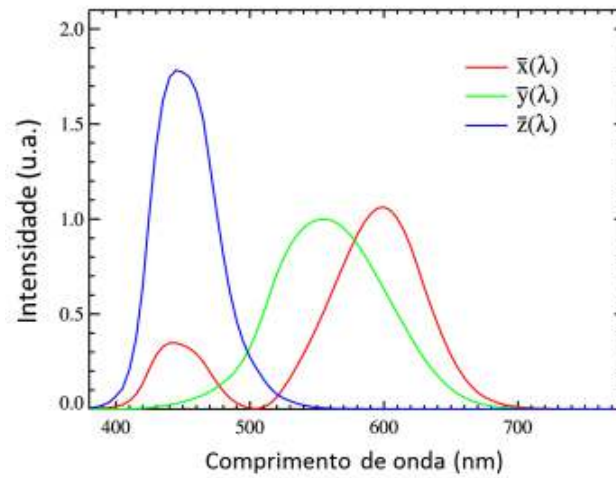


Figura 3.10: Curvas das cores padrões CIE. [28]

3.5.2 Temperatura de cor

Quando fala-se em luz quente ou fria, não é em referência ao calor físico de uma lâmpada, e sim, ao tom de cor que ela dá ao ambiente. Temperatura de cor expressa a aparência de cor da luz emitida pela fonte de luz. Essa definição é baseada na temperatura e na distribuição de energia que o corpo negro irradia quando é aquecido. A unidade de medida da temperatura de cor é o Kelvin (K). Quanto mais alta a temperatura de cor, mais clara é sua tonalidade. Uma luz que tenha uma cor quente, tenha uma temperatura não muito alta (~ 2700 K), mas uma luz considerada de cor fria tem uma temperatura por volta de 6000 K. De acordo com a mecânica quântica podemos calcular a intensidade da radiação emitida por um corpo negro como sendo [29]:

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}, \quad (3.5)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, h é a constante de Planck, k é a constante de Boltzmann, λ é o comprimento de onda da radiação emitida e T é a temperatura absoluta. A Figura 3.11 mostra o deslocamento da radiação eletromagnética emitida por um corpo negro ideal, no espaço de cor em função da temperatura. O caminho descrito pela radiação no diagrama de cromaticidade é denominado de “Locus Planckiano”.

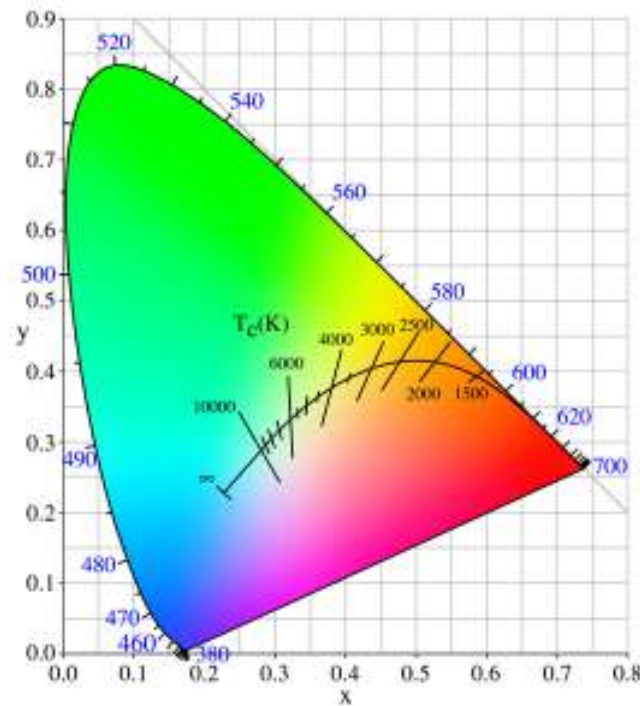


Figura 3.11: Locus Planckiano.
[30]

3.6 Transições e Níveis de Energia do Sistema $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Dentre as propriedades dos lantanídeos, o fenômeno de luminescência de alguns íons, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros fósforos, se destaca como um comportamento espectroscópico. Como exemplo, têm-se os compostos contendo os íons trivalentes Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} como excelentes emissores de luz vermelha,

verde e azul, respectivamente. Além disso, a série dos lantanídeos também possui íons que podem emitir nas regiões UV e infravermelho, como por exemplo, Gd^{3+} e Nd^{3+} . Os íons Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} são bem conhecidos por sua luminescência do infravermelho próximo [31].

Európio

O európio (Eu) é um dos elementos da família dos lantanídeos e possui número atômico $Z = 63$ e, como visto na Tabela 2.2, tem uma distribuição eletrônica, no estado neutro, descrita por $[Xe]4f^7 6s^2$. Seu estado de ionização mais comum é o trivalente (Eu^{3+}), podendo também ser encontrado na forma bivalente (Eu^{2+}). Juntamente com o íon térbio (Tb^{3+}), o Eu^{3+} é um dos íons lantanídeos que possuem maior capacidade de emissão, sendo por isso, considerado um emissor forte [5]. A Figura 3.12 mostra os níveis de energia para o Eu^{3+} quando excitado por radiação infravermelho (980nm).

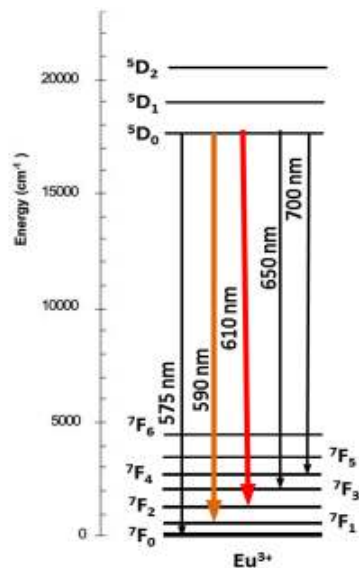


Figura 3.12: Diagrama de níveis de energia para íons de Eu^{3+} quando excitado a 980nm.

A emissão desse íon normalmente é encontrada na região do vermelho com linhas de emissão bem definidas. Essas linhas correspondem às transições intraconfiguracionais

de excitação do nível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0,1,2,3,4,5,6$) [20]. As propriedades ópticas do Eu^{3+} são bastante estudadas, pois é aplicado em monitores coloridos à agente de contraste de ressonância magnética nuclear [5].

Térbio

O térbio (Tb) é um elemento da família dos lantanídeos, com número atômico $Z = 65$ e tem uma distribuição eletrônica, no estado neutro, descrita por $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$, porém é mais estável na forma trivalente (Tb^{3+}) com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$. As transições eletrônica do Tb^{3+} abrangem a região do ultravioleta (UV) até o infravermelho (IV) [16]. Na Figura 3.13 são mostrados os níveis de energia para o Tb^{3+} quando excitado a 980 nm. A emissão do Tb^{3+} é devido às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$, que é principalmente no verde (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), mas também existe uma emissão considerável no azul (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$). Na região do UV podemos destacar as transições oriundas dos níveis 5D_3 e 5G_6 .

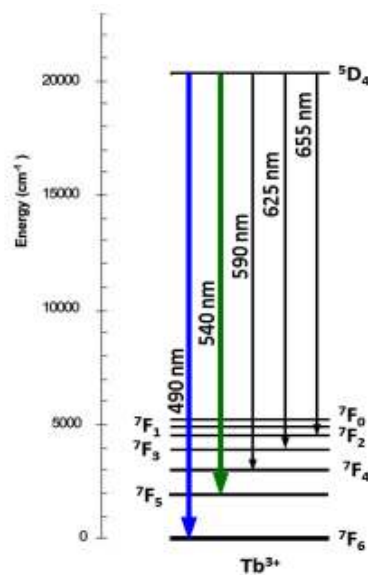


Figura 3.13: Diagrama de níveis de energia para íons de Tb^{3+} quando excitado a 980nm.

Hoje existe um grande interesse no estudo do Tb para o desenvolvimento de lasers que emitam na região do visível [32], graças às suas aplicações como: leitor óptico,

armazenamento de dados, entre outras. Dessa forma o íon Tb^{3+} é um ótimo candidato pois tem uma emissão muito forte no verde ($\sim 540nm$). Além disso, outra aplicação do Tb^{3+} , são as lâmpadas fluorescentes e monitores coloridos [33].

Itérbio

O itérbio (Yb) é o penúltimo elemento da família dos lantanídeos, com número atômico $Z = 70$, com uma configuração eletrônica, no estado neutro, descrita por $[Xe] 4f^{14} 6s^2$. É mais comum ser encontrado na forma trivalente Yb^{3+} , mas pode ser obtido na forma bivalente Yb^{2+} . O esquema de níveis de energia do Yb^{3+} é muito simples pois apresenta apenas dois estados: o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$ como mostrado na Figura 3.14.

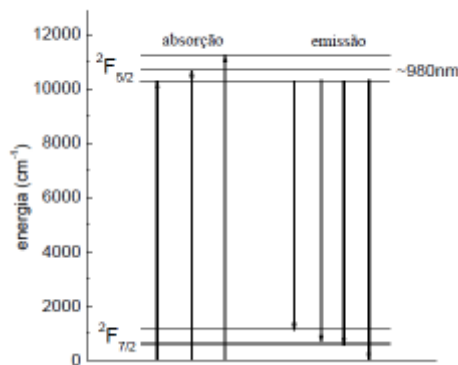


Figura 3.14: Diagrama de níveis de energia para íons de Yb^{3+} quando excitado a 980nm.

[34]

O íon Yb^{3+} é muito usado para sistemas co-dopados com TR como íon doador. Por isso, é capaz de viabilizar processos de transferência e conversão ascendente de frequência. Como exemplo, é possível observar a conversão ascendente de frequência em sistemas co-dopados com $Yb^{3+} - Er^{3+}$, $Yb^{3+} - Tm^{3+}$, $Yb^{3+} - Tb^{3+}$ [9-19] e neste trabalho com $Yb^{3+} - Eu^{3+} - Tb^{3+}$. Atualmente o íon Itérbio é considerado um dos principais dopantes para aplicações de sistemas laser de alta potência. Geralmente, essa espécie

de laser possui uma eficiência quântica acima de 90% e baixa geração de calor. Devido a essas propriedades o Yb^{3+} tem motivado pesquisas para várias aplicações, tais como, lasers de altas potências excitados por diodo, lasers de pulsos ultra-curtos, refrigeração óptica e lasers sintonizáveis entre outros [34].

No capítulo 2, foram mostrados alguns processos de geração de CAF com íons terras-raras e seus níveis de energia. Neste capítulo são descritos em detalhes os materiais e métodos utilizados no experimento e os sistemas que se comportam de forma equivalente ao que é descrito no capítulo 4, onde são mostrados os resultados desta dissertação.

3.7 Referências Bibliográficas

- [1] L. H. V. Vlack, **Princípios de ciências dos materiais**, Editora Edgard Blucher LTDA, 4ª edição, 73 (1970).
- [2] F. A. Bomfim Júnior, **Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas**, Dissertação de Mestrado, Ipen, (2008).
- [3] F. M. KÖPP, **Análise da emissão de conversão ascendente de energia do sistema vítreo ZBLAN: Er³⁺ em baixa temperatura**, Dissertação de mestrado, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação, UEPG, (2006).
- [4] R. O. Domingues, **Análise térmica em vidros fluorogermanatos contendo íons terras raras**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFRPE, (2013).
- [5] W. S. Souza, **Fósforos vítreos dopados com érbio e európio para aplicação em LEDs brancos**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFRPE, (2013).
- [6] L. A. Bueno, **Estudo Estrutural e Cristalização em Vidros Fluorogermanatos**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNESP, (1999).
- [7] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.-L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia and J.L. Adam, **Fluoride and Oxyfluoride Glass for Optical Applications**, Journal of Fluorine Chemistry, **134**, (2012).
- [8] L. A. Bueno, P. Melnikov, Y. Messaddeq and S. J. L. Ribeiro, **Eu³⁺ e Er³⁺ Containing Transparent Glass Ceramics in the System PbGeO₃ – PbF₂ – CdF₂**, Journal of Non-Crystalline Solids, **247**, (1999).
- [9] G.S. Maciel, A. Biswas and P.N. Prasad, **Infrared-to-visible Eu³⁺ energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb³⁺ ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass**, Optics Communications **178**, 65–69(2000).
- [10] Qun Luo, Xvsheng Qiao, Xianping Fan, Hengyi Fu, Jinglu Huang, Yijun Zhang, Bo Fan and Xianghua Zhang, **Sensitized Yb³⁺ Luminescence of Eu³⁺/Yb³⁺-Codoped**

Fluorosilicate Glass Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **95**(3), 1042–1047 (2012).

[11] V. Jubera, A. Garcia, J.P. Chaminade, F. Guillen, Jean Sablayrolles and C. Fouassier, **Yb³⁺ and Yb³⁺–Eu³⁺ luminescent properties of the Li₂Lu₅O₄(BO₃)₃ phase**, Journal of Luminescence **124**, 10–14(2007).

[12] B Simondi-Teisseire, B. Viana, D Vivien and A. M. Lejus, **Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca₂Al₂SiO₇**, Optical Materials **6**(4), 267-274(1996).

[13] R. Francini, F. Giovenale, U. M. Grassano, P. Laporta and S. Taccheo, **Spectroscopy of Er and Er-Yb-doped phosphate glasses**, Optical Materials **13**, 417(2000).

[14] C. T. Amâncio, **Produção e caracterização de vidros telureto tridopados com íons terras raras e nanopartículas metálicas para uso em display coloridos**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, (2011).

[15] T. A. A. de Assumpção, **Desenvolvimento de técnicas para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, (2010).

[16] I. A. A. Terra, **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺**, Tese de Doutorado, Escola de engenharia de São Carlos, USP-São Carlos, (2013).

[17] A. S. Gouveia-Neto, E. B. Da Costa, L. A. Bueno, and S. J. L. Ribeiro, **Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead-cadmium-germanate glass**, Opt. Mater. **26**, 271–274(2004).

[18] Y. Dwivedi, Anita Rai and S. B. Rai, **Energy transfer in Er:Eu:Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher**, Journal of Luminescence **129**, 629–633(2009).

[19] A. S. Gouveia-Neto, L. A. Bueno, R. F. do Nascimento, E. A. da Silva, Jr., and E. B.

- da Costa, **White light generation by frequency upconversion in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺-codoped fluorolead germanate glass**, Applied Physics Letters **91**, 091114 (2007).
- [20] M. A. Rosas, **Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio-itérbio**, Dissertação de mestrado, Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Univasf, (2009).
- [21] F. H. Jagosich, **Estudos dos processos de transferência de energia dos íons Er³⁺ e Ho³⁺ para os íons Ne³⁺, Tb³⁺ e Eu³⁺ no cristal de LiYF₄ e no vidro ZBLAN para a otimização de meios laser ativos que operam na região de 3μm**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, USP, (2006).
- [22] Th. Förster, **Intermolecular Energy Migration and Fluorescence**, Ann. Phys. (N.Y.) **2**, 55 (1948).
- [23] D. L. Dexter, **A theory of sensitized luminescence in solids**, The Journal of Chemical Physics **21**(5), 836-850(1953).
- [24] T. Kushida, **Energy transfer and cooperative optical in rare-earth doped inorganic material**, Journal of the Physical society of Japan, **34**(5), 1318-1326(1973).
- [25] L. M. O. da Silva, **Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônica**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFAL, (2010).
- [26] L. V. G. Tarelho, **Estudos espectroscópicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser do hólmio no cristal Er:Tm:Ho:YLF**, Dissertação de Mestrado, Ipen, USP, (1995).
- [27] B. T. Moreira e E. A. A. Macedo, **Mudanças de coordenadas em sistemas de cores**, disponível em: http://www.mat.ufmg.br/gaal/aplicacoes/sistemas_de_coordenadas_de_cores.pdf, acessado em 16 de janeiro de 2013.
- [28] Curvas das cores padrões CIE, disponível em <http://www.tecgraf.puc-rio.br/mgattass/fcg/trb06/Algemiro%20Augusto%20da%20Silva%20Neto/T1.htm>, acessado em 16 de janeiro de 2013.

- [29] R. Eisberg and R. Resnick, **Física quântica átomos, moléculas, sólido, núcleos e partículas**, Elsevier ed. Ltda, Rio de Janeiro, (1979).
- [30] Planckian locus, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Planckian_locus, acessado em 16 de janeiro de 2013.
- [31] K. Binnemans, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier **35**, (2005).
- [32] T. Yamashita and Y. Ohishi, **Amplification and lasing characteristics of Tb³⁺ doped fluoride fiber in the 0.54 μ m band**, Japanese J. of App. Phys. **45**(41), 991-993(2007).
- [33] L. Assirati, I. A. A. Terra e L. A. O. Nunes, **Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica**, Química Nova **35**(1), 213-217(2012).
- [34] M. J. Barboza, **Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb**, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UEM, (2010).

Capítulo 4

Conversão Ascendente de

Frequência em Vidros

Fluorogermanatos Dopados com

Eu^{3+} - Tb^{3+} e Sensibilizados por

Yb^{3+}

4.1 Introdução

Os estudos da conversão ascendente de frequência têm como um dos principais interesses a obtenção de *lasers* que operem na região do visível. Mas, nos últimos anos, fósforos vítreos dopados com terras-raras têm atraído muito interesse científico e tecnológico, pois os resultados dos estudos desse processo têm encontrado importantes aplicações como em telas coloridas, dispositivos sensores ópticos, marcadores biológicos, dentre outros.

Anteriormente, foi discutido que os íons terras-raras são os elementos ativos do

processo de geração de CAF. Porém, esses íons devem estar incorporados em alguma matriz hospedeira para esse processo ser observado. Contudo, existem vários hospedeiros (vidros) de íons terras-raras e que, por anos, suas propriedades foram estudadas afim de otimizar o processos de conversão ascendente de frequência. Esses vidros são investigados através da emissão de sua luminescência, o que permite estabelecer viabilidade para aplicações em dispositivos fotônicos de interesse comercial científico e tecnológico. Um terra-rara muito utilizado na geração de CAF é o Eu^{3+} . Por causa das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590 nm), e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610 nm) sua fluorescência ocorre na região do laranja e vermelho do espectro visível. Outro terra-rara muito utilizado nos processo de conversão ascendente de frequência é o Tb^{3+} . Ele possui intensidade de fluorescência no espectro visível na região do verde (540 nm) com transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e na região do azul (490 nm) devido à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, possuindo ainda outras emissões no UV e no visível. Contudo, como sistemas unicamente dopados nem sempre são populados diretamente pela fonte de excitação, e muitas vezes por processos de transferência de energia, o uso de um sistema codopado onde um íon funcione como doador (sensibilizador) e o(s) outro(s) como aceitador(es) (ativador) torna-se mais eficiente, principalmente quando o doador tem uma estrutura de níveis bem simples como o Yb^{3+} (considerado como um sistema de dois níveis).

Neste trabalho, a luminescência emitida pelas amostras do tipo $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ dopadas com os íons $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ sensibilizado pelo íon Yb^{3+} , são analisadas através do processo de conversão ascendente de frequência, que tira vantagem da forte interação envolvendo vários íons de terras-raras dopando o material hospedeiro, proporcionando condições para o chamado processo de sensibilização, onde a energia de um íon terra-rara doador é transferida para um íon aceitador.

4.2 Resultados e discussões

Neste capítulo, são descritos os resultados obtidos da investigação do processo de

conversão ascendente de frequência nas amostras dopada com Eu^{3+} - Tb^{3+} e sensibilizado por Yb^{3+} . A seguir, é analisada a dependência da intensidade da emissão da luminescência desses materiais vítreos em função da potência da fonte de excitação e da concentração de íons terras-raras, onde intensidade da luz emitida pelas amostras dopadas Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+} é estudada e os resultados são representados no diagrama de cromaticidade CIE com sua temperatura de cor correspondente.

4.2.1 Espectros de fluorescência

Nas medições, são utilizadas diferentes concentrações dos íons terras-raras Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+} nas amostras afim de indentificar àquela que produz uma maior eficiência na emissão da fluorescência. Inicialmente, usa-se uma amostra triplamente dopada com concentrações iguais dos íons terras-raras, e em seguida com concentrações diferentes. A Figura 4.1 mostra o espectro de fluorescência do vidro 80PbGeO_3 - 10PbF_2 - 10CdF_2 com concentração de 1.0% (*mol*) para cada íon. A potência de bombeamento de 200 mW, excitada a 980 nm.

O espectro da Figura 4.1, mostra a presença de emissão relacionada com o íon Eu^{3+} , onde são observados quatro bandas de emissão na região visível do espectro eletromagnético com picos em torno de 590, 610, 650 e 700 nm, os quais são oriundos das transições intraconfiguracionais devido a interação de dipolo elétrico, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente [1-5]. Pode-se observar também, bandas de emissão na região visível relacionada com o íon Tb^{3+} , com comprimentos de onda em torno de 490, 540, 590 e 625 nm, devido as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente [6]. Além disso, pode-se observar regiões com uma intensidade de emissão muito baixa na faixa do UV e azul em torno de 379, 412 e 434 nm, devido as transições $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4}$.

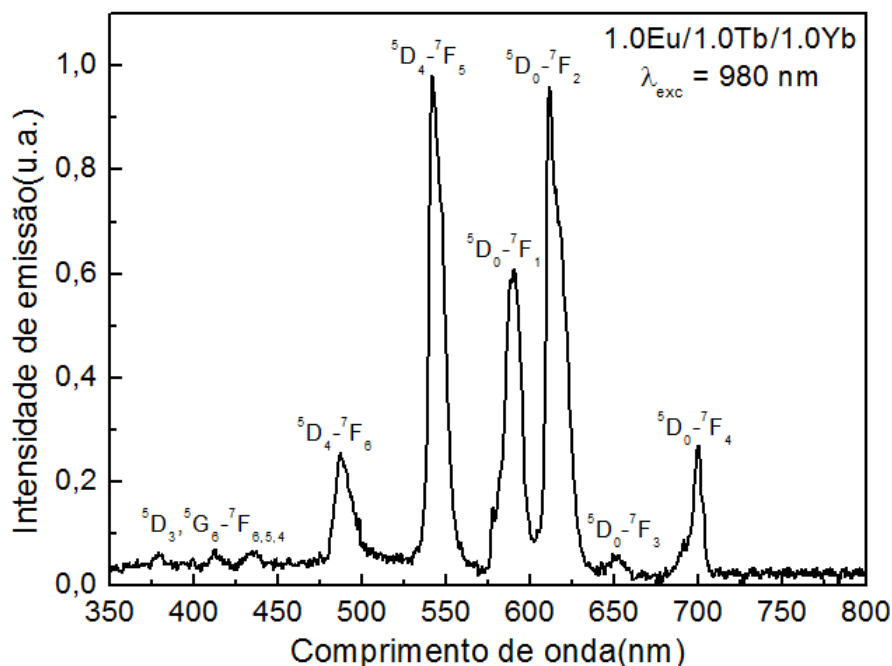


Figura 4.1: Espectro de emissão, por conversão ascendente, das amostras $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ triplamente dopadas com $1.0\text{Eu}^{3+}\text{-}1.0\text{Tb}^{3+}\text{-}1.0\text{Yb}^{3+}$.

A população dos íons európio e térbio nos estados excitados foi alcançada por meio de transferência de energia cooperativa de pares vizinhos de íons de itérbio para as transições do $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j = 1, 2, 3, 4))$ e $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j = 6, 5, 4, 3))$. Os processos de conversão ascendente de frequência para o par de íons $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ envolvem excitação de dois íons Yb^{3+} e a excitação de um íon Eu^{3+} presente na sua vizinhança [1-7]. Aqui, o par $\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ atua como sensibilizador para o íon Eu^{3+} , visto que este não é sensível à radiação infravermelha.

Como já mencionado no texto, o mecanismo de transferência de energia cooperativa por conversão ascendente de frequência é realizado através de uma interação dipolo-dipolo envolvendo pares de íons de itérbio, com o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ e um íon de Eu^{3+} , inicialmente no seu estado fundamental $^7\text{F}_0$ promovendo o mesmo até o estado excitado $^5\text{D}_0$. Em seguida, os íons excitados do európio decaem radiativamente para os níveis $^7\text{F}_j$ emitindo uma fluorescência na faixa entre o laranja e o vermelho do espectro visível, como visto na Figura 4.2.

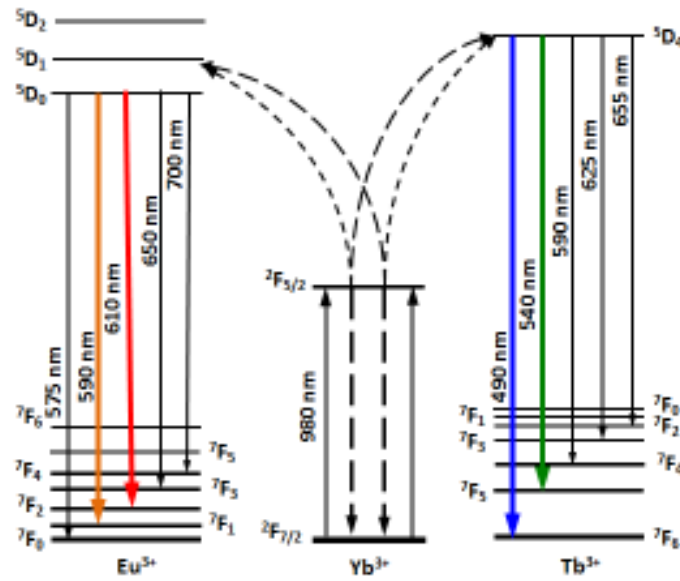


Figura 4.2: Diagrama de níveis de energia para o sistema de íons de európio-térbio-itérbio.

Também pode-se observar na Figura 4.2, a transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Tb^{3+} e a absorção dos estados excitados [8-11]. Inicialmente, os fótons de bombeio em 980 nm são absorvidos pelos pares de íons Yb^{3+} no estado fundamental ${}^2F_{7/2}$, e, em seguida, são promovidos para promovidos para o estado excitado ${}^2F_{5/2}$. Um par de íons de Yb^{3+} relaxa e simultaneamente transfere sua energia para um íon de Tb^{3+} no estado fundamental 7F_6 elevando o ele para o estado excitado 5D_4 . A partir deste nível os íons de Tb^{3+} relaxam radiativamente para os níveis inferiores ${}^7F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ gerando as emissões em 490, 540, 590 e 625 nm, como observada na Figura 4.2. Para os sinais 380, 415 e 435 nm o íon Tb^{3+} excitado em 5D_4 absorve um fóton é promovido para o estado 5D_1 . A população do nível emissor ${}^5D_3 ({}^5G_6)$ é mantida por decaimento não radiativo do nível 5D_1 . Existem três possíveis caminhos para a população do nível emissor responsável pela emissões UV-azul [8,9,11,12]. No entanto, verificou-se experimentalmente que bombear o estado excitado é o mecanismo que suprime o verde e dá origem à emissão de UV-azul [8].

No processo de geração de CAF, a dependência da intensidade de emissão ou de

fluorescência (I_F) com a intensidade de excitação (I_{ex}), é tal que:

$$I_F \propto I_{ex}^n \quad (4.1)$$

onde $n = 2, 3, 4, \dots$, é o número de fótons absorvidos para a emissão de um fóton no processo de CAF [13]. As medições da intensidade de emissão de CAF são feitas para diferentes potências de excitação. Os resultados dessas medições são colocados num gráfico log-log (Figura 4.3). Nesse gráfico é obtido o valor de n , Equação 4.1, pelo ajuste da reta. O valor de n pode sofrer desvio, apresentando um número fracionado, devido aos processos de transferência de energia assistidos por fônons e efeitos de saturação. A inclinação próxima de 2 indica a participação de dois fótons de excitação no processo de geração de CAF. Pode-se também observar, na Figura 4.3, que não houve saturação das intensidades do sinal, e, por isso, pode atribuir-se a discrepância em relação ao número exato devido a participação de fônons no processo.

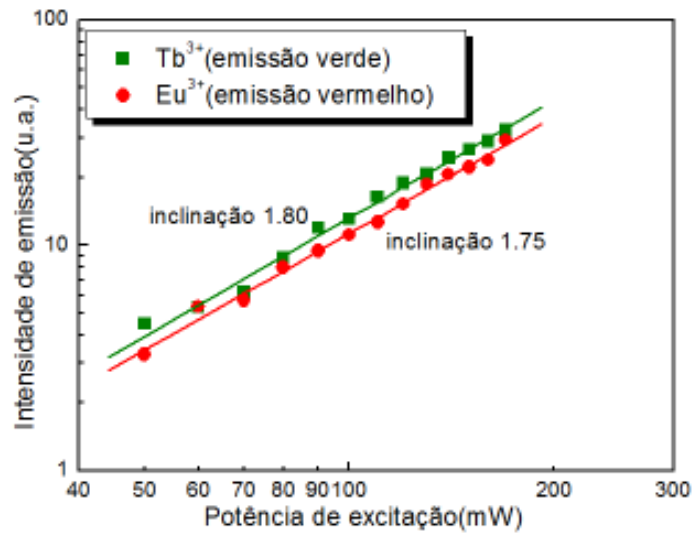


Figura 4.3: Gráfico log-log das intensidades de emissão de Eu^{3+} e Tb^{3+} em função da potência de excitação de 980 nm.

Quando investiga-se a dependência da intensidade de luminescência verde (Tb^{3+}) e vermelha (Eu^{3+}), em função da potência do laser, os resultados revelam uma forma

quadrática (inclinação ≈ 2), conforme ilustrado no gráfico log-log na Figura 4.3. O comprimento de onda de emissão e a dependência com a potência de excitação do laser descritos nos resultados da Figura 4.3, indicam a participação de dois fótons de bombeamento no mecanismo de conversão ascendente dos sinais verde e vermelho, corroborando a proposta do mecanismo de excitação de conversão ascendente por transferência de energia cooperativa para a população do estado excitado luminescente que emitem níveis do sistema do par de íons $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

4.2.2 Dependência com a concentração

Os resultados obtidos na análise espectroscópica das amostras vítreas co-dopadas com os íons $\text{Eu}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$, quando excitadas por uma fonte de laser infravermelho (980 nm), com o objetivo de estudar a dependência da fluorescência dos fósforos em função da concentração dos íons $\text{Eu}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ na matriz vítrea, são apresentados nesta seção. Para isso, são analisados dois tipos de amostras: uma com a concentração de Eu^{3+} fixa e variando o Tb^{3+} , e outra variando o Eu^{3+} e com o Tb^{3+} fixo. Assim, a fluorescência total dos fósforos a base de $80\text{PbGeO}_3-10\text{PbF}_2-10\text{CdF}_2$ é dada pela composição da fluorescência do íon Eu^{3+} com a fluorescência do íon Tb^{3+} , em função de suas concentrações na matriz hospedeira.

A Figura 4.4 mostra o espectro de fluorescência da matriz vítrea $80\text{PbGeO}_3-10\text{PbF}_2-10\text{CdF}_2$ com uma concentração fixa em 1.0% mol do íon Tb^{3+} e 1.0% mol do íon Yb^{3+} variando o íon Eu^{3+} em 0.25% mol, 0.50% mol, 0.75% mol e 1.0% mol, para uma potência de bombeamento de 500 mW, excitada a 980 nm. O espectro exhibe suas principais bandas de emissão na região visível do espectro eletromagnético com picos em torno de 490, 540, 590, 610 e 650 nm, decorrente das transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, respectivamente.

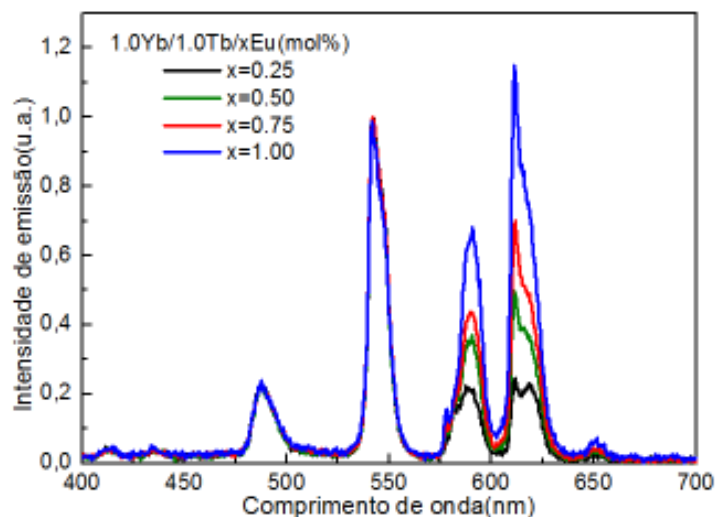


Figura 4.4: Espectro de emissão das amostras $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ dopadas com íons de $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ com Tb^{3+} fixo e Eu^{3+} variando.

Analogamente a Figura 4.5 mostra o espectro de fluorescência da matriz vítrea $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ com uma concentração fixa em 1.0% mol do íon Eu^{3+} e 1.0% mol do íon Yb^{3+} variando o íon Tb^{3+} em 0.25% mol, 0.50% mol e 0.75% mol, para uma potência de bombeamento de 500 mW, excitada em 980 nm.

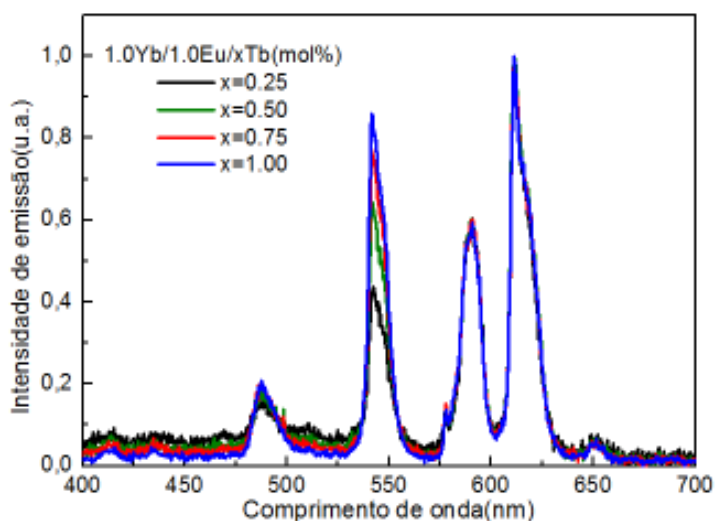


Figura 4.5: Espectro de emissão das amostras $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ dopadas com íons de $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ com Eu^{3+} fixo e Tb^{3+} variando.

Assim como o espectro da Figura 4.4, a Figura 4.5 também exibe picos de suas principais bandas de emissão na região visível do espectro eletromagnético em torno de 490, 540, 590, 610 e 650 nm.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5, mostram que o perfil espectral das substâncias fosforescentes varia com o aumento da concentração de co-dopagem, o que resulta numa emissão variável da luz total, ou seja, ocorrem mudanças na tonalidade da cor emitida por esses fósforos vítreos quando é alterada a porcentagem dos íons terras-raras nas amostras.

4.3 Diagrama de cromaticidade

A fluorescência total emitida pelos fósforos co-dopados com os íons Eu^{3+} - Tb^{3+} foi analisada e as coordenadas de cromaticidade da cor de todas as amostras foram calculadas. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 4.6 que representa o diagrama de cromaticidade CIE-1931.

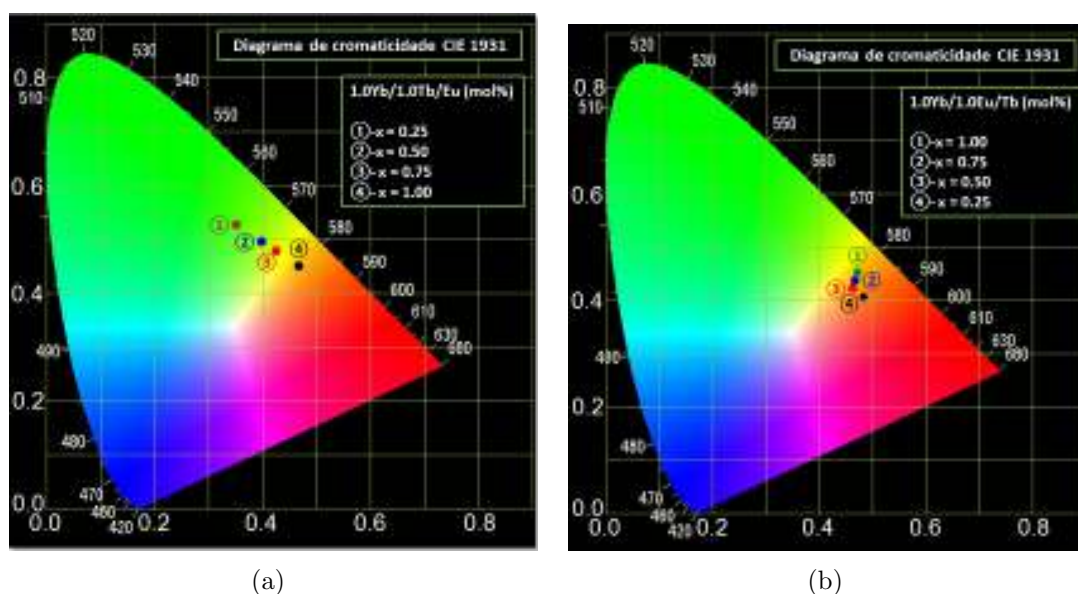


Figura 4.6: Diagramas de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos: (a) dopados com uma concentração fixa de Tb^{3+} e variando o Eu^{3+} e (b) fixando o Eu^{3+} e variando o Tb^{3+} .

Os resultados, com o a concentração fixa de európio em 1.0%, e a variação da concentração de térbio, mostram mudanças na tonalidade da cor emitida pelos vidros. A tonalidade da cor emitida percorre uma região avermelhada, onde a concentração de térbio é 0.25% mol, até chegar na região laranja. Quando é analisado o aumento da concentração de európio com o térbio fixo em 1.0%, observa-se o processo inverso, ou seja, a tonalidade da cor emitida pelas amostras passa de uma região esverdeada, onde a concentração de európio é 0.25% mol para uma região amarelo-esverdeada, amarelo e, finalmente, laranja onde se encontra a amostra com iguais concentrações. Dessa forma, os fósforos dopados com Eu^{3+} - Tb^{3+} apresentam bandas de emissão bem definidas passando pelas regiões vermelha, laranja, amarelo e verde, observadas nas Figuras 4.6 (a) e 4.6 (b).

A emissão da luz visível total é analisada e calculada as temperaturas de cor correlacionadas de todas as amostras, apresentando os resultados no diagrama CIE-1931 representado na Figura 4.7.

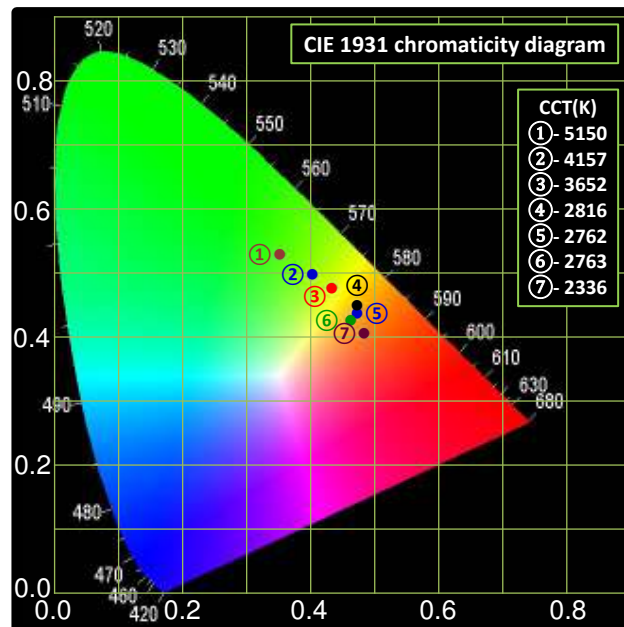


Figura 4.7: Diagrama de coordenadas para amostras de Eu^{3+} - Tb^{3+} .

Os resultados ainda mostram que os fósforos $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ ampliaram as latitudes das regiões vermelho, laranja, amarelo e verde e cobre a região de emissão de luz branca com baixa temperatura de cor correlacionada (CCT) próxima de 2340 K [14-17]. Pode-se ver na Figura 4.7 as temperaturas de cor correlacionada de todas as amostras dos fósforos $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$, abrangendo temperaturas que variam no intervalo de 2300 a 5200 K. A Tabela 4.1 mostra as temperaturas de cor correspondente à emissão de luz branca dos fósforos vítreos para diferentes concentrações da co-dopagem dos íons $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$.

Tabela 4.1: Coordenadas de cor e temperatura de cor da luz branca emitida pelos fósforos co-dopados com $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$

$\lambda_{laser}=980\text{ nm}$	CIE-X	CIE-Y	CCT(K)
0,25%Eu-1%Tb-1%Yb	0,352	0,519	5150
0,50%Eu-1%Tb-1%Yb	0,402	0,490	4157
0,75%Eu-1%Tb-1%Yb	0,427	0,474	3652
1%Eu-1%Tb-1%Yb	0,470	0,445	2816
1%Eu-0,25%Tb-1%Yb	0,483	0,400	2762
1%Eu-0,50%Tb-1%Yb	0,460	0,419	2763
1%Eu-0,75%Tb-1%Yb	0,466	0,430	2336

Como exemplo, pode-se observar na Figura 4.8 numa imagem real o fósforo vítreo $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ co-dopado com $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ com concentração de 1.0% de európio e 0.25% de térbio. Os resultados mostram que esse vidro é o que apresentou a luz branca com menor temperatura de cor correlacionada, com 2336 K.



Figura 4.8: Imagem real de um fósforo vítreo $80\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$ co-dopado com $\text{Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$.

4.4 Conclusões

Observa-se experimentalmente uma intensa emissão da fluorescência das amostras vítreas, mesmo com baixa potência de bombeamento (50-500 mW). Para o comprimento de onda de bombeamento em 980 nm, os níveis emissores 5D_4 e 5D_0 responsáveis pelos sinais de emissão de fluorescência de conversão ascendente em 490, 510, 540, 590, 610, 650 e 700 nm, são populados pelos processos de absorção simultânea de dois fótons de bombeamento pelo íon itérbio e pela transferência de energia cooperativa assistida por fônons, desse íon, para os íons európio e térbio.

A análise espectrocópica dos fósforos à base de $80PbGeO_3-10PbF_2-10CdF_2$ codopados com $Eu^{3+}-Tb^{3+}$ e sensibilizados por Yb^{3+} mostrou que os materiais vítreos estudados neste trabalho apresentam emissão de luz branca com baixa temperatura de cor correlacionada através do processo de conversão ascendente de frequência.

4.5 Referências Bibliográficas

- [1] Y. Dwivedi, A. Rai and S. B. Rai, **Energy transfer in Er:Eu:Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher**, Journal of Luminescence **129**, 629-653(2009).
- [2] Y. Dwivedi, D. K. Rai and S. B. Rai, **Sokes and anti-Stokes luminescence from Eu/Yb:BaB₄O₇ nanocrystals**, Optical Materials **32**, 913-919(2010).
- [3] G. S. Maciel, A. Biswas and P. N. Prasad, **Infrared-to-visible Eu³⁺ energy up-conversion due to cooperative energy transfer from Yb³⁺ ion pair a sol-gel processed multi-component silica glass**, Optics Communications **178**, 65-69(2000).
- [4] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Fu, J. Huang, Y. Zhang, B. Fan and X. Zhang, **Sensitized Yb³⁺ luminescence of Eu³⁺/Yb³⁺ -codoped fluorosilicate glass ceramics**, J. Am. Ceram. Soc. **95**(3), 1042–1047(2012).
- [5] H. Wang, C-K Duan and P. A. Tanner, **Visible upconversion luminescence from Y₂O₃: Eu³⁺, Yb³⁺**, The J. Phys. Chem. C **112**, 16651 (2008).
- [6] M. V. D. Vermelho, P. V. dos Santos, M. T. de Araújo, A. S. Gouveia-Neto, F. C. Cassanjes, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq, **Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass**, Journal of Luminescence **102-103**, 762-767(2003).
- [7] Y. Dwivedi and S. C. Zílio, **Infrared cascade and cooperative multicolor upconversion emissions in Y₈V₂O₁₇:Eu:Yb nanophosphors**, Opt. Express **21**, 4717(2003).
- [8] G. M. Salley, R. valiente and ;h. U. Guedel, **Luminescence upconversion mechanisms in Yb³⁺–Tb³⁺ systems**, J. Lumin. **94-95**, 305(2001).
- [9] R. S. Brown, W. S. Brocklesby, W. L. Barnes and J. E. Townsend, **Cooperative energy transfer in silica fibres doped with ytterbium and terbium**, J. Lumin. **63**, 1(1995).
- [10] E. Martins, C. B. de Araújo, J. R. DElben, A. S. L. Gomes, B. J. da Costa and

- Y. Messaddeq, **Cooperative frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ codoped fluoroindate glass**, *Opt. Commun.* **158**, 61(1998).
- [11] I. R. MArtin, A. C. Yanes, J. Mendez-RAmos, M. E. Torres and V. D. Rodriguez, **Cooperative energy transfer in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ codoped silica sol-gel glasses**, *J. Appl. Phys.* **89**, 2520(2001).
- [12] J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto and K. Kadono, **Energy transfer process and Tb^{3+} up-conversion luminescence in $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ co-doped fluorozirconate glasses**, *J. Lumin.* **86**, 23(2000).
- [13] C. B. de Araújo, **Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Eu^{3+} -doped fluoroindate glasses**, *Applied Physics Letters* **68**, 602(1992).
- [14] H. Gong, D. Yang, Z. Zhao, E. Y. B. Pun and H. Lin, **Upconversion color tunability and white light generation in $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped aluminum germanate glass**, *Opt. Mat.* **32**, 554 (2010).
- [15] G. Lin, F. Luo, H. Pan, Q. Chen, D. Chen, J. Qiu and Q Zhao, **Three primary colors emitting from $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ co-doped oxygen-deficient glass**, *J. All. Comp.* **509**, 6462(2011).
- [16] S-An Yan, Y-S Chang, W-S Hwang, Y-H Chang, M.Yoshimura and C-S Hwong, **Synthesis and photoluminescence properties of color-tunable $\text{BaLa}_2\text{WO}_7\text{:Eu}^{3+}$ phosphor**, *J. Al. Comp.* **509**, 5777(2011).
- [17] A Katelnikvas, H. Winkler, A. Kareiva and T. Justel, **Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLED**, *Opt. Mat.* **33**, 992 (2011).

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, nós investigamos os processos de transferência de energia de íons de Yb^{3+} para íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} , através da conversão ascendente de frequência do infravermelho para o visível, em sistemas co-dopados com amostras vítreas a base de vidros fluorogermanato visando a geração de luz branca para aplicação em dispositivos fotônicos. Os resultados mostraram fluorescência dos vidros co-dopados com Eu^{3+} - Tb^{3+} . Verificamos a intensidade desses fósforos em função da concentração dos íons terras raras presente na matriz vítrea 80PbGeO_3 - 10PbF_2 - 10CdF_2 . Nós utilizamos esta proporção na matriz, pois ela apresenta uma maior intensidade dos fósforos do que a matriz 70PbGeO_3 - 15PbF_2 - 15CdF_2 , além de permitirem incorporar uma maior concentração de íons terra-raras evitando a cristalização. Os espectros desses fósforos também apresentaram bandas de emissão bem definidas nas regiões do vermelho, laranja, amarelo e verde. Todas as amostras foram excitadas por um laser de diodo a 980 nm.

Nós geramos CAF nos vidros fluorogermatos, com emissão principal por volta de 490 540, 590, 610, 650 e 700 nm. O mecanismo de geração dessas bandas foi o de transferência de energia assistida por fônons dos íons de Yb^{3+} para íons de Eu^{3+} - Tb^{3+} , com a participação de dois fóton de bombeamento. Nos resultados descritos anteriormente, o crescimento das intensidades fluorescentes geradas por CAF foi atribuído à seção de choque de absorção dos íons de Yb para processos transferência de energia cooperativa.

Utilizando o diagrama de cromaticidade CIE-1931, analisamos a fluorescência desses materiais vítreos em função das concentrações dos íons európio e térbio. Observamos que a fluorescência desses materiais apresentaram uma grande variedade de cores sintonizáveis no espaço de cor, percorrendo as regiões vermelha, laranja, amarelo e verde. Por fim, mostramos no diagrama de cromaticidade CIE-1931 a temperatura de cor correlacionada (CCT) das amostras, variando entre 2340 e 5150 K.

Os resultados da nossa pesquisa apresentados neste trabalho foram realizados por pouco mais de um ano durante o mestrado. Não tendo muito tempo para mais investigações, nós sugerimos algumas propostas que podem completar este trabalho:

- Estudo do aumento da concentração dos íons de Eu^{3+} - Tb^{3+} , sem que ocorra a cristalização das amostras;
- A co-dopagem de outros íons terras-raras (samário/térbio, európio/érbio) sensibilizados por itérbio.

Apêndice A

Programa para cálculo das amostras

A.1 Eu^{3+} - Tb^{3+} - Yb^{3+}

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <conio.h>
#include <stdlib.h>

//*****
// Cálculo da matriz
//*****

int main()
{
FILE*tabela;
tabela=fopen("massa.txt","w");

float matriz,pbge,pbf,cdf,p,e,y,tb,me,my,mtb,mt,ma,f;

printf("Digite a porcentagem de Europium");
scanf ("%f/n",&e);
printf("Digite a porcentagem de Yterbium");
scanf ("%f/n",&y);
```



```

printf("Digite a porcentagem de Terbium");
scanf ("%f/n",&tb);
printf("Digite a massa da amostra");
scanf ("%f/n",&ma);

p=100-y-e-tb;
matriz=(p/100)*170.6692; // matriz
pbge=0.76821*matriz;
pbf=0.14366*matriz;
cdf=0.088121*matriz;
me=(e*0.5)*3.5192; // massa de europium dividido por 100
my=(y*0.5)*3.9408; // Massa de yterbium dividio por 100
mtb=(tb*0.25)*7.4769; //Massa de Terbium divido por 100
mt=me+my+mtb+cdf+pbf+pbge;
f=ma/mt;
printf("%f\t %f\t %f\t %f\t %f\t %f\n",pbge*f,pbf*f,cdf*f,me*f,my*f,mtb*f,mt*f);
fprintf(tabela,"%f\n%f\n%f\n%f\n%f\n%f\n",pbge*f,pbf*f,cdf*f,me*f,my*f,mtb*f,mt*f);
}

```

Apêndice B

Lista de publicações e trabalhos apresentados

Artigos completos publicados em periódicos

- James R. Silva, Luciano A. Bueno, A. S. Gouveia-Neto, “Multicolor frequency upconversion luminescence in $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass excited at 980 nm”, Journal of Luminescence, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- VODOPYANOV, KONSTANTIN L.; SILVA, JAMES R.; GOUVEIA-NETO, ARTUR S.; BUENO, LUCIANO A., “Multicolor frequency upconversion luminescence in europium/terbium co-doped ytterbium-sensitized fluorogermanate glass excited at 980 nm”, In: SPIE LASE, 2014, San Francisco. v. 8964. p. 89641A-006.

Trabalhos apresentado em congressos

- Caroline de Mayritlck, James R. Silva, Artur S.Gouveia-Neto, Luciano Avallone Bueno, Daniela Pereira Santos, Marco Antonio.Schiavon, Jefferson Luis Ferrari, “Upconversion emission from $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 ”, XII Encontro da SPB-Mat, Campos do Jordão-SP, 2013.

- James R. Silva, Luciano A. Bueno, A. S. Gouveia-Neto, "Luminescência policromática por conversão ascendente de frequência em vidros fluorogermanatos co-dopados com európio/térbio e sensibilizados por itérbio", XIV Escola de Verão Jorge André Swieca de Ótica Quântica e Ótica Não Linear, Recife-PE, 2014.