



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

Mestrado em Física

**Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes
em Vidros Calcogenetos ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$)
Dopados com Er^{3+}**

Milena Lima Frej

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Recife

julho de 2010

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

Milena Lima Frej

**Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros
Calcogenetos ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$) Dopados com Er^{3+}**

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

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

Recife

julho de 2010

Frej, Milena Lima.

Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$) dopados com Er^{3+} / Milena Lima Frej. - Recife: O Autor, 2010. xi, 94 folhas. il. fig. tab.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2010.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Fotoluminescência. 2. Terras raras. I. Título.

535.355

(22.ed.)

FQ 2010-040



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

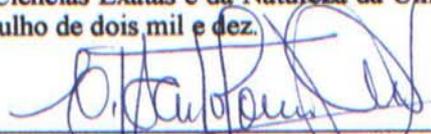
Milena Lima Frej

FOTOLUMINESCÊNCIA STOKES E ANTI – STOKES EM VIDROS CALCOGENETOS ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$) DOPADOS COM Er^{3+}

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Antonio Azevedo da Costa, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Glauco Santos Maciel, do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, consideram a candidata:

Aprovada () Reprovada () Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e dois de julho de dois mil e dez.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Antonio Azevedo da Costa



Prof. Glauco Santos Maciel

Agradecimentos

A Deus.

A meus pais, Cleide Lima Frej e Gustavo Asfora Frej, e à minha irmã, Cecília Lima Frej, por todo amor, apoio e paciência.

Ao professor e orientador Cid B. de Araújo, pela enorme dedicação, compreensão, e ensinamentos valiosíssimos.

A Yannick Ledemi e colaboradores, pela preparação da amostra utilizada neste trabalho.

Ao CNPq, Instituto Nacional de Fotônica e FACEPE, pelo imprescindível apoio financeiro.

Aos professores Flávio Aguiar, José W. Tabosa e Rios Leite, que participaram diretamente da minha formação, e Leonardo Menezes, pelo apoio tantas vezes solicitado.

A todos os meus colegas do departamento, em especial os do laboratório de ótica não linear, sempre muito prestativos: Luís Arturo, Ernesto e Edilson (agora professores!), Tâmara, Gemima, Euclides, Hans, Jamil, Ronaldo, Antônio Marcos, Renato, e Denise, minha querida amiga. Não posso deixar de mencionar Rafael Alves, pelas horas de estudo com Denise e Gemima, tão produtivas e divertidas.

A todos os funcionários e corpo técnico do departamento de física, em especial Virgínia, Clécio dos Santos, Sr. Ivo, João Carlos, Marcos Aurélio, João de Paula, Severino e Valdomiro.

A Rafael Menezes de Oliveira, que esteve sempre tão presente, apesar da distância, dando-me todo apoio possível, com muita paciência e carinho.

Aos meus amigos de todas as horas, Thyeri e Thaísa, tão importantes para meu equilíbrio emocional.

A todos os meus amigos e familiares que não pude aqui citar; seria uma lista interminável. Muito obrigada!

Resumo

Neste trabalho, mostramos propriedades de fotoluminescência Stokes e anti - Stokes de vidros calcogenetos de composição $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ dopados com Er^{3+} , a uma concentração de 0,1% em massa. Como fontes de excitação, foram utilizados lasers pulsados emitindo em 980 nm e 532 nm, em ressonância com as transições ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$, respectivamente, dos íons de Er^{3+} . Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Forças de oscilador foram obtidas através do espectro de absorção da amostra e utilizando a teoria de Judd-Ofelt. Probabilidades de transição de dipolo elétrico forçado, seções de choque e tempos de vida foram determinados. Bandas de emissão foram observadas do azul ao infravermelho próximo, e a dependência da amplitude dos sinais com a intensidade do laser foi analisada. Os resultados permitiram a identificação dos mecanismos que levam aos sinais fotoluminescentes como sendo absorção sequencial de dois fótons, com a excitação em 980 nm, e absorção de um único fóton com a excitação em 532 nm. A dinâmica dos estados envolvidos foi estudada através de equações de taxa para suas densidades de população e utilizando o modelo de Inokuti-Hirayama para transferência de energia entre íons. A caracterização dos processos de transferência de energia mostrou que a principal interação entre os íons é do tipo dipolo-dipolo.

Palavras-chave: vidro calcogeneto, érbio, luminescência, conversão ascendente de energia.

Abstract

We report on the Stokes and anti - Stokes photoluminescence (PL) properties of Er^{3+} doped chalcogenide glass of composition $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. As excitation sources, we used 5 ns laser pulses at 980 nm and 532 nm, in resonance with the Er^{3+} transitions $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, respectively. The experiments were performed at room temperature. Oscillator strengths were determined from the sample absorption spectrum using the Judd-Ofelt theory. Electric dipole transition probabilities, cross sections and lifetimes were also calculated. Emission bands were observed from the blue to the near-infrared and the dependence of these signal amplitudes as a function of the laser intensity was analyzed. The results allowed identification of the PL pathways as two-step one-photon absorption for excitation at 980 nm, and one photon absorption for excitation at 532 nm. The photoluminescence temporal behavior was analyzed through rate equations for the population densities and using the Inokuti-Hirayama theory for energy transfer between the ions. The results indicated a dominant dipole-dipole interaction between Er^{3+} ions.

Keywords: chalcogenide glass, erbium, luminescence, frequency upconversion.

Sumário

1	Introdução: Íons Terras Raras e Vidros Calcogenetos	1
1.1	Introdução	1
1.2	Íons Terras Raras	2
1.3	Érbio	6
1.4	Vidros Calcogenetos	8
2	Transições Radiativas e Não Radiativas em Íons Terras Raras	9
2.1	Introdução	9
2.2	Transições Radiativas: Teoria de Judd - Ofelt	10
2.3	Transições Não Radiativas	20
3	Fotoluminescência Stokes e Anti - Stokes e Transferência de Energia	23
3.1	Introdução	23
3.2	Fotoluminescência Stokes e Anti - Stokes	23
3.3	Transferência de Energia	29
3.3.1	Transferência de Energia Ressonante	29
3.3.2	Transferência de Energia Não Ressonante	34
3.3.3	Transferência de Energia e Evolução Temporal	35
4	Fotoluminescência Stokes e Anti - Stokes em Vidros GGS Dopados com Er³⁺	39
4.1	Vidro Calcogeneto Dopado com Er ³⁺	40
4.2	Montagem Experimental	44
4.3	Experimento I: Excitação em 980 nm	45
4.4	Experimento II: Excitação em 532 nm	61
5	Proposta de Utilização de Plásmons Superficiais para Estudos de Luminescência em Íons Er³⁺	71
5.1	Introdução	71
5.2	Discussão Teórica	72

5.2.1	Ressonância de Plásmon Superficial	72
5.2.2	Emissão Acoplada de Plásmons Superficiais	79
5.3	Metodologia Experimental	82
5.3.1	Limpeza e Preparação dos Substratos	82
5.3.2	Preparação de Filmes Finos Metálicos	83
5.3.3	Microscopia de Força Atômica	84
5.3.4	Preparação do filme de PVA com rodamina	85
5.4	Resultados e Conclusão	85
6	Conclusões e Perspectivas	87
A	Programa para Estimativa dos Parâmetros de Intensidade	88
	Referências Bibliográficas	90

Lista de Figuras

1.1	Distribuição radial de cargas para íons de gadolínio [Fr62].	4
1.2	Níveis de energia dos íons Terras Raras em cristais de LaCl_3 [Di63].	5
2.1	Lei do Gap de Energia [Ad85].	22
3.1	Fotoluminescência Stokes.	24
3.2	Fotoluminescência anti - Stokes.	25
3.3	Processos de CAE em um único íon [Au90]: (a) absorção sequencial de dois fótons, (b) geração de segundo harmônico e (c) excitação por absorção de dois fótons.	26
3.4	Processos cooperativos de CAE [Au90]: (a) APTE, (b) sensitização cooperativa, (c) luminescência cooperativa, (d) relaxação cruzada e (e) absorção cooperativa.	27
3.5	Processos não ressonantes: transferência de energia assistida por (a) absorção de fônons e (b) emissão de fônons, (c) absorção sequencial de dois fótons e (d) APTE.	29
3.6	Modelo para transferência de energia não ressonante.	35
4.1	Espectro Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ [Le09].	40
4.2	Espectro de absorção do vidro GGS dopado com Er^{3+} .	41
4.3	Aparato experimental. No lado esquerdo, a linha verde simboliza o caminho do feixe de bombeamento. O lado direito é um esquema representativo da montagem.	45
4.4	Espectros de Luminescência: (a) de 450 nm a 700 nm e (b) de 700 nm a 900 nm, sob bombeamento sintonizado em 980 nm. Em (b), o espectro se encontra ampliado 50 vezes.	46

- 4.5 Diagrama de níveis do Er^{3+} no vidro GGS. As setas contínuas (tracejadas) indicam transições radiativas (não radiativas) observadas sob excitação em 980 nm. 48
- 4.6 Dependência da luminescência anti - Stokes com a intensidade de bombeamento em 980 nm. 49
- 4.7 Perfil temporal do estado ${}^4\text{F}_{7/2}$. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, cuja emissão está centrada em 727 nm. A linha contínua é o ajuste teórico. 50
- 4.8 Esquema dos níveis energéticos considerados para a construção das equações de taxa do estado ${}^2\text{H}_{11/2}$. 51
- 4.9 Perfil temporal do estado ${}^2\text{H}_{11/2}$. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, cuja emissão está centrada em 534 nm. A linha contínua é o ajuste teórico. 52
- 4.10 Perfil temporal do estado ${}^4\text{S}_{3/2}$ com bombeamento em 980 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição (a) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 550 nm) e (b) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 856 nm). A linha contínua é o ajuste teórico. 54
- 4.11 Esquema dos níveis energéticos considerados para a construção das equações de taxa do estado ${}^4\text{F}_{9/2}$. 55
- 4.12 Perfil temporal do estado ${}^4\text{F}_{9/2}$ sob excitação em 980 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, cuja emissão está centrada em 665 nm. A linha contínua é o ajuste teórico. 56
- 4.13 Ajuste do perfil temporal de luminescência do estado ${}^4\text{S}_{3/2}$ com o modelo de Inokuti - Hirayama, a partir das transições (a) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 550 nm) e (b) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 856 nm). Excitação em 980 nm. 57
- 4.14 Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para as transições (a) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 550 nm) e (b) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 856 nm). Excitação em 980 nm. 59
- 4.15 Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, centrada em 665 nm. Excitação em 980 nm. 60
- 4.16 Espectros de Luminescência: (a) de 500 nm a 600 nm, (b) de 610 nm a 706 nm (ampliado 20 vezes) e (c) de 700 a 900 nm (ampliado 100 vezes), sob bombeamento em 532 nm. 62

4.17	Diagrama de níveis do Er^{3+} em vidro GGS. As setas contínuas (tracejadas) indicam transições radiativas (não radiativas) observadas sob excitação em 532 nm.	63
4.18	Dependência da luminescência Stokes com a intensidade de bombeamento em 532 nm.	64
4.19	Perfil temporal do estado $^4\text{S}_{3/2}$ com bombeamento em 532 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 548 nm). A linha contínua é o ajuste teórico.	65
4.20	Perfil temporal do estado $^4\text{S}_{3/2}$ com bombeamento em 532 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 854 nm). A linha contínua é o ajuste teórico.	66
4.21	Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para as transições (a) $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\approx 548\text{nm}$) e (b) $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ($\approx 854\text{nm}$). Excitação em 532 nm.	67
4.22	Perfil temporal do estado $^4\text{F}_{9/2}$ sob excitação em 532 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, cuja emissão está centrada em 661 nm. A linha contínua é o ajuste teórico.	69
4.23	Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, centrada em 661 nm. Excitação em 532 nm.	69
5.1	Configuração de Kretschmann para excitação de plásmons superficiais.	73
5.2	Refletância em função do ângulo de incidência para um filme de prata de espessura 48 nm, sob excitação em 800 nm.	75
5.3	Intensidades nos três meios para $\theta = \theta_{sp}$, normalizadas pela intensidade incidente.	76
5.4	Intensidade do campo no filme metálico para $z = d$, em função da espessura d .	77
5.5	Refletância em função do ângulo de incidência com $d_D = 44$ nm.	78
5.6	Refletância em função do ângulo de incidência com $d_D = 595$ nm.	78
5.7	Emissão acoplada de plásmons superficiais [La04].	80
5.8	Cone de emissão esperado para SPCE [La04].	80
5.9	Cones de emissão para uma amostra de PVA com S101 (<i>sulforhodamine 101</i>), com espessura de 482 nm [Gr04].	81
5.10	AFM das lâminas de microscópio (substratos).	84
5.11	AFM dos filmes finos de prata.	85
5.12	SPCE para um filme de PVA com rodamina 6G.	86

Lista de Tabelas

1.1	Íons Terras Raras trivalentes.	3
2.1	Parâmetros B e α da Lei do Gap e máxima energia de fonôn para alguns vidros.	21
3.1	Valores típicos de eficiência quântica para alguns mecanismos de CAE [Au90].	28
4.1	Níveis de energia do Er^{3+} na amostra estudada.	42
4.2	Elementos de matriz para transições no Er^{3+} [Ca77].	42
4.3	Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Er^{3+} . $\delta_{rms} = 0,66 \times 10^{-6}$.	43
4.4	Probabilidades de transição e tempos de decaimento radiativo no Er^{3+} .	43
4.5	Seções de choque de absorção e emissão das transições no Er^{3+} .	44
4.6	Picos de luminescência observados no Er^{3+} sob excitação em 980 nm.	47
4.7	Tempos de decaimento não radiativos dos níveis do Er^{3+} .	50
4.8	Taxa de transferência de energia para os estados ${}^4\text{F}_{9/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$. Excitação em 980 nm.	60
4.9	Picos de luminescência observados no Er^{3+} sob excitação em 532 nm.	63
4.10	Taxa de transferência de energia para os estados ${}^4\text{F}_{9/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$. Excitação em 532 nm.	70

Introdução: Íons Terras Raras e Vidros Calcogenetos

1.1 Introdução

As Terras Raras são metais da família dos Lantanídeos (elementos químicos com número atômico Z entre 57 e 71) e mais o escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$), que ocorrem no mesmo minério e possuem propriedades físico-químicas semelhantes aos lantanídeos. Estes elementos estão contidos principalmente nos minerais bastnaesita e monazita, entre outros. Apesar de serem denominados de "Terras Raras", sua ocorrência na natureza e as reservas atualmente conhecidas são relativamente abundantes. No Brasil, o mineral utilizado industrialmente para obtenção desses elementos é a monazita. Nas maiores reservas mundiais, que são a China e os Estados Unidos, as Terras Raras estão contidas em bastnaesita.

A China é detentora de mais de 95% do fornecimento mundial de Terras Raras, tendo tirado do mercado a principal empresa americana atuante nessa área em 2002; porém, desde 2006, este país vem restringindo suas exportações, comprometendo assim a demanda mundial. Devido a isso, esforços vêm sendo empreendidos para retomar a produção de Terras Raras nos Estados Unidos, bem como identificar novos depósitos em outros países e desenvolver produtos que possam substituir as Terras Raras nas diversas aplicações tecnológicas.

A introdução das Terras Raras na história da ciência se inicia com a descoberta do mineral iterbita por C. A. Arrhenius, em 1787, numa cidade sueca chamada Ytterby. A partir das amostras de Arrhenius, o químico finlandês Johan Gadolin isolou o óxido deste mineral - que também ficou conhecido como gadolinita, em sua homenagem - e o batizou de *ytteria*, como referência a Ytterby. Pouco a pouco estes óxidos começaram a ser encontrados em muitos outros minerais. Somente no século XX, com a utilização de técnicas de raios - X aplicadas ao estudo de difração em cristais, foi possível determinar todas as Terras Raras.

Atualmente, as Terras Raras são amplamente utilizadas em diversos tipos de aplicação. Por exemplo, como materiais luminescentes nas telas de televisão em cores; como ímãs per-

manentes através de ligas de cobalto com samário; óxidos de lantânio, cério, praseodímio e neodímio são utilizados no processo de craqueamento de petróleo; neodímio, praseodímio e érbio são utilizados na fabricação de lasers cirúrgicos, e até em confecção de joias são utilizadas granadas de ítrio e alumínio.

No campo da ótica, o grande potencial dos íons Terras Raras se deve principalmente às suas fortes propriedades fotoluminescentes [Di93], [Ya00]. O interesse por esses elementos começou na primeira década do século XX, quando o primeiro espectro de componentes de Terras Raras foi observado pelo cientista francês J. Becquerel [Be07]. Neste trabalho, percebeu-se que as linhas de absorção de sais de Terras Raras podem ficar tão estreitas a baixas temperaturas (85 K) quanto espectros de átomos ou moléculas livres. A partir daí, o desenvolvimento da mecânica quântica, teoria de grupos e teoria de campo cristalino foi aos poucos fornecendo ferramentas para o surgimento de formulações teóricas sobre o assunto. Dentre muitos outros, podemos citar como exemplo o trabalho de Van Vleck [vV137], que atribuiu as estreitas linhas do espectro de absorção e emissão dos íons Terras Raras trivalentes em cristais a transições intraconfiguracionais $4f$; a teoria de Orbach sobre relaxação elétron - rede em sais de Terras Raras [Or61] e o estudo de Van Uitert sobre processos de conversão ascendente de energia em sistemas dopados com itérbio e érbio, hólmio e/ou túlio [vUi69].

1.2 Íons Terras Raras

Os elementos Terras Raras podem ser encontrados sob forma de íons nas configurações tetravalente, bivalente e trivalente, sendo a última a mais comum. Os íons Terras Raras trivalentes de escândio, ítrio, lantânio e lutécio possuem seu primeiro estado excitado no ultravioleta distante, enquanto os demais têm seu primeiro estado excitado no infravermelho e, portanto, são de maior importância para a ótica. A Tabela 1.1 apresenta algumas características dos Terras Raras trivalentes de interesse. Estes íons pertencem à série dos Lantanídeos e possuem configuração eletrônica de camadas completas do xenônio mais o subnível $4f$ parcialmente preenchido, dada por $[Xe]4f^N$, onde N varia de 1 a 13.

A Figura 1.1 mostra a distribuição radial de cargas para os íons de gadolínio, que não difere muito para outros lantanídeos [Fr62]. Nela pode-se observar que os elétrons $5s$ e $5p$ são localizados mais externamente aos elétrons $4f$. Consequentemente, a camada $4f$, onde se encontram os elétrons óticamente ativos dos íons Terras Raras, fica eletrostaticamente blindada pelas camadas totalmente preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Devido a isso, os elétrons óticamente ativos

Tabela 1.1 Íons Terras Raras trivalentes.

Elemento	Número Atômico (Z)	Representação Iônica	Configuração Eletrônica do Íon Trivalente
Cério	58	Ce ³⁺	[Xe]4f ¹
Praseodímio	59	Pr ³⁺	[Xe]4f ²
Neodímio	60	Nd ³⁺	[Xe]4f ³
Promécio	61	Pm ³⁺	[Xe]4f ⁴
Samário	62	Sm ³⁺	[Xe]4f ⁵
Európio	63	Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶
Gadolínio	64	Gd ³⁺	[Xe]4f ⁷
Térbio	65	Tb ³⁺	[Xe]4f ⁸
Disprósio	66	Dy ³⁺	[Xe]4f ⁹
Hólmio	67	Ho ³⁺	[Xe]4f ¹⁰
Érbio	68	Er ³⁺	[Xe]4f ¹¹
Túlio	69	Tm ³⁺	[Xe]4f ¹²
Itérbio	70	Yb ³⁺	[Xe]4f ¹³

são fracamente afetados pelo campo cristalino. Isso explica o fato de que o espectro dos íons Terras Raras apresentam linhas estreitas e é praticamente independente da matriz hospedeira.

O Hamiltoniano do íon Terra Rara livre pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_T} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_T} \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i. \quad (1.1)$$

Na Equação acima, N_T é o número total de elétrons, $Z^* e$ é a carga nuclear efetiva, N é o número de elétrons na camada $4f$ e $\zeta(r)$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita. Os dois primeiros termos do Hamiltoniano representam o operador energia cinética e o potencial coulombiano visto pelos elétrons. Como as transições nos íons Terras Raras se dão entre estados não degenerados da configuração $4f$, esses termos não contribuem para a estrutura de níveis desta camada, pois são esfericamente simétricos e, portanto, não conseguem levantar sua degenerescência. Esta é removida pelos dois últimos termos do Hamiltoniano, que são a interação coulombiana residual e a interação spin - órbita.

A interação coulombiana residual, \mathcal{H}_c , é simplesmente a repulsão eletrostática entre os elétrons $4f$. Já a interação spin - órbita, \mathcal{H}_{so} , tem origem no acoplamento do momento de

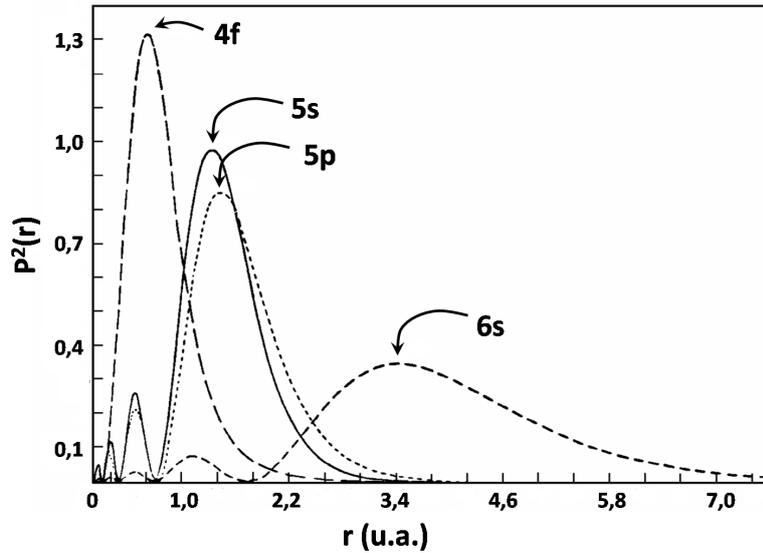


Figura 1.1 Distribuição radial de cargas para íons de gadolínio [Fr62].

dipolo magnético de spin com o campo magnético sentido pelo elétron, devido ao movimento relativo do núcleo, no sistema de referência eletrônico. A Equação 1.1 pode então ser reescrita considerando apenas os termos responsáveis pela estrutura de níveis dos Terras Raras, isto é,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{so}. \quad (1.2)$$

Em teoria atômica, há dois casos limites para as intensidades relativas entre a interação spin-órbita e a repulsão coulombiana; para $\mathcal{H}_c \gg \mathcal{H}_{so}$, temos o chamado acoplamento Russell-Saunders (ou acoplamento LS), onde a interação spin-órbita é apenas uma perturbação na estrutura de níveis de energia, determinada pela diagonalização de \mathcal{H}_c . Este limite vale para elementos leves e por um longo tempo foi considerado válido para os íons Terras Raras [Hü78]. O segundo limite é o chamado acoplamento j-j, no qual $\mathcal{H}_c \ll \mathcal{H}_{so}$. Ambos os casos podem ser resolvidos por teoria de perturbação. Todavia, nos íons Terras Raras, as magnitudes dos termos da Equação 1.2 são tais que a interação coulombiana é um pouco maior que a interação spin-órbita, mas não o suficiente para admitirmos puro acoplamento Russell-Saunders. Esta situação é chamada acoplamento intermediário. Assim, para a obtenção dos níveis de energia dos Terras Raras, é preciso calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano dado na Equação 1.2. É comum, para isso, usar uma base de autofunções do acoplamento LS, e, assim, as autofunções de \mathcal{H} ficam escritas como combinações lineares de funções de onda puras tipo Russell-Saunders,

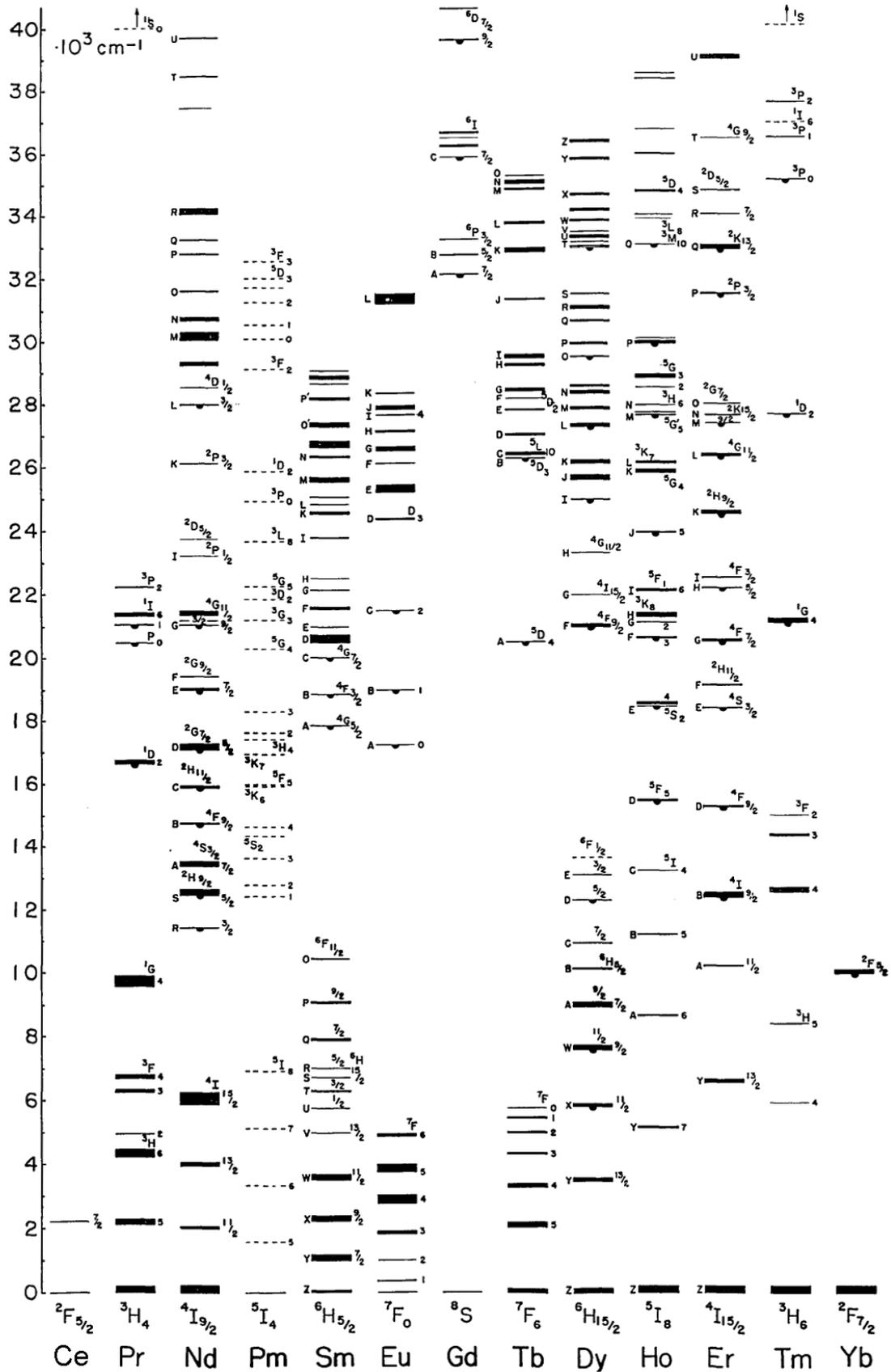


Figura 1.2 Níveis de energia dos íons Terras Raras em cristais de LaCl₃ [Di63].

onde o módulo ao quadrado de cada coeficiente representa a probabilidade de o sistema ser encontrado no respectivo autoestado do acoplamento LS. Dessa forma, a nomenclatura dos níveis é dada pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, onde os valores dos momentos angulares referem-se ao elemento de maior peso na soma. Por exemplo, tem-se abaixo dois estados do íon Er^{3+} (a linha representa o acoplamento intermediário e os índices 1 e 2 são números quânticos adicionais para determinação unívoca dos estados $^2G_{9/2}$ e $^2H_{9/2}$):

$$|^4I'_{15/2}\rangle = 0,984|^4I_{15/2}\rangle + 0,176|^2K_{15/2}\rangle + 0,019|^2L_{15/2}\rangle$$

e

$$\begin{aligned} |^4I'_{9/2}\rangle &= -0,399|^4F_{9/2}\rangle - 0,303|^2G^1_{9/2}\rangle + 0,239|^2G^2_{9/2}\rangle - 0,017|^4G_{9/2}\rangle \\ &- 0,200|^2H^1_{9/2}\rangle + 0,419|^2H^2_{9/2}\rangle + 0,690|^4I_{9/2}\rangle. \end{aligned}$$

A Figura 1.2 apresenta os níveis de energia dos íons Terras Raras como dopantes em cristais de LaCl_3 [Di63]. Quando o íon Terra Rara encontra-se em um determinado meio, deve-se somar ao Hamiltoniano do íon livre, dado pela Equação 1.2, um termo perturbativo \mathcal{H}_h , cuja origem é a interação dos elétrons da camada $4f$ com a rede hospedeira. Este termo é ainda menor do que \mathcal{H}_c e \mathcal{H}_{so} , pode deslocar linhas espectrais e é o responsável pelo levantamento da degenerescência de $2j + 1$ estados para determinado nível de momento angular igual a j , caracterizados pelos diferentes números quânticos m_j .

Os íons Terras Raras, se presentes em uma matriz vítrea como dopantes, possuem vizinhanças distintas quando comparados uns aos outros, devido à estrutura irregular e aperiódica inerente a hospedeiros amorfos. Neste caso, a perturbação varia de sítio a sítio da rede vítrea, acarretando o alargamento não homogêneo de suas linhas espectrais. Este efeito se torna a grande diferença entre hospedeiros vítreos e cristalinos, os quais apresentam linhas mais estreitas. O alargamento não homogêneo pode inclusive esconder a remoção da degenerescência que leva aos subníveis com diferentes m_j , melhor observados em cristais.

1.3 Érbio

O érbio foi descoberto por Carl Gustaf Mosander, em 1842, em Ytterby - mesma cidade onde foram encontrados os primeiros elementos Terras Raras, 55 anos antes. Seu nome é uma homenagem ao local de sua descoberta.

O érbio é o décimo primeiro elemento da série dos Lantanídeos. Possui número atômico $Z = 68$ e, à temperatura ambiente, é encontrado no estado sólido. Sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$. Érbio puro é um metal, mas quando incorporado como impureza em um meio dielétrico, toma em geral sua forma iônica trivalente, adquirindo a configuração $[\text{Xe}]4f^{11}$, como visto na Tabela 1.1.

O íon de érbio tornou-se tecnologicamente muito importante. A principal causa disso é que a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ou seja, a partir de seu primeiro estado excitado para o estado fundamental, equivale ao comprimento de onda de máxima transmissão em fibras óticas de sílica ($\approx 1,5\mu\text{m}$), amplamente utilizadas em telecomunicações. Esta fortuita coincidência estimulou o surgimento de trabalhos com excitação laser operando neste comprimento de onda, como por exemplo estudos de conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos dopados com érbio [Ar96], [Ma97].

Além de sua utilização para amplificação ótica, a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é responsável também por ação laser em materiais dopados com érbio. Cristais de Er:YAG (érbio, ítrio, alumínio e granada) também são utilizados para fabricação de lasers. A ação laser neste caso envolve quatro níveis, incluindo os estados do érbio ${}^4I_{13/2}$ (nível de menor energia) e ${}^4I_{11/2}$ (nível de maior energia).

Devido às propriedades especiais de seus elétrons mais externos, o íon de érbio, bem como de outros lantanídeos, pode ser usado como sensor em vários efeitos físicos. Em um trabalho publicado em 2001, A. Polman descreve dez exemplos diferentes deste tipo de aplicação, entre eles o uso desses íons como sensor do grupo funcional OH em vidros. O OH possui um estado vibracional em ressonância com o primeiro estado excitado do érbio. Assim, através de medidas de fotoluminescência, percebe-se uma forte supressão de fluorescência devido à transferência de energia do Er^{3+} para o OH, que reflete nos tempos de vida dos níveis energéticos dos íons de érbio. Neste trabalho, seu uso também é apontado como sensor do próprio érbio, oxigênio, éxcitons, estruturas de redes vítreas, entre outros [Po01].

Íons de érbio também são usados como dopantes em nanocristais. Processos de conversão ascendente de energia foram investigados em nanocristais de óxido de zircônia dopados com Er^{3+} , sob excitação a 488 nm, 650 nm, 980 nm e 1420 nm; a influência da concentração das amostras e tempos de vida foram estudados [Ma04]. Em 2004 foi demonstrado que nanocristais de BaTiO_3 dopados com Er^{3+} podem ser usados como nanosensores de temperatura baseados no método de razão de intensidades de fluorescência (FIR, do inglês *fluorescence intensity ratio*) entre diferentes linhas de emissão [Al04].

1.4 Vidros Calcogenetos

O desenvolvimento e caracterização de vidros dopados com íons Terras Raras trivalentes têm atraído grande interesse devido à enorme gama de aplicações na área de Fotônica - incluindo amplificadores óticos, lasers, sensores e displays coloridos. Além disso, vidros apresentam algumas vantagens sobre o uso de cristais: o processo de síntese é razoavelmente simples, são fáceis de moldar e apresentam boa homogeneidade ótica, sendo isotrópicos por natureza. Em todo caso, a escolha apropriada do material hospedeiro e a concentração ótima dos íons são essenciais para o desenvolvimento de dispositivos eficientes.

Dentre os vidros conhecidos, os calcogenetos (baseados em S, Se e Te) possuem características ideais para Fotônica baseada em íons Terras Raras, pois apresentam fônons de baixa energia, alta resistência à umidade, estrutura estável e podem ser dopados com altas concentrações desses íons [Ma01], [Za03]. Além disso, tais vidros possuem alto índice de refração, o que contribui para o aumento do campo local ao redor dos íons presentes na rede vítrea, acarretando, portanto, o aumento da eficiência quântica de transições radiativas.

Dentre os diversos tipos de calcogenetos, os vidros sulfetos merecem especial atenção porque podem ser transformados em fibra. Além disso, sua ação laser já foi demonstrada em sulfeto de gálio e lantânio dopado com Nd^{3+} , tanto em forma volumar [Sc96] como em forma de fibra [Sc97]. Em particular, uma composição vítrea de grande interesse é a $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ (GGS), que foi utilizada neste trabalho. Esta composição apresenta uma janela de transparência da região de infravermelho ao verde/azul e possui baixa energia de fônons (aproximadamente 350 cm^{-1}), o que contribui para o aumento da probabilidade de transições radiativas.

Transições Radiativas e Não Radiativas em Íons Terras Raras

2.1 Introdução

Em 1962, Judd e Ofelt, independentemente, formularam uma teoria que pudesse explicar de forma quantitativa as transições óticas radiativas em íons Terras Raras, obtendo expressões para as forças de oscilador relativas aos termos de dipolo elétrico forçado dentro das configurações $4f^N$ [Ju62], [Of62]. Como os resultados de ambos os cientistas se mostraram similares, a teoria desenvolvida é hoje conhecida como Teoria de Judd - Ofelt. Com relação a transições não radiativas, em 1968, Riseberg e Moos chegaram a uma expressão fenomenológica para relaxação multifonônica, ao estudar cristais contendo íons Terras Raras [Ri68].

Pode-se dizer que o interesse pelas intensidades das transições nos Terras Raras surgiu com o trabalho de Van Vleck - o mesmo no qual ele atribuiu suas estreitas linhas espectrais a transições intraconfiguracionais $4f$. Van Vleck alegou que a natureza dessas transições pode ser também do tipo dipolo magnético e quadrupolo elétrico [vV137]. Entretanto, em 1945, Broer *et al.* perceberam, através de cálculos semiquantitativos, que na maioria dos casos as amplitudes observadas experimentalmente eram muito intensas para serem explicadas através desses dois mecanismos [Br45], contradizendo alguns aspectos das ideias de Van Vleck. Atualmente, muitos trabalhos neste assunto desconsideram as contribuições de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, pois o estudo das transições via dipolo elétrico forçado consegue concordar razoavelmente bem os resultados teóricos com os experimentais. Entretanto, quando as transições de dipolo elétrico não são permitidas, as transições de dipolo magnético tornam-se em geral as mais importantes. Íons de európio, por exemplo, apresentam transições de dipolos elétrico e magnético; a razão entre suas intensidades pode ser usada para estudos de ligações químicas entre ânions e íons Terras Raras, estimulando o surgimento de trabalhos sobre fotoluminescência em vidros dopados com Eu^{3+} [Ra05],[Al08].

Nas seções seguintes, faremos uma breve discussão sobre transições radiativas e não radiati-

vas em íons Terras Raras, apresentando as teorias de Judd - Ofelt e de relaxação multifonônica.

2.2 Transições Radiativas: Teoria de Judd - Ofelt

O estudo das intensidades das transições em íons Terras Raras apresenta uma especial dificuldade devido ao fato de que as funções de onda dos elétrons da camada $4f$ possuem paridades idênticas, enquanto o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (regra de Laporte). Esta limitação é superada mediante a existência de termos de perturbação externos aos íons, como, por exemplo, o campo cristalino estático da rede hospedeira. Este termo gera uma mistura entre as funções de onda do tipo $4f^N$ com configurações de paridades opostas, mais comumente do tipo $4f^{N-1} 5d$, tornando as transições possíveis. Todavia, seria necessário conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações $4f^{N-1} 5d$, o que pode ser impraticável. Dessa forma, a teoria de Judd - Ofelt para transições radiativas de dipolo elétrico necessita de algumas aproximações. São elas:

- I Os íons Terras Raras estão dispostos na rede com orientação aleatória;
- II os termos ímpares do campo cristalino promovem uma mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas, como já comentado anteriormente;
- III as diferenças de energia intraconfiguracionais são bem menores que as diferenças de energia interconfiguracionais;
- IV todos os subníveis com diferentes M_J são indistinguíveis e igualmente prováveis de serem populados.

Com essas aproximações em mente, apresentaremos alguns resultados da teoria de Judd - Ofelt. Judd parte da força de oscilador f^{de} de uma linha espectral devido a uma transição de dipolo elétrico em determinado íon, dada por:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{h} |\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle|^2, \quad (2.1)$$

onde χ é o fator adimensional de correção de Lorentz devido à constante dielétrica do meio, m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, ν é a frequência relativa à transição do estado

fundamental $|A\rangle$ para um estado excitado $|B\rangle$ e $D_q^{(1)}$ é o operador de dipolo elétrico, sendo q um índice relativo ao tipo de polarização do feixe incidente.

A força de oscilador pode ser obtida experimentalmente através da seguinte expressão escrita no sistema cgs [Ya00]:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE \quad (2.2)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga do elétron, ρ é a concentração de íons Terras Raras em cm^{-3} e o fator $\int k(E) dE$ corresponde à absorvância integrada relativa a cada banda, que pode ser obtido a partir do espectro de absorção da amostra a temperatura ambiente. E é a energia em cm^{-1} .

Deste modo, a Equação 2.1 pode ser diretamente relacionada com a Equação 2.2, servindo, portanto, de ligação entre os resultados experimentais e as predições teóricas. O desvio quadrático médio (δ_{rms}) entre a força de oscilador calculada teoricamente, f_{teo} , e a força de oscilador experimental, f_{exp} , é definida como [Ca65]:

$$\delta_{rms} = \left[\frac{\text{soma dos quadrados dos desvios}}{\text{número de bandas} - \text{número de parâmetros}} \right]^{1/2}. \quad (2.3)$$

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

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j); \quad (2.4)$$

onde:

$$C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.5)$$

são os operadores tensoriais definidos por Racah [Ra42] e $Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j)$ são os harmônicos esféricos.

Uma interpretação para este operador pode ser obtida se partirmos da polarização P induzida em um meio devido a um campo elétrico externo. Se no volume V do meio foram induzidos j dipolos elétricos \vec{p}_j , a polarização é dada por:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j; \quad \vec{p}_j = e\vec{r}_j. \quad (2.6)$$

Assim, de posse das Equações 2.4, 2.5 e 2.6, podemos escrever:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} e [D_q^{(1)}(\theta_j, \phi_j) \hat{e}_q]; \quad (2.7)$$

onde \hat{e}_q é o versor que indica a direção de polarização do campo externo, tal que $\hat{e}_0 = \hat{e}_z$ e $\hat{e}_{\pm 1} = (\pm \hat{e}_x + i \hat{e}_y) / \sqrt{2}$.

Note, na Equação 2.7, que o termo $e [D_q^{(1)}(\theta_j, \phi_j) \hat{e}_q]$ se comporta como o momento de dipolo elétrico de um sistema cuja separação entre as cargas $+e$ e $-e$ é $D_q^{(1)}(\theta_j, \phi_j)$. Então, podemos interpretar $D_q^{(1)}$ como sendo a separação efetiva entre os centros das distribuições de cargas, cujo momento de dipolo elétrico é igual àquele induzido no meio por um campo externo. Já o operador $D_q^{(k)}$ seria uma generalização do $D_q^{(1)}$, ao considerarmos termos multipolares de ordens superiores.

Para calcular os elementos de matriz da Equação 2.1, precisamos de descrições detalhadas dos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Como o campo cristalino causa deslocamentos relativamente pequenos nos níveis de energia dos íons, é geralmente uma boa aproximação considerar que o momento angular total J do sistema eletrônico dos Terras Raras permanece um bom número quântico juntamente com M_J , relativo à sua projeção na direção z . Dessa forma, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ da configuração $4f^N$ podem ser expressos por combinações lineares do tipo:

$$|A\rangle = \sum_{M_J} a_{M_J}(t) |4f^N, \psi, J, M_J\rangle, \quad (2.8)$$

$$|B\rangle = \sum_{M'_J} b_{M'_J}(t) |4f^N, \psi', J', M'_J\rangle, \quad (2.9)$$

tal que ψ e ψ' são números quânticos adicionais que poderão ser necessários para definir o estado univocamente, e a_{M_J} e $b_{M'_J}$ são coeficientes dependentes do tempo.

Da forma como estão explicitados nas equações 2.8 e 2.9, os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ possuem mesma paridade e, portanto, $\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle = 0$. A mistura das configurações $4f^N$ com configurações excitadas do tipo $4f^{N-1}(n', l')$, de paridades opostas, vem da contribuição do potencial cristalino V ao Hamiltoniano do sistema. O potencial, suposto estático, pode ser escrito como uma expansão nos harmônicos esféricos. Judd, entretanto, escreve-o como uma expansão nos operadores deslocamento atômico, já que estes são por sua vez representados por uma expansão nos harmônicos esféricos. Assim, temos:

$$V = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^{(t)}. \quad (2.10)$$

Na expressão acima, $A_{t,p}$ são parâmetros do campo cristalino e, como explicitado no item II sobre as aproximações utilizadas na teoria de Judd - Ofelt, apenas os termos com t ímpar irão permitir a relaxação da regra de Laporte. Logo, os termos pares serão desconsiderados, e os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ serão substituídos por novas expressões, adquiridas a partir da aplicação de teoria de perturbação não degenerada [Sa94], como função dos estados não perturbados das Equações 2.8 e 2.9:

$$|A^*\rangle = |A\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_K} |K\rangle \quad (2.11)$$

$$|B^*\rangle = |B\rangle + \sum_K \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} |K\rangle \quad (2.12)$$

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

O elemento de matriz a ser utilizado na Equação 2.1 terá então a forma $\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle$, de maneira que:

$$\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle = \sum_K \left[\frac{\langle K|V|A\rangle}{E_A - E_K} \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle + \frac{\langle K|V|B\rangle}{E_B - E_K} \langle A|D_q^{(1)}|K\rangle \right] \quad (2.13)$$

De acordo com o item III sobre as aproximações utilizadas na teoria de Judd - Ofelt, as diferenças de energia dentro de uma dada configuração $4f^N$ ou de uma configuração excitada $4f^{N-1}(n', l')$ são bem menores do que a diferença de energia de um estado $4f^N$ para um $4f^{N-1}(n', l')$. Em outras palavras, na maior parte dos casos, as configurações excitadas $4f^{N-1}(n', l')$ possuem energias bem maiores do que os estados $4f^N$ envolvidos nas transições óticas. Isso significa que podemos considerar $E_A - E_K \cong E_B - E_K \equiv \Delta(n', l')$. Assim, a Equação 2.13 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle = \sum_K \frac{\langle A|V|K\rangle \langle K|D_q^{(1)}|B\rangle + \langle A|D_q^{(1)}|K\rangle \langle K|V|B\rangle}{\Delta(n', l')}. \quad (2.14)$$

Ou, explicitando os termos na Equação 2.14:

$$\begin{aligned} \langle A^*|D_q^{(1)}|B^*\rangle &= \sum_{t,p,M_J,M_J',K} \frac{a_{M_J} b_{M_J'} A_{t,p}}{\Delta(n', l')} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_p^{(t)} | 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' \rangle \\ &\times \langle 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' | D_q^{(1)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle \\ &+ \langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_q^{(1)} | 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' \rangle \\ &\times \langle 4f^{N-1}(n', l'), \psi'', J'', M_J'' | D_p^{(t)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

Em seus estudos, ao observar a ocorrência dos termos $|K\rangle\langle K|$ como na Equação 2.14, Judd escreveu uma relação de fechamento adaptada à sua teoria, visto que seu uso é fortemente sugerido por termos desse tipo. A relação de fechamento utilizada por Judd foi:

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi, J'', M_J''} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | D_p^{(t)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle = \\ & \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} \langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r^t|n'l' \rangle \\ & \times \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \langle l' || C^{(t)} || l \rangle \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U_{p+q}^{\lambda} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle, \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde:

- os valores de n e l são referentes ao subnível $4f$, de forma que $n = 4$ e $l = 3$, e n' e l' permanecem relativos a configurações excitadas;
- os termos entre *bras* e *kets* são resultantes de operações tensoriais envolvendo o operador deslocamento elétrico $D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j)$. $U^{(\lambda)}$ é uma soma, sobre todos os elétrons, do tensor de um elétron $u^{(\lambda)}$, tal que $\langle l || u^{(\lambda)} || l' \rangle = \delta_{ll'}$. O termo $\langle nl|r^k|n'l' \rangle$ é uma abreviação de $\int_0^{\infty} \mathcal{R}(nl)r^k \mathcal{R}(n'l') dr$, onde \mathcal{R}/r é a parte radial da autofunção de um elétron;
- o termo entre $()$ é o símbolo $3j$, que se relaciona com os coeficientes de Clebsch - Gordan de acordo com:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m} \frac{\langle m_1 m_2 | j_1 j_2; j-m \rangle}{\sqrt{(2j+1)}}; \quad (2.17)$$

- o termo entre $\{\}$ é o símbolo $6j$, definido pela relação:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \end{matrix} \right\} &= \sqrt{\Delta(abc)\Delta(aef)\Delta(dbf)\Delta(dec)} \times \sum_z (-1)^z (z+1)! \\ &\times [(z-a-b-c)!(z-a-e-f)!(z-d-b-f)!(z-d-e-c)! \\ &\times (a+b+d+e-z)!(b+c+e+f-z)!(a+c+d+f-z)!]^{-1} \end{aligned} \quad (2.18)$$

com

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(b+c-a)!}{(a+b+c+1)!} \right]^{1/2}.$$

A Equação 2.16 pode ser diretamente aplicada no segundo produto da Equação 2.15. Já para o primeiro produto, devemos utilizar uma propriedade do símbolo $3j$, discutida abaixo.

Uma permutação par de suas colunas mantém o símbolo $3j$ invariante, mas uma permutação ímpar introduz um fator de fase igual à soma dos argumentos de sua primeira linha, de forma que:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & m \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Assim, usamos esta propriedade do símbolo $3j$, dada pela Equação 2.19, de modo que a relação de fechamento da Equação 2.16 adaptada para o primeiro produto fica:

$$\begin{aligned} & \sum_{\psi, J'', M_J''} \langle 4f^N, \psi, J, M_J | D_p^{(t)} | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle = \\ & \sum_{\lambda} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} \langle nl | r | n'l' \rangle \\ & \times \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle l | | C^{(1)} | | l' \rangle \langle l' | | C^{(t)} | | l \rangle \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U_{p+q}^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M_J' \rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Substituindo as Equações 2.16 e 2.20 na Equação 2.15, vemos que o lado direito desta será nulo se $1 + \lambda + t$ for ímpar. Já foi discutido anteriormente que t é ímpar; então, para que as parcelas da soma na Equação 2.15 não se cancelem, λ deve ser par. Além disso, utilizaremos a seguinte relação [Hü78]:

$$\langle l | | C^{(k)} | | l' \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

de forma que a solução para a Equação 2.15 é dada por:

$$\langle A^* | D_q^{(1)} | B^* \rangle = \sum_{p,t,\lambda \text{ par}} (2\lambda + 1) (-1)^{p+q} A_{t,p} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \langle A | U_{p+q}^{(\lambda)} | B \rangle \Xi(t, \lambda), \quad (2.22)$$

onde:

$$\begin{aligned} \Xi(t, \lambda) &= 2 \sum_{n', l'} (2l+1)(2l'+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle nl|r'|n'l' \rangle}{\Delta(n', l')}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Note que os somatórios em M_J e M'_J e os coeficientes a_{M_J} e $b_{M'_J}$ estão implícitos nos estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$, conforme as Equações 2.8 e 2.9.

A Equação 2.22 permite a aplicação desta teoria a transições entre subníveis individuais do estado fundamental e do estado excitado. Entretanto, tais transições muitas vezes não são distinguíveis. Por isso, é conveniente utilizar as aproximações expressas nos itens I e IV da página 10, e assim faremos uma soma sobre todos os subníveis dos estados envolvidos na transição. Estas suposições, isto é, que os íons Terras Raras estão dispostos na rede com uma orientação arbitrária e todos os subníveis do estado fundamental são igualmente prováveis de serem ocupados, introduzem um erro não muito grande, pois a largura do estado fundamental dos Terras Raras em cristais raramente excede 250 cm^{-1} e, para este valor, a razão entre a maior probabilidade de ocupação e a menor é de aproximadamente 0,3 à temperatura ambiente [Ju62]. Assim sendo, a Equação 2.1 pode ser substituída por:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \sum_i |\langle i|D_q^{(1)}|f \rangle|^2, \quad (2.24)$$

onde o somatório é sobre q e todos os subníveis i do estado fundamental e f do estado excitado.

Usando a Equação 2.22 na 2.24, vemos que a soma sobre i e f torna-se uma soma sobre estados do tipo $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Podemos escrever as componentes dos estados fundamental e excitado como $|4f^N, \psi, J, M_J\rangle$ e $|4f^N, \psi', J', M'_J\rangle$, respectivamente, e somar sobre todos os M_J e M'_J , como definido para os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$. Dessa forma, desaparecem todos os números quânticos e índices que dependiam de direção espacial, e ficamos com:

$$f^{de} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle 4f^N, \psi, J, M_J | U^{(\lambda)} | 4f^N, \psi', J', M'_J \rangle^2, \quad (2.25)$$

onde:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_{t,p}|^2 \Xi^2(t, \lambda)}{2t + 1}. \quad (2.26)$$

Os elementos da matriz reduzida $U^{(\lambda)}$ estão tabelados a partir de medidas em amostras de LaF_3 [Ca77]. Entretanto, devido à blindagem dos elétrons $4f$ pelas camadas $5s$ e $5p$, seus va-

lores praticamente não se alteram com a variação da matriz hospedeira; dessa forma, podemos considerar que os elementos de matriz da força de oscilador são valores conhecidos e independentes do meio externo aos íons. Já os parâmetros de intensidade Ω_λ variam com os Terras Raras e com a matriz hospedeira, pois estão relacionados com as funções de onda radiais, com os parâmetros do campo cristalino e com as configurações eletrônicas de paridade oposta mais próximas. Podem-se obter os valores dos parâmetros Ω_λ a partir dos dados experimentais; é comum a utilização do método dos mínimos quadrados para otimizar tais estimativas.

Note que, na Equação 2.25, os valores de λ ficam restritos a 2, 4 e 6. Isso ocorre devido a propriedades e condições de triangularização dos símbolos $3j$ e $6j$. Seguindo a nomenclatura das Equações 2.17 e 2.18, temos:

- O símbolo $3j$ com $m_1 = m_2 = m = 0$ é nulo, a menos que $j_1 + j_2 + j = \text{par}$. Aplicando a propriedade acima aos símbolos $3j$ da Equação 2.23, e lembrando que t é ímpar, temos $l' = \text{par}$.
- O símbolo $6j$ é nulo a menos que seus argumentos obedeçam às condições de triangularização, representadas por:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} & & \square \\ & \ddots & \\ \square & & \square \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{cccc} \square & \dots & \square & \dots & \square \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} & & \square \\ & \ddots & \\ \square & \dots & \square \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \square & & \\ & \ddots & \\ & & \square \end{array} \right\}$$

onde, por exemplo, $|a - b| \leq c \leq a + b$.

Impondo essas condições ao símbolo $6j$ da Equação 2.23, temos, primeiramente, $|1 - l| \leq l' \leq 1 + l$. Como sabemos que l' é par e $l = 3$, pois se refere ao número quântico orbital da configuração $4f^N$, concluímos que $l' = 2$ ou 4 . Com isso em mãos, usamos outra condição de triangularização, dada por $|l - l'| \leq \lambda \leq l + l'$, e inferimos que $1 \leq \lambda \leq 7$. Vimos anteriormente que λ deve ser um número par. Então, λ só pode assumir os valores 2, 4 e 6.

Uma vez obtidos os parâmetros Ω_λ , podemos calcular a taxa de probabilidade de transição espontânea $A(\alpha J, \alpha' J')$ do estado $|\alpha J\rangle$ para o estado $|\alpha' J'\rangle$, dada, no sistema cgs, por [Hü78]:

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} f(\alpha J, \alpha' J') \quad (2.27)$$

É importante mencionar outra definição constante na literatura - a força de dipolo elétrico, dada por:

$$S^{de} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | \alpha' J' \rangle^2, \quad (2.28)$$

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

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \alpha J | U^{(\lambda)} | \alpha' J' \rangle^2 = \frac{64\pi^4 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi S^{de}. \quad (2.29)$$

O fator de correção de Lorentz χ é dado por χ_{abs} ou χ_{emis} , se a transição considerada for respectivamente uma absorção ou emissão. As expressões, dependentes do índice de refração n do meio, são [Re87]:

$$\chi_{abs} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}; \quad \chi_{emis} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}. \quad (2.30)$$

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

$$A_0(\alpha J) = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha J, \alpha' J'). \quad (2.31)$$

O tempo de vida radiativo τ_0 de um estado excitado é definido como:

$$\tau_0(\alpha J) = \frac{1}{A_0(\alpha J)}. \quad (2.32)$$

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

$$\beta_R = \frac{A(\alpha J, \alpha' J')}{A_0(\alpha J)}. \quad (2.33)$$

Ainda através do formalismo de Judd - Ofelt, podem ser calculadas as seções de choque de emissão e absorção de uma transição, usando a definição [Re87]:

$$\sigma(\alpha J, \alpha' J') = \frac{\lambda^4 A(\alpha J, \alpha' J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda}, \quad (2.34)$$

onde λ é o comprimento de onda associado à diferença de energia entre os estados envolvidos na transição, $\Delta\lambda$ é a largura da banda e os outros termos já são conhecidos.

Apesar de termos os elementos de matriz reduzida da Equação 2.25 já tabelados, sua expressão teórica é importante porque fornece informações sobre as regras de seleção do mecanismo de transição de dipolo elétrico, e é dada por:

$$\begin{aligned} \langle 4f^N, \alpha, S, L, J | U^{(\lambda)} | 4f^N, \alpha', S', L', J' \rangle &= \delta(S, S') (-1)^{J+L+L'+S+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\ &\times \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \left\{ \begin{matrix} J & J' & \lambda \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \sum_{\psi_2} N \langle \psi | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \psi' \rangle (-1)^{L_2} \left\{ \begin{matrix} L & L' & \lambda \\ 3 & 3 & L_2 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

A Equação 2.35 pode ser encontrada no trabalho de Ofelt [Of62], que utilizou, para caracterizar o estado, os números quânticos S (momento angular total de spin) e L (momento angular total orbital) e o conjunto α de números quânticos adicionais. Dela, podemos inferir de imediato que, para haver transição, é necessário termos $\Delta S = 0$. A partir das condições de triangularização dos símbolos 6j, obtemos também as regras de seleção $|\Delta J| \leq 6$ e $|\Delta L| \leq 6$.

Ofelt também calcula a força de oscilador para uma transição de dipolo magnético, usando o mesmo formalismo anterior, mas trocando o operador de dipolo elétrico pelo operador de dipolo magnético. Este último pode ser escrito como:

$$M = \mu_B \sum_i (L_i + 2S_i), \quad (2.36)$$

onde o índice i refere-se à i -ésima partícula e μ_B é o magneton de Bohr.

Assim, utilizando as aproximações da página 10, a força de oscilador para uma transição de dipolo magnético fica:

$$f^{dm} = \chi^{dm} \frac{8\pi^2 m \nu}{3he^2(2J+1)} |\mu_B|^2 \langle \alpha J | L + 2S | \alpha' J' \rangle^2, \quad (2.37)$$

onde χ^{dm} é o fator de correção de Lorentz dependente do índice de refração do meio, de forma que $\chi^{dm} = n^3$ se a transição for uma emissão e $\chi^{dm} = n$ se for uma absorção [Br45], [Re87].

Define-se então a força de dipolo magnético, dada por:

$$S^{dm} = \mu_B^2 \langle \alpha J | L + 2S | \alpha' J' \rangle^2 \quad (2.38)$$

Analogamente à Equação 2.29, escrevemos a taxa de probabilidade de transição de dipolo magnético como:

$$A^{dm}(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \chi^{dm} S^{dm}. \quad (2.39)$$

Dessa forma, a taxa de probabilidade de transição radiativa total do sistema é a soma das taxas de probabilidade de transição de dipolo elétrico e magnético, dadas respectivamente pelas Equações 2.29 e 2.39. Entretanto, as transições de dipolo magnético, apesar de serem permitidas dentro da configuração $4f^N$, são normalmente de pequena intensidade quando comparadas com as de dipolo elétrico e podem ser negligenciadas no tratamento da maioria das transições. Já as intensidades de transição de quadrupolo elétrico são ainda menores e comumente desprezadas.

As regras de seleção para transições de dipolo magnético são dadas por $\Delta S = \Delta L = 0$ e $|\Delta J| = 0$ ou 1 .

2.3 Transições Não Radiativas

Os processos de relaxação de estados excitados envolvem transições radiativas, transferências de energia entre íons e relaxações cruzadas dentro de um mesmo íon, além do decaimento não radiativo em forma de transferência de energia para modos vibracionais da rede hospedeira. Este último pode envolver um ou mais fônons, dependendo de suas energias e da diferença energética entre os estados envolvidos. Por exemplo, se essa diferença for igual a ΔE e for maior que a máxima energia de fônons do material, é necessária a emissão de mais de um fônon para que haja conservação de energia. Sendo assim, esse tipo de relaxação depende da temperatura, do esquema de níveis do íon dopante e também da matriz hospedeira.

A taxa de probabilidade total de decaimento deve ser expressa pela soma das taxas de probabilidade de transição radiativa, dada pela Equação 2.31, e não radiativa, $W_T(\alpha J)$, de forma que o tempo de vida de um estado excitado, τ_T , pode ser expresso por:

$$\frac{1}{\tau_T} = A_0(\alpha J) + W_T(\alpha J) = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{NR}}, \quad (2.40)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo do estado excitado, dado pela Equação 2.32, e τ_{NR} é seu tempo de vida não radiativo, dado pelo inverso de $W_T(\alpha J)$, incluindo relaxação multifonônica e transferência de energia.

Em 1968, Riseberg e Moos publicaram um trabalho sobre relaxação multifonônica em cristais de LaBr_3 , LaF_3 , SrF_2 e Y_2O_3 , dopados com diferentes íons Terras Raras. A partir

de um estudo sistemático, eles obtiveram uma expressão empírica para a taxa de transição não radiativa entre estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ como função da temperatura, dada por [Ri68]:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \left[\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega}, \quad (2.41)$$

onde $W_{AB}(0)$ é a taxa de relaxação multifonônica para $T = 0$, $\hbar\omega$ é a máxima energia dos fônons, ΔE é a diferença de energia entre os níveis $|A\rangle$ e $|B\rangle$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O expoente $\Delta E/\hbar\omega$ é o número de fônons participantes e, portanto, indica a ordem do processo, considerando que todos possuem energia $\hbar\omega$. No caso de temperatura constante, o modelo fenomenológico de Riseberg e Moos fornece uma expressão dependente do *gap* de energia dada por:

$$W_{AB} = B e^{-\alpha\Delta E}, \quad (2.42)$$

onde B e α são constantes características da matriz hospedeira. A Equação 2.42 é conhecida como Lei do Gap de Energia.

A Figura 2.1 [Ad85] apresenta o comportamento de diversas matrizes, segundo a Lei do Gap de Energia, através de gráficos da taxa de emissão multifonônica *versus* o *gap* de energia.

Na Tabela 2.1, podem-se observar os valores de B , α e $\hbar\omega$ para os mesmos vidros da Figura 2.1 e alguns outros [Re87]. A principal diferença entre estes valores para os diversos hospedeiros deve-se à variação de suas máximas energias de fônons.

Tabela 2.1 Parâmetros B e α da Lei do Gap e máxima energia de fonôn para alguns vidros.

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

É importante destacar que fônons de menor energia também podem contribuir para a relaxação. O processo de relaxação tem natureza estatística, embora seja natural que a maior contribuição seja devida aos fônons de maior energia. A teoria de relaxação multifonônica foi estendida por Auzel [Au76], que introduziu o conceito de "modo efetivo de fônons" para levar

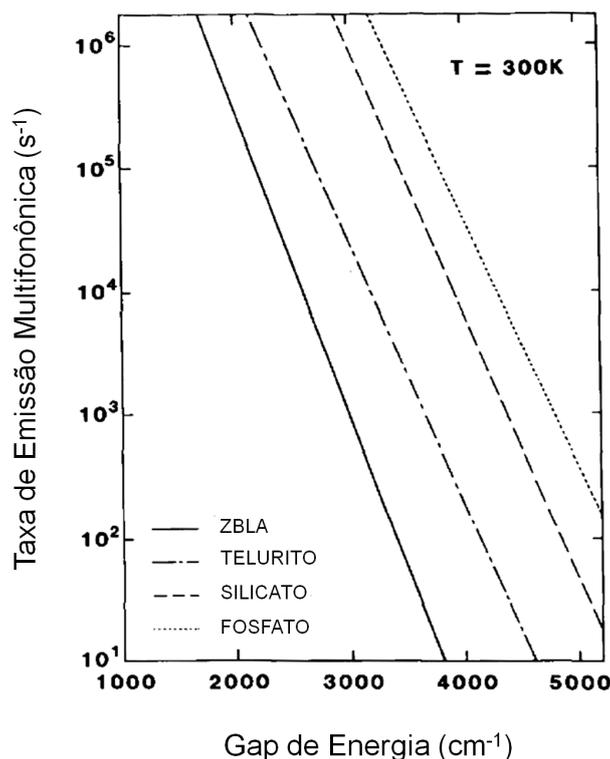


Figura 2.1 Lei do Gap de Energia [Ad85].

em conta a contribuição dos modos fonônicos de menor energia. Entretanto, este tema vai além dos propósitos desta dissertação e não será discutido. As seguintes referências tratam deste assunto: [Au96], [Ol00], [Me01].

Neste trabalho, todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente. Dessa forma, a Equação 2.42 é a mais adequada para estimarmos os tempos de vida não radiativos dos níveis de energia dos íons Er^{3+} . Com relação aos decaimentos radiativos, as forças de oscilador das transições foram obtidas utilizando a teoria de Judd - Ofelt para dipolo elétrico. Os resultados estão descritos no Capítulo 4.

Fotoluminescência Stokes e Anti - Stokes e Transferência de Energia

3.1 Introdução

A luminescência é amplamente utilizada em espectroscopia, por exemplo, como ferramenta de diagnóstico e desenvolvimento de pesquisas em estado sólido. Normalmente, o principal objetivo é o desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes como LED's (*light emitting diode*) e lasers [Fo01].

Entre os fenômenos que se relacionam diretamente com a fotoluminescência, está o processo de transferência de energia, resultante da interação entre íons ou moléculas do sistema.

Este Capítulo destina-se a explicar qualitativamente mecanismos que induzem a fotoluminescência, na seção 3.2, enquanto a seção 3.3 trata de processos de transferência de energia.

3.2 Fotoluminescência Stokes e Anti - Stokes

Fotoluminescência é o processo no qual determinada substância atinge um estado excitado a partir da absorção de radiação eletromagnética, e, a seguir, reemite fótons, passando a um estado de energia mais baixa. A radiação emitida pode ter energia menor ou maior do que a energia dos fótons absorvidos, dependendo dos mecanismos envolvidos no processo.

Na situação em que os fótons emitidos possuem comprimento de onda maior do que os absorvidos, a luz emitida é denominada fotoluminescência Stokes, e a diferença de energia entre as radiações absorvida e emitida é conhecida como "deslocamento Stokes".

Normalmente, o deslocamento Stokes é resultante da emissão de fônons para a rede. Alguns exemplos estão representados na Figura 3.1, onde em (a) pode-se observar um processo ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e é promovido a um estado excitado, de onde decai passando para um estado real de energia menor e emite um fônon. Já a Figura 3.1 (b)

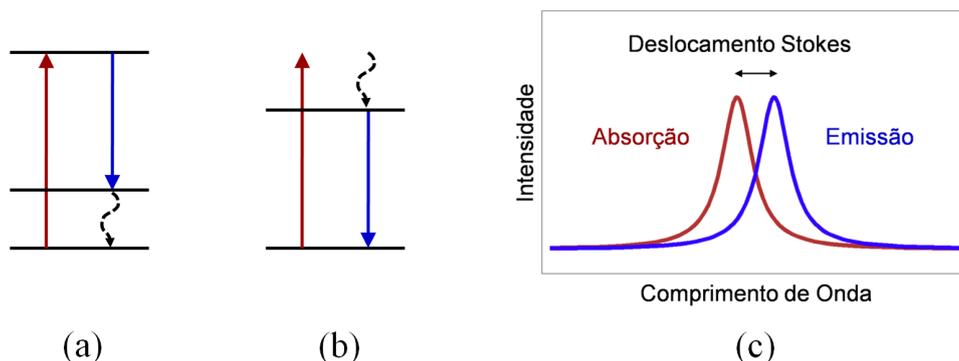


Figura 3.1 Fotoluminescência Stokes.

mostra um processo não ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e passa a um estado virtual, decaindo não radiativamente para um estado real de menor energia através da emissão de um fônon, para enfim decair radiativamente ao estado fundamental. A Figura 3.1 (c) representa um gráfico da emissão Stokes em comparação com a curva de absorção, enfatizando a diferença de energia entre ambos.

Quando a radiação emitida possui comprimento de onda menor do que a radiação usada na excitação, temos a chamada fotoluminescência anti - Stokes. A diferença de energia entre essas radiações é então denominada deslocamento anti - Stokes, e pode ter diversas origens. A Figura 3.2 (a) mostra uma situação ressonante em que a amostra absorve um fóton procedente da fonte de bombeamento e um fônon da rede, emitindo radiação com energia maior ao decair para o estado fundamental; a Figura 3.2 (b) mostra um possível processo não ressonante, e ambas as situações podem ser representadas graficamente pela Figura 3.2 (c), que compara a curva de absorção com a emissão anti - Stokes dando ênfase ao deslocamento de energia.

Como a fotoluminescência anti - Stokes ocorre quando a amostra emite fótons com energia maior do que aqueles absorvidos, este processo também é chamado de Conversão Ascendente de Energia (CAE).

A partir de agora, consideraremos as substâncias envolvidas nos processos de luminescência como sendo íons Terras Raras, visto que são eles os responsáveis pela fotoluminescência na amostra utilizada neste trabalho. Dando continuidade à discussão, existem, como comentado acima, diversos mecanismos que levam a este fenômeno; alguns envolvem um único íon, outros envolvem mais de um íon. Esse último caso é caracterizado por processos cooperativos, onde os íons são classificados como doadores ou aceitadores de energia.

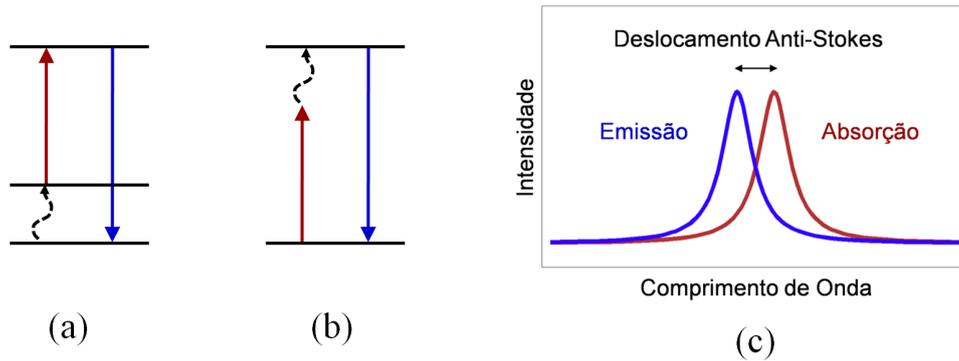


Figura 3.2 Fotoluminescência anti - Stokes.

Como exemplos de processos CAE envolvendo um único íon, podemos citar:

- Absorção sequencial de dois fótons: processo no qual um íon é promovido a um estado excitado, $|1\rangle$, através da absorção de um fóton e, em seguida, outro fóton excita este mesmo íon a um nível $|2\rangle$, mais elevado energeticamente. Este processo está esquematizado na Figura 3.3 (a).
- Geração de segundo harmônico (GSH): neste caso, dois fótons são destruídos e um único fóton é emitido, com frequência igual ao dobro da frequência da luz incidente. A Figura 3.3 (b) representa esta situação.
- Excitação por absorção de dois fótons: aqui, o íon absorve dois fótons simultaneamente e atinge um estado excitado $|x\rangle$, como mostra a Figura 3.3 (c). A partir deste estado, ocorre emissão de luz com frequência maior do que a usada na excitação.

A absorção sequencial multifotônica é também chamada de absorção de estado excitado (ESA, *excited state absorption*). Este processo foi proposto por Bloembergen em 1959, com a ideia de construir contadores quânticos de estado sólido para infravermelho (IRQC, *infrared quantum counter*), que pudessem suprimir ruídos em sistemas onde a energia dos fótons é da ordem de $k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura [B159]. A operação do IRQC é baseada num processo de excitação de dois fótons sequenciais, porém provenientes de fontes diferentes. Muitos cientistas relataram sucesso em pesquisas com IRQC. Um exemplo é o trabalho de Esterowitz *et al.*, que utilizaram as ideias de Bloembergen para construir um IRQC com íons Terras Raras trivalentes de praseodímio, térbio, disprósio, hólmio, érbio e túlio [Es68].

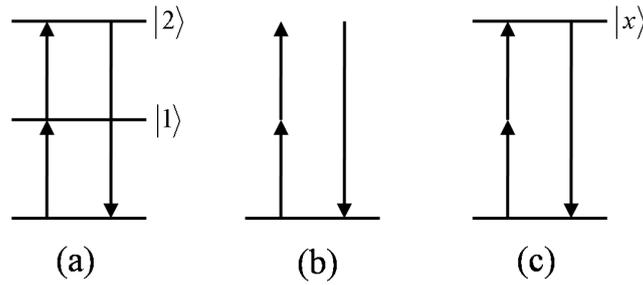


Figura 3.3 Processos de CAE em um único íon [Au90]: (a) absorção sequencial de dois fótons, (b) geração de segundo harmônico e (c) excitação por absorção de dois fótons.

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

Entre os processos cooperativos, ou seja, os que envolvem mais de um íon na CAE, podemos mencionar como exemplo:

- Adição de fótons por transferência de energia (APTE, do francês *addition de photons par transferts d'énergie*): neste processo, dois íons que estão no estado excitado transferem energia para um outro íon, de modo que este é promovido a um nível $|2\rangle$ passando antes por um estado intermediário $|1\rangle$, como pode ser visto na Figura 3.4 (a). Aqui, os íons doadores não necessariamente transferem suas energias de forma simultânea.
- Sensitização cooperativa: como mostrado na Figura 3.4 (b), dois íons transferem simultaneamente suas respectivas energias a um terceiro íon, que por isso atinge um determinado estado excitado.
- Luminescência cooperativa: este caso envolve dois íons excitados, que decaem simultaneamente emitindo um único fóton de energia maior. Este processo está esquematizado na Figura 3.4 (c).
- Relaxação cruzada: processo no qual um íon doador D decai a partir de um estado excitado, $|D2\rangle$, para um nível inferior, $|D1\rangle$, promovendo o íon aceitador A a um estado excitado $|A1\rangle$, ao transferir parte de sua energia para ele. Para ocorrer a relaxação cruzada, é necessário que a diferença de energia entre os estados $|D2\rangle$ e $|D1\rangle$ seja aproximadamente igual ao valor da energia associada ao nível $|A1\rangle$ do íon aceitador. Os íons D e A podem

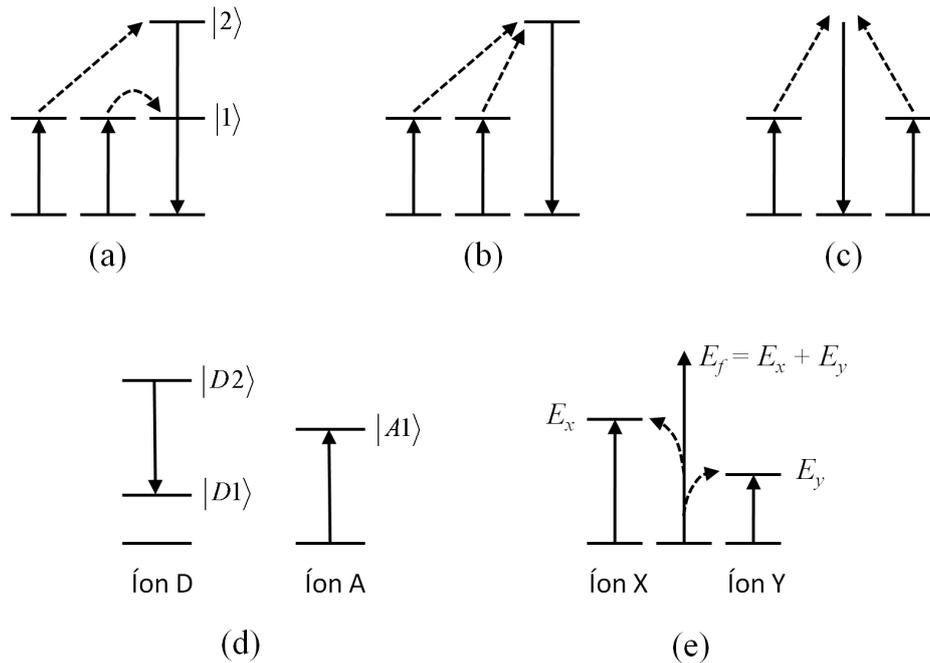


Figura 3.4 Processos cooperativos de CAE [Au90]: (a) APTE, (b) sensitização cooperativa, (c) luminescência cooperativa, (d) relaxação cruzada e (e) absorção cooperativa.

ou não ser do mesmo elemento químico, e ambos podem estar em estados excitados. Este mecanismo, que pode ser visualizado na Figura 3.4 (d), é também responsável pelo efeito de supressão da fluorescência (*quenching*). Para compreender melhor essa situação, note que a fluorescência que partiria do estado $|D2\rangle$ foi suprimida devido à ocorrência da relaxação cruzada. Esta supressão contribui para a redução do tempo de vida do estado excitado, pois constitui um outro canal de relaxação, além dos usuais decaimentos radiativos e multifonônicos.

- Absorção cooperativa: este caso é caracterizado pela absorção de um único fóton com energia E_f por um conjunto de íons. A condição de ressonância é obedecida se a soma das energias relativas aos estados referentes a esse grupo de íons for igual à energia do fóton incidente. Para exemplificar, a Figura 3.4 (e) mostra um processo onde participam dois íons X e Y, cujas energias dos seus respectivos níveis excitados são E_x e E_y . Assim, a condição de ressonância é expressa por $E_f = E_x + E_y$.

Diferentes processos de fotoluminescência podem ocorrer simultaneamente. Em 1990, Auzel publicou um trabalho sobre conversão ascendente de energia em sistemas de íons acopla-

dos, onde forneceu a ordem de magnitude de alguns mecanismos de CAE [Au90]. A Tabela 3.1 mostra este resultado, onde os valores em cm^2/W foram normalizados pelo fluxo incidente.

Tabela 3.1 Valores típicos de eficiência quântica para alguns mecanismos de CAE [Au90].

Processos de CAE	Absorção		Sensitização	Luminescência		Excitação por Absorção de Dois Fótons
	APTE	Sequencial de Dois Fótons	Cooperativa	Cooperativa	GSH	
Eficiência Quântica (cm^2/W)	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-11}	10^{-13}

Apesar de os processos cooperativos exibirem, em geral, eficiência quântica maior do que os processos em um único íon, uma concentração razoável e até mesmo aglomerados de íons são importantes para a existência desses efeitos. Em amostras diluídas, esses aglomerados possuem concentração bem inferior à concentração de dopagem. Dessa forma, é difícil prever qual dos mecanismos será dominante em uma amostra. Para isso, deve-se então analisar cada caso com base em resultados experimentais.

Ressaltemos que os exemplos das Figuras 3.3 e 3.4 são todos ressonantes, mas boa parte dos processos de CAE ocorre de forma não ressonante. Essa situação é muitas vezes resultante de alargamento não homogêneo, que modifica os níveis energéticos dos íons e, conseqüentemente, faz com que cada um deles tenha uma estrutura de níveis particular.

No processo não ressonante é necessária a participação de fônons da rede, através de emissão ou de absorção, para que a condição de conservação de energia seja obedecida. Assim, tais processos, principalmente os que envolvem absorção de fônons, são normalmente bastante atenuados a baixas temperaturas, já que a população de fônons na amostra fica reduzida. Esse é o caso do processo anti - Stokes representado na Figura 3.2 (b), onde é necessária a absorção de um fônon para a obtenção de ressonância perfeita. Se o fóton incidente tiver comprimento de onda menor do que o equivalente a determinada transição na amostra, será necessária a emissão de um fônon ao invés de sua absorção, como na Figura 3.1 (b). Já as Figuras 3.1 (a) e 3.2 (a) mostram casos ressonantes em que há participação de fônons, portanto, também podem ser afetados devido a mudanças de temperatura.

Outros casos não ressonantes podem ser observados na Figura 3.5, como a transferência de energia assistida por absorção e emissão de fônons, correspondentes às Figuras 3.5 (a) e (b), respectivamente, a absorção sequencial de dois fótons com fônons, como mostrado em (c) e o

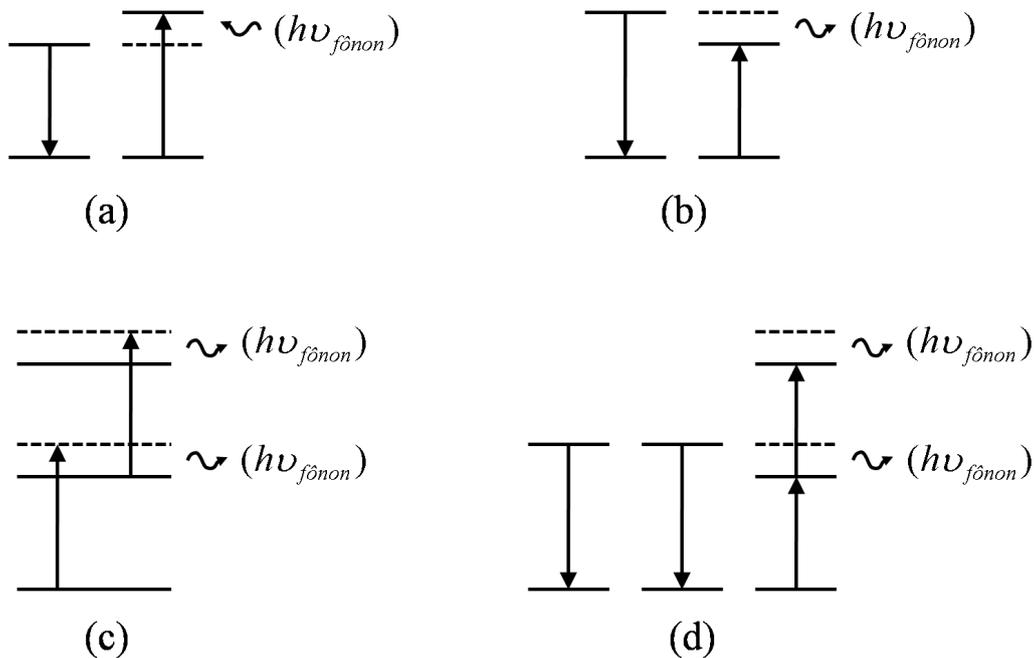


Figura 3.5 Processos não ressonantes: transferência de energia assistida por (a) absorção de fônons e (b) emissão de fônons, (c) absorção sequencial de dois fótons e (d) APTE.

processo de APTE com assistência de fônons, representado em (d).

3.3 Transferência de Energia

Esta seção apresenta uma pequena discussão sobre processos de transferência de energia entre íons. Primeiramente é abordada a transferência de energia ressonante. Em seguida, comentamos sobre a transferência de energia não ressonante e, por último, tratamos da evolução temporal de sistemas em que a transferência de energia é relevante.

3.3.1 Transferência de Energia Ressonante

O processo de transferência de energia pode envolver no mínimo um par de íons, ou seja, um doador e um aceitador, ou mais de um íon doador e mais de um íon aceitador simultaneamente. Dentre os processos possíveis, o mais simples é o de transferência de energia ressonante entre um par de íons. Este caso foi inicialmente tratado em 1948 por Förster [Fö48] e, em 1953,

Dexter estendeu os cálculos de Förster ao caso de transições proibidas de dipolo [De53]. Apresentaremos nesta seção um pouco da teoria de transferência de energia ressonante envolvendo um par de íons, visto que processos envolvendo vários íons podem ser explicados a partir da transferência sucessiva de energia relativa a pares de íons.

Consideremos um íon doador (D) e um íon aceitador (A), que se encontram inicialmente nos respectivos estados $|d_0\rangle$ e $|a_0\rangle$, não necessariamente estados fundamentais. Sejam $|d_1\rangle$ e $|a_1\rangle$ estados excitados em relação a $|d_0\rangle$ e $|a_0\rangle$, de forma que os estados referentes a D (A) são autoestados do Hamiltoniano \mathcal{H}_d^0 (\mathcal{H}_a^0). Explicitando os Hamiltonianos, temos:

$$\mathcal{H}_a^0 = \mathcal{H}_{\text{íon livre}}(a) + \mathcal{H}_{\text{campo local}}(a);$$

$$\mathcal{H}_d^0 = \mathcal{H}_{\text{íon livre}}(d) + \mathcal{H}_{\text{campo local}}(d);$$

com

$$\mathcal{H}_a^0 |a_0\rangle = E_{a_0} |a_0\rangle; \quad \mathcal{H}_a^0 |a_1\rangle = E_{a_1} |a_1\rangle; \quad \mathcal{H}_d^0 |d_0\rangle = E_{d_0} |d_0\rangle; \quad \mathcal{H}_d^0 |d_1\rangle = E_{d_1} |d_1\rangle.$$

A condição de ressonância equivale a $E_{a_1} - E_{a_0} = E_{d_1} - E_{d_0}$.

Como trataremos de um sistema composto por um par de íons, utilizaremos a partir de agora uma notação correspondente a um estado de par, isto é, a configuração do par será representada da seguinte forma:

- Ambos os íons no estado não excitado, ou seja, $|d_0\rangle$ e $|a_0\rangle$: $|d_0, a_0\rangle \equiv |0\rangle$, com energia $E_0 = E_{d_0} + E_{a_0}$.
- Apenas o íon doador no estado excitado, ou seja, $|d_1\rangle$ e $|a_0\rangle$: $|d_1, a_0\rangle \equiv |1d\rangle$, com energia $E_{1d} = E_{d_1} + E_{a_0}$.
- Apenas o íon aceitador no estado excitado, ou seja, $|d_0\rangle$ e $|a_1\rangle$: $|d_0, a_1\rangle \equiv |1a\rangle$, com energia $E_{1a} = E_{d_0} + E_{a_1}$.
- Ambos os íons no estado excitado, ou seja, $|d_1\rangle$ e $|a_1\rangle$: $|d_1, a_1\rangle \equiv |2\rangle$, com energia $E_2 = E_{d_1} + E_{a_1}$.

Note que, devido à condição de ressonância, $E_{1d} = E_{1a} \equiv E_1$, logo, os estados $|1d\rangle$ e $|1a\rangle$ são degenerados.

No caso de ausência de interação entre íons, o Hamiltoniano do sistema é dado por $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_d^0 + \mathcal{H}_a^0$. Introduzimos então um termo perturbativo, $\mathcal{H}_{da} \ll \mathcal{H}_0$, de forma que o Hamiltoniano total seja escrito por $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{da}$ e que correções de primeira ordem são satisfatórias. Assim, os estados de par $|0\rangle$ e $|2\rangle$ corrigidos por teoria de perturbação não degenerada [Sa94] são dados por:

- $|0^*\rangle = |0\rangle + \sum_{k \neq 0} \frac{\langle k | \mathcal{H}_{da} | 0 \rangle}{E_0 - E_k} |k\rangle$, com energia $E_0^* = E_0 + \langle 0 | \mathcal{H}_{da} | 0 \rangle$ e
- $|2^*\rangle = |2\rangle + \sum_{k \neq 2} \frac{\langle k | \mathcal{H}_{da} | 2 \rangle}{E_2 - E_k} |k\rangle$, com energia $E_2^* = E_2 + \langle 2 | \mathcal{H}_{da} | 2 \rangle$.

Já para os estados $|1d\rangle$ e $|1a\rangle$ devemos usar teoria de perturbação degenerada [Sa94], que envolve uma matriz de perturbação dada por:

$$V = \begin{pmatrix} \langle 1d | \mathcal{H}_{da} | 1d \rangle & \langle 1d | \mathcal{H}_{da} | 1a \rangle \\ \langle 1a | \mathcal{H}_{da} | 1d \rangle & \langle 1a | \mathcal{H}_{da} | 1a \rangle \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} V_d & U \\ U & V_a \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Os autovalores da matriz de perturbação serão a diferença de energia ΔE entre os estados corrigidos - dados pelos autovetores da mesma - e seus respectivos estados não perturbados. A partir da equação $\det(V - \mathbf{I}\Delta E) = 0$, onde \mathbf{I} é a matriz identidade, teremos os deslocamentos energéticos:

$$\Delta E_{\pm} = \frac{V_d + V_a}{2} \pm U \sqrt{1 + \left(\frac{V_d - V_a}{2U} \right)^2} \quad (3.2)$$

Da definição $\tan(2\alpha) \equiv \frac{2U}{V_d - V_a}$, obtemos $\Delta E_{\pm} = \frac{V_d + V_a}{2} \pm \frac{U}{\sin(2\alpha)}$ e os seguintes autoestados:

$$|\psi_+\rangle = \cos(\alpha) |1d\rangle + \sin(\alpha) |1a\rangle; \quad |\psi_-\rangle = \sin(\alpha) |1d\rangle - \cos(\alpha) |1a\rangle. \quad (3.3)$$

Podemos analisar a dinâmica dos estados da Equação 3.3 através da equação de Schrödinger. Explicitando a dependência temporal desses estados, temos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{\pm}; t\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{da}) |\psi_{\pm}; t\rangle \quad (3.4)$$

Por outro lado, podemos supor que o termo de interação \mathcal{H}_{da} tem origem multipolar elétrica, visto que trabalhamos com amostras não magnéticas e estudamos apenas as transições $4f$ dos íons de érbio. As interações multipolares elétricas mais importantes são as do tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, que independem do tempo, mas possuem dependência com a distância R_{da} entre os íons do tipo R_{da}^{-6} , R_{da}^{-8} e R_{da}^{-10} , respectivamente. Por conseguinte, a Equação 3.4 terá como solução:

$$|\psi_{\pm}; t\rangle = e^{-\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}} |\psi_{\pm}; t=0\rangle = e^{-\frac{iE_{\pm}t}{\hbar}} |\psi_{\pm}; t=0\rangle, \quad (3.5)$$

onde $E_{\pm} = E_1 + \Delta E_{\pm}$.

Um estado não estacionário $|\Phi(t)\rangle$ qualquer pode ser escrito como combinação linear dos autoestados, de forma que:

$$|\Phi(t)\rangle = C_+ |\psi_+; t\rangle + C_- |\psi_-; t\rangle. \quad (3.6)$$

As condições iniciais determinam os valores de C_+ e C_- .

Consideremos então o seguinte exemplo: inicialmente, apenas o íon doador D encontra-se no estado excitado, ou seja, $|\Phi(t=0)\rangle = |1d\rangle$. Então $C_+ = \cos(\alpha)$ e $C_- = \sin(\alpha)$, e, assim, o estado de par é expresso por:

$$|\Phi(t)\rangle = \cos(\alpha) |\psi_+; t\rangle + \sin(\alpha) |\psi_-; t\rangle \quad (3.7)$$

A probabilidade de D transferir energia para o íon aceitador A é escrita como:

$$P_a(t) = |\langle 1a | \Phi(t) \rangle|^2 \quad (3.8)$$

Substituindo a Equação 3.7 na expressão acima, temos:

$$P_a(t) = \sin^2(2\alpha) \sin^2\left(\frac{Ut}{\hbar \sin(2\alpha)}\right) = \frac{U^2}{\left(\frac{V_d - V_a}{2}\right)^2 + U^2} \sin^2\left\{ \left[\left(\frac{V_d - V_a}{2}\right)^2 + U^2 \right]^{1/2} \frac{t}{\hbar} \right\} \quad (3.9)$$

Na Equação 3.9 acima podemos identificar um período T_p , que pode ser interpretado como duas vezes o tempo de transferência de energia do íon D para o íon A, tal que:

$$T_p = \pi \hbar \left(\left(\frac{V_d - V_a}{2}\right)^2 + U^2 \right)^{-1/2}. \quad (3.10)$$

Os resultados obtidos até agora podem ser melhor analisados em duas situações limites: quando o par encontra-se fracamente acoplado ($2U \ll |V_d - V_a|$) e quando o par encontra-se fortemente acoplado ($2U \gg |V_d - V_a|$).

No caso de fraco acoplamento, a condição $2U \ll |V_d - V_a|$ implica:

$$\alpha \approx \frac{U}{V_d - V_a}, \quad (3.11)$$

$$\Delta E_+ \approx V_d \Rightarrow |\psi_+\rangle \approx |1d\rangle, \quad (3.12)$$

$$\Delta E_- \approx V_a \Rightarrow |\psi_-\rangle \approx -|1a\rangle, \quad (3.13)$$

$$P_a(t) \approx \left(\frac{2U}{V_d - V_a} \right)^2 \sin^2 \left\{ \left(\frac{V_d - V_a}{2} \right) \frac{t}{\hbar} \right\} \approx 0. \quad (3.14)$$

Note, a partir das Equações 3.12, 3.13 e 3.14, que a excitação permanece localizada no íon doador ou no íon aceitador. Devido a isso, este acoplamento é também conhecido como "regime de excitação localizada".

Já no caso de forte acoplamento, a condição $2U \gg |V_d - V_a|$ leva a:

$$\alpha \approx \frac{\pi}{4} - \varepsilon; \quad \varepsilon \equiv \frac{V_d - V_a}{4U} \quad (3.15)$$

$$\Delta E_{\pm} \approx \frac{V_d - V_a}{2} \pm U \Rightarrow |\psi_{\pm}\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [|1d\rangle \pm |1a\rangle] \quad (3.16)$$

$$P_a(t) = \sin^2 \left\{ U \frac{t}{\hbar} \right\} \Rightarrow T_p \approx \frac{\pi \hbar}{U}. \quad (3.17)$$

Neste caso, a excitação fica igualmente distribuída e não podemos afirmar nada sobre sua localização, o que pode ser observado nas Equações 3.16 e 3.17. Este tipo de acoplamento é também conhecido como "regime de excitação não localizada".

Dexter e Förster complementaram seus estudos quantitativos sobre transferência de energia introduzindo outro ingrediente ao formalismo aqui apresentado [De53], [DeFö69]: a largura finita dos níveis energéticos dos íons. Baseados na Regra de Ouro de Fermi, eles chegaram à seguinte expressão para a taxa de transferência de energia:

$$W_{da} = \frac{2}{\hbar^2} U^2 \int g_D(\omega) g_A(\omega) d(\omega), \quad (3.18)$$

onde a integral acima é conhecida como integral de superposição, $g_D(\omega)$ e $g_A(\omega)$ são as funções forma de linha relativas às transições $|d_1\rangle \rightarrow |d_0\rangle$ e $|a_1\rangle \rightarrow |a_0\rangle$, W_{da} representa a taxa de transferência do íon D para o íon A, e lembramos que $U^2 = |\langle 1d | \mathcal{H}_{da} | 1a \rangle|^2 = |\langle d_1, a_0 | \mathcal{H}_{da} | d_0, a_1 \rangle|^2$.

Dexter supõe, em sua teoria, que as transições eletrônicas sofrem apenas alargamentos homogêneos, e as formas de linha $g_D(\omega)$ e $g_A(\omega)$ são distribuições lorentzianas normalizadas centradas em ω_D e ω_A respectivamente. As larguras das distribuições são iguais a $\Delta\omega_D$ e $\Delta\omega_A$, de forma que:

$$g_D(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\omega_D}{4(\omega - \omega_D)^2 + \Delta\omega_D^2} \quad \text{e} \quad g_A(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\omega_A}{4(\omega - \omega_A)^2 + \Delta\omega_A^2}. \quad (3.19)$$

Substituindo a Equação 3.19 na Equação 3.18, temos:

$$W_{da} = \frac{4U^2}{\hbar^2} \frac{\Delta\omega_T}{2(\omega_D - \omega_A)^2 + \Delta\omega_T^2}; \quad \Delta\omega_T = \Delta\omega_D + \Delta\omega_A. \quad (3.20)$$

Note que a taxa de transferência vai a zero quando $|\omega_D - \omega_A| \gg \Delta\omega_T$. Esta condição corresponde à situação de formas de linha estreitas e afastadas e, portanto, fora de ressonância.

Agora, a condição de ressonância é expressa por $\omega_D - \omega_A = 0$. Quando o sistema encontra-se em tal situação, a taxa de transferência é dada por:

$$W_{da} = \frac{4U^2}{\hbar^2} \frac{1}{\Delta\omega_T} = \frac{U^2}{\pi\hbar^2} \tau_C, \quad (3.21)$$

onde $\tau_C = (2\pi) \frac{2}{\Delta\omega_T}$ é o chamado tempo de coerência [As74], isto é, o tempo médio durante o qual os estados apresentam relação de fase constante. Este tempo é inversamente proporcional à largura homogênea média das linhas na condição de ressonância.

Observe que, se fizermos τ_C da Equação 3.21 igual a \hbar/U , ou seja, correspondendo ao tempo da relação da mínima incerteza, a taxa de transferência W_{da} será dada pelo inverso do período T_p da Equação 3.17. Esse fato está em plena concordância com o trabalho de Kenkre sobre teoria de transferência de excitação [Ke74], onde ele a define da seguinte maneira: se, de um par de íons, um deles está no estado excitado, a probabilidade de ocupação da excitação oscilará entre os íons de forma que o período desta oscilação é inversamente proporcional à taxa de transferência de energia.

3.3.2 Transferência de Energia Não Ressonante

Ao estudar a dependência da transferência de energia com a concentração das amostras em rubi, Imbusch [Im67] notou que a energia aparentemente não estava sendo conservada. Havia uma diferença de energia de $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$, que a teoria de Dexter não explicava. Ele sugeriu, então, a emissão de um fônon como meio de compensar essa incompatibilidade. Tal situação corresponde a um processo de transferência de energia não ressonante, ou seja, aquele cuja absorção ou emissão de fônons da rede é necessária a fim de se conservar a energia.

Assim, em 1967, Orbach propôs um mecanismo de transferência de energia não ressonante, demonstrando a eficácia da assistência de fônons nesse tipo de processo [Or67]. Em seu trabalho, Orbach trata a transferência de energia não ressonante como sendo equivalente a uma transição não radiativa do estado de par. Tal modelo está representado na Figura 3.6.

Dessa forma, a equação do modelo fenomenológico de relaxação multifonônica de Riseberg e Moos [Ri68] é válida para descrever a taxa de transição não radiativa no processo de

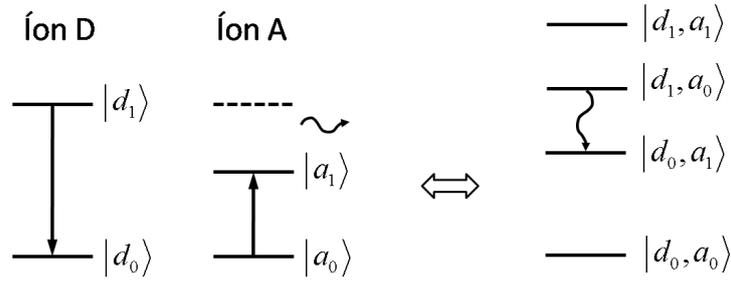


Figura 3.6 Modelo para transferência de energia não ressonante.

transferência de energia não ressonante. Então, conforme visto na seção 2.2, temos:

$$W_{AB}(T) = W_{AB}(0) \left[\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]^{\Delta E/\hbar\omega}; \quad (3.22)$$

ou no caso de temperatura constante:

$$W_{AB} = B e^{-\alpha \Delta E}. \quad (3.23)$$

3.3.3 Transferência de Energia e Evolução Temporal

A transferência de energia entre íons torna-se um canal a mais de relaxação. Tal processo se manifesta macroscopicamente através da redução do tempo de vida dos estados excitados de um sistema. Assim sendo, através da observação do decaimento temporal de um sinal, podemos inferir se os íons interagem ou não em um determinado experimento. Nesta subseção apresentaremos uma função que descreve temporalmente os efeitos da transferência de energia.

Consideremos inicialmente a existência de íons doadores e aceitadores de energia distribuídos aleatoriamente em um meio inerte. Seja $A_i(t)$ a probabilidade de encontrar o íon localizado no sítio i no estado excitado, tal que:

$$\frac{dA_i}{dt} = - \left[W_R + \sum_{i \neq j} W_{ij} \right] A_i(t) + \sum_{j \neq i} W_{ji} A_j(t), \quad (3.24)$$

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

$$I(t) = \sum_i \langle A_i(t) \rangle, \quad (3.25)$$

onde $A_i(t)$ é solução da Equação 3.24. Separando as contribuições de transições radiativas (representadas pela taxa total de decaimento radiativo γ_R) e transferência de energia, temos:

$$\langle A_i(t) \rangle = e^{-\gamma_R t} F(t), \quad (3.26)$$

onde $F(t)$ é chamada função de transferência e será o objeto de nossos estudos a partir de agora. O cálculo exato de $F(t)$ só é possível nos casos limites em que a transferência de energia entre doadores é muito rápida ou em que não há transferência de energia entre doadores.

No primeiro limite, os íons doadores podem interagir uns com os outros. Consequentemente, se $t = 0$ é o tempo a partir do qual existe uma fonte de excitação sobre o sistema, todos os íons terão igual probabilidade de estarem excitados para $t > 0$. Neste caso, $F(t)$ pode ser escrita como:

$$F(t) = \exp \left[- \sum_{n \neq o} W_{on} t \right], \quad (3.27)$$

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

O segundo limite, no qual não há transferência de energia entre doadores, foi estudado por Inokuti - Hirayama [In65]. Em seu trabalho, eles partem da probabilidade $p(t)$ de encontrar o doador no estado excitado no tempo t . Quando não há aceitadores presentes, essa probabilidade decai exponencialmente, tal que

$$p(t) = e^{-t/\tau_0}, \quad (3.28)$$

onde τ_0 é o recíproco da taxa de probabilidade de emissão espontânea do doador. Quando N aceitadores estão presentes, a probabilidade decai mais rapidamente e é dada por:

$$p(t) = e^{-t/\tau_0} \prod_{k=1}^N e^{-n(R_k)t}, \quad (3.29)$$

tal que $n(R_k)$ é a taxa de transferência de energia entre o doador e o aceitador k , a uma distância R_k . Macroscopicamente, é mais significativa a média estatística $\Phi(t)$ sobre um número infini-

tamente grande de doadores. Se $\xi(R)$ é a distribuição de probabilidade da distância R entre doador e aceitador no volume V , então temos:

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau_0} \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left\{ \int e^{-n(R)t} \xi(R) dV \right\}^N, \quad (3.30)$$

de forma que o volume V é grande o suficiente para conter um número macroscópico de aceitadores, com $N \rightarrow \infty$ e $V \rightarrow \infty$ mas com a concentração de aceitadores, N/V , finita. Como dito anteriormente, estamos considerando uma distribuição aleatória de aceitadores ao redor de um doador. Assim sendo, podemos escrever $\xi(R)dV = 4\pi R^2 dR/V$ e tomar o volume V igual a uma esfera de raio R_V , ou seja, $V = 4\pi R_V^3/3$. Assim, $\Phi(t)$ pode ser reescrita como:

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau_0} \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} e^{-n(R)t} R^2 dR \right\}^N, \quad (3.31)$$

A função $\Phi(t)$ é proporcional à intensidade de luminescência e por isso é chamada de função de decaimento da luminescência do doador (*decay function of donor luminescence*), que pode ser calculada se soubermos a dependência da taxa de transferência de energia com a separação iônica.

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

$$n(R) = \frac{(R_0/R)^s}{\tau_0}, \quad (3.32)$$

onde s é um número positivo e é igual a 6 se a interação entre os íons for do tipo dipolo-dipolo, 8 se a interação for do tipo dipolo-quadrupolo e 10 se for quadrupolo-quadrupolo. Para convencer o leitor de que esses valores são aceitáveis, consideremos um potencial de interação do tipo dipolo - dipolo, que varia com R^{-3} . A taxa de probabilidade de transição não espontânea n_{NE} será proporcional ao quadrado do elemento de matriz do potencial entre o estado final $|f\rangle$ e inicial $|i\rangle$ da transição, ou seja, $n_{NE} \propto |\langle i|V|f\rangle|^2 = K/R^6$, onde K é a constante de proporcionalidade. A taxa de probabilidade de decaimento espontâneo é dada por $n_E = 1/\tau_0$, sendo τ_0 o tempo de vida radiativo do estado excitado. Como para $R = R_0$ temos $n_{NE} = n_E$, então $K/R_0^6 = 1/\tau_0$. Logo, $K = R_0^6/\tau_0$, o que leva à Equação 3.32 quando a interação

entre os íons é do tipo dipolo - dipolo. Assim, Inokuti - Hirayama substituem a Equação 3.32 na Equação 3.31 e chegam à seguinte expressão para $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) = \exp \left[\frac{-t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right], \quad (3.33)$$

onde c é a concentração de aceitadores, $c_0 = 3/(4\pi R_0^3)$ é definido como concentração crítica e $\Gamma(1 - \frac{3}{s})$ é a função gama no ponto $(1 - \frac{3}{s})$.

Explicitamos assim a função de transferência obtida por Inokuti - Hirayama como:

$$F(t) = \exp \left[\Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right], \quad (3.34)$$

ou ainda, usando a definição:

$$P(t) \equiv \left[\Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right] = \gamma t^{3/s}; \quad \gamma \equiv \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s}, \quad (3.35)$$

temos, finalmente, o comportamento dinâmico das emissões descrito por:

$$I(t) = I_0 \exp \left[\frac{-t}{\tau_0} - P(t) \right], \quad (3.36)$$

onde τ_0 é o tempo de vida radiativo calculado através da teoria de Judd - Ofelt, como mostrado no Capítulo 2.

Fotoluminescência Stokes e Anti - Stokes em Vidros GGS Dopados com Er³⁺

Recentemente, foram investigadas propriedades óticas de vidros GGS (Ga₁₀Ge₂₅S₆₅) dopados com íons Nd³⁺ [Ra09], Pr³⁺ [Ra08] e Er³⁺ [Ba09]. No caso de vidros GGS dopados com Nd³⁺, foi feito um estudo das características óticas lineares e conversão ascendente de energia (CAE) de infravermelho para visível [Ra09]. Probabilidades de transição, razões de ramificação associadas aos níveis do Nd³⁺ e tempos de vida radiativos foram determinados. Os mecanismos que levam à luminescência anti - Stokes foram estudados, de onde se concluiu que absorção de dois fótons por íons Nd³⁺ isolados e transferência de energia entre pares de íons Nd³⁺ contribuem para a CAE. A dinâmica do processo também foi analisada.

O fenômeno de CAE do laranja para o azul foi estudado em vidros GGS dopados com Pr³⁺ e contendo nanopartículas de prata. Como fonte de excitação, foi utilizado um laser pulsado operando na região do laranja [Ra08]. Sinais anti - Stokes tiveram suas origens identificadas e foi observado engrandecimento da fotoluminescência devido à presença das nanopartículas metálicas.

Propriedades dos vidros GGS dopados com Er³⁺ também foram estudadas. Desta vez, as fontes de excitação foram lasers de comprimento de onda igual a 800 nm, operando nos regimes contínuo e pulsado. Foi observada conversão ascendente do infravermelho para o visível, e os mecanismos que levam a este processo foram baseados em absorção de estado excitado (ou absorção sequencial) [Ba09].

Neste trabalho estudamos a fotoluminescência Stokes e anti - Stokes em vidro GGS dopado com Er³⁺, sob excitação em 980 nm e 532 nm. Devido a grandes forças de oscilador, foram observados fortes sinais de luminescência sob excitação em ambos os comprimentos de onda. Os mecanismos que levam aos sinais fotoluminescentes foram investigados, bem como a dinâmica dos processos envolvidos.

4.1 Vidro Calcogeneto Dopado com Er^{3+}

O vidro calcogeneto dopado com Er^{3+} utilizado neste trabalho possui composição $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65} : (\text{Er}_2\text{S}_3)_{0,25}$. As amostras foram preparadas no Departamento de Química da UNESP - Araraquara, por Y. Ledemi e colaboradores, pelo método clássico de fusão (*melt - quenching*), descrito a seguir.

Os produtos de partida de alta pureza (Ga_2S_3 , Ge, S: 99.999% e Er_2S_3 : 99.9%) foram pesados e introduzidos numa ampola de sílica em forma de tubo, com diâmetro interno de 10 mm. A ampola foi submetida a vácuo de aproximadamente 10^{-4} mbar, para evitar contaminação dos reagentes especialmente por oxigênio e água e para conservar a estequiometria desejada. A montagem foi então selada sob vácuo e colocada em um forno sob constante agitação, onde foi lentamente aquecida até 900°C . A temperatura foi mantida neste valor por doze horas, para homogeneização do banho fundido. A ampola foi então mergulhada em água à temperatura ambiente, na posição vertical, por alguns segundos. Após o choque térmico, o vidro foi submetido a um tratamento a uma temperatura próxima à temperatura de transição vítrea, $T_g = 430^\circ\text{C}$, por três horas, para minimizar tensões internas; a seguir, foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Foram obtidos bastões de vidro de 8 g, em seguida cortados em fatias de 2 mm e polidos para diversos tipos de medidas.

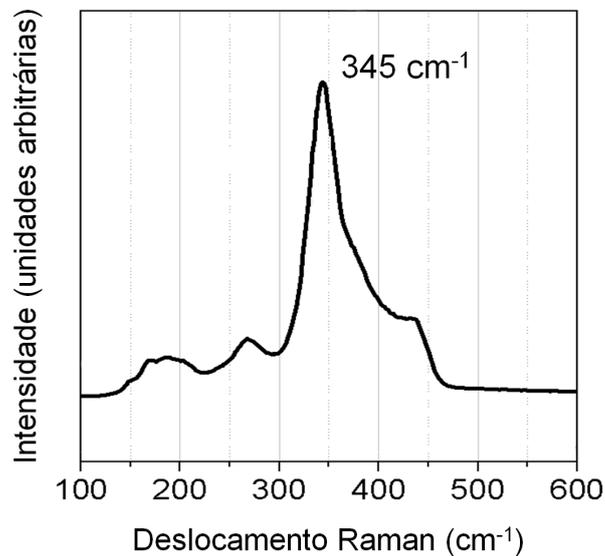


Figura 4.1 Espectro Raman do vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ [Le09].

O espectro Raman da composição vítrea $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ foi obtido numa amostra sem íons

dopantes, para que possíveis transições entre seus níveis eletrônicos não alterassem o espectro Raman relativo à matriz. Tal espectro é mostrado na Figura 4.1 [Le09], no intervalo de 100 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹. Aí podemos observar a predominância de fônons de energia aproximadamente igual a 345 cm⁻¹, em concordância com valores relatados na literatura [Ra08], [Ba09].

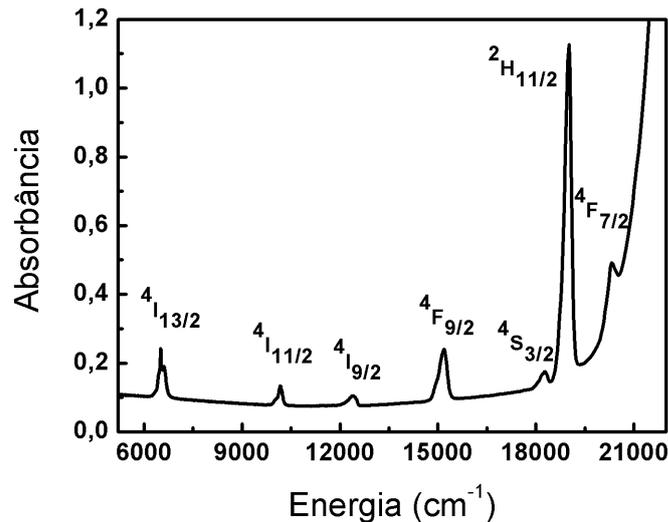


Figura 4.2 Espectro de absorção do vidro GGS dopado com Er³⁺.

Com a amostra de vidro GGS dopado com Er³⁺ em mãos, medidas de absorção óptica linear foram feitas utilizando um espectrofotômetro comercial, cujos comprimentos de onda de operação vão de 300 nm a 3000 nm. A Figura 4.2 mostra o espectro de absorção do vidro GGS dopado com Er³⁺ no intervalo de energia de interesse.

Cada banda no espectro de absorção foi identificada como sendo uma transição a partir do estado fundamental para um estado excitado do Er³⁺ na banda 4*f*. As nomenclaturas tipo Russel-Saunders indicadas sobre os picos se referem aos níveis energéticos do érbio, apresentados na Tabela 4.1. A identificação desses níveis pôde ser feita a partir da determinação da energia dos picos do espectro e do conhecimento prévio da literatura [Hü78]. Podemos também inferir pela Figura 4.2 que a energia de *gap* da matriz vítrea é aproximadamente 21000 cm⁻¹, já que, a partir deste valor, a absorbância cresce bastante e a amostra perde sua propriedade de transparência.

A partir do espectro de absorção, pudemos ainda calcular a força de oscilador f_{exp} das transições, usando a Equação 2.2. A concentração de íons de érbio na amostra é de 0,1% em massa, o que equivale a $\rho = 9,7 \times 10^{18}$ íons/cm³. A carga do elétron no sistema cgs é

Tabela 4.1 Níveis de energia do Er³⁺ na amostra estudada.

Nível	Comprimento de Onda (nm)	Energia (cm ⁻¹)
⁴ I _{15/2} (fundamental)	0	0
⁴ I _{13/2}	1537	6506
⁴ I _{11/2}	983	10173
⁴ I _{9/2}	806	12407
⁴ F _{9/2}	658	15198
⁴ S _{3/2}	547	18282
² H _{11/2}	526	19011
⁴ F _{7/2}	492	20325

$e = 4,806 \times 10^{-10}$ statcoulomb. A velocidade da luz no vácuo é $c = 3 \times 10^{10}$ cm/s e a massa do elétron é $m = 9,1 \times 10^{-28}$ g. O fator $\int k(E)dE$ foi obtido para cada banda através da integração feita com auxílio do *software* OriginLab.

Por outro lado, para o cálculo da força de oscilador através da teoria de Judd-Ofelt, utilizamos as Equações 2.25 e 2.30. Para calcular o fator de Lorentz da Equação 2.30, foi feita uma medida do índice de refração da amostra pela técnica M-line, utilizando um aparelho Metricon operando em 632,8 nm (laser He-Ne). Obtivemos $n = 2,2$. Os valores dos elementos de matriz relativos a cada transição podem ser encontrados na Tabela 4.2 [Ca77], abaixo.

Tabela 4.2 Elementos de matriz para transições no Er³⁺ [Ca77].

Transição	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{13/2}	0,0	0,3393	0,0001
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	0,0	0,1465	0,6272
² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	0,7158	0,4138	0,0927
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	0,0	0,0	0,3419
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	0,0	0,0	0,2225
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	0,0	0,5511	0,4621
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	0,0	0,1587	0,0072
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	0,0276	0,0002	0,3942
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	0,0195	0,1172	1,4325

Para prosseguir os cálculos teóricos das forças de oscilador, ainda precisamos dos valores dos parâmetros de intensidade Ω_λ . Esses valores são estimados a partir da solução aproximada de um sistema de equações construído com os resultados para a força de oscilador experimental e a expressão teórica, usando o método dos mínimos quadrados [He02]. O programa usado para minimizar o erro na estimativa dos parâmetros foi feito em MatLab (ver Apêndice A). Os valores obtidos foram $\Omega_2 = 11 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 2.9 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_6 = 1.6 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. O alto valor obtido para Ω_2 indica que a matriz GGS é formada por fortes ligações covalentes em comparação com matrizes de vidros fluoretos e cristais de LaF₃, por exemplo [Re87].

A Equação 2.3 foi utilizada para o cálculo do desvio quadrático médio (δ_{rms}) entre as forças de oscilador calculadas pela teoria de Judd-Ofelt, f_{teo} , e as forças de oscilador experimentais, f_{exp} , mostradas na Tabela 4.3 para cada transição. O resultado obtido foi $\delta_{rms} = 0,66 \times 10^{-6}$.

Tabela 4.3 Forças de oscilador experimental e teórica das bandas no Er³⁺. $\delta_{rms} = 0,66 \times 10^{-6}$.

Transição	$f_{exp} (\times 10^{-6})$	$f_{teo} (\times 10^{-6})$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	–	4,7
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	$27,9 \pm 0,1$	27,9
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	$2,3 \pm 0,1$	1,0
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	$5,6 \pm 0,1$	5,6
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	$1,07 \pm 0,01$	0,9
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	$2,25 \pm 0,02$	1,5
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	$2,99 \pm 0,04$	3,0

Tabela 4.4 Probabilidades de transição e tempos de decaimento radiativo no Er³⁺.

Transição	$A_T(\alpha, J) (\times 10^2) \text{ s}^{-1}$	$\tau_0 (\mu\text{s})$
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$	148 ± 3	66 ± 1
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	413 ± 1	$24,2 \pm 0,1$
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$	63 ± 1	159 ± 2
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	65 ± 1	154 ± 3
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$7,3 \pm 0,2$	1378 ± 31
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$6,7 \pm 0,1$	1486 ± 16
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	$4,7 \pm 0,1$	2134 ± 32

Tabela 4.5 Seções de choque de absorção e emissão das transições no Er^{3+} .

Transição	$\sigma_{abs} (\times 10^{-22}) \text{ cm}^2$	$\sigma_{emis} (\times 10^{-22}) \text{ cm}^2$
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	–	167 ± 20
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	297 ± 1	911 ± 63
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	–	185 ± 18
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	$25,6 \pm 0,4$	92 ± 5
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	61 ± 1	193 ± 74
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	$9,4 \pm 0,2$	56 ± 5
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	$26,7 \pm 0,3$	–
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	$33,9 \pm 0,5$	–

A partir das forças de oscilador e dos parâmetros de intensidade, Ω_λ , foram calculadas: as probabilidades de transição radiativa $A_T(\alpha J)$, através das Equações 2.27, 2.29 e 2.31; os tempos de vida radiativos τ_0 dos estados excitados, com o uso da Equação 2.32, e as seções de choque de absorção σ_{abs} e/ou de emissão σ_{emis} das transições, através da Equação 2.34. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5. Em todos os cálculos foi utilizado o fator de Lorentz adequado a cada situação - se o caso considerado é um processo de absorção ou de emissão - dado pela Equação 2.30.

4.2 Montagem Experimental

Os experimentos de fotoluminescência foram realizados utilizando como fontes de excitação lasers pulsados (*Opolette 532 II*, OPOTEK) - cuja duração dos pulsos é de 5 ns e taxa de repetição de 20 Hz - operando em 980 nm e 532 nm. Em ambos os casos, o feixe linearmente polarizado foi focalizado na amostra através de uma lente de distância focal igual a 15 cm. O sinal de fotoluminescência foi coletado por uma lente com 5 cm de distância focal numa direção perpendicular àquela do feixe incidente. A máxima potência incidente sobre a amostra foi de 270 kW a 980 nm e 16 kW a 532 nm. A luminescência foi então dispersada por um monocromador (*SPEX doublemate*) e detectada por uma fotomultiplicadora (1P28A, H5783-20 e R562, Hamamatsu). Os sinais foram armazenados a partir de um osciloscópio conectado a um computador via interface GPIB. Em parte do experimento, foi utilizado um divisor de feixes antes do local da amostra, para monitoramento da intensidade da excitação. Nas medidas

do tempo de vida dos estados excitados, foram utilizadas resistências de 50Ω colocadas em paralelo na entrada do osciloscópio, para reduzir o tempo de resposta do sistema de detecção. Dessa forma, os tempos medidos não estão limitados pela eletrônica. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A Figura 4.3 mostra o aparato experimental básico utilizado nas duas experiências, onde, no lado esquerdo, pode-se ver uma fotografia da montagem tirada com o laser operando em 532 nm. A linha verde na figura não é real e simboliza o caminho do feixe de bombeamento; para uma melhor visualização, mostramos um esquema representativo no lado direito da figura.

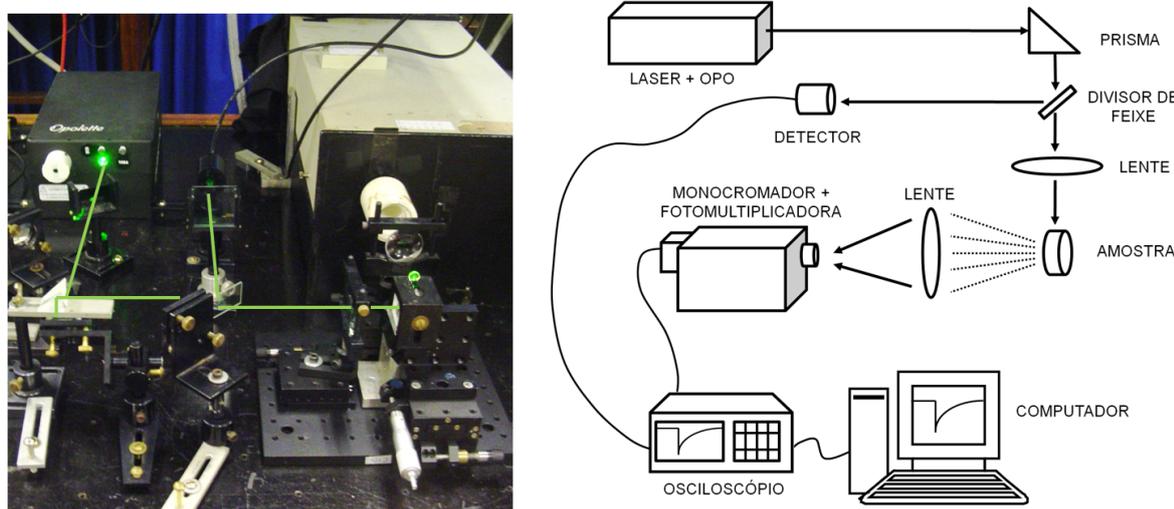


Figura 4.3 Aparato experimental. No lado esquerdo, a linha verde simboliza o caminho do feixe de bombeamento. O lado direito é um esquema representativo da montagem.

4.3 Experimento I: Excitação em 980 nm

Nesta experiência, primeiramente foram observadas as linhas de fotoluminescência da amostra com o bombeamento sintonizado em 980 nm. Para a obtenção do espectro de luminescência, foi feita uma varredura no seletor de comprimento de onda do monocromador de 450 nm a 900 nm, a passos de 1 nm, enquanto o sinal fotoluminescente era coletado e analisado. Tal espectro é mostrado na Figura 4.4.

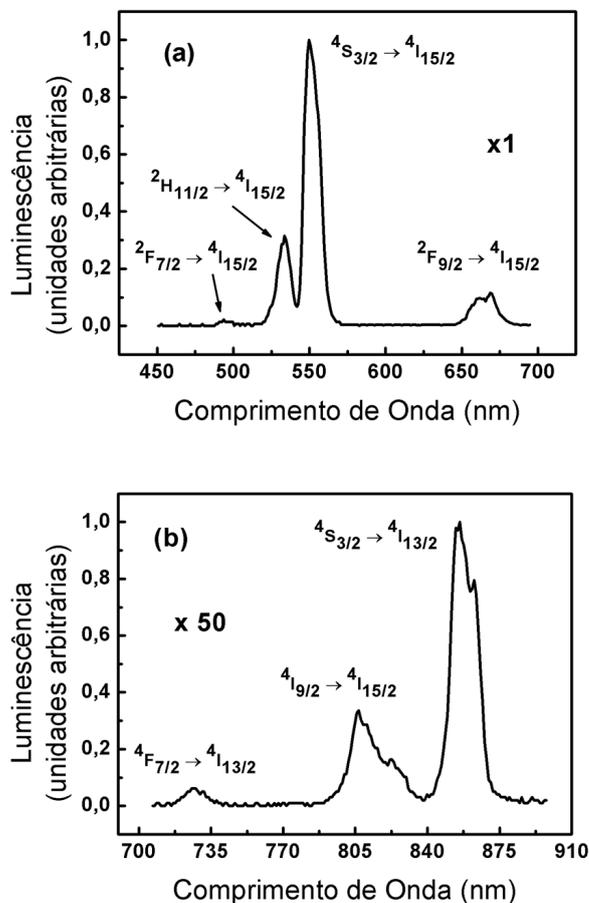


Figura 4.4 Espectros de Luminescência: (a) de 450 nm a 700 nm e (b) de 700 nm a 900 nm, sob bombeamento sintonizado em 980 nm. Em (b), o espectro se encontra ampliado 50 vezes.

Observando, no espectro de luminescência, as energias dos fótons emitidos, pudemos identificar as seguintes transições a partir dos estados excitados para níveis de mais baixa energia dos íons de Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 494 nm), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 534 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 550 nm), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 665 nm), ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 727 nm), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 807 nm; ≈ 823 nm) e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 856 nm).

Note que todas as transições equivalem a energias maiores do que a energia dos fótons incidentes. Temos, portanto, um processo de conversão ascendente de energia. A Tabela 4.6 apresenta os picos de fotoluminescência da amostra.

O comprimento de onda equivalente a uma transição do estado fundamental do érbio para o estado ${}^4\text{I}_{11/2}$ é de aproximadamente 983 nm, como é mostrado na Tabela 4.1. Sendo assim,

Tabela 4.6 Picos de luminescência observados no Er^{3+} sob excitação em 980 nm.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	Energia (cm-1)
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	727	13755
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	494	20243
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	534	18726
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	856	11682
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	550	18182
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	665	15038
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	807	12392
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	823	12151

podemos afirmar que o feixe de bombeamento encontra-se em ressonância com o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ do érbio. Isso sugere um processo de fotoluminescência anti - Stokes do tipo absorção sequencial de dois fótons. Partindo deste pressuposto e utilizando as informações dos espectros de absorção e emissão, pudemos construir o diagrama da Figura 4.5, para os níveis de energia dos íons de Er^{3+} e as transições relativas às bandas de emissão observadas, sendo as setas contínuas representantes de transições radiativas e as setas tracejadas representam relaxações não radiativas. No caso de um experimento com laser contínuo em 980 nm, é possível que o sistema acumule população no estado ${}^4\text{I}_{13/2}$ e, a partir deste, ocorra absorção ressonante de um fóton do laser até o estado ${}^4\text{F}_{9/2}$ [Go10]; entretanto, esta transição não está representada na Figura 4.5, pois como o laser utilizado é pulsado e de curta duração temporal, não há tempo suficiente para a população se acumular no estado ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Considerando que o processo de CAE na amostra estudada não está saturado, a intensidade da luminescência anti - Stokes, I_{AS} , é proporcional a uma potência N da intensidade de laser, I_L , de forma que $I_{AS} = \alpha I_L^N$, sendo α o coeficiente de proporcionalidade. A potência N nos dá o número de fótons absorvidos do laser incidente para cada fóton emitido no fenômeno de conversão ascendente de energia.

Assim, com o intuito de determinar o número de fótons envolvidos no processo de CAE, estudamos a dependência da amplitude dos sinais fotoluminescentes com a intensidade do laser de bombeamento. Esta última foi controlada mediante o uso de filtros neutros na saída do laser. Os dados experimentais estão mostrados na Figura 4.6. Obtivemos $N = 2,1$ para a emissão centrada em 550 nm, $N = 1,9$ para as bandas em 534 nm, 665 nm e 856 nm, e $N = 1,8$ para os picos em 727 nm e 807 nm. Esses resultados indicam que o processo fotoluminescente

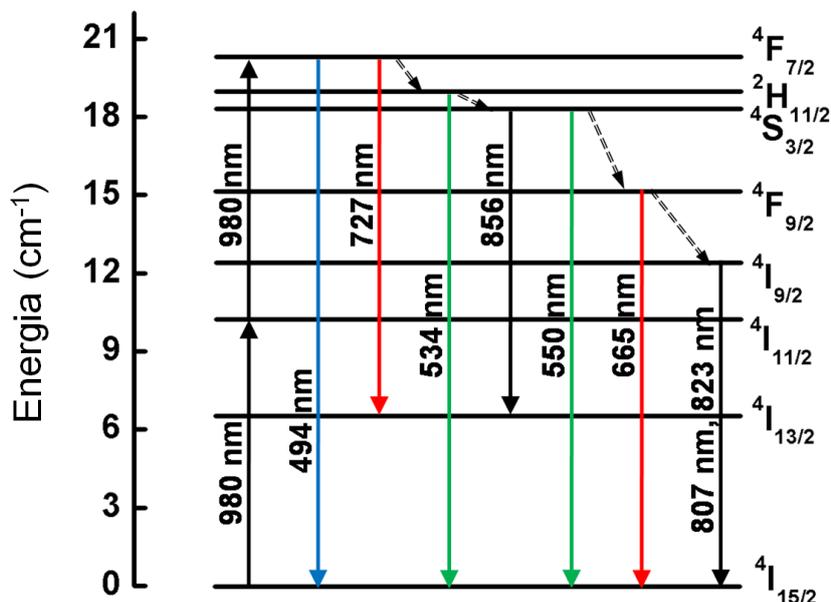


Figura 4.5 Diagrama de níveis do Er^{3+} no vidro GGS. As setas contínuas (tracejadas) indicam transições radiativas (não radiativas) observadas sob excitação em 980 nm.

envolve a absorção de dois fótons do laser para a emissão de um único fóton de energia maior, fortalecendo assim a hipótese de que o mecanismo principal que leva à conversão ascendente de energia é a absorção sequencial de dois fótons. O fenômeno da APTE também apresentaria $N \approx 2$ e poderia ocorrer de forma que dois íons excitados no estado ${}^4\text{I}_{11/2}$ transfeririam suas energias para um terceiro íon, que por sua vez atingiria o nível ${}^4\text{F}_{7/2}$. Este processo influenciaria no tempo de subida do sinal emitido a partir do estado ${}^4\text{F}_{7/2}$, tornando-o mais lento. Entretanto, o estudo da dinâmica dos estados dos íons Er^{3+} , cujos resultados serão apresentados a seguir, mostra que isto não ocorre e, portanto, a possibilidade de haver APTE foi descartada.

Com base nos resultados descritos acima, compreendemos o processo de fotoluminescência anti - Stokes da seguinte forma: a luz laser induz uma transição sequencial de duas etapas tipo ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$. Uma fração pequena dos íons excitados decai para o estado ${}^4\text{I}_{13/2}$ e para o estado fundamental, emitindo radiação em 727 nm e 494 nm, respectivamente. A maior parte dos íons decai não radiativamente a partir do estado ${}^4\text{F}_{7/2}$ para os estados de energias mais baixas, ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$. Destes, emissões para o estado fundamental dão origem à fotoluminescência em 534 nm e 550 nm. Por outro lado, relaxação não radiativa do nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ para o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$, seguida de decaimento radiativo para o estado fundamental, origina

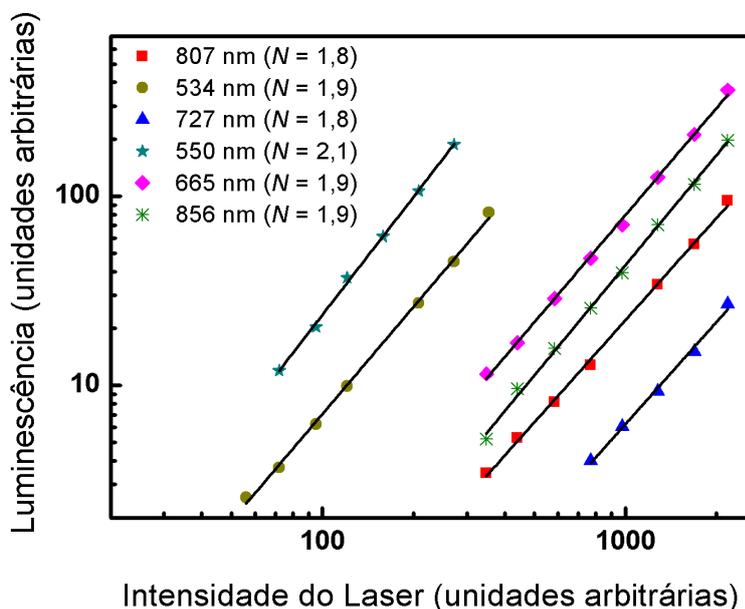


Figura 4.6 Dependência da luminescência anti - Stokes com a intensidade de bombeamento em 980 nm.

a emissão em 665 nm. A banda centrada em 856 nm ocorre devido à transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, enquanto as bandas em 807 nm e 823 nm correspondem a transições do estado ${}^4I_{9/2}$ para o nível fundamental.

Para obtermos mais informações sobre o processo de fotoluminescência, estudamos o comportamento temporal dos estados excitados dos íons de érbio na matriz GGS. Primeiramente, estimamos os tempos de decaimento não radiativo τ_{NR} dos níveis através da Lei do Gap de Energia, dada pela Equação 2.42. Para isso, utilizamos os parâmetros do vidro ZBLA [Ta84], pois este possui energias de fônons de aproximadamente 500 cm^{-1} e, portanto, da mesma ordem de grandeza das energias de fônons da amostra utilizada neste trabalho. Os resultados encontram-se na Tabela 4.7.

O próximo passo foi analisar o comportamento temporal das seguintes transições: ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\approx 727 \text{ nm}$), ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 534 \text{ nm}$), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 550 \text{ nm}$), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 665 \text{ nm}$) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\approx 856 \text{ nm}$).

Para o nível ${}^4F_{7/2}$, o tempo de crescimento do sinal emitido é curto e segue o pulso do laser, que tem um tempo de duração de apenas 5 ns; por esse tempo ser tão curto, podemos desconsiderar qualquer dinâmica que possa ocorrer ainda na presença do laser. Assim, supondo

Tabela 4.7 Tempos de decaimento não radiativos dos níveis do Er^{3+} .

Nível	τ_{NR}
${}^4\text{I}_{11/2}$	≈ 50 ms
${}^4\text{I}_{9/2}$	≈ 20 μs
${}^4\text{F}_{9/2}$	$\approx 0,5$ ms
${}^4\text{S}_{3/2}$	≈ 3 ms
${}^2\text{H}_{11/2}$	≈ 4 ns
${}^4\text{F}_{7/2}$	≈ 104 ns

que o estado ${}^4\text{F}_{7/2}$ já se encontra populado em $t = 0$, o decaimento do sinal deve mostrar uma queda exponencial simples. Os dados experimentais foram então ajustados numericamente com uma função do tipo $y(t) = Ae^{-t/T} + y_0$, sendo y_0 apenas um ajuste de *offset*. Os valores obtidos a partir do ajuste foram $A = 0,89$ e $y_0 = 0,02$, e mostram um tempo de decaimento de aproximadamente 179 ns. Na Figura 4.7 podemos observar os pontos experimentais em preto, enquanto a linha sólida em vermelho é o ajuste teórico.

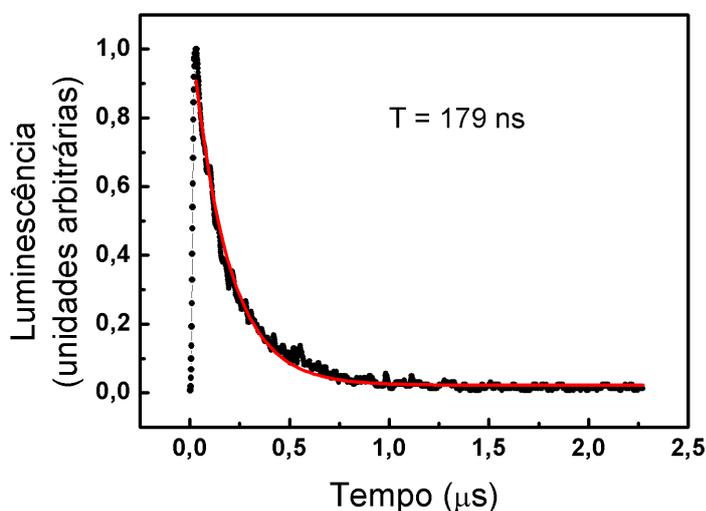


Figura 4.7 Perfil temporal do estado ${}^4\text{F}_{7/2}$. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, cuja emissão está centrada em 727 nm. A linha contínua é o ajuste teórico.

Note que o tempo de decaimento medido experimentalmente para o estado ${}^4\text{F}_{7/2}$, 179 ns, é bem mais próximo do tempo de decaimento não radiativo (104 ns) estimado para este nível

através da Lei do Gap de Energia do que do tempo de vida calculado pela teoria de Judd - Ofelt ($67,5 \mu\text{s}$). Além disso, é razoável esperarmos decaimentos não radiativos um pouco mais lentos do que os apresentados na Tabela 4.7, já que os fônons mais energéticos do vidro calcogeneto ($\approx 350 \text{ cm}^{-1}$) possuem energias menores do que os do ZBLA ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) e, portanto, para um mesmo *gap* de energia, deve apresentar menores probabilidades de transição. Isso significa que, neste caso, a relaxação não radiativa para estados de energias mais baixas é o processo que domina a dinâmica do estado $^4\text{F}_{7/2}$ dos íons de érbio.

De forma a obter a evolução temporal do nível $^2\text{H}_{11/2}$, foram construídas as equações de taxa para o sistema de acordo com a seguinte nomenclatura:

- $|0\rangle \equiv |^4\text{I}_{15/2}\rangle$;
- $|1\rangle \equiv |^4\text{F}_{7/2}\rangle$;
- $|2\rangle \equiv |^2\text{H}_{11/2}\rangle$.

Estes estados estão dispostos energeticamente como mostra a Figura 4.8, onde: γ_1 representa relaxação do estado $|1\rangle$ devido a todos os possíveis mecanismos, exceto transições para o estado $|2\rangle$; a taxa de transição do nível $|1\rangle$ para o nível $|2\rangle$ é dada por W_{12} ; γ_2 , por sua vez, é a taxa total de decaimento do estado $|2\rangle$.

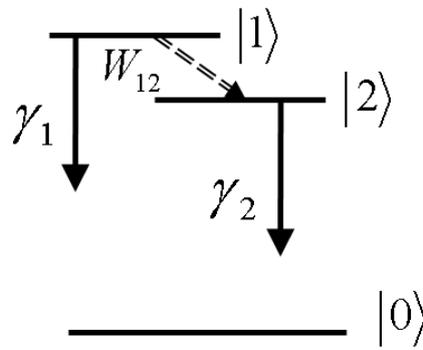


Figura 4.8 Esquema dos níveis energéticos considerados para a construção das equações de taxa do estado $^2\text{H}_{11/2}$.

Seja n_i a densidade de população do estado $|i\rangle$. Considerando que em $t = 0$ o estado $|1\rangle$ possui uma densidade populacional igual a $n_1(0)$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -(W_{12} + \gamma_1)n_1 \\ \dot{n}_2 &= W_{12}n_1 - \gamma_2n_2, \end{aligned} \quad (4.1)$$

cuja solução é:

$$\begin{aligned} n_1(t) &= n_1(0)e^{-(W_{12}+\gamma_1)t} \\ n_2(t) &= \frac{n_1(0)W_{12}}{(W_{12}+\gamma_1)-\gamma_2}[e^{-\gamma_2 t} - e^{-(W_{12}+\gamma_1)t}]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Como a intensidade de luminescência $I(t)$ é diretamente proporcional à população do nível de mais alta energia da transição, a Equação 4.2 nos dá a função a ser utilizada no ajuste numérico do perfil temporal do sinal. Sendo assim, os dados experimentais foram ajustados com uma função do tipo $y(t) = A[e^{-t/T_1} - e^{-t/T_2}] + y_0$, onde o tempo menor (maior) entre T_1 e T_2 será o tempo de subida (descida). Os valores obtidos foram $A = 0,72$, $y_0 = 0,11$, $T_1 = 24 \mu\text{s}$ e $T_2 = 188 \text{ ns}$. Note que o tempo de subida de 188 ns tem a ver com o tempo que leva para o sistema decair do estado $|1\rangle$ até o estado $|2\rangle$, e está de acordo com o tempo de vida de 179 ns medido para o decaimento do estado ${}^4F_{7/2}$. Já o tempo de descida medido experimentalmente, $24 \mu\text{s}$, é comparável ao tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd - Ofelt, exposto na Tabela 4.4. Isso indica que o processo dominante relacionado ao estado ${}^2H_{11/2}$ é o decaimento radiativo para outros níveis do Er^{3+} , com energias mais baixas. A Figura 4.9 abaixo mostra a evolução temporal do nível ${}^2H_{11/2}$; a linha contínua é o ajuste teórico.

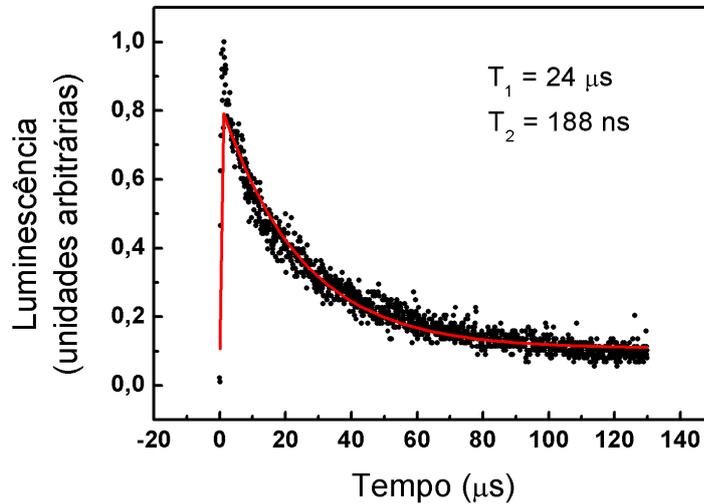


Figura 4.9 Perfil temporal do estado ${}^2H_{11/2}$. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, cuja emissão está centrada em 534 nm. A linha contínua é o ajuste teórico.

Como o tempo de relaxação não radiativa do estado ${}^2H_{11/2}$ para o estado ${}^4S_{3/2}$ é muito

curto (ver Tabela 4.7), podemos considerar que a transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ é praticamente imediata. Assim, podemos aplicar a Equação 4.1 no estudo da dinâmica do nível ${}^4\text{S}_{3/2}$, mudando a nomenclatura dos níveis da Figura 4.8 de forma que:

- $|0\rangle \equiv |{}^4\text{I}_{15/2}\rangle$;
- $|1\rangle \equiv |{}^4\text{F}_{7/2}\rangle$;
- $|2\rangle \equiv |{}^4\text{S}_{3/2}\rangle$.

Deste modo, a Equação 4.2 é solução também para o nível ${}^4\text{S}_{3/2}$, e os pontos experimentais foram ajustados numericamente com a função $y(t) = A[e^{-t/T_1} - e^{-t/T_2}] + y_0$. A evolução temporal foi estudada através das duas transições originadas neste nível: ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, com comprimento de onda de emissão $\lambda_{emis} \approx 856$ nm, e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, com emissão no verde, em aproximadamente 550 nm. A Figura 4.10 (a) mostra os pontos experimentais e ajuste numérico para a transição até o estado fundamental, que forneceu $A = 0,73$, $y_0 = 0,07$, $T_1 = 31 \mu\text{s}$ e $T_2 = 193$ ns; a Figura 4.10 (b) refere-se ao decaimento com emissão em 856 nm, e os valores obtidos através do ajuste foram $A = 0,59$, $y_0 = 0,09$, $T_1 = 31 \mu\text{s}$ e $T_2 = 193$ ns.

A população decai até o nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ após relaxações consecutivas dos estados ${}^4\text{F}_{7/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$. Sendo assim, o tempo de subida do sinal, 193 ns, está em pleno acordo com os tempos de 179 ns e 188 ns medidos para os níveis ${}^4\text{F}_{7/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$, respectivamente. Por outro lado, o tempo de descida do sinal, $31 \mu\text{s}$, é mais de cinco vezes menor do que o tempo de decaimento radiativo calculado pela teoria de Judd - Ofelt, e muito menor do que os 3 ms estimados para o tempo de decaimento não radiativo deste nível. Tal comportamento sugere que a transferência de energia entre os íons de Er^{3+} é um processo eficiente neste caso.

As equações de taxa para o estudo da dinâmica do nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ foram construídas a partir da seguinte terminologia:

- $|0\rangle \equiv |{}^4\text{I}_{15/2}\rangle$;
- $|1\rangle \equiv |{}^4\text{F}_{7/2}\rangle$;
- $|2\rangle \equiv |{}^4\text{S}_{3/2}\rangle$;
- $|3\rangle \equiv |{}^4\text{F}_{9/2}\rangle$.

Estes estados estão dispostos energeticamente como mostra a Figura 4.11, onde: γ_1 representa relaxação do estado $|1\rangle$ devido a todos os possíveis mecanismos, exceto transições para

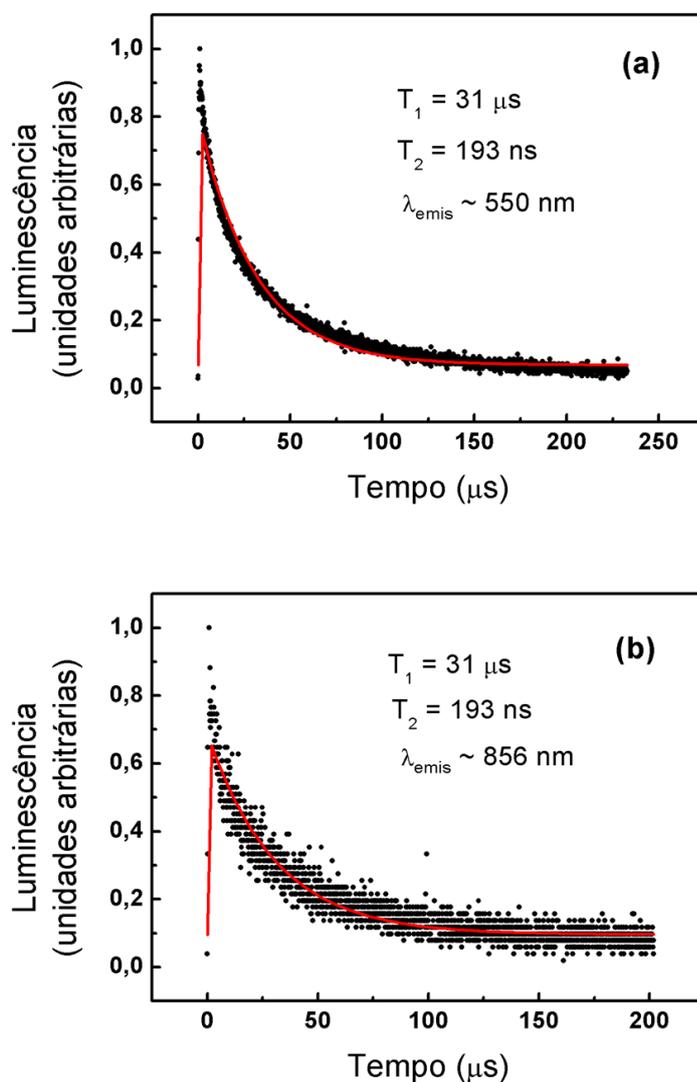


Figura 4.10 Perfil temporal do estado $^4S_{3/2}$ com bombeamento em 980 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição (a) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\approx 550 \text{ nm}$) e (b) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\approx 856 \text{ nm}$). A linha contínua é o ajuste teórico.

os estados $|2\rangle$ e $|3\rangle$; a taxa de transição do nível $|1\rangle$ para o nível $|2\rangle$ é dada por W_{12} ; γ_2 , por sua vez, é a taxa de relaxação do estado $|2\rangle$ para qualquer outro nível, exceto o $|3\rangle$; a taxa de transição a partir do nível $|2\rangle$ para o nível $|3\rangle$ é representada por W_{23} e, finalmente, γ_3 representa a taxa de relaxação a partir do estado $|3\rangle$ para qualquer outro estado possível.

Com base na estimativa do tempo de decaimento não radiativo do nível $^2H_{11/2}$, de apenas

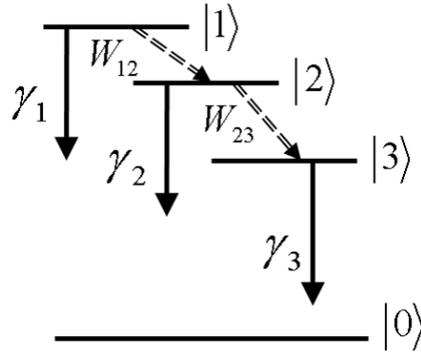


Figura 4.11 Esquema dos níveis energéticos considerados para a construção das equações de taxa do estado ${}^4F_{9/2}$.

4 ns (ver Tabela 4.7), podemos considerar uma relaxação direta a partir do estado ${}^4F_{7/2}$ até o estado ${}^4S_{3/2}$, como foi suposto ao estudarmos a dinâmica do estado ${}^4S_{3/2}$. Esse é o motivo pelo qual o estado ${}^2H_{11/2}$ não está representado no esquema da Figura 4.11. Dessa forma, sendo n_i a densidade de população do estado $|i\rangle$ e considerando que em $t = 0$ o estado $|1\rangle$ possui uma densidade populacional igual a $n_1(0)$, temos:

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -(W_{12} + \gamma_1)n_1 \\ \dot{n}_2 &= W_{12}n_1 - (W_{23} + \gamma_2)n_2 \\ \dot{n}_3 &= W_{23}n_2 - \gamma_3n_3. \end{aligned} \quad (4.3)$$

A solução do sistema acima é dada por:

$$\begin{aligned} n_3(t) &= \frac{n_1(0)W_{12}W_{23}}{(\gamma_1 + W_{12}) - (\gamma_2 + W_{23})} \left[\left(\frac{1}{\gamma_3 - (\gamma_1 + W_{12})} - \frac{1}{\gamma_3 - (\gamma_2 + W_{23})} \right) e^{-\gamma_3 t} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\gamma_3 - (\gamma_2 + W_{23})} e^{-(\gamma_2 + W_{23})t} - \frac{1}{\gamma_3 - (\gamma_1 + W_{12})} e^{-(\gamma_1 + W_{12})t} \right]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Assim, o ajuste numérico dos pontos experimentais relativos ao nível ${}^4F_{9/2}$ foi feito com a equação $y(t) = A_1 e^{-t/T_1} + A_2 e^{-t/T_2} - A_3 e^{-t/T_3} + y_0$.

A Figura 4.12 mostra o perfil temporal deste estado, onde os dados experimentais estão representados por pontos pretos e a linha contínua em vermelho é o ajuste teórico. Os valores obtidos foram $A_1 = 0,99$, $A_2 = 0,72$, $A_3 = 1,82$, $y_0 = 0,16$, $T_1 = 76 \mu s$, $T_2 = 2,5 \mu s$ e $T_3 = 4,4$

μs . Os dois tempos mais curtos estão relacionados com o tempo necessário para a população acessar o estado ${}^4F_{9/2}$, enquanto o tempo mais longo está associado ao tempo de descida do sinal e, portanto, ao tempo de vida do nível.

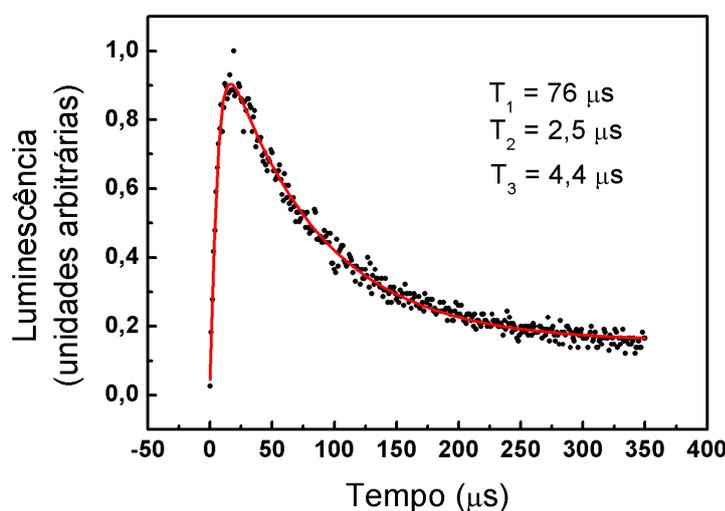


Figura 4.12 Perfil temporal do estado ${}^4F_{9/2}$ sob excitação em 980 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, cuja emissão está centrada em 665 nm. A linha contínua é o ajuste teórico.

Note que o tempo de decaimento do sinal ($76 \mu\text{s}$) é mais de duas vezes menor do que o tempo de decaimento radiativo do nível em questão calculado pela teoria de Judd - Ofelt, e também muito menor do que o tempo de relaxação não radiativa estimado pela Lei do Gap de Energia. Esse resultado indica que a interação entre íons de Er^{3+} na matriz de vidro GGS é relevante.

Os resultados obtidos a partir dos estudos de evolução temporal dos níveis ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ revelam a existência de interação entre os íons de érbio. Devido a isso, o trabalho prosseguiu de forma a estudar as possíveis transferências de energia entre os íons através do modelo de Inokuti - Hirayama, apresentado no Capítulo 3, aplicado a esses estados.

Primeiramente analisamos a dinâmica do estado ${}^4S_{3/2}$ utilizando, para ajustar numericamente os pontos experimentais, a função $y(t) = \exp(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma t^{3/s}) + y_0$, onde τ_0 é o tempo de vida calculado pela teoria de Judd - Ofelt e pode ser encontrado na Tabela 4.4. Essa função equivale à Equação 3.36. Os gráficos obtidos para este estado estão apresentados nas Figuras 4.13 (a) para os estudos através da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, cuja banda está centrada em 550

nm, e (b) para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, com emissão em 856 nm.

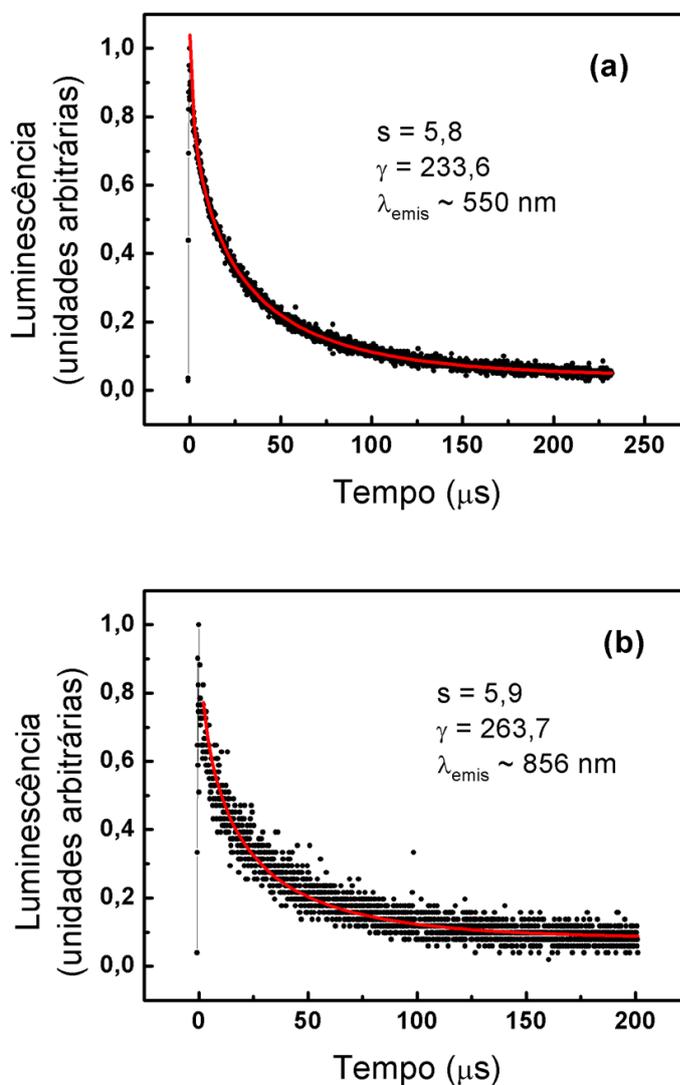


Figura 4.13 Ajuste do perfil temporal de luminescência do estado ${}^4S_{3/2}$ com o modelo de Inokuti - Hirayama, a partir das transições (a) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 550\text{nm}$) e (b) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\approx 856\text{nm}$). Excitação em 980 nm.

O estudo da evolução temporal do nível ${}^4S_{3/2}$ a partir de duas transições distintas forneceu valores próximos para os parâmetros s , sendo 5,8 para o decaimento do nível ${}^4S_{3/2}$ até o estado fundamental e 5,9 para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, enquanto os valores de γ_0 foram 0,04 e 0,08, respectivamente. Tal fato indica concordância entre os resultados experimentais, e sugere

confiança nas medidas. Os valores obtidos para os parâmetros s , por serem próximos a 6, mostram que a interação do tipo dipolo - dipolo é a principal entre os íons de érbio.

Outro método para inferir o tipo de potencial de interação entre íons doadores e os aceitadores é examinar o comportamento da função $P(t)$, dada pela Equação 3.35, *versus* t , em escala log - log. Manipulando a Equação 3.36, obtemos:

$$P(t) = \frac{-t}{\tau_0} - \ln \left[\frac{I(t)}{I_0} \right]. \quad (4.5)$$

Assim, o gráfico de $P(t)$ *versus* t é obtido extraindo-se o termo exponencial $-t/\tau_0$ do logaritmo natural dos dados experimentais normalizados (com sinal menos). Por outro lado, também podemos escrever $P(t) = \gamma t^{3/s}$. Desse modo, em escala log - log, a curva obtida deve ser uma reta de inclinação igual a $3/s$, pois teremos $\log[P(t)] = \log[\gamma] + \frac{3}{s}\log[t]$. A partir de um ajuste linear obtém-se enfim a informação desejada sobre o tipo de interação entre os íons. Tal procedimento foi efetuado primeiramente para o nível ${}^4S_{3/2}$, com o intuito de comparar com a análise precedente. As Figuras 4.14 (a) e (b) mostram, respectivamente, os gráficos de $P(t)$ *versus* t em escala log - log a partir dos pontos experimentais das transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (emitindo em ≈ 550 nm) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (centrada em ≈ 856 nm). Em ambos os casos, a linha contínua é o ajuste linear, que resultou em uma inclinação igual a 0,52 (0,51) para a emissão no verde (infravermelho), fornecendo $s \approx 5,8$ (5,9). Note que os valores concordam perfeitamente com os resultados mostrados na Figura 4.13.

Em seguida aplicamos o modelo de Inokuti - Hirayama, através do método da função $P(t)$, ao nível ${}^4F_{9/2}$. A Figura 4.15 apresenta o gráfico em escala log - log de $P(t)$ *versus* t para este nível. Neste caso, desconsideramos os pontos de subida da curva e transladamos o eixo temporal para que a máxima amplitude do sinal ocorresse em $t = 0$, de forma a seguir a metodologia de Inokuti - Hirayama corretamente. O valor para a inclinação da reta de ajuste foi 0,48, o que nos dá $s \approx 6,2$.

A investigação da evolução temporal dos estados através do modelo de Inokuti - Hirayama indica que existe transferência de energia entre os íons de Er^{3+} na matriz de vidro GGS, tanto para o estado ${}^4S_{3/2}$ como para o estado ${}^4F_{9/2}$, e a interação dominante é do tipo dipolo - dipolo. Um canal de transferência de energia pode ser o decaimento de um íon a partir do estado ${}^4S_{3/2}$ até o estado ${}^4I_{9/2}$, transferindo sua energia para um íon que seria promovido do estado fundamental até o estado ${}^4I_{13/2}$. Partindo do estado ${}^4F_{9/2}$, um exemplo de transferência de energia é o decaimento até o nível ${}^4I_{13/2}$ e a promoção de um íon inicialmente no estado fundamental até o nível ${}^4I_{11/2}$. Tais processos são melhor compreendidos observando os níveis

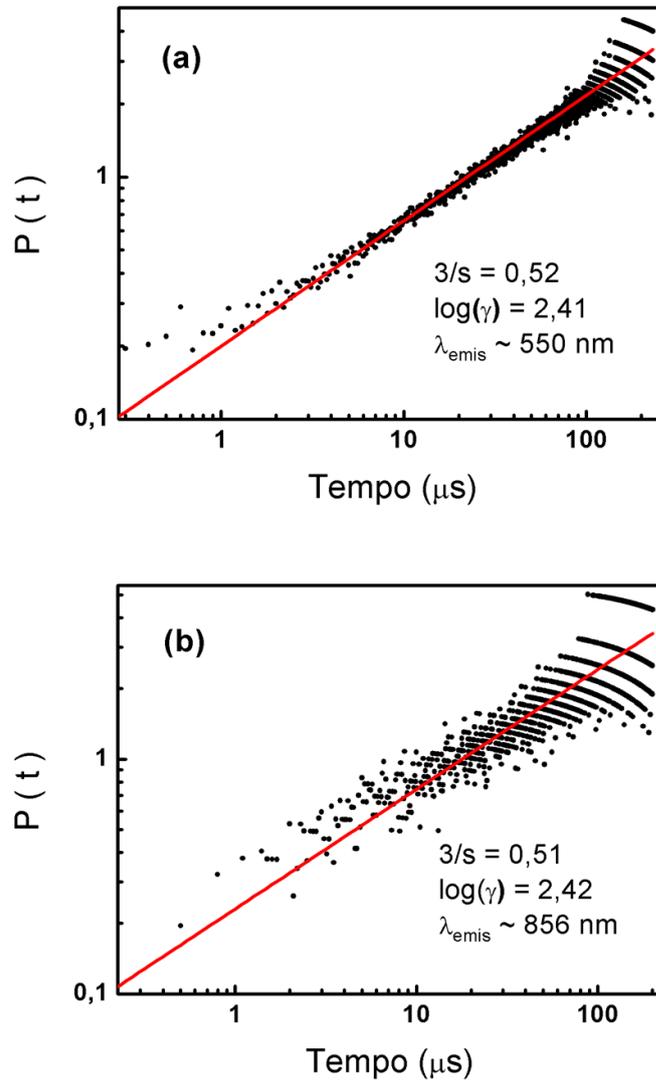


Figura 4.14 Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para as transições (a) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 550\text{nm}$) e (b) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\approx 856\text{nm}$). Excitação em 980 nm.

envolvidos e suas respectivas energias no diagrama da Figura 4.5.

A taxa de transferência de energia $n(R)$ entre os íons, cuja expressão é dada na Equação 3.32, pode ser calculada da seguinte forma: seja A_0 a taxa de probabilidade de emissão do íon isolado, calculada pela teoria de Judd - Ofelt e dada pela expressão 2.31, enquanto A_T é a taxa de probabilidade total de decaimento. Podemos aqui desconsiderar a taxa de probabilidade de relaxação não radiativa, por ser, no mínimo, uma ordem de grandeza menor do que A_0 e

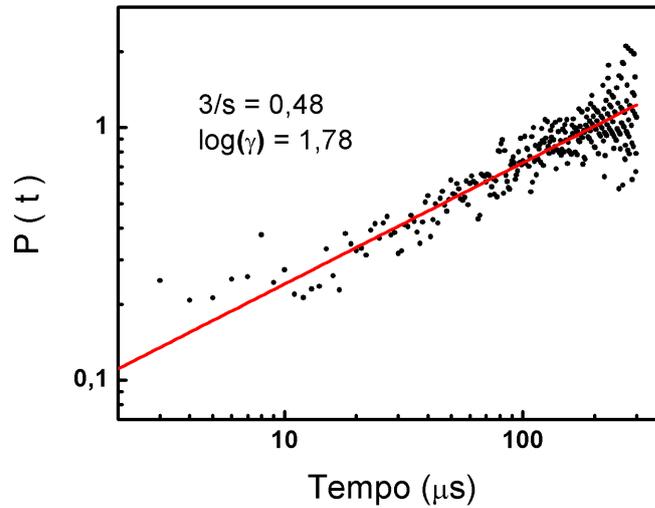


Figura 4.15 Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, centrada em 665 nm. Excitação em 980nm.

A_T . Temos, então, $A_T = A_0 + n(R)$. Por outro lado, da Equação 2.32 sabemos que $A_0 = \frac{1}{\tau_0}$ e, analogamente, $A_T = \frac{1}{T}$, onde T é o tempo de vida medido experimentalmente. Finalmente, temos:

$$n(R) = \frac{1}{T} - \frac{1}{\tau_0} \quad (4.6)$$

A Tabela 4.8 apresenta os valores das taxas de transferência de energia obtidos para os estados ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, a partir da Equação 4.5. Os tempos de decaimento radiativo calculados pela teoria de Judd - Ofelt, τ_0 , e os tempos de decaimento medidos experimentalmente, T , estão novamente expostos. Observando, na tabela, o valor de $n(R)$ para cada nível, vemos que o processo de transferência de energia é mais eficiente para o estado ${}^4S_{3/2}$, pois apresenta uma taxa de transferência de energia maior que o estado ${}^4F_{9/2}$.

Tabela 4.8 Taxa de transferência de energia para os estados ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4S_{3/2}$. Excitação em 980 nm.

Nível	τ_0 (μs)	T (μs)	$n(R)$ ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)
${}^4F_{9/2}$	154,2	76	7
${}^4S_{3/2}$	159,3	31	26

4.4 Experimento II: Excitação em 532 nm

Esta experiência segue a metodologia do Experimento I com a mudança no comprimento de onda de excitação, agora sintonizado em 532 nm e em ressonância com a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ dos íons de érbio.

O espectro de fotoluminescência foi obtido variando-se o comprimento de onda no seletor do monocromador em um intervalo de 500 nm a 900 nm. A cada passo de 1 nm, o sinal era registrado pelos equipamentos da montagem, para depois ser analisado. Os valores observados das energias dos fótons emitidos e a comparação com a literatura permitiram a identificação das transições dos íons de Er^{3+} partindo de seus estados excitados para níveis de mais baixa energia. São elas: ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 548 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 661 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 805 nm; ≈ 825 nm) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (≈ 854 nm).

A Figura 4.16 mostra o espectro de fotoluminescência adquirido com a excitação em 532 nm. É possível observar que a Figura 4.16 (a) exibe também uma fração da luminescência proveniente da transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, que não foi citada acima. Este sinal se sobrepõe ao espalhamento da luz laser incidente, e por isso foi suprimido pelo uso de um filtro de rejeição para 532 nm.

A Tabela 4.9 apresenta os valores da energia e dos comprimentos de onda relativos aos centros das bandas de emissão observadas. Tais valores são um pouco diferentes dos da Tabela 4.6 com a excitação em 980 nm. Isso ocorre porque os níveis energéticos dos íons possuem uma certa largura, e como a forma de excitação é diferente em cada caso, os estados são atingidos de maneiras diferentes; além disso, a vizinhança não é igual para os diferentes íons presentes em uma matriz vítrea, levando a pequenos deslocamentos dos centros dos níveis. Na Tabela 4.9, pode-se perceber que todas as transições analisadas equivalem a energias menores do que a energia dos fótons incidentes; ou seja, temos agora um processo de fotoluminescência Stokes, diferentemente do que foi estudado no Experimento I.

O diagrama de níveis de energia dos íons de érbio está apresentado na Figura 4.17, e indica os estados envolvidos no processo de fotoluminescência Stokes e as transições relevantes. As setas contínuas da figura representam decaimentos radiativos, enquanto as setas tracejadas representam relaxações não radiativas.

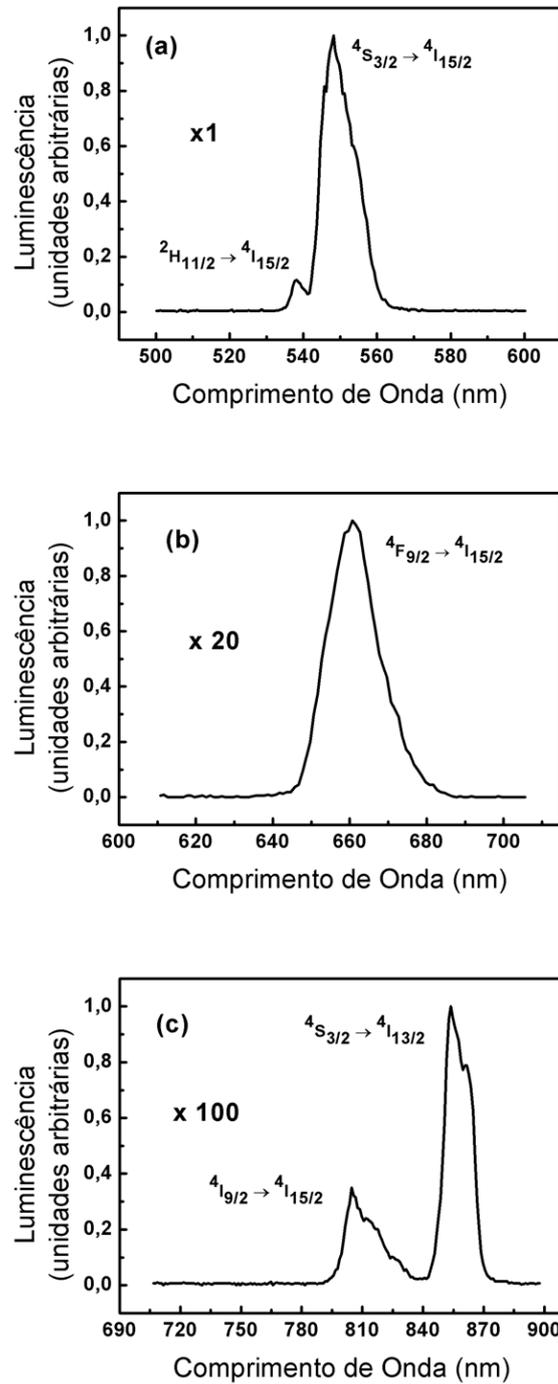
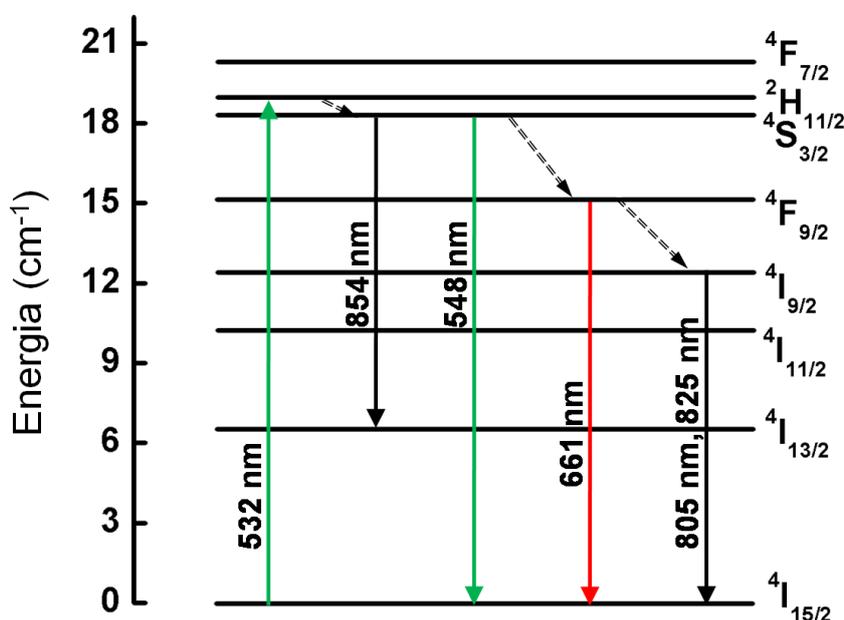


Figura 4.16 Espectros de Luminescência: (a) de 500 nm a 600 nm, (b) de 610 nm a 706 nm (ampliado 20 vezes) e (c) de 700 a 900 nm (ampliado 100 vezes), sob bombeamento em 532 nm.

Tabela 4.9 Picos de luminescência observados no Er^{3+} sob excitação em 532 nm.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	Energia (cm^{-1})
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	548	18248
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	854	11710
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	661	15128
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	805	12422
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	825	12121

**Figura 4.17** Diagrama de níveis do Er^{3+} em vidro GGS. As setas contínuas (tracejadas) indicam transições radiativas (não radiativas) observadas sob excitação em 532 nm.

Os estudos prosseguiram com a análise da dependência da amplitude do sinal de fotoluminescência com a variação da intensidade da luz laser incidente na amostra. Devemos ter o sinal Stokes emitido, I_S , como função de uma potência N da intensidade do laser, I_L . Dessa maneira, podemos escrever $I_S = \alpha I_L^N$, onde α é o coeficiente de proporcionalidade.

Variando a intensidade do laser através do uso de filtros neutros, obtivemos $N = 1,0$ para a emissão em 548 nm e $N = 1,1$ para as bandas centradas em 854 nm e 661 nm. Esses resultados indicam que um fóton está sendo emitido para cada fóton da luz laser que está sendo absorvido.

Os dados estão mostrados na Figura 4.18.

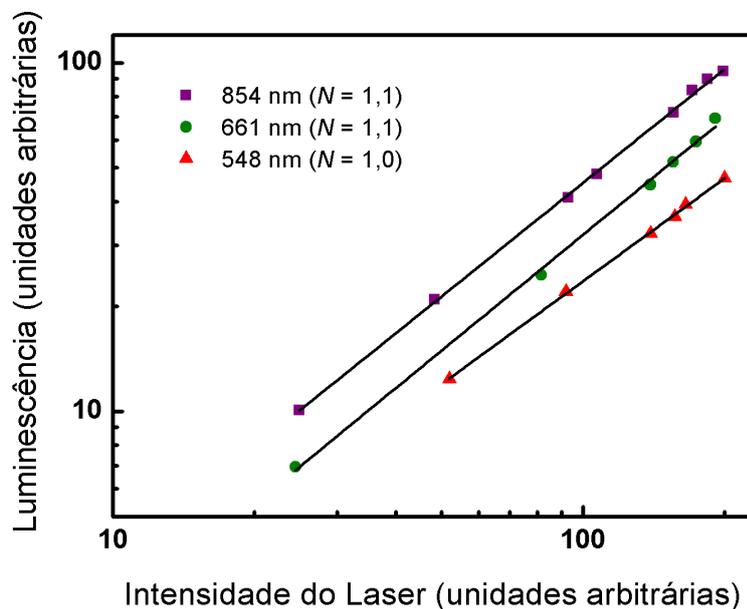


Figura 4.18 Dependência da luminescência Stokes com a intensidade de bombeamento em 532 nm.

Dos resultados acima descritos, podemos explicar o processo de luminescência Stokes da seguinte forma: o feixe incidente induz absorção de um fóton pelos íons de érbio, que ficam excitados no nível $^2H_{11/2}$. Daí, alguns íons decaem diretamente para o estado fundamental emitindo luminescência em torno de 532 nm, sobrepondo-se ao espalhamento da luz laser (suprimida em nosso experimento). A relaxação não radiativa do nível $^2H_{11/2}$ leva os íons ao estado $^4S_{3/2}$, de onde partem as emissões para o estado fundamental, em 548 nm, e para o estado $^4I_{13/2}$, em 854 nm. Outros íons decaem não radiativamente a partir do nível $^4S_{3/2}$ até o $^4F_{9/2}$, gerando, por sua vez, emissão centrada em 661 nm, ao decair para o estado fundamental. A transição não radiativa $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ permite o aparecimento das bandas em 805 nm e 825 nm, que correspondem a transições do tipo $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

A dinâmica das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (≈ 548 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (≈ 661 nm) e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (≈ 854 nm) foi estudada também sob excitação em 532 nm. Para as transições partindo do nível $^4S_{3/2}$, o tempo de crescimento do sinal emitido é curto e segue o pulso do laser. Em contrapartida, a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ exibe um tempo de crescimento mais longo.

O bombeamento a partir do estado fundamental até o nível $^2H_{11/2}$ pode ser suposto imediato, já que a duração do pulso do laser é de apenas 5 ns e, como será visto a seguir, bem menor

do que os tempos característicos do sistema. Além disso, como o decaimento não radiativo a partir do estado $^2H_{11/2}$ até o estado $^4S_{3/2}$ é muito rápido (o que pode ser visto na Tabela 4.7) iremos supor que, em $t = 0$, a população do nível $^2H_{11/2}$ decaiu completamente e o estado $^4S_{3/2}$ já se encontra populado. Dessa forma, a equação que governa o comportamento deste último nível deve ser uma exponencial simples.

Os perfis temporais do nível $^4S_{3/2}$ foram então ajustados com uma função do tipo $y(t) = Ae^{-t/T} + y_0$. A Figura 4.19 apresenta o gráfico obtido para este estado através da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, cuja banda está centrada em 548 nm. O ajuste teórico (linha vermelha) forneceu $A = 0,70$, $y_0 = 0,04$ e $T = 25 \mu\text{s}$; a Figura 4.20 mostra o gráfico obtido a partir da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, com emissão em 854 nm, e os valores obtidos a partir do ajuste foram, neste caso, $A = 0,72$, $y_0 = 0,05$ e $T = 25 \mu\text{s}$.

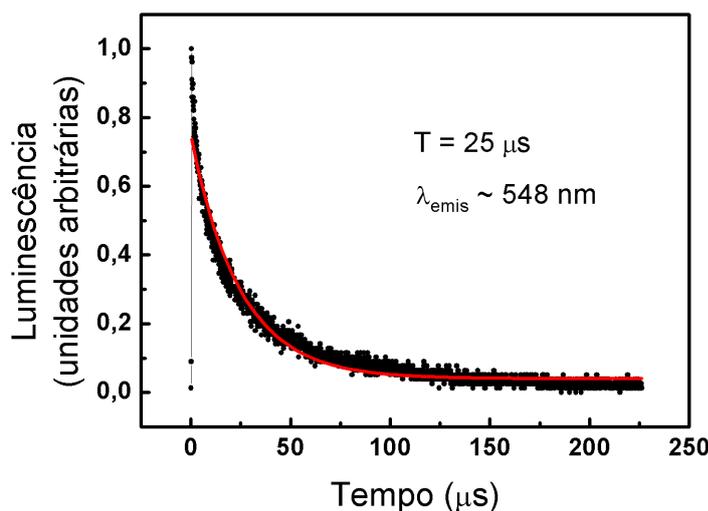


Figura 4.19 Perfil temporal do estado $^4S_{3/2}$ com bombeamento em 532 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\approx 548 \text{ nm}$). A linha contínua é o ajuste teórico.

O tempo de decaimento de $25 \mu\text{s}$ confirma que podemos negligenciar tempos da ordem de poucos nanossegundos. Além disso, este valor para o estado $^4S_{3/2}$ é bem menor do que o tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd - Ofelt e do que o tempo de relaxação não radiativa estimado para este nível usando a Lei do Gap de Energia. Isso indica a existência de interação entre os íons.

O modelo de Inokuti - Hirayama foi então aplicado ao nível $^4S_{3/2}$ através da função $P(t)$,

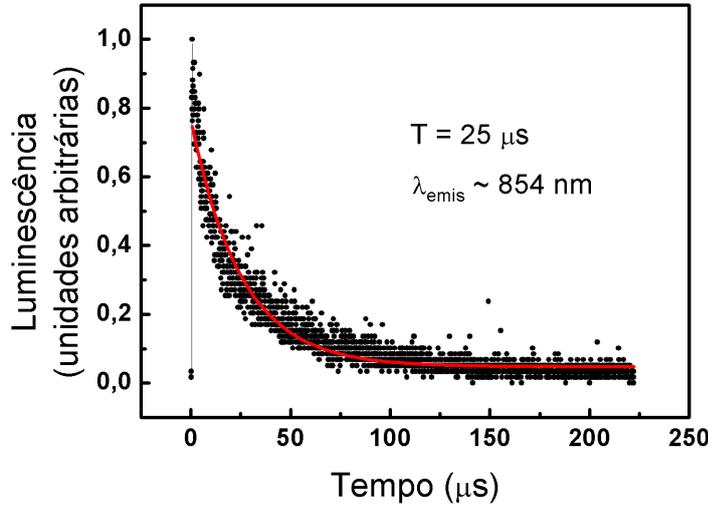


Figura 4.20 Perfil temporal do estado ${}^4S_{3/2}$ com bombeamento em 532 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (≈ 854 nm). A linha contínua é o ajuste teórico.

discutido na seção anterior, com o intuito de identificar o tipo de potencial entre os íons interagentes. As Figuras 4.21 (a) e (b) apresentam os gráficos de $P(t)$ versus t , em escala log - log, para os pontos experimentais obtidos através da emissão no verde (transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e no infravermelho (transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), respectivamente. A linha sólida é o ajuste numérico com uma curva linear, cuja inclinação dá o valor de $3/s$. Para a emissão em 548 nm, obtivemos uma inclinação de aproximadamente 0,54, de forma que $s \approx 5,56$. Para a banda centrada em 854 nm, a inclinação ficou igual a 0,55 e, portanto, $s \approx 5,45$. Tais valores confirmam o resultado anterior de que a interação principal entre os íons, relativas ao estado ${}^4S_{3/2}$, é do tipo dipolo - dipolo.

A evolução temporal do estado ${}^4F_{9/2}$ pode ser investigada a partir do esquema da Figura 4.11 modificando a nomenclatura dada na seção anterior. Agora, iremos usar a seguinte terminologia:

- $|0\rangle \equiv |{}^4I_{15/2}\rangle$;
- $|1\rangle \equiv |{}^2H_{11/2}\rangle$;
- $|2\rangle \equiv |{}^4S_{3/2}\rangle$;

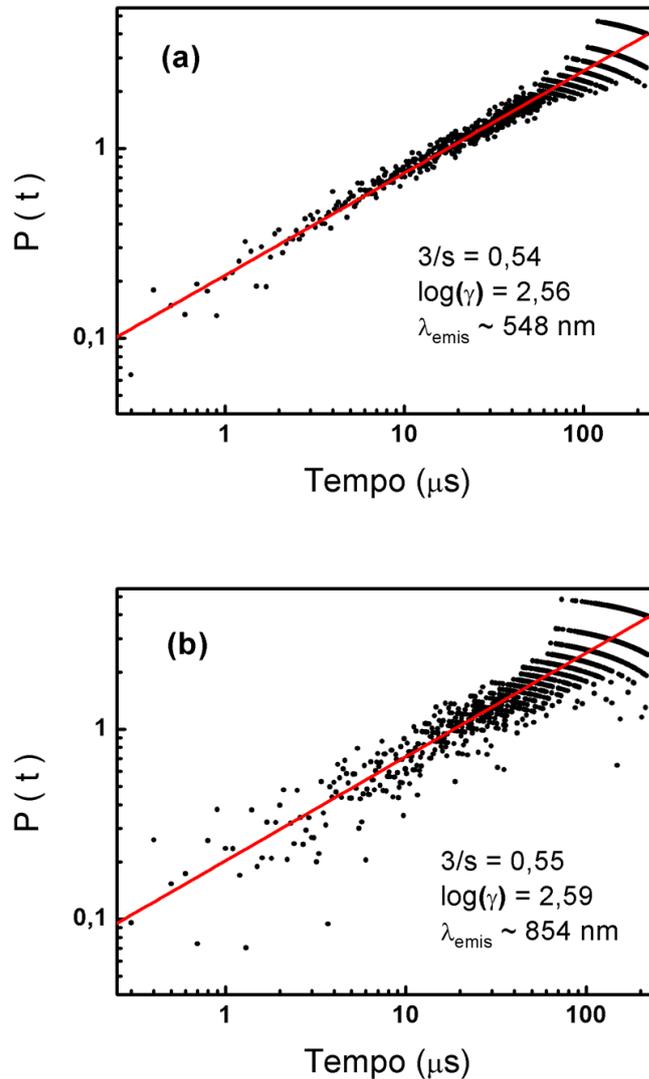


Figura 4.21 Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para as transições (a) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\approx 548\text{nm}$) e (b) ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\approx 854\text{nm}$). Excitação em 532 nm.

- $|3\rangle \equiv |{}^4F_{9/2}\rangle$.

Novamente, desconsideraremos a dinâmica populacional que ocorre ainda na presença do feixe de excitação. Além disso, de forma análoga ao que foi feito na seção anterior, vamos supor que o estado $|2\rangle$ já está populado em $t = 0$, pois, de acordo com a Tabela 4.7, o intervalo de tempo necessário para a relaxação não radiativa do estado ${}^2H_{11/2}$ é muito curto e pode ser desprezado em comparação com os tempos característicos do sistema. Assim, as equações de

taxa para este nível podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= -(W_{23} + \gamma_2)n_2 \\ \dot{n}_3 &= W_{23}n_2 - \gamma_3n_3. \end{aligned} \quad (4.7)$$

A Equação acima é similar ao sistema da Equação 4.1, que tem como solução a Equação 4.2. Analogamente, temos:

$$\begin{aligned} n_2(t) &= n_2(0)e^{-(W_{23} + \gamma_2)t} \\ n_3(t) &= \frac{n_2(0)W_{23}}{(W_{23} + \gamma_2) - \gamma_3} [e^{-\gamma_3 t} - e^{-(W_{23} + \gamma_2)t}]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Assim, para ajustar teoricamente os dados experimentais obtidos no estudo da dinâmica do nível ${}^4F_{9/2}$, a equação mais adequada é do tipo $y(t) = A(e^{-t/T_1} - e^{-t/T_2}) + y_0$, onde o tempo mais curto entre T_1 e T_2 é o responsável pela subida do sinal Stokes, e o mais longo pelo seu decaimento.

A Figura 4.22 mostra o perfil temporal do estado em questão. Os pontos pretos são os dados experimentais. A linha contínua em vermelho é o ajuste numérico, que forneceu $A = 1,14$, $y_0 = 0,06$, $T_1 = 53 \mu s$ e $T_2 = 7 \mu s$.

Note que o tempo de decaimento medido experimentalmente para o nível ${}^4F_{9/2}$ ($53 \mu s$) é mais de duas vezes menor do que o tempo calculado pela teoria de Judd - Ofelt, e muito menor do que o tempo de decaimento não radiativo estimado pela Lei do Gap. Isso indica existência de interação entre os íons Er^{3+} .

Aplicamos então o modelo de Inokuti - Hirayama no estudo da evolução temporal do nível ${}^4F_{9/2}$, através da função $P(t)$. A Figura 4.23 mostra o gráfico em escala log - log de $P(t)$ versus t para este nível.

O ajuste linear do gráfico acima forneceu uma inclinação igual a 0,50, o que significa $s \approx 6,0$ levando, portanto, à conclusão de que a interação principal entre os íons é do tipo dipolo - dipolo. Isso está de acordo com os resultados do experimento com a excitação em 980 nm.

As taxas de transferência de energia $n(R)$ entre os íons foram calculadas através da Equação 4.6 para os estados ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, sob excitação em 532 nm. Os valores obtidos, bem como os tempos τ_0 e T , podem ser vistos na Tabela 4.10. Como no Experimento I, a maior taxa de transferência de energia é a do estado ${}^4S_{3/2}$, mostrando que os íons excitados nesse nível interagem mais eficientemente. Note ainda que os resultados apresentados abaixo diferem dos valores da Tabela 4.8, relativos à excitação em 980 nm. Isso pode ocorrer porque a vizinhança

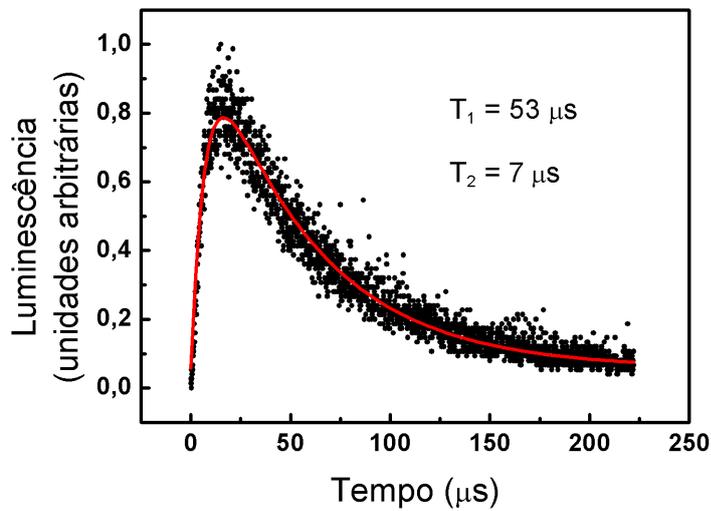


Figura 4.22 Perfil temporal do estado ${}^4F_{9/2}$ sob excitação em 532 nm. Os pontos são os dados experimentais adquiridos a partir da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, cuja emissão está centrada em 661 nm. A linha contínua é o ajuste teórico.

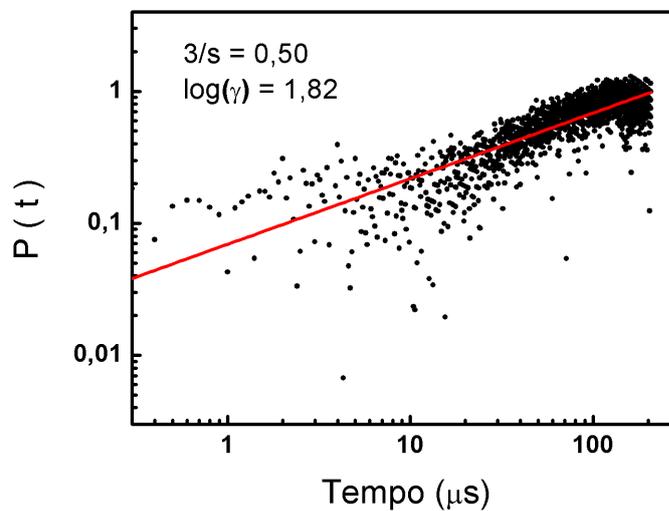


Figura 4.23 Gráfico log - log de $P(t)$ versus t para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, centrada em 661 nm. Excitação em 532 nm.

de cada íon é diferente em matrizes vítreas – podendo inclusive haver aglomerados de íons em

diferentes posições – e como a forma de excitação é diferente com o bombeamento em 532 nm e 980 nm, os estados iônicos são atingidos de maneiras distintas, facilitando ou não a transferência de energia.

Tabela 4.10 Taxa de transferência de energia para os estados ${}^4F_{9/2}$ e ${}^4S_{3/2}$. Excitação em 532 nm.

Nível	τ_0 (μs)	T (μs)	$n(R)$ ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)
${}^4F_{9/2}$	154,2	53	12
${}^4S_{3/2}$	159,3	25	34

A eficiência do processo de transferência de energia entre íons Er^{3+} na matriz de vidro GGS pode ser comparada com resultados da literatura relativos a diferentes concentrações e hospedeiros. Para isso, divide-se os valores de $n(R)$ das Tabelas 4.8 e 4.10 pela concentração de íons na amostra, levando a uma taxa de transferência de energia em cm^3/s . Os resultados obtidos com o vidro GGS sob excitação em 980 nm e 532 nm são da mesma ordem de grandeza de valores obtidos com matrizes de YAG, fibras de sílica e YAlO_3 , e uma ordem de grandeza maior do que valores obtidos em matrizes de vidros fluoroindatos [Ma97].

Proposta de Utilização de Plásmons Superficiais para Estudos de Luminescência em Íons Er^{3+}

5.1 Introdução

Como discutido anteriormente, materiais dopados com íons Terras Raras possuem potenciais aplicações na área de Fotônica. Iniciamos este trabalho de mestrado com a ideia de estudar este tipo de material, em particular processos de conversão ascendente de energia, porém de forma diferente à que foi apresentada nos capítulos precedentes: os íons estariam próximos a um filme metálico, seriam excitados por uma fonte direta de luz laser, e então se acoplariam com plásmons superficiais, resultando numa emissão direcional para o substrato subjacente. Este fenômeno chama-se emissão acoplada de plásmons superficiais (SPCE - *surface plasmon coupled emission*) [La04].

Plásmons superficiais são oscilações coletivas longitudinais na densidade superficial de cargas de um metal, e ocorrem devido à interação da superfície do metal com um campo eletromagnético. A motivação do projeto inicial é o fato de que plásmons podem ter grande influência sobre as propriedades óticas de micro e nanoestruturas metálicas, e são de grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Além disso, seus efeitos podem ser usados em diversas áreas, desde a geração de segundo harmônico até aplicações em biologia e medicina, para desenvolvimento de sensores e técnicas de microscopia ótica.

A finalização do trabalho não foi possível porque não houve tempo hábil para completar o experimento, devido, principalmente, à falta de equipamento necessário. Entretanto, algum tempo foi dedicado a este projeto, e por isso apresentaremos aqui seus resultados preliminares. Dessa forma, faremos uma breve discussão teórica na seção 5.2, apresentaremos a metodologia experimental, até onde foi possível, na seção 5.3, e, finalmente, concluiremos esta dissertação na seção 5.4.

5.2 Discussão Teórica

Apesar de a teoria para SPCE já ter sido apresentada [Ca04], a ressonância de plásmon superficial (SPR - *surface plasmon resonance*) provê uma forma intuitiva de entendê-la. Sendo assim, discutiremos brevemente a teoria de SPR na subseção 5.2.1, e reservaremos a subseção 5.2.2 para discutir qualitativamente a emissão acoplada de plásmons superficiais.

5.2.1 Ressonância de Plásmon Superficial

Um meio com igual concentração de cargas positivas e negativas, das quais apenas um tipo de carga é móvel, denomina-se plasma. Os metais podem ser modelados como um plasma, sendo os elétrons de sua banda de condução as cargas móveis negativas, formando um gás de elétrons, enquanto os núcleos positivos e os elétrons da banda de valência formam íons positivos. Estes últimos podem ser considerados fixos, por serem bem mais pesados que os elétrons. Se for aplicado um campo eletromagnético, podem ocorrer oscilações coletivas na densidade de cargas, chamadas oscilações de plasma. Um modo (*quantum*) desta oscilação é denominado plásmon. Se as ondas eletromagnéticas se propagam com intensidade máxima ao longo da superfície do metal ou sobre filmes metálicos e decaem exponencialmente (onda evanescente) no espaço perpendicular à superfície, tem-se então um "plásmon superficial".

A ressonância de plásmons superficiais é baseada na absorção de luz por filmes finos metálicos em um substrato de índice de refração moderado - como vidro, por exemplo. Para se excitar plásmons superficiais ópticamente, pode-se usar o método da reflexão interna total frustrada, também chamada de configuração de Kretschmann: a onda evanescente é acoplada de um prisma de vidro (substrato) para um filme fino de metal, imersos no ar, em um determinado ângulo chamado ângulo de plásmon, θ_{sp} , conforme a Figura 5.1. Neste ângulo, que depende do índice de refração do meio imediatamente após o filme (o ar, no caso da figura), o efeito observado é uma drástica redução na intensidade da luz refletida, devido à absorção da luz pelos plásmons superficiais.

A absorção ocorre quando há casamento entre o vetor de onda da luz incidente através do prisma e o vetor de onda dos plásmons. Esse casamento entre vetores de onda ocorre para a componente p-polarizada da onda incidente. Tal fato surge de uma descrição quantitativa dos plásmons superficiais, partindo do modelo de Drude - Lorentz para os elétrons do meio metálico e aplicando as equações de Maxwell para um sistema de três meios do tipo dielétrico - metal - dielétrico, considerados homogêneos e isotrópicos em cada região. Somando-se o fato

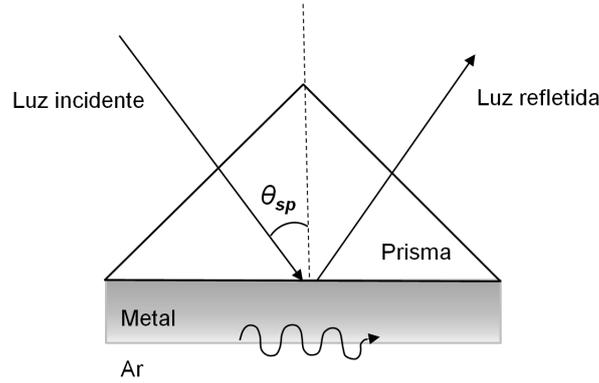


Figura 5.1 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmons superficiais.

de que a função dielétrica de metais possui parte real negativa, chega-se à solução de ondas evanescentes para os campos eletromagnéticos no metal e no terceiro meio - tal comportamento está presente na solução para o problema de uma onda eletromagnética confinada à interface de dois meios, ou seja, a solução para o plásmão superficial. Além disso, das condições de contorno de continuidade da componente tangencial do campo elétrico e da componente normal da indução magnética, obtém-se a propriedade de que apenas ondas transversas magnéticas permitem a existência de plásmons superficiais nesse tipo de sistema.

A partir dos cálculos acima mencionados, é possível obter o vetor de onda para plásmons superficiais, k_{sp} , como sendo [La04]:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_D}{\epsilon_m + \epsilon_D} \right)^{1/2}, \quad (5.1)$$

onde ω é a frequência da onda incidente, c é a velocidade da luz no vácuo, ϵ_D é a função dielétrica do terceiro meio, e $\epsilon_m = \epsilon_R + i\epsilon_I$ é a função dielétrica do metal (com $i = \sqrt{-1}$). Como a parte real da função dielétrica dos metais, ϵ_R , é em geral bem maior que a parte imaginária, ϵ_I , podemos reescrever a Equação 5.1 como:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_R \epsilon_D}{\epsilon_R + \epsilon_D} \right)^{1/2}. \quad (5.2)$$

Por outro lado, o vetor de onda da luz incidente, k_L , é dado por:

$$k_L = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\omega}{c} = nk_0, \quad (5.3)$$

onde n é o índice de refração do prisma, $\lambda = \lambda_0/n$ é o comprimento de onda no primeiro meio, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo e k_0 é a constante de propagação no vácuo.

O vetor de onda da componente p-polarizada da luz incidente, k_x , é dado por:

$$k_x = nk_0 \sin \theta_L, \quad (5.4)$$

onde θ_L é o ângulo de incidência.

Assim, a condição para ressonância de plásmon é satisfeita quando:

$$k_{sp} = k_x = nk_0 \sin \theta_{sp}. \quad (5.5)$$

Lembramos que os valores das funções dielétricas utilizadas são relativos à constante dielétrica do vácuo e, portanto, adimensionais.

Para o sistema de três meios acima descrito, podemos utilizar as leis de Fresnel para calcular as amplitudes dos campos em cada meio e, assim, obter a refletância R e as intensidades em cada meio, relativas à intensidade incidente, I_0 . Sejam: d a espessura do filme metálico, z a direção normal ao plano do filme, e t_{ij} e r_{ij} os coeficientes de transmissão e reflexão, respectivamente, do meio i para o meio j , de forma que o substrato é o meio 1, o metal é o meio 2 e o dielétrico adjacente (o ar, na Figura 1) é o meio 3. Assim, temos:

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2kd}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2kd}} \right|^2, \quad (5.6)$$

$$\frac{I_1}{I_0} = 1 + \left| \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2kd}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2kd}} \right|^2, \quad (5.7)$$

$$\frac{I_2}{I_0} = \left| \frac{t_{12}r_{23}e^{-2kd}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2kd}} e^{-kz} \right|^2, \quad (5.8)$$

$$\frac{I_3}{I_0} = \left| \frac{t_{12}t_{23}e^{-kd}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2kd}} e^{\frac{\omega}{c} \sqrt{n^2 \sin^2 \theta_L - \epsilon_D}(z+d)} \right|^2, \quad (5.9)$$

onde:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{n^2 \sin^2 \theta_L - \epsilon_R}, \quad (5.10)$$

$$r_{12} = \frac{\sqrt{\epsilon_R} \cos \theta_L - n \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}}}{\sqrt{\epsilon_R} \cos \theta_L + n \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}}}, \quad (5.11)$$

$$r_{23} = \frac{\sqrt{\epsilon_D} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}} - \sqrt{\epsilon_R} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_D}}}{\sqrt{\epsilon_D} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}} + \sqrt{\epsilon_R} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_D}}}, \quad (5.12)$$

$$t_{12} = \frac{2n \cos \theta_L}{\sqrt{\epsilon_R} \cos \theta_L + n \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}}}, \quad (5.13)$$

$$t_{23} = \frac{2\sqrt{\epsilon_R} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}}}{\sqrt{\epsilon_D} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_R}} + \sqrt{\epsilon_R} \sqrt{1 - \frac{n^2 \sin^2 \theta_L}{\epsilon_D}}}. \quad (5.14)$$

Com as Equações 5.6 - 5.14 e os valores das funções dielétricas para cada meio, podemos calcular o ângulo de plásmon para cada comprimento de onda da luz incidente, a espessura ótima do filme metálico e analisar como se comportam as intensidades em cada meio. Por exemplo, consideremos um filme de prata de espessura 48 nm, sobre um prisma de índice de refração igual a 1,51, imerso no ar. Com a excitação em 800 nm, a função dielétrica da prata vale $\epsilon_m = -28 + 1,5i$; este valor foi obtido através da interpolação de dados da literatura para outros comprimentos de onda [Pa85]. A Figura 5.2 mostra a refletância em função do ângulo de incidência para estas condições, onde pode-se observar que o ângulo de plásmon encontra-se em torno de $42,4^\circ$.

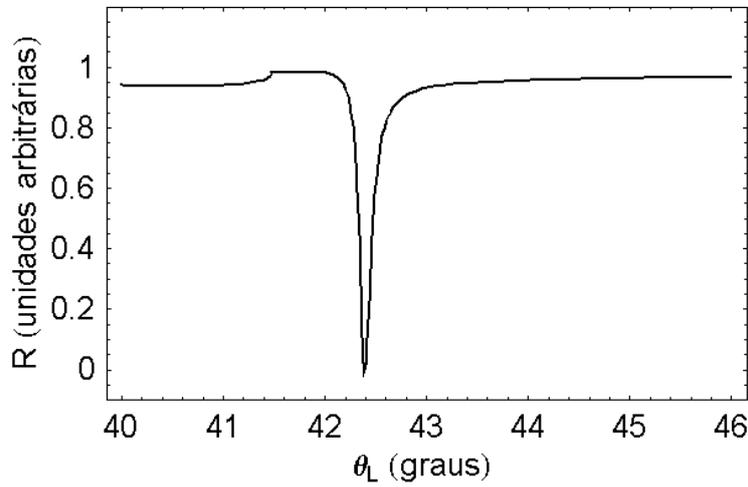


Figura 5.2 Refletância em função do ângulo de incidência para um filme de prata de espessura 48 nm, sob excitação em 800 nm.

Considerando a origem do eixo z na interface prisma - metal, com o prisma em $z > 0$ e o metal em $z < 0$, as intensidades transmitidas normalizadas pela intensidade incidente, I_t/I_0 ,

podem ser observadas em cada meio do sistema prisma - prata - ar do exemplo acima, em função de z , na Figura 5.3.

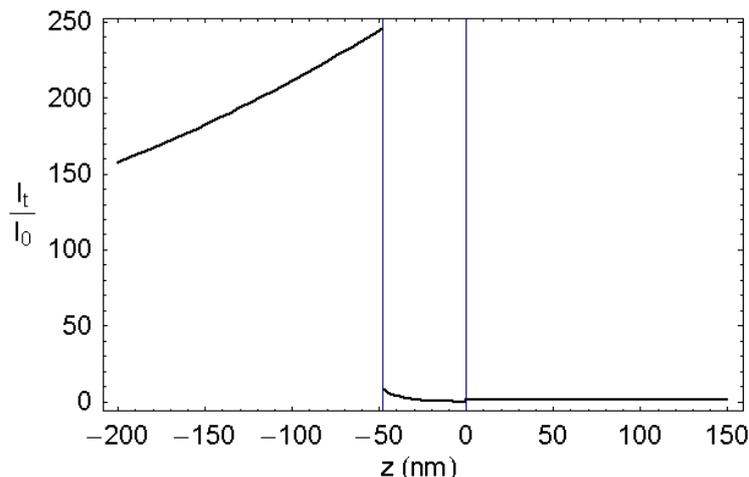


Figura 5.3 Intensidades nos três meios para $\theta = \theta_{sp}$, normalizadas pela intensidade incidente.

Note que o campo incidente através do prisma sofre um engrandecimento de mais de 150 vezes na interface metal - ar. Pode-se dizer que este efeito é o responsável pelo maior interesse na utilização de ressonância de plásmons superficiais nas diversas aplicações, em particular as que envolvem fenômenos de fluorescência, pois esta pode ser engrandecida em consequência deste fenômeno.

O filme metálico deve ter uma espessura ótima para o engrandecimento do campo, afinal, um filme muito fino pode ser transparente à radiação, enquanto um filme muito espesso pode-se tornar opaco. Sendo assim, é importante analisar o valor do campo na interface metal - ar em função da espessura do filme. A Figura 5.4 mostra a intensidade do campo elétrico no metal para $z = d$, considerando o ângulo de plásmon de $42,4^\circ$, em função da espessura do filme metálico. O máximo da curva indica uma espessura ótima do filme de prata de aproximadamente 50 nm.

Para um sistema de múltiplas camadas, aparecerão novas condições de contorno no tratamento quantitativo dos campos elétrico e magnético em cada interface, o que deixa o problema um pouco mais complexo. Este caso pode ser analisado através da teoria para sistemas de filmes finos para filtros óticos. Dessa forma, para um sistema de q camadas, a refletividade em função do ângulo de incidência pode ser calculada, para luz incidente linearmente polarizada paralela ou perpendicularmente ao plano de incidência, através de [Mac01]:

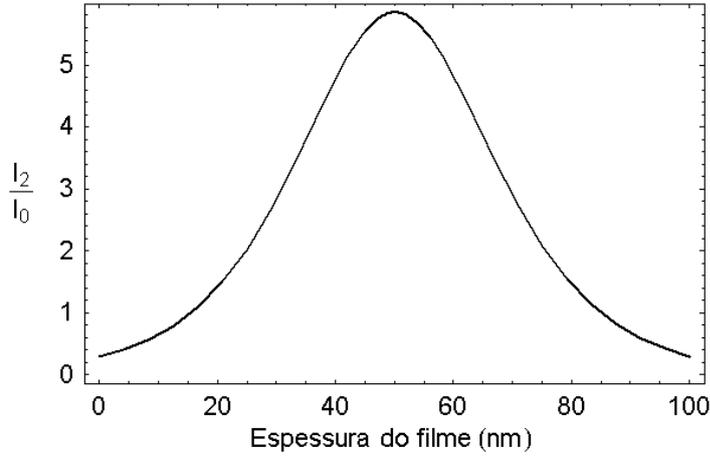


Figura 5.4 Intensidade do campo no filme metálico para $z = d$, em função da espessura d .

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^* = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^2, \quad (5.15)$$

onde η_0 é a admitância ótica do meio de incidência (substrato), o asterisco denota complexo conjugado e $Y = C/B$, onde B e C são, respectivamente, os campos elétrico e magnético normalizados, tais que:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta_r & i \sin \delta_r / \eta_r \\ i \eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

Na Equação 5.16, o índice m refere-se ao meio de transmissão e, sendo \mathcal{Y} a admitância ótica do vácuo, N_r o índice de refração complexo do filme r , cuja espessura é d_r , e λ o comprimento de onda da luz incidente no ângulo θ_r , temos:

$$\begin{aligned} \delta_r &= \frac{2\pi N_r d_r \cos \theta_r}{\lambda}, \\ \eta_r &= \mathcal{Y} N_r \cos \theta_r, \text{ para luz p - polarizada;} \\ \eta_r &= \frac{\mathcal{Y} N_r}{\cos \theta_r}, \text{ para luz s - polarizada.} \end{aligned} \quad (5.17)$$

A admitância do meio de transmissão η_m é análoga a η_r na Equação 5.17, dependendo do tipo de polarização da luz. Sabendo o ângulo de incidência θ_L , podemos descobrir os valores de θ_r através da lei de Snell.

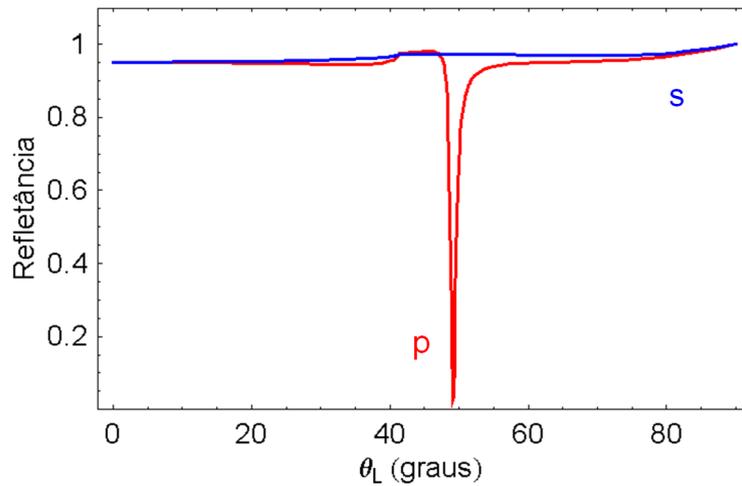


Figura 5.5 Refletância em função do ângulo de incidência com $d_D = 44$ nm.

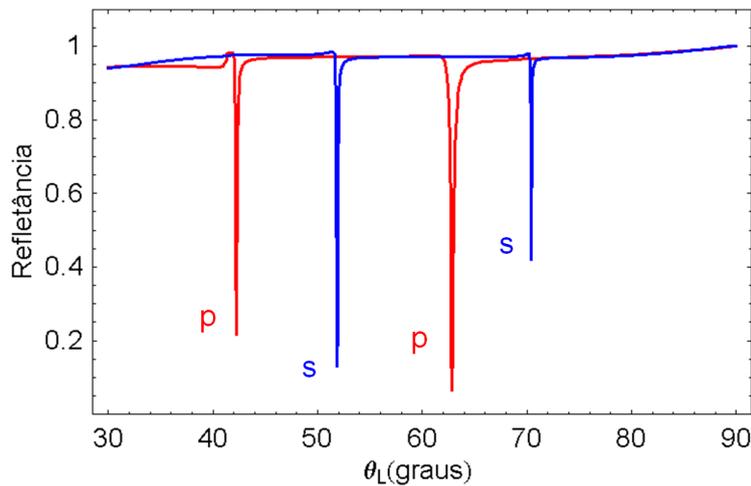


Figura 5.6 Refletância em função do ângulo de incidência com $d_D = 595$ nm.

Consideremos então um sistema de quatro meios, sendo, por exemplo, o meio de incidência um substrato de vidro com índice de refração n , o segundo meio é um filme de prata, o terceiro meio é um dielétrico contendo substâncias fluorescentes, com índice de refração n_D e espessura d_D , e o quarto meio é o ar. A excitação de plásmons superficiais em um sistema desse tipo leva a um aumento na intensidade de fluorescência das substâncias do terceiro meio, devido ao engrandecimento do campo na interface metal - dielétrico causado pela SPR. Para uma situação em que a espessura do filme de prata é igual a 50 nm, $\lambda = 665$ nm, $n_D = 1,50$, $d_D = 44$ nm e $n = 1,514$, somente a luz p-polarizada apresenta SPR, como mostra a Figura 5.5; entretanto, se

aumentarmos a espessura do dielétrico para $d_D = 595$ nm, veremos mais de uma ressonância para os dois tipos de polarização, como mostrado na Figura 5.6 [Gr06].

Diferentemente de um sistema de três meios, que só permite SPR para luz incidente p-polarizada, é possível obter ressonância de plásmon com luz incidente s-polarizada em um sistema de quatro (ou mais) meios. Gryczynski *et al.* explicam que este resultado tem sua origem em modos adicionais de guias de onda, que surgem quando a espessura dos filmes dielétricos são mais próximas do comprimento de onda da luz incidente [Gr04].

5.2.2 Emissão Acoplada de Plásmons Superficiais

"Se um feixe incidente pode excitar plásmons superficiais e criar um campo evanescente, parece lógico que um fluoróforo excitado possa excitar plásmons superficiais e criar um feixe radiativo. Chamamos este fenômeno de emissão acoplada de plásmons superficiais."(J. R. Lakowicz, 2004).

A emissão acoplada de plásmons superficiais é diretamente relacionada ao fenômeno de SPR, sendo detectada a luz emitida, ao invés de observarmos sua absorção. Considere um sistema de quatro meios do tipo vidro (substrato) - metal - filme dielétrico com fluoróforos (amostra) - ar. Se um feixe incide no filme dielétrico através do ar, os dipolos excitados das moléculas fluorescentes próximas à superfície metálica podem se acoplar a plásmons superficiais e gerar emissão através do substrato. A radiação emitida possui o mesmo espectro do fluoróforo, e ocorre em um ângulo bem definido, que chamaremos θ_F . Este ângulo não é igual a θ_{sp} do feixe incidente, e sim igual ao ângulo de plásmon para o comprimento de onda da luz emitida [Gr04], [Gr06]. A dependência de θ_F com o comprimento de onda sugere que diferentes fluoróforos emitam radiação em diferentes ângulos.

O acoplamento fluoróforo - metal é um fenômeno de campo próximo - não há emissão de fótons - e deve ocorrer para moléculas localizadas na região onde existe campo evanescente (até aproximadamente 200 nm da interface). O processo é similar a uma transferência de energia de Förster, discutida no Capítulo 3, tornando-se um canal de relaxação para as moléculas excitadas. A Figura 5.7 representa o fenômeno de SPCE para um filme de prata e um prisma semicilíndrico ou hemisférico; a letra F denota um fluoróforo excitado [La04].

Na situação da Figura 5.7, o fluoróforo emite radiação sem direção preferencial, e, portanto, não há plano de incidência bem determinado para a emissão através do substrato. Em outras palavras, a emissão acoplada de plásmons superficiais será a mesma para todos os ângulos azimutais ϕ_A em torno do eixo z , normal ao plano do filme. Se o prisma da Figura 5.7 for

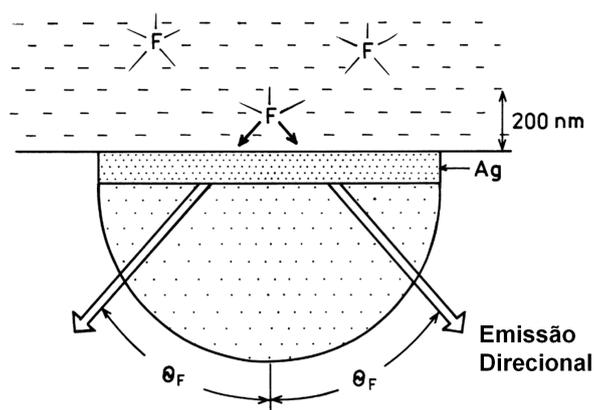


Figura 5.7 Emissão acoplada de plásmons superficiais [La04].

hemisférico, a emissão se dará em um cone de ângulo θ_F com igual distribuição de intensidade para todos os ângulos ϕ_A .

A Figura 5.8 apresenta um esquema do cone de emissão acoplada de plásmons superficiais considerando um sistema idêntico ao da Figura 5.7 para um prisma hemisférico [La04].

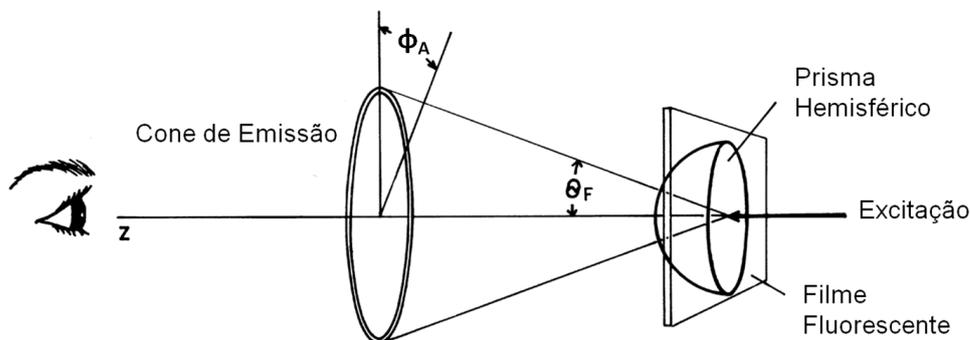


Figura 5.8 Cone de emissão esperado para SPCE [La04].

Os ângulos de emissão na SPCE dependem da espessura da amostra adjacente à superfície metálica, assim como na SPR. Mantendo a analogia entre os dois fenômenos, de acordo com a Figura 5.6, devemos esperar múltiplos anéis e emissão polarizada para espessuras maiores do filme dielétrico. Gryczynski *et al.* demonstraram este fato utilizando um filme de PVA (álcool polivinílico) contendo corante fluorescente azul de Nilo (*Nile blue*), nas exatas condições descritas para a construção do gráfico da Figura 5.6. Eles observaram apenas um anel com

polarização p com $d_D = 44$ nm, enquanto quatro anéis com polarizações alternadas foram observados para a espessura do filme de PVA igual a 595 nm [Gr06].

Outro exemplo de observação de múltiplos anéis de SPCE pode ser visto na Figura 5.9 [Gr04], que mostra os cones de emissão para um filme de PVA contendo corante S101 (*sulforhodamine 101*), de espessura estimada em 482 nm. No topo da figura, à esquerda, pode-se observar os múltiplos anéis sem polarizador. A polarização da SPCE não depende do ângulo

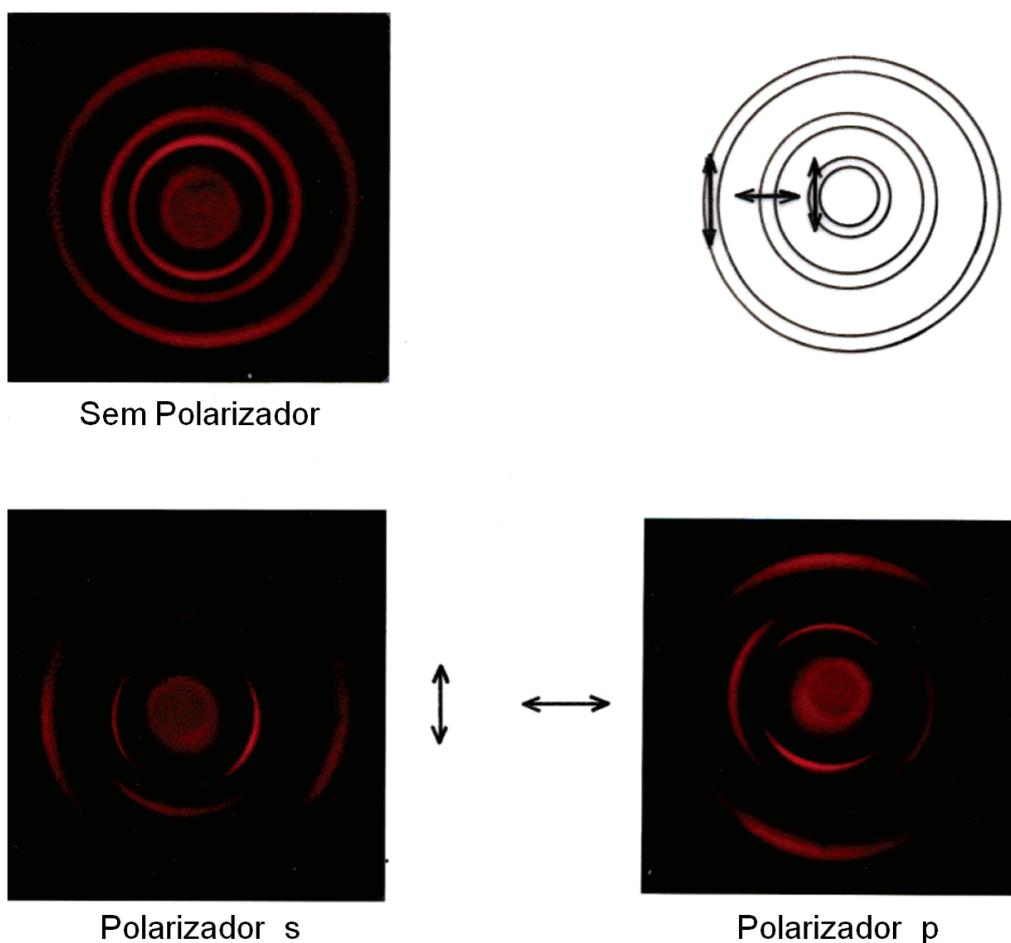


Figura 5.9 Cones de emissão para uma amostra de PVA com S101 (*sulforhodamine 101*), com espessura de 482 nm [Gr04].

azimutal, apontando radialmente com relação ao centro do cone para a emissão p-polarizada, e aparece tangencial ao anel para a emissão s-polarizada. Isso pode ser verificado na parte inferior da figura, onde as imagens são vistas através de um polarizador orientado na vertical (esquerda) e na horizontal (direita), mostrando apenas frações de cada anel. Um esquema da

polarização dos anéis é mostrado no topo da figura, à direita.

5.3 Metodologia Experimental

A ideia do projeto era obter emissão acoplada de plásmons superficiais a partir de um filme dielétrico de vidro fluoroindato dopado com íons Er^{3+} como substância fluorescente, explorando o fenômeno de conversão ascendente de energia. A excitação estaria em ressonância com o primeiro estado excitado do érbio ($\approx 1,5 \mu\text{m}$), e esperaríamos ver os anéis de emissão em outros comprimentos de onda, como os relativos ao verde e vermelho, por exemplo, certamente em diferentes ângulos, já que os valores de θ_{sp} são maiores para comprimentos de onda menores.

Dessa forma, o primeiro passo foi tentar reproduzir resultados conhecidos, como os apresentados na seção anterior. Utilizamos como substrato lâminas comuns de microscópio, devidamente limpas e tratadas, como descreve a subseção 5.3.1; o filme fino de metal foi feito com prata, cujo processo de deposição está descrito na subseção 5.3.2. Tanto os substratos de vidro quanto os filmes metálicos obtidos foram submetidos a uma microscopia para análise de suas superfícies, como mostrado na subseção 5.3.3. O filme dielétrico foi feito com uma solução de PVA em água, contendo rodamina como substância fluorescente; o processo de síntese está descrito na subseção 5.3.4.

5.3.1 Limpeza e Preparação dos Substratos

Antes de crescer o filme metálico sobre o substrato, este deve passar por um tratamento rigoroso de limpeza, para evitar que impurezas - como poeira, gorduras, óxidos - adiram ao substrato causando o aparecimento de defeitos no filme. Do contrário, o filme é facilmente removível, ocorrendo oxidação na interface com o substrato e sua consequente destruição com o passar do tempo.

Dessa forma, as lâminas de microscópio foram colocadas sob agitação por ultra-som, sequencialmente imersas em diferentes solventes orgânicos por um período de tempo de cinco minutos, na seguinte ordem:

1. clorofórmio ou tricloro-etileno;
2. água deionizada;

3. acetona;
4. água deionizada novamente;
5. metanol;
6. água deionizada mais uma vez.

Foi utilizado um novo béquer a cada troca de solvente, para evitar contaminação.

5.3.2 Preparação de Filmes Finos Metálicos

O método adotado para o crescimento dos filmes de metal - prata, neste trabalho - sobre o substrato foi o de evaporação térmica a baixa pressão, uma das técnicas mais utilizadas na produção de filmes finos metálicos.

Para evitar qualquer tipo de partículas que possam contaminar o substrato e o metal, deve-se iniciar, no dia anterior ao crescimento dos filmes, um procedimento de limpeza da câmara de evaporação através da evacuação desta, feita em duas ou três seções de quatro horas de duração.

A evaporação deve ser feita a baixa pressão, normalmente próxima a 10^{-6} torr, atingida graças a um sistema de bombas difusora e mecânica acopladas. A bomba difusora evacua a campânula de evaporação, enquanto a bomba mecânica prossegue com a evacuação na base da difusora.

Na parte inferior da campânula há um cadinho conectado a eletrodos, por onde passará uma corrente elétrica. Aumenta-se lentamente a corrente nos eletrodos, a uma taxa de 5 A por minuto. Posiciona-se aí o metal, cuja temperatura aumenta devido ao efeito joule e evapora, facilitado pela baixa pressão. Na parte superior, onde é posicionado o substrato, há um cristal piezométrico. O papel desse cristal é monitorar a espessura do filme a ser crescido.

Quando o metal evapora, encontra-se com os substratos, inclusive o cristal piezométrico, na parte superior da campânula, e deposita-se sobre eles. O cristal oscila numa frequência de ressonância dependente da espessura e massa atômica do filme nele depositado. Para um filme de prata com 50 nm de espessura, como a utilizada neste trabalho, a tensão pode chegar até 5 V, com uma corrente de 300 A, e a frequência de ressonância do cristal piezométrico no fim do processo deve ser de 9,7 MHz.

5.3.3 Microscopia de Força Atômica

No experimento de SPR ou SPCE, é importante que haja um bom contato físico entre os diversos meios (substrato, filme metálico e filme polimérico com fluoróforos ou filme de vidro dopado com Terras Raras), para permitir o acoplamento da onda eletromagnética. Como o filme metálico é depositado sobre o substrato e o filme polimérico é crescido sobre o filme metálico, foi feita uma microscopia de força atômica nas superfícies do substrato com e sem filme de prata. Dessa forma, teríamos uma ideia de quão rugosas são as superfícies e se elas permitiriam ou não um bom acoplamento.

A microscopia por varredura consiste em realizar medidas sequenciais sobre diversos pontos de uma determinada área, com o objetivo final de formar uma imagem de sua morfologia unindo todos os pontos adquiridos. Na microscopia por varredura com ponta de prova, a análise da amostra é realizada pela contração ou expansão mecânica de cerâmicas piezoelétricas, que podem efetuar movimentos tridimensionais quando aplicamos potenciais elétricos através de eletrodos conectados.

Na microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*), a ponta é montada sobre uma alavanca com constante de mola conhecida. Quando a ponta está próxima da superfície da amostra as forças de interação (devido a distribuições de carga, forças de polarização ou forças de origem quântica) defletem a alavanca. A deflexão da alavanca é medida por um sistema de detecção de posição que envia este sinal para o circuito de realimentação do microscópio. Durante a varredura da amostra o circuito realiza mudanças na direção ponta-amostra do *scanner*, formando assim um mapa da topografia da superfície.

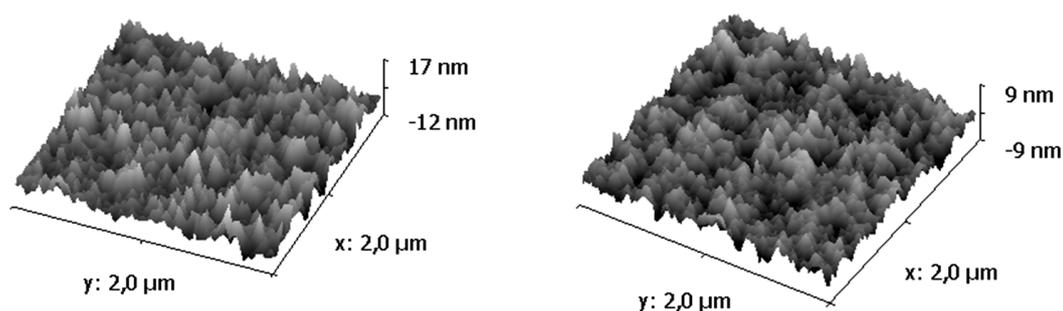


Figura 5.10 AFM das lâminas de microscópio (substratos).

Foram feitas cinco varreduras para cada amostra analisada, cada uma delas numa região diferente, de forma que pudéssemos explorar melhor a topografia da superfície. A Figura 5.10

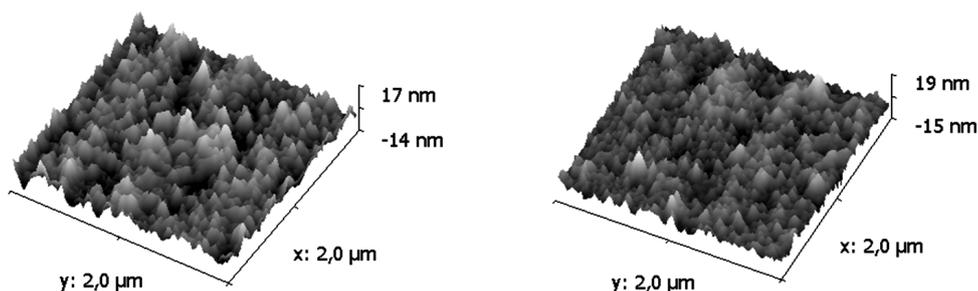


Figura 5.11 AFM dos filmes finos de prata.

mostra duas imagens de AFM para uma lâmina de microscópio utilizada como substrato do filme metálico, para regiões de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, enquanto a Figura 5.11 mostra imagens do mesmo tipo para a superfície de um filme de prata. Os números nas figuras indicam os valores máximos e mínimos obtidos naquela região em relação à origem do eixo z. Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios para o prosseguimento da experiência.

5.3.4 Preparação do filme de PVA com rodamina

A lâmina de microscópio coberta com o filme de prata de 50 nm de espessura serviu de substrato para os fluoróforos, que foram depositados pelo método de *spin coating*.

Como substância fluorescente, utilizamos rodamina 6G, cujo peso molecular é de 479,02 g/mol. A concentração utilizada foi de 2×10^{-3} M. O PVA foi dissolvido em água destilada a uma concentração de 1,5% em massa, e colocado juntamente com a rodamina sob agitação, durante aproximadamente doze horas.

Preenchemos toda a superfície do substrato, de área aproximadamente igual a $4\ \text{cm}^2$, com 1 mL de solução, e a seguir colocamos o sistema para girar aproximadamente a 2900 rpm por um minuto.

5.4 Resultados e Conclusão

Com a amostra pronta, ou seja, o sistema vidro – filme de prata – PVA com rodamina, realizamos o experimento de emissão acoplada de plásmons superficiais. A face da lâmina de microscópio sem os filmes foi posicionada em contato com a parte plana de um prisma hemis-

férico de 25 mm de diâmetro. Utilizamos glicerina entre a lâmina e o prisma, para casamento de índice de refração. Como fonte de excitação, foi utilizado um laser operando em 532 nm, em regime contínuo. O feixe de luz incidiu na direção normal ao plano dos filmes, como na Figura 5.8, apesar disto não ser necessário para a observação do fenômeno. A Figura 5.12 mostra os anéis de SPCE observados, fotografados com uma câmera digital.

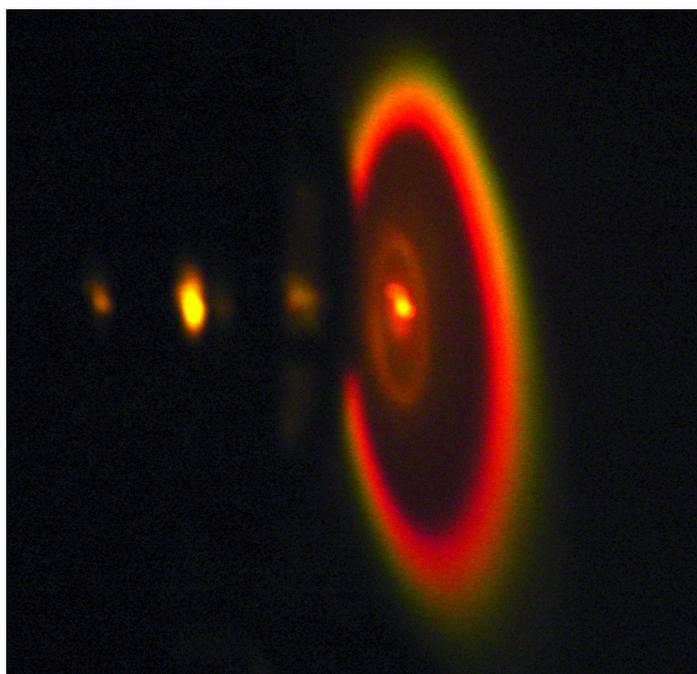


Figura 5.12 SPCE para um filme de PVA com rodamina 6G.

Tendo obtido êxito na visualização do fenômeno, o passo seguinte seria a caracterização da SPCE, ou seja, analisar as polarizações dos anéis de emissão, bem como seus ângulos e, a partir daí, poderíamos obter um valor mais confiável da espessura da amostra, através das equações para ressonância de plásmon superficial. Em paralelo, passaríamos à etapa de síntese do filme de vidro fluorindato dopado com Er^{3+} , pela mesma técnica de evaporação térmica à baixa pressão e, a seguir, faríamos um estudo sistemático das concentrações de íons de érbio e espessuras, com o intuito de chegar numa situação ótima.

Infelizmente, o projeto teve de ser interrompido, devido ao pouco tempo disponível para sua continuidade. Entretanto, existe real possibilidade de finalizá-lo, pois os resultados obtidos até então foram bastante satisfatórios.

Conclusões e Perspectivas

Algumas propriedades óticas dos íons de érbio em matriz de vidro GGS, como forças de oscilador, probabilidades de transição e seções de choque, foram obtidas através do espectro de absorção e da teoria de Judd - Ofelt para transições de dipolo elétrico forçado. Tempos de vida não radiativos foram estimados através da Lei do Gap de Energia.

Nos experimentos de fotoluminescência, observou-se que o laser sintonizado em 980 nm induz absorção sequencial de dois fótons através da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ nos íons Er^{3+} , levando a um processo de conversão ascendente de energia. Neste caso, foram observados sinais anti - Stokes correspondendo às seguintes transições: ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 494 nm), ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 534 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 550 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 665 nm), ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (≈ 727 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 807 nm; ≈ 823 nm) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (≈ 856 nm).

Com o laser operando em 532 nm, foram observados sinais Stokes correspondendo às seguintes transições dos íons Er^{3+} : ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 548 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 661 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈ 805 nm; ≈ 825 nm) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (≈ 854 nm). O mecanismo que leva à fotoluminescência foi identificado como sendo absorção de um fóton através da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$.

O estudo da evolução temporal dos níveis ${}^4F_{7/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ mostrou que a dinâmica destes estados é bem descrita por equações de taxa. Ambos foram analisados apenas com a excitação em 980 nm. Por outro lado, o estudo dos níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2}$ revelou a existência de transferência de energia entre os íons com a excitação em 980 nm e 532 nm; a evolução temporal desses estados foi melhor descrita pelo modelo de Inokuti - Hirayama, de onde concluiu-se que interação do tipo dipolo - dipolo é a mais provável entre os íons de érbio.

A possibilidade de estender o projeto desta dissertação para amostras de vitro-cerâmicas dopadas com íons Terras Raras é real. Demos alguns passos nessa direção, porém os efeitos característicos desse tipo de material no processo de fotoluminescência não foram observados devido à qualidade das amostras que tínhamos em mãos. Estudos de fotoluminescência em amostras co-dopadas com íons Terras Raras também são de interesse, podendo envolver transferência de energia entre íons de naturezas diferentes.

APÊNDICE A

Programa para Estimativa dos Parâmetros de Intensidade

Abaixo encontra-se o *script* escrito em MatLab usado no Capítulo 4 para a estimativa dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

```
m = 9.1e-28;           % Massa do elétron em g
c = 3e10;             % Velocidade da luz em cm/s
q = 4.806e-10;       % Módulo da carga do elétron em statcoulomb
h = 6.63e-27;        % Constante de Planck em erg.s
N = 9.7e18;          % Concentração da amostra em ions/cm3
n = 2.19;            % Índice de refração da amostra
Xabs = ((n2 + 2)2)/(9 * n);
Xemis = (n*(n2 + 2)2)/9;
```

% Absorbância integrada (valores do Origin):

```
Area = 1e-7*[6.67919 0.60301 2.09036 0.60343 1.04117 6.04024]';
```

% Lambda central do pico de absorção:

```
lambda = 1e-7*[527.4 550 660.8 811 986.4 1532.4]';
```

```
lambda2 = lambda.*lambda;
```

```
lambda3 = lambda.*lambda.*lambda;
```

% A força de oscilador experimental é então dada por:

```
fexp = ((m*c2)/(pi*N*q2)) * (Area./lambda2)
```

% força de dipolo elétrico experimental com J = 15/2 (estado fundamental) é dada por:

```
S = ((3*16*h)/(8*(pi2)*m*c*Xabs)) * (lambda.*fexp);
```

% "J" das diferentes transições:

```
J = [11/2 3/2 9/2 9/2 11/2 13/2]';
```

% Elementos de matriz das transições no érbio [Ca77]:

a1 = [0.7158 0 0 0 0.0276 0.0195];

b1 = [0.4138 0 0.5511 0.1587 0.0002 0.1172];

c1 = [0.0927 0.2225 0.4621 0.0072 0.3942 1.4325];

M = [a1; b1; c1]';

% Finalmente, os valores dos Parâmetros de Intensidade são obtidos a partir desta expressão [He02]:

$\Omega = (M^* \cdot M) \setminus (M^* \cdot S)$

% Uma vez obtidos os valores dos parâmetros, podemos calcular a força de oscilador teórica (Equação 2.25), a probabilidade de transição radiativa (Equação 2.29) e seções de choque (Equação 2.34).

Referências Bibliográficas

- [Ad85] J. L. Adam, W. A. Sibley, *Optical Transitions of Pr³⁺ Ions in Fluorozirconate Glass*, J. Non - Cryst. Solids 76, 267 (1985).
- [Al04] M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. Patra, *Er³⁺ - Doped BaTiO₃ Nanocrystals for Thermometry: Influence of Nanoenvironment on the Sensitivity of a Fluorescence Based Temperature Sensor*, Appl. Phys. Lett. 84, 4753 (2004).
- [Al08] R. Almeida, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, C. B. de Araújo, *Eu³⁺ Luminescence in Tellurite Glasses with Gold Nanostructures*, Opt. Commun. 281, 108 (2008).
- [Ar96] C. B. De Araújo, L. S. Menezes, G. S. Maciel, L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, Y. Messaddeq, A. Florez, M. A. Aegerter, *Infrared - to - Visible CW Frequency Upconversion in Er³⁺ - Doped Fluoroindate Glasses*, Appl. Phys. Lett. 68, 602 (1996).
- [As74] C. Aslangul, P. Kottis, *Density Operator Description of Excitons in Molecular Aggregates: Optical Absorption and Motion. I. The Dimer Problem*, Phys. Rev. B 10, 4364 (1974).
- [Au76] F. Auzel, *Multiphonon - Assisted anti - Stokes and Stokes Fluorescence of Triply Ionized Rare - Earth Ions*, Phys. Rev. B 13, 13 (1976).
- [Au90] F. Auzel, *Upconversion Processes in Coupled Ion Systems*, J. Lumin. 45, 341 (1990).
- [Au96] F. Auzel, Y. H. Chen, *Effective Frequency in Multiphonon Processes: Differences for Energy Transfers or Side-bands and Non-radiative Decay*, J. Lumin. 66 & 67, 224 (1996).
- [Ba09] R. Balda, S. Garcia - Revilla, J. Fernández, V. Seznec, V. Nazabal, X. H. Zhang, J. L. Adam, M. Allix, G. Matzen, *Upconversion Luminescence of Transparent Er³⁺ - Doped Chalcogenide Glass-Ceramics*, Opt. Mater. 31, 760 (2009).
- [Be07] J. Becquerel, *Influence des Variations de Température sur l'Absorption dans le Corps Solides*, Le Radium 4, 328 (1907).

- [Bl59] N. Bloembergen, *Solid State Infrared Quantum Counters*, Phys. Rev. Lett. 2, 84 (1959).
- [Br45] L. J. F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschagen, *On the Intensities and the Multipole Character in the Spectra of Rare Earth Ions*, Physica 11, 231 (1945).
- [Ca04] N. Calander, *Theory and Simulation of Surface Plasmon - Coupled Directional Emission from Fluorophores at Planar Structures*, Anal. Chem. 76, 2168 (2004).
- [Ca65] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+}* , J. Chem. Phys. 42, 3797 (1965).
- [Ca77] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , Argonne Nat. Lab. Rep. (1977).
- [De53] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).
- [DeFö69] D. L. Dexter, Th. Förster, R. S. Knox, *The Radiationless Transfer of Energy of Electronic Excitation between Impurity Molecules in Crystals*, Phys. Stat. Sol. 34, k159 (1969).
- [Di63] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare - Earths*, Appl. Opt. 2, 675 (1963).
- [Di93] *Rare - Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, editado por M. J. F. Digonnet (Dekker, New York, 1993), e referências aí inclusas.
- [Es68] L. Esterowitz, A. Schnitzler, J. Noonan, J. Bahler, *Rare Earth Infrared Quantum Counter*, Appl. Opt. 7, 10 (1968).
- [Fo01] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).
- [Fö48] Th. Förster, *Intermolecular Energy Migration and Fluorescence*, Ann. Phys. (N.Y.) 2, 55 (1948).
- [Fr62] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Theoretical Investigation of some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare - Earth Ions*, Phys. Rev. 127, 2058 (1962).

- [Go10] L. A. Gómez, L. de S. Menezes, C. B. de Araújo, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Upconversion Luminescence in Er³⁺ Doped and Er³⁺/Yb³⁺ Codoped Zirconia and Hafnia Nanocrystals Excited at 980 nm*, J. Appl. Phys. 107, 113508 (2010).
- [Gr04] I. Gryczynski, J. Malicka, K. Nowaczyk, Z. Gryczynski, J. R. Lakowicz, *Effects of Sample Thickness on the Optical Properties of Surface Plasmon - Coupled Emission*, J. Phys. Chem. B 108, 12073 (2004).
- [Gr06] I. Gryczynski, J. Malicka, K. Nowaczyk, Z. Gryczynski, J. R. Lakowicz, *Waveguide - Modulated Surface Plasmon - Coupled Emission of Nile Blue in Poly(vinyl alcohol) Thin Films*, Thin Solid Films 510, 15 (2006).
- [He02] M. T. Heath, *Scientific Computing: an Introductory Survey* (McGraw Hill, 2002).
- [Hü78] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
- [Im67] G. F. Imbusch, *Energy Transfer in Ruby*, Phys. Rev. 153, 326 (1967).
- [In65] M. Inokuti, F. Hirayama, *Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence*, J. Chem. Phys. 43, 1978 (1965).
- [Ju62] B. R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare - Earth Ions*, Phys. Rev. 127, 750 (1962).
- [Ke74] V. M. Kenkre, R. S. Knox, *Generalized - Master - Equation Theory of Excitation Transfer*, Phys. Rev. B 9, 5279 (1974).
- [La04] J. R. Lakowicz, *Radiative Decay Engineering 3. Surface Plasmon - Coupled Directional Emission*, Anal. Biochem. 324, 153 (2004).
- [Le09] Y. Ledemi, S. H. Messaddeq, I. Skhripachev, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Influence of Ga Incorporation on Photoinduced Phenomena in Ge - S Based Glasses*, J. Non - Cryst. Solids 355, 1884 (2009).
- [Ma01] R. A. H. El - Mallawany, *Tellurite Glass Handbook - Physical Properties and Data* (CRC, Boca Raton, FL, 2001).
- [Mac01] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters* (Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 2001).

- [Ma04] L. A. Gómez Malagón, *Conversão Ascendente de Frequências em Nanocristais de Zircônia Dopados com Er^{3+}* , dissertação de mestrado, UFPE (2004).
- [Ma97] G. S. Maciel, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter, *Frequency Upconversion in Er^{3+} - Doped Fluoroindate Glasses pumped at 1.48 μm* , Phys. Rev. B 55, 6335 (1997).
- [Me01] L. S. de Menezes, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, *Thermally Enhanced Frequency Upconversion in Nd^{3+} - Doped Fluoroindate Glass*, J. Appl. Phys. 90, 4498 (2001).
- [Of62] G. S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare - Earth Ions*, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).
- [Ol00] A. S. Oliveira, E. A. Gouveia, M. T. de Araujo, A. S. Gouveia-Neto, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, *Twentyfold Blue Upconversion Emission Enhancement through Thermal Effects in Pr^{3+}/Yb^{3+} - Codoped Fluoroindate Glasses Excited at 1.064 μm* , J. Appl. Phys. 87, 4274 (2000).
- [Or61] R. Orbach, *Spin Lattice Relaxation in Rare - Earth Salts*, Proc. R. Soc. A264, 458 (1961).
- [Or67] R. Orbach, *Phonon Sidebands and Energy Transfer*, em *Optical Properties of Ions in Crystals*. Editado por H. M. Crosswhite e H. Moos (Interscience Publishers, New York, 1967).
- [Pa85] *Handbook of Optical Constants of Solids*, editado por E. D. Palik (Academic Press, New York, 1985).
- [Po01] A. Polman, *Erbium as a Probe of Everything?*, Physica B 300, 78 (2001).
- [Ra05] S. Ray, P. Pramanik, A. Singha, A. Roy, *Optical Properties of Nanocrystalline $Y_2O_3 : Eu^{3+}$* , J. Appl. Phys. 97, 094312 (2005).
- [Ra08] V. K. Rai, C. B. de Araújo, Y. Ledemi, B. Bureau, M. Poulain, X. H. Zhang, Y. Messaddeq, *J. Frequency Upconversion in a Pr^{3+} - Doped Chalcogenide Glass Containing Silver Nanoparticles*, Appl. Phys. 103, 103526 (2008).

- [Ra09] V. K. Rai, C. B. de Araújo, Y. Ledemi, B. Bureau, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Optical Spectroscopy and Upconversion Luminescence in Nd³⁺ - Doped Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ Glass*, J. Appl. Phys. 106, 103512 (2009).
- [Ra42] G. Racah, *Theory of Complex Spectra II*, Phys. Rev. 62, 438 (1942).
- [Re87] R. Reisfield, C. K. Jorgensen, *Excited State Phenomena in Vitreous Materials, em Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, chapter 58 (Elsevier Science Publishers, 1987).
- [Ri68] L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals*, Phys. Rev. 174, 429 (1968).
- [Sa94] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition. (Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1994).
- [Sc96] T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, G. Huber, *Rare - Earth Doped Chalcogenide Glass Laser*, Electron. Lett. 32, 666 (1996).
- [Sc97] T. Schweizer, B. N. Samson, R. C. Moore, D. W. Hewak, D. N. Payne, *Rare - Earth Doped Chalcogenide Glass Fibre Laser*, Electron. Lett. 33, 414 (1997).
- [Ta84] K. Tanimura, M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Dexhage, R. N. Brown, *Optical Transitions of Ho³⁺ Ions in Fluorozirconate Glass*, Phys. Rev. B 30, 2429 (1984).
- [vUi69] L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, W. H. Grodkiewicz, *Infrared Stimulable Rare Earth Oxy - Halide Phosphors; their Synthesis, Properties and Applications*, Mat. Res. Bull. 4, 381 (1969).
- [vVl37] J. H. Van Vleck, *The puzzle of Rare - Earth Spectra in Solids*, J. Phys. Chem. 41, 67 (1937).
- [Ya00] M. Yamane, Y. Asahara, *Glasses for Photonics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [Za03] A. Zakery, S. R. Elliot, *Optical Properties and Applications of Chalcogenide Glasses: A Review*, J. Non - Cryst. Solids 330, 1 (2003), e referências aí inclusas.