



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM
NANOCRISTAIS DE ZIRCONIA DOPADOS COM Er^{3+}**

por

Luis Arturo Gómez Malagón

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

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)

Prof. Glauco Santos Maciel (UFPE)

Prof. Ricardo Luiz Longo (UFPE)

Recife - PE, Brasil
Julho - 2004



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

Luis Arturo Gomez Malagon

CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM NANOCRISTAIS DE ZIRCONIA DOPADOS COM Er^{3+}

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Glauco Santos Maciel e Ricardo Luiz Longo todos da Universidade Federal de Pernambuco consideram o candidato:

☒ Aprovado com Distinção

☐ Aprovado

☐ Reprovado

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 aos vinte e oito dias do mês de julho de 2004.

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador

Prof. Glauco Santos Maciel

Prof. Ricardo Luiz Longo

TESE DE MESTRADO

**CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM NANOCRISTAIS
DE ZIRCONIA DOPADOS COM Er^{3+}**

Luis Arturo Gómez Malagón



Universidade Federal de Pernambuco

Departamento de Física

Recife – PE, Brasil

Julho de 2004

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física

**CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM NANOCRISTAIS
DE ZIRCONIA DOPADOS COM Er^{3+}**

Luis Arturo Gómez Malagón

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade
Federal de Pernambuco como parte dos pré-requisitos
para a obtenção do Título de Mestre em Ciências

Orientador

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte de infinita caridade e amor.

Ao orientador Prof. Cid B. de Araújo, pelos ensinamentos, a confiança, paciência e profissionalismo.

Ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Aos professores Lúcio H. Acioli, Anderson S. L. Gomes, J. R. Rios Leite, Jairo Rolim, Sergio Coutinho e Glauco Maciel pelos ensinamentos dados durante os cursos e discussões fora de aula.

Aos colegas e amigos colombianos pela força dada nos momentos da “saudades”: Diego Rativa, Jhon, Fabio, Vladimir, Jose, Herling, Diego Cogollo, Camilo e em especial a Luz Patricia e Ana pelo apoio durante minha chegada a Recife.

Aos amigos de aqui: Roberto, Sandra, Sergio, Beta, Eduardo, Lidice, Sr. Nilton, Helena e Amanda.

Aos colegas de laboratório pelas discussões e companheirismo: Edilberto, Marcio, Joatan e Edílson.

Aos funcionários do DF pelo apoio técnico recebido: Química (Virgínia), Xerox (Ivo), Biblioteca (Ana), etc.

A Ana Julia, minha querida esposa, e toda sua família pelo carinho e apoio dado quando mais precisava.

A minha mãe pela paciência e amor dado durante este tempo fora de casa.

Muito Obrigado.

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
 CAPÍTULO I: AS TERRAS RARAS	 3
1.1 Introdução	3
1.2 As Terras Raras	3
1.3 Íons Lantanídeos Ln^{3+}	5
 CAPÍTULO II: NANOCRISTAIS	 8
 CAPÍTULO III: FENÔMENOS NÃO LINEARES – CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS	 14
3.1 Introdução	14
3.2 Processo de conversão ascendente de frequências	15
3.2.1 Absorção do estado excitado (Excited State Absorption-ESA)	15
3.2.2 Conversão ascendente de frequências por transferência de energia (ET)	17
3.2.3 Avalanche de fótons	20
3.3 Transferência de energia	21
3.3.1 Fenomenologia local	21
3.3.2 Fenomenologia global	24

CAPÍTULO IV: CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS	
EM NANOCRISTAIS DE ZrO_2 DOPADOS COM ÉRBIO.	27
4.1 Introdução	27
4.2 Experiência No 1: Espectroscopia de absorção por reflexão	29
4.3 Experiência No 2: Bombeamento com 488 nm	31
4.3.1 Descrição	31
4.3.2 Resultados e discussão	32
4.4 Experiência No 3: Bombeamento com 650 nm	34
4.4.1 Descrição	34
4.4.2 Resultados e discussão	34
4.5 Experiência No 4: Bombeamento com 980 nm	37
4.5.1 Descrição	37
4.5.2 Resultados e discussão	38
4.6 Experiência No 5: Bombeamento com 1420 nm	41
4.6.1 Descrição	41
4.6.2 Resultados e discussão	41
4.6.3 Modelo teórico	45
4.7 Medidas de tempo de vida	56
4.7.1 Descrição	56
4.7.2 Resultados e discussão	57
 CAPÍTULO V: CONCLUSÕES	 63
 APÊNDICES	
A1. Solução das equações de taxa usando MATHEMATICA.	64
A2. Determinação das constantes das soluções das equações de taxa.	68
 REFERÊNCIAS	 69

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1 Níveis de energia dos íons terras raras em cristal de LaCl_3 [4]	6
Fig. 1.2 Distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s no Gd^{3+} [5]	7
Fig. 2.1 Representação esquemática do processo de relaxação em nanocristais dopados.	9
Fig. 2.2 Variação da luminescência externa como função do tamanho do nanocristal. (a) ZnS:Mn^{2+} e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$	10
Fig. 3.1 Diagrama de energia relacionada com ESA.	16
Fig. 3.2 Esquemas gerais relacionados com processos ETU	18
Fig. 3.3 Esquema de energia para um processo PA	21
Fig. 4.1 Kit de absorção por reflexão.	29
Fig. 4.2 Espectro de absorção deduzido a partir do espectro de reflexão (amostra 0,05% Er^{3+})	30
Fig. 4.3 Diagrama de níveis do Er^{3+} em ZrO_2	31
Fig. 4.4 Montagem experimental	32
Fig. 4.5 Espectro de emissão bombeando com 488 nm	33
Fig. 4.6 Diagrama de níveis com os possíveis mecanismos de relaxação bombeando com 488 nm	33
Fig. 4.7 Montagem experimental bombeando com 650 nm	34
Fig. 4.8 Espectro de emissão bombeando com 650 nm	35
Fig. 4.9 Dependência da fluorescência em 548 nm em função da potência de bombeamento do laser de 650 nm.	36
Fig. 4.10 Diagrama de níveis com os possíveis mecanismos de CAF bombeando com 650 nm	36
Fig. 4.11 Montagem experimental	37
Fig. 4.12 Espectro de emissão bombeando com 980 nm	39
Fig. 4.13 Dependência da fluorescência em 550 nm como função da potência de bombeamento do laser de 980 nm.	39

Fig. 4.14 Dependência da fluorescência em 658 nm em função da potência de bombeamento do laser de 980 nm.	40
Fig. 4.15 Diagrama de níveis indicando o mecanismo CAF bombeando com 980 nm	40
Fig. 4.16 Espectro de emissão bombeando com 1420 nm.	42
Fig. 4.17 Dependência da fluorescência verde em função da potência de bombeamento do laser de 1420 nm.	43
Fig. 4.18 Dependência da fluorescência vermelha em função da potência de bombeamento do laser de 1420 nm.	43
Fig. 4.19 Dependência da fluorescência em 805 nm em função da potência de bombeamento do laser de 1420 nm.	44
Fig. 4.20 Diagrama de níveis indicando o mecanismo CAF bombeando com 1420 nm.	44
Fig. 4.21 Diagrama de níveis usado no modelo teórico de bombeamento com 1420 nm	45
Fig. 4.22 Ajuste de curva em 567 nm, amostra 0,05%	50
Fig. 4.23 Ajuste de curva em 659 nm. (Amostra 0,05%)	50
Fig. 4.24 Ajuste de curva em 805 nm. (Amostra 0,05%)	51
Fig. 4.25 Ajuste de curva em 545 nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W.	52
Fig. 4.26 Ajuste de curva em 657 nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W.	52
Fig. 4.27 Ajuste de curva em 561nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W_2 .	53
Fig. 4.28 Ajuste de curva em 657nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W_2 .	54
Fig. 4.29 Ajuste de curva em 561nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W_3 .	55
Fig. 4.30 Ajuste da curva em 657nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W_3 .	55
Fig. 4.31 Tempos de vida. Montagem experimental	56
Fig. 4.32 Espectro de emissão bombeando com 532 nm.	57
Fig. 4.33 Dinâmica de luminescência em 547 nm. Transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Esta figura indica que a eletrônica limita a velocidade de resposta em torno de 2 μ s.	57

Fig. 4.34 Dinâmica de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (Amostra 0,05%). Escala linear	59
Fig. 4.35 Dinâmica de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (Amostra 0,05%).Escala logarítmica.	59
Fig. 4.36 Função de transferência $P(t)$	60
Fig. 4.37 Dinâmica de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Amostra 2%.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Lantanídeos	4
Tabela 2.1. Diferenças entre fósforos nanocristalinos e convencionais	12
Tabela 4.1. Parâmetros espectroscópicos utilizados no modelo teórico	48
Tabela 4.2. Comparação entre o raio crítico e a distância média entre íons de Er^{3+}	62

RESUMO

CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM NANOCRISTAIS DE ZIRCONIA DOPADOS COM Er^{3+} .

Estudamos a conversão ascendente de frequências em nanocristais de zirconia dopados com íons de érbio (Er^{3+}), usando diferentes esquemas de excitação (bombeando com 488, 650, 980 e 1420 nm). As amostras estudadas foram nanocristais de óxido de zirconia (ZrO_2) (com tamanhos típicos ~ 50 nm) dopados com 0,05 e 2,00 mol% de íons de Er^{3+} , preparados pelo método sol-emulsão-gel. Linhas de emissão de conversão ascendente de frequências centradas em 525, 550 e 670 nm foram observadas. As linhas de emissão correspondem a transições dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ ao estado fundamental. Observamos que a forma do espectro de luminescência muda com a concentração de íons de Er^{3+} e o comprimento de onda de excitação. Equações de taxa foram usadas para descrever o comportamento da emissão quando as amostras são excitadas com 1420 nm. Neste esquema de bombeamento determinou-se que o parâmetro de transferência de energia mais importante é relacionado com as interações entre triades de íons de Er^{3+} . A dinâmica de emissão fluorescente foi também estudada. O tempo de decaimento do estado $^4\text{S}_{3/2}$ foi determinado. A curva de decaimento da amostra dopada com 0,05mol% foi ajustada com uma exponencial simples, enquanto que o comportamento da amostra dopada com 2 mol% foi ajustado usando o modelo de Inokuti-Hirayama com a finalidade de estudar a origem do processo de transferência de energia. Os resultados indicam que a interação entre os íons de Er^{3+} é do tipo dipolo-dipolo.

ABSTRACT

FREQUENCY UPCONVERSION IN TRIVALENT ERBIUM IONS DOPED IN ZIRCONIA NANOCRYSTALS

We report on the frequency upconversion emission from erbium ions, Er^{3+} , doped in dielectric nanocrystals using different excitation pathways (pumping at 488, 650, 980 and 1420 nm). The samples studied were zirconium oxide (ZrO_2) nanocrystals prepared by sol-emulsion-gel process (with typical sizes of ~ 50 nm) doped with 0.05 and 2.00 mol % of Er^{3+} ions. Frequency upconversion emission lines centered at 525, 550 and 670 nm were observed. These emission lines correspond to transitions from the high lying 4f levels $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ and $^4\text{F}_{9/2}$ to the 4f ground state, respectively. We observed that the luminescence spectral profile changes with Er^{3+} concentration and excitation wavelength used. Rate equations are used to describe the behavior of the emission lines when the samples are pumped with 1420nm. Under this scheme of pumping, it was found that the most important energy transfer parameter is associated to interactions among Er^{3+} triads. The dynamics of the upconverted emission was investigated. The decay time of the $^4\text{S}_{3/2}$ state was determined. The luminescence of the sample doped with 0.05 mol% was adjusted by a single exponential curve while the light emitted by the sample doped with 2mol % was fitted using the Inokuti-Hirayama model. The results show that the dipole-dipole interaction dominates the energy transfer process.

CAPÍTULO I. AS TERRAS RARAS

1.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo daremos uma breve descrição das propriedades das terras raras e algumas de suas aplicações.

Os íons dos elementos de terras raras (TR) têm propriedades químicas bem similares, e a separação química deles, numa forma mais pura, foi feita somente muito tempo após o seu descobrimento. Entretanto, eles têm uma longa história em aplicações ópticas e magnéticas. Dentre elas, mecanismos de luminescência em cristais e vidros têm sido de particular importância. Os TR têm importantes características que os distingue de outros íons opticamente ativos, como por exemplo: eles emitem e absorvem sobre intervalos estreitos de comprimento de onda; os comprimentos de onda de pico das transições de emissão e absorção são relativamente insensíveis ao material hospedeiro; os tempos de vida de alguns estados são muito longos (≈ 10 ms). Todas essas propriedades resultam da natureza dos estados envolvidos nesses processos e conduzem a um excelente desempenho dos íons de TR em muitas aplicações ópticas. Enquanto que em várias aplicações os materiais cristalinos são preferidos por razões como uma alta seção de choque de absorção óptica ou uma melhor condutividade térmica, a versatilidade dos vidros e o amplo espectro de absorção e emissão que eles fornecem, levou ao uso dos vidros dopados com TR em muitas aplicações. No entanto, o aparecimento de uma nova física e química de materiais na escala nanométrica promete revolucionar a tecnologia deste século. Os cristais quando têm dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton, a_B [1], apresentam características muito especiais como aumento do “gap” de energia e aumento da probabilidade de transição radiativa. O uso destes materiais, levaram, por exemplo, a uma nova geração de displays emissivos com alta resolução, brilho e contraste [1].

1.2. AS TERRAS RARAS

A descoberta do mineral iterbita, também chamado de gadolinita, por K. A. Arrhenius, em 1787, foi o começo do capítulo das terras raras na história da ciência. As terras raras, na sua

classificação mais geral, são constituídas pelos lantanídeos (La-Lu), escândio (Sc) e ítrio (Y). Os lantanídeos formam uma série de 15 elementos ($Z=57$ a 71) na tabela periódica. No estado fundamental eles apresentam uma configuração eletrônica de camadas completas de xenônio [Xe]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$, com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d6s^2$), e a configuração eletrônica dos íons trivalentes pode ser escrita como $[Xe]4f^N$ onde N varia entre 0 para Lantânio (La) e 14 para Lutécio (Lu), valendo 1 para Cério (Ce), e 11 para Érbio (Er). A tabela 1.1 mostra algumas características dos íons de terras raras.

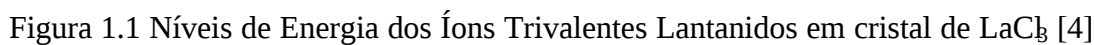
Tabela 1.1. Lantanídeos

Elemento	Símbolo	Z	Conf. Elet.	Oxidação
Lantânio	La	57	$[Xe]5d^1 6s^2$	2,3
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^2 6s^2$	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	2,3,4
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^4 6s^2$	2,3
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^5 6s^2$	3
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^6 6s^2$	2,3
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^7 6s^2$	2,3
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	2,3
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^9 6s^2$	2,3,4
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	2,3
Hólmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	2,3
Érbio	Er	68	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	2,3
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	2,3
Itérbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	2,3
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	3

1.3 ÍONS LANTANÍDEOS Ln^{3+}

Os íons Ln^{3+} apresentam transições opticamente ativas dentro da camada $4f^N$, com energias até aproximadamente 40000 cm^{-1} (Fig. 1), com linhas de emissão e absorção muito estreitas (menores que $0,1 \text{ cm}^{-1}$ em cristais e da ordem de 100 cm^{-1} em vidros e nanocristais).

A distribuição radial de cargas eletrônicas nos estados 6s, 5p, 5s e 4f representada na Fig. 1.2, indica que os elétrons 4f estão protegidos do seu hospedeiro, pelas duas sub-camadas eletrônicas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ com extensão radial maior. Esta distribuição não difere muito para qualquer outro íon terra rara trivalente. Como consequência, os estados eletrônicos associados à subcamada 4f são fracamente afetados pelo campo eletrostático não homogêneo ou campo cristalino do hospedeiro. Os tempos de vida dos níveis de energia dos Ln^{3+} são relativamente longos (ms), isto é uma consequência direta das pequenas forças do oscilador (“oscillator strength”), da ordem de 10^{-6} . A explicação da intensidade destas transições é um aspecto delicado, pois as transições intraconfiguracionais 4f-4f de dipolo elétrico são proibidas pela regra de seleção de paridade. A base teórica que explica as transições foi desenvolvida por Judd e Ofelt [2-3].



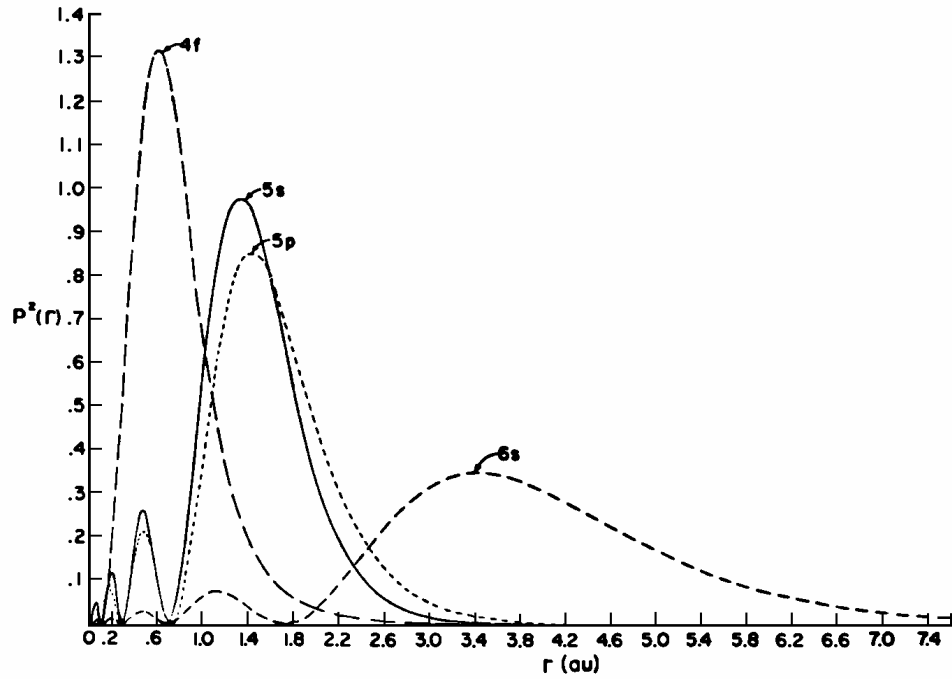


Figura 1.2. Distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s no Gd^{3+} [5]

Entre os íons de terras raras, o íon érbio é provavelmente o mais estudado devido a sua transição laser $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, a qual é também utilizada para amplificação óptica em $1,55 \mu m$ [6]. Por outro lado, estudos de conversão ascendente de frequências em materiais dopados com Er^{3+} apresentam forte fluorescência na região visível e IV. Estas transições podem ser acentuadas com a escolha apropriada do material hospedeiro [6,7]. Em nosso caso vamos a estudar a fluorescência deste íon na região visível quando é introduzido em uma matriz de dimensões nanométricas.

CAPÍTULO II. NANOCRISTAIS

Um esforço considerável tem sido realizado durante os últimos 20 anos para desenvolver a física e aplicações dos pontos quânticos os quais têm um tamanho típico dos nanômetros.

Estruturas quânticas com dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton têm propriedades ópticas e eletrônicas interessantes devido a efeitos de confinamento quântico em uma, dois e três dimensões, principalmente o aumento do “gap” de energia. Além disto, os mecanismos de relaxação radiativa e não radiativa são fortemente afetados devido ao fato de que a recombinação não radiativa relacionada com a superfície domina quando temos um alto confinamento, ou seja, o diâmetro da partícula D é menor que o rádio de Bohr a_B ($D < 2 a_B$). Isto mostra porque a eficiência quântica destes nanocristais é baixa, por tanto, as aplicações fônicas destes nanocristais ainda estão numa fase inicial.

Para eliminar a contribuição não radiativa dos estados superficiais, é necessário passivar o nanocristal, o seja diminuir a densidade de phonons na superfície . Isto pode ser feito de várias formas:

- Suspendendo o nanocristal como partículas coloidais em líquido,
- Embebendo o nanocristal num hospedeiro como vidro ou filme polimérico, como polietileno
- Revestindo individualmente o nanocristal com uma superfície passivadora como ácido metacrílico.

Esta passivação diminui a contribuição não radiativa e aumenta a eficiência de luminescência. Estes nanocristais recobertos ou encapsulados num hospedeiro têm aplicações limitadas devido à inerente dificuldade de passivar a superfície de cada nanocristal. Atualmente, vários sistemas de partículas nanocristalinas têm sido estudadas em forma de pó ou embebido numa matriz.

Para diminuir a contribuição da recombinação não radiativa relacionada com a superfície, uma impureza é introduzida. Isto foi feito pela primeira vez por Bhargava et al. em 1994 [8]. Incluindo uma impureza em uma estrutura confinada quanticamente, a rota de recombinação dominante pode ser transferida dos estados superficiais para os estados da impureza. Se a transição induzida pela impureza pode ser localizada como no caso de metais de transição ou

elementos de terras raras, a eficiência radiativa da emissão induzida pela impureza aumenta significativamente.

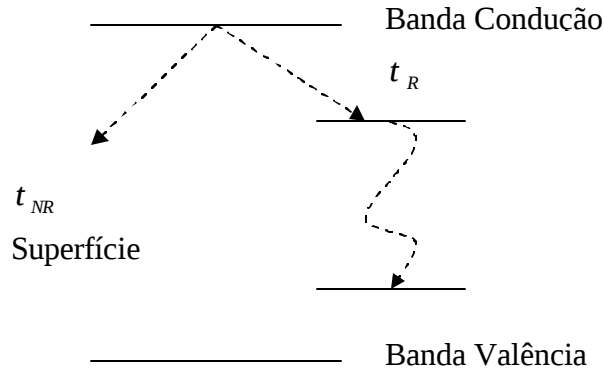


Figura 2.1 Representação esquemática do processo de relaxação em nanocristais dopados.

A maior vantagem de colocar um ativador de terra rara ou metal de transição num nanocristal, é que a taxa de transferência de portadores do hospedeiro para a impureza pode ser modificada sem alteração dos níveis eletrônicos internos. Isto permite melhorar a eficiência sem mudanças significativas na cromaticidade dos fósforos.

Em nanocristais dopados esperamos uma transferência de energia eficiente do par elétron-buraco para a impureza a qual deverá depender do tamanho do nanocristal. No caso do alto confinamento quântico, observamos um alto incremento da eficiência com a diminuição do tamanho do nanocristal. Para o processo de recombinação mostrado na figura 2.1, a eficiência interna é dada por:

$$h = \frac{t_R^{-1}}{t_R^{-1} + t_{NR}^{-1}} \quad (2.1)$$

onde t_R^{-1} e t_{NR}^{-1} são as taxas de relaxação radiativa e não radiativa respectivamente. A taxa de recombinação banda-banda é pequena e é omitida já que a relaxação não radiativa é dominante. A taxa de relaxação não radiativa t_{NR}^{-1} deve depender do número de átomos superficiais por unidade de volume, o qual é inversamente proporcional ao tamanho da

partícula (t_{NR}^{-1} a D^1). A taxa de relaxação radiativa t_R^{-1} é proporcional a densidade de impurezas dentro do nanocristal, então, é inversamente proporcional ao volume do nanocristal (t_R^{-1} a D^3) para o caso de um íon da impureza dentro de um nanocristal. Então a eficiência interna pode ser expressa como:

$$h = \frac{1}{1 + b \cdot D^2} \quad (2.2)$$

onde β é relacionado com t_R / t_{NR} . No caso de recombinação não radiativa relacionada com a superfície temos que $D \rightarrow \infty$, $h \rightarrow 0$; e no limite $D \rightarrow 0$, a eficiência interna tende a um [9]. Podemos concluir então que a taxa de transferência de portadores depende fortemente do confinamento quântico, ou seja, do tamanho do nanocristal. Uma consequência importante desta taxa de transferência dependente do tamanho é que a eficiência quântica aumenta quando o tamanho do nanocristal diminui. Isto é observado em dois sistemas de fósforos nanocristalinos. A variação da eficiência como função do tamanho do nanocristal para ZnS:Mn^{2+} e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ são mostrados nas figuras 2.2 (a) e (b) respectivamente. Nos dois casos a eficiência aumenta aproximadamente com $1/D^2$ onde D é o diâmetro da partícula [10].

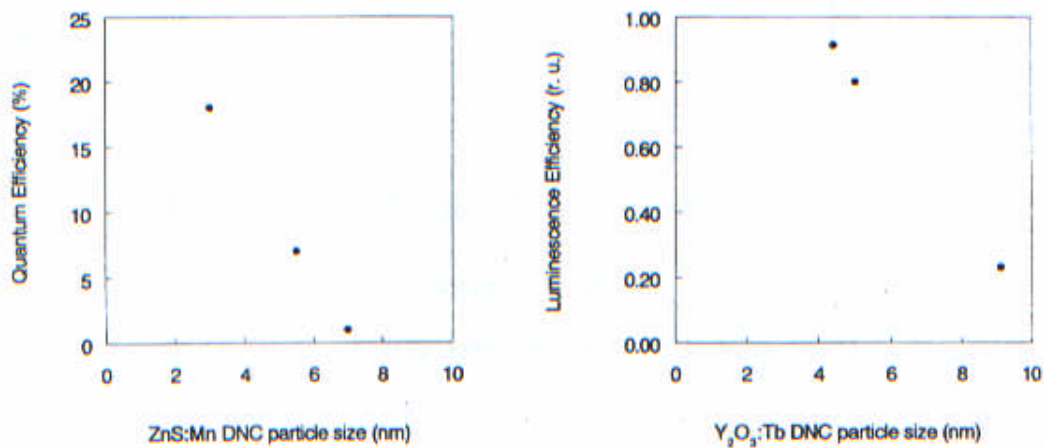


Figura 2.2 Variação da luminescência como função do tamanho do nanocristal. (a) ZnS:Mn^{2+} e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ [10]

Um aspecto importante do confinamento quântico é o aumento esperado da taxa de transição radiativa dentro das camadas 4f em comparação com o material em “bulk” [11]. Para isto existem duas razões:

- Uma poderia ser a mistura das funções de onda da terra rara e a matriz.
- A segunda poderia ser causada pela mudança do campo elétrico local dentro da pequena cavidade que muda a magnitude dos momentos dipolares (ou multipolos de alta ordem) das transições radiativas das terras raras.

Em todo caso, a otimização de um fósforo para aplicações como mostradores ou sensores, requer a seleção adequada do hospedeiro e o ativador. No hospedeiro se deve prestar atenção ao “gap” de energia, estabilidade química e sua disponibilidade em pó ou filme. Os ativadores devem emitir em vermelho, verde e azul, preferivelmente, com transições localizadas que permitam uma alta taxa de captura e portanto altas eficiências. Os ativadores de terras raras satisfazem estes requerimentos com exceção que os portadores excitados no hospedeiro são transferidos lentamente ao ativador, neste caso a terra rara. A taxa de relaxação lenta para impureza de terra rara é devido a que esta transferência envolve portadores excitados s ou p do hospedeiro a estados localizados d ou f da impureza. Esta baixa taxa de relaxação permite que processos de recombinação não radiativa aconteçam reduzindo significativamente a eficiência de luminescência do fósforo. As contribuições não radiativas são devidas a recombinação superficial, absorção de estado excitado, depleção do estado base, transições proibidas, taxas de recombinação lentas e efeito Auger.

Para eliminar as contribuições não radiativas em fósforos ativados com terras raras, reduzimos o tamanho da partícula a <5 nm usando novas técnicas de síntese química [8]. Neste intervalo de tamanho, aumentamos a taxa de transferência de energia, transformando as transições proibidas em permitidas, e o mais importante, eliminamos a recombinação superficial não radiativa. Todos estes fenômenos são baseados no seguinte conceito: abaixo do diâmetro de Bohr (tipicamente $\sim 5-10$ nm), os elétrons do hospedeiro hibridizam (misturam) com os elétrons do ativador devido a confinamento quântico. O confinamento eletrônico experimentado pelos estados do hospedeiro s-p e o correspondente aumento da superposição

espacial de suas funções de onda com os estados eletrônicos localizados d-f, promove o processo de hibridização. Um benefício intermediário da mistura é o aumento da taxa de transferência de energia a os níveis eletrônicos d-f do TR, o qual permite uma relaxação rápida (< 20 ps) para o ativador. O elétron capturado se recombina na impureza para dar o espectro de emissão apropriado.

Normalmente, as transições d-d o d-f em terras raras são proibidas por paridade e esta é a razão da recombinação lenta com tempos de decaimento dos milisegundos. No entanto, nos fósforos de nanocristais dopados, o confinamento quântico do ativador no nanocristal hospedeiro causa uma forte mistura dos elétrons s-p com os elétrons d-f do ativador. Esta mistura sp-fd (hibridização) no íon de terra rara, converte as transições proibidas em permitidas. Os decaimentos rápidos ($\sim$ ns), são tempos característicos de transições atômicas permitidas. Isto foi observado pela primeira vez em nanocristais de ZnS:Mn^{2+} onde o tempo de decaimento da emissão do Mn foi diminuído de 1,8 ms em bulk a 4 ns em fósforos de nanocristais dopados. No caso de ZnS:Tb o tempo de vida variou de ~ 3 ms em bulk a 7 ns em nanocristal [1]. No entanto, outros autores mostram que no caso do Mn a componente de emissão rápida foi relacionada com o hospedeiro e não com o Mn. Além disto à mudança de campo local em uma pequena cavidade aumenta e não diminui o tempo de vida radiativo [11]. As principais diferenças entre fósforos nanocristalinos e convencionais são dados na tabela 2.1. A eficiência relativa ao melhor fósforo convencional (LaOBr:Tb) dos fósforos nanocristalinos é aproximadamente 50% .

Tabela 2.1. Diferenças entre fósforos nanocristalinos e convencionais

	Temperatura de processamento	Tamanho	Tempo de decaimento luminescente	Eficiência relativa
Convencional	$>1000^\circ\text{C}$	2-5 μm	2-5 ms	1,0
Nanocristalino	$\sim$ Temp. Ambiente	2-5 nm	< 10 ns	0,5

Entretanto, existem múltiplas aplicações dos nanocristais tais como:

- **Mostradores:** A resolução de imagens em uma tela de um tubo de raios catódicos é relacionada diretamente com o tamanho da partícula do fósforo. Em geral, pequenas partículas são usadas para alta resolução. Fósforos com tamanho micrométrico (4 – 8 μm) são usados amplamente em aparelhos de televisão a cor, mas não em televisão de alta definição. Se espera que os nanocristais dopados originem fósforos superluminiscentes devido a sua rápida velocidade de recombinação, e por tanto a saturação para HDTV (“High Definition TV”) pode ser eliminada. No caso de displays “flat-slim” como o display FED (“Field Emission Display”), os fósforos de nanocristais dopados podem ser excitados por voltagem muito mais baixas (~ 1 kV), o que poderá resultar numa redução da largura da TV de 45 a 1,3 cm aproximadamente. Outras aplicações são displays eletroluminescentes e plasma.
- **Sensores:** Devido a sua taxa de transferência rápida (< 20 ps), os nanocristais dopados podem ser usados para detecção de raios X e raios γ , assim como luminóforos rápidos e sensores fotoelétricos.

Existem outras possíveis aplicações em lasers e em sistemas biológicos, os quais ainda são pouco exploradas.

Os estudos de nanocristais dopados inicialmente foram para comparar seus efeitos com o material em “bulk” [12, 13, 14]. Também foram feitos trabalhos usando nanocristais semicondutores como ZnS e CdS [15, 16]. No entanto existe uma considerável pesquisa em isolantes dopados com terras raras. Em particular se tem estudado nanocristais de Y_2O_3 [17,19], Lu_2O_3 [20-21] e Gd_2O_3 [22] além de vanadatos isoestruturais como YVO_4 e GdVO_4 [23, 24]. Outros materiais como LaF_3 [25], TiO_2 , BaTiO_3 [26], ZrO_2 [27-29,59], e recentemente em $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ [30] tem sido estudados.

CAPÍTULO 3. FENÔMENOS NÃO LINEARES – CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS (CAF)

3.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreveremos o fenômeno que ocorre em materiais capazes de converter radiação de comprimentos de onda maiores em radiação de comprimentos de onda menores. Este processo é chamado de Conversão Ascendente de Frequência (“Up-conversion”) e pode ser dividido em duas classes principais:

- Absorção de estado excitado (“Excited State Absorption” - ESA) ou absorção sequencial e
- Conversão Ascendente de Frequências por transferência de energia (“Energy Transfer Upconversion” - ETU).

Podemos citar também um caso particular de ESA e ET (Energy Transfer) conhecido como Avalanche de fótons (Photon Avalanche – PA).

Motivados originalmente pela necessidade de minimizar perdas em lasers ou amplificadores, varias técnicas espectroscópicas usando um ou dois lasers foram desenvolvidas para caracterizar e entender o processo de CAF. De outro lado, estes processos podem dar informação de níveis eletrônicos de altas energias os quais não são facilmente bombeados diretamente. Além disso, os mecanismos de CAF estão sendo usados em vários dispositivos como:

- Detectores contadores quânticos no infravermelho (Infrared –IR),
- Sensores de temperatura,
- Fósforos emitindo em três cores diferentes,
- Lasers compactos de estado sólido no visível ou ultravioleta (UV).

Focalizando-nos em lasers compactos de estado sólido emitindo em comprimentos de onda curtos, o qual é atualmente, uma das áreas mais ativas de pesquisa e desenvolvimento de laser, a CAF é um processo que oferece especial interesse comparado com outras técnicas. Uma vantagem sobre a técnica de excitação direta com UV é reduzir a degradação do hospedeiro

induzida pela fotoionização. Em comparação com outras técnicas não lineares como a geração de segundo harmônico, o processo CAF não precisa de casamento de fase ou alta estabilidade do comprimento de onda de excitação, alta potência de pico (pode ser obtido com lasers c.w.) e o comprimento de onda da saída não é restrito a um só harmônico. Além disso, é simples, barato e factível para sistemas laser compactos.

3.2. PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS

3.2.1 - ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO (“EXCITED STATE ABSORPTION” – ESA)

O princípio da ESA foi proposto em 1959 [31] com a idéia de construir um contador de estado sólido para infravermelho. Desde essa época, muitos autores usaram esta técnica de absorção multifotônica sucessiva pelo mesmo íon para gerar frequências mais altas que a de bombeamento. O diagrama de energia relacionado com a absorção sucessiva de dois fótons é mostrado na Figura 3.1. Primeiro, se os fótons do fluxo incidente Φ_1 têm energia ressonante com a transição entre o estado fundamental 1 e o estado excitado 2, alguns deles são absorvidos. Depois disso, fótons incidentes com energia ressonante com a transição entre o estado 2 e o estado excitado 3 podem ser absorvidos por um dos íons excitados anteriormente. Estas absorções são geralmente devido a transições eletrônicas, mas podem ser transições eletrônicas assistidas por fônons. Na figura 3.1, R_1 e R_2 são as taxas de bombeamento óptico. Como ESA é um processo de um único íon, este é independente da concentração de terra rara no material. O modelo de equações de taxa é útil para descrever este processo. Excitando com laser cw sem ter saturação do estado 2, a fluorescência anti-Stokes a partir do nível 3 é proporcional ao produto $\Phi_1\Phi_2$ dos fluxos de fótons incidentes. No caso particular onde as duas transições 1 $\rightarrow$ 2 e 2 $\rightarrow$ 3 têm a mesma energia, só um feixe de excitação (Φ) é necessário e a fluorescência anti-Stokes é proporcional a Φ^2 , mas a relação R_1/R_2 pode influenciar esta dependência com a potência de excitação [32]. De forma geral, se n absorções sucessivas são requeridas, a fluorescência anti-Stokes é proporcional a Φ^n . O decaimento da fluorescência

anti-Stokes medido sob excitação laser de pulso curto caracteriza só a relaxação do estado 3, a qual é idêntica a uma medida excitando diretamente o estado 3.

Observando o mecanismo ESA como um processo de bombeamento laser por CAF, este revela que para a maioria de materiais dopados com terras raras deveria ser necessário bombear com dois lasers, um ressonante com a transição absorvendo do estado base e outro ressonante com a transição do ESA. Esta desvantagem pode ser superada se existir uma perfeita coincidência entre estas duas energias de transição, quando a diferença de energia é compensada por absorção ou emissão de fônons, quando as transições são alargadas por inhomogeneidades como no caso de materiais desordenados. Visto que a ESA é um processo de um só íon, o ideal deveria ter uma baixa concentração de íons para evitar perdas por transferência de energia e um longo caminho óptico para incrementar o ganho. Este é o motivo pelo qual ESA é um mecanismo apropriado de bombeamento por CAF em lasers de fibra.

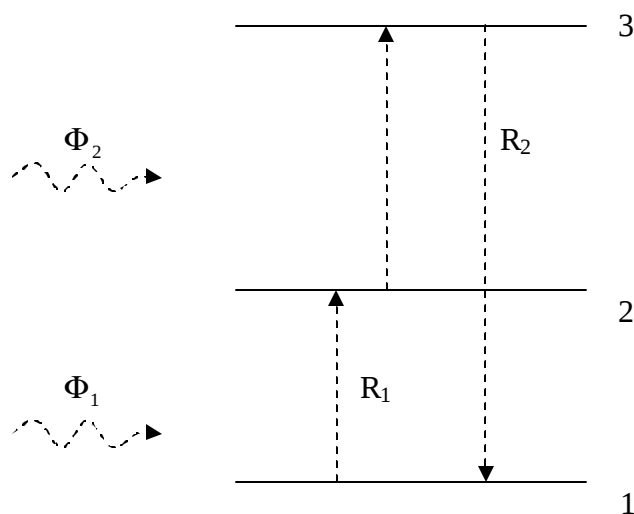


Figura 3.1 - Diagrama de energia relacionado com ESA

3.2.2 CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (ET)

Até meados dos anos 60, todos os processos de transferência de energia (“energy transfer” – ET) considerados entre íons de terras raras eram do tipo onde o sensitizador (ou doador) estava em estados excitados e o ativador (ou aceitador) estava em seu estado fundamental. Então, devido à interação entre estes dois íons, a energia acumulada pelo sensitizador é transferida para o ativador. Este processo ET convencional explica o fenômeno de “quenching” (decréscimo da fluorescência com aumento da concentração). Em 1966 foi proposto que uma ET promovendo o íon aceitador a um estado excitado seguido por ESA do fóton bombeado promovendo o aceitador a um estado excitado mais alto [33], ou outro tipo de ET pode acontecer onde os íons sensitizador e ativador estão em um de seus estados excitados antes da ET [34], permitindo possíveis fluorescências a frequências mais altas que a frequência de excitação. Estes trabalhos foram feitos usando materiais co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ou $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, respectivamente, com o objetivo de obter contadores quânticos mais eficientes no infravermelho. Independentemente, com o mesmo objetivo, outros autores desenvolveram experimentos análogos, mas eles sugeriram uma interpretação diferente envolvendo processos cooperativos [35]. Alguns tipos de processos ETU (“Energy Transfer Upconversion”) descritos na literatura [33, 36, 37] são esquematizados na figura 3.2.

Os casos a, b, c da Fig. 3.2 não envolvem efeitos cooperativos. O primeiro (Fig. 3.2(a)) é uma ET convencional entre sensitizador em seu estado excitado e o ativador em seu estado fundamental promovendo este a seu estado excitado 2, então, ESA acontece a partir do estado 2 do íon aceitador promovendo este ao estado excitado mais alto 3. O segundo (Fig 3.2 (b)) é chamado Transferência de Energia Sucessiva (“Sucessive Energy Transfer”). Neste caso, só o íon sensitizador pode absorver fótons do fluxo incidente Φ . Depois disto, o íon ativador é promovido a seu estado excitado 2 pela primeira ET, então é promovido ao estado excitado 3 pela segunda ET.

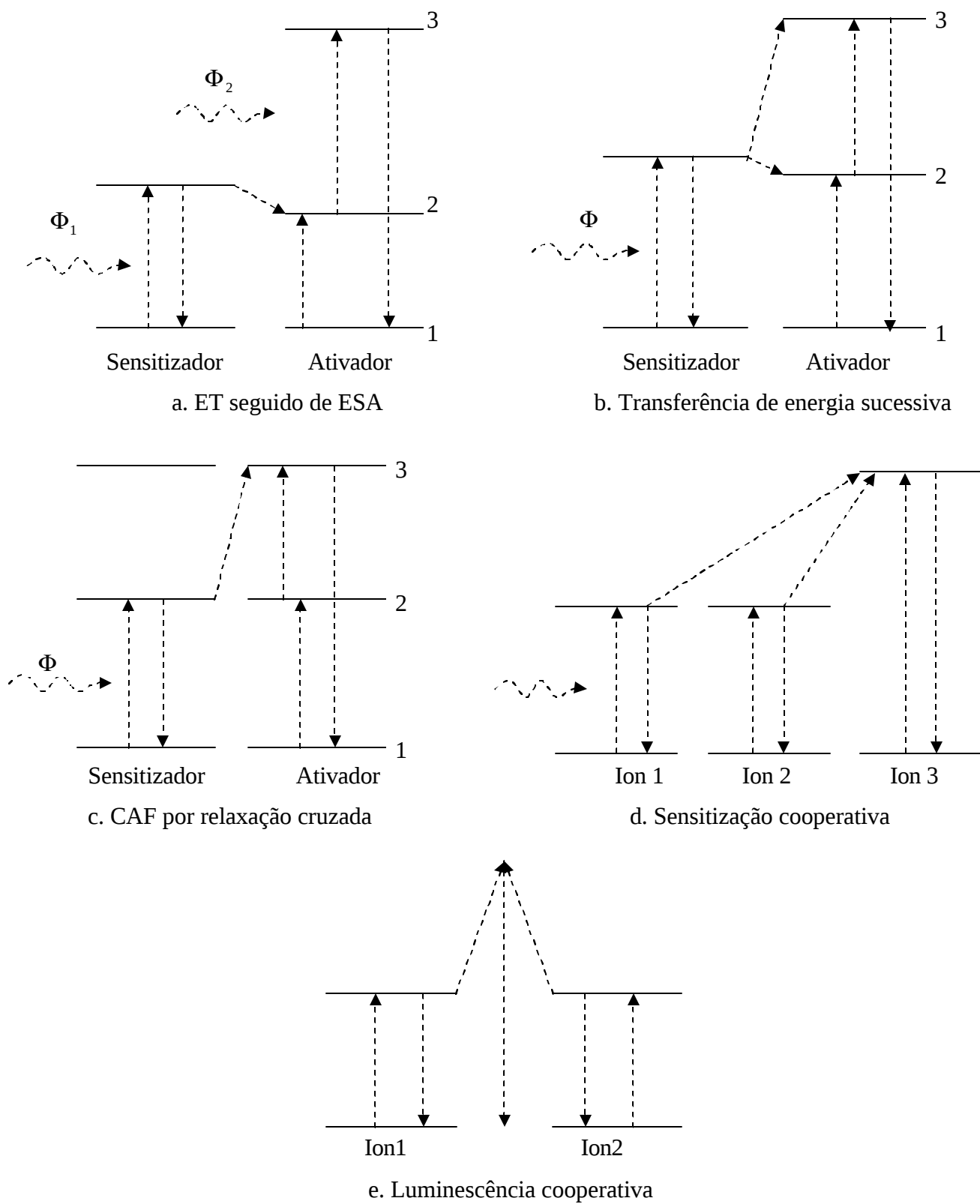


Figura 3.2. Esquemas gerais relacionados com processos ETU

A fig. 3.2 (c) esquematiza o processo de conversão ascendente de frequências por relaxação cruzada (Cross Relaxation – CR). Se o sensibilizador e o ativador são íons idênticos, os fótons do fluxo incidente Φ são absorvidos pelos dois levando estes dois íons ao estado excitado 2. Então, uma ET promove o íon ativador a seu estado 3 e o sensibilizador decai a seu estado de energia mais baixo. Para estes três casos a, b e c, além da ET do sensibilizador para o ativador, pode-se popular níveis de energia mais altos do ativador.

Quando mais de um centro toma parte no processo elementar de sensibilização ou luminescência, podemos observar processos cooperativos. A fig. 3.2 (d) mostra o caso de sensibilização cooperativa: nele a energia acumulada pelos dois íons excitados é transferida a um íon que é levado a um estado excitado de mais alta energia. Se temos emissão em um só processo de um fóton a partir da interação de dois íons excitados (Fig.3.2 (e)), temos luminescência cooperativa.

Para todos estes processos, a intensidade de emissão anti-Stokes I é proporcional ao produto de $\Phi_1 \Phi_2$ do processo. A dependência temporal da fluorescência anti-Stokes depende entre outros parâmetros da taxa de relaxação dos estados intermediários e da probabilidade de ET. Como todos estes processos são devido à interação entre íons de terras raras, eles dependem da concentração de íons no hospedeiro. Para compensar alguma diferença entre as energias do sensibilizador e o ativador, fônons podem participar do processo. A dependência temporal assim como a dependência na concentração da fluorescência anti-Stokes nos permite distinguir entre ESA e ETU.

Observando a ETU como um processo de bombeamento laser, uma vantagem comparada com ESA é que para a maioria dos casos só um feixe de bombeamento é necessário. Isto leva a configurações simples de bombeamento. Devemos considerar que as concentrações de terras raras devem ser suficientemente altas para que a interação íon-íon induza transferência de energia. ETU é um processo de bombeamento eficiente para laser por conversão ascendente de frequências dopados com pelo menos 1at% de íons ativos.

3.2.3 AVALANCHE DE FOTONS

O fenômeno de avalanche de fótons (“Photon Avalanche” – PA) foi descoberto por Chivian e colaboradores em 1979 quando trabalhavam em um contador quântico para infravermelho e expuseram um cristal de LaCl_3 e LaBr_3 dopado com Pr^{3+} a uma radiação laser contínua ressonante com a absorção de estado excitado $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{P}_1$ [38,39]. Quando esta radiação aumentava de certa intensidade crítica, a fluorescência do Pr^{3+} a partir do estado $^3\text{P}_1$ ou $^3\text{P}_0$ era aumentada por várias ordens de grandeza e observava-se o obscurecimento imediato da luz do laser na passagem pela amostra. O fenômeno era devido à eficiente relaxação cruzada entre os níveis mais baixos do Pr^{3+} . A figura 3.3 mostra um esquema de energia para um processo PA. A absorção não ressonante a partir do estado fundamental popula o nível 2' o qual relaxa não radiativamente para o estado metaestável 2. A absorção $2 \rightarrow 3'$ seguido pela relaxação não radiativa $3' \rightarrow 3$ leva a população do nível emissor 3. Então um processo de relaxação cruzada permite uma eficiente população do nível 2 e aumenta a absorção do estado excitado $2 \rightarrow 3'$.

Algumas características peculiares que diferencia este mecanismo de CAF dos demais são:

- Existência de uma intensidade crítica a partir da qual a fluorescência é aumentada em várias ordens de grandeza.
- Dependência dos tempos da emissão envolvida com a potência óptica incidente. Observa-se que a evolução temporal da fluorescência é diferente para baixas e altas potências de bombeamento.

Observando a PA como um processo de bombeamento laser por CAF, vemos que, assim como no processo ETU, os fótons de bombeamento necessitam ser ressonantes só com uma transição, então só um feixe de bombeamento é necessário. No entanto, a concentração de terras raras deve ser suficientemente alta para que a interação íon-íon cause uma eficiente CR para o estado metastável que induz ESA. Então é esperado que PA seja um processo de bombeamento eficiente para lasers de CAF com suficiente concentração de terra rara.

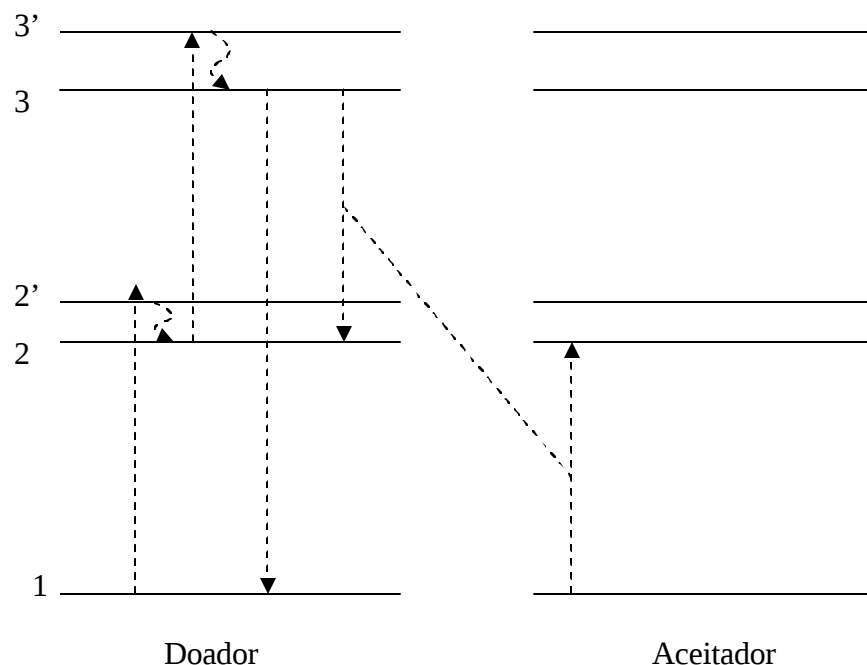


Figura 3.3 - Esquema de energia para um processo PA

3.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Nesta seção faremos uma abordagem simplificada desta transferência em dois contextos: o local, que trata de como a excitação se manifesta em termos dos estados dos elétrons opticamente ativos dos íons de terras raras e o global, onde o problema é visto, de maneira geral, mais próxima da realidade experimental, onde a sinal de conversão ascendente de frequência representa uma média sobre todos os íons contidos na matriz hospedeira.

3.3.1 FENOMENOLOGIA LOCAL

As primeiras tentativas de explicar a transferência de energia, com base em uma teoria que pudesse dar respostas quantitativas, foram feitas por Förster e Dexter entre 1948 e 1965 [40-41]. Eles tratavam do caso mais simples, a transferência de energia ressonante. Seus trabalhos consistiram em introduzir, a largura finita dos níveis energéticos dos íons. Sendo assim, eles chegaram a uma expressão para a taxa de transferência de energia dada por:

$$W_{AB} = \frac{2p}{\hbar^2} \cdot \left| \langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle \right|^2 \cdot \int g_A(w) \cdot g_B(w) dw, \quad (3.1)$$

* A integral acima é conhecida como integral de superposição (“overlap”), onde $g_A(w)$ e $g_B(w)$ representam as forma da linha relativas às transições $|a_1\rangle \rightarrow |a_0\rangle$ e $|b_1\rangle \rightarrow |b_0\rangle$;

W_{AB} representa a taxa de transferência de energia do íon A para o íon B; e os estados $|a_0, b_1\rangle$ e $|a_1, b_0\rangle$ representam os estados do par AB, onde temos $\langle a_1, b_0 | H_{ab} | a_0, b_1 \rangle = \langle 1a | H_{ab} | 1b \rangle = U$.
 H_{ab} é o hamiltoniano da interação entre íons.

Assim a expressão para a taxa de transferência pode ser escrita como:

$$W_{AB} = \frac{2p}{\hbar^2} \cdot U^2 \cdot \int g_A(w) \cdot g_B(w) dw . \quad (3.2)$$

Na teoria de Dexter, somente são consideradas as larguras homogêneas das transições eletrônicas. Desta maneira, supondo que as formas de linha, $g_A(w)$ e $g_B(w)$, são dadas por duas distribuições lorentzianas normalizadas, do tipo:

$$g_A(w) = \frac{2}{p} \cdot \frac{\Delta w_A}{4 \cdot (w - w_A)^2 + \Delta w_A^2}; \quad g_B(w) = \frac{2}{p} \cdot \frac{\Delta w_B}{4 \cdot (w - w_B)^2 + \Delta w_B^2}, \quad (3.3)$$

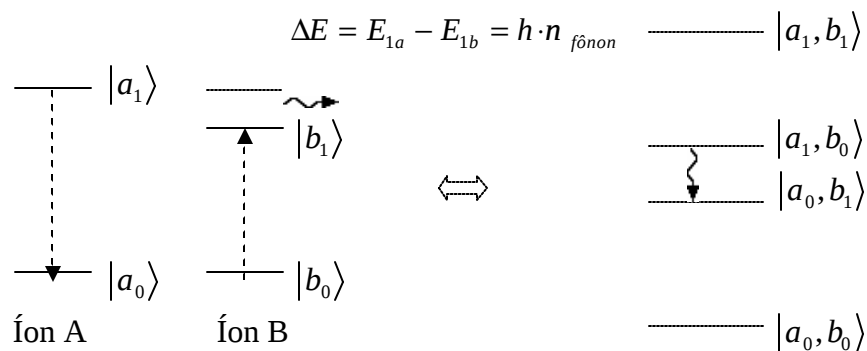
de forma que Δw_A e Δw_B representam as larguras das respectivas distribuições, e w_A e w_B as posições em que elas são centradas. Teremos então, ao resolvermos a integral, que:

$$W_{AB} = \frac{4U^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\Delta w_T}{2 \cdot (w_B - w_A)^2 + \Delta w_T^2}; \quad \Delta w_T \equiv \Delta w_A + \Delta w_B, \quad (3.4)$$

Observa-se que a taxa de transferência vai a zero quando $|w_B - w_A| \gg \Delta w$, que corresponde a situação de formas de linhas estreitas e afastadas. Por outro lado, para o caso particular, em que a condição de ressonância é satisfeita, ou seja, $w_B - w_A = 0$, teremos:

$$W_{AB} = \frac{4 \cdot U^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\Delta w_T} = \frac{U^2}{p \cdot \hbar^2} \cdot t_c; \quad t_c \equiv (2 \cdot p) \cdot \frac{2}{\Delta w_T}. \quad (3.5)$$

A expressão acima coloca em evidência o tempo de coerência t_c , ou tempo de correlação. Este é o tempo médio para o qual o par evolui de modo coerente, ou seja, o tempo durante o qual a relação de fase entre os estados localizados se conserva. Na condição de ressonância este tempo é inversamente proporcional à largura homogênea média das linhas. Os estudos da transferência não ressonante de energia tiveram como ponto de partida o fato que, ao ser comparada com resultados experimentais, em amostras detentoras de alargamento não homogêneo, a teoria de Förster/Dexter se mostrou falha em relação às taxas de transferência de energia observadas. Estas eram maiores que as calculadas por algumas ordens de grandeza. Tal discrepância ocorria porque o alargamento não homogêneo destrói a ressonância fazendo com que o valor da integral de superposição diminua. Desta forma, em 1961, Orbach [42] propôs um mecanismo de transferência de energia assistida por fónons visando explicar o processo de transferência de energia não-ressonante. Tal modelo consistia em abordar a transferência não-ressonante como uma simples transição (relaxação) não radiativa do estado de par, ou seja:



Desta maneira, a expressão para a taxa de transferência não-ressonante de energia pode ser escrita da mesma forma que a equação usada no modelo fenomenológico de emissão multifonônica desenvolvido pelo Riseberg e Moos [43]. E sendo assim, teremos:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \cdot \left[\frac{e^{\hbar\omega/K \cdot T}}{e^{\hbar\omega/K \cdot T} - 1} \right]^{\Delta E / \hbar\omega}, \quad (3.6)$$

ou no caso da temperatura constante:

$$W_{AB} = C \cdot e^{-a \cdot \Delta E}. \quad (3.7)$$

onde C e a são constantes características do material.

3.3.2 FENOMENOLOGIA GLOBAL

Nesta seção discutiremos como obter uma função que descreva temporalmente os efeitos de transferência de energia numa amostra durante uma experiência, pois a transferência de energia é um canal a mais de decaimento que reduz o tempo de vida dos estados excitados.

Nossa modelagem começa considerando que os íons doadores (D) e receptores (A) estão aleatoriamente distribuídos em sítios na rede. Se considerarmos $A_i(t)$ como sendo a probabilidade de encontrar o íon no sítio i no estado excitado e que as coerências decaem num tempo muito menor do que aquele característico da escala da experiência (tipicamente μs a ms), teremos:

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = -(W_R + X_i + \sum_{j \neq i} W_{ij}) A_i(t) + \sum_{j \neq i} W_{ji} A_j(t), \quad (3.8)$$

onde W_R é a taxa de decaimento radiativo do estado excitado; X_i é a taxa de transferência para os íons A nas vizinhanças do íon D (o índice i é necessário, pois a distribuição de A varia de D

para D); W_{ij} é a taxa de transferência do íon D no sítio i para o íon D no sítio j e W_{ji} é taxa inversa a W_{ij} . Temos que a intensidade de emissão é dada por:

$$I(t) = \sum_i \langle A_i(t) \rangle, \quad (3.9)$$

onde $A_i(t)$ é a solução da Equação 3.8. Separando a contribuição do decaimento radiativo para transferência de energia, obtemos:

$$\langle A_i(t) \rangle = e^{-g_R t} F(t), \quad (3.10)$$

onde $F(t)$ é a função de transferência. Então, estudando seu comportamento poderemos melhor compreender os aspectos da transferência de energia na nossa experiência. O cálculo exato de $F(t)$ só é possível nos casos limites em que não há transferência $D \rightarrow D$ ou em que há uma rápida transferência $D \rightarrow D$.

O primeiro limite foi estudado detalhadamente por Inokuti-Hirayama [44] obtendo para $F(t)$:

$$F(t) = e^{-\frac{4pR_o^3}{3} x \Gamma(1-\frac{3}{s}) (\frac{t}{t_0})^{\frac{3}{s}}}, \quad (3.11)$$

onde x é a concentração de aceitadores, com $s = 6, 8, 10$ para interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo respectivamente; $\Gamma(1-3/s)$ é a função gamma: 1,77, 1,43 e 1,30, respectivamente para cada uma das interações.

Então, o comportamento dinâmico das emissões é descrito por:

$$I(t) = I_o \exp\left(-\frac{t}{t_0} - P(t)\right), \quad (3.12)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo. Para analisar a função $P(t)$, reescrevemos a Eq 3.12 de modo que $P(t)$ fique em função da intensidade de emissão $I(t)$ (medida experimentalmente) e do tempo de vida radiativo τ_0 , da seguinte forma:

$$P(t) = -\ln\left(\frac{I(t)}{I_0}\right) - \frac{t}{t_0}. \quad (3.13)$$

Para inferir o tipo de interação entre doadores e receptores, examinamos o logaritmo de $P(t)$ versus o logaritmo do tempo, t . Um gráfico de $\ln(P(t))$ versus $\ln(t)$ nos dará uma reta de inclinação $3/s = 0.5, 0.125, 0.1$ para interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente.

No outro limite, de rápida transferência $D \rightarrow D$, temos que todos os íons D podem interagir uns com outros. Conseqüentemente, para $t > 0$ todos os íons têm igual probabilidade de estarem excitados. Neste caso obtemos para $F(t)$:

$$F(t) = e^{-C_A \sum_n W_{on} t}, \quad (3.14)$$

onde W_{on} é a probabilidade de transferência de energia entre o íon no sítio n para o íon do sítio 0 . O somatório é feito em todos os sítios vizinhos. Portanto para tempos muito curtos, $F(t)$ exhibe um comportamento exponencial.

CAPÍTULO IV: CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM NANOCRISTAIS DE ZrO_2 DOPADOS COM ÉRBIO

4.1. INTRODUÇÃO

Íons de terras raras em diferentes meios têm sido estudados amplamente. O fruto desse estudo tem tido aplicações importantes na óptica e magnetismo. Os terras raras têm características importantes que os distinguem de outros íons opticamente ativos, como por exemplo: eles emitem e absorvem em intervalos definidos de comprimento de onda, os quais são relativamente insensíveis ao material da matriz onde se encontram. Isto ocorre devido a sua configuração eletrônica ($[\text{Xe}] 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$), que na camada 4f é preenchida depois das camadas 5s e 5p. A camada 4f se localiza internamente em relação a camada 6s, a qual está totalmente preenchida em todas as terras raras. Os elétrons 5s e 5p blindam eletrostaticamente os elétrons da camada 4f, de maneira tal que alterações dos níveis de energia dos elétrons opticamente ativos por perturbações do campo cristalino da matriz, vibrações da rede, etc. são pequenas, fazendo com que o íon se comporte, aproximadamente, como íon isolado. Vários fenômenos ópticos não lineares nos terras raras podem ser observados quando temos altas intensidades de excitação, dentro dos quais a conversão ascendente de frequência (CAF) em cristais e materiais vítreos tem sido objeto de estudo nas últimas décadas [45-49].

Contudo em 1994, Bhargava et al [8] publicou que fósforos nanocristalinos dopados com Mn^{2+} tinham altas eficiências de luminescência. Desde então vários trabalhos de materiais nanocristalinos dopados com terras raras têm sido realizados [17, 18,19,25,26,50,51,52].

Entre os íons de terras raras, o érbio, teve um importante papel no desenvolvimento da tecnologia das comunicações ópticas durante as décadas passadas, devido a sua transição laser $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, a qual é utilizada para amplificação óptica em 1500 nm, e pelo processo de conversão ascendente de frequências desde o infravermelho ao visível. Recentemente, tem-se um grande interesse nos estudos deste último processo em materiais nanocristalinos, por estes apresentarem uma grande variedade de potenciais aplicações para lasers, “displays” e microscopia confocal [53]. Portanto a seleção adequada da matriz e a concentração de terra rara têm um papel importante no desenvolvimento destes dispositivos.

O ambiente local, a concentração do dopante e a distribuição desses íons ativos na matriz, afetam a eficiência do processo de conversão ascendente. Sabe-se que na luminescência de íons de terras raras, as altas frequências fonônicas da rede da matriz são responsáveis pelo decaimento não radiativo. De acordo com a lei do “gap”, a grande separação entre os níveis onde se excita e onde decai, reduz a probabilidade de decaimento não radiativo [43]. Quanto mais fônons se necessitem para esta diferença de energia, diminui a probabilidade de decaimento radiativo e aumenta a eficiência de luminescência. Para solucionar o problema de decaimento multifonônico é necessário escolher uma matriz que tenha uma energia fonônica baixa.

A matriz de zirconia é um meio ideal para a preparação de materiais altamente luminescentes, devido a sua alta estabilidade química e fotoquímica, ao alto índice de refração e uma baixa frequência fonônica. Os fônons de maior energia na matriz de zirconia têm 470 cm^{-1} , e portanto têm energia mais baixa que na safira Al_2O_3 (870 cm^{-1}) ou SiO_2 (1100 cm^{-1}) embora seja mais alta que a de Y_2O_3 ($300\text{-}380\text{ cm}^{-1}$) [27].

A eficiência de conversão ascendente da frequência depende da geometria da matriz, da concentração de dopante, migração de energia entre os íons ativos, sua distribuição estatística e simetria. Com a seleção adequada da matriz hospedeira e a concentração de íons dopantes de terras raras, o desempenho da conversão ascendente de frequência de um material poderia ser aumentado significativamente.

Isto justifica o interesse especial em estudar nanocristais de ZrO_2 dopados com érbio.

Para a fabricação de nanopartículas de óxidos e não óxidos existem diversas técnicas [28] dentre as quais podemos citar:

Ablação por laser; síntese por plasma, precipitação a partir de uma solução; “Spray pyrolysis”; “Flame pyrolysis and inert gas condensation (ICG)”; Processo sol-emulsion-gel.

Esta última técnica foi utilizada para a fabricação das amostras usadas neste trabalho [29].

Amostras de ZrO_2 dopado com íons de érbio com concentrações de 0,05 e 2 mol % com tamanho de partícula de ~ 50 nm foram utilizadas no presente estudo. Estas amostras foram preparadas por A. Patra no “Central Glass and Ceramic Research Institute” na Índia.

4.2 EXPERIÊNCIA Nº 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR REFLEXÃO.

Para poder determinar os níveis de energia do Er^{3+} em nossas amostras, tomamos um espectro de absorção por reflexão, já que como as amostras estão em forma de pó, não é possível tomar o espectro de absorção diretamente.

Para este propósito utilizamos o kit de reflexão do espectrofotômetro Cary mostrado na figura 4.1. O feixe é desviado por vários espelhos (M1, M2 e M5) até incidir na amostra. A radiação espalhada é coletada novamente por outros espelhos (M3 e M4) e levada ao detector. O máximo sinal foi obtido quando a luz incidia sobre a amostra, formando um ângulo de 60° . Os resultados obtidos para as amostra com 2% e 0,05% de Er^{3+} estão mostradas nas figuras 4.2.

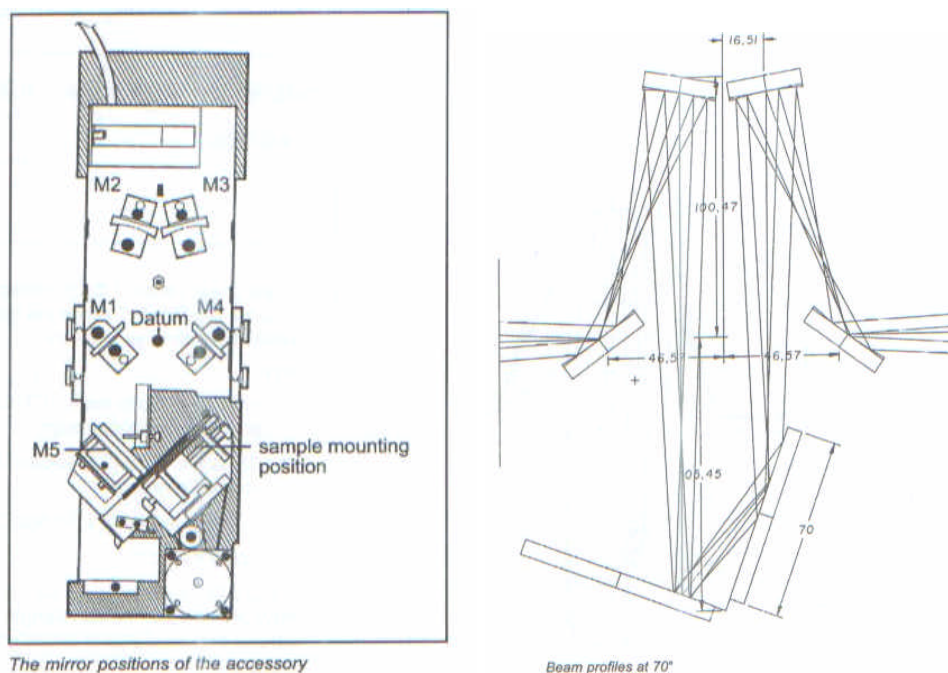


Fig. 4.1. Kit de absorção por reflexão.

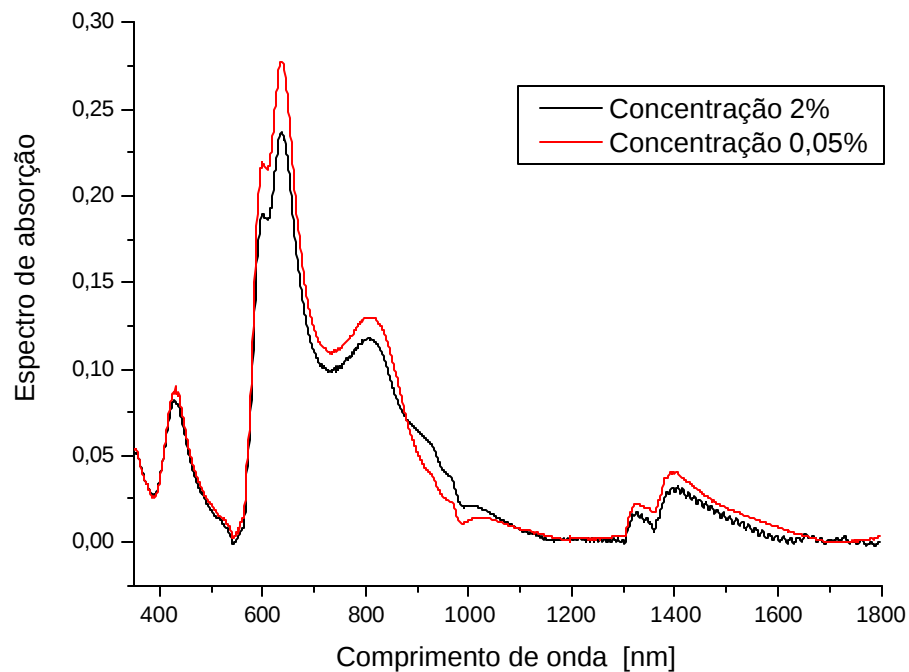


Fig. 4.2. Espectro de absorção por reflexão (amostra 0.05 e 2 mol%Er³⁺)

A variação nas intensidades pode ser atribuída a inhomogeneidades na superfície e tamanho diferente das amostras (pó prensado). Estes espectros mostram um alargamento maior das bandas de absorção em comparação com cristais e vidros. Este alargamento não homogêneo é atribuído a influência do campo cristalino. O diagrama de níveis de energia não pode ser construído com precisão já que temos bandas sobrepostas. Assim na Figura 4.3 estão indicados os níveis de energia correspondentes aos máximos das várias bandas de absorção.

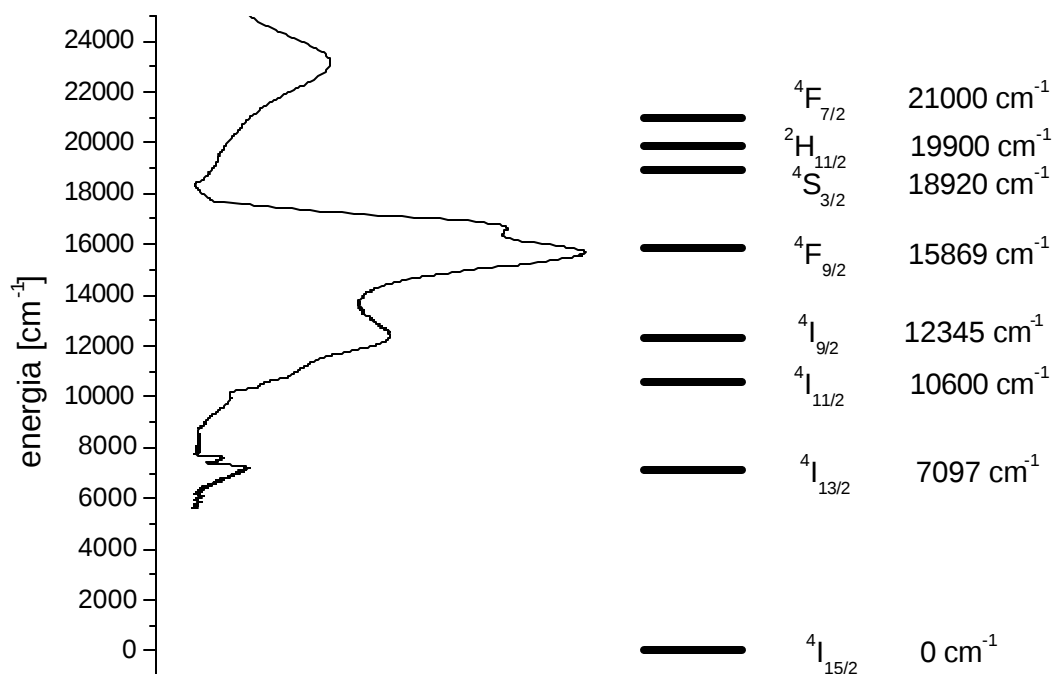


Fig. 4.3. Diagrama de níveis do Er^{3+} em ZrO_2 .

4.3 EXPERIÊNCIA No 2. BOMBEAMENTO COM 488 nm.

4.3.1 DESCRIÇÃO

Para a realização deste experimento as amostras foram excitadas com um laser de argônio contínuo. A luminescência foi coletada na direção perpendicular a direção de propagação do laser, usando um espelho parabólico. A luz coletada por uma lente L1 de distância focal 10 cm atravessou um filtro Corning 3-68 utilizado para bloquear a luz espalhada elasticamente pela amostra. Finalmente a luz coletada chega ao monocromador de 0,25 m, o qual tem como detector uma câmara CCD resfriada com nitrogênio, a qual envia o sinal detectado a um computador para seu processamento. As medidas foram tomadas na temperatura ambiente. A figura 4.4 mostra um esquema da montagem experimental.

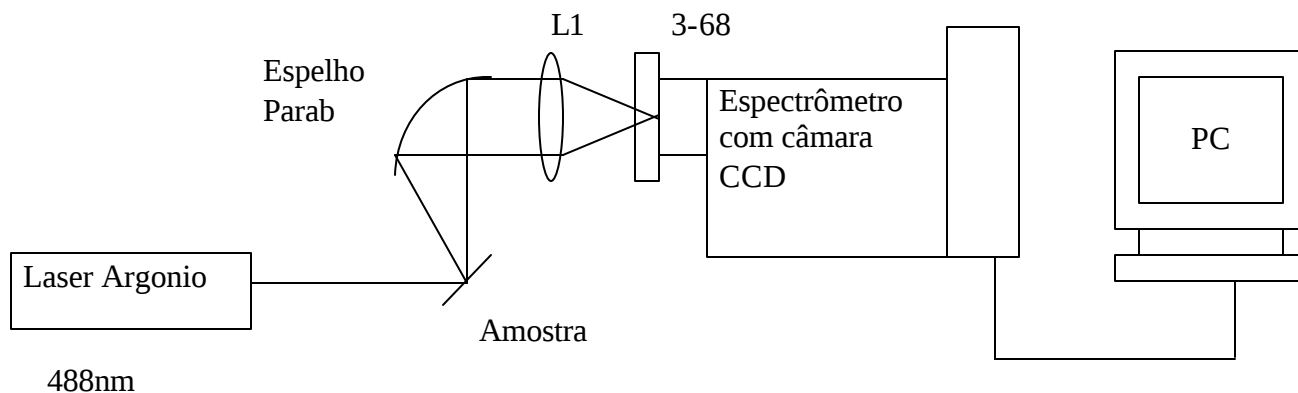


Figura 4.4. Montagem experimental

4.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4.5 mostra o espectro obtido quando a amostra é excitada com um laser de 488 nm. Podemos identificar a emissão verde em torno de 550 nm correspondente a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e a emissão vermelha entre ~ 650 nm e ~ 675 nm correspondente a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A emissão correspondente à transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ centrada em 525 nm não foi observada devido ao filtro. A intensidade da fluorescência emitida pela amostra de 2% é menor que a da amostra dopada com 0,05%. Este comportamento é atribuído ao processo de relaxação cruzada (“Cross Relaxation”) de tal forma que os elétrons que decaem dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ para o nível $^4I_{9/2}$ transferem essa energia para os elétrons do estado fundamental que são excitados ao nível $^4I_{13/2}$. Portanto a fluorescência que se origina nos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ será menor na amostra com maior concentração de érbium. O nível $^4F_{9/2}$ é alimentado não radiativamente a partir dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$, portanto quando a relaxação cruzada é importante, a população destes níveis é afetada e a emissão a partir do nível $^4F_{9/2}$ é reduzida. A figura 4.6 mostra o diagrama de níveis de energia com os processos anteriormente descritos.

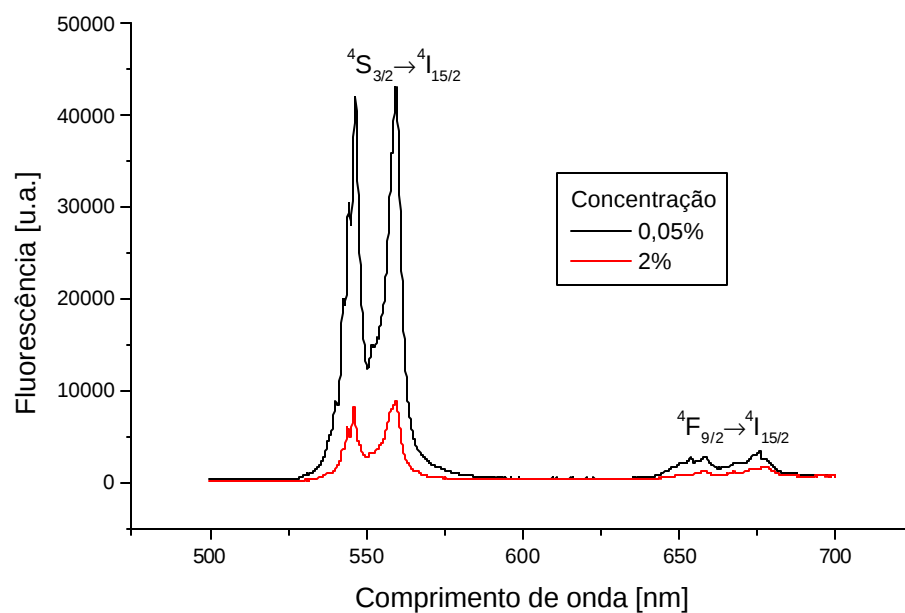


Fig. 4.5 Espectro de emissão bombeando com 488 nm

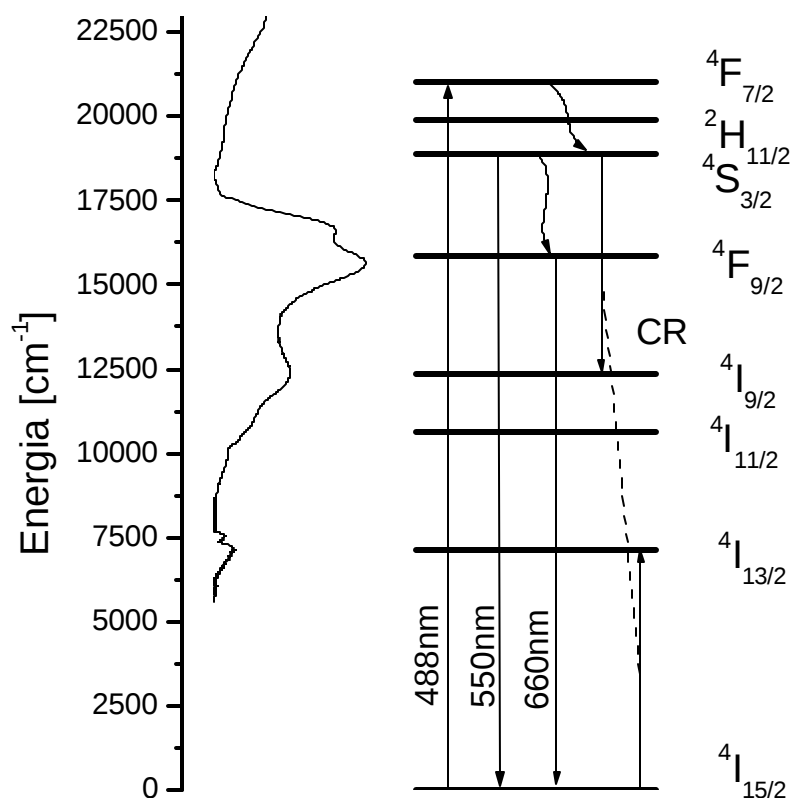


Fig. 4.6. Diagrama de níveis com os possíveis mecanismos de relaxação bombeando com 488nm

4.4 EXPERIÊNCIA No 3. BOMBEAMENTO COM 650 nm

4.4.1 DESCRIÇÃO

Neste experimento as amostras foram excitadas por um laser contínuo emitindo em 650 nm com potência de ~20 mW (laser de corantes usando Rhodamina 610 bombeado com um laser contínuo de argônio). A luminescência foi coletada na direção perpendicular à fonte de excitação usando um espelho parabólico. A luz coletada pela lente L1, de distância focal 10 cm, atravessou um filtro Ealing 35-5388 que permite a passagem de comprimentos de onda entre 400 e 590 nm eliminando o comprimento de onda correspondente ao laser. Finalmente a luz coletada chega ao monocromador de 0,25 m, o qual tem como detector uma câmara CCD resfriada com nitrogênio. O sinal detectado é enviado a um computador para seu processamento. A figura 4.7 mostra a montagem experimental.

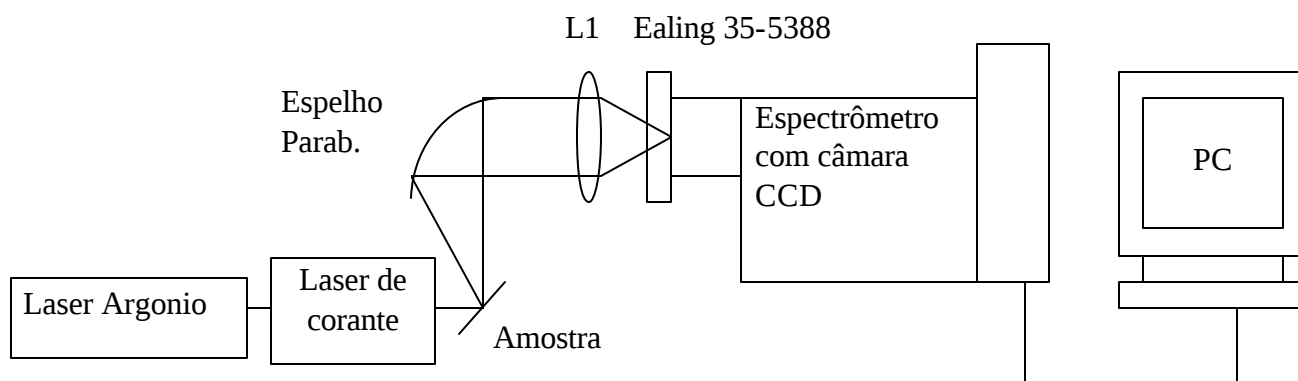


Figura 4.7. Montagem experimental bombeando com 650 nm

4.4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4.8 mostra a sinal emitido em ~550 nm pela amostra de 0.05%. A emissão de amostra de 2% neste comprimento de onda não foi detectada. A figura 4.9, mostra a dependência da intensidade de fluorescência em 548nm versus a potência de bombeamento. A inclinação da reta ($\approx 1,8$) mostra que o processo de CAF é devido à absorção de dois fótons do laser. O

mecanismo CAF pode ser entendido como o resultado de um processo de excitação de elétrons que vai do estado fundamental até o estado $^4F_{9/2}$, seguido de relaxação não radiativa até o estado $^4I_{13/2}$, de onde é excitado novamente até o estado $^4F_{3/2}$. A partir deste nível ocorre um decaimento não radiativo ao nível $^4S_{3/2}$ de onde decai finalmente em forma radiativa ao nível $^4I_{15/2}$. A intensidade da fluorescência foi baixa devido a presença de outros canais de relaxação no infravermelho. A ausência de fluorescência na amostra dopada com 2% de Érbio é atribuída ao processo de relaxação cruzada $[(^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}) + (^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2})]$, o qual reduz o tempo de vida do estado $^4S_{3/2}$. Este processo de relaxação cruzada é dominante a altas concentrações do íon Er^{3+} e já foi caracterizado em outros materiais [20]. A figura 4.10 mostra um diagrama de níveis indicando o mecanismo de CAF descrito anteriormente.

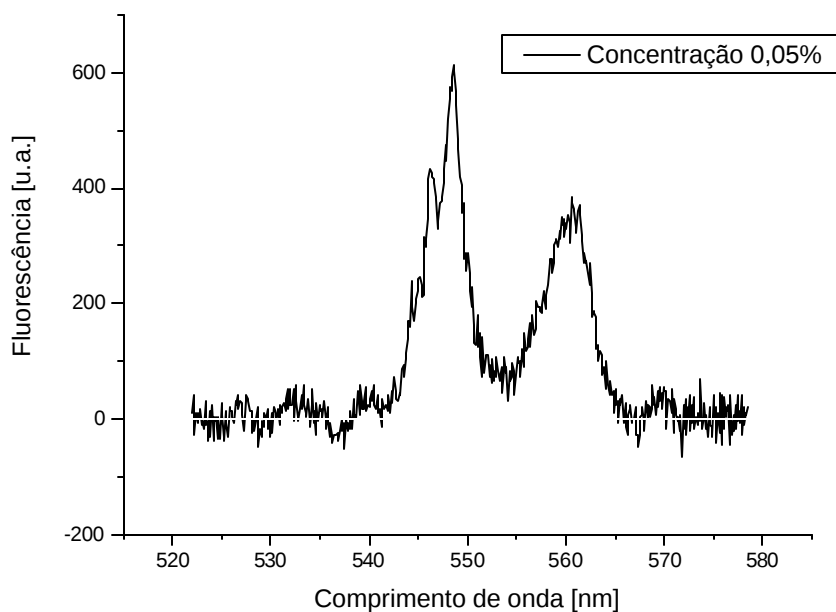


Fig.4.8 Espectro de emissão bombeando com 650 nm

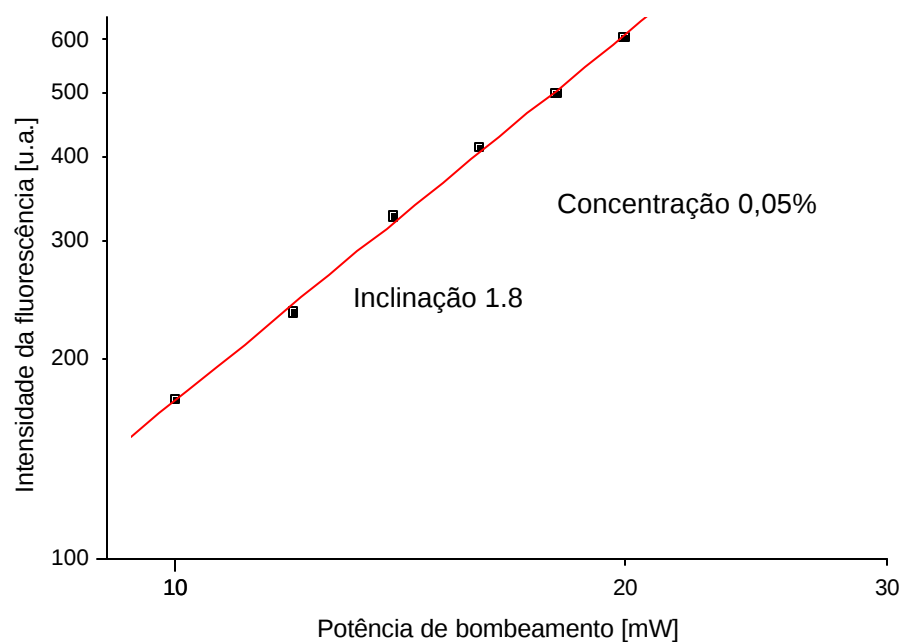


Fig. 4.9 Dependência da fluorescência em 548nm em função da potência de bombeamento do laser de 650nm.

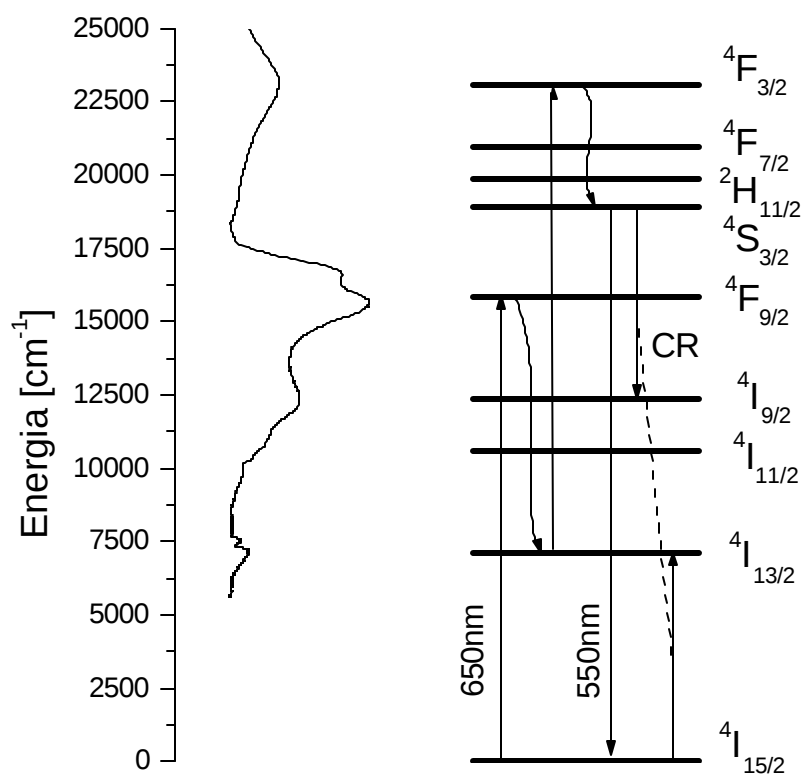


Fig. 4.10. Diagrama de níveis com os possíveis mecanismos de CAF bombeando com 650 nm

4.5 EXPERIMENTO No 4. BOMBEAMENTO COM 980 nm

4.5.1. DESCRIÇÃO

Para a realização deste experimento utilizamos como fonte de excitação um diodo laser emitindo em 980 nm com potência de 50 mW. O diodo foi acoplado a uma fibra óptica e o feixe de saída foi colimado usando a lente L1. O laser de bombeamento modulado na frequência de 17 Hz por um “chopper”, foi focalizado sobre a amostra usando a lente L2 de distância focal 3,5 cm. A fluorescência foi coletada por uma lente L3 de distância focal 5 cm e dispersada em um espectrômetro de 0,25 m equipado com uma fotomultiplicadora S20. Os sinais foram amplificados em um lock-in e processados em um computador. A figura 4.11 mostra a montagem experimental.

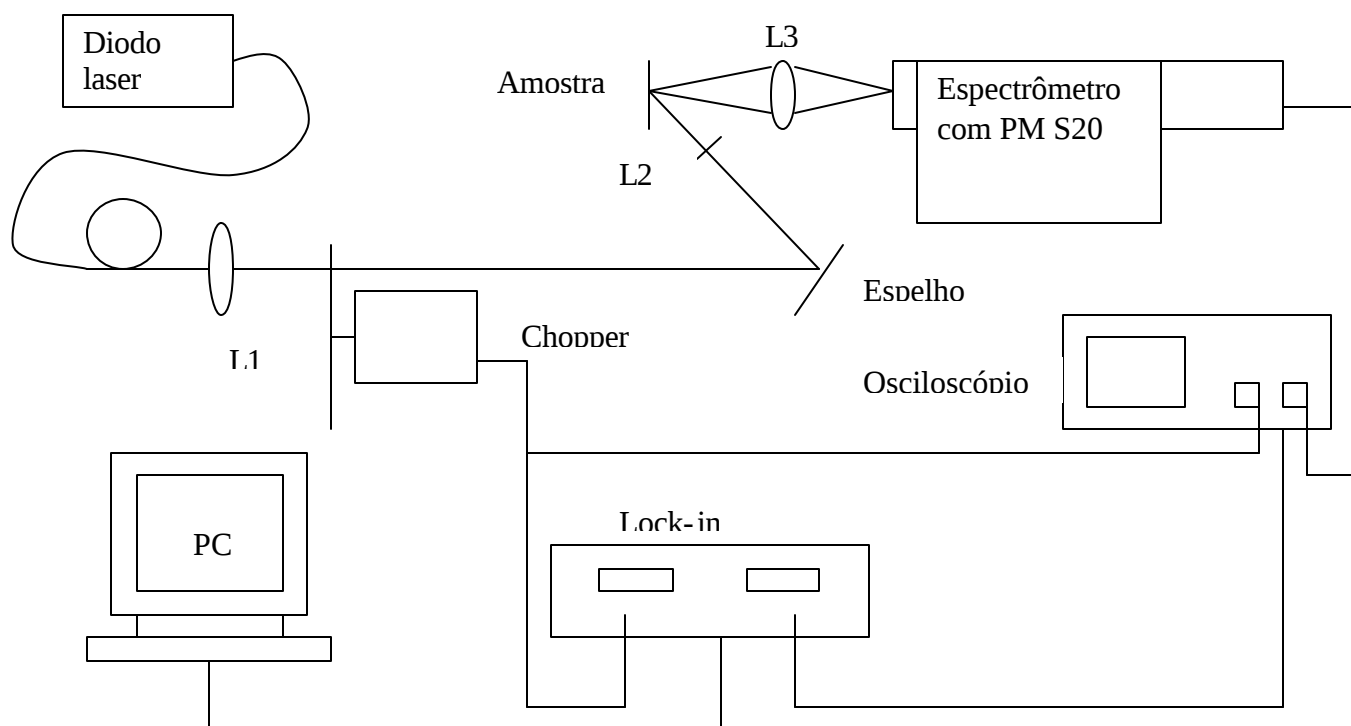


Figura 4.11. Montagem experimental

4.5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por conta da excitação em 980 nm, a fluorescência CAF foi observada na região verde e vermelha devido às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ como mostramos na figura 4.12. A fluorescência verde da amostra de 2% sofre um processo de “quenching” e conseqüentemente é menor que a de 0,05%. A fluorescência obtida pode ser entendida como um processo CAF de absorção de dois fótons, como está evidenciado nas figuras 4.13 e 4.14 onde se mostra a intensidade de fluorescência em 550 e 658nm respectivamente versus potência de bombeamento. O mecanismo proposto para interpretar os resultados inicia com uma excitação a partir do estado $^4I_{15/2}$ ao estado $^4I_{11/2}$ por ação do laser. Para obter uma excitação até o estado $^4F_{7/2}$ existem vários mecanismos. Os mais comuns são: absorção de mais um fóton ou transferência de energia com os íons de érbio mais próximos. Depois há um decaimento não radiativo até os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$. A partir deste nível pode haver um decaimento radiativo aos níveis $^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2}$ e, não radiativo ao nível $^4F_{9/2}$, de onde passará a emitir no vermelho. Estes três canais de relaxação contribuem para a despopulação do estado $^4S_{3/2}$ e, portanto, é reduzida a emissão em 550 nm. Quando se aumenta a concentração, o processo de relaxação cruzada [$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$] + [$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$] é aumentado, e o nível $^4I_{13/2}$ é populado podendo ser excitado por fótons de 980 nm até estados intermediários entre $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$, decaindo não radiativamente ao nível $^4F_{9/2}$ e relaxando radiativamente ao estado fundamental. Isto explica a ausência de “quenching” na emissão vermelha. Obviamente este é um processo competitivo onde a concentração do íon de érbio pode controlar a emissão de CAF em verde e vermelho [20,29,54]. A figura 4.15 mostra o diagrama de níveis do mecanismo CAF bombeando com 980 nm.

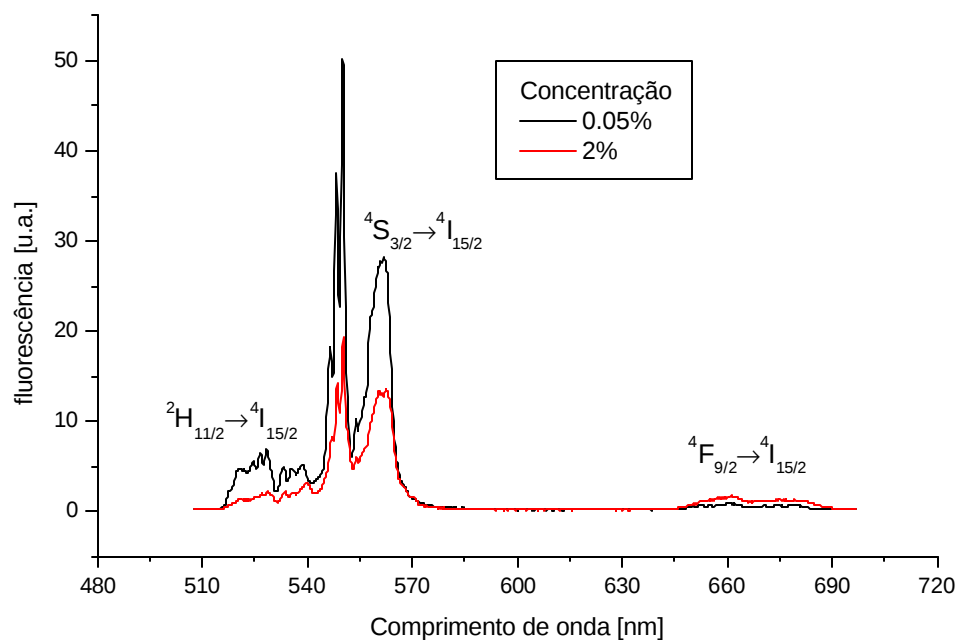


Fig. 4.12 Espectro de emissão bombeando com 980 nm

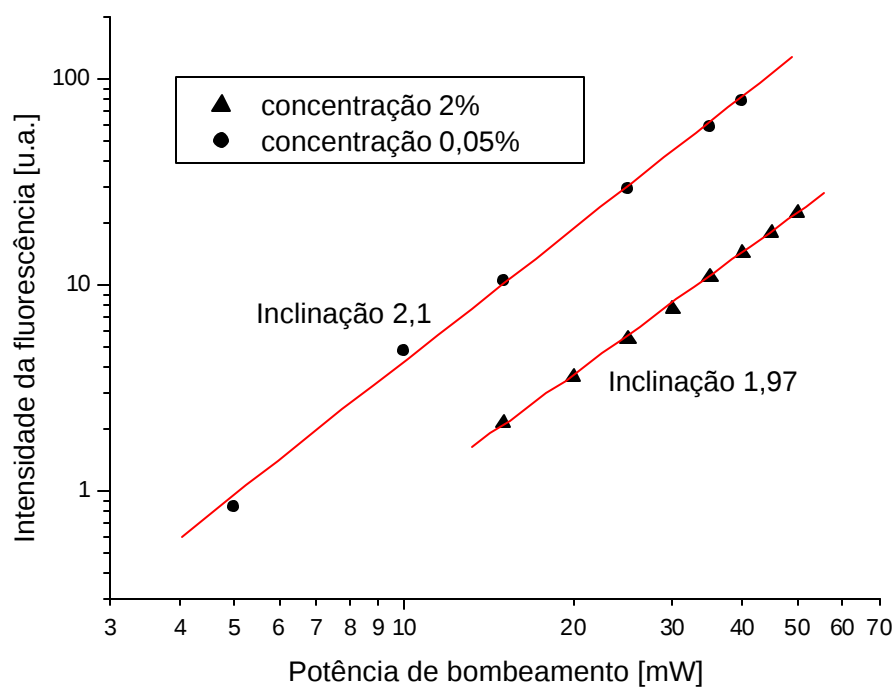


Fig. 4.13 Dependência da fluorescência em 550 nm como função da potência de bombeamento do laser de 980 nm.

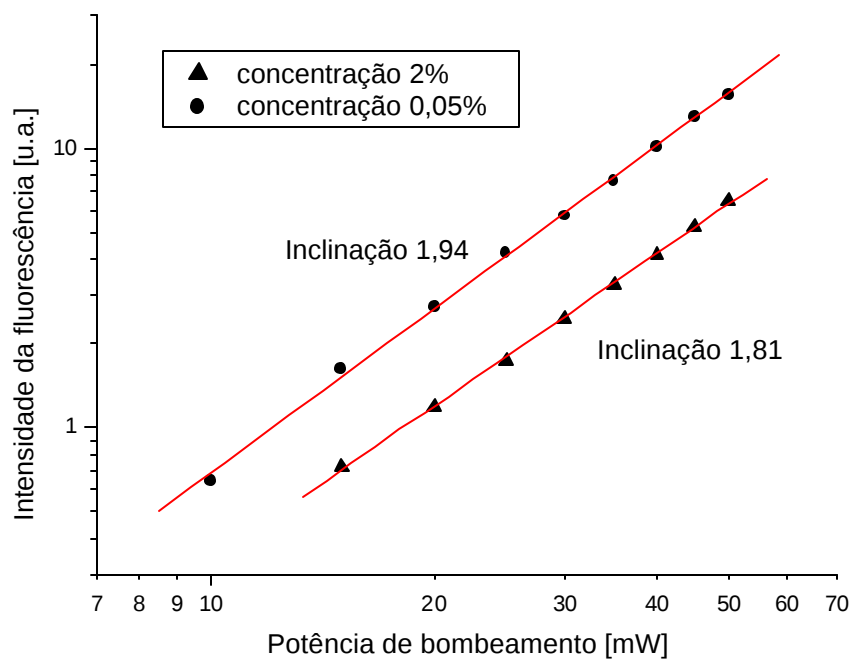


Fig. 4.14 Dependência da fluorescência em 658 nm em função da potência de bombeamento do laser de 980 nm.

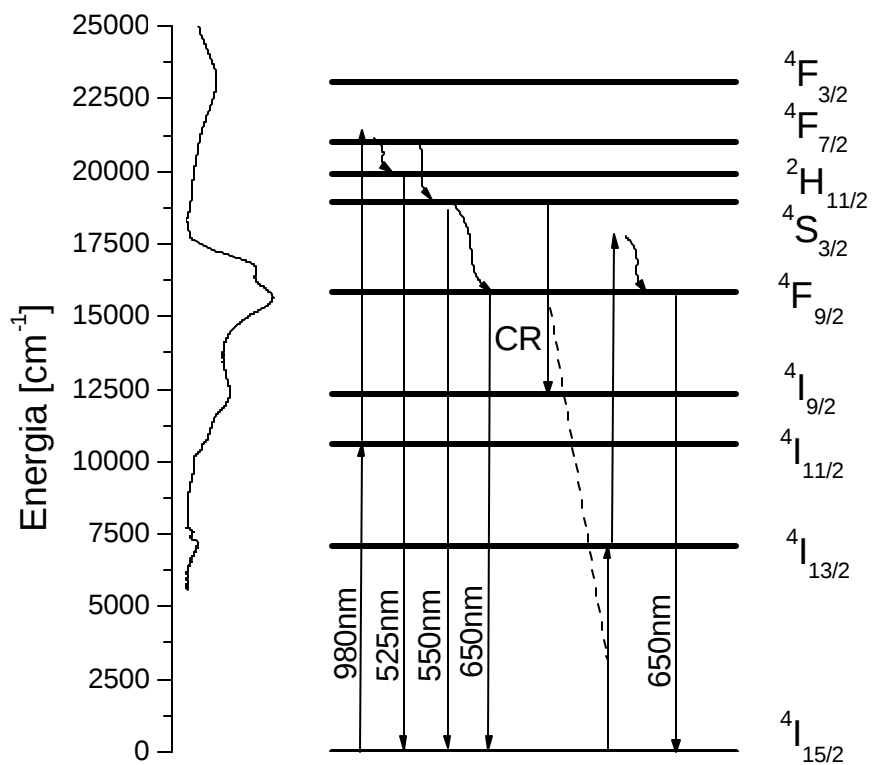


Fig. 4.15. Diagrama de níveis indicando o mecanismo CAF bombeando com 980 nm

4.6 EXPERIMENTO No 5. BOMBEAMENTO COM 1420 nm

4.6.1. DESCRIÇÃO

Neste experimento utilizamos um diodo laser em 1420 nm com potência de 500 mW. A sistema experimental é similar ao utilizado no experimento 4.

4.6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Bombeando com 1420 nm obtemos fluorescência em torno de 525, 550, 650 e 800nm, correspondentes as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivamente, como se mostra na figura 4.16. Com o objetivo de estudar CAF, analisamos a dependência da intensidade de fluorescência em 550, 650 e 800nm, com a potência de bombeamento como se mostra nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente. O processo CAF obtido foi de absorção de três fótons para obter a emissão em verde e de dois fótons para ter emissão em vermelho e infravermelho próximo. As inclinações das retas das figuras 4.17-4.19 corroboram esta conclusão. As emissões verde e vermelho foram maiores na amostra de 2% mas, a emissão em 805nm foi maior na amostra de 0.05%. Na amostra de 0.05% podemos ver que as intensidades das emissões verde e vermelho são menores que em 805 nm. Isto pode ser atribuído aos tempos de vida dos estados $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ serem menores que o $^4I_{9/2}$. Na amostra de 2% foi observado que a emissão em vermelho é mais intensa que a verde e que a emissão em 805 nm é nula. O mecanismo proposto para entender este fenômeno é citado na literatura e está baseado na relaxação cruzada e transferência de energia entre dois e três íons com constantes de acoplamento W_2 e W_3 respectivamente [55-57]. Depois da excitação do estado fundamental até o estado $^4I_{13/2}$, segue-se uma excitação ao estado $^4F_{9/2}$ por absorção de dois fótons ou por transferência de energia entre dois íons. Esta excitação ao estado $^4F_{9/2}$ não é totalmente ressonante já que não coincide com o pico de absorção, portanto, só uma parte da população deste estado sofre absorção de um terceiro fóton para o estado $^4F_{7/2}$. Seguidamente há uma relaxação não radiativa ao estado $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ emitindo finalmente em verde e vermelho. O efeito da relaxação cruzada é despopular o estado $^4S_{3/2}$ e popular os estados $^4I_{9/2}$ e $^4I_{13/2}$. A população do estado $^4F_{9/2}$ devido a ação de bombeamento não ressonante, relaxa não radiativamente ao estado $^4I_{9/2}$, para finalmente promover esta população ao estado $^4S_{3/2}$, o qual

frustraria a emissão em 805nm e aumentaria a emissão no verde. A emissão no vermelho também seria aumentada devido a relaxação não radiativa a partir do estado $^4S_{3/2}$ até o estado $^4F_{9/2}$ e por relaxação radiativa a partir deste estado. O mecanismo de transferência de energia entre dois e três íons popula o estado intermediário e segue o mesmo processo que a relaxação cruzada, mas na transferência de energia de três íons, haveria uma contribuição adicional de energia que ajudaria a popular o nível $^4S_{3/2}$. A figura 4.20 mostra o diagrama de níveis indicando os mecanismos propostos. Para estimar qual seria a influência destes mecanismos, desenvolvemos na seção seguinte um modelo com equações de taxa para as densidades de população nos vários níveis do Er^{3+} .

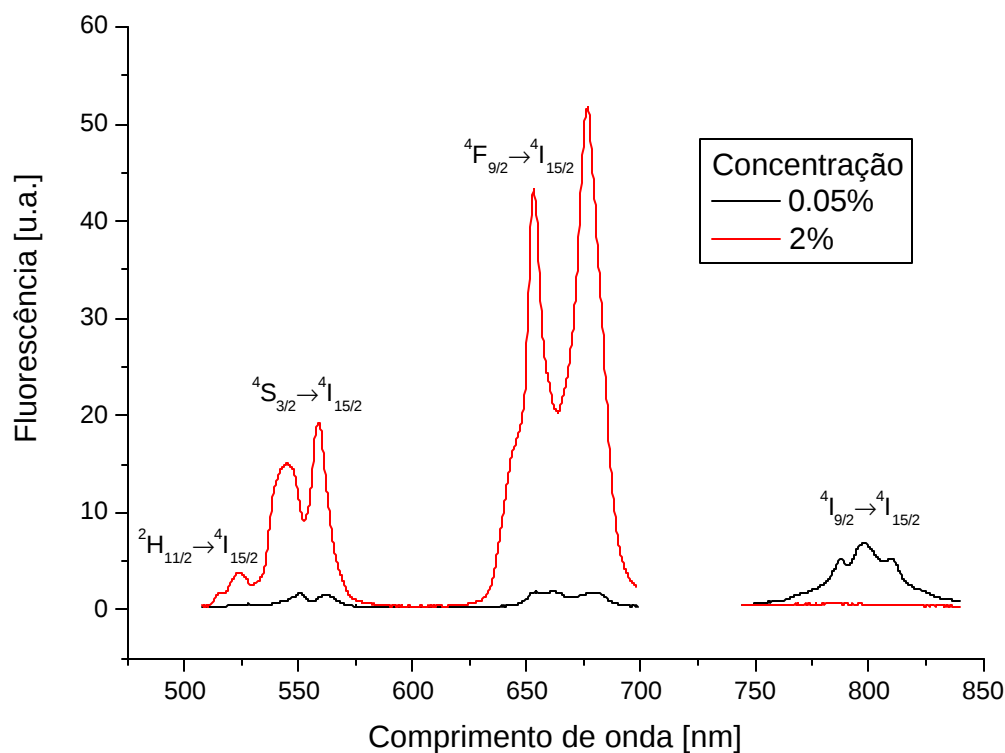


Figura 4.16. Espectro de emissão bombeando com 1420 nm.

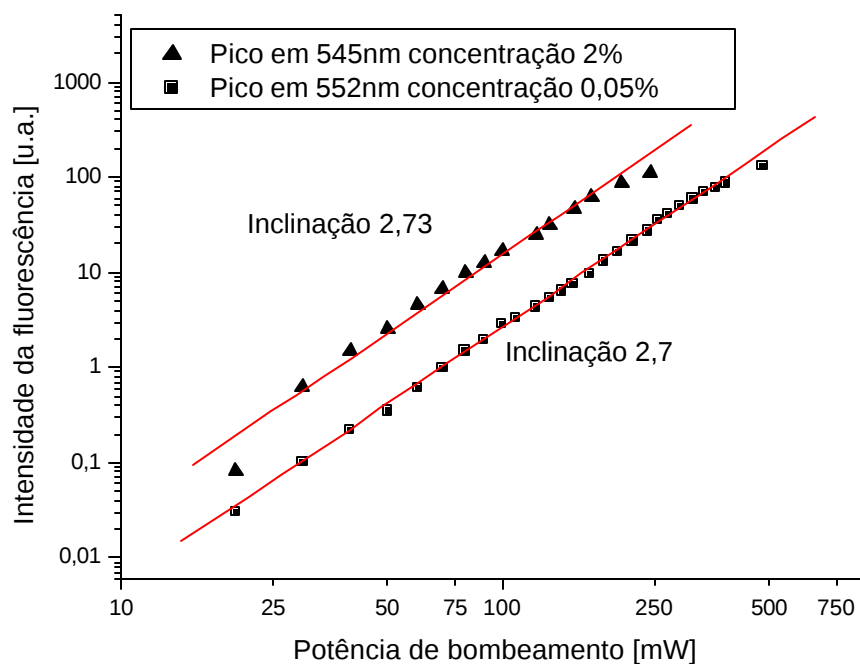


Fig. 4.17 Dependência da fluorescência verde em função da potência de bombeamento do laser de 1420 nm.

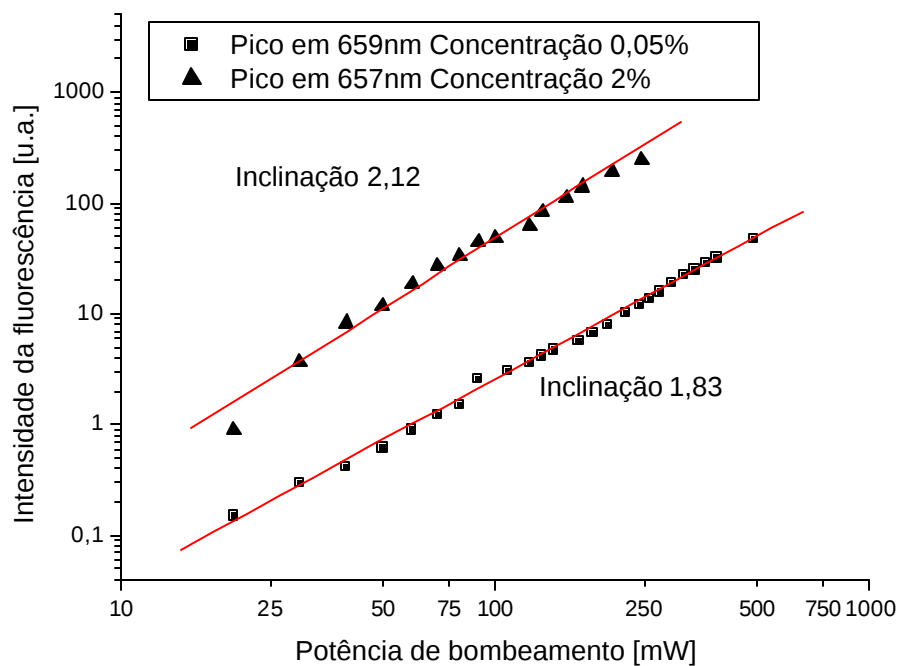


Fig. 4.18 Dependência da fluorescência vermelha em função da potência de bombeamento do laser de 1420 nm.

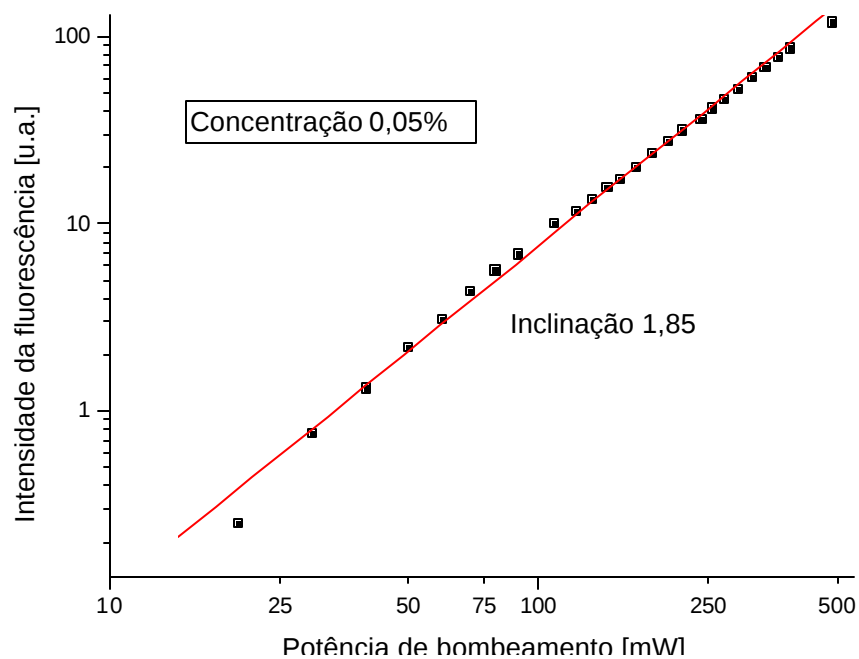


Fig. 4.19 Dependência da fluorescência em 805 nm em função da potência de bombeamento do laser de 1420 nm.

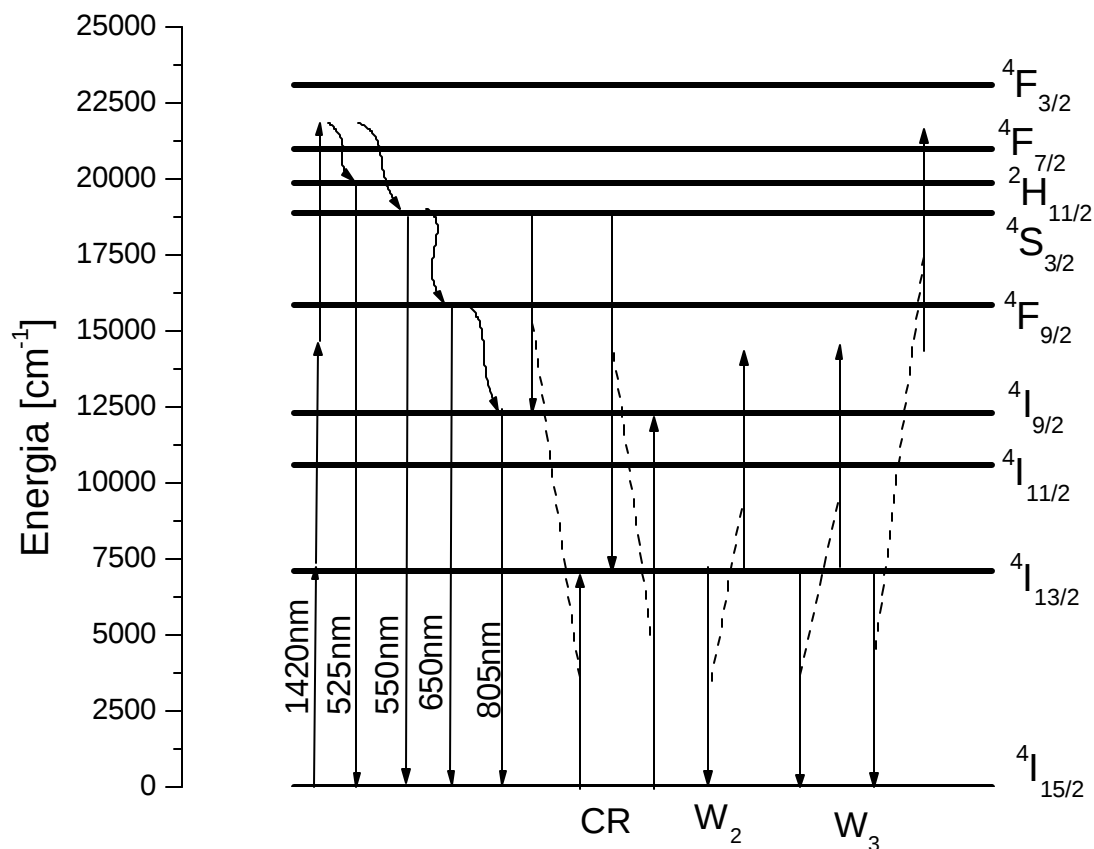


Fig.4.20. Diagrama de níveis indicando o mecanismo CAF bombeando com 1420nm.

4.6.3 MODELO TEÓRICO

Com o objetivo de estudar qual seria a influência dos mecanismos anteriormente citados no esquema de bombeamento com 1420 nm, estabelecemos um modelo teórico com as equações de taxa em estado estacionário. O sistema proposto é um sistema de seis níveis designados assim: $^4I_{15/2}$ (nível 1); $^4I_{13/2}$ (nível 2); $^4I_{9/2}$ (nível 3); $^4F_{9/2}$ (nível 4); $^4S_{3/2}$ (nível 5); $^4F_{7/2}$ (nível 6).

A figura 4.21 mostra o diagrama de níveis utilizados e os parâmetros relativos as taxas de excitação (R_1 , R_2 , R_3) e as taxas de relaxação cruzada interna (W) e envolvendo dois (três) íons W_2 (W_3).

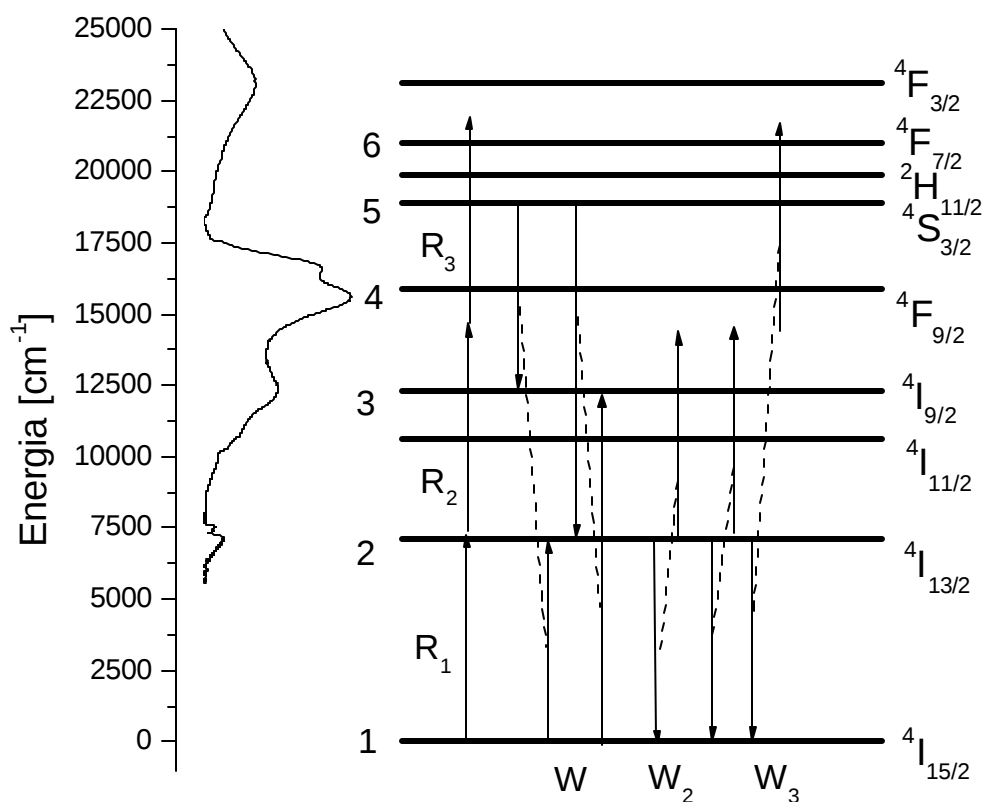


Fig. 4.21. Diagrama de níveis usado no modelo teórico de bombeamento com 1420 nm

As equações obtidas no estado estacionário para cada nível são indicadas a seguir:

Nível 1

$$-R_1.N_1 + g_{21}.N_2 + g_{31}.N_3 + g_{41}.N_4 + g_{51}.N_5 + g_{61}.N_6 - W.N_1.N_5 + W_2.N_2^2 + 2.W_3.N_2^3 = 0 \quad (4.1)$$

Nível 2

$$R_1.N_1 - R_2.N_2 + g_{32}.N_3 + g_{42}.N_4 + g_{52}.N_5 + g_{62}.N_6 - g_{21}.N_2 + W.N_1.N_5 - 2.W_2.N_2^2 - 3.W_3.N_2^3 = 0 \quad (4.2)$$

Nível 3

$$g_{43}.N_4 + g_{53}.N_5 + g_{63}.N_6 - (g_{32} + g_{31}).N_3 + W.N_1.N_5 = 0 \quad (4.3)$$

Nível 4

$$R_2.N_2 - R_3.N_4 + g_{54}.N_5 + g_{64}.N_6 - (g_{43} + g_{42} + g_{41}).N_4 + W_2.N_2^2 = 0 \quad (4.4)$$

Nível 5

$$g_{65}.N_6 - (g_{54} + g_{53} + g_{52} + g_{51}).N_5 - W.N_1.N_5 = 0 \quad (4.5)$$

Nível 6

$$R_3.N_4 - (g_{65} + g_{64} + g_{63} + g_{62} + g_{61}).N_6 + W_3.N_2^3 = 0 \quad (4.6)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 = 1 \quad (4.7)$$

As taxas de bombeamento (R_i) são dadas por $s_i I / h\nu$ onde s_i é a seção transversal de absorção da transição, I é a intensidade do laser e $h\nu$ é a energia do fóton. A taxa de relaxação γ_{ij} corresponde aos decaimentos radiativo e não radiativo do nível i ao nível j . A taxa de decaimento radiativo é determinado pela teoria de Judd Ofelt em cristais de zirconia [58]. A taxa de relaxação não radiativa é dada por [43]:

$$W_{NR} = B. e^{-a \cdot \Delta E} \cdot (n(w, T) + 1)^p \quad (4.8)$$

onde

$n(w, T) = 1 / (e^{\hbar w / KT} - 1)$ é o número de ocupação de Bose – Einstein; $p = \Delta E / \hbar w$ representa o número de fônons que podem ser emitidos durante o processo de relaxação; $\hbar w$ é a energia do fônon, K é a constante de Boltzman, T é a temperatura, ΔE é a diferença de energia entre os níveis, a e B são constantes próprias do material.

Na literatura não há dados disponíveis das constantes em nanocristais, no entanto, para fazer uma estimativa, foram considerados os valores de a e B conhecidos para vidros fluoroindatos que tem frequência fonônica da mesma ordem de grandeza que o cristal de ZrO_2 . Estes valores são:

$$a = 5.19 \cdot 10^{-3} \text{ cm} ; B = 1.59 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}; \hbar w = 507 \text{ cm}^{-1}; KT = 209 \text{ cm}^{-1}.$$

De igual forma podem ser usados os dados dos vidros ZBLA cuja base formadora é zirconia e cuja energia do fônon (500 cm^{-1}) é similar a vidros fluoroindatos.

Os resultados obtidos estão na Tabela 4.1.

Transição	Força de oscilador *10 ⁶ [58]	Taxa de transição radiativa (s ⁻¹) [58]	ΔE (cm ⁻¹)	Taxa de transição não radiativa (s ⁻¹) [43]	Taxa de transição total (s ⁻¹)	Símbolo
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	0.00381	0.0452	2025.93	624598.37	624598.41	g_{65}
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	0.440	33	5094.24	0.1327	33.1327	g_{64}
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1.05	211	8347.24	1.11*10 ⁻⁸	211	g_{63}
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1.05	586	13888.89	9.93*10 ⁻²¹	586	g_{62}
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	2.77	3330	20408.16	6.6025*10 ⁻³⁵	3330	g_{61}
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	0.0261	0.71	3069.36	3360.86	3361.57	g_{54}
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0.775	89.4	6321.11	0.000285	89.40	g_{53}
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1.35	549	11862.39	2.53*10 ⁻¹⁶	549	g_{52}
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1.31	1280	18382.35	1.67*10 ⁻³⁰	1280	g_{51}
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	0.611	18.7	3250.97	1353.63	1372	g_{43}
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0.382	85.5	8802.82	1.14*10 ⁻⁹	85.50	g_{42}
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	2.4	1620	15313.94	7.90*10 ⁻²⁴	1620	g_{41}
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0.529	47	5549.39	0.01358	47.01	g_{32}
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.388	163	12062.73	9.30*10 ⁻¹⁷	163	g_{31}
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1.78	218	6514.66	0.000108	218	g_{21}

Tabela 4.1. Parâmetros espectroscópicos utilizados no modelo teórico. A taxa de transição total e a soma das taxas de transição radiativa e não radiativa.

O sistema de equações (4.1)-(4.7) foi resolvido usando o programa MATHEMATICA e adotando os parâmetros da tabela 4.1. O programa utilizado está no apêndice 1 e os

parâmetros que aparecem no sistema de equações foram estimados conforme indica o apêndice 2. A solução das equações (4.1) – (4.7) considerando W , W_2 e W_3 desprezíveis, mostra que a intensidade da fluorescência do nível 5, 4 e 3 deve ser relacionada com a potência de bombeamento pelas seguintes equações respectivamente:

$$I_f = \frac{K.P^3}{A + B.P + C.P^2 + P^3} \quad (4.9)$$

$$I_f = \frac{K.P^2}{A + B.P + C.P^2 + P^3} \quad (4.10)$$

$$I_f = \frac{K.(E.P^2 + F.P^3)}{A + B.P + C.P^2 + P^3} \quad (4.11)$$

onde todos os coeficientes são positivos. I_f é a intensidade de fluorescência do processo CAF e P a potência de bombeamento. K é uma constante que depende da geometria de coleção, densidade de Er^{3+} e as secções transversais de absorção. As constantes A , B e C são relacionadas com as probabilidades de transição e as secções transversais de absorção para as transições envolvidas. (Ver Apêndice 1).

Os valores de A , B , C , E e F foram calculados e o parâmetro K foi ajustado a os dados experimentais.

Este resultado é aplicável para o caso de baixa concentração de íons Er^{3+} (0.05%).

O resultado do ajuste é mostrado nas figuras 4.22 – 4.24.

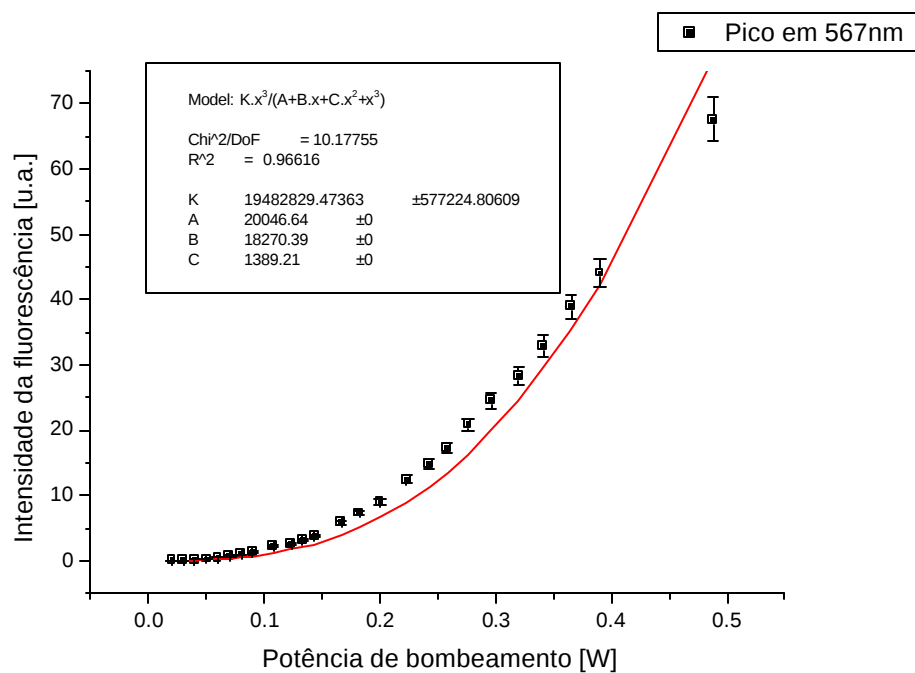


Fig.4.22. Ajuste de curva em 567 nm, amostra 0.05%

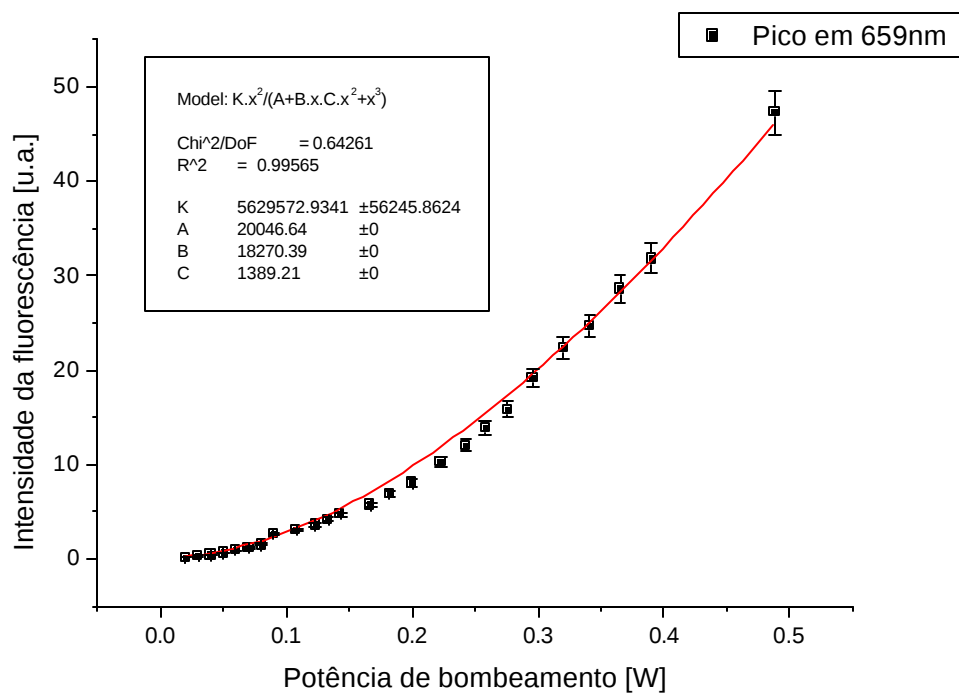


Fig.4.23. Ajuste de curva em 659 nm. (Amostra 0,05%)

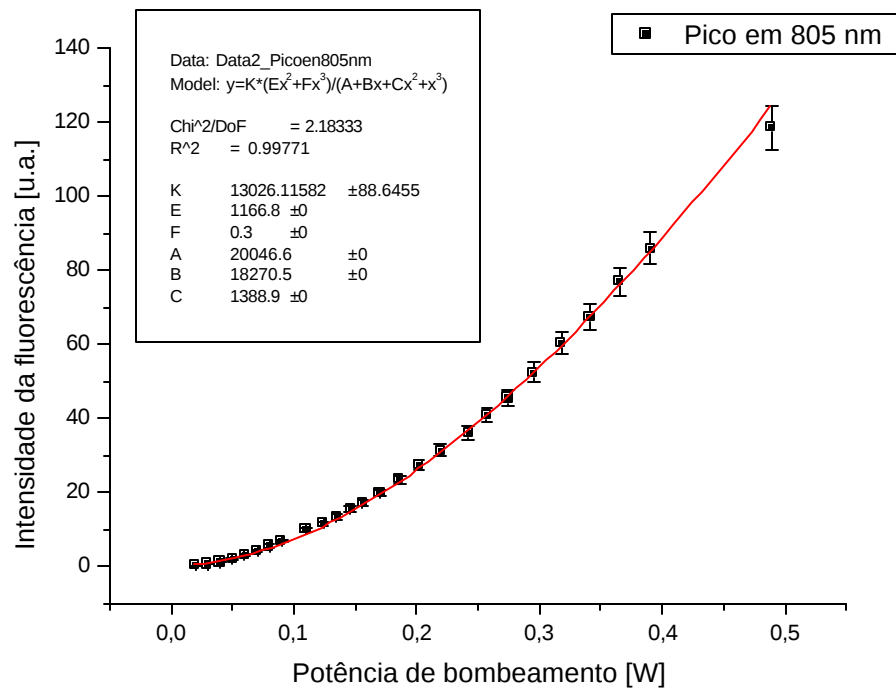


Fig.4.24. Ajuste de curva em 805 nm. (Amostra 0.05%)

Para ajustar as curvas da amostra de 2% fizemos inicialmente W_2 e W_3 iguais a zero e variamos os valores de W para observar a influência deste parâmetro.

Os resultados dos ajustes para 545 e 657 nm, com W tomando valores de 10, 100 e 1000, são mostrados nas figuras 4.25 e 4.26.

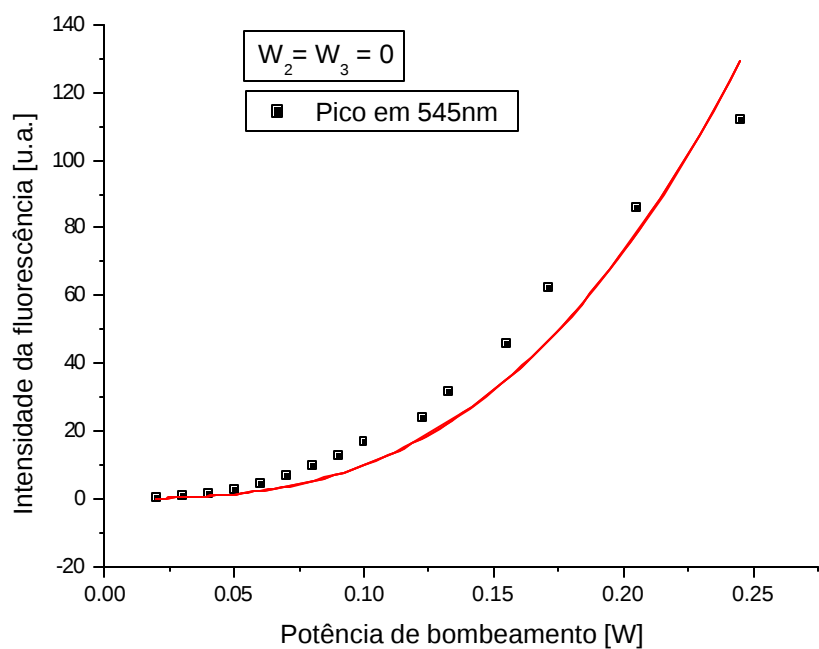


Fig.4.25. Ajuste de curva em 545 nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W. Os resultados para W=10,100 e 1000 estão superpostos.

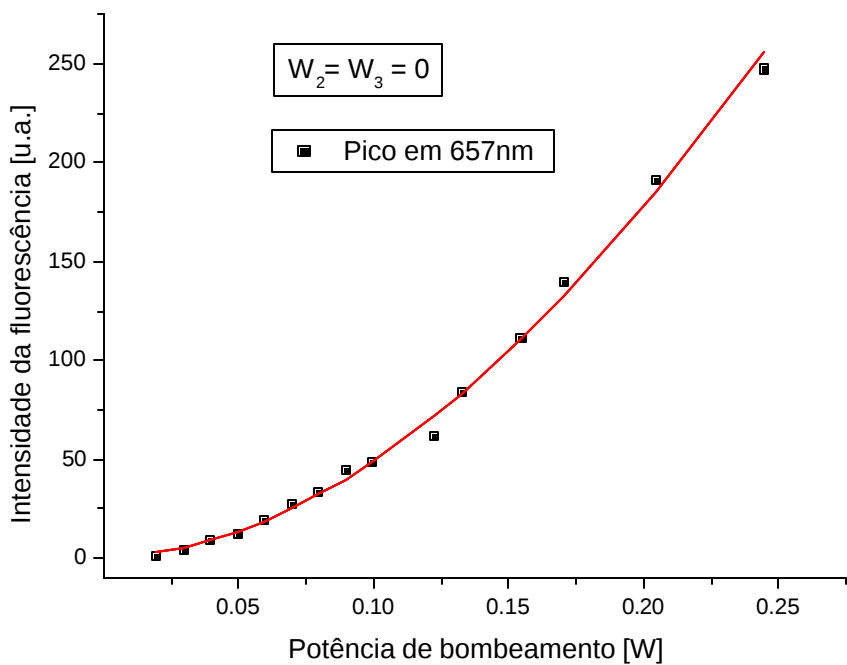


Fig.4.26. Ajuste de curva em 657 nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W. Os resultados para W=10,100 e 1000 estão superpostos.

Como é observado nas figuras 4.25 e 4.26, as soluções obtidas estão praticamente superpostas, mostrando que a influência do parâmetro W é nula.

Para investigar a influencia de W_2 , fazemos W e W_3 iguais a zero. As figuras 4.27 e 4.28 mostram o ajuste em 561 e 657 nm, respectivamente.

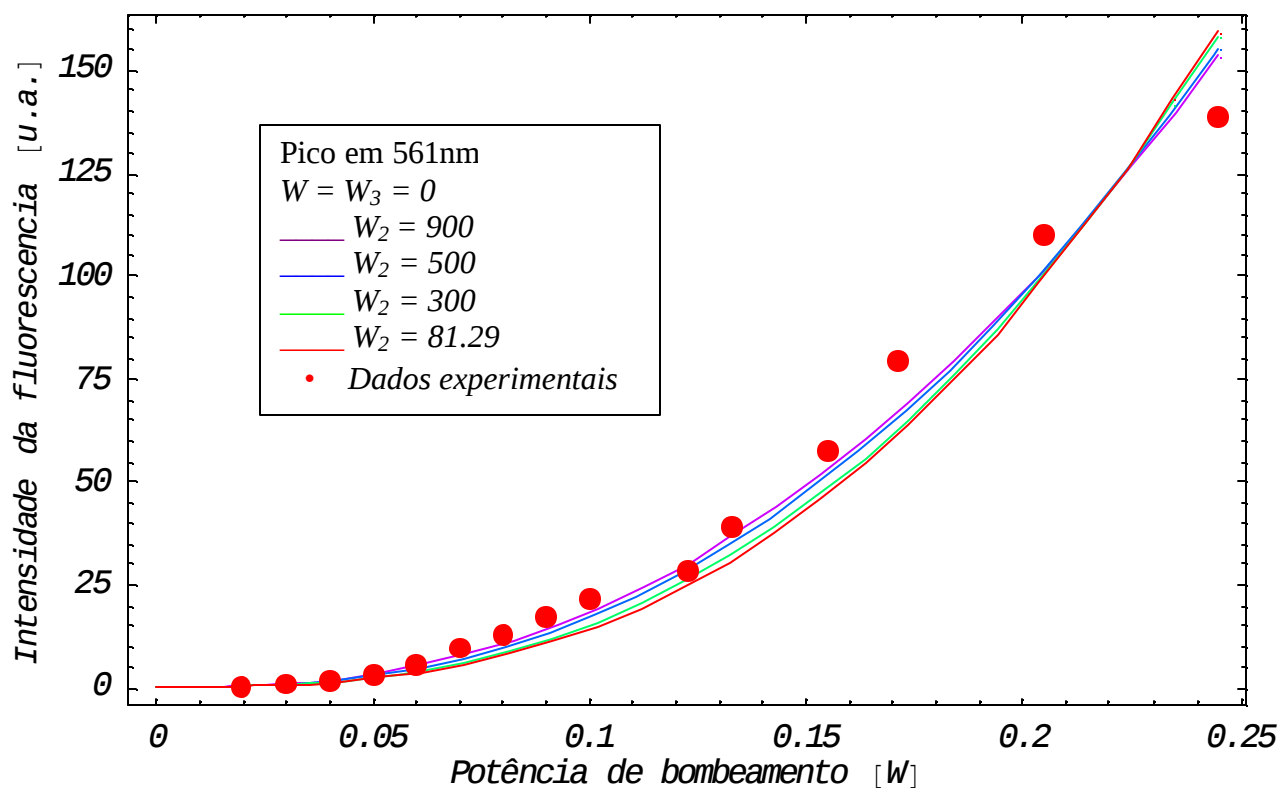


Fig.4.27. Ajuste de curva em 561 nm,(amostra 2%) para diferentes valores de W_2 .

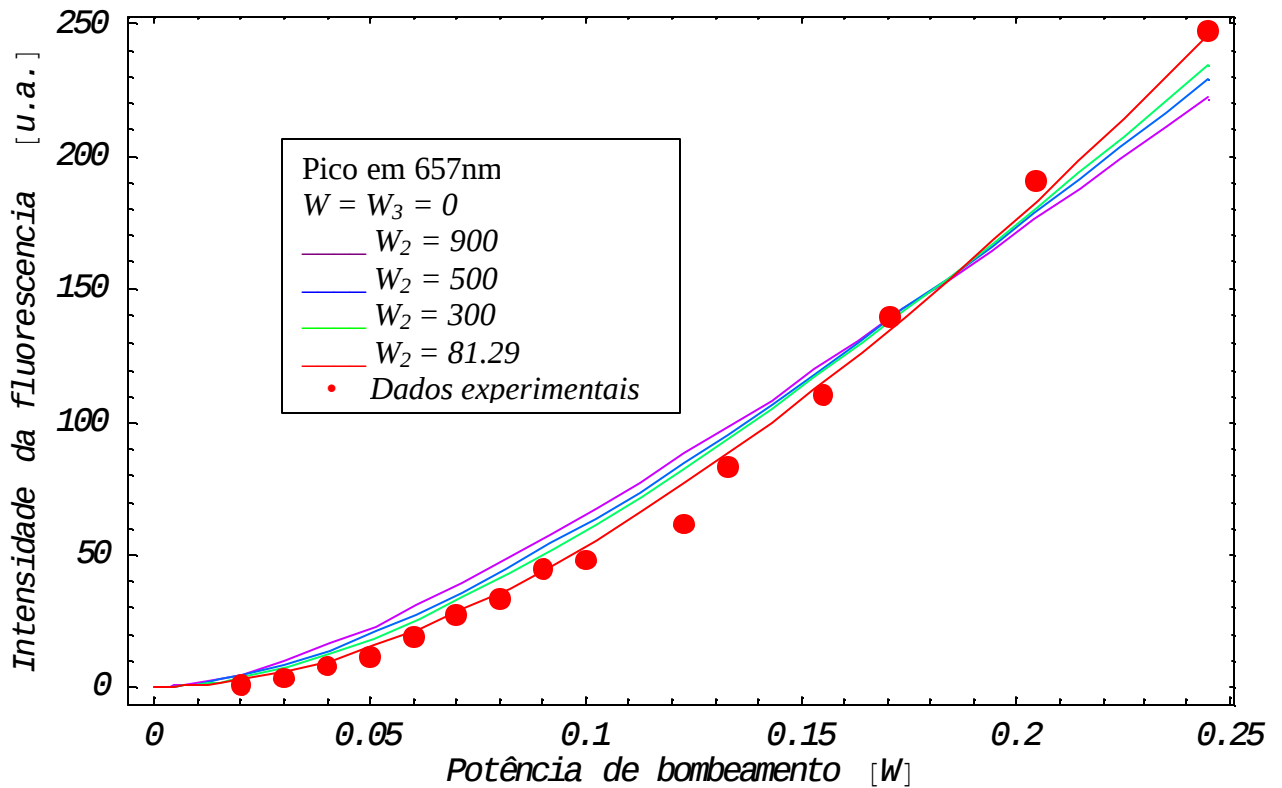


Fig.4.28. Ajuste de curva em 657nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W_2 .

O ajuste da emissão verde (Fig. 4.27) é melhor com valores de W_2 altos e o ajuste em vermelho é melhor com valores de W_2 menores. O parâmetro W_2 tem muita importância sobre a emissão em vermelho já que este mecanismo é um dos encarregado de popular o estado $^4F_{9/2}$. O parâmetro W_3 deve influenciar a emissão em verde mais que W_2 e não influir no ajuste em vermelho, então ajustamos W_2 a emissão em vermelho com mínimo erro possível. O valor calculado foi $W_2 = 81,29$. Para fazer uma aproximação a W_3 tomamos a relação W_2/W_3 estimada em vidros fluoroindatos [55]. Os resultados dos ajustes em 561nm e 657nm são mostrados nas figuras 4.29 e 4.30 respectivamente. Destas figuras podemos observar que o parâmetro W_3 melhora o ajuste em 561nm e que o ajuste em 657 nm permanece praticamente igual. O valor estimado de W_3 que ajusta com erro mínimo foi de 1500. Então, podemos concluir que o processo de transferência de energia incluindo diadas e triadas de íons esta acontecendo.

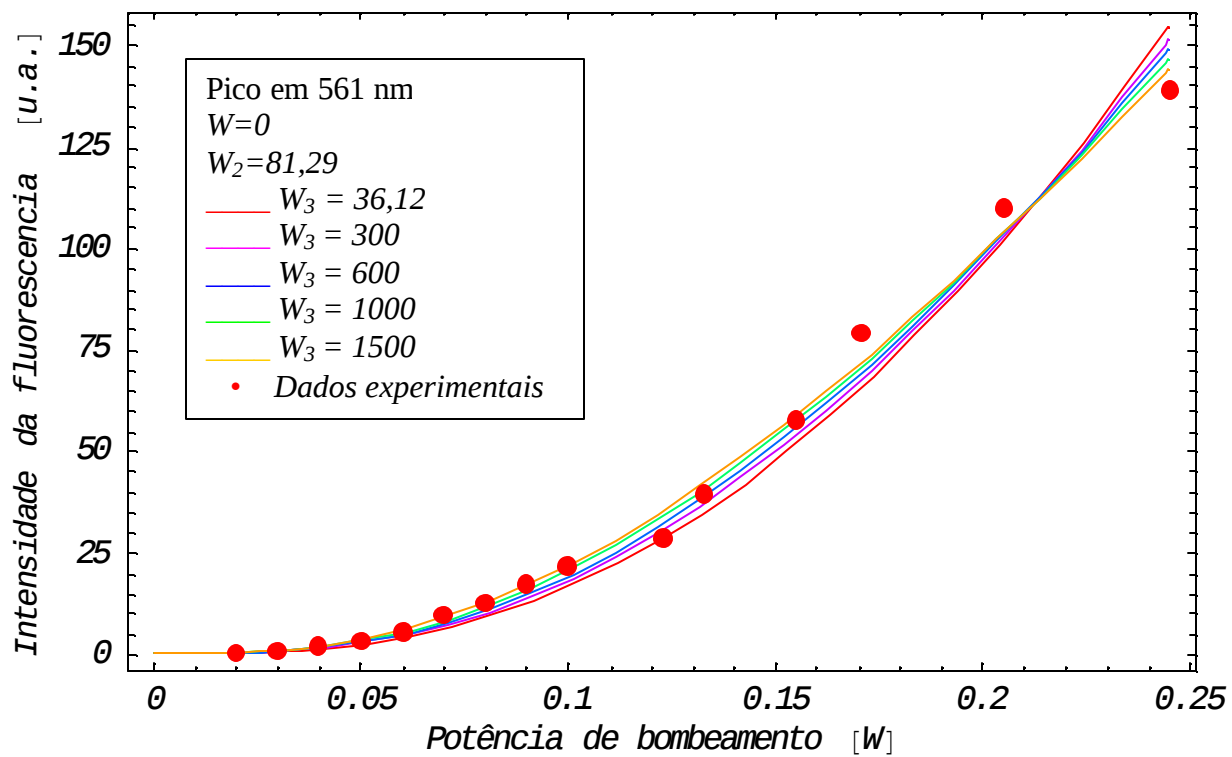


Fig.4.29. Ajuste de curva em 561nm,(amostra 2%) para diferentes valores de W_3 .

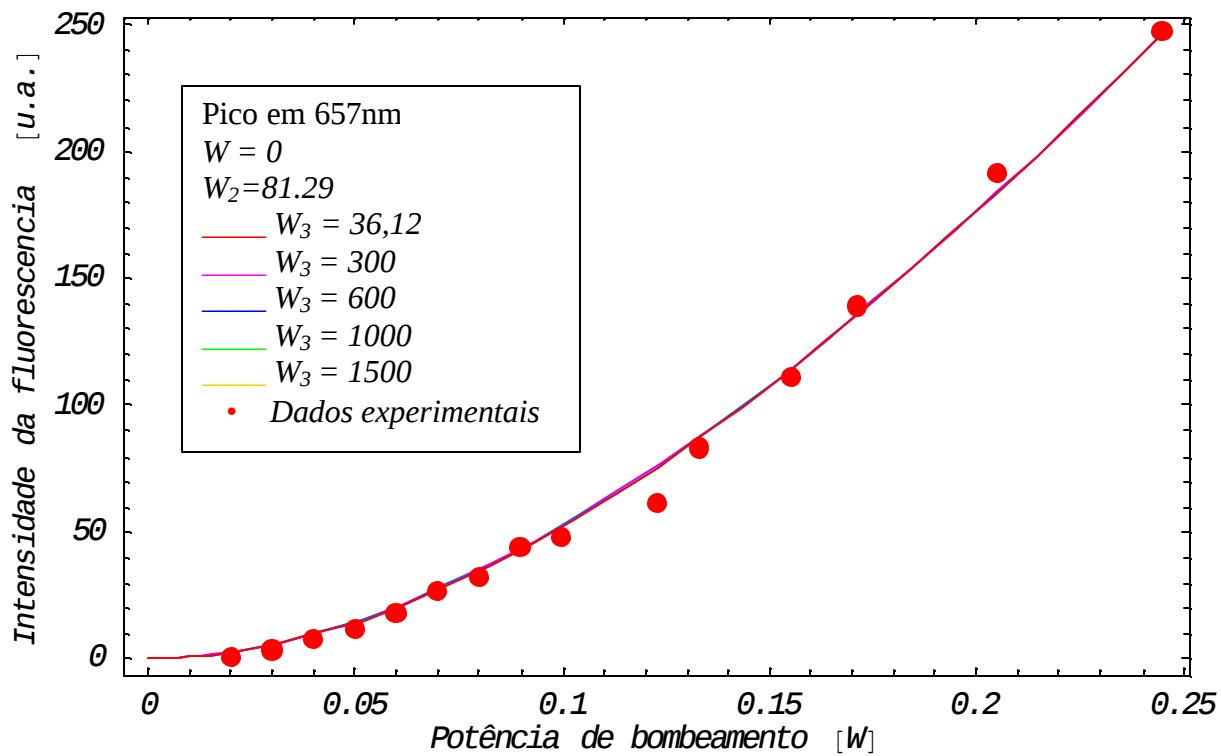


Fig.4.30. Ajuste da curva em 657nm, (amostra 2%) para diferentes valores de W_3 .

4.7 MEDIDAS DE TEMPOS DE VIDA

4.7.1 DESCRIÇÃO

O objetivo desta experiência é estudar as variações de tempo de vida com a concentração para um tamanho de partícula constante.

A fonte utilizada foi um laser pulsado Nd-YAG gerando o segundo harmônico em 532nm com duração do pulso de aproximadamente 20 ns. O laser incide sobre a amostra e o sinal de fluorescência é coletado por uma lente L1 de distância focal 5 cm, dispersado em um espectrômetro de 0,25 m e detectado usando uma fotomultiplicadora de GaAs. Os sinais foram levados a um osciloscópio rápido (100 MHz), amplificados em um lock-in e processados em um computador. A Figura 4.31 mostra a montagem experimental.

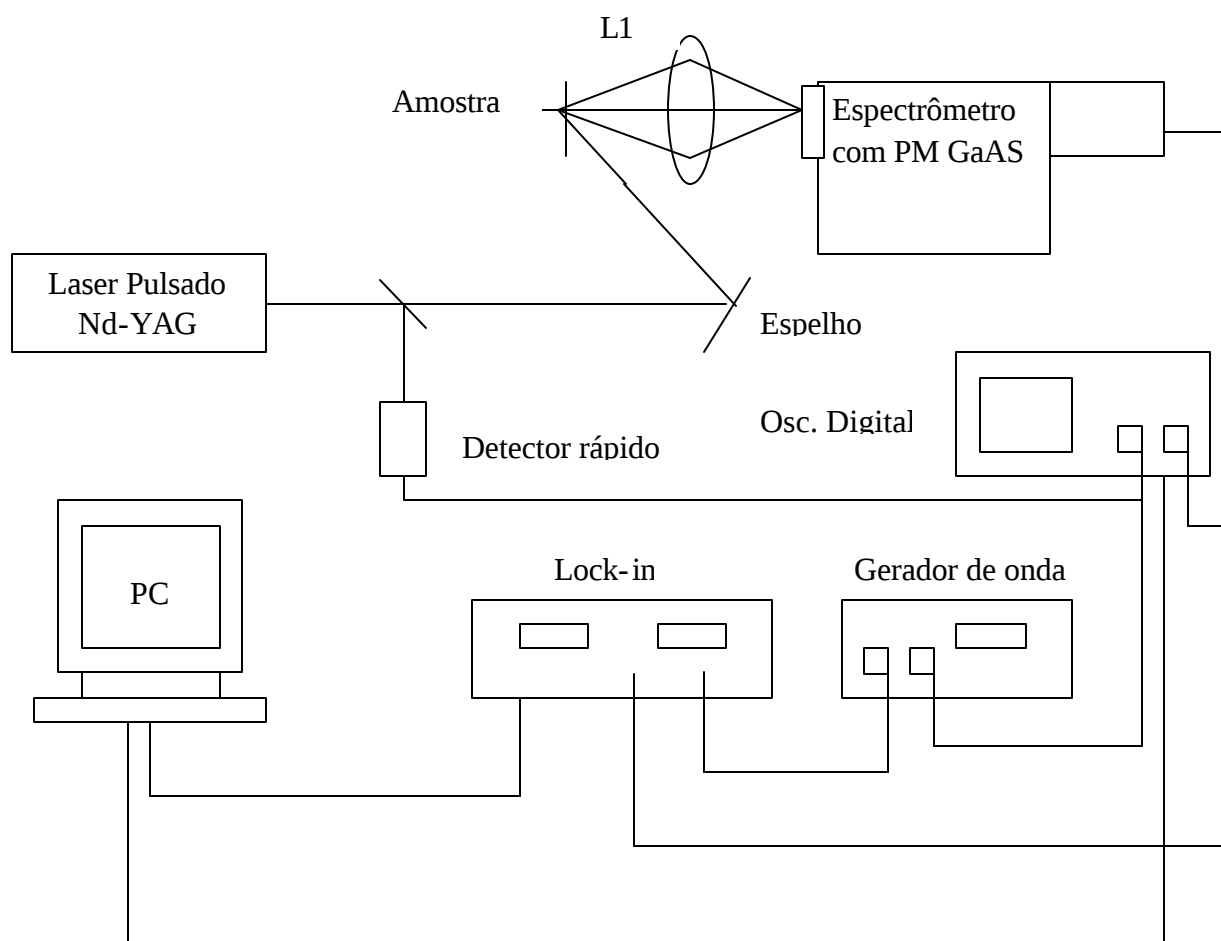


Figura 4.31. Montagem experimental

4.7.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de emissão bombeando com 532 nm é mostrado na figura 4.32. Os sinais do laser e dos tempos de decaimento das amostras em 547 nm são mostradas nas figuras 4.33.

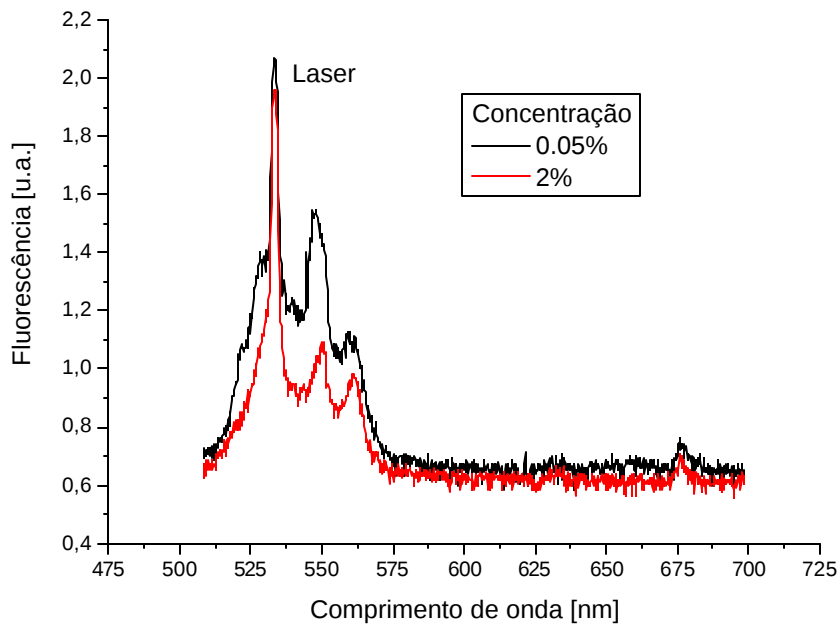


Figura 4.32. Espectro de emissão bombeando com 532 nm.

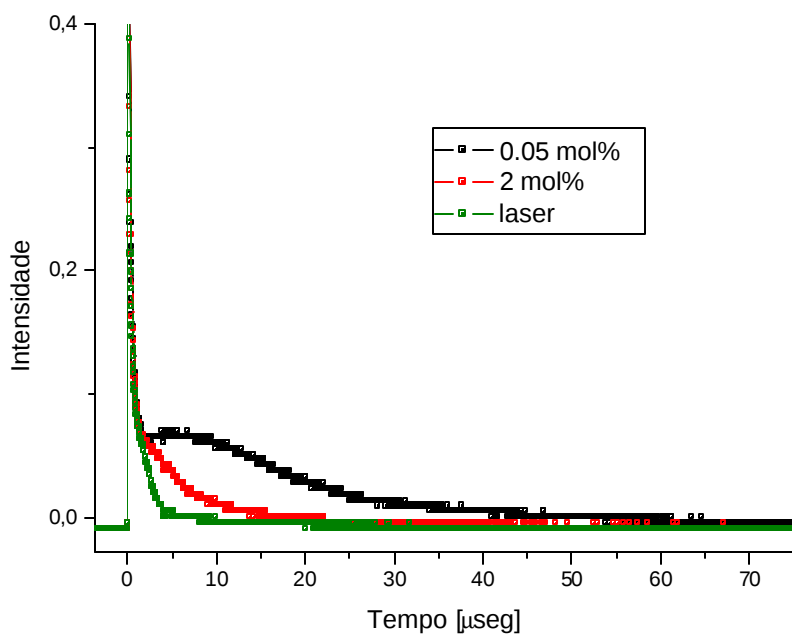


Figura 4.33. Dinâmica da luminescência em 547 nm. Transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Esta figura indica que a eletrônica limita a velocidade de resposta em torno de 2 μ s.

Novamente observamos que a emissão da amostra de 2% é menor que a de 0,05%. Isso é atribuído ao processo de relaxação cruzada, descrito nas seções anteriores.

Na figura 4.33 observamos que o tempo de vida na amostra de 0.05% é maior que a de 2%. Para explicar este fenômeno, o tempo de vida pode-se expressar como:

$$t = \frac{1}{W_{RAD} + W_{NR} + W_{ET}} \quad (4.11)$$

onde W_{RAD} é a taxa de emissão radiativa (fóton) e W_{NR} é a taxa de emissão não radiativa (multifonônica). O termo W_{ET} é a taxa de transferência de energia entre os íons vizinhos de terras raras. Para uma interação dipolo-dipolo, W_{ET} varia com o inverso da sexta potência da distância interatômica entre o íon doador e o aceitador. Considerando que o termo W_{ET} é desprezível para amostras com baixa concentração de Er^{3+} (0.05%), o tempo de vida dependeria então de W_{RAD} e W_{NR} . O termo W_{RAD} depende basicamente da morfologia e simetria da rede e o termo W_{NR} depende do espectro fonônico da matriz. Portanto o tempo de vida pode variar como resultado das modificações na simetria local ou no espectro fonônico ou em ambos [59]. Daí as amostras com alta concentração terem tempos de vida mais curtos. Para a amostra de 0.05% fazemos um ajuste com uma curva exponencial simples e os resultados são mostrados nas figura 4.34 e 4.35. O tempo de vida estimado para o nível $^4S_{3/2}$ foi de $\sim 20\mu s$, o qual é da mesma ordem de grandeza do valor medido para cristais de zirconia estabilizado com yttria cujo tempo de vida do nível $^4S_{3/2}$ é $\sim 65 \mu s$ [60].

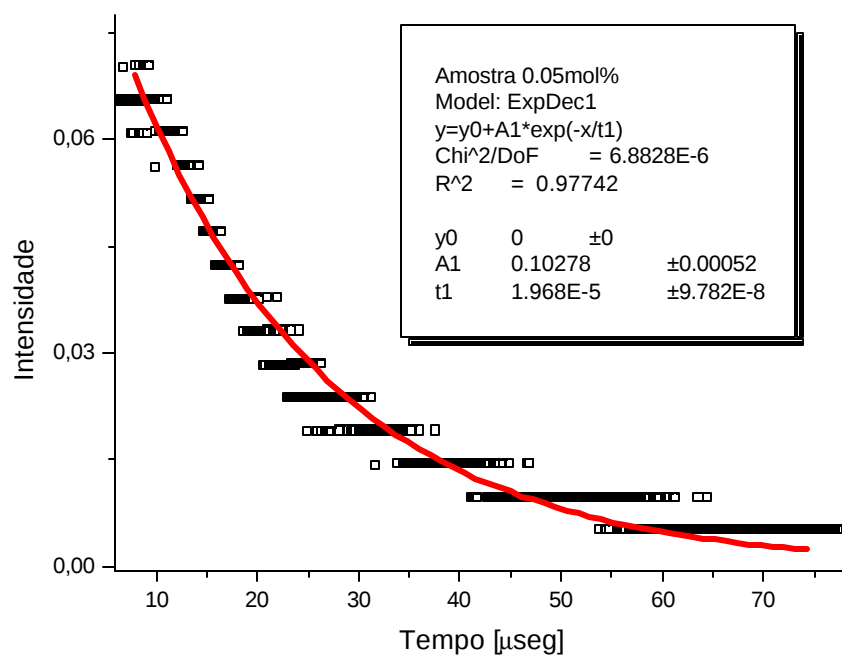


Fig. 4.34. Dinâmica de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (Amostra 0,05%). Escala linear

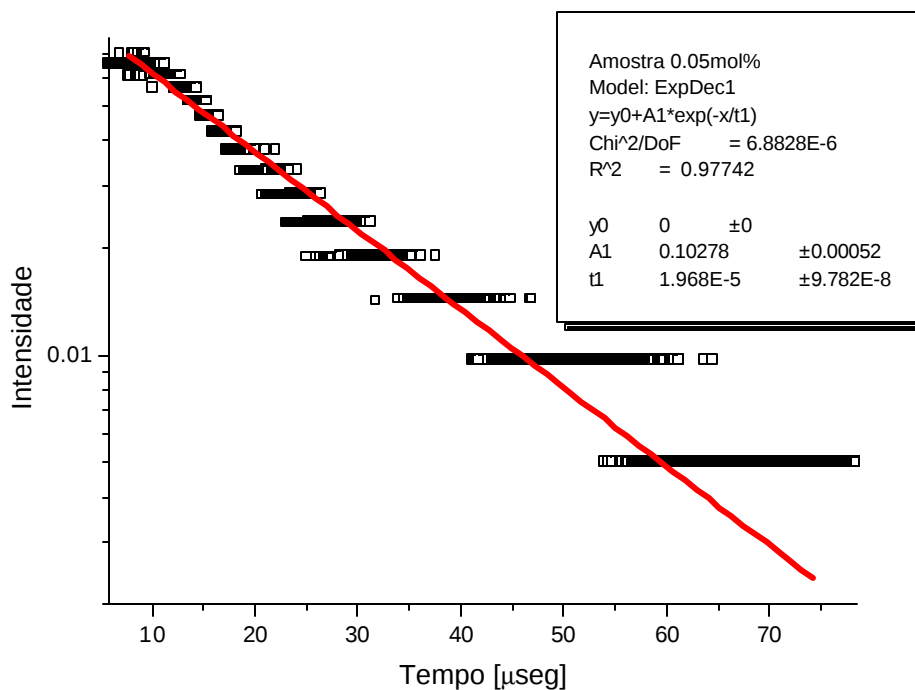


Fig. 4.35. Dinâmica de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (Amostra 0,05%). Escala logarítmica.

Na amostra de 2% existe transferência de energia e, portanto, o tempo de vida é mais curto. A figura 4.36 mostra a função de transferência $P(t)$ dada pelas equações 3.11 e 3.13 onde o modelo de Inokuti-Hirayama foi usado. A inclinação da reta corresponde ao valor $3/\tau$. Em nosso caso este valor foi de 0,45 o qual mostra que a interação é principalmente dipolo-dipolo.

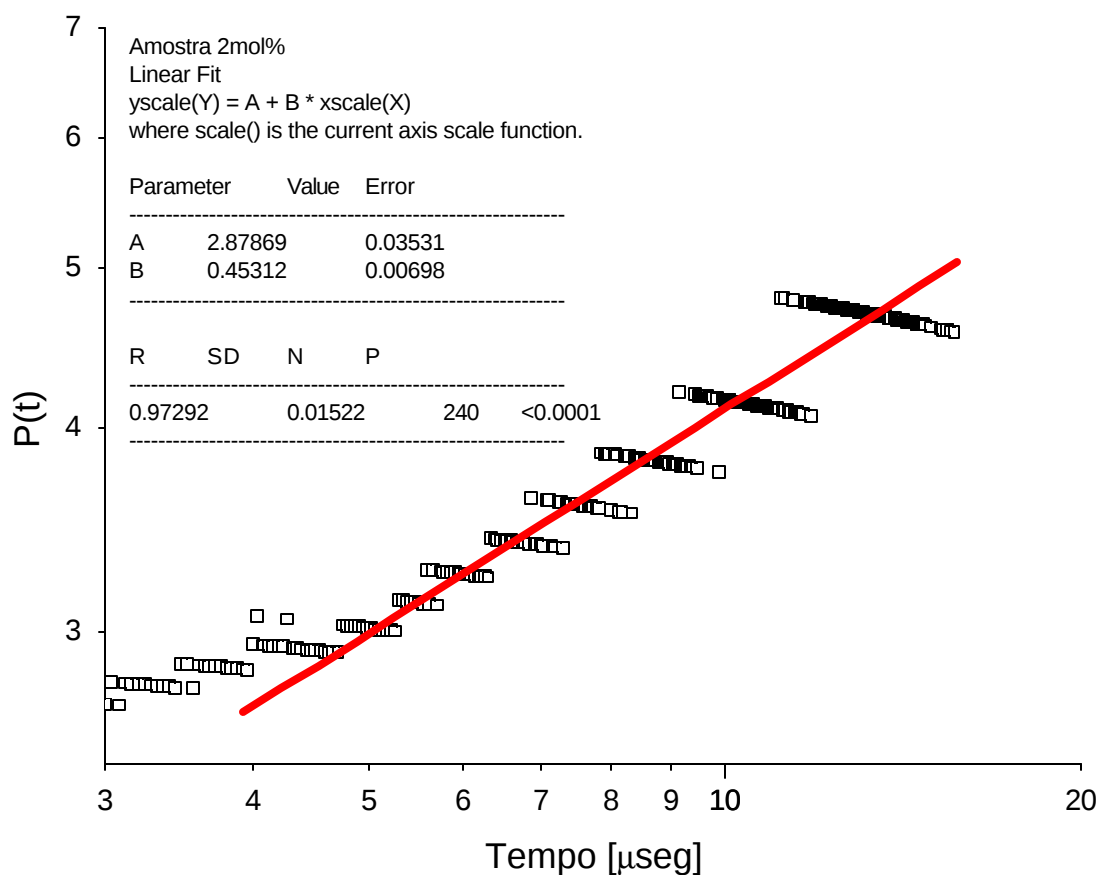


Fig. 4.36. Função de transferência $P(t)$

A Fig. 4.37 mostra a dinâmica de fluorescência da amostra de 2%

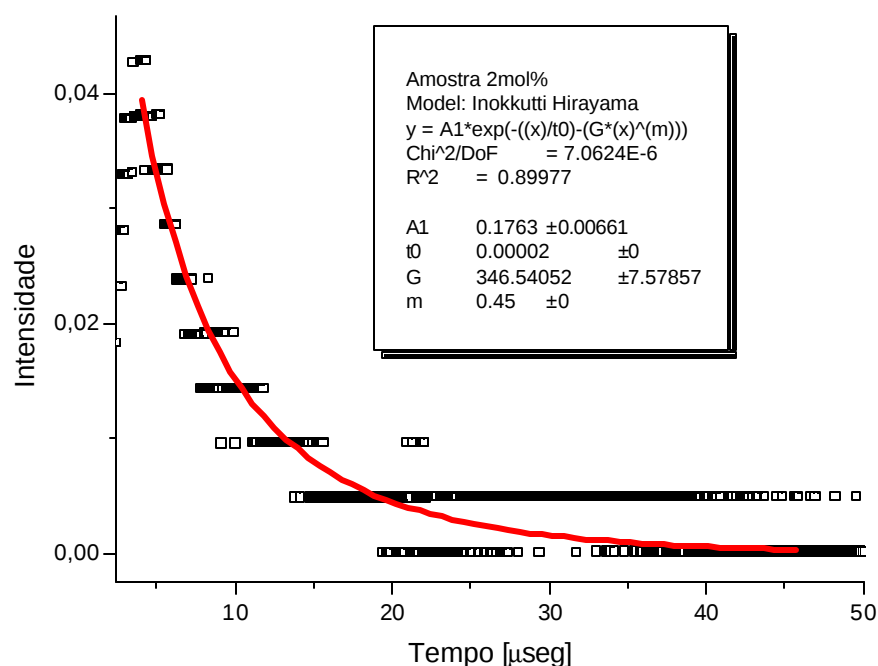


Fig. 4.37. Dinâmica de luminescência da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Amostra 2%.

Nesta figura o ajuste foi realizado usando o modelo de Inokkuti-Hirayama (3.11 e 312)

$$P(t) = \frac{4pR_0^3}{3} x \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \left(\frac{t}{t_0}\right)^{3/s} \equiv gt^{3/s}$$

onde x é a concentração de receptores e R_0 é o raio crítico definido como a distância a qual a taxa de TE para um par de íons isolados é igual à taxa de decaimento espontâneo dos doadores. Em nosso caso o parâmetro $\gamma = G$ e $3/s = m$. Com o valor de γ calculamos o raio crítico R_0 . O resultado é comparado com a distância media entre íons Er^{3+} através da expressão R_{med} ($R_{med} = (4\pi x/3)^{-1/3}$) supondo uma distribuição homogênea dos íons ativos. O resultado se mostra na tabela 4.2.

O valor da densidade usado para calcular a concentração foi tomado do valor em “bulk” $r = 5.9 \text{ g/cm}^3$ [60].

Tabela 4.2 Comparação entre o raio crítico e a distância média entre íons de Er^{3+}

Concentração		Emissão	Raio crítico R_0	Raio médio
Mol%	cm^{-3}	[nm]	[Å]	R_{med} [Å]
2	$5,7 \times 10^{20}$	547	7,34	7,45

Podemos observar que o raio crítico e o raio médio são similares, do qual podemos concluir que para a amostra estudada se a distribuição dos íons é uniforme temos que a taxa de transferência de energia é igual a taxa de decaimento radiativo.

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES.

Neste trabalho foi demonstrado que o processo de conversão ascendente de frequências CAF pode acontecer em nanocristais de óxido de zirconia dopados com érbio. O espectro de absorção mostra um aumento da largura das bandas de absorção, a qual é maior que a dos vidros e cristais. Este aumento é um impedimento para estudos de avalanche de fótons, já que as bandas se superpõem e o bombeamento inicial a um estado não ressonante é pouco provável. O fenômeno de relaxação cruzada tem um papel importante na fluorescência das amostras com altas concentrações de íon érbio, diminuindo a fluorescência do estado $^4S_{3/2}$, no caso da amostra com 2%, exceto para o bombeamento em 1420nm. Da dependência da fluorescência com a potência de bombeamento, foi determinada a ordem de conversão ascendente de frequências para a emissão verde. Dois fótons participam no processo quando bombeamos com 650 nm e 980 nm e de três quando bombeamos com 1420 nm. Para a emissão vermelha, foi observado que dois fótons participam da CAF quando bombeamos com 980 e 1420 nm.

Do ajuste realizado aos dados experimentais do esquema de bombeamento com 1420nm utilizando um modelo teórico baseado nas equações de taxa, se determinou a influência dos parâmetros de transferência de energia W_1 , W_2 e W_3 , sendo $W_3 > W_2$ mostrando que a interação entre tríades é a maior.

O estudo do comportamento dinâmico da fluorescência mostrou que o tempo de vida da amostra com baixa concentração (0.05%) é de mesma ordem que o material em “bulk”. O análise da função de transferência $P(t)$ mostra que a interação é principalmente do tipo dipolo-dipolo. O decaimento temporal da CAF na amostra de 2% ajusta-se ao modelo de Inokuti-Hirayama. A comparação dos raios crítico e médio determino que se a distribuição dos íons é uniforme temos que a taxa de transferência de energia é igual a taxa de decaimento radiativo.

APÊNDICE 1.

Soluções das equações de taxa usando os valores dados na tabela 1.

Para resolver o sistema de equações (4.1) – (4.9), usamos o software MATHEMATICA em forma algébrica fazendo inicialmente $W=0$.

Nas equações foi introduzida a variável A_{ij} que seria o equivalente de g_{ij} da tabela 1.

$$R2 = a * R1$$

$$R3 = b * R1$$

$$A6 = A65 + A64 + A63 + A62 + A61$$

$$A5 = A54 + A53 + A52 + A51$$

$$A4 = A43 + A42 + A41$$

$$A3 = A32 + A31$$

```
Simplify[Solve[
{ R1 * N1 - R2 * N2 - A21 * N2 + A32 * N3 + A42 * N4 + A52 * N5 + A62 * N6 + W * N1 * N5 == 0,
  A43 * N4 + A53 * N5 + A63 * N6 - A3 * N3 + W * N1 * N5 == 0,
  R2 * N2 - R3 * N4 + A54 * N5 + A64 * N6 - A4 * N4 == 0,
  A65 * N6 - A5 * N5 - W * N1 * N5 == 0,
  R3 * N4 - A6 * N6 == 0,
  N1 + N2 + N3 + N4 + N5 + N6 == 1}, {N1, N2, N3, N4, N5, N6}]]
```

Cuja solução é:

$$\begin{aligned}
 \{ \{ N1 \rightarrow & (A21 A3 (-A4 A5 A6 + (A5 (-A6 + A64) + A54 A65) R3) + R2 (A32 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + \\
 & A3 (-A4 A5 A6 + A42 A5 A6 + (A5 (-A6 + A62 + A64) + (A52 + A54) A65) R3))) / \\
 & ((A32 - R1) R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + A21 A3 (-A4 A5 A6 + (-A5 A6 + A5 A64 + A54 A65) R3) + \\
 & A3 (A42 A5 A6 R2 - A5 A6 R1 R2 - A4 A5 A6 (R1 + R2) - A5 A6 R1 R3 + A5 A64 R1 R3 + A54 A65 R1 R3 - \\
 & A5 A6 R2 R3 + A5 A62 R2 R3 + A5 A64 R2 R3 + A52 A65 R2 R3 + A54 A65 R2 R3 - A5 R1 R2 R3 - A65 R1 R2 R3)) , \\
 N3 \rightarrow & (R1 R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3)) / (- (A32 - R1) R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + \\
 & A21 A3 (A4 A5 A6 + (A5 A6 - A5 A64 - A54 A65) R3) + \\
 & A3 (-A42 A5 A6 R2 + A5 A6 R1 R2 + A4 A5 A6 (R1 + R2) + A5 A6 R1 R3 - A5 A64 R1 R3 - A54 A65 R1 R3 + \\
 & A5 A6 R2 R3 - A5 A62 R2 R3 - A5 A64 R2 R3 - A52 A65 R2 R3 - A54 A65 R2 R3 + A5 R1 R2 R3 + A65 R1 R2 R3)) , \\
 N2 \rightarrow & (A3 R1 (A4 A5 A6 + (A5 (A6 - A64) - A54 A65) R3)) / (- (A32 - R1) R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + \\
 & A21 A3 (A4 A5 A6 + (A5 A6 - A5 A64 - A54 A65) R3) + \\
 & A3 (-A42 A5 A6 R2 + A5 A6 R1 R2 + A4 A5 A6 (R1 + R2) + A5 A6 R1 R3 - A5 A64 R1 R3 - A54 A65 R1 R3 + \\
 & A5 A6 R2 R3 - A5 A62 R2 R3 - A5 A64 R2 R3 - A52 A65 R2 R3 - A54 A65 R2 R3 + A5 R1 R2 R3 + A65 R1 R2 R3)) , \\
 N5 \rightarrow & (A3 A65 R1 R2 R3) / (- (A32 - R1) R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + \\
 & A21 A3 (A4 A5 A6 + (A5 A6 - A5 A64 - A54 A65) R3) + \\
 & A3 (-A42 A5 A6 R2 + A5 A6 R1 R2 + A4 A5 A6 (R1 + R2) + A5 A6 R1 R3 - A5 A64 R1 R3 - A54 A65 R1 R3 + \\
 & A5 A6 R2 R3 - A5 A62 R2 R3 - A5 A64 R2 R3 - A52 A65 R2 R3 - A54 A65 R2 R3 + A5 R1 R2 R3 + A65 R1 R2 R3)) , \\
 N4 \rightarrow & (A3 A5 A6 R1 R2) / (- (A32 - R1) R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + \\
 & A21 A3 (A4 A5 A6 + (A5 A6 - A5 A64 - A54 A65) R3) + \\
 & A3 (-A42 A5 A6 R2 + A5 A6 R1 R2 + A4 A5 A6 (R1 + R2) + A5 A6 R1 R3 - A5 A64 R1 R3 - A54 A65 R1 R3 + \\
 & A5 A6 R2 R3 - A5 A62 R2 R3 - A5 A64 R2 R3 - A52 A65 R2 R3 - A54 A65 R2 R3 + A5 R1 R2 R3 + A65 R1 R2 R3)) , \\
 N6 \rightarrow & (A3 A5 R1 R2 R3) / (- (A32 - R1) R2 (A43 A5 A6 + A5 A63 R3 + A53 A65 R3) + \\
 & A21 A3 (A4 A5 A6 + (A5 A6 - A5 A64 - A54 A65) R3) + \\
 & A3 (-A42 A5 A6 R2 + A5 A6 R1 R2 + A4 A5 A6 (R1 + R2) + A5 A6 R1 R3 - A5 A64 R1 R3 - A54 A65 R1 R3 + \\
 & A5 A6 R2 R3 - A5 A62 R2 R3 - A5 A64 R2 R3 - A52 A65 R2 R3 - A54 A65 R2 R3 + A5 R1 R2 R3 + A65 R1 R2 R3)) \} \}
 \end{aligned}$$

Fazendo $R1 = cP$

A solução para N5 pode ser expressa como:

$$\begin{aligned}
 & (aA3A65bc^3P^3) / \\
 & (A21A3A4A5A6 + ((1+a) A3A4A5A6c - aA3A42A5A6c - aA32A43A5A6c + A21A3 (A5 (A6 - A64) - A54A65) bc) \\
 & P + (aA43A5A6c^2 - aA3A5A62bc^2 - aA3A5A64bc^2 - aA3A52A65bc^2 - aA3A54A65bc^2 - \\
 & aA32 (A5A63 + A53A65) bc^2 + A3 (A5 (A6 - A64) - A54A65) bc^2 + aA3A5A6 (1+b) c^2) P^2 + \\
 & (aA3A5bc^3 + aA3A65bc^3 + a (A5A63 + A53A65) bc^3) P^3)
 \end{aligned}$$

Esta solução tem a forma:

$$N_5 = E.P^3 / (A^* + B^* P + C^* P^2 + D^* P^3)$$

Multiplicando pela constante K , dividindo por D^{*} e fazendo:

$$K^* = K.E / D^* ; A = A^* / D^* ; B = B^* / D^* ; C = C^* / D^*$$

temos que a intensidade de fluorescência do nível 5 tem a forma:

$$I_f = \frac{K^*.P^3}{A + B.P + C.P^2 + P^3} \quad (A.1)$$

Para N4 a solução é:

$$\begin{aligned} & (aA_3 A_5 A_6 c^2 p^2) / \\ & (A_{21} A_3 A_4 A_5 A_6 + (1 + a) A_3 A_4 A_5 A_6 c - aA_3 A_4 A_5 A_6 c - aA_{32} A_4 A_5 A_6 c + A_{21} A_3 (A_5 (A_6 - A_{64}) - A_{54} A_{65}) b c) \\ & P + (aA_4 A_5 A_6 c^2 - aA_3 A_5 A_6 b c^2 - aA_3 A_5 A_6 b c^2 - aA_3 A_5 A_6 b c^2 - aA_3 A_5 A_6 b c^2 - \\ & aA_{32} (A_5 A_{63} + A_{53} A_{65}) b c^2 + A_3 (A_5 (A_6 - A_{64}) - A_{54} A_{65}) b c^2 + aA_3 A_5 A_6 (1 + b) c^2) P^2 + \\ & (aA_3 A_5 b c^3 + aA_3 A_6 b c^3 + a(A_5 A_{63} + A_{53} A_{65}) b c^3) P^3) \end{aligned}$$

A qual tem a forma:

$$N_4 = E.P^2 / (A^* + B^* P + C^* P^2 + D^* P^3)$$

Multiplicando pela constante K, dividindo por D^{*} e fazendo

$$K^* = K.E / D^* ; A = A^* / D^* ; B = B^* / D^* ; C = C^* / D^*$$

temos que a intensidade de fluorescência do nível 4 é da forma:

$$I_f = \frac{K^*.P^2}{A + B.P + C.P^2 + P^3} \quad (A.2)$$

Em forma análoga a solução para N3 é:

$$\begin{aligned} & (a A43 A5 A6 c^2 P^2 + a (A5 A63 + A53 A65) b c^3 P^3) / \\ & (A21 A3 A4 A5 A6 + (1 + a) A3 A4 A5 A6 c - a A3 A42 A5 A6 c - a A32 A43 A5 A6 c + A21 A3 (A5 (A6 - A64) - A54 A65) b c) \\ & P + (a A43 A5 A6 c^2 - a A3 A5 A62 b c^2 - a A3 A5 A64 b c^2 - a A3 A52 A65 b c^2 - a A3 A54 A65 b c^2 - \\ & a A32 (A5 A63 + A53 A65) b c^2 + A3 (A5 (A6 - A64) - A54 A65) b c^2 + a A3 A5 A6 (1 + b) c^2) P^2 + \\ & (a A3 A5 b c^3 + a A3 A65 b c^3 + a (A5 A63 + A53 A65) b c^3) P^3 \end{aligned}$$

A forma da solução é:

$$N3 = (K_1.P^2 + K_2.P^3) / (A^* + B^* P + C^* P^2 + D^* P^3)$$

Multiplicando pela constante K, dividindo por D* e fazendo:

$$A = A^* / D^*; \quad B = B^* / D^*; \quad C = C^* / D^*; \quad E = K_1 / D^*; \quad F = K_2 / D^*$$

temos que a intensidade de fluorescência do nível 3 é da forma:

$$I_f = \frac{K.(E.P^2 + F.P^3)}{A + B.P + C.P^2 + P^3} \quad (A.3)$$

APÊNDICE 2

Nas equações (1)-(7) o termo R é a taxa de bombeamento dada por $sI/h\nu$ onde s é a seção transversal de absorção da transição, I é a intensidade do laser e $h\nu$ é a energia do fóton. Seja P a potência do bombeamento e A a área do feixe, temos que $P = IA$. Estimando valores dos parâmetros temos:

$$A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 ; \quad s = 4.64 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad [23]; \quad h\nu = 1.39 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Incluindo na equação para R , ($R=cP$) obtemos

$$R = 166.9 P \quad [\text{sec}^{-1}] \text{ , com } P \text{ em Watts. Portanto } c = 166.9$$

De forma análoga podemos escrever:

$$\frac{R_2}{R_1} = a = \frac{s_2}{s_1}$$

Como as seções transversais de absorção são proporcionais às forças do oscilador, temos da tabela 4.1 que:

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{0.382}{1.78} = a$$

De igual forma

$$\frac{s_3}{s_1} = \frac{0.440 \cdot 0.5}{1.78} = b$$

onde o fator 0.5 é introduzido como um fator de dessintonização da banda $^4F_{9/2}$, já que o bombeamento não é completamente ressonante.

Ao incluir os valores de g_{ij} tomados na tabela 4.1 nas constantes A_{ij} , as soluções para A, B, C, E e F que aparecem nas equações (A.1) – (A.3) são:

$$A = 20046,64; \quad B = 18270,39; \quad C = 1389,21; \quad E = 1166,8; \quad F = 0,3$$

REFERÊNCIAS.

1. R. N. Bhargava. "Doped nanocrystalline materials - Physics and applications" J. Lumin. 70 (1996) 85
2. B. R. Judd. "Optical absorption intensities of rare-earth ions." Phys. Rev. 127 (1962) 750.
3. G. S. Ofelt "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions." J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
4. W.T. Carnall, Hannah Crosswhite "Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in La F_3 ", (Argonne Nat Lab. Rep. 1977).
5. S. Hufner "Optical spectra of transparent rare earth compounds" .(Academic Press, New York, 1978)
6. M.J. Digonnet, "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers", (Marcel Decker, New York, 1993)
7. X. Zou, T. Izumitani, "Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er^{3+} doped glasses" J. Non-Cryst. Solids 162 (1993) 68
8. R.N. Bhargava, D. Gallagher. "Optical properties of Manganese-Doped nanocrystals of ZnS" Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 416
9. R.N. Bhargava, D. Gallagher, T. Welker. "Doped nanocrystals of semiconductors – a new class of luminescent materials" J. Lumin. 60-61 (1994) 275
10. R.N. Bhargava. "The role of impurity in doped nanocrystals" J. Lumin. 72-74 (1997) 46
11. J. Langer, N.S. Sokolov. "Nonradiative processes involving rare-earth impurities in nanostructures" Mat. Sci. Eng. B 81 (2001) 46
12. D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue, J.M. McHale. "Preparation and Fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ and comparison to $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals" J. Phys. Chem. B 102 (1998) 916
13. D.K. Williams, H. Yuan, B.M. Tissue. "Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals" J. Lumin. 83-84 (1999) 297

14. T. Igarashi, M. Ihara, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna. "Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ phosphor" *Appl. Phys. Lett.* 26 (2000) 1549
15. A.A. Bol, A. Meijerink. "Doped semiconductor nanoparticles – a new class of luminescent materials?" *J. Lumin.* 87 (2000) 315
16. A.M. Van Oijen, R. Verberk, Y. Durand, J. Schmidt, J.N. Van Lingen, A.A. Bol, A. Meijerink. "Continuous – wave two – photon excitation of individual CdS nanocrystallites" *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 830
17. D. Matsuura, "Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y_2O_3 nanocrystals" *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4526
18. R. S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan. "Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium" *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 14012
19. F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli. "Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and Bulk $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ ". *Chem. Mater.* 15 (2003) 2737
20. J.A. Capobianco, F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli. "Visible upconversion of Er^{3+} doped nanocrystalline and bulk Lu_2O_3 " *Opt. Mat.* 19 (2002) 259
21. E. Zych, D. Hreniak, W. Strek. "Spectroscopic properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{/Eu}^{3+}$ nanocrystalline powders and sintered ceramics" *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3805
22. Y. L. Soo, S.W. Huang, Y.H. Kao, Y.W. Yang, L.J. Lai, V. Chhabra, B. Kulkarni, J.V. D. Veliadis, R.N. Bhargava. *Mod. Phys. Lett. B.* 15 (2001) 205
23. K. Riwotzki, M. Hasse. "Colloidal $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ and $\text{YP}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4\text{:Eu}$ nanoparticles: luminescence and energy transfer process" *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12709
24. B.N. Mahalley, R.B. Pode, P.K. Gupta. "Synthesis of $\text{GdVO}_4\text{:Bi}$, Eu red phosphor by combustion process" *Phys. Status Solidi A* 177 (2000) 293
25. J. W. Stouwdam, F. C.J.M. van Veggel. "Near-infrared emission of redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} doped LaF_3 nanoparticles". *Nano Lett.* 2 (2002) 733
26. A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad. "Fluorescence upconversion properties of Er^{3+} -doped TiO_2 and BaTiO_3 nanocrystallites" *Chem. Mater.* 15 (2003) 3650

27. N. Maeda, N. Wada, H. Onoda, A. Maegawa, K. Kojima. "Spectroscopic properties of Er^{3+} in sol-gel derived ZrO_2 films" *Thin Sol. Film.* 445 (2003) 382
28. G. Skandam. "Processing of nanostructured zirconia ceramics". *Nanostruct. Mat.* 5 (1995) 111
29. A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad. "Upconversion in Er^{3+} : ZrO_2 nanocrystals" *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 1909
30. J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Zambelli, M. Bettinelli. "Investigation of the upconversion processes in nanocrystalline $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ " *J. Lumin.* 106 (2004) 263
31. N. Bloembergen. "Solid State Infrared quantum counters" *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 84.
32. S. Guy, M. F. Joubert, B. Jacquier, M. Bouazaoui. "Excited State Absorption in $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Nd}^{3+}$ " *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11001
33. F. Auzel. "Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre" *C.R. Acad. Sci. Paris* 262 (1966) 1016
34. F. Auzel. "Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate" *C.R. Acad. Sci. Paris* 263 (1966) 819
35. V.V. Ovsyankin, P.P. Feofilov. "Cooperative Sensitization of luminescence in crystals activated with rare earth ions" *Sov. Phys. JETP Lett.* 4 (1966) 317
36. F. Auzel. "Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer" *Proceedings of the IEEE* 61 (1973) 758
37. F. Auzel. "Multiphonon process, cross-relaxation and upconversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials". In *Radiationless Processes*, Di Bartolo, B. Goldberg, V., Eds. Plenum Publishing Co. New York (1980) 213
38. J.S. Chivian, W.E. Case, D.D. Eden. "A new phenomenon in Pr^{3+} -based infrared quantum counters" *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 124
39. A.W.Kueny, W.E. Case, M.E. Koch. "Non linear – optical absorption through photon avalanche" *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989) 639
40. D. L. Dexter. "A theory of sensitized luminescence in solids" *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836

41. D. L. Dexter, T. Forster, R. S. Knox. "The radiationless transfer of energy of electronic excitation between impurity molecules in crystals" *Phys. Status Solidi* 34 (1969)K159
42. R. Orbach. "Spin-lattice relaxation in rare earth salts" *Proc. R. Soc. A*264 (1961) 458.
43. L. A. Riseberg, H.W. Moos. "Multiphonon Orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals" *Phys. Rev.* 174 (1968) 429.
44. M. Inokkuti and F. Hirayama. "Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence" *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978.
45. S. Xu , G. Wang , J. Zhang , S. Dai , L. Hu , Z. Jiang "Composition dependent upconversion of Er^{3+} -doped $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ glasses", *J. Non-Cryst Solids*, 336 (2004) 230
46. C. H. Kam, S. Buddhudu "Near infrared to red and yellow to blue upconversion emissions from Pr^{3+} : $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-YF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ glasses", *J. Quant. Spect. Rad. Transfer*, 85 (2004) 1.
47. D. Wang, Y. Min, W. Zhang, D. Ning, Y. Zhang , S. Xia "Spectroscopic properties and blue to ultraviolet upconversion for Ho^{3+} ions in $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ crystals", *J. Alloys Compounds*, 361 (2003) 1.
48. R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda and M. Al-Saleh "Infrared to visible upconversion in Pr^{3+} -doped KPb_2Cl_5 crystal", *Opt. Mat.* 24 (2003) 91.
49. C. B. de Araújo, G. S. Maciel, L. de S. Menezes, N. Rakov, E. L. Falcão-Filho, V. A. Jerez, Y. Messaddeq "Frequency upconversion in rare-earth doped fluoroindate glasses", *Comptes Rendus Chimie*, 5 (2002) 885.
50. A. A. Bol, R. van Beek, A. Meijerink. "On the incorporation of trivalent rare earth ions in II-VI semiconductor nanocrystals" *Chem. Mater.* 14 (2002) 1121
51. S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada , N. Onodera. "Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals". *Opt. Mater.* 19 (2002) 343
52. T. Kim Anh, L. Quoc Minh, N. Vu, T. Thu Huong, N. Thanh Huong, C. Barthou, W. Strek. "Nanomaterials containing rare-earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential". *J. Lumin.*102-103 (2003) 391
53. Y. Shen, C. S. Friend, Y. Jiang, D. Jakubezyk, J. Swiatkiewicz, Paras N. Prasad. "Nanophotonics: Interactions, materials, and Applications". *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 7577

54. E. De la Rosa, L.A. Diaz, R.A. Rodriguez, M.A. Meneses, O. Barbosa, P. Salas. "Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ ". Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4903
55. G.S.Maciel,Cid B. De Araujo, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter. "Frequency Upconversion in Er^{3+} -doped Fluorindate Glasses Pumped at 1,48 μm " Phys. Rev. B. 35 (1997) 6335
56. D. J. Simkin, J.A. Koningstein, P. Myslinski, S.A. Boothroyd, J. Chrostowski. "Upconversion dynamics of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ " J. Appl. Phys. 73 (1993) 8046
57. W.Q. Shi, M. Bass, M. Birnbaum. "Effects of Energy Transfer among Er^{3+} ions on the Fluorescence Decay and Lasing Properties of Heavily Doped $\text{Er}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ " J. Opt. Soc. Am. B. 7 (1990) 1456
58. E. Greenberg, G. Katz, and R. Reisfeld. "Radiative Transition Probabilities of Er^{3+} in Yttria Stabilized Cubic Zirconia Crystals". J. Chem. Phys. 77 (1982) 4797
59. G. S. Maciel, A. Patra. "Influence of Nanoenviroment on Luminiscence Lifetime of Er^{3+} -activated ZrO_2 Nanocrystals" J. Opt. Soc. Am. B 21 (2004) 683
60. R. I. Merino, V.M. Orera, R. Cases, M.A. Chamarro. "Spectroscopic Characterization of Er^{3+} in Stabilized Zirconia Single Crystals". J. Phys. Condens. Matter 3 (1991) 8491