



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Pós Graduação em Física

**Conversão Ascendente de Frequências e
Efeito Térmico em Transições Assistidas
por Fônons em Vidros Teluretos Dopados
com Nd^{3+}**

Murilo Sodré Marques

Dissertação de Mestrado

Recife
Dezembro de 2011

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Murilo Sodré Marques

**Conversão Ascendente de Frequências e Efeito Térmico em
Transições Assistidas por Fônons em Vidros Teluretos
Dopados com Nd^{3+}**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós Graduação em
Física do Departamento de Física da Universidade Federal
de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do
grau de Mestre em Física.*

Orientador: *Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo*

Recife
Dezembro de 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Marques, Murilo Sodré.

Conversão ascendente de frequências e efeito térmico em transições assistidas por fônons em vidros teluretos dopados com Nd^{3+} . / Murilo Sodré Marques. – Recife: O Autor, 2012.

xiii, 95 f.: fig. tab.

Orientador: Prof. Cid Bartolomeu de Araújo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Fotoluminescência. 2. Terras raras. 3. Teoria de Judd-Ofelt. 4. Modo efetivo de Fônons. I. Araújo, Cid Bartolomeu de (orientador). II. Título.

535.355

(22. ed.)

FQ 2012-008



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Murilo Sodré Marques

CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS E EFEITO TÉRMICO EM TRANSIÇÕES ASSISTIDAS POR FÔNONS EM VIDROS TELURETOS DOPADOS COM ND3+

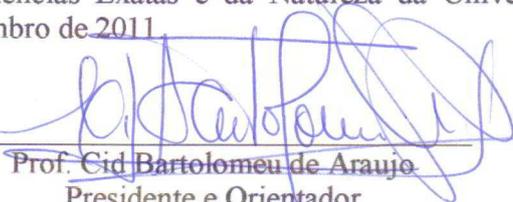
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araujo (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Luciana Reyes Pires Kassab, da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, consideram o candidato:

Aprovado

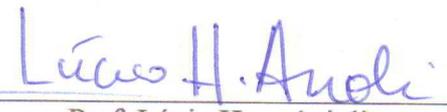
Reprovado

Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em 21 de dezembro de 2011.



Prof. Cid Bartolomeu de Araujo
Presidente e Orientador



Prof. Lúcio Hora Acioli



Luciana Reyes Pires Kassab

*Dedico à maioria dos brasileiros, que mesmo sem saber,
pagando seus impostos, contribuíram para o
desenvolvimento deste trabalho.*

Agradecimentos

Diante da nobreza deste sentimento chamado gratidão, seguem algumas palavras que ratificam-na: aos Professores Rios e Lúcio, o primeiro, meu contato inicial no DF, o conselheiro de todas as horas, sempre à disposição para os mais variados temas; o segundo, professor de duas disciplinas em minha jornada, pela participação em minha banca; e a ambos, pelo respeito e admiração e pela carta de recomendação da FACEPE; à Professora Luciana Kassab, por também fazer parte desta banca e pela compreensão com os prazos; ao orientador da graduação, Carlos Alberto, pelo apoio no momento de transição, por todos os conselhos no início difícil no Recife; ao Prof. Leonardo Menezes, por todos os auxílios no decorrer do trabalho; aos amigos que fiz durante esses mais de dois anos de disciplinas e laboratório: Denise, Renato, Euclides, Ronaldo, Jamil, Milena, Hans, por todas as ajudas e compreensões com as perguntas elementares; ao Anderson Amaral, por literalmente me co-orientar todas as etapas do trabalho, e ao Edison Javier, companheiro de estudos e angústias. Agradeço também a minha família, que sempre respeitou e apoiou os meus sonhos, mesmo sem entendê-los... aos amigos de república, Fábio e Guilherme, pela convivência harmoniosa. Por ter vindo de uma instituição sem tradição de pesquisa e, conseqüentemente, ter amigos espalhados por todo esse Brasil, em cursos de pós-graduação, e ouvir relatos de suas experiências, ratifico os sinceros agradecimentos ao prof. Cid pelos ensinamentos e créditos em mim depositados, respeitando os meus limites, e o parabenizo por conseguir reunir experiência, prestígio e uma excelente orientação acadêmica, atributos cada vez mais difíceis de serem reunidos num só cientista. Por fim, agradeço a FACEPE, pela bolsa de prorrogação disponibilizada. Se de alguém me esqueci, minhas sinceras desculpas...

Há... dias na vida que a gente pensa que não vai conseguir...
Há... dias na vida, que a gente pensa em desistir...
—EDSON GOMES (1991)

Resumo

Nesse trabalho foram estudadas amostras vítreas de composição (% em massa) $85TeO_2 - (15-x)ZnO - xNd_2O_3$, ($x=1, 2$ e 3). Bandas de emissão do ultravioleta ao visível foram observadas e suas origens foram parcialmente analisadas através da obtenção dos espectros de emissão e absorção das amostras, com o auxílio da teoria de Judd-Ofelt. A dependência da amplitude dos sinais de fotoluminescência com a intensidade do laser e a sua variação com a temperatura das amostras foram analisadas. Como fontes de bombeamento, utilizou-se um OPO operando em 805 nm (pulsos de 5 ns, 10 Hz), em ressonância com a transição $(^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}) \rightarrow ^4I_{9/2}$, e o terceiro harmônico de um laser de $Nd : YAG$ operando em 355 nm (pulsos de 5 ns, 8 Hz) em ressonância com a transição $(^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2})$ dos íons de Nd^{+3} . Os resultados obtidos permitiram identificar os principais mecanismos que contribuem para a fotoluminescência das amostras. Além do estudo das emissões envolvendo a participação de dois ou mais fótons incidentes, correspondendo à luminescência nos comprimentos de onda 361, 386, 417 e 454 nm, foi aprofundado o estudo da Conversão Ascendente de Frequências com emissão centrada em 750 nm. Neste caso foi identificado o processo no qual um fóton do laser incidente em 805 nm, origina a emissão em 750 nm com a participação de fônons da rede hospedeira. Foi possível explicar a emissão em 750 nm e ratificar a hipótese de Auzel e Pellé do aumento da intensidade emitida com a temperatura a partir da descrição em termos de um modo efetivo de fônons (ou modo promotor), com frequência menor que a frequência de corte da rede hospedeira. Para o estudo da emissão em 750 nm as amostras foram submetidas a diferentes temperaturas no intervalo de $-100^\circ C$ a $250^\circ C$.

Palavras-chave: Terras Raras, Fotoluminescência, Teoria Judd-Ofelt, modo efetivo de fônons.

Abstract

Glass samples with composition (% in weight) $85TeO_2 - (15-x)ZnO - xNd_2O_3$, ($x=1, 2$ e 3) were studied in this work. Emission bands from ultraviolet to visible were observed and their origins were partially analyzed based on the absorption and emission spectra of the samples, with the basis on the Judd-Ofelt theory. The dependence of the photoluminescence intensity with the laser intensity and its dependence with the samples' temperature were analyzed. The light sources used for excitation were an OPO operating at 805 nm (5ns pulses, 10 Hz), in resonance with the transition $(^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}) \rightarrow ^4I_{9/2}$, and the third harmonic of a Nd : YAG laser operating at 355 nm (5ns pulses, 8Hz) in resonance with the transition $(^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2})$ of the Nd^{3+} ions. The results obtained allowed to identify the main mechanisms that contribute for the photoluminescence of the samples. Besides excitation processes involving two or more incident photons, corresponding to the luminescence at the wavelengths 361, 386, 417 and 454 nm, the emission centered at 750 nm was also investigated. In this case a mechanism was identified in which an incident laser photon at 805 nm originates luminescence at 750 nm with the participation of phonons. It was possible to explain the emission at 750 nm and ratify the Auzel and Pelle hypothesis of increase of intensity emitted with temperature variation assuming contribution of an effective mode of phonons (or promoter mode), with frequency smaller than the host lattice cutoff frequency. To study the emission at 750 nm the samples were subjected to different temperatures in the range of $-100^\circ C$ to $250^\circ C$.

Keywords: Rare Earth ions, Photoluminescence, Judd-Ofelt theory, Effective mode of phonons.

Sumário

1	Íons Terras Raras e Vidros Teluretos	1
1.1	Relevância Histórica	1
1.2	Vidros	2
1.2.1	Vidros Teluretos	5
1.3	A Descoberta dos Elementos Terras Raras	6
1.4	Os Elementos Terras Raras	7
1.4.1	Aplicações Industriais e Tecnológicas	7
1.4.2	Propriedades Gerais	8
1.4.3	Estados Eletrônicos e Esquemas de Acoplamento	12
1.4.3.1	Aproximação de Campo Central	12
1.4.3.2	Esquemas de Acoplamento LS, JJ e Intermediário	15
1.5	Interações do Íon Livre	18
1.5.1	Interação Coulombiana	19
1.5.2	Interação Spin-Órbita	20
1.5.3	Interação do Campo Cristalino	21
1.6	Íons Terras Raras em Cristais e Vidros	25
1.7	O Neodímio	26
2	Transições Radiativas e Não Radiativas em Íons Terras Raras	28
2.1	Introdução	28
2.2	Interação da Radiação com a Matéria	30
2.2.1	Hamiltoniano da Interação	30
2.2.2	Transições Ópticas Espontâneas e Estimuladas. Coeficientes de Einstein	31
2.2.3	Forças de Oscilador em Espectroscopia	34
2.3	Transições Radiativas: Teoria de Judd-Ofelt	35
2.3.1	Aplicação aos Íons Terras Raras	41
2.4	Transições não Radiativas: Lei do Gap de Energia	45
3	Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes e Transferência de Energia	49
3.1	Introdução	49
3.2	Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes	50
3.2.1	Processos Ressonantes	53
3.2.1.1	Fotoluminescência Anti-Stokes Envolvendo um Único Íon	53
3.2.1.2	Fotoluminescência Anti-Stokes Envolvendo mais de Um Íon	53
3.2.2	Processos Não Ressonantes	55

3.3	Transferência de Energia	56
3.3.1	Transferência Ressonante de Energia	57
3.3.2	Transferência de Energia Não Ressonante	58
3.3.3	Transferência de Energia e Dinâmica da População	59
4	Efeitos Térmicos na Conversão Ascendente de Frequências em Vidros Teluretos Dopados com Neodímio	62
4.1	Vidro Telureto Dopado com Neodímio	62
4.2	Experimento I: Excitação em 805nm	67
4.2.1	Montagem Experimental	67
4.2.2	Resultados Experimentais	68
4.3	Experimento II : Excitação em 355nm	73
4.4	Experimento III: Efeito Térmico em 750 nm	74
5	Considerações Finais	87
	Referências Bibliográficas	89

Lista de Figuras

1.1	Ilustração esquemática bidimensional do arranjo atômico em (a) um cristal e (b) um vidro [1].	4
1.2	Ilustração esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio binário [1].	4
1.3	Tábua genealógica da descoberta dos elementos Terras Raras [2].	7
1.4	Níveis de energia relativos às diferentes configurações eletrônicas de átomos lantanídeos neutros [3].	8
1.5	Relações entre: (a) raio iônico e número atômico e (b) raio atômico e número atômico nos átomos lantanídeos [3].	9
1.6	Funções distribuição radial dos elétrons $4f, 5s, 5p, 5d, 6s$ e $6p$ para o cério [3].	9
1.7	Contração lantanídica.	11
1.8	Esquemas de acoplamento para um átomo com dois elétrons de valência: (a) Acoplamento LS. (b) Acoplamento JJ [4].	16
1.9	Diagrama de níveis de energia para os lantanídeos trivalentes [5].	17
1.10	Diagrama de energia dos Terras Raras em sólidos, exibindo a hierarquia de separações resultante das diversas interações [6].	22
1.11	Alargamento homogêneo e inhomogêneo [7].	26
1.12	Diagrama de níveis do neodímio em vidro telureto.	27
2.1	Os possíveis feixes emergentes quando uma amostra sólida é iluminada com um feixe de intensidade I_0 . Os círculos representam átomos ou defeitos no sólido que estão interagindo com a luz incidente.	29
2.2	Absorção Estimulada [8].	31
2.3	Emissão estimulada [8].	32
2.4	Emissão Espontânea [8].	33
2.5	Possíveis transições radiativas a partir do nível $^4F_{3/2}$.	44
2.6	Lei do Gap de Energia. [9]	48
3.1	Representação do processo luminescente do íon ativador (A) dopado na matriz hospedeira (H) [10].	50
3.2	Representação do processo luminescente do sensibilizador (S) e sua relação com o ativador (A) na matriz hospedeira (H) [10].	51
3.3	Fotoluminescência Stokes [11].	51
3.4	Fotoluminescência anti-Stokes [11].	52
3.5	Processos CAF envolvendo um único íon: (a) absorção sequencial de dois fótons, (b) geração de segundo harmônico e (c) absorção simultânea de dois fótons.	53

3.6	Processos cooperativos [12]: (a) APTE, (b) sensitização cooperativa, (c) luminescência cooperativa (d) relaxação cruzada e (e) absorção cooperativa.	55
3.7	Processos não ressonantes: transferência de energia assistida por (a) absorção de fônons e (b) emissão de fônons, (c) absorção sequencial de dois fótons e (d) APTE.	56
3.8	Modelo para transferência de energia não ressonante.	59
4.1	Espectros de absorção óptica: (a) Amostra matriz pura. (b) Amostras dopadas com 1,2 e 3% Nd^{3+} .	63
4.2	Diagrama de Níveis de energia do Neodímio em telureto.	64
4.3	Aparato experimental.	68
4.4	Espectro de emissão para a amostra de 1% Nd^{3+} de 320 a 520 nm, para excitação em 805 nm.	68
4.5	Espectro de emissão para a amostra de 2% Nd^{3+} de 320 a 520 nm, para excitação em 805 nm.	69
4.6	Espectro de emissão para a amostra de 3% Nd^{3+} de 320 a 520 nm, para excitação em 805 nm.	69
4.7	Espectro de emissão para a amostra vítrea sem dopantes, de 325 a 575 nm, para excitação em 805 nm.	70
4.8	Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes com a intensidade de bombeamento em 805 nm para a amostra com 1% Nd^{3+} . N é a inclinação das retas (gráfico log-log), indicando quantos fótons do laser são absorvidos pela amostra.	71
4.9	Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes com a intensidade de bombeamento em 805 nm para a amostra com 2% Nd^{3+} .	71
4.10	Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes com a intensidade de bombeamento em 805 nm para a amostra com 3% Nd^{3+} .	72
4.11	Possíveis mecanismos responsáveis pela emissão observadas: em (a), absorção sequencial de três fótons e em (b), transferência de energia entre tríades.	72
4.12	Espectro de luminescência da amostra com 2% Nd^{3+} para excitação em 355 nm.	73
4.13	Dinâmica dos sinais em (a) 386 nm, (b) 417 nm e (c) 454 nm para incidência em 355 nm.	74
4.14	Mecanismo proposto para a geração do sinal Stokes com excitação em 355 nm.	74
4.15	Aparato experimental utilizado na caracterização da transição assistida por fônons em ~750nm.	75
4.16	Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes em ~750 nm com a intensidade do laser em 805 nm para a amostra com 1% Nd^{3+} . A reta tem inclinação de 0,99.	75
4.17	Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes em ~750 nm com a intensidade do laser em 805 nm para a amostra com 2% Nd^{3+} . A reta tem inclinação de 1,16.	76
4.18	Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes em ~750 nm com a intensidade do laser em 805 nm para a amostra com 3% Nd^{3+} . A reta tem inclinação de 0,96.	76

- 4.19 Dependência com a temperatura da intensidade de Conversão Ascendente para a emissão centrada em ~ 750 nm. Amostra com 1% Nd^{3+} . 77
- 4.20 Dependência com a temperatura da intensidade de Conversão Ascendente para a emissão centrada em ~ 750 nm. Amostra com 2% Nd^{3+} . 77
- 4.21 Dependência com a temperatura da intensidade de Conversão Ascendente para a emissão centrada em ~ 750 nm. Amostra com 3% Nd^{3+} . 78
- 4.22 Diagramas de energia para os diferentes fenômenos multifonônicos em íons TR. 79
- 4.23 Mecanismo proposto para o emissão anti-Stokes em ~ 750 nm. 80
- 4.24 Ajustes teóricos dos dados experimentais com base na equação (4.8) para amostra com 1% Nd^{3+} . Em (a) e (c), temos os melhores ajustes obtidos mantendo-se o conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} fixos e iguais a 1 e 2, respectivamente, a frequência ω e o parâmetro c_{12} livres; nos demais (b, d, e e f), tanto os parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} quanto a frequência ω foram mantidos fixos e correlacionados, deixando apenas o parâmetro c_{12} livre, de modo a respeitar-se a conservação da energia. 82
- 4.25 Ajustes teóricos dos dados experimentais com base na equação (4.8) para amostra com 2% Nd^{3+} . Em (a) e (c), temos os melhores ajustes obtidos mantendo-se o conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} fixos e iguais a 1 e 2, respectivamente, a frequência ω e o parâmetro c_{12} livres; nos demais (b, d, e e f), tanto os parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} quanto a frequência ω foram mantidos fixos e correlacionados, deixando apenas o parâmetro c_{12} livre, de modo a respeitar-se a conservação da energia. 83
- 4.26 Ajustes teóricos dos dados experimentais com base na equação (4.8) para amostra com 3% Nd^{3+} . Em (a) e (c), temos os melhores ajustes obtidos mantendo-se o conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} fixos e iguais a 1 e 2, respectivamente, a frequência ω e o parâmetro c_{12} livres; nos demais (b, d, e e f), tanto os parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} quanto a frequência ω foram mantidos fixos e correlacionados, deixando apenas o parâmetro c_{12} livre, de modo a respeitar-se a conservação da energia. 84
- 4.27 À esquerda, o espectro de transmissão no infravermelho de vidros $TeO_2 - ZnO - Er_2O_3$ e à direita, o espectro Raman em várias composições [13]. 86

Lista de Tabelas

1.1	Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga [14].	3
1.2	Propriedades dos Lantanídeos. Δ e ζ_{4f} são as energias do estado fundamental e a separação provocada pelo acoplamento spin-órbita, respectivamente.	10
1.3	Escalas de níveis de energia de íons TR em cristais.	12
2.1	Parâmetros B e α da Lei do Gap e máxima energia de fônon para alguns vidros.[5]	48
3.1	Valores típicos para eficiência quântica dos processos cooperativos [12].	55
4.1	Níveis de energia do Nd^{3+} na amostra estudada.	63
4.2	Dados dos vidros teluretos.	64
4.3	Elementos de matriz para as transições no Nd^{3+} .	65
4.4	Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt para as amostras estudadas.	65
4.5	Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Nd^{3+} para a amostra de 1%. $\delta_{rms} = 3,75.10^{-7}$.	66
4.6	Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Nd^{3+} para a amostra de 2%. $\delta_{rms} = 1,66.10^{-6}$.	66
4.7	Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Nd^{3+} para a amostra de 3%. $\delta_{rms} = 3,35.10^{-7}$.	66
4.8	Picos de luminescência do Nd^{3+} em telureto devido à excitação em 805 nm.	70
4.9	Valores dos parâmetros de ajuste para os resultados experimentais obtidos.	85
4.10	Frequências com melhor ajuste e respectivos desvios quadráticos para cada valor do conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} .	85
4.11	Posição das bandas no Infravermelho e dos picos Raman do sistema vítreo $TeO_2 - ZnO - Er_2O_3$.	86

Íons Terras Raras e Vidros Teluretos

1.1 Relevância Histórica

A sociedade humana se desenvolveu, em boa medida, em torno da luz. A vida animal depende da vida vegetal que, por sua vez, depende da luz para realizar a fotossíntese, produzir energia para se manter viva, se desenvolver e se reproduzir. De um grupo primitivo comendo ao redor de uma fogueira a uma família conversando junto a um lampião a gás, transcorreram milhares de anos em tentativas de vencer a escuridão com o uso direto da luminosidade produzida, inicialmente pela queima de alguma espécie de material combustível. A luz servia não apenas para iluminar, mas para aquecer, limpar, transformar, comunicar. O uso do fogo em suas variadas versões é, de certo modo, o início do uso da luz em suas variadas formas.

Desde então, a curiosidade humana proporcionou muitos avanços, insaciável a entender o comportamento da natureza: as teorias ondulatória e corpuscular da luz foram questões importantes emergidas no século XVII e, de certo modo, encontram seus primórdios nas interpretações dos pensadores gregos da antiguidade. No século XVIII, veio a eletricidade e o seu domínio acelerou o processo de desenvolvimento mais do que a habilidade em produzir fogo. Enquanto levamos em torno de dois mil anos desde a fundição de objetos de bronze até a moldagem de artefatos de ferro, em pouco mais de um século passamos do lampião ao computador e as pessoas ficaram totalmente vinculadas ao uso da eletricidade. Quando Maxwell relacionou efeitos elétricos e magnéticos a fenômenos luminosos, apontou o caminho para compreendermos de maneira unificada os processos de produção, absorção e propagação da luz, cuja velocidade absoluta, postulada por Einstein na teoria da relatividade restrita de 1905, viria a alterar a mecânica e a nossa compreensão do Universo, favorecendo a teoria ondulatória. Também em 1905, paradoxalmente, Einstein realizou um trabalho sobre efeito fotoelétrico, o qual admitia a natureza corpuscular da luz, a mesma defendida por Newton. Esse trabalho lhe rendeu o Nobel de 1921, além de corroborar a então recém nascida Teoria Quântica. Atualmente, entende-se que a luz tem uma natureza dual, já que é composta de partículas relativísticas (fótons), sendo certos fenômenos descritos considerando-se o caráter ondulatório, e outros considerando o caráter de partícula [15].

Quase toda luz que vemos no dia-a-dia, seja ela emitida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, ou até mesmo dos nossos aparelhos de televisão, é gerada espontaneamente quando átomos ou moléculas se livram do excesso de energia neles depositados, emitindo luz. Este tipo de luz ordinária é liberado por mudanças de energia dos níveis atômicos ou moleculares, os quais ocorrem sem qualquer intervenção externa. Entretanto, existe um segundo tipo de luz que ocorre quando um átomo ou molécula retém o excesso de energia até ser estimulado a emití-lo na forma de luz. Os lasers são capazes de produzir e amplificar esta forma de luz

estimulada, de modo a produzir feixes intensos e focalizados. A natureza especial deste tipo de radiação eletromagnética, inerentemente quântica, tornou a tecnologia laser uma ferramenta vital em quase todos os aspectos da vida diária.

Foi Einstein, mais uma vez, quem deu o passo inicial no desenvolvimento do laser, ao estabelecer a existência dos dois tipos de emissão (espontânea e estimulada) em um artigo de 1917 [16]. Por muitos anos, os físicos pensaram que a emissão espontânea de luz fosse o processo mais provável e dominante, e que qualquer emissão estimulada seria sempre muito mais fraca. Só depois do final da Segunda Guerra Mundial é que começou a busca por condições que possibilitassem a predominância da emissão estimulada e fizesse a emissão de um átomo ou molécula estimular muitos outros para produzir o efeito de amplificação da luz.

Muitos dos conceitos principais para se produzir radiação laser foram desenvolvidos no final dos anos 50 por Charles H. Townes e Arthur Schawlow (dos laboratórios Bell), Gordon Gould, da Universidade de Columbia e por dois cientistas soviéticos, Nikolai Basov e Aleksander Prokhorov. Em maio de 1960, Theodore Maiman, trabalhando no Hughes Research laboratories, construiu um dispositivo usando um bastão de rubi sintético, com o qual demonstrou pela primeira vez a ação laser. O surgimento do laser coincide com o surgimento da óptica não linear, pelo fato de tais processos não lineares necessitarem de altas intensidades de campo eletromagnético para se manifestarem, o que só é possível com o uso de fontes de radiação laser. A Óptica Não Linear trata da interação da luz com a matéria no regime em que suas propriedades ópticas são modificadas pela presença de luz.

Desde então, ocorreram enormes avanços, não só no entendimento dos aspectos fundamentais que regem a interação da radiação com a matéria, como também no desenvolvimento de uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Como exemplos, podemos citar o nascimento da indústria opto-eletrônica e a corrida para se alcançar o desenvolvimento de dispositivos puramente fotônicos, ou seja, aqueles que funcionam apenas através da luz e de sua interação com a matéria, dispensando assim a atual tecnologia eletrônica, que é mais lenta e consome mais energia [17].

1.2 Vidros

Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Os chamados vidros naturais podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Tal situação pode, por exemplo, ocorrer em erupções vulcânicas. Os vidros naturais assim formados, denominados obsidianas e tektitas, permitiram aos humanos da idade da pedra confeccionarem ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa. As características desses vidros naturais fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da história, a ponto de os egípcios os considerarem como materiais preciosos, sendo encontrados nos adornos das tumbas e engastados nas máscaras mortuárias de ouro dos antigos faraós.

É atribuída aos fenícios a primeira obtenção dos vidros [14]. Posteriormente, a arte vidreira teria sido difundida no Egito e na Mesopotâmia, sendo desenvolvida e consolidada em todos os continentes, conforme a tabela 1.1.

Tabela 1.1 Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga [14].

Período	Região	Atividade desenvolvida
8000 a.C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação de vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação do vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

A importância do vidro como material óptico certamente veio com Galileu Galilei, no começo do século XVII, quando, para fabricar seus telescópios, ele tinha muito cuidado na seleção de vidros com alta transparência e homogeneidade, e também aperfeiçoando técnicas e ferramentas para o polimento de lentes. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros, os quais experimentaram sua popularização enquanto material de produção intensiva. Do ponto de vista básico, os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidros como materiais “ mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. A partir do final da Segunda Guerra Mundial, passaram a ser estudados sistematicamente, até tornarem-se fundamentais na década de 70, quando se destacaram como um dos principais componentes dos sistemas de comunicações, sob a forma de fibras ópticas. Hoje, vidros das mais diversas composições vêm sendo estudados ao redor do mundo [?]. A definição de vidros sofreu várias alterações no decorrer do tempo, sendo hoje a mais aceita aquela que caracteriza vidro com sendo um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno da transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de separação. O arranjo atômico de um vidro é diferente daquele de um material cristalino e perde regularidade de longo alcance, conforme figura 1.1. Este arranjo atômico é bastante parecido com o de um líquido [1].

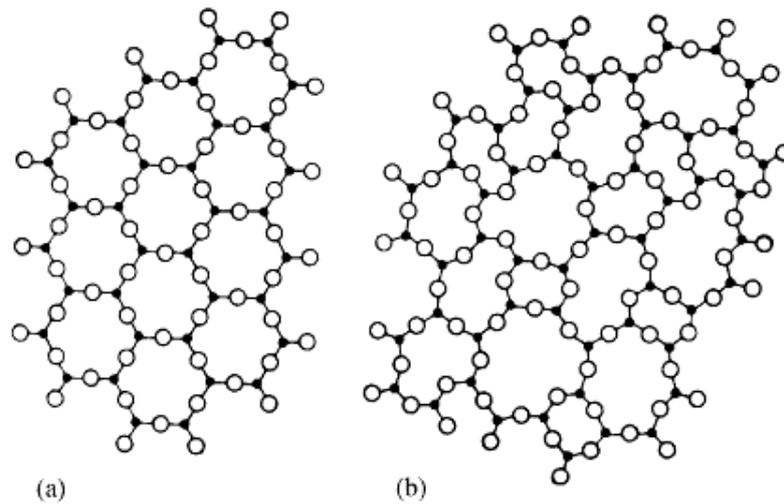


Figura 1.1 Ilustração esquemática bidimensional do arranjo atômico em (a) um cristal e (b) um vidro [1].

A rede aleatória tridimensional de fortes ligações é desenvolvida pelos constituintes denominados de rede formadora vítrea. Alguns componentes chamados modificadores vítreos (como é o caso do neodímio, estudado neste trabalho) podem participar do processo de formação vítrea, ocupando sítios termodinamicamente estáveis da rede, não fazendo porém, parte da rede formadora vítrea, conforme figura abaixo. As propriedades macroscópicas de um vidro, tais como transmissão e absorção óptica, refração da luz, expansão térmica, são sempre observadas igualmente em todas as direções, uma vez que o vidro é um material livre de estresse e tensões. Ou seja, vidro é um material isotrópico [18].

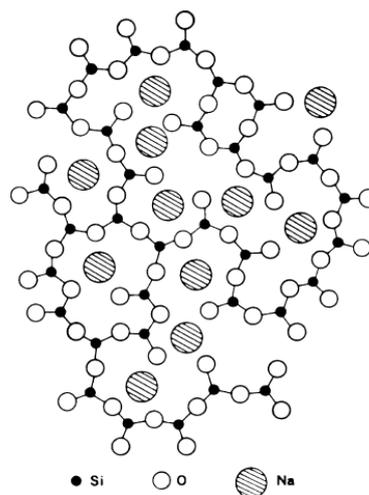


Figura 1.2 Ilustração esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio binário [1].

Vidros são materiais bastante utilizados na óptica integrada, pois apresentam custo baixo, excelente transparência, grande disponibilidade de tamanhos e formatos, além de, em vários casos, estabilidade mecânica [19]. Suas propriedades óticas podem variar pela modificação de sua composição; podem ser fluorescentes e apresentar características óticas não lineares. Vidros dopados com íons de terras raras trivalentes têm atraído grande interesse devido à sua gama de aplicações fotônicas, que incluem amplificadores, lasers, sensores e displays coloridos. A escolha do hospedeiro apropriado e da concentração ótima de íons é crucial para o desenvolvimento de dispositivos eficientes. Do ponto de vista fundamental, o estudo dos processos de conversão ascendente de energia é importante para entender os mecanismos de interação entre os íons de terras raras em diferentes hospedeiros. Por outro lado, de um ponto de vista prático, estes estudos podem levar à descoberta de novos sistemas laser baseados em processos de transferência de energia entre os íons de terras raras.

1.2.1 Vidros Teluretos

Vidros teluretos são aqueles que apresentam como principal formador de rede o óxido de telúrio, TeO_2 . Em sua forma cristalina trata-se de um sólido branco, que quando aquecido adquire coloração amarela. Fundido, trata-se de um líquido vermelho escuro. São considerados como vidros óxidos do sistema telureto aqueles em que o TeO_2 apresenta-se em maior porcentagem em relação a outros componentes. A forma mais estável de óxido telúrico é exatamente o TeO_2 . Tanto o TeO é facilmente oxidado quanto o TeO_3 é facilmente decomposto a altas temperaturas. Assim, conclui-se que em sistemas vítreos o telúrio apresenta-se na forma TeO_2 [20, 21]. Os vidros de óxidos de telúrio começaram a ser estudados por Stanworth na década de 50 [22], quando teve início o interesse nos vidros como hospedeiros-laser e outros dispositivos ópticos. Vidros de teluretos dopados com íons de terras raras são materiais muito atrativos para aplicações em fotônica, tais como amplificadores ópticos na segunda e terceira janelas de comunicação (1300 e 1500 nm, respectivamente), e conversores ascendentes de frequência. Possuem uma larga região de transmissão (350-6500 nm), elevada estabilidade química, resistências mecânica e térmica, baixa energia de fônon (em torno de 700 cm^{-1}) e alto índice de refração ($\sim 2,0$) [23], sendo candidatos a produção de guias de onda. Estas baixas energias de fônon têm como consequência baixas taxas de relaxação não radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos e transmissão na região do infravermelho até longos comprimentos de onda, devido às fracas energias de ligação entre os cátions com grande massa atômica e os átomos de oxigênio [24]. Além destas propriedades ópticas, outras vantagens destes vidros são alto “gap” óptico, baixa tendência à cristalização, baixa temperatura de transição vítrea, alta transmissão na região do ultravioleta até o infravermelho próximo, alta constante dielétrica [25], e um ótimo comportamento não-linear. Valores medidos da susceptibilidade de terceira ordem não-linear $\chi(3)$ sugerem a utilização desses materiais em sistemas de processamento óptico de sinais no infravermelho [26]. A constante dielétrica é importante porque dela depende a taxa de relaxação cruzada no íon dopante. Como a taxa de relaxação cruzada é inversamente proporcional à constante dielétrica, o alto valor dessa constante para vidros teluretos em comparação aos silicatos mostra a superioridade daqueles em relação à quantidade de dopantes que pode ser introduzida [20].

A seguir será apresentado um breve histórico sobre a origem dos terras raras, informações

sobre propriedades espectroscópicas a fim de justificar o crescimento de sua importância em mecanismos luminescentes em materiais amorfos e cristalinos para aplicações em fotônica.

1.3 A Descoberta dos Elementos Terras Raras

A grande era de descoberta de novos elementos, estimulada pela nova definição conceituada por Dalton, Lavoisier e Boyle que um elemento químico é uma substância que não pode ser decomposta por meios químicos, ocorreu nos séculos XVIII e XIX [2]. Durante este período, sessenta e oito dos noventa elementos naturais foram descobertos. O caminho de descobertas dos elementos Terras Raras ocorreu também nesse período, e foi particularmente confuso e caótico. Ele começou há mais de 200 anos, em 1787, e se encerrou em 1947, com a descoberta do promécio. A introdução destes elementos na história da ciência se inicia com Carl A. Arrhenius, um tenente do exército real escocês. Este talentoso, porém amador mineralogista, descobriu um certo mineral escuro numa pequena cidade sueca chamada Ytterby. Como muitos elementos surgiram da análise desse mineral escuro, seus descobridores os nomearam com pequenas variações do nome Ytterby: Ítrio, Itérbio, Térbio e Érbio são exemplos. A partir das amostras de Arrhenius, em 1794 o químico finlandês Johan Gadolin isolou o óxido deste mineral - que também ficou conhecido como gadolinita, em sua homenagem - e o batizou de *ytterbia* (como referência a Ytterby), logo encurtado para ítria. Mais tarde, em 1803, também na Suécia, um grupo de químicos encontrou um outro mineral básico dessa história, batizado de céria, devido ao fato de o asteróide ceres ter sido recém-descoberto (1801). Como a ítria e a céria haviam sido encontradas num mineral raro e pouco pareciam-se com os outros óxidos, ficaram conhecidas como Terras Raras. Estabeleceu-se um período confuso na história dos elementos. Somente em 1808 o químico inglês Sir Humphrey Davy mostrou que as terras eram, de fato, apenas óxidos. Mais tarde, muitos verificaram a existência de céria e ítria na gadolinita e que estes óxidos podiam ser encontrados em muitos outros minerais. Dificuldades impostas pela semelhança nas propriedades físicas e químicas desses elementos impossibilitaram um avanço mais rápido na identificação de novas terras raras.

No período entre 1843 e 1939, o químico sueco Carl Gustaf Mosander descobriu que a céria e a ítria eram na verdade misturas de óxidos, encontrando quatro novas terras, chamadas lantânia e didímia (na céria) e érbia e térbia (na ítria), onde se encontravam os elementos lantânio, didímio, érbio e térbio, respectivamente. Todos formavam a mesma classe de compostos com as mesmas propriedades físico-químicas. Nesse mesmo período, houve um grande progresso nas técnicas de separação, e a didímia de Mosander pode ser separada em muitos óxidos: samária (samário, 1879), praseodímia (praseodímio, 1885), neodímia (neodímio, 1885) e európia (európio, 1901). As terras térbia e érbia foram separadas em hólmia (hólmio, 1878), túlia (túlio, 1879), disprósia (disprósio, 1886), itérbia (itérbio, 1876), e lutécia (lutécio, 1907). Todas essas descobertas estão sumarizadas na figura 1.3 [2].

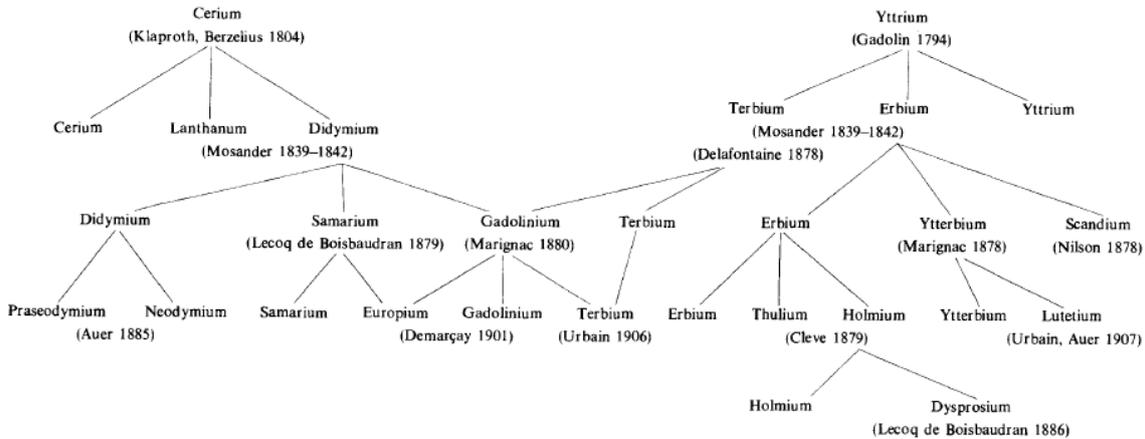


Figura 1.3 Tábua genealógica da descoberta dos elementos Terras Raras [2].

1.4 Os Elementos Terras Raras

1.4.1 Aplicações Industriais e Tecnológicas

As aplicações das Terras Raras permeiam nosso cotidiano: de lâmpadas fluorescentes, lasers de estado sólido, a amplificadores em fibras ópticas, os elementos terras raras tem sido largamente utilizados para ativar materiais luminescentes e dispositivos fotônicos. O popular laser de estado sólido Nd: YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), por exemplo, utiliza a transição eletrônica em $1.064 \mu m$ dentro da configuração $4f^3$ do Nd^{3+} . Similarmente, a fluorescência em $1.5 \mu m$ dos íons de Er^{3+} , emitida do primeiro multipletto excitado da configuração $4f^{11}$, é importante devido a sua alta eficiência quântica e comprimento de onda ótimo para amplificação em telecomunicações [27]. São também utilizadas no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo, na indústria de vidro e ainda na óptica, sendo o cério um dos elementos mais empregados, devido ao fato deste absorver fortemente na região do ultravioleta, também utilizado na fabricação de lentes oftálmicas especiais para uso solar e de recipientes de vidro que absorvem a radiação ultravioleta. Uma mistura Eu/Ce é utilizada na fabricação de óculos escuros. Vidros de óxido de lantânio de alta pureza são usados na fabricação de lentes de precisão. Vidros contendo neodímio e praseodímio, de alta pureza, têm aplicação como filtros especiais para calibração de instrumentos ópticos, pois esses íons possuem bandas de absorção estreitas. A mistura de óxido de neodímio e praseodímio é usada na fabricação de óculos de proteção para uso em trabalhos de fusão e soldagem, devido à capacidade destes elementos absorverem a luz amarela do sódio. Terras Raras também são bastante utilizadas em ímãs permanentes, os quais por sua vez são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, etc [28]. Na biologia, as TR são usadas como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções; na medicina, como agente de contraste de diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos, por imagem de ressonância magnética nuclear, entre tantas outras aplicações.

1.4.2 Propriedades Gerais

Divididos em dois grupos, de quatorze elementos cada, e situados no quinto período da tabela periódica, os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento gradual da camada $4f$; começam com o lantânio, que tem número atômico $Z = 57$, e terminam com o lutécio, $Z = 71$. Os actinídeos situam-se abaixo destes na tabela, preenchendo gradativamente a camada $5f$, do actínio ($Z = 89$) ao laurêncio ($Z = 103$). Apesar destes elementos terem muitas propriedades eletrônicas em comum, somente os lantanídeos são utilizados em aplicações fotônicas, uma vez que boa parte dos isótopos dos actinídeos não são estáveis. O nome Terra Rara (TR) é, de fato, um engano, pois apenas o promécio é relativamente raro, e os lantanídeos com número atômico par são particularmente abundantes. Da perspectiva de propriedades ópticas e eletrônicas, a característica mais importantes dos TR é a contração lantanídica, uma consequência da blindagem imperfeita dos elétrons $4f$, levando a um aumento na carga nuclear efetiva com o aumento do número atômico na série dos lantanídeos. Como resultado, os elétrons $4f$ tornam-se mais fortemente ligados ao núcleo com Z crescente [3].

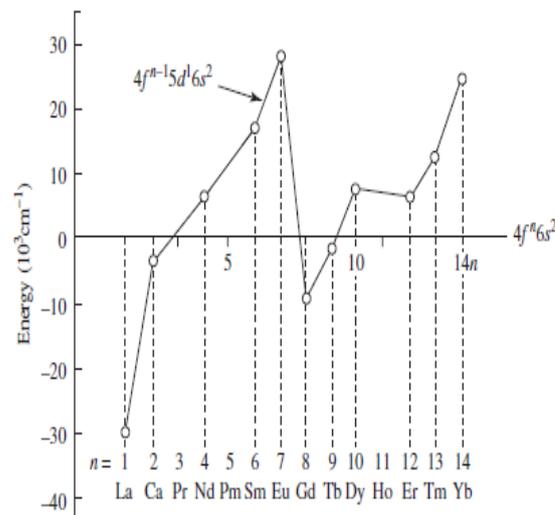


Figura 1.4 Níveis de energia relativos às diferentes configurações eletrônicas de átomos lantanídeos neutros [3].

De acordo o princípio de mínima energia, há dois tipos de configurações para os elementos lantanídeos: $[Xe]4f^N 6s^2$ e $[Xe]4f^{N-1} 5d^1 6s^2$. Lantânio, cério, gadolínio e térbio pertencem ao primeiro grupo; os demais pertencem ao segundo grupo, conforme figura 1.4. Escândio e ítrio, apesar de não possuírem elétrons $4f$, possuem propriedades químicas semelhantes aos lantanídeos, porque seus elétrons externos tem configuração do tipo $(n-1)d^1 ns^2$, sendo também considerados terras raras.

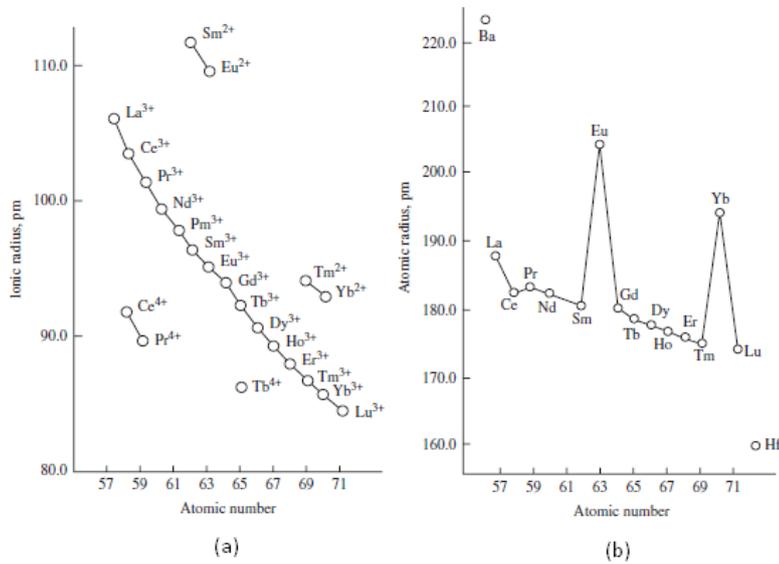


Figura 1.5 Relações entre: (a) raio iônico e número atômico e (b) raio atômico e número atômico nos átomos lantanídeos [3].

Em matéria condensada, o nível de ionização trivalente é o mais estável nos lantanídeos, e a maioria dos dispositivos ópticos usam íons trivalentes. A ionização remove os elétrons $6s$ e $5d$, sendo a configuração eletrônica desses íons a do xenônio mais um certo número (1 a 14) de elétrons $4f$. O espectro óptico visível e infravermelho observado é consequência de transições entre estados $4f$. A contração dos lantanídeos [29] faz os elétrons $5s$ e $5p$ blindarem os elétrons $4f$ dos efeitos do ambiente (ver figuras 1.5, 1.6 e 1.7). As consequências para as interações estáticas são níveis de energia relativamente insensíveis ao hospedeiro, sendo fracamente misturados com estados de energia mais alta. As consequências dinâmicas são poucas transições assistidas por fônons e fraca relaxação não-radiativa de estados excitados. O resultado final são transições ópticas entre estados $4f$ que se manifestam como sendo linhas estreitas e emissões que podem ser altamente eficientes [3].

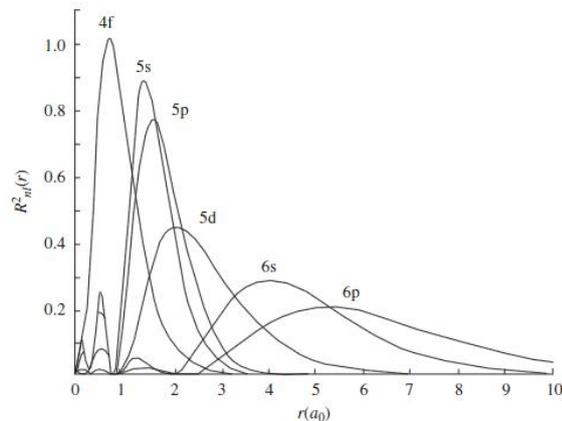


Figura 1.6 Funções distribuição radial dos elétrons $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ e $6p$ para o cério [3].

Íons terras raras têm uma longa história de resultados espectroscópicos bastante diferentes da grande maioria de íons ópticos, os metais de transição. Estes têm interação muito mais forte com o hospedeiro e são caracterizados por bandas de absorção e emissão intensas e largas, devidas a transições assistidas vibronicamente, e também por uma taxa de relaxação não radiativa muito mais alta. Sendo assim, as propriedades espectroscópicas dos elétrons 4f, incluindo a estrutura de níveis de energia e a dinâmica das transições eletrônicas dos íons TR em sólidos definem primariamente as propriedades ópticas de um dispositivo ativado por terras raras.

As propriedades espectroscópicas estão sumarizadas na tabela (1.2).

Tabela 1.2 Propriedades dos Lantanídeos. Δ e ζ_{4f} são as energias do estado fundamental e a separação provocada pelo acoplamento spin-órbita, respectivamente.

Elemento	Núm Atôm (Z)	Config. trivalente (TR^{3+})	Estado Fundamental	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico (Å)	$\Delta(cm^{-1})$	$\zeta_{4f}(cm^{-1})$
Lantânio	57	[Xe]4f ⁰	¹ S ₀	1,88	1,06	-	-
Cério	58	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}	1,82	1,03	2200	640
Prasiodímio	59	[Xe]4f ²	³ H ₄	1,83	1,01	2150	750
Neodímio	60	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}	1,82	0,99	1900	900
Promécio	61	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄	1,81	0,98	1600	1070
Samário	62	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}	1,80	0,96	1000	1200
Európio	63	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀	2,04	0,95	350	1320
Gadolínio	64	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}	1,80	0,94	-	1620
Térbio	65	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆	1,78	0,92	2000	1700
Disprósio	66	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}	1,77	0,91	3300	1900
Hólmio	67	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈	1,76	0,89	5200	2160
Érbio	68	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	1,76	0,88	6500	2440
Túlio	69	[Xe]4f ¹²	³ H ₆	1,75	0,87	8300	2640
Itérbio	70	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}	1,94	0,86	10300	2880
Lutécio	71	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀	1,73	0,85	-	-

Com níveis de energia maiores que 30.000 cm^{-1} acima do estado fundamental das configurações 4f, há orbitais 5d, 6s e 6p na estrutura eletrônica do íon. Os estados 5d exibem natureza menos localizada e acoplamento mais forte com as vibrações da rede, e como as transições interconfiguracionais $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$ são permitidas por paridade, elas têm intensidades até 10.000 vezes mais fortes que as transições intraconfiguracionais $4f^N$. Devido a essas propriedades eletrônicas, transições interconfiguracionais têm se tornado cada vez mais importantes atualmente para aplicações em cintiladores rápidos e lasers operando na região ultravioleta. O entendimento dos níveis de energia de íons TR nas configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$ é essencial não apenas em espectroscopia, como também na caracterização de materiais.

O que parece ser único em espectroscopia de terras raras em sólidos é que a estrutura dos níveis de energia é estabelecida primariamente usando teoria atômica, e todos os efeitos coletivos de estado sólido podem ser tratados como uma perturbação, conhecida como interação do campo cristalino [30]. Tal aproximação funciona muito bem para os íons TR em uma configuração na qual os elétrons na camada 4f parcialmente preenchida são blindados pelos elétrons nas camadas 5s e 5p das interações com os campos ligantes, tendo pouca participação na formação das ligações químicas [31, 32].

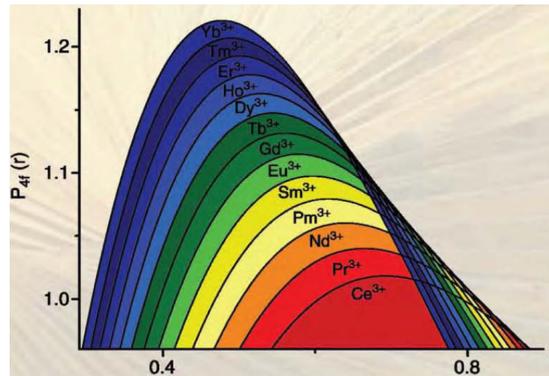


Figura 1.7 Contração lantanídica.

Quando um elétron 4f é excitado para um orbital 5d, localizado mais externamente que os orbitais 5s e 5p, as propriedades espectroscópicas dos íons TR em uma configuração eletrônica tal qual $4f^{N-1}5d$ são influenciadas mais fortemente pela rede. Portanto, transições eletrônicas entre estados $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$, através da emissão ou absorção de fótons são esperadas ter características muito diferentes das transições intraconfiguracionais 4f. Com restrições sobre as interações eletrônicas localizadas em um ambiente cristalino bem definido, todas as propriedades espectroscópicas de um íon TR podem ser determinadas estimando-se interações em várias formas de mecanismos. A tabela 1.3 lista a escala de níveis de energia eletrônicos em termos de diferentes mecanismos de interação entre os elétrons.

Historicamente, o desenvolvimento de um Hamiltoniano completo para a configuração 4f foi abordado em duas etapas. A primeira lidou com as interações eletrônicas fundamentais, incluindo interação coulombiana e acoplamento spin-órbita. A segunda trata da interação com o campo cristalino que surge quando o íon está na fase condensada. Subsequentemente, operadores efetivos adicionais tratando as interações de ordem mais alta do íon livre, e interações corretivas do campo cristalino foram introduzidas, a fim de reproduzir mais acuradamente a estrutura dos níveis de energia observada nos experimentos.

Já que os elétrons 4f interagem somente fracamente com elétrons de outros íons, o Hamiltoniano para um íon Terra Rara individual pode ser escrito e decomposto como:

$$H = H_{\text{íon livre}} + V_{\text{íon-redeestática}} + V_{\text{íon-rededinâmica}} + V_{EM} + V_{\text{íon-íon}}. \quad (1.1)$$

Aqui, $H_{\text{íon livre}}$ é o Hamiltoniano do íon livre, $V_{\text{íon-redeestática}}$ e $V_{\text{íon-rededinâmica}}$ contêm as interações estática e dinâmica do íon com o hospedeiro, V_{EM} trata da interação do íon com um campo eletromagnético e $V_{\text{íon-íon}}$ é a interação entre os íons. Como os termos de interação

na eq. (1.1) são fracos comparados com $H_{ionlivre}$, eles são discutidos separadamente como perturbações. Devemos agrupá-los em categorias gerais de perturbações estáticas, as quais produzem a estrutura eletrônica observada, e dinâmicas, que induzem transições entre estados eletrônicos [33].

Como listado na tabela 1.3, a escala de energia do campo cristalino é menor que a dos termos do íon livre, enquanto que a estrutura hiperfina dos níveis de energia é ainda menor, legitimando, portanto, o cálculo via teoria de perturbação. Na teoria do campo cristalino, os níveis de energia são calculados diagonalizando o operador Hamiltoniano efetivo com a base de autofunções do íon livre, sendo os parâmetros dos operadores efetivos determinados via ajuste dos níveis de energia experimentais em relação aos calculados. Como abordagem empírica de modelagem dos níveis de energia dos íons TR em sólidos, a teoria do campo cristalino foi bem sucedida não somente em prever o número exato de níveis do campo cristalino para um dado íon em um dado material hospedeiro, como também determinar precisamente suas energias [27].

Tabela 1.3 Escalas de níveis de energia de íons TR em cristais.

Mecanismo de Interação	Energia (cm^{-1})	Intervalo Óptico de Atuação
Separação Interconfiguracional ($4f^N - 4f^{N-1}5d$)	10^5	Espectroscopia UV e UV visível
Separação Intraconfiguracional ($4f^N$)		
Campo Eletrostático Não-Central	10^4	Absorção, Fluorescência ou espectroscopia por excitação laser
Interação Spin-Órbita	10^3	
Interação do Campo Cristalino	10^2	
Estrutura de bandas induzida pela interação íon-íon	$10^{-2} - 10$	
Separação Hiperfina	$10^{-3} - 10^{-1}$	Espectroscopia Laser Seletiva e Não linear
Separação Super-hiperfina	$10^{-4} - 10^{-2}$	

1.4.3 Estados Eletrônicos e Esquemas de Acoplamento

1.4.3.1 Aproximação de Campo Central

Uma abordagem convencional para resolver a equação de Schrodinger para um sistema atômico de N elétrons é usar a aproximação de campo central e o método de Hartree e Fock [34, 35, 4]. Na aproximação de campo central, supõe-se que cada elétron move-se independentemente em um potencial esfericamente simétrico formado pelo núcleo e pela média do potencial de todos os demais elétrons. A solução quântica para tal sistema de campo central é a mesma de um único átomo de hidrogênio, podendo, então, ser fatorada em um produto de uma função angular e outra radial; a parte não esférica das interações entre os elétrons é tratada como uma

perturbação a um potencial esfericamente simétrico, tal que as funções de onda do átomo de hidrogênio podem ser utilizadas para construir funções de onda de átomos (íons) multieletrônicos. Este método tem sido usado para classificar estados eletrônicos e estimar níveis de energia de íons lantanídeos e actínídeos. Exceto para o Ce^{3+} e o Yb^{3+} , que têm somente um elétron (ou buraco), as soluções do problema de campo central são produtos de estados de um elétron que são anti-simétricos sob a troca de um par de elétrons, como requerido pela princípio da exclusão de Pauli.

Os termos primários do Hamiltoniano de um íon Terra Rara com N elétrons de valência e na ausência de campos externos são comumente expressos por [36, 27]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{SO}, \quad (1.2)$$

onde:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (1.3)$$

$$\mathcal{H}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.4)$$

$$e \quad \mathcal{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (1.5)$$

Na eq. (1.2), o primeiro termo é a energia cinética, e o segundo termo é a energia potencial dos elétrons no campo do núcleo, que é puramente radial e contribui com deslocamentos de energia que são da mesma ordem para todos os níveis pertencentes a uma determinada configuração, sem afetar os níveis de energia daquela configuração. A eq. (1.4) representa a repulsão coulombiana de um par de elétrons separados pela distância r_{ij} , a qual varia para diferentes estados da mesma configuração. A dependência angular da interação eletrostática é usualmente tratada usando métodos de operadores tensoriais de Racah, assim como a parte radial é manuseada usando integrais de Slater para funções de onda de um elétron. Combinações lineares dos autoestados do Hamiltoniano na aproximação de campo central servem como estados base para calcularmos as interações entre os elétrons, as quais quebram a degenerescência angular produzindo um espectro de estados dependentes de L e S , mas não de J . A eq. (1.5) descreve a interação spin-órbita, a qual pode ser entendida como interações magnéticas entre spin e momento angular orbital dos elétrons. A constante de acoplamento spin-órbita $\xi(r_i)$ é definida como função de r_i . A interação spin-órbita quebra a degenerescência do momento angular total J e separa os termos LS em J níveis.

Assim, na aproximação de campo central considera-se que é possível construir uma função energia potencial $U(r_i)$, um operador esfericamente simétrico de um elétron, sendo uma boa aproximação para a energia potencial real do elétron i no campo do núcleo e dos outros $N - 1$ elétrons. Então, \mathcal{H}_0 pode ser trocado por

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hbar^2}{2m} + U(r_i) \right], \quad (1.6)$$

com

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left(\left\| \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\| \right). \quad (1.7)$$

O segundo termo na equação (1.7) representa a média sobre uma esfera de repulsão eletrônica. Este termo, portanto, independe das coordenadas angulares. \mathcal{H}'_0 contém a energia cinética, a energia potencial de N elétrons, e a maior parte da repulsão intereletrônica, sendo chamado de Hamiltoniano de campo central. Como a maior parte da repulsão coulombiana está incluída no Hamiltoniano de campo central da equação (1.6), o segundo termo da equação (1.4) pode ser escrito como

$$\mathcal{H}'_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\| \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\|, \quad (1.8)$$

que é pequeno suficiente para ser tratado junto com o Hamiltoniano spin-órbita como uma perturbação para o campo do potencial central.

As autofunções de \mathcal{H}'_0 para um íon com N elétrons são obtidas como combinação linear das funções de onda de um elétron que satisfazem o princípio da exclusão de Pauli e estão sujeitas à condição de ortonormalidade. No método de Hartree e Fock, a função de onda de cada elétron é expressa como um produto de funções radial e angular, multiplicados por uma função de spin:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(r, m_s) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi(m_s), \quad (1.9)$$

onde a função radial $R_{nl}(r)$ depende do potencial de campo central, o qual determina a função distribuição de carga. Os harmônicos esféricos $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ na equação (1.9) são caracterizados por quatro números quânticos n, l, m_l, m_s que definem um estado único de um elétron em um átomo. Como as soluções são construídas de estados hidrogenóides, o momento angular orbital total L e o momento de spin total S comutam com o Hamiltoniano, sendo bons números quânticos. Para elétrons na configuração $4f^N$, teremos

$$n = 4; l = 3; m_l = -3, -2, \dots, 2, 3; m_s = \pm 1/2. \quad (1.10)$$

A função de onda de campo central para átomos multieletrônicos pode então ser escrita na forma de um determinante:

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1) & \psi_2(\lambda_1) & \dots & \psi_N(\lambda_1) \\ \psi_1(\lambda_2) & \psi_2(\lambda_2) & \dots & \psi_N(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\lambda_N) & \psi_2(\lambda_N) & \dots & \psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix}, \quad (1.11)$$

no qual $\psi_i(\lambda_j)$ são orbitais de spin. O subscrito $i = 1, 2, \dots, N$ indica uma escolha particular dos quatro números quânticos, e representa o espaço e as coordenadas de spin do i -ésimo elétron. A proposta primária da aproximação de campo central é utilizar as funções de onda multieletrônicas de (1.11) como funções base para os termos perturbativos das interações coulombiana intereletrônica e spin-órbita do Hamiltoniano.

1.4.3.2 Esquemas de Acoplamento LS, JJ e Intermediário

Para construir funções de onda de um átomo multieletrônico com base na aproximação de campo central, busca-se escolher um esquema de acoplamento da soma de momentos angulares para determinar as funções de onda de N elétrons independentes [36]. Há dois esquemas de acoplamento que são utilizados em espectroscopia atômica. Em átomos mais leves, onde a interação spin-órbita tende a ser pequena comparada com a interação eletrostática entre os elétrons, o acoplamento Russel-Saunders, ou acoplamento LS, é uma boa escolha, já que L e S são, como dito na seção anterior, bons números quânticos. Nesse caso, somente os elementos de matriz da diagonal da interação são considerados, ou seja, os diferentes termos LS não são misturados e os estados permanecem com seus valores originais de L e S . Ao aumentarmos Z , a contribuição relativa das interações eletrostáticas diminui, e interações spin-órbita tornam-se mais importantes. Em átomos mais pesados, a interação spin-órbita torna-se muito mais forte que as interações coulombianas. Portanto, deve-se considerar o esquema de acoplamento JJ (ver figura 1.8).

No esquema de acoplamento LS, predominante em átomos mais leves, momento orbital e momento de spin dos elétrons são somados separadamente: as interações entre momentos angulares orbitais de elétrons individuais é mais forte que o acoplamento spin-órbita entre os momentos angulares orbital e de spin. Assim,

$$L = \sum_{i=1}^N l_i, \quad S = \sum_{i=1}^N s_i, \quad (1.12)$$

são momento orbital total e momento de spin total, respectivamente, e

$$J = L + S \quad (1.13)$$

é o operador momento angular total, que tem $2J + 1$ autoestados representados pelo número quântico magnético $M = -J, -J + 1, \dots, J$. Sendo assim, os estados eletrônicos de um íon TR podem ser completamente especificados escrevendo a base de estados como sendo

$$\Psi = |nl\tau LSJM\rangle, \quad (1.14)$$

onde nl é $4f$ ou $5d$ para íons TR, representando a parte radial dos estados-base.

Em se tratando de acoplamento LS, o Hamiltoniano de interação Spin-Órbita comuta com J^2 e J_z , porém não comuta com L e S :

$$[\mathcal{H}_{SO}, L] \neq 0, [\mathcal{H}_{SO}, S] \neq 0; [\mathcal{H}_{SO}, J^2] = 0, [\mathcal{H}_{SO}, J_z] = 0, \quad (1.15)$$

significando que a inclusão da interação spin-órbita quebra a simetria do esquema de acoplamento LS. Neste caso, L e S não são bons números quânticos, contudo J e M o são.

Já o esquema de acoplamento JJ predomina quando a interação spin-órbita é maior que a interação entre spins e momentos orbitais individuais. Nesses casos, os momentos angulares orbital e de spin de elétrons individuais tendem a se acoplar para formar o momento angular total de cada elétron:

$$J_i = L_i + S_i, \quad J = \sum_i J_i. \quad (1.16)$$

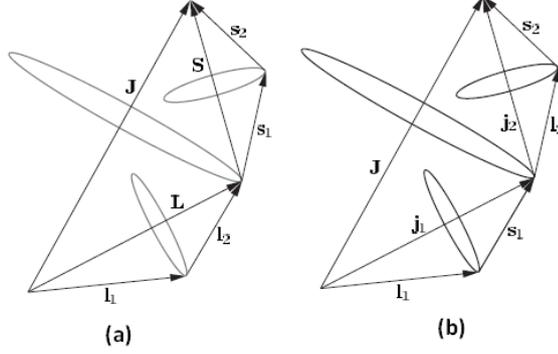


Figura 1.8 Esquemas de acoplamento para um átomo com dois elétrons de valência: (a) Acoplamento LS. (b) Acoplamento JJ [4].

As funções de onda $|nl\tau LSJM\rangle$ dos íons TR não são autofunções do Hamiltoniano da eq. (1.1), uma vez que os valores de seus números atômicos são tais que a interação coulombiana residual é apenas uma ordem de grandeza maior que a interação spin-órbita, não sendo possível se atribuir aos estados eletrônicos desses íons estados puros de acoplamento LS. Nesse caso, temos o que denomina-se de acoplamento intermediário: baseado em teoria de perturbação e na aproximação de campo central, podemos obter um novo conjunto de autofunções diagonalizando-se os termos primários do Hamiltoniano definido pelas equações (1.4) e (1.5) na base de $|nl\tau LSJM\rangle$. Como resultado, as novas autofunções são combinações lineares de funções de onda LS, que são autoestados de J, porém não de L e S, sendo conhecidas como funções de onda do íon livre no esquema de acoplamento intermediário [4]. Caso não seja incluído o acoplamento interconfiguracional, as autofunções do esquema de acoplamento intermediário são escritas como

$$\Psi(nlJ) = \sum a_{\tau LSJ} |nl\tau LSJM\rangle, \quad (1.17)$$

onde os coeficientes $a_{\tau LSJ}$ são determinados pelos elementos de matriz,

$$a_{\tau LSJ} = \sum_{\tau' L' S'} \langle nl\tau LSJ | \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SO} | nl\tau' L' S' J' \rangle \delta_{JJ'}. \quad (1.18)$$

Os níveis de energia dos estados de íon livre são independentes de M , e possuem degenerescência $2J + 1$. A nova base, representada na eq. (1.17), no esquema de acoplamento intermediário descreve estados de energia do Hamiltoniano incluindo interações coulombiana e spin-órbita, sendo obtida misturando-se todos os termos LS com o mesmo J em uma dada configuração $4f^N$. Dessa forma, os coeficientes da transformação de $a_{\tau LSJ}$ são os componentes do autovetor pertencentes à base do acoplamento LS, tendo todos o mesmo J. Em geral, existe um termo de maior peso que determina a nomenclatura no nível, pois este termo, na maior parte

1.5 Interações do Íon Livre

Em espectroscopia, um método poderoso para estimar a estrutura de níveis de energia de um íon TR é definir e diagonalizar um operador Hamiltoniano efetivo com as funções de onda da aproximação de campo central. Racah¹(1949) usou este método para calcular os elementos de matriz de energia dos operadores tensoriais momentos angulares eletrônicos. Desde então, muitos avanços têm sido feitos para aplicação do método de operador efetivo em espectroscopia de terras raras. Nesta seção veremos os resultados primários da teoria que são importantes para entender as propriedades de íon livre TR em sólidos. O operador Hamiltoniano efetivo e seus elementos de matriz reduzida para interação coulombiana e acoplamento spin-órbita são discutidos, enquanto operadores efetivos para interações de mais alta ordem do íon livre são apresentadas sem deduções. Uma parte essencial do método do operador efetivo é determinar os elementos de matriz irreduzíveis de operadores tensoriais usando o teorema de Wigner-Eckart.

Um *operador tensorial irreduzível* [29, 30] de ordem k , $\mathbf{T}^{(k)}$, é definido como a coleção de componentes

$$\mathbf{T}_k^{(k)}, \mathbf{T}_{k-1}^{(k)}, \dots, \mathbf{T}_q^{(k)}, \dots, \mathbf{T}_{-k}^{(k)}, \quad (1.20)$$

os quais se transformam sob rotações de acordo com a equação:

$$\mathbf{T}_q^{(k)} = \sum_{q'} \mathcal{D}_{qq'}^{(k)} \mathbf{T}_{q'}^{(k)}, \quad (1.21)$$

onde $D^{(k)}$ é uma matriz de rotação geral, e obedecem às seguintes relações de comutação:

$$[J_z, \mathbf{T}_q^{(k)}] = q \mathbf{T}_q^{(k)}, \quad (1.22)$$

e

$$[J_{\pm}, \mathbf{T}_q^{(k)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q+1)} \mathbf{T}_{q\pm 1}^{(k)}. \quad (1.23)$$

As componentes de $\mathbf{T}^{(k)}$ podem ser consideradas como objetos que se transformam como autoestados de momento angular $|kq\rangle$, já que satisfazem às mesmas relações de comutação que o operador momento angular. Como resultado, podem-se usar técnicas de acoplamento de momento angular para formar produtos de operadores tensoriais.

Através do teorema de Wigner-Eckart, a dependência em m dos elementos de matriz da componente $T_q^{(k)}$ do operador tensorial no esquema jm é dada em termos do símbolo $3 - j^2$:

$$\langle \alpha jm | T_k^{(q)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j || T^{(k)} || \alpha' j' \rangle. \quad (1.24)$$

Assim, o teorema nos mostra que toda a dependência em m dos elementos de matriz de um operador tensorial de ordem k está contida no fator de fase e no símbolo $3 - j$: as propriedades

¹A teoria de operadores tensoriais tem uma profunda base na teoria de grupos, que foge ao escopo deste trabalho. Aqui será dada uma visão introdutória dos operadores efetivos de Racah.

²O símbolos $3-j$ e $6-j$ são definidos em [39].

individuais de cada operador tensorial são representadas pelos elementos de matriz reduzida $\langle \alpha_j || T^{(k)} || \alpha' j' \rangle$.

1.5.1 Interação Coulombiana

Os elementos de matriz da interação coulombiana repulsiva de N partículas têm um importante papel em física atômica. A interação entre cada par de elétrons pode ser expandida em termos de polinômios de Legendre do cosseno do ângulo ω_{ij} entre os vetores posição em relação aos núcleos dos dois elétrons como

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega_{ij}), \quad (1.25)$$

onde $r_{<}$ e $r_{>}$ indicam as distâncias dos núcleos aos elétrons mais próximos e mais distantes, respectivamente. Usando o teorema de adição de harmônicos esféricos, é possível obter a parte angular do operador interação coulombiana na forma tensorial

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_q^{*(k)}(\theta_i, \varphi_i) \cdot Y_{-q}^{(k)}(\theta_j, \varphi_j), \quad (1.26)$$

ou ainda,

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \sum_q (-1)^q (C_{-q}^{(k)})_i (C_q^{(k)})_j = \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)}. \quad (1.27)$$

Em (1.27) foram introduzidos os tensores esféricos $C^{(k)}$, que se relacionam com os harmônicos via

$$\mathbf{C}_j^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \mathbf{Y}_j^{(k)}. \quad (1.28)$$

Os elementos de matriz reduzida de $\mathbf{C}^{(k)}$ podem ser expressos como

$$\langle l || \mathbf{C}^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.29)$$

Assim, para N elétrons equivalentes no orbital nl , a matriz do operador Hamiltoniano efetivo para interação coulombiana pode ser expresso por

$$\langle l^N \tau LS || \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} || l^N \tau LS \rangle = \sum_k f_k(l,l) F^k(nl, nl), \quad (1.30)$$

onde $F^k(nl, nl)$, com $k = 0, 2, 4$ e 6 são as integrais radiais de Slater para a parte radial da interação eletrostática, que é definida como

$$F^k(nl, nl) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [R_{nl}(r_i)]^2 [R_{nl}(r_j)]^2 dr_i dr_j. \quad (1.31)$$

O valor de F^k pode ser calculado usando o método de Hartree e Fock, mas em casos reais de análise espectral F^k é considerado um parâmetro experimentalmente determinável.

A parte angular da matriz (1.30) é definida como

$$f_k(l, l) = \langle l^N \tau LS \| \sum_{i>j} \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)} \| l^N \tau LS \rangle. \quad (1.32)$$

Os elementos de matriz (1.32) são manuseados mais facilmente introduzindo-se o operador tensor unitário $U^{(k)}$, em combinação com propriedades de simetria do momento angular:

$$f_k(l, l) = \frac{1}{2}(2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{\tau L'} \left\| \langle l^N \tau LS \| \mathbf{U}^k \| l^N \tau' L' S' \rangle \right\|^2 - \frac{N}{2l+1} \right\}. \quad (1.33)$$

Por causa das propriedades de simetria do símbolo 3-j, a matriz na equação (1.31) tem elementos não-nulos somente se $l+l \geq k \geq ||l-l||$, e k deve ser par. Para elétrons $4f, l=3$, portanto a matriz f_k se anula exceto para $k=0, 2, 4, 6$.

1.5.2 Interação Spin-Órbita

Como definido na equação (1.5), o Hamiltoniano para o acoplamento spin-órbita de N elétrons em um íon TR é uma soma linear de interações spin-órbita para um único elétron. No acoplamento LS, os elementos de matriz de N elétrons equivalentes da interação spin-órbita são expressos em termos de um operador tensorial, tal que o elemento de matriz da interação spin-órbita para N elétrons pode ser expresso como

$$\langle nl^N \tau LSJM \| \sum \xi(r_i) l_i \cdot S_i \| nl^N \tau' L' S' J' M' \rangle = \zeta_{nl} A_{SO}(nl), \quad (1.34)$$

onde ζ_{nl} é o parâmetro de interação spin-órbita e é constante para estados de uma dada configuração, sendo definido como

$$\zeta_{nl} = \int_0^{\infty} [R_{nl}(r)]^2 \xi(r) dr. \quad (1.35)$$

A interação spin-órbita comuta com J^2 e J_z , sendo portanto diagonal em J e independente de M_J . Ela não comuta com L^2 ou S^2 , podendo acoplar estados com diferentes números quânticos LS, levando à quebra do acoplamento LS. O parâmetro de spin-órbita pode ser calculado numericamente usando o potencial central de Hartree e Fock, todavia é usualmente ajustado às energias observadas experimentalmente. Os elementos de matriz na eq. (1.34) podem ser expressos como

$$A_{SO}(nl) = (-1)^{L+S'+J} \sqrt{(2l+1)(l+1)l} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle \tau_{LS} \| \mathbf{V}^{(11)} \| \tau'_{L'S'} \rangle \quad (1.36)$$

onde $\{\dots\}$ é um símbolo 6-j. e os valores para os elementos de matriz reduzida do operador tensorial $V^{(11)}$ são tabelados.

1.5.3 Interação do Campo Cristalino

Estando o íon TR em um cristal dielétrico, a simetria esférica de sua estrutura eletrônica é quebrada, e os níveis de energia iônico se separam sob a influência do campo elétrico produzido pelo ambiente cristalino e os elétrons $4f$, os quais participam primariamente das ligações iônicas com os ligantes e têm estados localizados descritos pela teoria do campo cristalino. Usando técnicas de operador efetivo e o método de parametrização, esta teoria foi desenvolvida sob a mesma base de autofunções do operador Hamiltoniano efetivo para as interações do íon livre.

O campo cristalino pode receber certas denominações, como fraco, médio e forte, de acordo com sua intensidade quando comparado com os termos \mathcal{H}_{ee} e \mathcal{H}_{SO} .

Primeiramente, para um campo cristalino forte ($\mathcal{H}_{CC} > \mathcal{H}_{ee} > \mathcal{H}_{SO}$), este deve ser maior que a interação spin-órbita e da ordem de grandeza da interação eletrostática. É característico dos íons do grupo do paládio ($4d^N$) e da platina ($5d^N$). O Hamiltoniano total é uma soma de hamiltonianos de um elétron, e os autoestados são produtos de orbitais, também de um elétron, do campo cristalino. Em sequência, a repulsão intereletrônica é levada em conta: o estado orbital resultante é caracterizado por um número quântico orbital, Λ , que é análogo ao valor de L para o íon livre. Quando estados de spin são levados em conta, os estados são caracterizados pelos parâmetros Λ e S . O acoplamento spin-órbita é então introduzido como uma perturbação. O valor da energia correspondente ao desdobramento gerado por esse campo cristalino se apresenta acima de 20.000 cm^{-1} .

Pode-se definir um campo cristalino médio quando apresenta valor menor que a interação eletrostática e maior que a interação spin-órbita ($\mathcal{H}_{ee} > \mathcal{H}_{CC} > \mathcal{H}_{SO}$). Este caso é característico dos metais de transição do grupo do ferro ($3d^N$). As funções do íon livre são usadas como funções base para calcular os elementos de matriz de \mathcal{H}_{CC} , dos quais os novos estados orbitais do campo cristalino são formados. Estes são multiplicados pelas funções de spin S , levando-se em conta o princípio de Pauli, e o efeito de \mathcal{H}_{SO} é então considerado. Os desdobramentos são da ordem de $10.000 - 20.000 \text{ cm}^{-1}$.

Finalmente, define-se o campo cristalino fraco quando apresenta valor menor que as demais interações ($\mathcal{H}_{ee} > \mathcal{H}_{SO} > \mathcal{H}_{CC}$). Este caracteriza os lantanídeos, objetos de estudo deste trabalho. Os estados do íon livre são calculados, sendo \mathcal{H}_{CC} levado em conta por teoria de perturbação. Os desdobramentos são da ordem de $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$ (ver figura 1.10) [36, 40].

Por causa dessa fraca interação íon-ligante, o espectro dos íons TR contém linhas espectrais bastante estreitas, características de espectros atômicos de íons livres. O grau no qual a degenerescência de ordem $2J+1$ dos estados de íon livre é removida depende da simetria pontual sobre o íon. O principal mecanismo de atuação do campo ligante é no compartilhamento de elétrons

através das ligações covalentes feitas com o íon, que resguarda os elétrons $4f$ e reduz a carga nuclear efetiva, resultando num pequeno deslocamento dos níveis de energia do íon livre para energias mais baixas (efeito nefelauxético) [33].

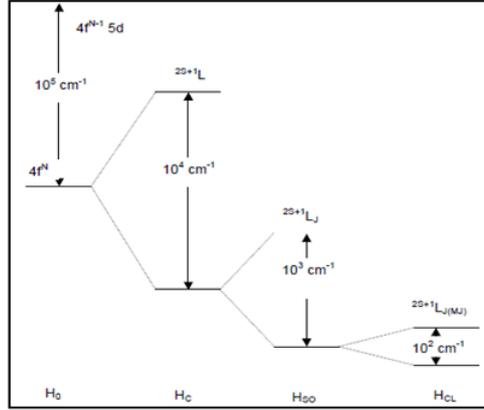


Figura 1.10 Diagrama de energia dos Terras Raras em sólidos, exibindo a hierarquia de separações resultante das diversas interações [6].

A descrição mais simples do campo cristalino usa o modelo de íon pontual, no qual os íons ligantes, causando o Campo Cristalino eletrostático, são representados por cargas pontuais [36]. Este modelo negligencia a extensão espacial finita da densidade de carga dos ligantes e a sobreposição das funções de onda dos elétrons opticamente ativos com as dos íons ligantes. O l -ésimo íon ligante é representado por uma carga $q_l = -Z_l e$ no ponto R_l da rede, a qual tem coordenadas polares (a_l, θ_l, ϕ_l) . O potencial eletrostático devido às cargas pontuais circundantes é

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}|}, \quad (1.37)$$

e o Hamiltoniano do campo cristalino é

$$\mathcal{H}_{CC} = \sum_i (-e)\phi(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}. \quad (1.38)$$

Se supusermos que $r_i < a_l$, podemos expandir $|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|^{-1}$ em termos de harmônicos esféricos, e a interação do i -ésimo elétron com o campo cristalino eletrostático pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_{CC} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{il} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{Z_l e^2 r_i^k}{a_l^{k+1}} Y_j^{(k)*}(\theta_l, \phi_l) Y_j^{(k)}(\theta_i, \phi_i). \quad (1.39)$$

O operador efetivo da interação com o campo cristalino pode ser definido com operadores tensoriais dos Harmônicos Esféricos:

$$\mathcal{H}_{CC} = \sum_{k,j} B_j^k \mathbf{D}_j^{(k)}, \quad (1.40)$$

onde

$$\left\{ B_j^k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_l e^2}{a_l^{k+1}} Y_j^{(k)*}(\theta_l, \phi_l) \quad \text{e} \quad \mathbf{D}_j^{(k)} = \sum_i r_i^k \mathbf{C}_j^k(\theta_i, \phi_i) \right. \quad (1.41)$$

são os parâmetros do campo cristalino e o operador deslocamento atômico, dado em função das componentes dos operadores tensoriais $C^{(k)}$ de Racah, que se transformam como harmônicos esféricos, respectivamente. Somente os vizinhos mais próximos são considerados. Os termos onde k é par na expansão desdobram os multipletos j do íon livre em componentes Stark geralmente separadas por $10 - 100 \text{ cm}^{-1}$, e os termos com k ímpar misturam estados de energia mais alta de paridade oposta (por ex., $4f^{N-1}5d$) com a configuração $4f^N$. Esta mistura não afeta a posição dos níveis de energia, contudo tem um efeito importante sobre as intensidades das transições ópticas entre os níveis.

Com os operadores tensoriais harmônicos, os elementos de matriz do campo cristalino são obtidos por meio do teorema de Wigner-Eckart, sendo expressos em função dos elementos de matriz reduzida do operador tensor unitário:

$$\begin{aligned} \langle l\tau LSJM \| \sum_i \mathbf{C}_j^{(k)}(i) \| l'\tau' L'S'J'M' \rangle &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & j & M' \end{pmatrix} \\ &\times \langle l\tau LSJ \| \mathbf{U}^k \| l'\tau' L'S'J' \rangle \times \langle l \| \mathbf{C}^{(k)} \| l \rangle. \end{aligned} \quad (1.42)$$

No acoplamento LS, os elementos de matriz do operador tensor unitário podem ainda ser reduzidos a

$$\begin{aligned} \langle l\tau LSJ \| \mathbf{U}^k \| l'\tau' L'S'J' \rangle &= (-1)^{S+L'+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle l\tau LSJ \| U^k \| l'\tau' L'S'J' \rangle. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Com isso, podemos escrever os elementos de matriz reduzida do Hamiltoniano do campo cristalino como sendo

$$\langle l\tau LSJ \| \mathcal{H}_{CC} \| l'\tau' L'S'J' \rangle = \sum_j \mathbf{D}_j^k (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & j & M' \end{pmatrix} B_q^k, \quad (1.44)$$

onde

$$\begin{aligned} B_q^k &= (-1)^{S+L'+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \\ &\times \langle l\tau LSJ \| U^k \| l'\tau' L'S'J' \rangle (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.45)$$

com $l=3$ para as configurações f^N . Como todos os coeficientes, incluindo os valores dos símbolos 3-j e 6-j, e os elementos de matriz duplamente reduzida do tensor unitário, são conhecidos para um dado multipletto do íon livre, é óbvio que o cálculo da separação do campo cristalino somente necessita de valores de entrada dos parâmetros do campo cristalino D_j^k .

Os valores dos elementos de matriz duplamente reduzidos são tabelados, assim como os valores dos símbolos 3-j e 6-j. Os valores de k e q para os quais os elementos de matriz são não-nulos são determinados pela simetria do campo cristalino e do momento angular do elétron f . Para configurações $f^N (l=3)$, os símbolos 3-j na equação (1.33) requerem que $k = 0, 2, 4, 6$, e $|j| \leq k$. Os valores de q são também restringidos pelo grupo pontual do sítio do íon TR, já que o Hamiltoniano do campo cristalino deve ser invariante por todas as operações simétricas do grupo pontual.

Para o elemento de matriz de $k = j = 0$, a interação do campo cristalino de ordem zero é esfericamente simétrica e não separa os níveis de energia do íon livre, porém induz um deslocamento a todos os níveis de energia em uma dada configuração f^N . Em geral, B_0^0 não é incluído no cálculo da separação do campo cristalino. Uma vez que os elementos de matriz são calculados, o Hamiltoniano de interação do campo cristalino pode ser diagonalizado junto com o Hamiltoniano do íon livre para obter a separação do campo cristalino como função dos seus parâmetros. Em geral, os parâmetros do íon livre podem ser considerados como variáveis para ajustar o espectro experimental. Como resultado, cada um dos $^{2S+1}L_J$ multipletos separam-se em níveis do campo cristalino. Como os elementos de matriz fora da diagonal principal entre diferentes multipletos J não podem ser zero, como mostrado nas equações (1.32) e (1.33), operadores do campo cristalino podem induzir mistura de estados de momento angular J .

Da mistura de estados J , a autofunção de um nível de energia do campo cristalino é da forma

$$|\mu\rangle = \sum_{J,M} |J,M\rangle, \quad (1.46)$$

onde, em princípio, a soma é sobre todos os termos JM de uma dada configuração f^N . Porém, a inclusão de todos os multipletos J resulta em matrizes extremamente grandes, particularmente, para a configuração $4 \leq N \leq 10$. A diagonalização do Hamiltoniano efetivo sob toda a base $LSJM$ consumiria bastante tempo, sendo desnecessária na análise experimental, que usualmente cobre níveis de energia que são da ordem de 40.000 cm^{-1} . Na prática, os níveis de energia são calculados numa região limitada, onde os dados experimentais estão disponíveis. Multipletos de íon livre com energia distante dessa região não podem ser incluídos nos cálculos. De um ponto de vista perturbativo, a contribuição dominante na mistura de estados J para o deslocamento dos multipletos J é proporcional a $1/\Delta E_{JJ}$. Dado que a separação do campo cristalino em um multipletto de íon livre é da ordem de $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, os multipletos que são separados por 10^4 cm^{-1} não devem ter influência significativa um sobre o outro.

1.6 Íons Terras Raras em Cristais e Vidros

Apesar da influência secundária do hospedeiro no espectro dos TR, é preciso levar em conta os diferentes comportamentos destes espectros, dependentes da simetria dos hospedeiros vítreos ou cristalinos [31]. Para cristais dopados com íons TR, transições entre componentes Stark de diferentes multipletos J usualmente podem ser observadas à temperatura ambiente como linhas discretas. Em contraste, transições individuais para hospedeiros vítreos raramente podem ser resolvidas, exceto para temperaturas bem próximas de zero. Consequentemente, hospedeiros cristalinos provêm altas seções transversais em comprimentos de onda aproximadamente discretos, enquanto hospedeiros vítreos têm seções transversais menores sobre um grande e contínuo intervalo de comprimentos de onda. A seção transversal de emissão estimulada mais baixa para vidros reduz a quantidade de emissão espontânea amplificada. Enquanto isso aumenta o limiar para lasers e também permite melhor armazenagem de energia para lasers pulsados, bem como maior eficiência e menor ruído para amplificadores.

Processos homogêneos e inhomogêneos são responsáveis por alargar o espectro de um cristal em direção ao de um vidro dopado com íons TR durante o processo de interação com um feixe monocromático incidente. Ao observarmos o espectro de emissão espontânea ou de absorção de uma coleção de átomos, percebe-se que a radiação não é monocromática, mas ocupa um certo intervalo de frequências. Este alargamento de linha é descrito pela função forma de linha $g(\omega)$, cujo estudo é importante para determinar as características de operação de lasers tais como o limiar de inversão de população e o número de modos oscilantes. Para uma transição homogênea alargada, um dado comprimento de onda interagirá com todos os átomos da coleção com a mesma probabilidade, resultando, portanto, em uma função forma de linha Lorentziana. Dessa forma, qualquer comprimento de onda de bombeamento produzirá o mesmo espectro luminescente e qualquer comprimento de onda de sinal pode saturar a banda inteira. Se o alargamento inhomogêneo domina, diferentes grupos de átomos são caracterizados por diferentes frequências de resposta, e a função forma de linha correspondente será dada pela convolução das diferentes funções forma de linha correspondentes aos diferentes grupos de átomos, resultando assim em uma $g(\omega)$ tipo gaussiana [41, 42, 33]. Esta situação surge porque cada íon ocupa um sítio único na rede vítrea e experimenta diferentes parâmetros de campo cristalino B_q^k . A desordem nos termos onde k é par leva à distribuição de energia para uma dada componente Stark e , em medições que contemplem todos os íons, alarga os espectros de emissão e absorção de maneira inhomogênea, como pode ser visto na figura abaixo.

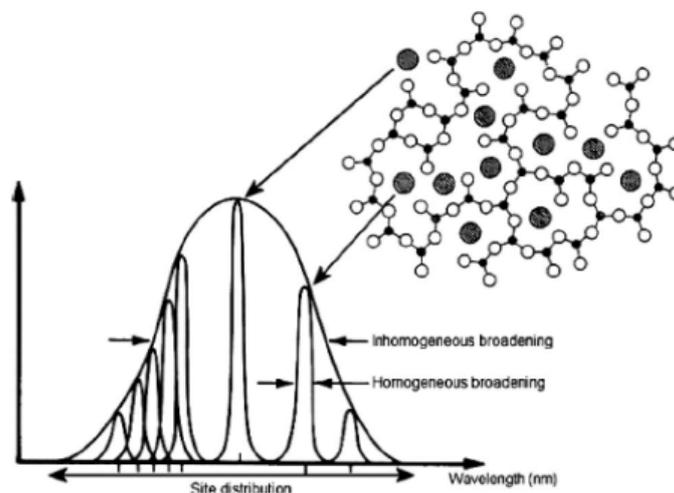


Figura 1.11 Alargamento homogêneo e inhomogêneo [7].

1.7 O Neodímio

O neodímio foi descoberto por Carl Auer Von Welsbach, um químico austríaco, em Viena, no ano de 1885. Ele separou o neodímio, assim como o elemento praseodímio, de um material conhecido como didímio por meio de análises espectroscópicas. Com reservas duas vezes maiores que as de chumbo e metade das de cobre, o neodímio é composto por cinco isótopos estáveis, ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd e ^{148}Nd , sendo o ^{142}Nd o mais abundante, e dois radioisótopos, ^{144}Nd e ^{150}Nd . Ocorre na natureza em minérios como a monazita e bastnasita, e é produto de fissão nuclear. O Nd^{3+} tornou-se o mais importante ativador de lasers vítreos e cristalinos, devido à potência e eficiência disponível na transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, em $\sim 1060 \text{ nm}$, sendo esta a transição mais caracterizada em todos os tipos de hospedeiros.

Os níveis de energia do neodímio nos vidros teluretos (determinados através do espectro de absorção), assim como seus valores (dados em cm^{-1}) estão mostrados na figura 1.12. Vale a pena ressaltar que estes valores de níveis de energia representam os baricentros das linhas de absorção e que, apesar de pouco sensíveis ao campo cristalino, pode ocorrer um deslocamento destes baricentros quando o íon de neodímio está em diferentes matrizes hospedeiras.

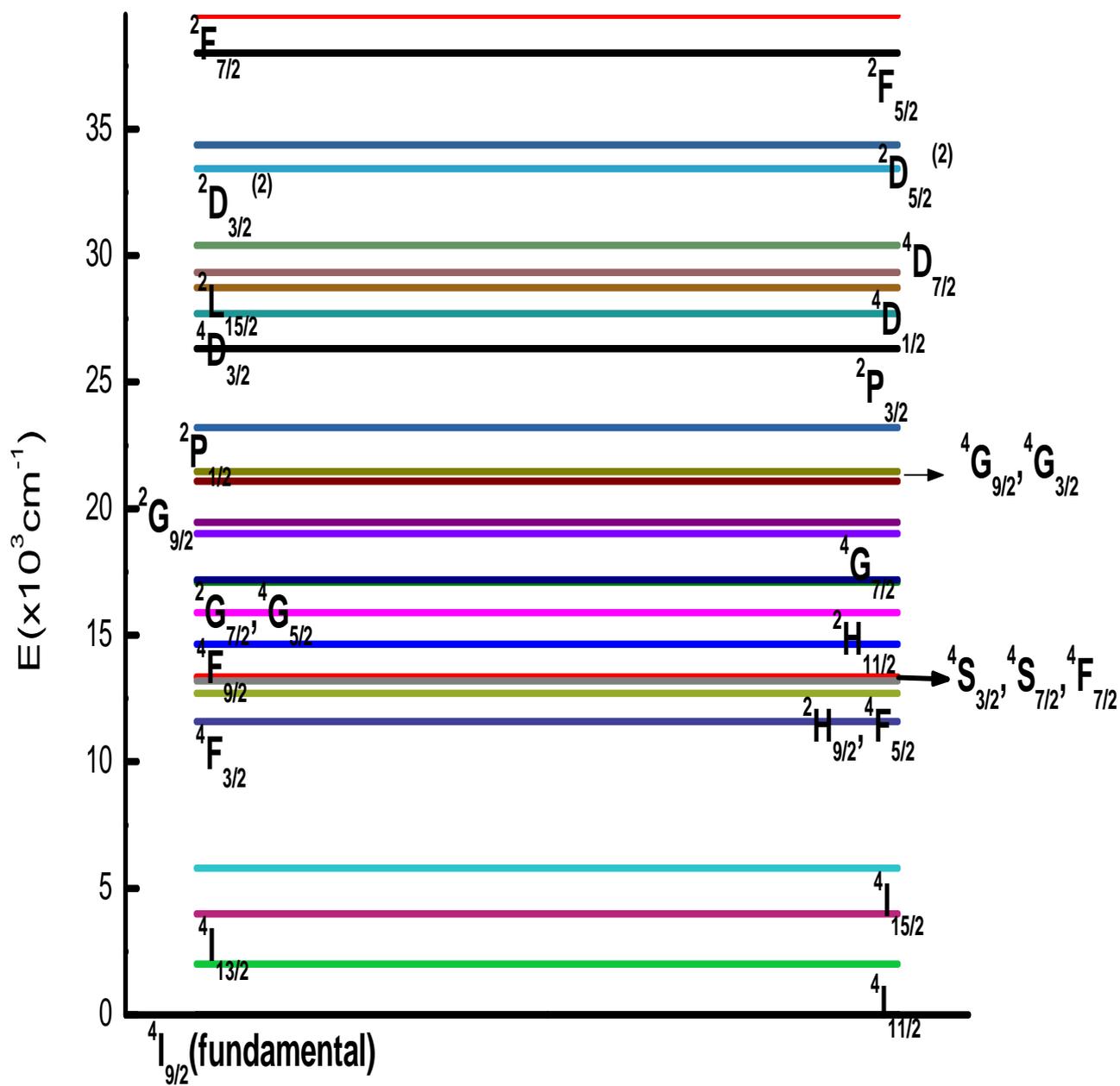


Figura 1.12 Diagrama de níveis do neodímio em vidro telureto.

Transições Radiativas e Não Radiativas em Íons Terras Raras

2.1 Introdução

Depois de todas as interações sofridas pelos íons em um sólido, descritas no capítulo anterior (repulsão intereletrônica, interação spin-órbita, campo cristalino), de natureza estática, é preciso estudar o comportamento dinâmico da matéria sujeita à radiação eletromagnética. Quando uma amostra sólida é iluminada por um feixe de luz de intensidade I_0 , a intensidade desse feixe é atenuada ao atravessar a amostra. Os processos que contribuem para essa atenuação são:

- Absorção, se a frequência do feixe for ressonante com transições entre estados atômicos dos constituintes do sólido. Uma fração desta intensidade é geralmente emitida (geralmente a uma frequência mais baixa que aquela do feixe incidente), dando origem a uma intensidade de emissão I_e . A outra fração da intensidade absorvida é perdida por processos não radiativos (calor), ou transferência de energia.
- Reflexão com uma intensidade I_R das superfícies externas e internas.
- Espalhamento, com uma intensidade da luz I_S espalhada em várias direções, devido a processos elásticos e inelásticos.

A figura 2.1 ilustra os possíveis feixes emergentes depois de um feixe incidente de intensidade I_0 atingir a amostra. Esses feixes emergentes ocorrem como resultado da interação da radiação incidente com átomos ou defeitos no sólido: parte da intensidade incidente é refletida em uma direção para trás como um feixe de intensidade I_R . Feixes emitidos de intensidade I_e ou feixes espalhados de intensidade I_S se espalham em todas as direções. O feixe transmitido de intensidade I_t é também representado [43].

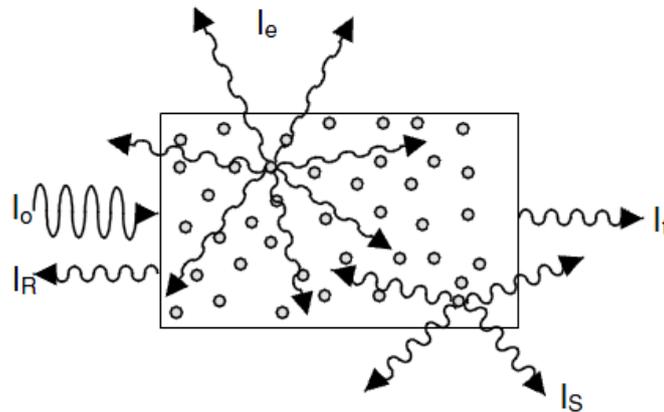


Figura 2.1 Os possíveis feixes emergentes quando uma amostra sólida é iluminada com um feixe de intensidade I_0 . Os círculos representam átomos ou defeitos no sólido que estão interagindo com a luz incidente.

Três diferentes aproximações podem ser utilizadas no estudo da interação da radiação com a matéria:

1. A *aproximação clássica*, na qual a radiação eletromagnética é considerada como uma onda eletromagnética clássica e o sólido é descrito como um meio contínuo, caracterizado por sua constante dielétrica ϵ e sua permeabilidade magnética μ . A interação será então descrita pelo modelo de Lorentz do oscilador clássico;
2. *Aproximação semi-clássica*, na qual o sólido é descrito por sua resposta quântica, enquanto a radiação propagante é ainda considerada classicamente. Neste caso, o modelo do oscilador clássico deve ser modificado para levar em conta o fato que sólidos podem somente absorver ou emitir quanta discretos de energia.
3. Na *aproximação quântica*, ambas (matéria e radiação) são tratadas quanticamente.

O agente responsável por transições ópticas em centros atômicos¹ (e o termo mais importante para dispositivos luminescentes) é a interação deste centro com o campo de radiação. Esta interação considera o campo eletromagnético como sendo uma onda clássica interagindo com as cargas presentes na matéria: envolve tanto a interação entre a carga eletrônica e o campo elétrico quanto a interação entre o spin eletrônico e o campo magnético, sendo tratada via teoria de perturbação dependente do tempo, e resultando em transições entre estados estabelecidos pelas interações estáticas. Tal modelo de interação se enquadra na aproximação semiclássica supracitada, por considerar o campo eletromagnético atuante na amostra suficientemente intenso de modo a podermos tratá-lo classicamente, ao mesmo tempo em que as transições induzidas por essa radiação em sistemas atômicos podem ser consideradas fracas o suficiente para as tratarmos como uma perturbação.

¹Íons dopantes que geralmente são introduzidos durante o processo de crescimento da amostra, ou defeitos de rede.

2.2 Interação da Radiação com a Matéria

2.2.1 Hamiltoniano da Interação

Partimos do Hamiltoniano de uma partícula carregada num campo eletromagnético [36]:

$$H = \frac{1}{2m} \left[\hat{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + q\varphi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

onde, no calibre de Coulomb temos que $\varphi(\mathbf{r}, t) = 0$. O Hamiltoniano para o centro eletrônico no sólido deve agora ser modificado para incluir a interação do centro eletrônico com o campo eletromagnético da luz incidente:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{EM}(t), \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_{EM}(t) = \sum_i \frac{e}{2m} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + 2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B} + e^2 \mathbf{A}^2), \quad (2.3)$$

onde \mathbf{r}_i é a posição do i -ésimo elétron. O termo $e^2 \mathbf{A}^2$ permite interações entre fótons através de seu acoplamento eletrostático ao centro atômico; geralmente, ele é considerado desprezível². Portanto, ignora-se o termo supracitado e escrevemos $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i$, já que está sendo usado o calibre de Coulomb. A perturbação torna-se então:

$$\mathcal{H}_{EM} = \sum_i \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}). \quad (2.4)$$

De posse das soluções das equações de onda para o campo eletromagnético e o potencial vetor num meio sem cargas livres, isotrópico e não magnético, teremos, para os i elétrons $4f$:

$$\mathcal{H}_{EM} = \frac{e}{im} \sum_{\text{modos}} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + i\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right) + C.C. \quad (2.5)$$

Se quisermos os máximos valores possíveis para \mathbf{p}_i e \mathbf{s}_i , então na região ótica o efeito do termo $\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k}$ é muito maior que o efeito do termo $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}$. E ainda, na região ótica³, o comprimento de onda da radiação é muito maior que o tamanho dos átomos em questão, de modo que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \ll 1$, e $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$ pode ser aproximada por $1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i$. Atendo-se ao dois primeiros termos desta expansão e com algumas manipulações, o Hamiltoniano torna-se

$$\mathcal{H}_{EM} \simeq \sum_{\text{modos}} \sum_i e^{-i\omega_k t} \left(e\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} + \frac{e}{2m} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} + \frac{1}{2} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^{(0)} \right) + C.C. \quad (2.6)$$

²Este termo deve ser considerado para campos extremamente intensos, os quais atuam de maneira não-perturbativa e destroem as ligações entre as moléculas [7]; como exemplos, temos intensidades maiores que 10^{15}W/cm^2 , características de lasers pulsados de femtosegundos.

³Entende-se por região ótica as radiações cujo comprimentos de onda situam-se dentro do intervalo entre 200 e 3000nm, que são as radiações responsáveis por excitar os elétrons de valência dos átomos.

O primeiro, segundo e terceiro termos em (2.6) são os termos de dipolo elétrico (DE), dipolo magnético (DM) e quadrupolo elétrico (QE), respectivamente. As intensidades relativas de três transições permitidas estão na razão aproximada de $DE : DM : QE \rightarrow 1 : 10^{-5} : 10^{-6}$, comprovando que as transições de dipolo elétrico são as mais intensas. Dessa maneira, podemos inferir que os átomos respondem primariamente ao campo elétrico oscilante da onda.

Aplicando os resultados de teoria de perturbação dependente do tempo (nesse caso, uma perturbação harmônica), teremos que a probabilidade de transição de dipolo elétrico $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ é dada pela Regra de ouro de Fermi:

$$W_{AB}(DE) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{pol} \|\langle B | \sum_i e r_i \cdot E_k^{(0)} | A \rangle\|^2 \rho_k(\omega), \quad (2.7)$$

onde a soma é sobre os dois modos de polarização, $\rho_k(\omega)$ é a densidade de modos k do campo e ω é a frequência central da transição.

2.2.2 Transições Ópticas Espontâneas e Estimuladas. Coeficientes de Einstein

Em sua análise da interação da radiação com a matéria, Einstein considerou que a probabilidade de transição estimulada pelo campo eletromagnético é proporcional à densidade de energia do campo de radiação na frequência de transição $u(\omega)$ [35, 44]. Seguindo Einstein, a probabilidade de absorção estimulada entre os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ é dada por

$$W_{AB} = B_{AB}u(\omega), \quad (2.8)$$

onde B_{AB} é chamado de coeficiente de Einstein para absorção estimulada de $|A\rangle$ para $|B\rangle$.

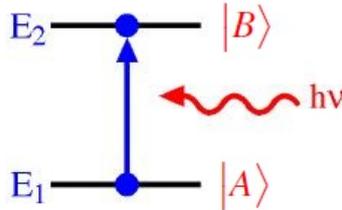


Figura 2.2 Absorção Estimulada [8].

Similarmente, a probabilidade de emissão estimulada é dada por

$$W_{BA} = B_{BA}u(\omega), \quad (2.9)$$

onde B_{BA} é o coeficiente de emissão estimulada de $|B\rangle$ para $|A\rangle$. Levando-se em conta a degenerescência do nível $|A\rangle$ como sendo g_A e a degenerescência do nível $|B\rangle$ como sendo g_B , para a mesma densidade de energia do campo de radiação, as probabilidades de emissão e absorção estimulada estão relacionadas por

$$g_A W_{AB} = g_B W_{BA} \iff g_A B_{AB} = g_B B_{BA}. \quad (2.10)$$

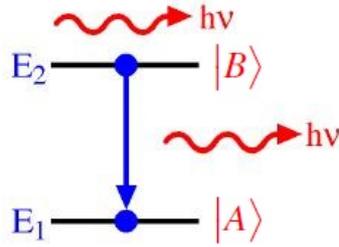


Figura 2.3 Emissão estimulada [8].

Se houver um grande número de centros eletrônicos interagindo com o campo de radiação através de emissão e absorção estimulada, então, de (2.10) deduz-se que as populações de equilíbrio dos dois níveis N_A e N_B devem estar na razão $N_A/N_B = g_A/g_B$. Contudo, a razão correta para um sistema em equilíbrio térmico é dada pelo fator de Boltzmann,

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{g_A}{g_B} \exp[(E_A - E_B)/kT], \quad (2.11)$$

tal que, em geral, a população em equilíbrio no nível excitado é mais baixa que no nível fundamental. A fim de obter um razão correta entre as populações, Einstein propôs um processo de emissão adicional, não estimulado pelo campo de radiação, chamado de emissão espontânea. O coeficiente de Einstein para emissão espontânea, A_{BA} é a probabilidade de transição para este processo espontâneo de $|B\rangle$ para $|A\rangle$. Para encontrar a relação entre os coeficientes A e B, consideremos uma coleção de centros eletrônicos em uma cavidade preenchida com radiação, estando todo o sistema em equilíbrio térmico à temperatura T. A densidade de energia do campo de radiação nesse caso é dada pela fórmula da radiação de corpo negro:

$$u(\omega) = \frac{\left(\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2\nu^3}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]}. \quad (2.12)$$

As variações nas populações dos níveis são dadas por meio de equações de taxa,

$$\frac{dN_A}{dt} = -N_A B_{AB} u(\omega) + N_B B_{BA} u(\omega) + N_B A_{BA}, \quad (2.13)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -\frac{dN_A}{dt}, \quad (2.14)$$

onde $\hbar\omega = E_B - E_A$. Em equilíbrio, quando $dN_A/dt = 0$, obtem-se das equações (2.11), (2.13) e (2.14) as relações

$$u(\omega) = \frac{A_{BA}/B_{BA}}{\frac{g_B N_A}{g_A N_B} - 1}. \quad (2.15)$$

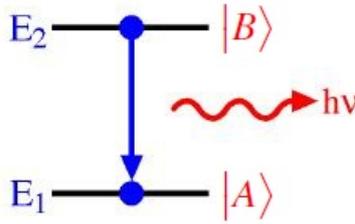


Figura 2.4 Emissão Espontânea [8].

Comparando (2.15) com a fórmula da radiação de corpo negro, temos que

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{g_A}{g_B} \exp[(\hbar\omega)/kT], \quad (2.16)$$

em concordância com (2.11), e

$$\frac{A_{BA}}{B_{BA}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 v^3}. \quad (2.17)$$

Usando esta última equação e (2.10), pode-se escrever a probabilidade total de emissão,

$$W_{BA} = A_{BA} \left[1 + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right] = A_{BA} [1 + n_\omega(T)], \quad (2.18)$$

onde $n_\omega(T)$ é o número de ocupação de fótons no modo eletromagnético de frequência angular ω , em equilíbrio numa cavidade à temperatura T . Das equações (2.10) e (2.17), teremos

$$A_{BA} = B_{BA} n_\omega(T) = 2B_{BA} \rho_k(\omega) \hbar\omega, \quad (2.19)$$

mostrando que a probabilidade de emissão espontânea é numericamente igual à da emissão estimulada por um fóton em cada modo do campo eletromagnético. Analogamente, para a absorção estimulada,

$$W_{AB} = B_{AB} u(\omega) = \left(\frac{g_B}{g_A} \right) A_{BA} n_\omega(T). \quad (2.20)$$

Apesar de obtidas a partir da interação do centro eletrônico do material com a radiação de corpo negro, as equações (2.18) e (2.20) são válidas para qualquer valor do número de ocupação n_ω , desde que seja o número de ocupação de um modo na frequência de ressonância. No tratamento quântico do campo eletromagnético, tem-se que até para valores de $T=0$, onde $n_\omega = 0$ para todos ω , há, ainda assim, alguma radiação presente. Trata-se da chamada energia de vácuo do campo eletromagnético, a qual pode estimular um processo de emissão, sendo responsável pelo processo de emissão “espontânea” descrito acima. Tal energia de ponto zero não pode ser removida, inviabilizando a ocorrência da absorção estimulada.

2.2.3 Forças de Oscilador em Espectroscopia

As intensidades de transições ópticas são frequentemente discutidas em analogia com a emissão por um dipolo clássico radiante. Considere um elétron executando um movimento harmônico descrito por $x = x_0 \cos(\omega t)$. A análise clássica dá a energia irradiada por segundo por tal oscilador como sendo

$$P(\hat{x}) = \frac{e^2 \omega_0^4 x_0^2}{6\pi \epsilon_0 c^3}, \quad (2.21)$$

sendo emitida como radiação polarizada na direção \hat{x} . A energia total do oscilador é $E = m\omega_0^2 x_0^2$. Como $P(\hat{x})$ e E variam com x_0^2 , podemos escrever

$$P(\hat{x}) = \frac{e^2 \omega_0^4 x_0^2}{6\pi \epsilon_0 m c^3} E = \xi E. \quad (2.22)$$

Para um elétron oscilando nas direções x, y e z , os resultados não se alteram, e se houver f elétrons no centro eletrônico, a potência irradiada pelo centro pode ser escrita como

$$P = \xi f E, \quad (2.23)$$

onde f é a força do oscilador clássico. Aplicando este resultado a um sistema quântico isolado no estado excitado $|B\rangle$, que pode passar por transições espontâneas para o estado fundamental $|A\rangle$, obtem-se que a potência irradiada é $P = \hbar\omega A_{BA}$. A_{BA} é a probabilidade de transição espontânea para processos de dipolo elétrico, dada pela equação

$$A_{BA}(DE) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \kappa \hbar^2} \frac{1}{g_{B_{A_n, B_m}}} \sum \|\langle A_n | \sum_i e \mathbf{r}_i | B_m \rangle\|^2 \left(\frac{\mathbf{E}_{LOC}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{\hbar \omega^3}{3\pi^2 v^3}, \quad (2.24)$$

onde a soma é feita sobre todos os estados (possivelmente degenerados) envolvidos na transição e $(\mathbf{E}_{LOC}/\mathbf{E})^2$ é o fator de correção de campo local, o qual surge devido ao fato de os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} que estamos utilizando são médias macroscópicas no material. Como a radiação polariza o ambiente atômico por onde passa, o campo local e o campo macroscópico não devem ser os mesmos, tornando necessária a introdução deste termo.

Por analogia com a fórmula clássica $E = 3m\omega_0^2 x_0^2$, escrevemos para o sistema quântico que $E = 3\hbar\omega$ e esta é a energia acima do estado fundamental. Então, de (2.22), obtemos

$$\hbar\omega A_{BA} = \xi f 3\hbar\omega, \quad (2.25)$$

de onde calculamos a força de oscilador da transição por dipolo elétrico como sendo

$$f = \frac{A_{BA}}{3\xi} = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_{B_{A_n, B_m}}} \sum \|\langle A_n | \mu_e | B_m \rangle\|^2, \quad (2.26)$$

já que nesse caso estamos tratando de um sistema quântico hipotético isolado ($n=1$), e não há correção de campo local. Esta fórmula introduz o conceito de força de oscilador,

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_B} S_{BA}(DE), \quad (2.27)$$

onde $S_{BA}(DE) = \sum_{A_n, B_m} \|\langle A_n | \mu_e | B_m \rangle\|^2$ é referida como a força de dipolo elétrico.

De acordo com Bethe e Salpeter [45, 46], a força de oscilador de uma transição por dipolo elétrico do estado inicial i ao estado final f é dada por

$$f_{if}(DE) = \frac{2m\omega_{if}}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_i} \|\langle f | \mu_e | i \rangle\|^2, \quad (2.28)$$

onde $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$. Assim, f_{if} é positiva para absorções e negativa para emissões. Desta definição, a regra da soma

$$\sum_f f_{if} = Z \quad (2.29)$$

segue para qualquer sistema de Z elétrons. O estado i pode ser o estado fundamental ou um estado excitado, e a soma é sobre todos os possíveis estados finais, f . Se i é um estado excitado, alguns valores de f_{if} são negativos. Quando os níveis inicial e final são degenerados, a fórmula (2.27) é a mais adequada. Analogamente, forças de oscilador de transições por dipolo magnético e quadrupolo elétrico podem ser calculadas, substituindo o operador μ_e por seus equivalentes, conforme o caso.

2.3 Transições Radiativas: Teoria de Judd-Ofelt

A história da espectroscopia ótica dos lantanídeos teve seu início no final do século XIX. Entretanto, somente em 1929, com o trabalho de H. A. Bethe, o interesse nos lantanídeos cresceu de forma significativa [47]. Bethe estimou a ordem de grandeza da magnitude do campo elétrico cristalino sobre os níveis de energia dos orbitais 4d e 4f, a partir de um modelo bastante simples, conhecido como modelo das cargas pontuais.

Com o artigo de Van Vleck em 1937 [48], publicado numa época em que as configurações envolvidas em transições espectrais não tinham sido devidamente estabelecidas, foi possível identificar que as linhas estreitas dos espectros dos íons lantanídeos trivalentes eram provenientes de transições intraconfiguracionais 4f e tinham natureza do tipo dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Entretanto, em 1945, Broer, Gorter e Hoogschagen perceberam, através de cálculos semiquantitativos, que na maioria dos casos as amplitudes observadas experimentalmente eram muito intensas para serem explicadas pelos mecanismos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, contradizendo alguns aspectos das idéias de Van Vleck [49]. Atualmente, muitos trabalhos neste assunto desconsideram as contribuições de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, pois o estudo das transições via dipolo elétrico forçado consegue concordar razoavelmente bem os resultados teóricos com os experimentais. Entretanto, quando as transições via dipolo elétrico não são permitidas, as transições de dipolo magnético tornam-se as mais importantes.

A teoria que nos fornece a descrição mais satisfatória das transições óticas observadas nos espectros de emissão e absorção de íons terras raras foi desenvolvida independentemente por Judd e Ofelt, em 1962 [50, 51]. Utilizando os métodos de operadores efetivos de Racah, estes autores elaboraram um procedimento teórico que permite o cálculo das intensidades das transições das terras raras. Ao formalizá-la, Judd e Ofelt obtiveram expressões relativas acerca de dipolo elétrico forçado para a força de oscilador dessas transições.

Somente com eles, ao calcularem as forças de oscilador intraconfiguracionais, ficou definido que as transições $4f^N$ tem natureza em sua maioria de dipolo elétrico forçado, e que a dificuldade na estimativa destas transições vem da necessidade de haver uma mistura entre as funções de onda da camada $4f^N$ e funções de paridade oposta. O problema está no fato de o operador dipolo elétrico ser ímpar e desta forma só ser possível obter elementos de matriz não nulos para estados de paridades opostas (Regra de Laporte), o que representava uma dificuldade para o estudo das intensidades das transições em íons TR. O campo cristalino da rede hospedeira foi introduzido como um termo perturbativo estático, levando em conta a existência de estados combinados da configuração $4f^N$ com estados excitados de paridade oposta, da configuração $4f^{N-1}5d$. Contudo, é necessário que sejam conhecidas todas as energias, autofunções e termos do campo cristalino responsável pela mistura em questão, o que pode ser inviável. Dessa forma, a teoria de Judd-Ofelt para transições radiativas de dipolo elétrico necessita de algumas aproximações:

- * Os íons TR estão dispostos na rede com orientação aleatória, sendo tratados como íons isolados colocados em um campo eletrostático de simetria e intensidade própria, isto é, os vizinhos consistem de cargas eletrostáticas fixas;

- * Os termos ímpares do campo cristalino promovem uma mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas, como já comentado anteriormente;

- * Desconsideram-se interações entre elétrons de configurações diferentes. Dois estados i e j interagem quando $W_{ij} \neq 0$, onde W_{ij} são os elementos de matriz da perturbação W introduzida no potencial. Em primeira ordem, as correções em energia são dadas por $W_{ij}^2/(E_i - E_j)$, sugerindo que quanto maior a diferença entre suas energias, menos esses dois estados interagem. Para a configuração $4f^N$ dos íons TR trata-se de uma boa aproximação, já que essa configuração é isolada de outras configurações, com as quais poderia interagir;

- * Todos os subníveis com diferentes M_J são indistinguíveis e igualmente prováveis de serem populados;

Judd parte da força de oscilador de uma linha espectral f^{de} devido a uma transição de dipolo elétrico em determinado íon, dada por:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{h} |\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle|^2, \quad (2.30)$$

onde χ é o fator adimensional de correção de campo local de Lorentz devido à constante dielétrica do meio, m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, ν é a frequência relativa à transição do estado fundamental $|A\rangle$ para o estado excitado $|B\rangle$, q é um índice relativo ao tipo de polarização da luz incidente e $D_q^{(1)}$ é o operador dipolo elétrico.

A força de oscilador de uma transição também pode ser obtida experimentalmente, através do espectro de absorção óptica [1]:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE, \quad (2.31)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga do elétron, ρ é a concentração de íons terras raras em cm^{-3} e a integral corresponde à absorvância relativa a cada banda à temperatura ambiente. E é a energia em cm^{-1} .

Desse modo, as duas equações anteriores podem ser diretamente relacionadas, servindo portanto de elo de ligação entre os resultados experimentais e as predições teóricas. O desvio quadrático médio (δ_{rms}) entre a força de oscilador calculada teoricamente, f_{teo} , e a força de oscilador experimental, f_{exp} , é determinada como [52]

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\text{soma dos quadrados dos desvios}}{\text{n}^\circ \text{ de bandas} - \text{n}^\circ \text{ de parâmetros}} \right]^{1/2}. \quad (2.32)$$

Prosseguindo com a discussão teórica, Judd trata o operador $D_q^{(1)}$ como uma particularidade de $D_q^{(k)}$, conhecido como operador deslocamento atômico, tal que, em termos das coordenadas polares (r_j, θ_j, ϕ_j) do elétron j :

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j), \quad (2.33)$$

onde, como já foi visto, $C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j)$ são os operadores tensoriais de Racah.

Como sabemos que o vetor posição de um íon qualquer pode ser escrito como

$$\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} \leftrightarrow |\vec{r}| \cos(\theta) \sin(\phi) \hat{x} + |\vec{r}| \sin(\theta) \sin(\phi) \hat{y} + |\vec{r}| \cos(\phi) \hat{z}. \quad (2.34)$$

É possível escrever a equação anterior em termos dos harmônicos esféricos de ordem 1,

$$\vec{r} \equiv |\vec{r}| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(Y_{1,1} \frac{-1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y}) + Y_{1,-1} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y}) + Y_{1,0} \hat{z} \right). \quad (2.35)$$

Por outro lado, temos que, se no volume V do meio forem induzidos j dipolos elétricos \vec{p}_j , a polarização induzida nesse meio pelo campo elétrico externo será dada por:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j = \frac{e}{V} \sum_j \vec{r}_j. \quad (2.36)$$

Utilizando (2.33), podemos reescrever o momento de dipolo da seguinte forma:

$$\vec{P} = \frac{e}{V} \sum_j |\vec{r}_j| C_j^{(1)}, \quad (2.37)$$

onde $C_j^{(1)} = \left(C_q^{(1)} \right)_j \cdot \hat{e}_q$, sendo $\left(C_q^{(1)} \right)_j = \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \right)^{1/2} Y_{1,q}(\theta_j, \phi_j)$ e \hat{e}_q é o versor o qual indica a direção de polarização do campo incidente, ou seja, $\hat{e}_0 = \hat{z}$ e $\hat{e}_{\pm 1} = 2^{-1/2}(\mp \hat{x} + i\hat{y})$. Então,

da equação (2.37) podemos concluir que o termo de primeira ordem faz o papel de uma distância efetiva entre duas distribuições de carga, cujo momento de dipolo elétrico é igual àquele induzido no meio pelo campo externo. Já o operador $D_q^{(k)}$ seria uma generalização do $D_q^{(1)}$, ao considerarmos termos multipolares de ordens superiores.

Para calcularmos as forças de oscilador, precisamos de descrições detalhadas dos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ que são conectados pelo operador dipolo elétrico. Apesar do efeito do campo cristalino na estrutura de níveis dos íons livres, pode-se supor para uma aproximação em primeira ordem que J permanece um bom número quântico e podemos utilizar autoestados do íon livre no esquema de acoplamento intermediário. Dessa forma, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ da configuração $4f^N$ podem ser expressos por combinações lineares do tipo

$$|A\rangle = \sum_{M_J} a_{M_J} |4f^N, \psi, J, M_J\rangle, \quad (2.38)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'_J} b_{M'_J} |4f^N, \psi', J', M'_J\rangle, \quad (2.39)$$

tal que ψ e ψ' são números quânticos adicionais que poderão ser necessários para definir univocamente o estado, e a_{M_J} e $b_{M'_J}$ são os elementos de matriz na base considerada.

Da maneira como estão explicitados nas equações (2.38) e (2.39), os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ possuem a mesma paridade e, portanto, $\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle = 0$. A mistura de configurações $4f^N$ com configurações excitadas do tipo $4f^{N-1}(n', l')$, de paridades opostas, vem da contribuição do potencial cristalino ao Hamiltoniano do sistema. O potencial, suposto estático, pode ser escrito como uma expansão nos harmônicos esféricos, conforme já foi visto. Judd, entretanto, escreve-o como uma expansão nos operadores deslocamento atômico, já que estes são por sua vez representados por uma expansão nos harmônicos esféricos. Assim, temos:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^{(t)}, \quad (2.40)$$

onde $A_{t,p}$ são os parâmetros do campo cristalino e p varia de $-t$ a t . Esse potencial ainda pode ser separado em componentes pares e ímpares de t ,

$$V = \sum_{t,p\text{ ímpar}} A_{t,p} D_p^{(t)} + \sum_{t,p\text{ par}} A_{t,p} D_p^{(t)} = V_{cc}^{par} + V_{cc}^{ímpar}, \quad (2.41)$$

onde os termos nos quais t é par geram a degenerescência dos níveis Stark, enquanto os termos com t ímpar são os responsáveis pela relaxação da regra de Laporte, viabilizando a mistura entre os estados de paridade oposta.

Aplicando teoria de perturbação de primeira ordem para estados não degenerados, teremos os estados perturbados $|A^*\rangle$ e $|B^*\rangle$ em função dos estados não perturbados da equações (2.38) e (2.39),

$$|A^*\rangle = |A\rangle + \sum_K \frac{\langle K | V | A \rangle}{E_A - E_K} |K\rangle, \quad (2.42)$$

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle, \quad (2.43)$$

onde E_A, E_B, E_K são as energias dos estados $|A\rangle, |B\rangle$ e $|K\rangle$. Este último é um estado não perturbado da configuração $4f^{N-1}(n', l')$, o qual pode ser representado por $|4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J''\rangle$, e o índice K no somatório indica soma sobre l', ψ'', J'', M_J'' e valores de n' relativos às configurações excitadas.

O elemento de matriz a ser utilizado na equação (2.30) terá então a forma $\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle$, de maneira que

$$\begin{aligned} \langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle &= \langle A|D_q^{(1)}|B\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \langle A|D_q^{(1)}|K\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_K} \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle \\ &\quad + \sum_K \frac{\langle K|V|A\rangle \langle K|V|B\rangle}{(E_B - E_K)(E_A - E_K)} \langle K|D_q^{(1)}|K\rangle. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Sendo o primeiro e o último termo nulos,

$$\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle = \sum_K \left[\frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \langle A|D_q^{(1)}|K\rangle + \frac{\langle A|V|K\rangle}{E_A - E_K} \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle \right]. \quad (2.45)$$

As diferenças de energia entre níveis associados à configuração $4f^N$, ou entre os vários níveis da configuração excitada $4f^{N-1}(n', l')$ são bem menores que a diferença de energia de um estado $4f^N$ para um $4f^{N-1}(n', l')$, estando estes últimos muito acima dos estados envolvidos nas transições ópticas. Isso significa que podemos considerar $E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta(n', l')$. Assim, a equação (2.45) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle = \sum_K \left[\frac{\langle A|D_q^{(1)}|K\rangle \langle K|V|B\rangle + \langle A|V|K\rangle \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle}{\Delta(n', l')} \right]. \quad (2.46)$$

Explicitando o operador potencial cristalino e os estados $\langle A|, |B\rangle$ e $|K\rangle$, teremos

$$\begin{aligned} \langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle &= \sum_{t,p,M_J,M_J',K} \frac{a_{M_J} b_{M_J'} A_{t,p}}{\Delta(n', l')} \left\{ \left[\langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_p^{(t)} | 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' \rangle \times \right. \right. \\ &\times \left. \langle 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' | D_q^{(1)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle \right] + \left[\langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times \langle 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' | D_p^{(t)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle \right] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Em seus estudos, ao observar a ocorrência de termos $|K\rangle \langle K|$, Judd escreveu uma relação de fechamento do artigo do Griffith [53] adaptada à sua teoria, unindo assim $D_q^{(1)}$ e $D_p^{(t)}$ em um único operador que atua entre os estados $4f^N$:

$$\begin{aligned}
\langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | D_p^{(q)} | 4f^N, \psi', J', M'_J \rangle &= \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \times \\
&\times \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U_{q+p}^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M'_J \rangle \times \\
&\times \langle 4f^N | D_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n', l') \rangle \times \langle 4f^{N-1}(n', l') | D_p^{(t)} | 4f^N \rangle, \quad (2.48)
\end{aligned}$$

onde temos que

$$\langle 4f^N | D_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n', l') \rangle = \langle 4f^N | r C_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n', l') \rangle = \langle nl | r | n'l' \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \quad (2.49)$$

e

$$\langle 4f^{N-1}(n', l') | D_p^{(t)} | 4f^N \rangle = \langle 4f^{N-1}(n', l') | r C_p^{(t)} | 4f^N \rangle = \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle l || C^{(t)} || l' \rangle, \quad (2.50)$$

e $U^{(\lambda)}$ é a soma sobre todos os elétrons do tensor de um elétron, $u^{(\lambda)}$, em que $\langle l || u^{(\lambda)} || l' \rangle = \delta_{ll'}$, e ainda $\langle nl | r^t | n'l' \rangle = \int_0^\infty \mathcal{R}^*(nl) r^k \mathcal{R}(n'l') dr$, onde $\mathcal{R}(nl) = r^{-1} R(nl)$ é a parte radial da autofunção de um elétron.

Os termos entre $()$ e entre $\{ \}$ são os símbolos 3j e 6j de Wigner, respectivamente, relacionados ao acoplamento de 2 e 3 momentos angulares, conforme já comentado.

Uma das propriedades dos símbolos 3j é utilizada para simplificar (2.48):

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -(p+q) & q \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

de modo que a relação de fechamento da equação (2.48) adaptada ao primeiro produto fica:

$$\begin{aligned}
\langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | D_p^{(q)} | 4f^N, \psi', J', M'_J \rangle &= \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) (-1)^{1+\lambda+t} \times \\
&\times \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U_{q+p}^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M'_J \rangle \times \\
&\langle nl | r | n'l' \rangle \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l || C^{(t)} || l' \rangle. \quad (2.52)
\end{aligned}$$

Substituindo as equações (2.48) e (2.52) na eq. (2.47), vemos que o lado direito será nulo se $1 + \lambda + t$ for ímpar. Para que isso não aconteça, λ deve ser par, pois, como já foi visto anteriormente, somente os termos com t ímpar perturbam as autofunções $4f^N$.

Faz-se uso da seguinte relação [29]:

$$\langle l || C^{(tk)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

de maneira que a solução para a equação (2.47) é dada por

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{p,t,\lambda_{par}} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{t,p} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \langle A | U_{q+p}^{(\lambda)} | B \rangle \Xi(t, \lambda), \quad (2.54)$$

onde:

$$\begin{aligned} \Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n',l'} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} & \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r'|n'l' \rangle}{\Delta(n',l')}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

2.3.1 Aplicação aos Íons Terras Raras

A equação (2.54) permite a aplicação desta teoria a transições entre subníveis individuais do estado fundamental e do estado excitado. Sua aplicação é limitada devido à sua complexidade, podendo ser manipulada sem tantos problemas em sistemas que envolvem apenas um par de níveis, além do fato de que tais transições quase sempre são indistinguíveis. Por isso Judd fez a aproximação (já enunciada) ao considerar todos os subníveis do estado fundamental indistinguíveis, e igualmente prováveis de serem populados. O erro associado a esta aproximação é de todo desprezível, visto que terras raras em hospedeiros cristalinos apresentam largura de linha do estado fundamental de cerca de $\Delta v = 250 \text{ cm}^{-1}$, levando a razão entre as maiores e menores probabilidades de ocupação ao valor de 0.3, à temperatura ambiente [50].

Assim sendo, a equação (2.30) pode ser substituída por:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \sum_{q,i,f} |\langle i | D_q^{(1)} | f \rangle|^2, \quad (2.56)$$

onde o somatório é sobre q e todos os subníveis i do estado fundamental e f do estado excitado. Podemos escrever as componentes dos estados fundamental e excitado da configuração $4f^N$ como sendo $|4f^N, \psi, J, M_J\rangle$ e $|4f^N, \psi', J', M_J'\rangle$, respectivamente, e somar sobre todos os M_J e M_J' , como definido para os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ nas equações (2.38) e (2.39). Dessa forma, desaparecem todos os números quânticos e índices que dependiam da direção espacial, e ficamos com:

$$f^{de} = \chi^{de} \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle^2, \quad (2.57)$$

onde:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_{t,p}|^2 \Xi^2(t, \lambda)}{2t + 1}. \quad (2.58)$$

O parâmetro Ω_2 é muito sensível ao meio hospedeiro que contém o íon TR, e é, em geral, dependente dos efeitos de curto alcance, como a covalência ou os efeitos locais de ausência de simetria no sítio do íon: quanto menor for o valor de Ω_2 mais centrosimétrico será o sítio do íon em questão e mais iônicas serão suas ligações químicas com o hospedeiro; Ω_4 e Ω_6 são os parâmetros de longo alcance relacionados com as propriedades estruturais do meio hospedeiro [54], sendo utilizados como indicadores de viscosidade [5].

Uma vez que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são combinados, surge um novo, definido como parâmetro de qualidade espectroscópico e dado por

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}, \quad (2.59)$$

o qual é criticamente importante em prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser. O cristal de YAG dopado com neodímio, por exemplo, apresenta $X = 2,4$ [55].

O fator de correção de campo local de Lorentz χ^{de} é dado por χ_{abs}^{de} ou χ_{emis}^{de} , se a transição considerada for respectivamente uma absorção ou uma emissão. As expressões, dependentes do índice de refração n do meio, são [5]

$$\chi_{abs}^{de} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}; \chi_{emis}^{de} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}. \quad (2.60)$$

Da equação (2.27), temos que a força de dipolo elétrico S_{DE} da transição será dada por,

$$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha J \| U^{(\lambda)} \| J', \alpha' \rangle^2, \quad (2.61)$$

Os elementos de matriz reduzida $\langle \alpha J \| U^{(\lambda)} \| J', \alpha' \rangle$ estão tabelados a partir de medidas em amostras de LaF_3 [56]. Entretanto, devido à blindagem dos elétrons $4f$ pelas camadas $5s$ e $5p$, seus valores praticamente não se alteram com a variação da matriz hospedeira; dessa forma, podemos considerar que os elementos de matriz da força de oscilador são valores conhecidos e independentes do meio externo aos íons. Já os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ variam com os Terras Raras e com a matriz hospedeira, pois estão relacionados com as funções de onda radiais, com os parâmetros do campo cristalino e com as configurações eletrônicas de paridade oposta mais próximas. Podem-se obter os valores dos parâmetros Ω_λ a partir dos dados experimentais; é comum a utilização do método dos mínimos quadrados para otimizar tais estimativas.

Vimos anteriormente que λ deve ser par, todavia sua limitação em $\lambda = 2, 4, 6$ se deve ao fato de o operador tensorial $U^{(\lambda)}$ obedecer à regra de seleção $\Delta J \leq 2l$, com $l = 3$ para os terras raras, já que $n = 4$.

Tão bem como radiação de dipolo elétrico, as transições $4f^N \rightarrow 4f^N$ podem absorver radiação de dipolo magnético e até radiações de multipolo elétrico (quadrupolo, octupolo, etc). Ofelt calculou a força de oscilador para uma transição de dipolo magnético (permitida pela regra de Laporte) usando o mesmo formalismo anterior, contudo substituindo o operador dipolo elétrico pelo operador dipolo magnético,

$$f^{dm} = \chi^{dm} \frac{8\pi^2 m\nu}{3he^2(2J+1)} |\mu_B|^2 \langle \alpha J | L + 2S | J', \alpha' \rangle^2, \quad (2.62)$$

uma vez que $\mu_m = \mu_B \sum_i (L_i + 2S_i)$ é o operador dipolo magnético, e χ^{dm} é o fator de correção de campo magnético local, dependente do índice de refração n , tal que $\chi_{emis}^{dm} = n^3$ e $\chi_{abs}^{dm} = n$ [5, 49].

Define-se assim, a força de dipolo magnético:

$$S_{DM} = \mu_B^2 \langle \alpha J | L + 2S | J', \alpha' \rangle^2. \quad (2.63)$$

A teoria agora segue no sentido de relacionar as forças de oscilador teórica e experimental, nas transições de dipolo elétrico. Relembrando que a força de oscilador é dada pela equação (2.31) :

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \Gamma, \quad (2.64)$$

Fazendo-se a igualdade entre as forças de oscilador experimental e teórica e, em seguida, isolando-se a força de dipolo elétrico S_{DE} , tem-se que:

$$\chi_{abs}^{de} \frac{8\pi^2 m\nu}{3h(2J+1)} S_{DE}^{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \Gamma \iff S_{DE}^{exp} = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2} \frac{(2J+1)\Gamma}{N\nu\chi_{abs}^{de}}, \quad (2.65)$$

podendo essa força de dipolo ser chamada de força de dipolo experimental, já que pode-se obtê-la a partir de dados semi-empíricos. Utilizando o método dos mínimos quadrados para as equações (2.61) e (2.64), que são as forças de dipolo teórica e experimental, respectivamente,

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_J [S_{DE}^{exp}(J, J') - S_{DE}^{teo}(J, J')]^2 = 0. \quad (2.66)$$

Assim, encontram-se os valores dos parâmetros Ω_λ de Judd-Ofelt. Uma forma de medir a precisão dos resultados calculados pode ser obtida através do desvio padrão médio, dado por:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_J [f_{DE}^{exp}(J, J') - f_{DE}^{teo}(J, J')]^2}{N_0 - 3}}, \quad (2.67)$$

onde N_0 é o número de bandas espectrais no espectro para a realização dos cálculos.

Com as expressões das forças de oscilador mais relevantes (dipolo elétrico e magnético) em mãos, podemos calcular a taxa de probabilidade de transição espontânea $A(\alpha J, \alpha' J')$ do estado $|\alpha J\rangle$ para o estado $|\alpha' J'\rangle$, dada, no sistema cgs, por [37]:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{mc^3} [f^{de}(\alpha J, \alpha' J') + f^{dm}(\alpha J, \alpha' J')]. \quad (2.68)$$

de forma que a taxa de transição pode ser escrita, no sistema cgs, como

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \left[\chi^{de} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | J', \alpha' \rangle^2 + \chi^{dm} |\mu_B|^2 \langle \alpha J | L + 2S | J', \alpha' \rangle^2 \right], \quad (2.69)$$

ou ainda

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \left[\chi^{de} S_{DE} + \chi^{dm} S_{DM} \right]. \quad (2.70)$$

Um estado excitado pode decair para qualquer outro estado de menor energia, não necessariamente o fundamental. Assim, a probabilidade total de transição é dada pela soma das taxas de probabilidade $A(\alpha J, \alpha' J')$ sobre os diversos estados terminais $|\alpha' J'\rangle$:

$$A_0(\alpha J) = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha J, \alpha' J'). \quad (2.71)$$

O tempo vida radiativo τ_0 de um estado excitado é definido como sendo o recíproco da probabilidade total de transição,

$$\tau_0 = \frac{1}{A_0(\alpha J)}. \quad (2.72)$$

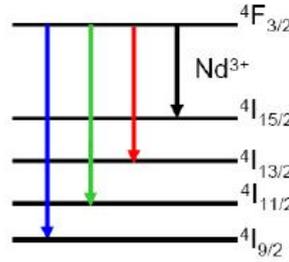


Figura 2.5 Possíveis transições radiativas a partir do nível ${}^4F_{3/2}$.

Por exemplo, da figura 2.5 o tempo de vida do Nd^{3+} pode ser calculado como:

$$\tau({}^4F_{3/2}) = \frac{1}{A({}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}) + A({}^4F_{3/2}, {}^4I_{11/2}) + A({}^4F_{3/2}, {}^4I_{13/2}) + A({}^4F_{3/2}, {}^4I_{15/2})}. \quad (2.73)$$

A razão de ramificação de fluorescência é útil no estudo das intensidades relativas das linhas de fluorescência originadas a partir de um mesmo estado excitado, e pode ser obtida por:

$$\beta_R = \frac{A(\alpha J, \alpha' J')}{A_0(\alpha J)}, \quad (2.74)$$

aparecendo frequentemente na discussão de íons específicos, por ter influência na eficiência de dispositivos fotônicos.

Outra propriedade importante que deve ser conhecida para descrever as características de um dispositivo luminescente são as seções de choque de emissão e absorção das transições, as quais podem ser calculadas usando a definição [5]:

$$\sigma(\alpha J, \alpha' J') = \frac{\lambda^4 A(\alpha J, \alpha' J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda}, \quad (2.75)$$

onde λ é o comprimento de onda associado à diferença de energia entre os estados envolvidos na transição, $\Delta\lambda$ é a largura de banda da transição:

$$\Delta\lambda = \frac{\int I(\lambda_{emis}) d\lambda_{emis}}{I(\lambda_{emis})}. \quad (2.76)$$

O tempo de vida radiativo, $\tau(J)$, é calculado de tal forma que todo elétron num estado excitado decai emitindo um fóton, isto é, considerando que não ocorra nenhum tipo de processo de perda de energia na transição, como por exemplo, transferência de energia para fônons da rede. Já o tempo de vida experimental é um somatório de fatores de perda de energia, seja na forma de fônons ou de transferências de energia para outros íons da rede.

A razão entre os tempos de vida experimental e o radiativo é chamada de eficiência quântica, dada por:

$$\eta(J) = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{rad}(J)}. \quad (2.77)$$

Stokowski estudou o processo de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} e estabeleceu uma relação entre o tempo de vida do estado de interesse e a concentração [57]:

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^n}, \quad (2.78)$$

onde τ_0 é o tempo de vida no limite de concentração nula, N é a concentração de íons TR por volume e Q é a concentração na qual o tempo de vida é reduzido à metade. Para vidros dopados com Nd^{3+} o parâmetro n é igual a 2 quando a supressão da fluorescência é dominada por processos de relaxação cruzada.

Na prática, apenas as transições de dipolo elétrico são consideradas, já que as de dipolo magnético, apesar de permitidas dentro da configuração $4f^N$, são normalmente de pequena intensidade quando comparadas às de dipolo elétrico, podendo ser negligenciadas na maioria das transições. As transições de quadrupolo são ainda menores e, portanto, não são levadas em conta.

2.4 Transições não Radiativas: Lei do Gap de Energia

A teoria de Judd-Ofelt descreve razoavelmente bem as transições radiativas via dipolos elétrico e magnético nos íons TR. No entanto, nenhum processo não radiativo, como as relaxações do

tipo multifônons e os processos de transferência de energia entre os íons, são considerados em sua formulação. Desta forma, os resultados obtidos por esta teoria devem ser comparados com resultados obtidos para amostras com baixas concentração dos dopantes, nas quais a interação entre os íons seja muito pequena.

Os processos de relaxação de estados excitados envolvem transições radiativas, transferências de energia entre íons, e relaxações cruzadas dentro do mesmo íon, além de decaimento não-radiativo em forma de transferência de energia para modos vibracionais da rede hospedeira. As transições não-radiativas implicam em considerar a interação dinâmica entre o íon e a rede e a interação íon-íon, ou seja, são dominadas principalmente por transferências de energia e transições multifonônicas. Quando a diferença de energia dos níveis envolvidos no decaimento é maior que a energia do fônon característico da rede, são necessárias ativações de mais de um fônon para que haja conservação da energia, as transições multifonônicas, as quais envolvem apenas um íon, tendo dependência com a temperatura e com a diferença de energia entre os níveis da transição.

A taxa total de decaimento deve ser expressa pela soma das taxas de transição radiativa, dada pela equação (2.71), e não-radiativa, $W_{NR}(\alpha J)$, de forma que o tempo de vida de um estado excitado, τ_T , pode ser expresso por:

$$\frac{1}{\tau_T} = A_0(\alpha J) + W_{NR}(\alpha J) = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{NR}}, \quad (2.79)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo do estado excitado, dado pela equação (2.72), e τ_{NR} é seu tempo de vida não-radiativo, dado pelo inverso de W_{NR} , incluindo relaxação multifonônica e transferência de energia. Então, os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem uma combinação de todas as possíveis transições radiativas e não radiativas.

A teoria da relaxação multifonônica para íons TR foi primeiramente formulada em cristais por Kiel [58], e estendida por Riseberg e Moos [59]. Como as transições muitas vezes ocorrem com energias maiores que a máxima energia de fônons do material, a análise requer teoria de perturbação de ordem mais alta. Enquanto processos multifotônicos são extremamente fracos, processos multifonônicos podem ser significativos porque a interação elétron-fônon é mais forte, e fônons têm densidades de estados que tipicamente são onze ordens de magnitude maiores que aquelas de fótons [33].

Como a taxa de transição cai rapidamente com a ordem crescente do processo (isto é, o número de fônons requeridos para conservar a energia), a contribuição dominante aos processos não-radiativos vem dos fônons de mais alta energia do hospedeiro. A grande variação do espectro vibracional entre os materiais faz a taxa de relaxação não-radiativa extremamente dependente do hospedeiro. A taxa é relativamente independente dos estados eletrônicos envolvidos, até da identidade do próprio íon TR, a menos que uma forte regra de seleção esteja envolvida. Tais tendências foram estabelecidas experimentalmente usando-se redes cristalinas, e se aplicam tão bem quanto a vidros [31]. A teoria do decaimento não-radiativo foi estendida a hospedeiros vítreos por Layne e colaboradores [60, 61], que também realizou extensivas medidas em vidros óxidos e fluoretos.

Estudando relaxação multifonônica em cristais de $LaBr_3$, LaF_3 , SrF_2 , Y_2O_3 dopados com diferentes íons Terras Raras, Riseberg e Moos obtiveram uma expressão empírica para a taxa

de transição não-radiativa entre estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ como função da temperatura, dada por [59]:

$$W_{AB}(T) = C[n(T) + 1]^p e^{-\alpha\Delta E}, \quad (2.80)$$

onde C e α são parâmetros dependentes do hospedeiro, o expoente $p = \Delta E/\hbar\omega$ indica o número de fônons participantes, ou a ordem do processo, considerando que todos têm energia $\hbar\omega$, e $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo efetivo de fônons:

$$n(T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (2.81)$$

O parâmetro α está relacionado à constante de acoplamento γ da interação, por $\alpha = -\ln\gamma/\hbar\omega$. A taxa de decaimento não-radiativo diminui com a diminuição da temperatura por causa da dependência com T do número de ocupação $n(T)$. Na prática, C , α e p são considerados parâmetros empíricos dependentes do hospedeiro, contudo insensíveis aos íons TR e aos níveis de energia envolvidos. Eles são obtidos ajustando-se a equação (2.80) para as taxas não-radiativas observadas para tantos intervalos de energia quanto possíveis usando diferentes níveis de energia e íons no mesmo hospedeiro.

A equação (2.80) pode ser escrita como

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \left[\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega}, \quad (2.82)$$

onde $W_{AB}(0)$ é a taxa de relaxação multifonônica para $T = 0$, $\hbar\omega$ é a máxima energia dos fônons, ΔE é a diferença de energia entre os níveis $|A\rangle$ e $|B\rangle$, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura. No caso de temperatura constante, o modelo fenomenológico de Riseberg e Moos fornece uma expressão dependente do gap de energia dada por:

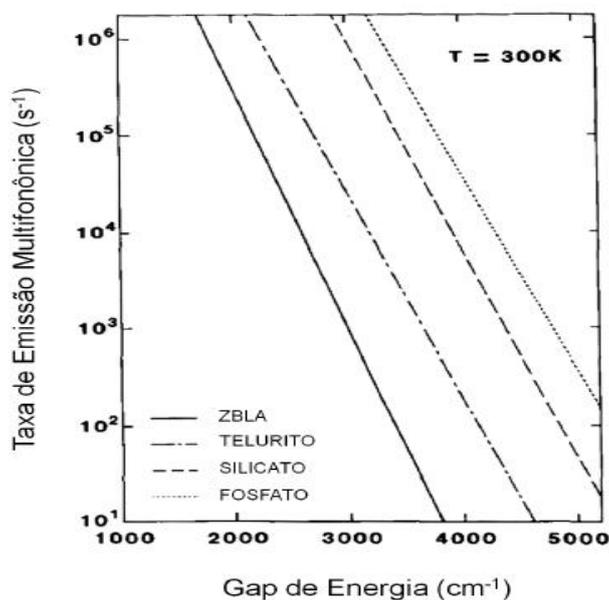
$$W_{AB} = B e^{-\alpha\Delta E}, \quad (2.83)$$

onde B e α são constantes características da matriz hospedeira. A equação (2.83) é conhecida como Lei do Gap de Energia. A Figura (2.6) [9] apresenta o comportamento de diversas matrizes, segundo a Lei do Gap de Energia, através de gráficos da taxa de emissão multifonônica versus o gap de energia. Na Tabela 2.1, podem-se observar os valores de B , α e $\hbar\omega$ para os mesmos vidros da Figura 2.6 e alguns outros [5]. A principal diferença entre estes valores para os diversos hospedeiros deve-se à variação de suas máximas energias de fônons.

Tabela 2.1 Parâmetros B e α da Lei do Gap e máxima energia de fônon para alguns vidros.[5]

Vidro	$B(s^{-1})$	$\alpha(\times 10^{-3}cm)$	$\hbar\omega(cm^{-1})$
Telureto	$6,3 \times 10^{10}$	4,7	700
Fosfato	$5,4 \times 10^{12}$	4,7	1200
Borato	$2,9 \times 10^{12}$	3,8	1400
Silicato	$1,4 \times 10^{12}$	4,7	1100
Germanato	$3,4 \times 10^{10}$	4,9	900
Fluorozirconato	$1,88 \times 10^{10}$	5,77	500

Óxidos têm taxas não-radiativas maiores devido às suas fortes ligações covalentes, que resultam em frequências de fônon mais altas. As ligações iônicas mais fracas dos vidros halogênios levam a uma taxa não radiativa muito mais baixa tão bem como uma transparência na região de infravermelho médio ($2 - 8\mu m$). Em geral, vidros têm taxas não-radiativas muito maiores que cristais de composição similar por causa da maior frequência efetiva de fônons (maior B) e acoplamento elétron-fônon mais forte (menor α). As vibrações provocadoras da relaxação não-radiativa são os modos de alongamento de maior energia, relativamente localizados, do poliedro que forma a rede vítrea.

**Figura 2.6** Lei do Gap de Energia. [9]

Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes e Transferência de Energia

3.1 Introdução

Emissões de luminescência como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade de animais e insetos, e a fosforescência em madeiras foram as primeiras observações espectrais, pois necessitam apenas dos olhos para poderem ser observadas. Os primeiros registros escritos sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-1000 a.C., e tratavam da luminosidade dos vaga-lumes. Na Grécia antiga Aristóteles registrou observações de emissões luminosas vindas de peixes deteriorados.

A primeira observação registrada de fluorescência em um líquido foi feita por Nicolas Monardes em 1565, que observou uma luz azulada sendo emitida de um extrato de madeira quando misturado com água. A luminescência de extratos vegetais em meio aquoso foi objeto de pesquisa de muitos cientistas do século XVI, como Athanasius Kircher, Robert Boyle, Isaac Newton e Robert Hooke. A luminescência em sólidos foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo em 1603, após aquecer uma pedra (depois identificada como sulfato de bário), ele observou que a pedra emitia uma luz avermelhada por um certo tempo depois de colocada no escuro. Já por volta do ano de 1700 diversos tipos de luminescência tinham sido observados, e suas origens relacionadas com fenômenos distintos.

O termo fluorescência foi inventado por Stokes em 1852, derivado da palavra fluoride. Stokes foi o primeiro a estabelecer claramente que a fluorescência era um processo de emissão, e propôs o princípio que hoje conhecemos como “Lei de Stokes” que estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação. Outros termos como fotoluminescência, catodoluminescência, anodoluminescência, radioluminescência e luminescência de raio X, estão relacionados com o tipo de excitação e são todos fenômenos de fluorescência. A denominação luminescência, que é uma tradução grega de lúifer (aquele que tem luz), foi introduzida por Eilhardt Wiedemann em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão por moléculas excitadas por outros meios sem aumentar sua energia cinética média. Assim emissões tendo uma intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma temperatura foram classificadas como luminescência por Wiedemann e o tipo de excitação foi utilizado para classificar o tipo de luminescência, classificação esta que permanece válida até hoje [62]. O estudo da luminescência evoluiu de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer (1814) para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950 com a chegada dos lasers.

3.2 Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes

A luminescência é a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo como luz, reação química, radiação ionizante. A fotoluminescência, nesse sentido, é um tipo de luminescência onde determinada substância atinge um estado excitado a partir de absorção de radiação eletromagnética, e, a seguir, emite fótons passando a um estado de energia mais baixa. A depender da velocidade com que essas emissões ocorrem, poderá haver a fluorescência (re-emissão imediata da radiação absorvida) ou fosforescência (na qual o material não reemite imediatamente a radiação que ele absorve; tempo de decaimento é longo).

Materiais luminescentes, também chamados fósforos, são na maioria das vezes sólidos cristalinos consistindo de uma rede hospedeira, geralmente dopada intencionalmente com impurezas. As concentrações de impurezas são geralmente baixas a fim de não suprimir o fenômeno da luminescência. A absorção de energia, usada para excitar a luminescência, acontece ou pela rede hospedeira, ou pelas impurezas, onde estas geram as emissões desejadas, sendo chamadas de íons ativadores [10].

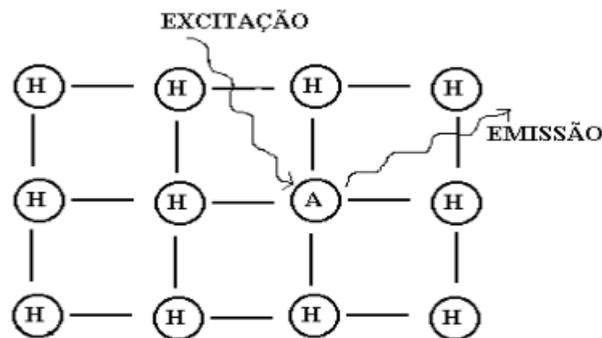


Figura 3.1 Representação do processo luminescente do íon ativador (A) dopado na matriz hospedeira (H) [10].

Quando os íons ativadores exibem uma absorção muito fraca, um segundo tipo de impureza pode ser adicionado (sensibilizadores), os quais absorvem a energia e em sequência a transferem aos ativadores. Este processo envolve transferência de energia, como indica a figura (3.2). Bastante frequente é o fato de a cor da emissão poder ser ajustada escolhendo-se propriamente o íon dopante, sem qualquer alteração da rede hospedeira na qual os íons estão incorporados. Como já mencionado, alguns íons dopantes exibem espectro de emissão que é pouco influenciado pela rede hospedeira; nesta classe estão os íons dos elementos Terras Raras [10].

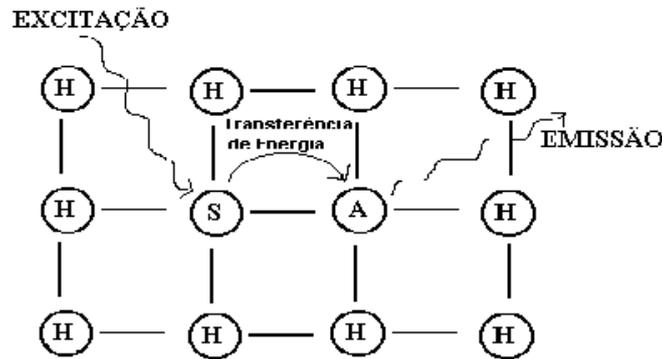


Figura 3.2 Representação do processo luminescente do sensibilizador (S) e sua relação com o ativador (A) na matriz hospedeira (H) [10].

No que concerne à fotoluminescência, a radiação emitida pode ter energia menor ou maior do que a energia dos fótons absorvidos, dependendo de que mecanismos (lineares ou não lineares) estejam envolvidos no processo. Na situação em que os fótons emitidos possuem energia menor do que os absorvidos, a fotoluminescência é do tipo Stokes; a diferença de frequências entre as radiações absorvida e emitida é denominada deslocamento Stokes.

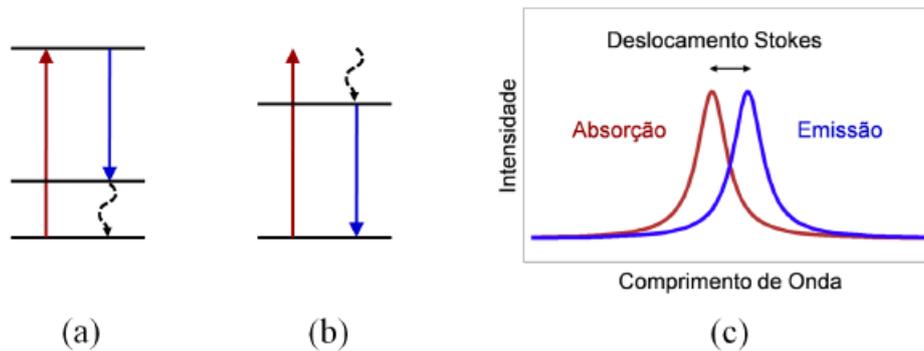


Figura 3.3 Fotoluminescência Stokes [11].

Normalmente, o deslocamento Stokes envolve a emissão de fônons para a rede. Alguns exemplos estão representados na Figura 3.3, onde em (a) pode-se observar um processo ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e é promovido a um estado excitado, de onde decai passando para um estado real de energia menor e emite um fônon. Já a figura 3.3 (b) mostra um processo não ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e passa a um estado virtual, decaindo não radiativamente para um estado real de menor energia através da emissão de um fônon, para enfim decair radiativamente ao estado fundamental. A Figura 3.3 (c) representa um gráfico da emissão Stokes em comparação com a curva de absorção, enfatizando a diferença de energia entre ambos.

Quando a radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação usada na excitação, temos a chamada fotoluminescência anti - Stokes. A diferença de energia entre

essas radiações é então denominada deslocamento anti-Stokes, e pode ter diversas origens. A Figura 3.4 (a) mostra uma situação ressonante em que a amostra absorve um fóton procedente da fonte de bombeamento e um fônon da rede é aniquilado. A seguir um fóton de maior energia é emitido quando o átomo decai para o estado fundamental. A Figura 3.4 (b) mostra um processo não ressonante, e ambas as situações podem ser representadas graficamente pela Figura 3.4 (c), que compara a curva de absorção com a emissão anti - Stokes dando ênfase ao deslocamento de energia. Como a fotoluminescência anti - Stokes ocorre quando a amostra emite fótons com frequência maior do que a dos fótons absorvidos, este processo não-linear também é chamado de Conversão Ascendente de Frequências (CAF), o qual é o tema deste trabalho.

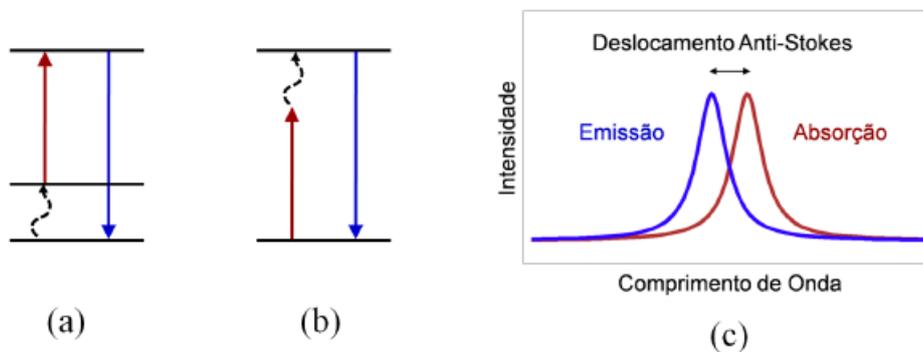


Figura 3.4 Fotoluminescência anti-Stokes [11].

Os íons terras raras foram os primeiros íons a apresentar o fenômeno da Conversão Ascendente de Frequências (CAF), descoberto por Auzel [63] e independentemente por Ovsyankin e Feofilov [64], em meados dos anos 1960.

Fótons de CAF são gerados por processos não lineares, onde geralmente são necessários dois ou mais fótons da fonte de excitação para se obter a emissão de um fóton mais energético; a energia envolvida no sistema é conservada e a intensidade de luz anti-Stokes emitida I_{AS} é, em geral, proporcional à intensidade de luz incidente na amostra:

$$I_{AS} = \alpha I_L^N, \quad (3.1)$$

onde α é uma constante, I_L é a intensidade do laser de bombeamento e n é o número de fótons absorvidos por cada fóton gerado no processo de conversão ascendente. Nas experiências realizadas pudemos obter valores de n próximos de 1, ratificando a correspondência entre o número de fótons absorvidos pela amostra e o número de fótons emitidos sendo linear. A razão disto pode ser atribuída à população de fônons do material, que participam do processo, conservando a energia, conforme será discutido mais adiante.

O interesse no entendimento da CAF foi, inicialmente, em busca de minimizar as perdas em lasers e amplificadores. Porém, os mecanismos da CAF mostraram ter maiores aplicações, além de dar informações sobre níveis eletrônicos de altas energias, os quais dificilmente são bombeados diretamente. Diferentes processos de excitação podem dar origem a fótons anti-Stokes, sejam eles observados em íons isolados ou envolvendo mais de um íon (processos

cooperativos), sendo estes processos ressonantes ou não. No caso não ressonante, é exigida a participação de fônons da rede, de maneira que o processo de interação luz-matéria conserve a energia.

3.2.1 Processos Ressonantes

3.2.1.1 Fotoluminescência Anti-Stokes Envolvendo um Único Íon

Como processos de conversão ascendente de frequências envolvendo um único íon, podemos citar:

- Absorção sequencial de dois fótons: processo no qual um íon é promovido a um estado excitado, $|1\rangle$, através da absorção de um fóton e , em seguida, outro fóton excita este mesmo íon a um nível $|2\rangle$, mais elevado energeticamente. Este processo está esquematizado na Figura 1.3 (a).
- Geração de segundo harmônico incoerente (GSH): neste caso, a luz interage com dois fótons e transfere sua energia para o vácuo, emitindo luz com o dobro da frequência da luz incidente. A Figura 1.3 (b) representa esta situação. Este processo é também chamado hiper-Rayleigh.
- Dois fótons são absorvidos simultaneamente para levar um íon que se encontra em seu estado fundamental a um estado excitado $|x\rangle$, já que a energia de apenas um fóton não é suficiente para excitar o íon. Esquematizado no item (c) da figura 1.3 [12].

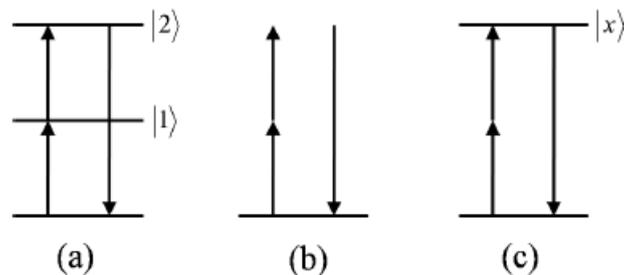


Figura 3.5 Processos CAF envolvendo um único íon: (a) absorção sequencial de dois fótons, (b) geração de segundo harmônico e (c) absorção simultânea de dois fótons.

Nos mecanismos descritos acima, temos a participação de apenas um íon. Isso significa que o fenômeno CAF deve depender linearmente com a concentração de Terras Raras na amostra.

3.2.1.2 Fotoluminescência Anti-Stokes Envolvendo mais de Um Íon

Os processos cooperativos de CAF tornam-se possíveis à medida que a interação entre os íons vizinhos é capaz de acoplar seus níveis de energia. Para tal, a distância entre estes, determinada pela sua concentração, são de suma importância, caracterizando assim suas eficiências [8].

Nestes processos os fótons são compartilhados entre os íons vizinhos, seja num processo de absorção ou emissão. Entre os processos cooperativos, que originam conversão ascendente de energia, podemos citar:

- Transferência de energia por adição de fótons (APTE, do francês *addition de photons par transferts d'énergie*): neste processo, dois íons que estão no estado excitado transferem energia para um outro íon, de modo que este é promovido a um nível $|2\rangle$ passando antes por um estado intermediário $|1\rangle$, como pode ser visto na Figura 3.6 (a). Aqui não é necessária a transferência simultânea das energias dos doadores.
- Sensitização cooperativa: processo que envolve dois íons excitados transferindo suas respectivas energias simultaneamente à um terceiro íon, levando este para o seu nível excitado, como mostra o item (b) da figura 3.6.
- Luminescência cooperativa: neste processo, dois íons em seus respectivos estados excitados interagem e decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um único fóton com o comprimento de onda menor do que o do fóton absorvido por um único íon. Este processo conta com a interação coulombiana e está esquematizado no item (c) da figura 3.6.
- Relaxação cruzada: processo no qual um íon doador D decai a partir de um estado excitado, $|D2\rangle$, para um nível inferior, $|D1\rangle$, promovendo o íon aceitador A a um estado excitado $|A1\rangle$, ao transferir parte de sua energia para ele. Para ocorrer a relaxação cruzada, é necessário que a diferença de energia entre os estados $|D2\rangle$ e $|D1\rangle$ seja aproximadamente igual ao valor da energia associada ao nível $|A1\rangle$ do íon aceitador. Os íons D e A podem ou não ser do mesmo elemento químico, e ambos podem estar em estados excitados. Este mecanismo, que pode ser visualizado na Figura 3.6 (d), é também responsável pelo efeito de supressão da fluorescência (quenching). Para compreender melhor essa situação, note que a fluorescência que partiria do estado $|D2\rangle$ foi suprimida devido à ocorrência da relaxação cruzada. Esta supressão contribui para a redução do tempo de vida do estado excitado, pois constitui um outro canal de relaxação, além dos usuais decaimentos radiativos e multifonônicos.
- Absorção cooperativa: este caso é caracterizado pela absorção de um único fóton com energia E_f por um conjunto de íons. A condição de ressonância é obedecida se a soma das energias relativas aos estados referentes a esse grupo de íons for igual à energia do fóton incidente. Para exemplificar, a Figura 3.6 (e) mostra um processo onde participam dois íons X e Y, cujas energias dos seus respectivos níveis excitados são E_x e E_y . Assim, a condição de ressonância é expressa por $E_f = E_x + E_y$.

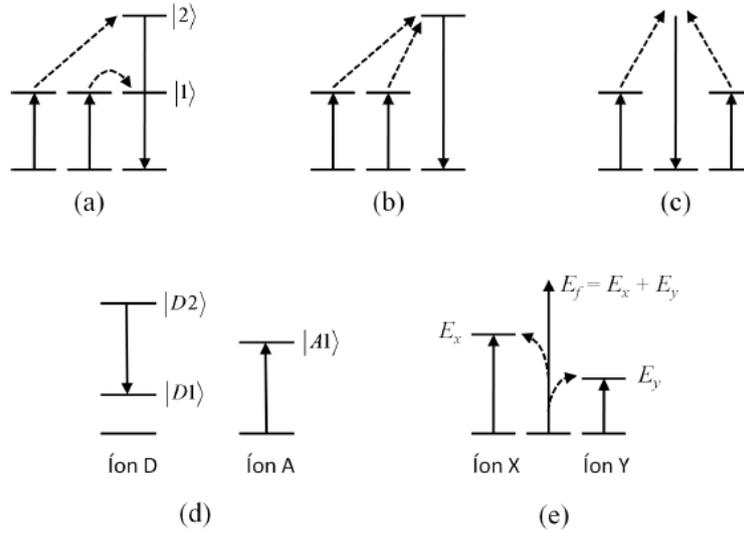


Figura 3.6 Processos cooperativos [12]: (a) APTE, (b) sensitização cooperativa, (c) luminescência cooperativa (d) relaxação cruzada e (e) absorção cooperativa.

Devido à pequena força de oscilador das transições $4f$, da ordem de 10^{-6} , os efeitos de conversão ascendente em um único íon geralmente possuem eficiência inferior aos processos cooperativos. Isto pode ser visto na tabela 3.1, onde observamos que o APTE tem eficiência maior que a absorção sequencial de dois fótons e que os processos de sensitização e luminescência cooperativa também apresentam eficiência maior que seus análogos, geração de segundo harmônico e excitação por absorção de dois fótons, respectivamente [12]. No entanto, os efeitos cooperativos se fazem mais presentes mediante a existência de aglomerados de íons. Em amostras diluídas, estes aglomerados possuem concentração bem inferior à concentração de dopagem. Desta maneira, torna-se difícil, de antemão, prever qual dos processos será predominante em uma amostra dopada com íons terras raras. A determinação do tipo de processo é feita caso a caso e com base em resultados experimentais obtidos [11].

Tabela 3.1 Valores típicos para eficiência quântica dos processos cooperativos [12].

Mecanismos de CAE	APTE	Abs. sequencial de dois fótons	Sensitização cooperativa	Luminescência Cooperativa	GSH	Excitação por absorção de dois fótons
Eficiência Quântica em cm^2/W	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-11}	10^{-13}

3.2.2 Processos Não Ressonantes

Apesar da seção anterior ter tratado apenas os casos ressonantes, boa parte dos processos geradores envolvendo íons de TR se faz de maneira não ressonante. Um dos responsáveis por isso é o alargamento inhomogêneo, o qual modifica os níveis de energia dos íons, fazendo com

que cada um deles tenha uma estrutura energética particular. Nestes processos, a condição de ressonância é obtida através da participação dos fônons da matriz hospedeira, podendo haver emissão ou absorção destes, de modo a conservar a energia. Tais mecanismos são normalmente bastante atenuados a baixas temperaturas (principalmente os que envolvem absorção de fônons), já que a população de fônons na amostra fica reduzida. Esse é o caso do processo anti - Stokes representado na Figura 3.4 (b), onde é necessária a absorção de um fônons para a obtenção de ressonância perfeita. Se o fóton incidente tiver comprimento de onda menor do que o equivalente a determinada transição na amostra, será necessária a emissão de um fônons ao invés de sua absorção, como na Figura 3.3 (b). Também as Figuras 3.3 (a) e 3.4 (a) mostram casos ressonantes em que há participação de fônons, e que podem ser afetados devido a mudanças de temperatura. Outros casos não ressonantes podem ser observados na Figura 3.7, como a transferência de energia assistida por absorção e emissão de fônons, correspondentes às Figuras 3.7 (a) e (b), respectivamente, a absorção sequencial de dois fótons com fônons, como mostrado em (c) e o processo de APTE assistido por fônons, representado em (d).

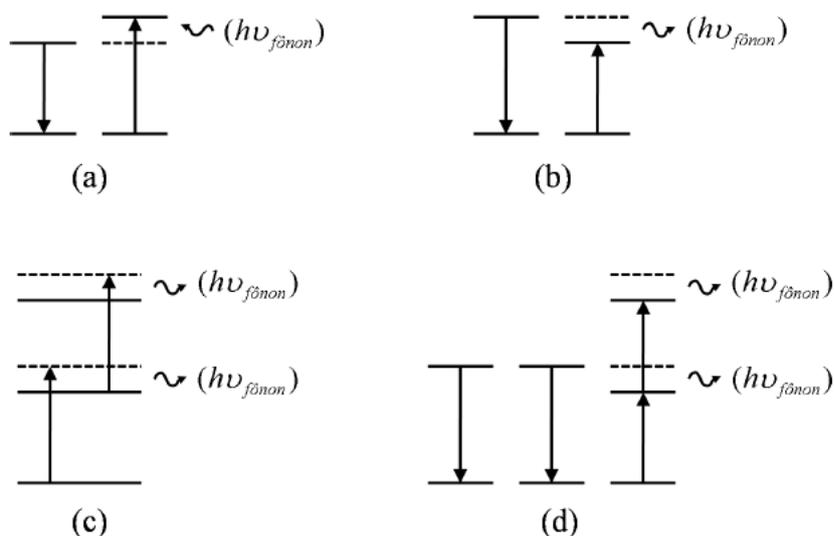


Figura 3.7 Processos não ressonantes: transferência de energia assistida por (a) absorção de fônons e (b) emissão de fônons, (c) absorção sequencial de dois fótons e (d) APTE.

3.3 Transferência de Energia

O estudo da transferência de energia de excitação eletrônica entre íons ou moléculas em sólidos foi objeto de pesquisas no passado, aumentando bastante nos últimos anos em virtude da grande aplicação em lasers. A ocorrência destes processos pode ser favorável ao mecanismo de bombeamento quando, por exemplo, desocupa o nível laser inferior, ou pode acarretar em perdas na eficiência dos materiais quando desocupa o nível emissor. Existem três tipos de transferência de energia entre um doador e um aceitador:

1. **Radiativa ressonante:** quando a transferência se dá através da emissão de radiação pelo

sensitizador e reabsorção dos fótons emitidos pelo aceitador.

2. **Radiativa não-ressonante:** quando a transferência ocorre através da interação eletrônica entre os níveis doador do sensitizador e aceitador do ativador, sem envolver a emissão de fótons reais. A interação que dá origem à transferência espacial de energia é uma interação eletromagnética multipolar, e a energia transferida pelo doador é aproximadamente a mesma que pode ser absorvida pelo aceitador.
3. **Não radiativa assistida por fônons:** também se trata de uma transferência envolvendo a interação eletromagnética, no entanto, há necessidade da assistência de fonons para absorver (ou fornecer) o excesso (ou falta) de energia no balanço energético entre energia doada pelo sensitizador e absorvida pelo aceitador.

Esta seção apresenta uma discussão sobre processos de transferência de energia entre íons, visto que tal mecanismo é o instrumento viabilizador dos diversos processos cooperativos, tendo como manifestação macroscópica a diminuição do tempo de vida dos diversos estados excitados. Primeiramente, é abordada a transferência de energia ressonante. Em seguida, comentamos sobre a transferência de energia não-ressonante e, por último, trataremos a dinâmica temporal daqueles sistemas onde a transferência de energia é o mecanismo preponderante.

3.3.1 Transferência Ressonante de Energia

O processo de transferência de energia pode envolver um par de íons, ou seja, um doador e um aceitador, ou mais de um íon doador e mais de um íon aceitador simultaneamente. Dentre os processos possíveis, o mais simples é o de transferência de energia ressonante entre um par de íons, e ocorre quando a diferença de energia entre dois estados do doador for idêntica à diferença de energia entre dois estados do aceitador. Se houver uma interação (tal como interação de troca, interação de supertroca ou uma interação multipolar) entre os dois sistemas eletrônicos, a energia absorvida pelo íon sensitizador pode ser transferida para o íon ativador.

O acoplamento de íons adjacentes pode surgir via interação de troca, se as funções de onda se sobrepõem diretamente, via interação de supertroca (indireta), quando estão envolvidos íons não adjacentes, ou via várias interações multipolares elétricas e magnéticas. Restringiremo-nos às interações de origem multipolar elétrica.

As primeiras tentativas de explicar a transferência de energia não radiativa ressonante com base em uma teoria que pudesse dar respostas quantitativas foram feitas independentemente por Förster e Dexter entre 1948 e 1965, através da interação multipolar [65]. Partindo da suposição de baixas concentrações de íons, de modo a não haver superposição entre as funções de onda tampouco formação de aglomerados (*clusters*), eles avaliaram os processos pelos quais a energia de excitação é transferida do íon doador para o íon aceitador, chegando a uma expressão para a taxa de transferência de energia ressonante por unidade de tempo, a integral de superposição,

$$W_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_s^* \psi_A | H_{SA} | \psi_s \psi_A^* \rangle|^2 \int g_S(\omega) g_A(\omega) d\omega, \quad (3.2)$$

onde ψ_S^* , ψ_S , ψ_A^* , ψ_A são as funções de onda do estado excitado e fundamental dos íons sensibilizadores S e ativadores A, respectivamente. H_{SA} é o hamiltoniano de interação, $g_S(\omega)$ e $g_A(\omega)$ são as funções forma de linha das transições $\psi_S^* \rightarrow \psi_S$ e $\psi_A \rightarrow \psi_A^*$. O elemento de matriz corresponde à amplitude de probabilidade de os íons nos estados $|\psi_S^* \psi_A\rangle$, fazerem uma transição para $|\psi_S \psi_A^*\rangle$ sob a ação de H_{SA} . Esta expressão para a taxa de transição depende fortemente da superposição entre as funções forma de linha contidas na integral de superposição, impossibilitando sua aplicação ao caso não ressonante, onde a superposição entre $g_S(\omega)$ e $g_A(\omega)$ é muito pequena.

As diferentes contribuições da interação coulombiana são dadas pela matriz de interação multipolar elétrica H_{SA} entre os íons, expressa por [66]:

$$H_{SA} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{K |\mathbf{r}_{Si} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{Aj}|}. \quad (3.3)$$

Aqui, r_{Si} e r_{Aj} são os vetores das coordenadas dos elétrons i e j pertencentes aos íons S e A, respectivamente, \mathbf{R} é a separação nuclear e K a constante dielétrica; vários termos multipolares resultam da expansão em série de potências do denominador, correspondendo a interações do tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo para os três primeiros termos, os quais apresentam uma dependência radial com a distância interiônica da forma R^{-3} , R^{-4} , R^{-5} , respectivamente. Sendo assim, para as interações multipolares mais importantes, temos:

- interação dipolo-dipolo: $|\langle \psi_S^* \psi_A | H_{SA} | \psi_S \psi_A^* \rangle|^2 \propto \frac{1}{R^6}$;
- interação dipolo-quadrupolo: $|\langle \psi_S^* \psi_A | H_{SA} | \psi_S \psi_A^* \rangle|^2 \propto \frac{1}{R^8}$;
- interação quadrupolo-quadrupolo: $|\langle \psi_S^* \psi_A | H_{SA} | \psi_S \psi_A^* \rangle|^2 \propto \frac{1}{R^{10}}$.

A dependência da taxa de transferência de energia com a separação interiônica R pode ser então escrita como:

$$W_{SA} = \frac{\alpha^{(6)}}{R^6} + \frac{\alpha^{(8)}}{R^8} + \frac{\alpha^{(10)}}{R^{10}} + \dots, \quad (3.4)$$

onde $\alpha^{(6)}$, $\alpha^{(8)}$, $\alpha^{(10)}$ são constantes de transferência de energia para as interações dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. A aplicação do método aos íons TR tornou-se possível graças ao trabalho de Kushida [67].

3.3.2 Transferência de Energia Não Ressonante

Ao ser comparada com resultados experimentais, a teoria de Förster/Dexter mostrou-se incompleta em relação às taxas de transferência de energia observadas. O fato de existirem outros canais de relaxação que também contribuem para as taxas de transferência de energia foi o fator agravante. Convém ressaltar a grande dificuldade de encontrarmos a situação ressonante, pois

qualquer sistema que apresente alargamento inhomogêneo (a maioria) estará fora das situações iniciais de ressonância [68]. Assim, para os casos em que os espectros de emissão do íon doador e absorção do aceitador não se superpõem em energia, é necessário o auxílio de fônons da rede para preencher a diferença de energia entre os níveis do doador e do aceitador.

A eficácia do mecanismo multifonônico pelo qual uma transferência de energia não ressonante pode ocorrer foi primeiro formulada por Orbach em 1967 [69], e desenvolvida quantitativamente por Miyakawa e Dexter [70]. Em seu trabalho, Orbach trata a transferência de energia não ressonante como sendo equivalente a uma transição não radiativa do estado formado pelo par de íons interagentes. Dessa forma, a equação do modelo fenomenológico de relaxação multifonônica de Riseberg e Moos [59] é válida para descrever a taxa de transição não radiativa no processo de transferência de energia não ressonante.

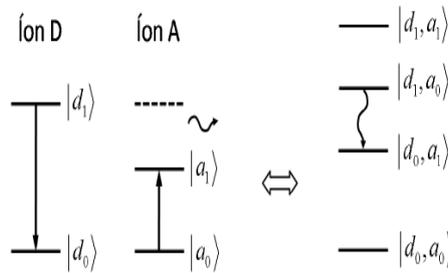


Figura 3.8 Modelo para transferência de energia não ressonante.

Então, conforme visto na seção 2.4, temos para a taxa de transferência de energia não ressonante:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \left[\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega}, \quad (3.5)$$

onde ou no caso de temperatura constante:

$$W_{AB} = B e^{-\alpha \Delta E}. \quad (3.6)$$

3.3.3 Transferência de Energia e Dinâmica da População

Para o caso de amostras reais envolvendo interações entre vários íons, há a necessidade de um tratamento macroscópico que leva em conta todos os possíveis pares de íons do sistema, com diferentes distâncias entre eles. As interações que são responsáveis pelo comportamento observado devem ser tratadas na média, sendo necessária uma análise estatística dos processos de transferência de energia a fim de obter uma ligação entre os resultados microscópicos e experimentais.

Considerando os íons doadores (D) e aceitadores (A) aleatoriamente distribuídos em sítios na rede de forma que C_A é a probabilidade de um sítio estar ocupado por um íon aceitador e C_D por um íon doador. Portanto, $C_A + C_D \leq 1$. A igualdade se verifica quando todos os sítios

estão ocupados. A excitação dos íons doadores pode ser transferida para outros doadores e para aceitadores, que funcionam como "armadilhas de excitação". Conhecendo-se o tempo de vida τ_0 do estado excitado na ausência de transferência de energia, pode-se encontrar as taxas de transferência $D \rightarrow D$ e $D \rightarrow A$ a partir da análise temporal dos sinais.

Seja $A_i(t)$ a probabilidade de encontrar o íon localizado no sítio i no estado excitado. A evolução temporal de $A_i(t)$ é dada por

$$\frac{dA_i}{dt} = - \left[W_R + \sum_{i \neq j} W_{ij} \right] A_i(t) + \sum_{i \neq j} W_{ji} A_j(t), \quad (3.7)$$

onde W_R é a taxa de decaimento radiativo do estado excitado, W_{ij} é a taxa de transferência de energia do íon no sítio i para o íon no sítio j e W_{ji} é a taxa inversa a W_{ij} . A intensidade de emissão é dada por:

$$I(t) = \sum_i \langle A_i(t) \rangle, \quad (3.8)$$

onde $A_i(t)$ é a solução da equação (3.7). Separando-se as contribuições de transições radiativas e transferência de energia, temos:

$$\langle A_i(t) \rangle = e^{-\gamma_R t} F(t), \quad (3.9)$$

onde $F(t)$ é chamada de função de transferência: seu cálculo exato só é possível nos casos limites em que a transferência de energia entre doadores é muito rápida ou em que não há transferência de energia entre doadores. No primeiro limite, os íons doadores podem interagir uns com os outros. Consequentemente, se $t = 0$ é o tempo a partir do qual existe uma fonte de excitação sobre o sistema, todos os íons terão igual probabilidade de estarem excitados para $t > 0$. Neste caso, $F(t)$ pode ser escrita como:

$$F(t) = \exp \left[- \sum_{n \neq o} W_{on} t \right], \quad (3.10)$$

onde W_{on} é a taxa de transferência de energia entre o íon no sítio o e o íon no sítio n . Desta forma, considera-se a interação entre um íon e todos os seus vizinhos, de modo que, para tempos muito curtos, $F(t)$ exhibe um comportamento exponencial.

O segundo limite, no qual não há transferência de energia entre doadores, foi estudado por Inokuti - Hirayama [71]. Em seu trabalho, eles obtêm a função $\Phi(t)$, chamada de função de decaimento da luminescência do doador, por ser proporcional à intensidade de luminescência, e que pode ser calculada se soubermos a dependência da taxa de transferência de energia com a separação iônica:

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau_0} \lim_{N, V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_v} e^{-n(R)t} R^2 dR \right\}^N, \quad (3.11)$$

onde τ_0 é o recíproco da taxa de emissão espontânea do doador, $n(R)$ a taxa de transferência de energia, N é o número de aceitadores presentes, V o volume considerado grande o sufici-

ente para conter um número macroscópico de aceitadores, com $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, mas com concentração de aceitadores, N/V , finita.

Consideremos então o caso em que a taxa de transferência de energia é proporcional ao inverso da distância R entre os íons, já que devemos esperar interações mais fortes quanto mais próximos estiverem os íons. Seja R_0 o chamado raio crítico, tal que, para um par isolado de doador e aceitador separados por uma distância igual a R_0 , a transferência de energia ocorre numa taxa que é igual à taxa de decaimento espontâneo do doador. Assim, a taxa de transferência de energia $n(R)$ pode ser escrita como:

$$n(R) = \frac{(R_0/R)^s}{\tau_0}, \quad (3.12)$$

onde s é um número positivo e é igual a 6 se a interação entre os íons for do tipo dipolo-dipolo, 8 se a interação for do tipo dipolo-quadrupolo e 10 se for quadrupolo-quadrupolo, como já explicitado. Assim, Inokuti e Hirayama substituem a Equação (3.12) na Equação (3.11) e chegam à seguinte expressão para $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) = \exp\left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right], \quad (3.13)$$

onde c é a concentração de aceitadores, $c_0 = 3/(4\pi R_0^3)$ é definido como concentração crítica e $\Gamma(1 - 3/s)$ é a função gama no ponto $(1 - 3/s)$. Uma análise mais detalhada da transferência de energia foge aos objetivos deste trabalho. Para um estudo mais aprofundado e cuidadoso do assunto, recomenda-se as referências [27] e [37].

Efeitos Térmicos na Conversão Ascendente de Frequências em Vidros Teluretos Dopados com Neodímio

Como foi mencionado anteriormente, vidros teluretos dopados com Terras Raras, quando propriamente excitados, exibem o fenômeno da Conversão Ascendente de Frequências (CAF), ou Fotoluminescência Anti-Stokes, apresentando-se, portanto, como materiais de interesse para aplicações fotônicas, como lasers e displays coloridos. Neste capítulo descreveremos em três experiências, a ocorrência dos processos de CAF e suas características em amostras vítreas composição $TeO_2 - ZnO$, dopadas com Nd^{3+} em concentrações 1, 2 e 3% em massa. As propriedades de fotoluminescência Anti-Stokes e suas origens foram analisadas, através da obtenção dos espectros de emissão e absorção das amostras. Bandas de emissão foram observadas do ultravioleta ao visível, e a dependência dos sinais de CAF com a intensidade de bombeamento laser foi analisada. Os resultados permitiram identificar quantos fótons do laser são absorvidos pela amostra para geração de cada fóton de CAF. A variação da intensidade anti-Stokes emitida (centrada em ~ 750 nm) com a temperatura das amostras também foi analisada. Os resultados permitiram identificar os mecanismos principais que contribuem para a luminescência das amostras, assim como ratificar a hipótese de Auzel e Pellé [72, 73, 74] do aumento da intensidade emitida com a temperatura a partir da descrição em termos de um modo efetivo de fônons (ou modo promotor), com frequência menor que a frequência de corte da rede hospedeira. Como fontes de bombeamento, foram utilizados um laser pulsado (OPO) operando em 805 nm, em ressonância com a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2}$ e o terceiro harmônico de um laser (também pulsado) de Nd:YAG, operando em 355 nm, em ressonância com a transição (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$) dos íons de Nd^{+3} .

4.1 Vidro Telureto Dopado com Neodímio

O trabalho contou com a colaboração do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônica da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec-SP), sob a coordenação da Professora Luciana Kassab, que nos forneceu as amostras analisadas.

As amostras analisadas são vidros teluretos de composição (% em massa) $85TeO_2 - (15 - x)ZnO - xNd_2O_3$, ($x=1, 2$ e 3). Para sua obtenção, os reagentes são inicialmente pesados e introduzidos num cadinho de platina pura, misturados e homogeneizados, para então serem levados ao forno de fusão de atmosfera não controlada. Após o período de fusão, o material fundido é resfriado rapidamente sendo vertido em um molde de latão, pré-aquecido à tempe-

ratura de tratamento para, em seguida, ser introduzido em um segundo forno para tratamento térmico. Após este procedimento, o forno é desligado, permanecendo a amostra em seu interior até que a temperatura ambiente seja alcançada. Este processo permite que as tensões internas sejam diminuídas e que o vidro apresente maior resistência mecânica. Em seguida, os vidros são polidos e cortados em forma de paralelepípedos com algumas centenas de mm^3 de volume. A qualidade óptica das amostras é boa.

Na figura (4.1) exibimos os espectros de absorção óptica (a) da matriz pura de vidro telureto, e das amostras dopadas com 1, 2 e 3 % em massa de Nd^{3+} (b), obtidos com um espectrofotômetro (Beckman DU7500) no intervalo de comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm. Os picos correspondem a transições do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) para os estados excitados do íon de Nd^{3+} , e se encontram especificados na tabela 4.1 e no diagrama de níveis da figura 4.2. Há na literatura especializada uma série de estudos espectroscópicos básicos sobre o Nd^{3+} em vidros teluretos [75, 22], com os quais os nossos resultados são compatíveis, no que tange à estrutura de níveis observada.

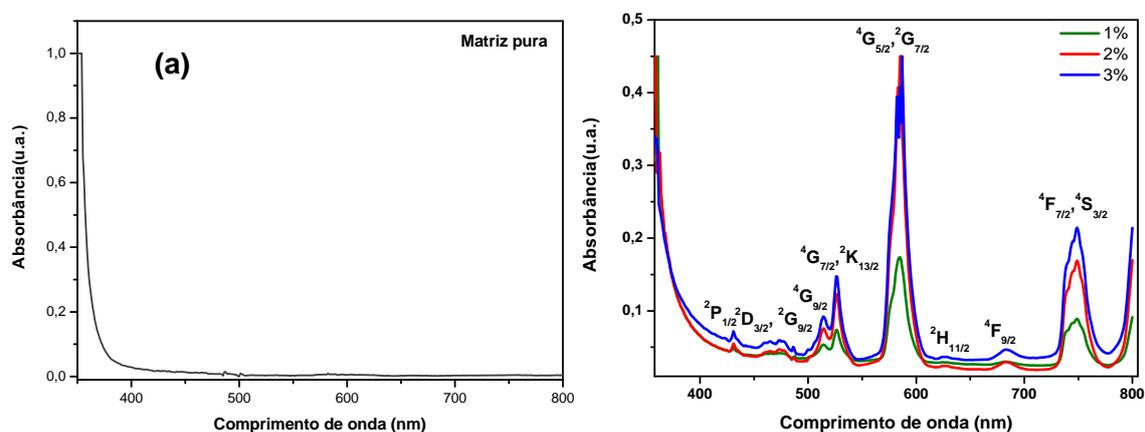


Figura 4.1 Espectros de absorção óptica: (a) Amostra matriz pura. (b) Amostras dopadas com 1,2 e 3% Nd^{3+} .

Tabela 4.1 Níveis de energia do Nd^{3+} na amostra estudada.

Nível	Comprimento de onda (nm)	Energia (cm^{-1})
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	749	13351
$^4F_{9/2}$	683	14641
$^2H_{11/2}$	624	16025
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	585	17094
$^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}$	526	19011
$^4G_{9/2}$	514	19455
$^2K_{15/2}, ^2G_{9/2}, ^2D_{3/2}, ^4G_{11/2}$	473	21141
$^2P_{1/2}$	431	23202

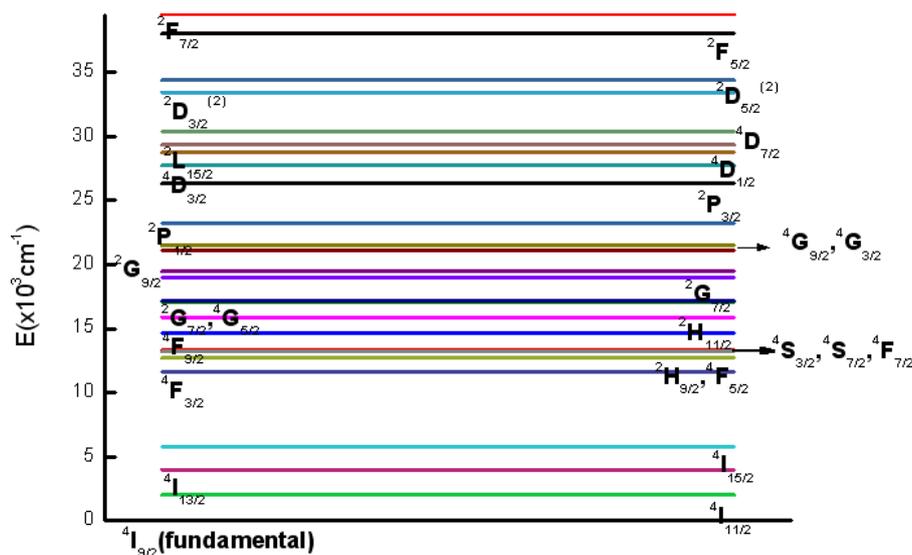


Figura 4.2 Diagrama de Níveis de energia do Neodímio em telureto.

A partir do espectro de absorção, pudemos calcular a força de oscilador f_{exp} das transições, usando a equação (2.31), onde a integral é feita sob cada banda de absorção. A densidade de íons em cada amostra se encontra na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Dados dos vidros teluretos.

Concentração (% em massa)	($M \pm 0,0001$) (g)	($V \pm 0,05$) (ml)	ρ (íons/cm ³)
1	1,4292	0,20	$3,18 \cdot 10^{20}$
2	1,5975	0,20	$6,66 \cdot 10^{20}$
3	1,1507	0,10	$1,44 \cdot 10^{21}$

Para o cálculo da força de oscilador através da teoria de Judd-Ofelt, utilizamos as equações (2.30). Para calcular o fator de Lorentz da equação 2.30, foi feita uma medida do índice de refração da amostra pela técnica M-line, utilizando um aparelho *Metricon* operando em 632,8 nm (laser He-Ne). Obtivemos $n = 2,1$. Os valores dos elementos de matriz relativos a cada transição podem ser encontrados na Tabela 4.3 [56], abaixo.

Tabela 4.3 Elementos de matriz para as transições no Nd^{3+} .

Transição	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0011	0,0431	0,6619
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0009	0,0092	0,0406
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0000	0,0027	0,0104
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,9682	0,5846	0,0620
${}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0711	0,2295	0,1279
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0044	0,0584	0,0383
${}^2K_{15/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0000	0,0306	0,0229
${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,0000	0,0396	0,0000

Os parâmetros fenomenológicos Ω_λ de Judd-Ofelt foram obtidos por meio de ajuste de mínimos quadrados, estimados a partir da solução aproximada de um sistema de equações construído com os resultados para a força de oscilador experimental e a expressão teórica das forças de oscilador. O programa usado para minimizar o erro na estimativa dos parâmetros foi o Mathematica. Os valores obtidos para as três amostras se encontram tabelados abaixo.

Tabela 4.4 Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt para as amostras estudadas.

Concentração de neodímio	$\Omega_2(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20}cm^2)$
1%	4,61	1,66	3,55
2%	6,78	-2,97	3,99
3%	2,49	1,24	2,05

O alto valor obtido para Ω_2 indica que a matriz de telureto é formada por fortes ligações covalentes em comparação com matrizes de vidros fluoretos e cristais de LaF_3 , por exemplo [5]. A equação (2.67) foi utilizada para o cálculo do desvio quadrático médio (δ_{rms}) entre as forças de oscilador calculadas pela teoria de Judd-Ofelt, f_{teo} , e as forças de oscilador experimentais, f_{exp} , mostradas nas próximas três tabelas, uma para cada amostra estudada. A amostra com 2% Nd^{3+} exibiu um valor negativo do parâmetro Ω_4 , acarretando em valores também negativos de duas forças de oscilador. Valores negativos dos parâmetros Ω_λ de Judd-Ofelt já foram observados no praseodímio, já que para este íon as diferenças de energia interconfiguracionais não são muito maiores que as diferenças de energia intraconfiguracionais, que é uma das simplificações da teoria de Judd-Ofelt. Uma das razões pode ser a alta concentração das amostras.

Tabela 4.5 Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Nd^{3+} para a amostra de 1%. $\delta_{rms} = 3,75 \cdot 10^{-7}$.

Transição	$F_{exp}(.10^{-6})$	$F_{teo}(.10^{-6})$
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	8,46	8,45
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,60	0,62
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,12	0,17
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	25,28	25,22
${}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	4,95	5,77
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	3,58	1,28
${}^2K_{15/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,72	0,73
${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,51	0,39

Tabela 4.6 Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Nd^{3+} para a amostra de 2%. $\delta_{rms} = 1,66 \cdot 10^{-6}$.

Transição	$F_{exp}(.10^{-6})$	$F_{teo}(.10^{-6})$
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	9,22	5,95
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,65	0,63
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,10	0,17
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	29,64	27,21
${}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	3,25	2,87
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1,63	0,84
${}^2K_{15/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,23	-0,03
${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,52	-0,07

Tabela 4.7 Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Nd^{3+} para a amostra de 3%. $\delta_{rms} = 3,35 \cdot 10^{-7}$.

Transição	$F_{exp}(.10^{-6})$	$F_{teo}(.10^{-6})$
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	4,93	4,93
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,38	0,37
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,08	0,10
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	14,58	14,56
${}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	3,37	3,59
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1,51	0,82
${}^2K_{15/2}, {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,61	0,47
${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0,27	0,30

Interessante observar o comportamento inusitado da banda de absorção centrada em 585 nm, correspondente à transição ${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, para a amostra com 3% Nd^{3+} . A concentração de íons/volume aumenta para além da tendência apresentada pela amostra de 2% e, em

contrapartida, a força de oscilador da supracitada transição diminui para a terceira amostra, contrariando as expectativas.

4.2 Experimento I: Excitação em 805nm

Foram realizadas duas experiências diferentes. Na primeira identificamos as emissões de fotoluminescência anti-Stokes da amostra com o laser de bombeamento sintonizado em 805nm. Na segunda, é verificada a dependência de cada uma das bandas de luminescência com a intensidade do laser incidente, com o objetivo de entendermos quantos fótons do laser são absorvidos pela amostra para cada fóton convertido ascendentemente emitido.

4.2.1 Montagem Experimental

Os experimentos de fotoluminescência foram realizados utilizando como fontes de excitação lasers pulsados¹ (Opolette 532 II, OPOTEK) - cuja duração dos pulsos é de 5 ns e taxa de repetição de 20 Hz - operando em 805 nm. O feixe linearmente polarizado foi focalizado na amostra através de uma lente de distância focal igual a 15 cm. O sinal de fotoluminescência foi coletado por uma lente com 5 cm de distância focal numa direção perpendicular àquela do feixe incidente. A luminescência foi então dispersada por um monocromador (SPEX doublemate) e detectada por fotomultiplicadoras (1P28A e H5783- 20, Hamamatsu). Os sinais foram armazenados a partir de um osciloscópio conectado a um computador via interface USB. Em parte do experimento, foi utilizado um divisor de feixes antes do local da amostra, para monitoramento da intensidade da excitação. Nas medidas do tempo de vida dos estados excitados, foram utilizadas resistências de 50 Ω colocadas em paralelo na entrada do osciloscópio, para reduzir o tempo de resposta do sistema de detecção. Dessa forma, os tempos medidos não estão limitados pela eletrônica. Todas essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A Figura (4.3) mostra o aparato experimental básico e o esquema representativo utilizado na experiência.

¹A razão da utilização de laser pulsado em vez de contínuo se deve ao fato de já ter havido um estudo das emissões de CAF centradas no UV e no azul para excitação contínua utilizando-se laser de corante [76].

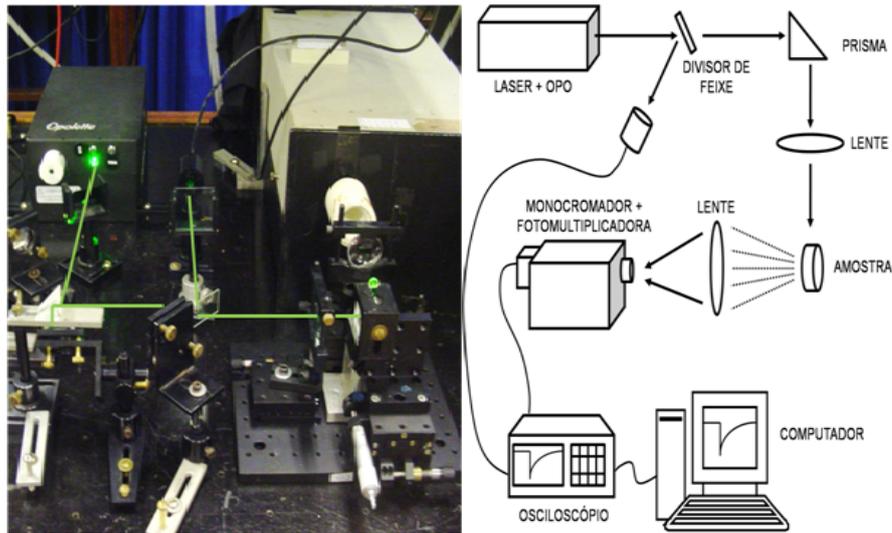


Figura 4.3 Aparato experimental.

4.2.2 Resultados Experimentais

Para a obtenção do espectro de luminescência, foi feita uma varredura no seletor de comprimento de onda do monocromador de 325 nm a 525 nm, a passos de 1 nm, enquanto o sinal fotoluminescente era coletado e analisado. Tais espectros, um para cada amostra, são mostrados na figuras (4.4), (4.5) e (4.6) no caso das amostras dopadas, e na figura (4.7) para a amostra de telureto pura.

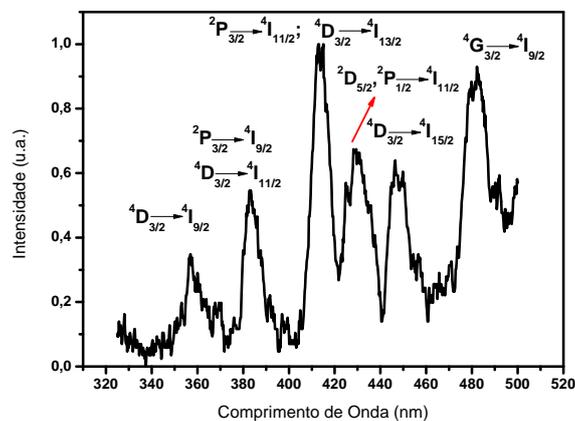


Figura 4.4 Espectro de emissão para a amostra de 1% Nd^{3+} de 320 a 520 nm, para excitação em 805 nm.

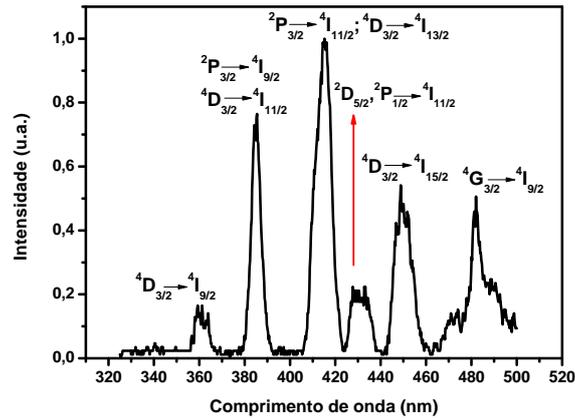


Figura 4.5 Espectro de emissão para a amostra de 2% Nd^{3+} de 320 a 520 nm, para excitação em 805 nm.

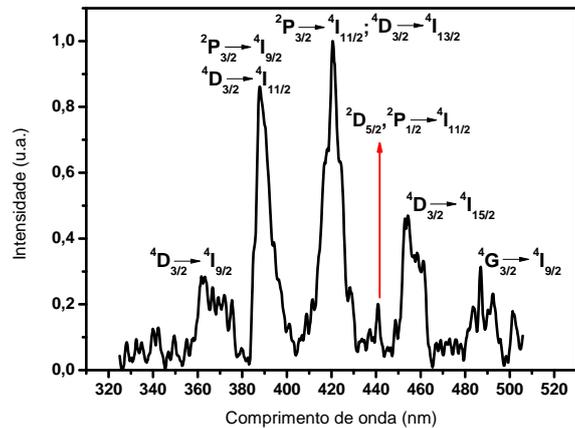


Figura 4.6 Espectro de emissão para a amostra de 3% Nd^{3+} de 320 a 520 nm, para excitação em 805 nm.

O OPO utiliza dois feixes (“idler” e “signal”), de 532 e 1064 nm, para gerar luz no intervalo de 680 a 2400nm. Assim, o espectro de emissão da amostra pura exibiu um pico em torno de 532 nm devido à luz espalhada pelo OPO nesse comprimento de onda.

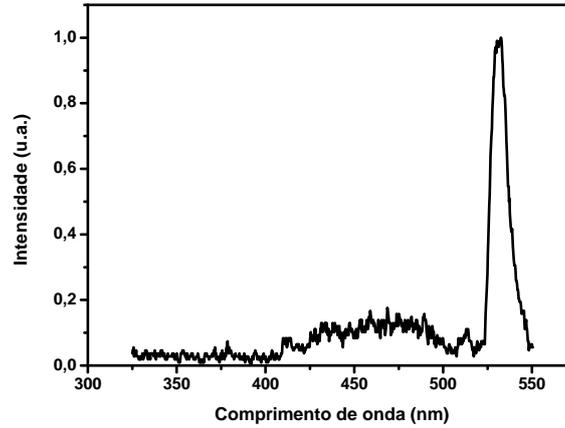


Figura 4.7 Espectro de emissão para a amostra vítrea sem dopantes, de 325 a 575 nm, para excitação em 805 nm.

Observando, no espectro de luminescência, as energias dos fótons emitidos, pudemos identificar as seguintes transições a partir dos estados excitados para níveis de mais baixa energia dos íons de Nd^{3+} :

Tabela 4.8 Picos de luminescência do Nd^{3+} em telureto devido à excitação em 805 nm.

Transição	Comprimento de onda (nm)	Energia (cm^{-1})
${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	361	27701
${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	386	25907
${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	417	23980
${}^2D_{5/2}, {}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	431	23202
${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	454	22026
${}^4G_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	486	20576

Note que todas as transições correspondem à emissão de fótons de energias maiores que a energia dos fótons incidentes. Temos, portanto, processos de Conversão Ascendente de Frequências (CAF), conforme detalhado na seção 3.2. O comprimento de onda equivalente a uma transição do estado fundamental do neodímio para os estados ${}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2}$ é de aproximadamente 797 nm, o que nos permite afirmar que o feixe de bombeamento se encontra em ressonância com essa transição do neodímio. A banda centrada em ~ 431 nm apresentou uma diminuição da intensidade emitida com o aumento da concentração das amostras, indicando tratar-se de uma transição dominada por processos cooperativos.

Considerando que o processo de CAF na amostra estudada não está saturado, a intensidade da luminescência anti - Stokes, I_{AS} , é proporcional a uma potência N da intensidade de laser, I_L , de forma que $I_{AS} = \alpha I_L^N$ [77], sendo α o coeficiente de proporcionalidade. A potência N nos dá o número de fótons absorvidos do laser incidente para cada fóton emitido devido ao fenômeno de CAF. Assim, com o intuito de determinar o número de fótons envolvidos no processo de CAF, estudamos a dependência da amplitude dos sinais fotoluminescentes com a intensidade do laser de bombeamento. Esta última foi controlada mediante o uso de filtros neutros na

saída do laser. Concentramo-nos nos quatro picos abrangendo o ultravioleta e o azul (361 nm, 386 nm, 417 nm e 454 nm). Os dados experimentais para cada amostra estão sintetizados nas próximas três figuras, e indicam que o processo fotoluminescente envolve a absorção de três fótons do laser para a emissão de um único fóton de energia maior, podendo envolver apenas um íon e ser do tipo absorção sequencial de três fótons, ou um processo cooperativo de transferência de energia entre tríades de íons.

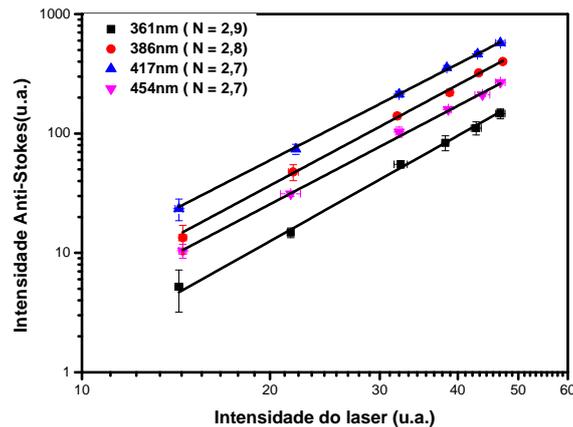


Figura 4.8 Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes com a intensidade de bombeamento em 805 nm para a amostra com 1% Nd^{3+} . N é a inclinação das retas (gráfico log-log), indicando quantos fótons do laser são absorvidos pela amostra.

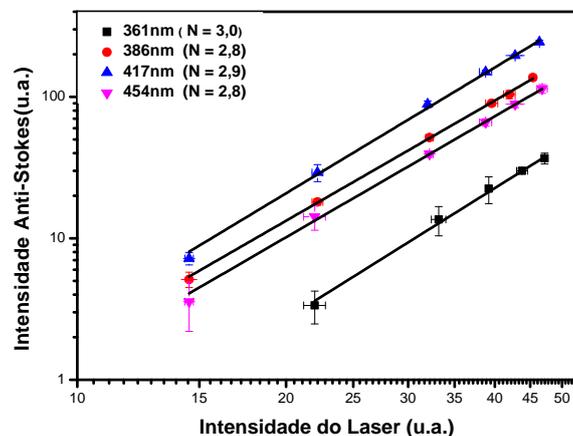


Figura 4.9 Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes com a intensidade de bombeamento em 805 nm para a amostra com 2% Nd^{3+} .

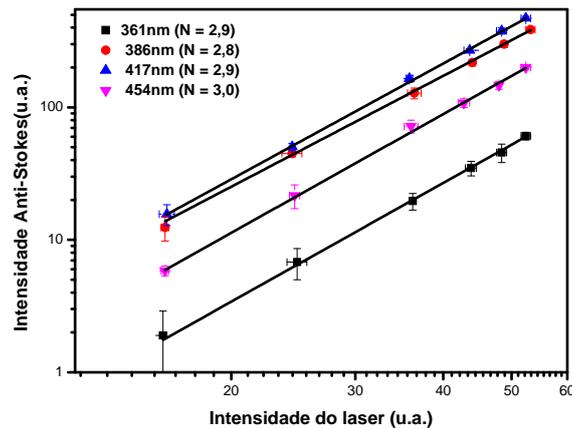


Figura 4.10 Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes com a intensidade de bombeamento em 805 nm para a amostra com 3% Nd^{3+} .

Partindo deste pressuposto e utilizando as informações dos espectros de absorção e emissão, pudemos construir os diagramas da Figura (4.11), um para cada opção de processo responsável pelas emissões de CAF, para os níveis de energia dos íons de Nd^{3+} e as transições relativas às bandas de emissão observadas, sendo que as setas contínuas representam transições radiativas e as setas tracejadas representam relaxações não radiativas.

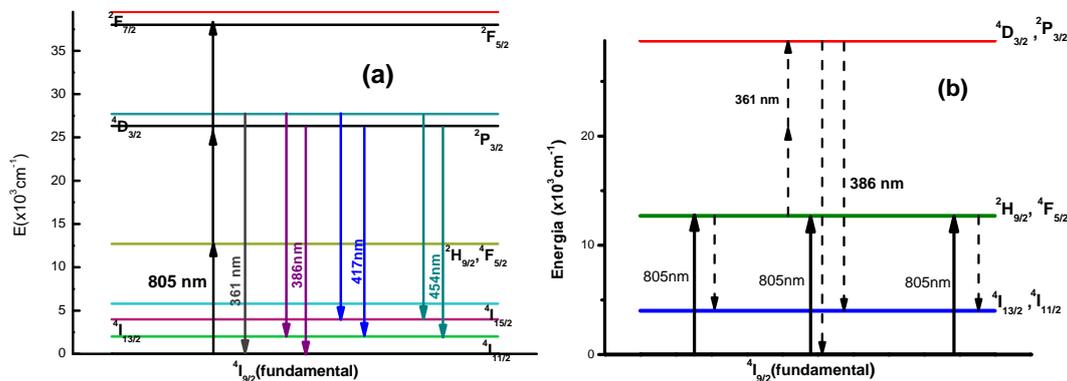


Figura 4.11 Possíveis mecanismos responsáveis pela emissão observadas: em (a), absorção sequencial de três fótons e em (b), transferência de energia entre tríades.

Com base nos resultados descritos acima, relacionamos a ocorrência da fotoluminescência anti - Stokes aos seguintes fatores: em (a), um mesmo íon absorve sequencialmente três fótons, sendo excitado para a banda de condução do vidro, de onde relaxaria não radiativamente em direção aos estados emissores (${}^4D_{3/2}$, ${}^2P_{3/2}$), ao passo que em (b) três fótons do laser são absorvidos cada um por um íon da amostra, para em seguida ocorrer a transferência de energia entre essas tríades de íons, levando um dos íons à energia dos estados emissores (${}^4D_{3/2}$, ${}^2P_{3/2}$). Um estudo da dependência do sinal emitido com a concentração de íons terras raras das amostras pode permitir identificar qual é o mecanismo preponderante na geração dos sinais de conversão ascendente.

Para obtermos mais informações sobre o processo de fotoluminescência, estudamos o comportamento temporal dos estados excitados dos íons de neodímio na matriz de telureto. Sintoniizamos o espectrômetro no comprimento de onda correspondente a máxima amplitude de cada banda e observamos o sinal, usando o osciloscópio. Conectamos um potenciômetro ($R_{máx} = 40\text{ k}\Omega$) no osciloscópio em paralelo com a sua entrada para aumentarmos a resolução temporal de nosso sistema, de modo que sua influência nas medidas fossem desprezíveis. Os resultados não puderam ser concluídos, já que as amostras exibiram grande absorção da radiação incidente, resultando na queima parcial das mesmas, alterando o foco do trabalho em direção à caracterização da emissão de CAF centrada em $\sim 750\text{ nm}$.

4.3 Experimento II : Excitação em 355nm

Esse segundo conjunto de experiências consistiu em excitar a amostra com 2% Nd com o terceiro harmônico (em 355 nm) de um laser de $Nd : YAG$, o qual emite em 1064 nm (referente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos íons de neodímio). Dessa forma, o comprimento de onda do laser estava muito próximo de ressonância com a transição ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, em 361 nm, já observada nos espectros de emissão da experiência I. O espectro de emissão se encontra na figura (4.12).

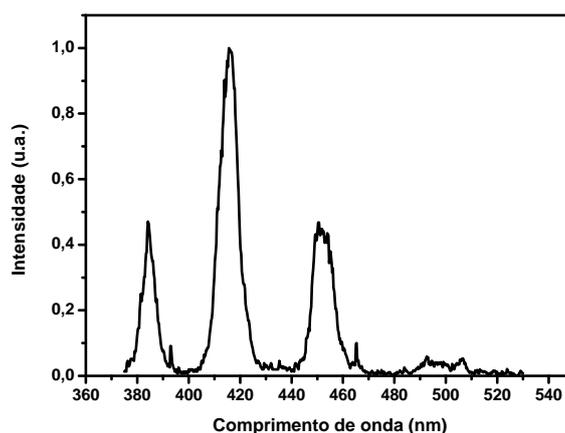


Figura 4.12 Espectro de luminescência da amostra com 2% Nd^{3+} para excitação em 355 nm.

Podemos observar picos no espectro de emissão em torno de 386, 417 e 454 nm, os quais são caracterizados como picos de fotoluminescência Stokes, por possuírem energias mais baixas que os fótons incidentes. O registro temporal dos sinais também foi realizado, e o ajuste pode ser feito de maneira mais simples, uma vez que a excitação era ressonante com os níveis emissores, originando simples decaimentos exponenciais, conforme a figura (4.13). O mecanismo proposto para explicar os sinais observados pode ser visto na figura (4.14).

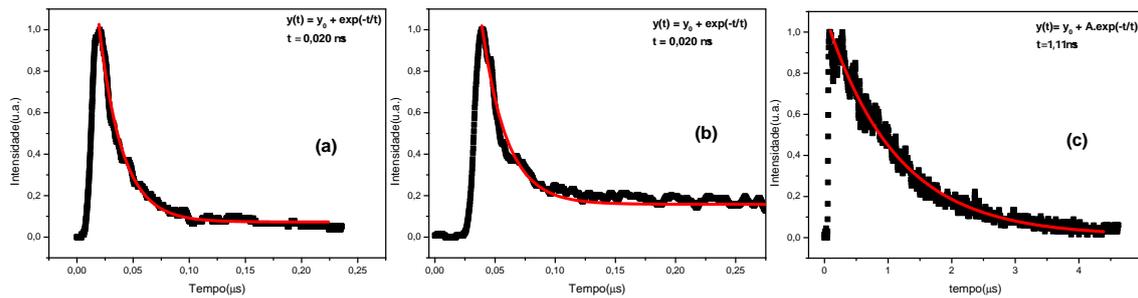


Figura 4.13 Dinâmica dos sinais em (a) 386 nm, (b) 417 nm e (c) 454 nm para incidência em 355 nm.

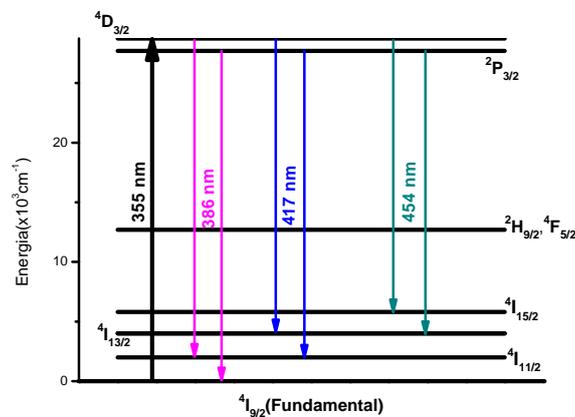


Figura 4.14 Mecanismo proposto para a geração do sinal Stokes com excitação em 355 nm.

Os tempos característicos dos decaimentos obtidos através dos ajustes são de 20 ns para os picos centrados em 386 e 417 nm, e de 1,1 μ s para o pico centrado em 454 nm. A comparação com a teoria de Judd-Ofelt é obtida a partir das expressões (2.71) e (2.72) do capítulo 2, as quais nos permitem obter o tempo de decaimento radiativo teórico a partir das forças de oscilador previamente calculadas. É essa comparação que nos mostra qual o decaimento preponderante em cada emissão: sinais fotoluminescentes cujos tempos de decaimento estão em acordo com a previsão de Judd-Ofelt indicam que o principal mecanismo de relaxação daquele nível é o decaimento radiativo; em contrapartida, nos casos onde não há essa concordância, outros canais de relaxamento (como decaimento não radiativo ou transferência de energia) serão preponderantes.

4.4 Experimento III: Efeito Térmico em 750 nm

O terceiro conjunto de experiências consistiu em utilizar as mesmas características do experimento I (excitação por um OPO em 805 nm) e com o auxílio de um criostato, caracterizar a emissão em torno de 750 nm, que se trata de um processo de CAF mediado por fônons. A figura (4.15) exhibe o aparato experimental, basicamente o mesmo que o do primeiro experimento, com a inclusão do criostato.

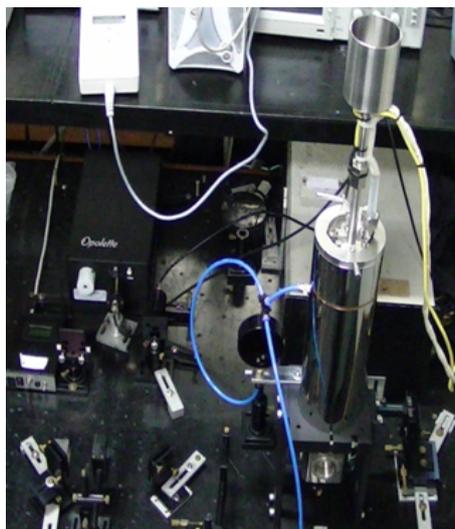


Figura 4.15 Aparato experimental utilizado na caracterização da transição assistida por fônons em $\sim 750\text{nm}$.

Inicialmente, averiguamos a dependência da intensidade centrada nesse pico com a intensidade do laser, e concluímos se tratar de um processo de um único fóton, uma vez que as inclinações das três retas, uma para cada amostra, exibiram resultados próximos da unidade, conforme as figuras (4.16), (4.17) e (4.18).

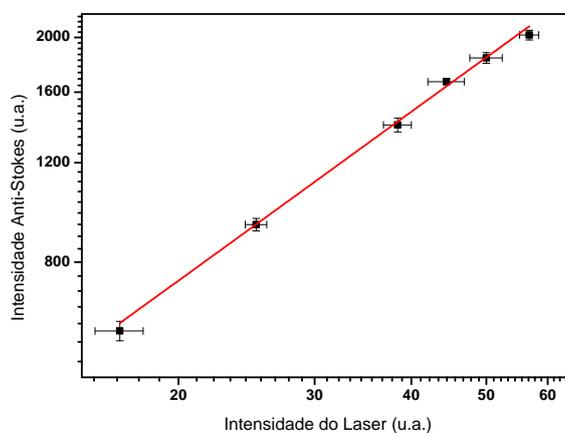


Figura 4.16 Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes em $\sim 750\text{ nm}$ com a intensidade do laser em 805 nm para a amostra com $1\% \text{Nd}^{3+}$. A reta tem inclinação de $0,99$.

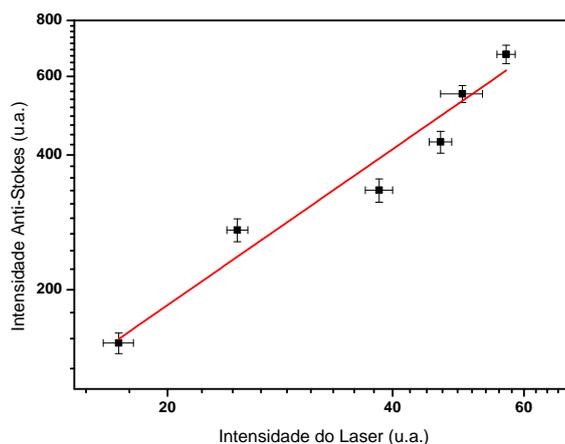


Figura 4.17 Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes em ~ 750 nm com a intensidade do laser em 805 nm para a amostra com 2% Nd^{3+} . A reta tem inclinação de 1,16.

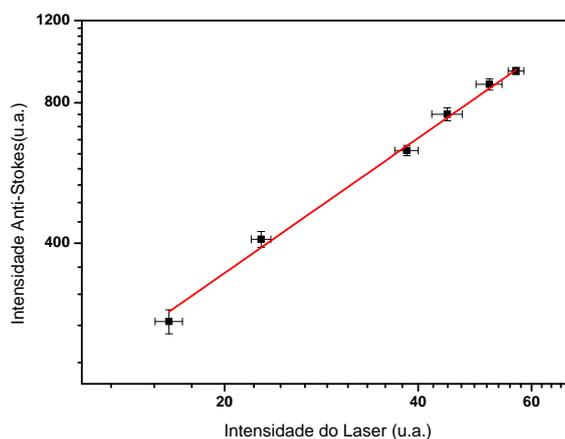


Figura 4.18 Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes em ~ 750 nm com a intensidade do laser em 805 nm para a amostra com 3% Nd^{3+} . A reta tem inclinação de 0,96.

A partir daí, passamos a efetuar uma variação na temperatura da amostra (com o auxílio de um criostato controlado por *software*) enquanto o sinal era emitido, de modo que pudemos aferir como variava a intensidade do sinal emitido em ~ 750 nm com a temperatura. Inicialmente, fizemos apenas o aquecimento das amostras: a variação de temperatura foi de cerca de 220°C (de 20 a 240°C), com taxas de elevação da temperatura em torno dos $4^{\circ}/\text{min}$ e plataformas de temperatura constante de 10 minutos, para intervalos de 20°C . As amostras exibiram o comportamento das figuras (4.19), (4.20) e (4.21).

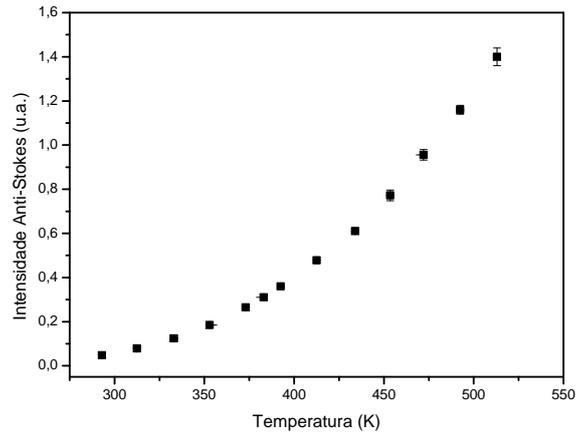


Figura 4.19 Dependência com a temperatura da intensidade de Conversão Ascendente para a emissão centrada em ~ 750 nm. Amostra com 1% Nd^{3+} .

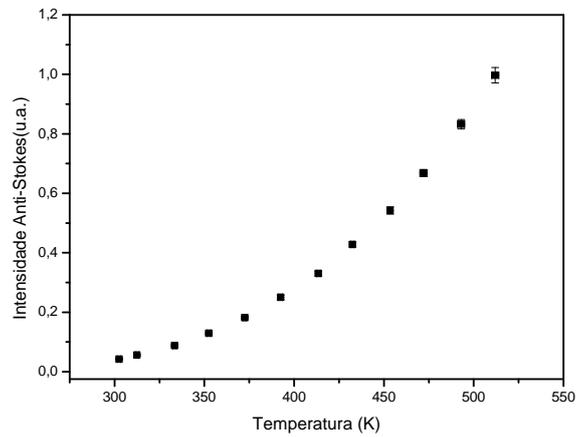


Figura 4.20 Dependência com a temperatura da intensidade de Conversão Ascendente para a emissão centrada em ~ 750 nm. Amostra com 2% Nd^{3+} .

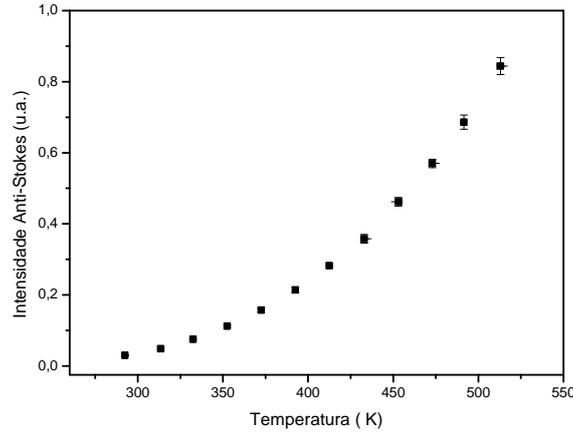


Figura 4.21 Dependência com a temperatura da intensidade de Conversão Ascendente para a emissão centrada em ~ 750 nm. Amostra com 3% Nd^{3+} .

Medidas abrangendo um intervalo maior de variação da temperatura também foram realizadas, permitindo não só o aquecimento, como também o resfriamento das amostras, com o auxílio de nitrogênio líquido. O limite inferior de resfriamento situou-se em torno de -90°C , quando a intensidade emitida passava a não mais variar. As amostras exibiram resultados similares, de aumento da intensidade emitida com o aumento da temperatura.

Traçando uma digressão teórica a respeito, a teoria relativa às taxas de relaxação não-radiativas de íons TR pode ser descrita em termos de um elemento de matriz eletrônico, e pelo produto de dois termos: um termo correspondente ao “modo promotor”, usualmente considerado com uma translação na escala de energia, e um termo de “modo aceitador”, o qual tem um significado estatístico, representando a probabilidade de se preencher simultaneamente os N possíveis modos aceitadores da rede hospedeira, satisfazendo a conservação da energia [74]. A ocorrência das transições assistidas por fônons é a fraca interação íon-rede para os elétrons $4f$ dos TR trivalentes [78], o qual depende da distância entre a impureza e os íons ligantes, e faz com que o potencial de interação elétron-rede possa ser expandido em série de Taylor, em torno de uma posição de equilíbrio ($r = R_0$):

$$V_{e-r}(u + R_0) = V_{e-r}(R_0) + \left(\left. \frac{\partial V_{e-r}}{\partial r} \right|_{R_0} \right) u + \left(\left. \frac{\partial^2 V_{e-r}}{\partial r^2} \right|_{R_0} \right) u^2 + \dots \quad (4.1)$$

O primeiro termo em (4.1) descreve o campo cristalino estático, responsável pela separação nas componentes Stark dos níveis de energia dos TR. Os outros termos descrevem a parte dinâmica do campo cristalino, sendo responsável pela origem da relaxação não-radiativa, a saber a interação elétron-fônon [79].

A figura (4.22) exhibe os diagramas de energia para diferentes fenômenos multifonônicos: decaimento não-radiativo, transferência de energia, excitação anti-Stokes (abordada neste experimento) e Stokes [80]. Durante muito tempo acreditou-se que os fônons de maior energia do hospedeiro exerciam contribuição dominante à relaxação multifonônica, uma vez que estes conservam a energia num processo de menor ordem [61, 60, 59].

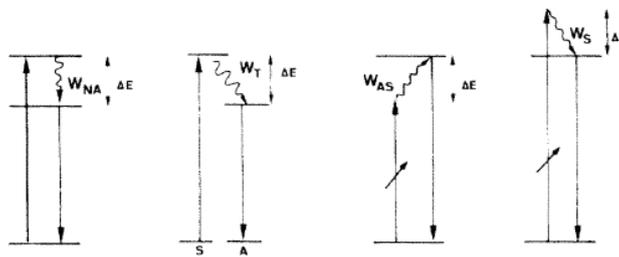


Figura 4.22 Diagramas de energia para os diferentes fenômenos multifonônicos em íons TR.

Contrariando essa tendência, Auzel et al [74, 80, ?, 72, 73] mostraram que tais processos devem ser descritos em termos de um modo efetivo de fônons, com uma frequência menor que a frequência de corte² do hospedeiro (da ordem de 780 cm^{-1} no caso do espectro Raman dos teluretos[81, 82, 83]). Eles partem de uma abordagem microscópica, na qual um íon excitado cede sua energia a um modo aceitador efetivo de fônons, de maneira que outro íon excitado próximo encontrará este termo aceitador já preenchido energeticamente, reduzindo a taxa de relaxação não radiativa relativa a este íon. Além disso, a distância na qual dois íons compartilharão um “banho de fônons” comum dependerá do comprimento de difusão de fônons l_c na rede vítrea. Ou seja, considera-se cada íon no centro de um ambiente externo circundante e individualmente acoplado a uma distribuição de densidade de estados de modo efetivo de fônons. Existem trabalhos experimentais corroborando o mecanismo proposto por Auzel [84, 85, 86, 87] em diversos hospedeiros vítreos.

O mecanismo proposto para as emissões de Conversão Ascendente em $\sim 750 \text{ nm}$ pode ser visto na figura (4.23): íons de Nd^{3+} absorvem um fóton do laser, interagem via acoplamento elétron-fônon absorvendo fônons da rede vítrea, sendo promovidos ao nível mais energético ${}^4F_{7/2}$, de onde parte a emissão em $\sim 750 \text{ nm}$. Trata-se de uma emissão assistida por fônons, uma vez que fônons da rede são necessários para balancear a energia do processo ($\Delta E = E_2 - E_1 \cong 930 \text{ cm}^{-1}$). A influência dos demais níveis de energia geradores de CAF centradas no ultravioleta e no azul não é ressonante, sendo portanto desprezível. Este fenômeno foi observado anteriormente em vidros fluorindatos dopados com Nd^{3+} excitados para o nível ${}^4F_{3/2}$ [84].

²Denomina-se frequência de corte de um dado material como a maior frequência obtida pelo espectro Raman da amostra.

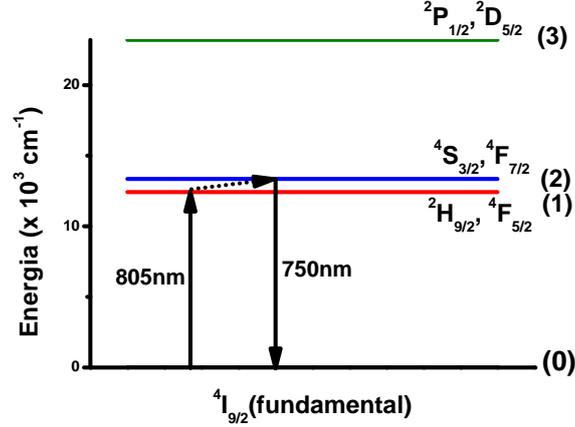


Figura 4.23 Mecanismo proposto para o emissão anti-Stokes em ~750 nm.

Um sistema de equações de taxa contendo as populações dos níveis participantes n_i para descrever a emissão de CAF é:

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_0 \Phi n_0 - \Lambda_{12}(T)n_1 - \gamma_1(T)n_1 - \sigma_1(T)\Phi n_1, \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \Lambda_{12}(T)n_1 - \gamma_2(T)n_2, \quad (4.3)$$

onde Φ é o fluxo incidente de fótons, σ_0 é a seção transversal de absorção correspondente à transição $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$, e $\sigma_1(T)$ é a seção transversal de absorção de um fóton assistida por fônons, entre os estados (1) e (3), de onde outras transições podem ocorrer, contribuindo para emissões no visível e no ultravioleta; por se tratar de um processo não ressonante, $\sigma_1(T)$ tem valor desprezível. As taxas de excitação multifonônicas são dadas por $\Lambda_{ij}(T) = C_{ij}^{ep} P_{ij}(T)$, onde C_{ij}^{ep} é um parâmetro proporcional à intensidade de acoplamento elétron-fônon, e P_{ij} são os números de ocupação de fônons, dados por

$$P_{ij}(T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-q_{ij}}, \quad (4.4)$$

onde q_{ij} é o número de fônons efetivos com energia $\hbar\omega$ envolvidos na excitação multifonônica do nível i ao nível j , k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta da amostra. As taxas de relaxação da população são dadas por $\gamma_i(T) = \gamma_i^{rad} + W_i^{NR}(T)$, com $(\gamma_i^{rad})^{-1}$ sendo o tempo de decaimento radiativo, obtido da Teoria de Judd-Ofelt, e $W_i^{NR}(T)$ é a taxa de relaxação multifonônica do nível i , a qual é influenciada pela distribuição de Planck de modos de fônons $n(T)$, onde $n(T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$, de onde obtém-se a “Lei do Gap” [59]. Os tempos de decaimento radiativo foram considerados desprezíveis, com base nos valores conhecidos para vidros fluorindatos ($5 \mu s$ para o estado $4F_{5/2}$ e $47 \mu s$ para o estado $4F_{7/2}$) [84], os quais possuem frequência de corte bem menor que a dos teluretos, favorecendo o decaimento radiativo. A taxa de relaxação multifonônica entre os níveis i e j é então dada pelas equações:

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(0) [1 - \exp(\hbar\omega_{f\acute{o}non}/k_B T)]^{-P}, \quad (4.5)$$

e

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(0) [\exp(\hbar\omega_{f\hat{onon}}/k_B T) - 1]^{-p}, \quad (4.6)$$

para as excitações multifonônicas anti-Stokes e Stokes, respectivamente [85]. O expoente p indica o número de fônons envolvidos nos processos.

Das equações (4.2) e (4.3), a população do estado estacionário³ do nível ${}^4F_{7/2}$ é dada por

$$n_2(T) = \frac{\sigma_0 \Phi n_0 \Lambda_{12}(T)}{\gamma_2(T) [\Lambda_{12}(T) + \gamma_1(T) + \sigma_1(T)]}. \quad (4.7)$$

Como as intensidades emitidas são proporcionais à população de íons no estado ${}^4F_{7/2}$ (2), o ajuste teórico das curvas exibidas nas figuras (4.24)-(4.26) foi feito a partir da equação (4.7):

$$I(T) \propto n_2(T) = \frac{\sigma_0 \Phi n_0 C_{12}^{ep} [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-q_{12}}}{W_2^{NR}(T) [C_{12}^{ep} [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-q_{12}} + W_1^{NR}(T)]}, \quad (4.8)$$

com todos os parâmetros já especificados. Sendo a diferença de energia entre os estados ${}^4F_{7/2}$ e ${}^4F_{5/2}$ aproximadamente a mesma que aquela entre os estados ${}^4F_{5/2}$ e ${}^4F_{3/2}$ (imediatamente inferior), é razoável supor que os parâmetros q_1, q_2 e q_{12} tenham o mesmo valor, já que ambos representam o número de fônons necessários às transições entre estes estados, sendo dependentes do gap de energia a uma dada temperatura.

Os ajustes foram realizados de duas formas: fixando-se o valor dos parâmetros q_1, q_2 e q_{12} e analisando-se que valor da frequência ω exibia o melhor ajuste; e mantendo-se os quatro parâmetros fixos (q_1, q_2, q_{12} e ω), de modo a respeitar a conservação da energia, e ver qual o resultado da iteração, feita no *software* Originlab. O parâmetro c_{12} foi o único interamente livre. Para nossa surpresa inicial, os dados experimentais foram melhor ajustados para valores dos parâmetros que comprovam a existência de um modo efetivo de fônons em torno de 1450 cm^{-1} (considerando-se o processo de um fônon como sendo o dominante), ou de um modo efetivo em torno de 730 cm^{-1} (para um processo de dois fônons como dominante) em vez dos esperados valores em $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$, conforme as figuras (4.24)-(4.26).

³É possível falar de estado estacionário para esse sistema de níveis, uma vez que as medições das variações das intensidades emitidas foram realizadas variando-se a temperatura das amostras e registrando à mão os picos de intensidade observados no osciloscópio. Sendo assim, os efeitos de subida do sinal contrabalancearam os efeitos de descida.

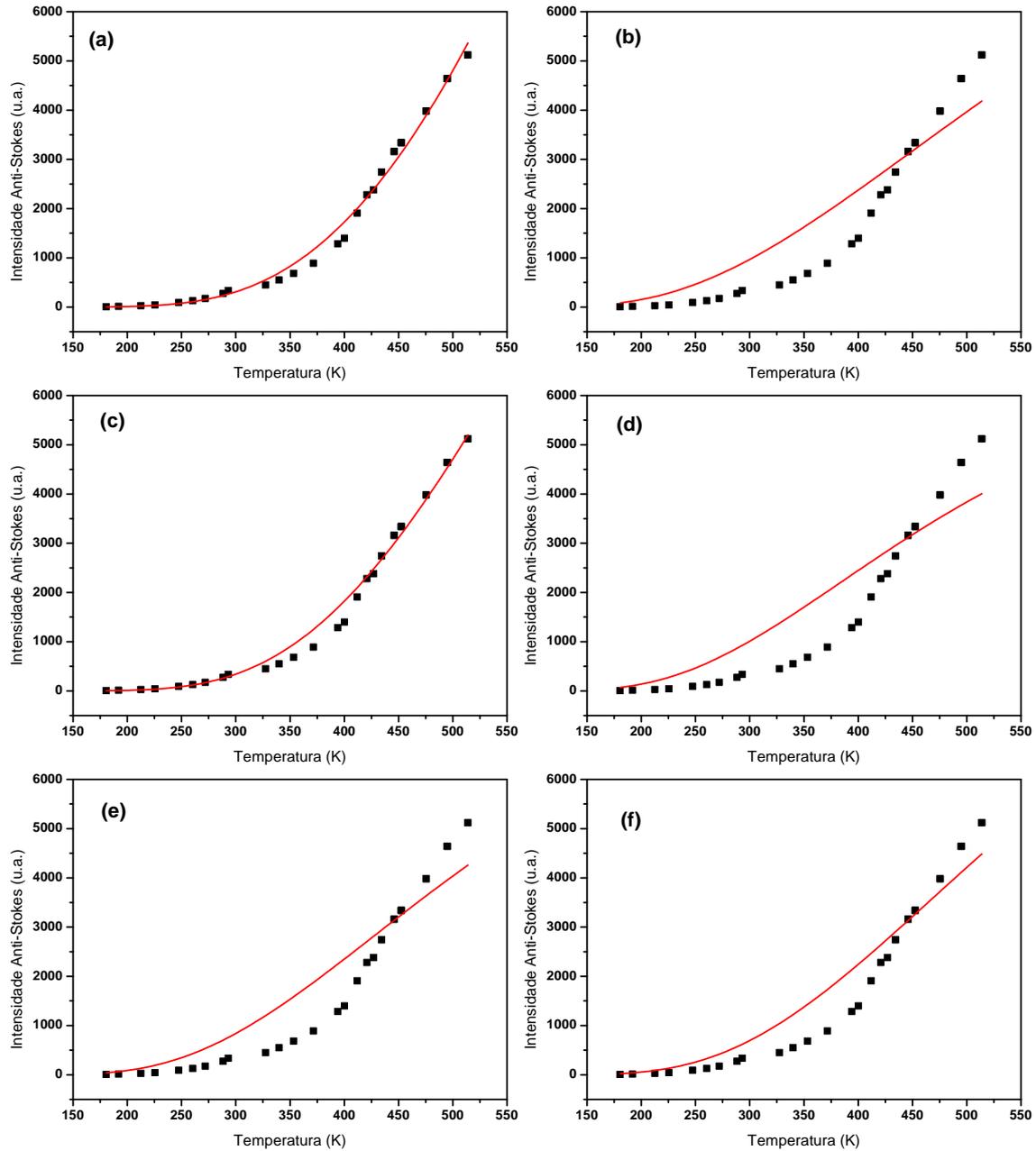


Figura 4.24 Ajustes teóricos dos dados experimentais com base na equação (4.8) para amostra com 1% Nd^{3+} . Em (a) e (c), temos os melhores ajustes obtidos mantendo-se o conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} fixos e iguais a 1 e 2, respectivamente, a frequência ω e o parâmetro c_{12} livres; nos demais (b, d, e e f), tanto os parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} quanto a frequência ω foram mantidos fixos e correlacionados, deixando apenas o parâmetro c_{12} livre, de modo a respeitar-se a conservação da energia.

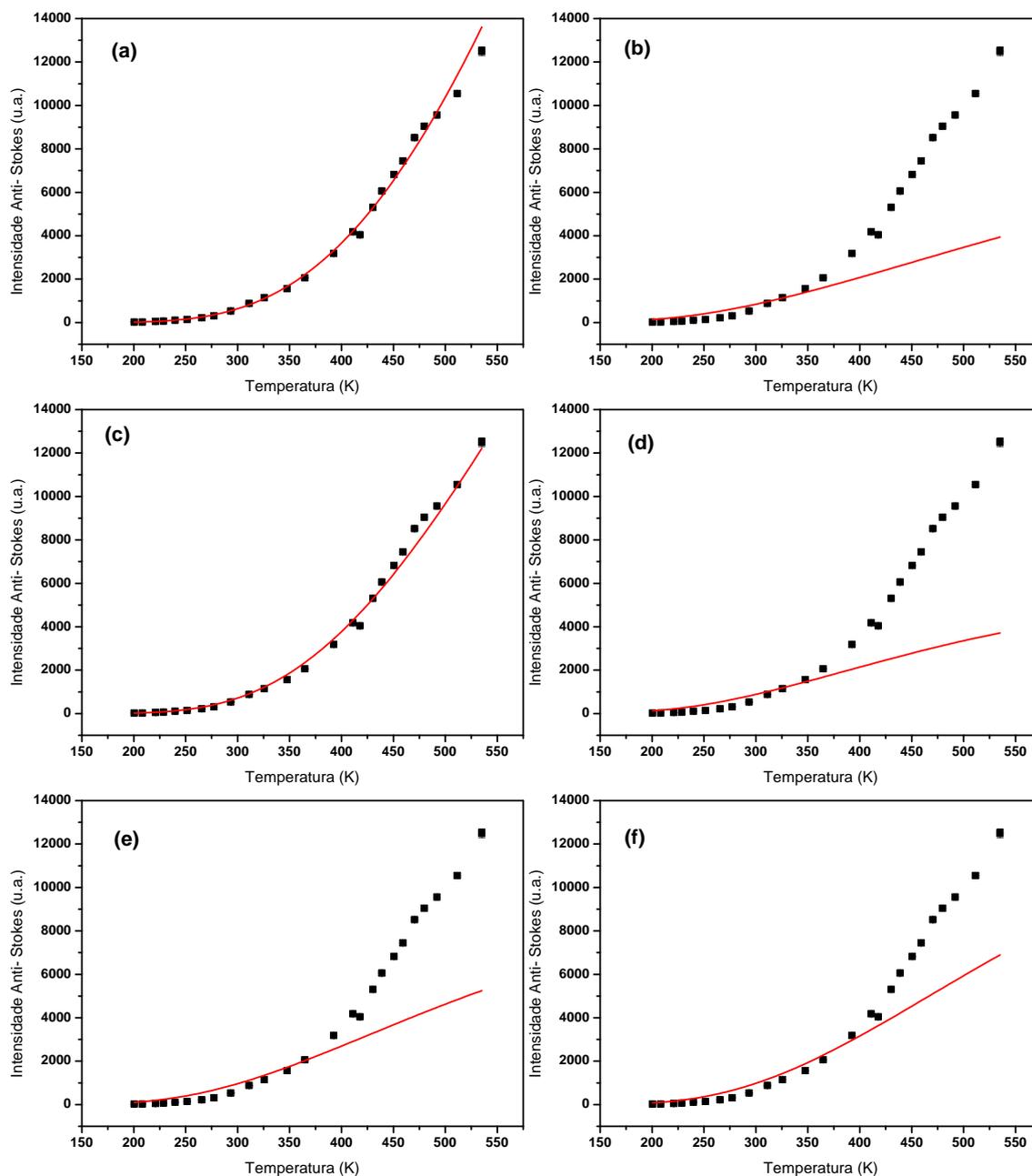


Figura 4.25 Ajustes teóricos dos dados experimentais com base na equação (4.8) para amostra com 2% Nd^{3+} . Em (a) e (c), temos os melhores ajustes obtidos mantendo-se o conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} fixos e iguais a 1 e 2, respectivamente, a frequência ω e o parâmetro c_{12} livres; nos demais (b, d, e e f), tanto os parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} quanto a frequência ω foram mantidos fixos e correlacionados, deixando apenas o parâmetro c_{12} livre, de modo a respeitar-se a conservação da energia.

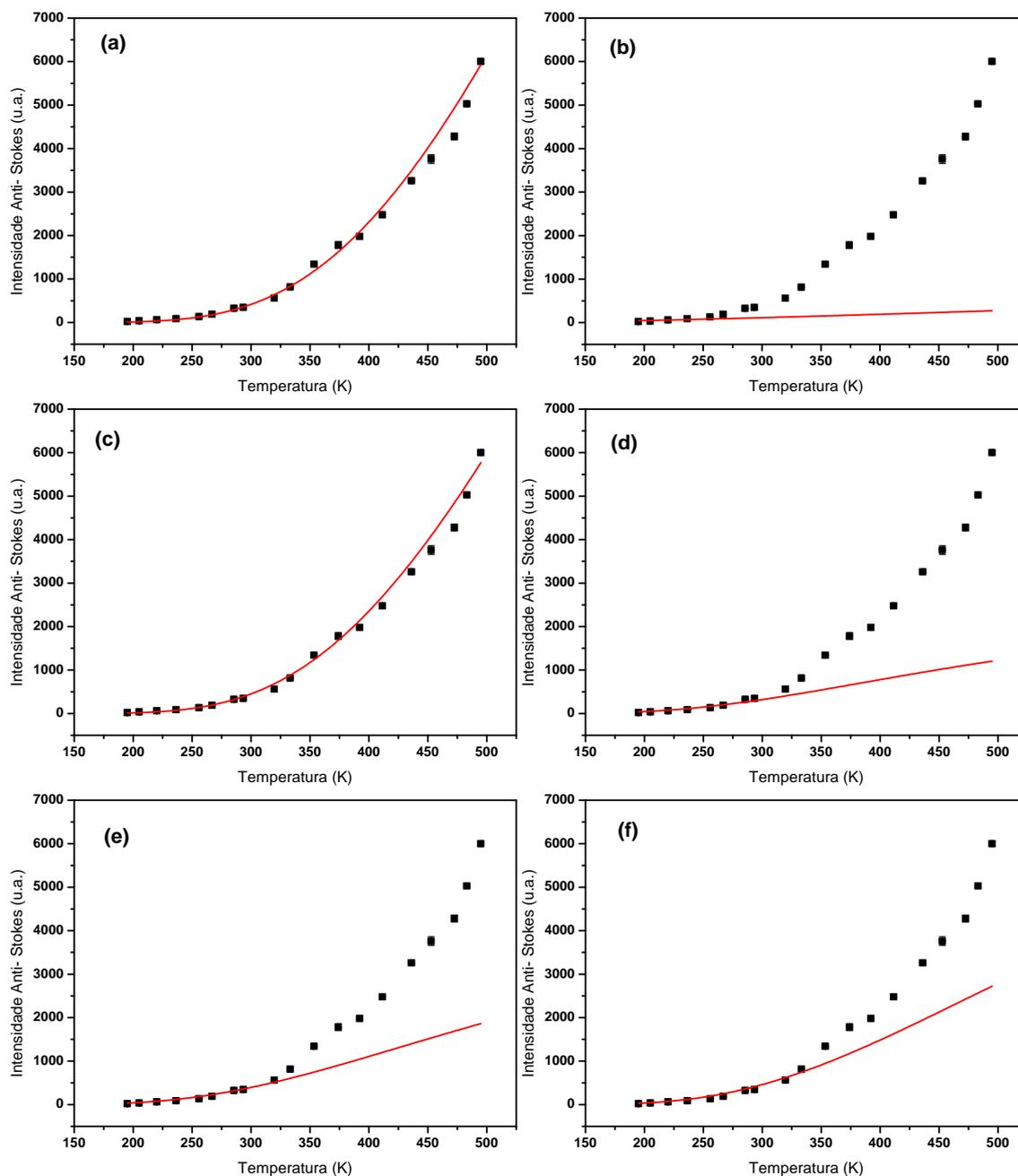


Figura 4.26 Ajustes teóricos dos dados experimentais com base na equação (4.8) para amostra com 3% Nd^{3+} . Em (a) e (c), temos os melhores ajustes obtidos mantendo-se o conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} fixos e iguais a 1 e 2, respectivamente, a frequência ω e o parâmetro c_{12} livres; nos demais (b, d, e e f), tanto os parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} quanto a frequência ω foram mantidos fixos e correlacionados, deixando apenas o parâmetro c_{12} livre, de modo a respeitar-se a conservação da energia.

Os resultados exibidos nas últimas três figuras podem ser sintetizados nas tabelas abaixo:

Tabela 4.9 Valores dos parâmetros de ajuste para os resultados experimentais obtidos.

Amostra	q_1	q_2	q_{12}	ω_c esperada(cm^{-1})	c_{12}	ω_c com melhor ajuste(cm^{-1})	c_{12}
1%Nd ³⁺	1	1	1	780	15	1435	706
	2	2	2	450	25	735	31
				550			
2%Nd ³⁺	1	1	1	780	5,07	1457	1801
	2	2	2	450	3	730	1352
				550			
3%Nd ³⁺	1	1	1	780	8	1450	1,7
	2	2	2	450	9	725	13000
				550			

Tabela 4.10 Frequências com melhor ajuste e respectivos desvios quadráticos para cada valor do conjunto de parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} .

Amostra	q_1	q_2	q_{12}	ω_c com melhor ajuste(cm^{-1})	Desvio quadrático médio (χ)
1%Nd ³⁺	1	1	1	1435	0,99099
	2	2	2	735	0,99042
2%Nd ³⁺	1	1	1	1457	0,99731
	2	2	2	730	0,99361
3%Nd ³⁺	1	1	1	1450	0,95709
	2	2	2	725	0,96805

O espectros de espalhamento Raman e de transmissão no infravermelho das amostras de vidros teluretos, em diferentes concentrações, foram obtidos por M. R. Sahar e colaboradores [13], utilizando um espectrômetro Perkin–Elmer GX - FT. Para aferir transmissão no infravermelho, 2 mg da amostra vítrea foram misturados com 200 mg de KBr antes de serem prensados (obtendo-se discos de 15mm de diâmetro), os quais são por fim submetidos a uma varredura no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Um pó vítreo relativamente fino foi utilizado para medição da espectroscopia Raman, com um laser operando em 810 nm e potência típica de 350 nW. O espectro Raman foi registrado no intervalo de 100 a 2000 cm^{-1} . Tais espectros (cujos picos estão sumarizados na tabela 4.11), nos ajudam a compreender as origens físicas dos resultados:

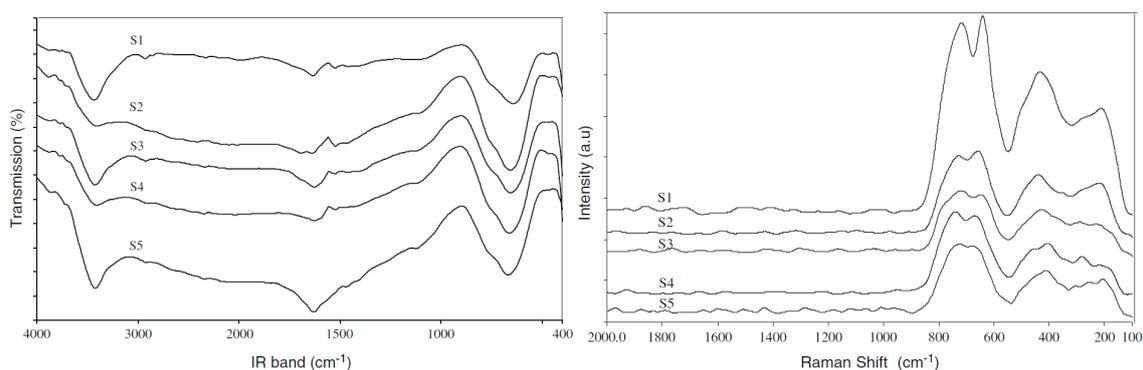


Figura 4.27 À esquerda, o espectro de transmissão no infravermelho de vidros $TeO_2 - ZnO - Er_2O_3$ e à direita, o espectro Raman em várias composições [13].

Tabela 4.11 Posição das bandas no Infravermelho e dos picos Raman do sistema vítreo $TeO_2 - ZnO - Er_2O_3$.

Amostra	Composição (% molar)			Bandas observadas no infravermelho (cm^{-1})	Deslocamento Raman (cm^{-1})
	TeO_2	ZnO	Er_2O_3		
S1	80,0	20,0	0,0	462; 650; 768; 1111; 1635; 3431	433; 642; 720
S2	79,5	20,0	0,5	462; 658; 768; 1115; 1635; 3416	433; 651; 725
S3	79,0	20,0	1,0	470; 661; 772; 1118; 1627; 3416	293; 424; 651; 725
S4	78,0	20,0	2,0	470; 665; 772; 1118; 1627; 3416	280; 412; 671; 733
S5	77,5	20,0	2,5	470; 672; 776; 1118; 1627; 3424	260; 412; 671; 733

Com base na tabela 4.11, é possível constatar a existência de picos de absorção de radiação infravermelha em torno de 1100, 1635 e 3431 cm^{-1} , ratificando a existência do modo efetivo de fônons com frequência menor que a frequência de corte da rede vítrea (nesse caso 3431 cm^{-1}), notoriamente para a amostra S1, a qual guarda a maior similaridade com as nossas amostras. A origem química dos dois picos mais próximos dos nossos resultados corresponde à ligação $Te - O - Zn$, no caso dos picos em torno de 1100 cm^{-1} , e às vibrações do grupo hidroxila, muito comum em vidros óxidos, para os picos centrados em torno de 1630 cm^{-1} . Ou seja, o aumento da intensidade de fotoluminescência com a temperatura pode ser descrito em termos de um modo efetivo de fônons com frequência menor, em torno de 1450 cm^{-1} , que a frequência de corte da rede vítrea, para amostras de vidros teluretos dopados com diferentes concentrações de neodímio. Aumentos da intensidade de conversão ascendente emitida em $\sim 750\text{ nm}$ da ordem de até 600 vezes foram constatadas, para uma potência fixa de bombeamento, e em variações de temperatura de 250 a 330°C .

Considerações Finais

Algumas propriedades óticas dos íons de neodímio em matriz de vidro teluretos, em diferentes concentrações, foram obtidas através do espectro de absorção e da teoria de Judd - Ofelt para transições de dipolo elétrico forçado. Nos experimentos de fotoluminescência, observamos que o bombeamento sintonizado em 805 nm, ressonante com a transição ${}^2H_{9/2}, {}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ dos íons de Nd^{3+} , induz a conversão ascendente de frequências nas amostras, já que bandas de emissão do ultravioleta ao visível foram observadas. Os mecanismos aos quais se atribuíram as origens das emissões foram parcialmente verificados, com um estudo da dependência da intensidade anti-Stokes emitida com a intensidade de bombeamento laser, permitindo-nos afirmar que a amostra absorve três fótons do laser incidente para cada fóton convertido ascendente-mente emitido. Contudo, as origens dessas emissões não puderam ser esclarecidas, uma vez que durante a realização das experiências, as amostras passaram a exibir uma grande absorção da radiação incidida em 805nm, por se tratar de um bombeamento em alta potência, impossibilitando a continuação das análises. Sendo assim, uma das perspectivas do presente trabalho é o estudo sobre a real origem das emissões observadas nos espectros, já que a posse dos dados obtidos até então nos permitiu apenas especular, dentre os mecanismos possíveis, aqueles que são os mais prováveis geradores das radiações observadas: a absorção sequencial de três fótons sucessivamente por um mesmo íon TR da matriz ou a transferência de energia entre tríades de íons de Nd^{3+} .

Com o laser incidente sobre a amostra de 2% Nd^{3+} , operando em 355 nm, foram observados três sinais Stokes correspondendo às seguintes transições dos íons de Nd^{3+} : ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (386 nm), ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (417 nm) e as transições ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (454 nm). O mecanismo que leva à fotoluminescência foi identificado como sendo absorção de um fóton ressonante com a primeira das emissões observadas (${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$). A intenção deste experimento foi a de ratificar os resultados obtidos na aferição dos tempos dos estados excitados obtidos com o bombeamento em 805 nm: o ajuste dos perfis temporais dos sinais revelou tempos muito curtos, da ordem de nanosegundos, contrariando nossa hipótese inicial de transferência de energia entre tríades. Então, o bombeamento ressonante com o nível emissor possibilitar-nos-ia verificar a ocorrência da referida transferência de energia, porém os ajustes também revelaram tempos da ordem de nanosegundos, favorecendo a hipótese de que apenas um íon participava do processo de geração dos sinais de conversão ascendente no ultravioleta e no azul. O desfecho desse processo ocorreria com a medição da dependência da intensidade emitida com a concentração das amostras, estudo que não pôde ser feito devido à hipersensitividade supracitada.

Os estudos relacionados com a transição assistida por fônons, centrada em ~750 nm, nos permitiram mostrar como processos de CAF assistidos por fônons podem ser eficientes se as

transições ópticas e o acoplamento térmico entre os níveis forem convenientemente explorados. A fim de verificar a hipótese de um processo de absorção multifonônica, a fluorescência de emissão em ~ 750 nm foi monitorada como função da temperatura da amostra, enquanto a intensidade do laser foi mantida constante. Um aumento de até 600 vezes na intensidade de conversão ascendente foi observado quando a temperatura da amostra variou de 200 a 535K. O mecanismo responsável pelo aumento das emissões é a população de fônons da amostra, radicalmente alterada com a variação da temperatura. Um modelo de equações de taxa foi proposto, e forneceu os valores dos parâmetros q_1 , q_2 e q_{12} como sendo $q_1 = q_2 = q_{12} = 1$ e $\omega \cong 1450 \text{ cm}^{-1}$ ou $q_1 = q_2 = q_{12} = 2$ e $\omega \cong 730 \text{ cm}^{-1}$ indicando um modo efetivo com frequência $\omega = 1450 \text{ cm}^{-1}$. Os resultados podem ser interpretados de dois modos. Uma possibilidade seria atribuir ao modo de 1450 cm^{-1} a maior influência no aumento da fotoluminescência observada, já que o formalismo teórico relativo às transições fonônicas envolve teoria de perturbação, onde um menor número de fônons é desejável para conservar o processo. Em outras palavras, o modo efetivo de fônons, em torno de 1450 cm^{-1} , seria o responsável por popular o nível emissor $^4F_{7/2}$ do neodímio nos teluretos. A segunda possibilidade seria considerar o processo de 2 fônons como dominante. A favor desta interpretação tem o fato de o decaimento não radiativo ocorrer entre estados $4f - 4f$ de modo que transições entre componentes de mesma paridade das funções de onda dominem o processo. Este argumento nos leva a concluir que o “modo efetivo” responsável pelo processo de CAF tem energia de 730 cm^{-1} . Os presentes resultados, juntamente com os das referências [86, 85, 87, 84], provêm uma indicação clara de que a exploração de processos multifonônicos pode aumentar a eficiência de sistemas dopados com íons TR para aplicações específicas como por exemplo melhorar a performance de lasers de conversão ascendente dopados com TR, reduzindo-se seu limiar de bombeamento e aumentando sua intensidade de saída.

Referências Bibliográficas

- [1] YAMANE, M.; ASAHARA, Y. *Glasses for photonics*. (Cambridge University Press, 2004).
- [2] SZABADVARY, F. *The history of the discovery and separation of the rare earths*. (Elsevier Science Publishers, 1988). v. 11 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Cap. 73.
- [3] HUANG, C.; BIAN, Z. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. (John Wiley & Sons, 2010).
- [4] FOOT, C. J. *Atomic physics*. (Oxford University Press, 2005).
- [5] REISFELD, R.; JORGENSEN, C. K. *Excited state phenomena in vitreous materials*. (Elsevier Science Publishers, 1987). v. 9 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Cap. 58.
- [6] DE CAMARGO, A. S. S. *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* . 2003. Tese (Doutorado em Física) - IFSC - USP, 2003.
- [7] WEINER, J.; HO, P. T. *Light-matter interaction: fundamentals and applications*, 2002.
- [8] AMARAL, D. F. *Uso da luminescência do Eu no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb-Eu em nanocristais óxidos*. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - UFF, 2010.
- [9] ADAM, J.; SIBLEY, W. Optical transitions of Pr^{3+} ions in fluorozirconate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 76, p. 267, (1985).
- [10] HONDA, C. C. R. (Ed.). *Luminescence: from theory to applications*. (WILEY-VCH Verlag, 2008).
- [11] FREJ, M. L. *Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos dopados com Er^{3+}* . 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - UFPE, 2010.
- [12] AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion systems. *J. Lumin.*, v. 45, p. 341, (1990).
- [13] SAHAR, M.; SULHADI, K.; ROHANI, M. Spectroscopic studies of TeO_2 - ZnO - Er_2O_3 glass system. *J. Mater. Sci.*, v. 42, p. 824, (2007).

- [14] ALVES, O. L.; DE F. GIMENEZ, I.; MAZALI, I. O. Vidros. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, p. 13, (2001).
- [15] SALVETI, A. R. *A história da luz*. (Ed. UFMS, 2006).
- [16] EINSTEIN, A. Zur quantentheorie der strahlung. *Physika Zeitschrift*, v. 18, p. 121, 1917.
- [17] ZILIO, S. C. *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. (Ed. USP, 2010).
- [18] GAN, F.; XU, L. *Photonic glasses*. (World Scientific, 2006).
- [19] EL-MALLAWANY, R. A. H. *Tellurite glass handbook: physical properties and data*. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2001).
- [20] JUNIOR, W. A. C. *Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear*. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) - UNESP, 2007.
- [21] CASSANJES, F. C. *Vidros à base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos*. 2003. Tese (Doutorado em Física) - UNESP, 2003.
- [22] EL-MALLAWANY, R. A. H. The optical properties of tellurite glasses. *J. Appl. Phys.*, v. 72, p. 1774, (1992).
- [23] WANG, J.; VOGEL, E.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Opt. Mat.*, v. 3, p. 187, (1994).
- [24] LINES, M. E. Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. ii. nonlinear response. *Phys. Rev. B*, v. 41, p. 3383, (1990).
- [25] PRASAD, P. *Nanophotonics*. (Wiley-Interscience, 2004).
- [26] DEL CACHO, V. D. *Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica*. 2010. Tese (Doutorado em Física) - USP, 2010.
- [27] LIU, G.; JACQUIER, B. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer series in materials science. (Springer, 2005).
- [28] MARTINS, T. C.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e tecnológicas. *Quím. Nova*, v. 28, p. 111, (2005).
- [29] WYBOURNE, B.; SEMENTEK, L. *Optical spectroscopic of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions*. (CRC Press, 2007).
- [30] WYBOURNE, B. *Spectroscopic properties of rare earths*. (John Wiley & Sons, 1965).
- [31] REISFELD, R. Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses. In: DUNITZ, J. D.; HEMMERICH, P.; HOLM, R. H.; IBERS, J. A.; JORGENSEN, C. K.; NEILANDS, J. B.; REINEN, D.; WILLIAMS, R. J. P. (Eds.) *Rare Earths (Structure and Bonding)*. (Springer-Verlag, 1975).

- [32] WYBOURNE, B. Effective operators and spectroscopic properties. *J. Chem. Phys.*, v. 48, p. 2596, (1968).
- [33] MINISCALCO, J. W. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In: DIGONNET, M. J. F. (Ed.) *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [34] BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. *Physics of atoms and molecules*. (Longman Group Limited, 1983).
- [35] COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum mechanics*. (John Wiley and Sons, 2005).
- [36] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. (Oxford University Press, 1989).
- [37] HUFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. (Academic Press, New York, 1978).
- [38] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare - earths. *Appl. Opt.*, v. 2, p. 675, (1963).
- [39] EDMONDS, A. R. *Angular momentum in quantum mechanics*. (Princeton University Press, 1960).
- [40] SERQUEIRA, E. O. *Estudos de parâmetros espectroscópicos de íons de neodímio no sistema vítreo SNAB (SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-B₂O₃) nanoestruturado com cristais de cds*. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- [41] SIEGMAN, A. E. *Lasers*. (University Science Books, 1986).
- [42] YEN, W. M. *Laser spectroscopy*. (Elsevier Science Publishers, 1989). v. 12 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Cap. 87.
- [43] SOLE, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. (John Wiley & Sons, 2005).
- [44] BALLENTINE, L. E. *Quantum mechanics: A modern development*. (World Scientific Publishing, 1998).
- [45] BETHE, H.; SALPETER, E. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. (Springer, 1957).
- [46] BETHE, H. *Selected works of Hans A. Bethe: with commentary*. World Scientific series in 20th century physics. (World Scientific, 1997).
- [47] JUDD, B. R. *Atomic theory and optical spectroscopy*. (Elsevier Science Publishers, 1988). v. 11 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Cap. 74.

- [48] VLECK, J. H. V. The puzzle of rare - earth spectra in solids. *J. Chem. Phys.*, v. 41, p. 67, (1937).
- [49] BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions. *Physica*, v. 11, p. 231, (1945).
- [50] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare - earth ions. *Phys. Rev.*, v. 127, p. 750, (1962).
- [51] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare - earth ions. *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 511, (1962).
- [52] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; WYBOURNE, B. G. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} . *J. Chem. Phys.*, v. 42, p. 3797, (1965).
- [53] GRIFFITH, J. S. Some investigations in the theory of open-shell ions. *Mol. Phys.*, v. 3, p. 477, (1960).
- [54] LAHOZ, F.; MARTIN, I.; RODRIGUEZ-MENDOZA, U.; IPARRAGUIRRE, I.; AZKARGORTA, J.; MENDIOROZ, A.; BALDA, R.; FERNANDEZ, J.; LAVIN, V. Rare earths in nanocrystalline glass-ceramics. *Opt. Mat.*, v. 27, p. 1762, (2005).
- [55] WEBER, M. J.; VARITIMOS, T. E.; MATSINGER, B. H. Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate. *Phys. Rev. B*, v. 8, p. 47, (1973).
- [56] W. T. CARNALL, H. C.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3 , 1977.
- [57] STOKOWSKI, S.; SAROYAN, R.; WEBER, M.; LABORATORY, L. L. N. *Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties*. Nd-doped Laser Glass Spectroscopic and Physical Properties. (Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, 1981).
- [58] KIEL, A. Multi-phonon spontaneous emission in paramagnetic crystals, 1964.
- [59] RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Phys. Rev.*, v. 174, p. 429, (1968).
- [60] LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass. *Phys. Rev. B*, v. 16, p. 3259, (1977).
- [61] LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. *Phys. Rev. B*, v. 16, p. 10, (1977).
- [62] VALEUR, B. *Molecular fluorescence: principles and applications*. (Wiley-VCH, 2002).

- [63] BARTOLO, B.; GOLDBERG, V.; PACHECO, D.; OF ATOMIC, I. S.; SPECTROSCOPY, M.; FOR SCIENTIFIC CULTURE, E. M. I. C. *Luminescence of inorganic solids*. (Plenum Press, 1978).
- [64] FEOFILOV, P. P.; OVSYANKIN, V. V. Cooperative luminescence of solids. *Appl. Opt.*, v. 6, p. 1828, (1967).
- [65] DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 836, (1953).
- [66] GORVENIA, C. R. E. *Fibras ópticas de vidros teluretos dopados com Érbio e Túlio para amplificadores ópticos de grande largura de banda*. 2004. Tese (Doutorado em Física) - UNICAMP, 2004.
- [67] KUSHIDA, T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. ii. comparison with experiments. *J. Phys. Soc. Japn*, v. 34, p. 1327, (1973).
- [68] DE SOUZA MENEZES, L. *Conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos dopados com Neodímio*. 1996. Dissertação (Mestrado em Física) - UFPE, 1996.
- [69] ORBACH, R. *Phonon sidebands and energy transfer*. Optical Properties of Ions in Crystals. (Wiley-Interscience Publishers, 1967).
- [70] MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. *Phys. Rev. B*, v. 1, p. 2961, (1970).
- [71] INOKUTI, M.; HIRAYAMA, F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *J. Chem. Phys.*, v. 43, p. 1978, (1965).
- [72] AUZEL, F.; PELLE, F. Bottleneck in multiphonon nonradiative transitions. *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 11006, (1997).
- [73] PELLE, F.; AUZEL, F. Phonon bottleneck effect in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions. *J. Lumin.*, v. 76, p. 623, (1998).
- [74] AUZEL, F.; CHEN, Y. H. The effective frequency in multiphonon process: Differences for energy transfers or side-bands and non-radiative decay. *J. Lumin.*, v. 66 & 67, p. 224, (1996).
- [75] KUMAR, K. U.; PRATHYUSHA, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C.; JOSHI, A.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. Fluorescence properties of Nd³⁺ - doped tellurite glasses. *Spectrochim. Acta Part A*, v. 67, p. 702, (2007).
- [76] MENEZES, L. Continuous wave ultraviolet frequency upconversion due to triads of Nd³⁺ ions in fluorindate glass. *Appl. Phys. Lett.*, v. 70, n. 6, p. 683, (1997).

- [77] DE ARAUJO, L. E. E.; GOMES, A. S. L.; DE ARAUJO, C. B.; MESSADDEQ, Y.; FLOREZ, A.; AEGERTER, M. A. Frequency upconversion of orange light into blue light in Pr^{3+} -doped fluorindate glasses. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 16219, (1994).
- [78] WEBER, M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in Yttrium Orthoaluminate. *Phys. Rev. B*, v. 8, p. 54, (1973).
- [79] ORLOVSKII, Y. V.; REEVES, R. J.; POWELL, R. C.; BASIEV, T. T.; PUKHOV, K. K. Multiple-phonon nonradiative relaxation: experimental rates in fluoride crystals doped with Er^{3+} and Nd^{3+} ions and a theoretical model. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 3821, (1994).
- [80] AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-stokes and stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 2809, (1976).
- [81] SIDEBOTTOM, D.; HRUSCHKA, M.; POTTER, B.; BROW, R. Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 222, p. 282, (1997).
- [82] DUVERGER, C.; BOUZAOU, M.; TURRELL, S. Raman spectroscopic investigations of the effect of the doping metal on the structure of binary tellurium-oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 220, p. 169, (1997).
- [83] JABA, N.; MERMET, A.; DUVAL, E.; CHAMPAGNON, B. Raman spectroscopy studies of Er^{3+} -doped zinc tellurite glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 351, p. 833, (2005).
- [84] DE S. MENEZES, L.; MACIEL, G. S.; DE ARAUJO, C. B.; MESSADDEQ, Y. Thermally enhanced frequency upconversion in Nd^{3+} - doped fluorindate glass. *J. Appl. Phys.*, v. 90, p. 4498, (2001).
- [85] DA SILVA, C.; DE ARAUJO, M. Thermal effect on upconversion fluorescence emission in Er^{3+} -doped chalcogenide glasses under anti-Stokes, Stokes and resonant excitation. *Opt. Mat.*, v. 22, p. 275, (2003).
- [86] DA SILVA, C.; DE ARAUJO, M.; GOUVEIA, E.; GOUVEIA-NETO, A. Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb^{3+} - sensitized Er^{3+} - doped optical fiber. *Appl. Phys. B*, v. 70, p. 185, 2000.
- [87] OLIVEIRA, A. S.; GOUVEIA, E. A.; DE ARAUJO, M. T.; GOUVEIA-NETO, A. S.; DE ARAUJO, C. B.; MESSADDEQ, Y. Twentyfold blue upconversion emission enhancement through thermal effects in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorindate glasses excited at 1.064 μm . *J. Appl. Phys.*, v. 87, p. 4274, (2000).

