



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

**Conversão ascendente de energia dos íons Tb^{3+} ,
 Er^{3+} e Tm^{3+} co-dopados com Yb^{3+} em amostras vítreas
sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha**

Magda Cristina Pedroza Tavares

Recife-PE
Janeiro, 2015



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

**Conversão ascendente de energia dos íons Tb^{3+} ,
 Er^{3+} e Tm^{3+} co-dopados com Yb^{3+} em amostras vítreas
sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha**

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

Magda Cristina Pedroza Tavares

Orientador: Prof. Dr. Ernande Barbosa da Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Artur da Silva G. Neto

Recife-PE

Janeiro, 2015

FOLHA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal Rural de Pernambuco pela estrutura oferecida para a realização do projeto, ao CNPq pelo apoio financeiro, aos professores Doutores Ernande Barbosa da Costa, Artur da Silva G. Neto e Luciano Avallone Bueno pelo assessoramento técnico-científico, ao aluno de iniciação científica Helder Moura Guedes pelo auxílio prestado no desenvolvimento da fase experimental da pesquisa e ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Athenogenes Neto, pelo suporte oferecido na resolução das demandas burocráticas do curso.

RESUMO

A pesquisa desenvolvida visa geração das cores primárias (azul, verde e vermelho) e de luz branca pelo processo de conversão ascendente de energia em amostras preparadas via sol-gel em sistemas de $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ (fluorosilicato de chumbo) dopados com Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. As amostras foram excitadas com *laser* diodo no infravermelho (980nm). O comprimento de onda e a intensidade relativa das luminescências obtidas foram analisadas em função da concentração dos íons terras raras presentes nas amostras e da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras dopadas com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, foram obtidas emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 522, 546 e 660nm nas transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente. Algumas apresentaram emissões pouco intensas no azul (408nm), correspondendo a transição $^2\text{H}_{9/5} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Nessas amostras, a intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (546nm) apresentou uma tendência de crescimento com o aumento simultâneo da concentração dos íons Er^{3+} e da temperatura de tratamento térmico. Verificou-se ainda que a introdução do íon Yb^{3+} (5% em mol) alterou o perfil espectral da maioria dessas amostras em relação aquelas que não foram dopadas com esse íon, resultando, com isso, numa mudança de tonalidade na cor emitida, como também num aumento significativo na intensidade da emissão de boa parte dessas. Nas amostras dopadas com $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, foram obtidas emissões nas regiões do azul, verde, amarelo e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 489, 543, 585 e 620nm nas transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ do Tb^{3+} , respectivamente. Nessas amostras, a intensidade da emissão no verde (543nm) predominou em relação a intensidade das outras bandas de emissões, exibindo, portanto, uma tonalidade verde. Nas amostras co-dopadas com $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, foram obtidas emissões nas regiões do azul e vermelho, correspondendo às bandas de emissões centradas em 479 e 649nm nas transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ do Tm^{3+} , respectivamente. Observou-se ainda, na maior parte dessas amostras, bandas de emissões no azul e vermelho centradas em 451 e 658nm, correspondendo as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente. Nessas amostras, a intensidade da emissão no azul (479nm) predominou em relação a intensidade das outras bandas de emissões, exibindo, portanto, uma tonalidade azul. Visando a emissão de luz branca, preparou-se uma amostra triplamente dopada com $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ seguindo uma metodologia alternativa. Para isso, misturou-se homoganeamente os pós correspondentes as amostras co-dopadas/tratadas a 5% Er^{3+} -5% $\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e 0,5% Tm^{3+} -2,5% $\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ na proporção em massa de 13% e 87%, respectivamente; sendo assim obtida a emissão de luz com tonalidade muito próxima ao branco perfeito. O espectro medido para a amostra resultante dessa mistura apresentou um perfil com ótima concordância com o espectro encontrado a partir da sobreposição dos espectros das amostras co-dopadas/tratadas a 5% Er^{3+} -5% $\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e 0,5% Tm^{3+} -2,5% $\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$.

ABSTRACT

This research aims the generation of the primary colors (blue, green and red) and white light by the energy up-conversion process, using samples prepared by sol-gel in systems of SiO₂-PbF₂ (lead fluorosilicate) doped with Er³⁺, Er³⁺-Yb³⁺, Tb³⁺-Yb³⁺, Tm³⁺-Yb³⁺ and Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺. The samples were excited with laser diode under infrared (980nm). The wavelength and the relative luminescence intensity obtained were analyzed according to the concentration of rare earths ions present in the samples and in the thermal treatment temperature. In doped samples with Er³⁺ and Er³⁺-Yb³⁺ emissions were obtained in the green and red regions, corresponding the emission bands centered at 522, 546 and 660nm in the transitions of ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} of Er³⁺, respectively. Some samples showed emissions less intense in the blue (408nm), corresponding the transition ²H_{9/5} → ⁴I_{15/2}. In these samples, the relative emission intensity in red (660 nm) in relation to emission in green (546nm) showed a trend of growth with a simultaneous increase in the concentration of Er³⁺ ions and the heat treatment temperature. It was also found that the introduction of Yb³⁺ ions (5 mol%) altered the spectral profile of most of these samples compared to those that were not doped with this ion, resulting changes in the emitted color tone, but also in a significant increase in the emission intensity in most of these. In samples doped with Tb³⁺-Yb³⁺ emissions were obtained in the blue, green, yellow and red regions, corresponding the emission bands centered at 489, 543, 585 and 620nm and transitions ⁵D₄ → ⁷F₆, ⁵D₄ → ⁷F₅, ⁵D₄ → ⁷F₄ and ⁵D₄ → ⁷F₃ of Tb³⁺, respectively. In these samples, the emission intensity in green (543nm) prevailed over the intensity of other emission bands, showing thus, a predominantly green tone. In co-doped samples with Tm³⁺-Yb³⁺ emissions were obtained in the blue and red regions, corresponding emission bands centered at 479 and 649nm and transitions ¹G₄ → ³H₆ and ¹G₄ → ³F₄ of Tm³⁺, respectively. It was also observed, in most of these samples, blue and red emission bands centered at 451 and 658nm, corresponding transitions ¹D₂ → ³F₄ and ³F₂ → ³H₆, respectively. In these samples, the emission intensity in blue (479nm) predominated in relation to the intensity of the other emission bands, showing therefore, a predominantly blue tone. Aiming the emission of white light, was prepared a triple doped with Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺ followed by an alternative methodology. For this, mixed up homogeneously the powders corresponding to the co-doped samples/treated 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C and 0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C in the mass ratio of 13% and 87%, respectively, obtained a light emission with a very close tone for a perfect white. The measured spectrum for the resulting sample of this mixture showed a profile with very good agreement with the spectrum found from the superimposition of the spectra of the co-doped samples/treated 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C and 0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+} .	20
Figura 2.2 - Fator de blindagem relativo (B) em função do número de elétrons na camada $4f^n$.	20
Figura 2.3 - Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea e (b) largura de linha não-homogênea.	21
Figura 2.4 - Níveis de energia do Er^{3+} . I: (a) A energia do estado 4f da teoria de Hartree é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana residual e (c) spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é $^4I_{15/2}$. II: Efeito Stark.	26
Figura 2.5 - Níveis de energia de íons terras raras trivalentes em um cristal de $LaCl_3$	27
Figura 2.6 - Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos.	32
Figura 2.7 - Ilustração do processo de relaxação cruzada. (a) O primeiro íon é excitado para um nível metaestável, enquanto o segundo íon se encontra no estado fundamental. (b) Ocorre a transferência de energia e um posterior decaimento não radiativo de ambos os íons, deste nível intermediário para o estado fundamental, gerando calor. As setas onduladas indicam processos não radiativos.	33
Figura 2.8 - CAE por absorção sequencial de dois fótons.	35
Figura 2.9 - CAE por absorção simultânea de dois fótons.	35
Figura 2.10 - CAE por transferência de energia.	36
Figura 2.11 - CAE por luminescência cooperativa.	37
Figura 2.12 - CAE por sensibilização cooperativa.	38
Figura 2.13 - Processos de CAE não ressonantes.	39
Figura 3.1 - Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Tb^{3+} e possíveis transições no visível sob excitação a 980nm.	44
Figura 3.2 - Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Er^{3+} e possíveis transições no visível sob excitação a 980nm.	45
Figura 3.3 - Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Tm^{3+} e possíveis transições no visível e no infravermelho sob excitação a 980nm.	46
Figura 3.4 - Diagrama de níveis de energia do íon Yb^{3+} mostrando o desdobramento dos níveis Stark.	47

Figura 3.5- Fluxograma das etapas seguidas na preparação da solução mista de SiO ₂ -PbF ₂ dopada com íons TR ³⁺ , dos géis secos e das vitrocerâmicas (pós).	50
Figura 3.6- Esquema do sistema utilizado no estudo experimental da luminescência emitida pelas vitrocerâmicas dopadas com íons terras raras.	52
Figura 4.1- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 5%Er ³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.	57
Figura 4.2- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 10%Er ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	57
Figura 4.3- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 15%Er ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	58
Figura 4.4- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 20%Er ³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.	58
Figura 4.5- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 10 e 15% de Er ³⁺ e tratadas termicamente a 300°C.	59
Figura 4.6- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Er ³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.	60
Figura 4.7- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Er ³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.	60
Figura 4.8- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Er ³⁺ e tratadas termicamente a 600°C.	61
Figura 4.9- Espectros de emissão das quatro amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er ³⁺ que exibiram maior intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (446nm).	62
Figura 4.10- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo dopada a 20%Er ³⁺ e tratada termicamente a 600 °C.	62
Figura 4.11- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	64
Figura 4.12- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 10%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.	64
Figura 4.13- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 15%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	65
Figura 4.14- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 20%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	65

Figura 4.15- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 15%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e 20%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300°C.	66
Figura 4.16- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 10%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 15%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e 20%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.	67
Figura 4.17- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 10%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 15%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e 20%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.	67
Figura 4.18- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 10%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ , 15%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e 20%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 600°C.	68
Figura 4.19- Espectros de emissão das quatro amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er ³⁺ -Yb ³⁺ que exibiram maior intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (446nm).	69
Figura 4.20- Espectro de emissão da amostra co-dopada a 20%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratada termicamente a 600°C.	69
Figura 4.21- As setas sólidas ascendentes e descendentes indicam a excitação (por transferência de energia ou por absorção óptica) e as transições radiativas por CAE, respectivamente. As setas pontilhadas e as setas onduladas denotam a transferência de energia e o relaxamento não radiativo, respectivamente.	71
Figura 4.22- Comparativo entre os espectros de emissão das amostras dopadas com Er ³⁺ e co-dopadas com Er ³⁺ -Yb ³⁺ quando tratadas termicamente a 400°C.	72
Figura 4.23- Comparativo entre os espectros de emissão das amostras dopadas com Er ³⁺ e co-dopadas com Er ³⁺ -Yb ³⁺ quando tratadas termicamente a 500°C.	72
Figura 4.24- Comparativo entre os espectros de emissão das amostras dopadas com Er ³⁺ e co-dopadas com Er ³⁺ -Yb ³⁺ quando tratadas termicamente a 600°C.	73
Figura 4.25- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5%Tb ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	75
Figura 4.26- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 10%Tb ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	75
Figura 4.27- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 15%Tb ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.	76
Figura 4.28- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 20%Tb ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.	76

Figura 4.29- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 10% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 15% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e 20% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.	77
Figura 4.30- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 10% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 15% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e 20% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.	78
Figura 4.31- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 10% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 15% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e 20% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.	79
Figura 4.32- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 10% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ , 15% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e 20% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.	79
Figura 4.33- Espectros de emissão das cinco amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb ³⁺ -Yb ³⁺ que apresentaram as emissões mais intensas.	80
Figura 4.34- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo co-dopada a 10% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratada termicamente a 400°C.	81
Figura 4.35- Diagrama de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ e Tb ³⁺ e possível mecanismo upconversion para as amostras co-dopadas com Tb ³⁺ -Yb ³⁺ sob excitação <i>laser</i> a 980nm.	82
Figura 4.36- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 0,5% Tm ³⁺ -1% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400 e 500°C.	83
Figura 4.37- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 0,5% Tm ³⁺ -2,5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	84
Figura 4.38- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 0,5% Tm ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	84
Figura 4.39- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 1% Tm ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	85
Figura 4.40- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5% Tm ³⁺ -2,5% Yb ³⁺ , 0,5% Tm ³⁺ -5% Yb ³⁺ e 1% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300°C.	86
Figura 4.41- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5% Tm ³⁺ -1% Yb ³⁺ , 0,5% Tm ³⁺ -2,5% Yb ³⁺ , 0,5% Tm ³⁺ -5% Yb ³⁺ e 1% Tb ³⁺ -5% Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.	86

Figura 4.42- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5%Tm ³⁺ -1%Yb ³⁺ , 0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ , 0,5%Tm ³⁺ -5%Yb ³⁺ e 1%Tb ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.	87
Figura 4.43- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ , 0,5%Tm ³⁺ -5%Yb ³⁺ e 1%Tb ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 600°C.	87
Figura 4.44- Espectros de emissão das cinco amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm ³⁺ -Yb ³⁺ que apresentaram as emissões mais intensas.	88
Figura 4.45- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo co-dopada a 1%Tm ³⁺ -5%Yb ³⁺ e tratada termicamente a 600°C.	89
Figura 4.46- Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb ³⁺ e Tm ³⁺ envolvidos nos processos óticos (AEF: Absorção de estado fundamental, AEE: Absorção de estado excitado, TE: Transferência de energia e NR: não radioativo.	90
Figura 4.47- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 1%Er ³⁺ -0,25%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.	91
Figura 4.48- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 1%Er ³⁺ -0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.	92
Figura 4.49- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo co-dopada a 1%Er ³⁺ -0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ e tratada termicamente a 400°C.	92
Figura 4.50- (a) Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas/tratadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ /400°C e 0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ /400°C e (b) sobreposição dos espectros dessas amostras.	93
Figura 5.51- Espectro de emissão da amostra resultante da mistura homogênea das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas/tratadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ /400°C e 0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ /400°C.	94
Figura 5.52- Comparativo entre os perfis dos espectros de emissão obtidos para a mistura homogênea das amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er ³⁺ -5%Yb ³⁺ /400°C e 0,5%Tm ³⁺ -2,5%Yb ³⁺ /400°C por simulação e experimentalmente.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Configurações eletrônicas dos elementos da série do lantânio, neutros (Ln) e triplamente ionizados (Ln ³⁺). A configuração eletrônica do xenônio é 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	18
Tabela 2.2- Raio iônico dos íons terras raras, momento angular de spin (<i>S</i>), momento angular orbital (<i>L</i>), momento angular total (<i>J</i>) e configurações eletrônicas e níveis de energia ^{2<i>S</i>+1} <i>L_J</i> do estado fundamental.	29
Tabela 2.3- Taxa de decaimento por relaxação multifônons <i>W_{MF}</i> em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd ³⁺ . Outros parâmetros também estão listados.	31
Tabela 3.1- Amostras co-dopadas com Tb³⁺-Yb³⁺: é apresentada a percentagem em mol de íons Tb ³⁺ e Yb ³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.	51
Tabela 3.2- Amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺: é apresentada a percentagem em mol de íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.	51
Tabela 3.3- Amostras co-dopadas com Tm³⁺-Yb³⁺: é apresentada a percentagem em mol de íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.	51
Tabela 3.4- Amostras co-dopadas com Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺: é apresentada a percentagem em mol de íons Er ³⁺ , Tm ³⁺ e Yb ³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.	52

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	14
1.1- Referências	16
2- ÍONS TERRAS RARAS	17
2.1- Introdução	17
2.2- Átomos Multieletrônicos	22
2.2.1- Teoria de Hartree	22
2.2.2- Interações coulombiana residual e spin-órbita	24
2.2.3- Efeito Stark	25
2.2.4- Desdobramento dos níveis de energia	25
2.3- Raio iônico dos íons lantanídeos	28
2.4- Eficiência quântica de fluorescência (η)	29
2.5- Processos de decaimentos não radiativos	30
2.5.1- Relaxação por multifônons	30
2.5.2- Processo de Relaxação Cruzada (RC)	32
2.6- Conversão Ascendente de Energia (<i>upconversion</i>)	33
2.6.1- Processos de CAE ressonantes envolvendo apenas um íon	34
2.6.1.1- CAE por absorção sequencial de fótons	34
2.6.1.2- CAE por absorção simultânea de dois fótons	35
2.6.2- Processos de CAE ressonantes envolvendo mais de um íon	36
2.6.2.1- CAE por transferência de energia (TE)	36
2.6.2.2- CAE por luminescência cooperativa	36
2.6.2.3- CAE por sensibilização cooperativa	37
2.6.3- Processos de CAE não ressonantes	38
2.7- Referências	40
3- MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1- Propriedades dos íons Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}	43
3.1.1- Íon Tb^{3+}	43
3.1.2- Íon Er^{3+}	44
3.1.3- Íon Tm^{3+}	46
3.1.4- Íon Yb^{3+}	47
3.2- Vidros oxifluoretos	48

3.3- Metodologia para a preparação das amostras	49
3.4- Aparato experimental	52
3.5- Referências	54
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+}	56
4.2- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}	63
4.2.1- Possível mecanismo de CAE para as amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}	70
4.3- Comparativo entre as luminescências das amostras dopadas com Er^{3+} e co- dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}	71
4.4- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+}	74
4.4.1- Possível mecanismo de CAE para as amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+}	81
4.5- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+}	82
4.5.1- Possível mecanismo de CAE para as amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+}	89
4.6- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+}	90
4.7- Referências.....	96
5- CONCLUSÕES	99
5.1- Amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+}	99
5.2- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}	100
5.3- Comparativo entre as luminescências das amostras dopadas com Er^{3+} e co- dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}	100
5.4- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+}	101
5.5- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+}	101
5.6- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} ...	102

CAPÍTULO 1

1- Introdução

Íons terras raras trivalentes são largamente empregados como dopantes em cristais e vidros, que são utilizados como meio ativos em *lasers* nas regiões do infravermelho próximo e do visível por conversão ascendente de energia (upconversion), em amplificadores ópticos, na fabricação de sensores, além de aplicações em ciências médicas, dentre outras [1-5].

Esses íons apresentam numerosos níveis de energia, entre os quais muitos são caracterizados por terem tempo de vida longo ($\sim 10^{-3}$ s), dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia [6].

O termo conversão ascendente de energia (CAE), também conhecido como conversão ascendente de frequências ou emissão anti-Stokes [7], é utilizado para designar um processo físico no qual ocorre geração de radiação com frequência maior que a frequência da radiação que a gerou. Apesar da energia do fóton gerado ser maior que a energia do fóton de bombeamento, esse processo não viola a lei da conservação da energia, pois dois ou mais fótons de excitação (de menor energia) são necessários para produzir cada fóton de emissão (de maior energia). A fluorescência gerada por CAE pode ter um espectro de frequências situado nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta [8-9].

Existe, atualmente, amplo interesse em vidros dopados com íons lantanídeos preparados pela técnica sol-gel por causa de seu grande potencial de aplicação. O processo sol-gel possui uma grande importância tecnológica e científica na elaboração de materiais compósitos, onde nanopartículas são dispersas numa fase amorfa através da preparação de um sol e posterior transição para um sistema gel [10].

A pesquisa desenvolvida neste trabalho visa a geração de radiação correspondentes as cores primárias (azul, verde e vermelho) e de luz branca pelo processo de conversão ascendente de energia em amostras preparadas via sol-gel em sistemas de $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ (fluorosilicato de chumbo) dopados com os íons terras raras Yb^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} , os quais têm distribuições de níveis de energia tais que foram escolhidos para este fim.

Com a finalidade de preparar materiais que contenham cristais de fluoreto de metal pesado (chumbo) dopados com íons terras raras dispersos numa matriz de sílica amorfa, foram sintetizadas amostras utilizando o método sol-gel proposto por Fujihara e colaboradores [11].

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No capítulo 1, foi realizada a apresentação deste trabalho de dissertação. O capítulo 2 corresponde a uma revisão bibliográfica dos fundamentos teóricos necessários para o entendimento dos fenômenos expostos neste trabalho. O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para a preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo 4 destaca os resultados experimentais, onde são feitas também discussões relevantes aos resultados obtidos. Por fim, as conclusões e as propostas de continuidade do trabalho são apresentadas no capítulo 5.

1.1- Referências

- [1]- Gan, F., *Laser Materials*, World Sciences: Singapore, 1995.
- [2]- Kaminskii, A. A., *Laser Crystals: Physical Properties*, 2nd ed., Springer- Verlag: Heidelberg, 1990.
- [3]- Scheps R., *Progress in Quantum Electronics*, 1996, 20, 271.
- [4]- Martins, T. S., Isolani, P. C., *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- [5]- Vicentini, G., Zinner, L. B., Carvalho, L. R. F., Folheto - *Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.
- [6]- Lempicki, A., Samelson, H., em A.K. Levine (Editor), *Lasers: A Série of Advances*, vol. 1 (Macel Dekker Inc., NY, 1966).
- [7]- Auzel, F., *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*, Chem. Rev. 2004, 104, 139–173.
- [8]- Wybourne, B. G., *Spectroscopic Properties of rare Earth* - Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., 1965.
- [9]- Thompson, L.C., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K.A. Gschneider e L. Eyring, Amsterdam, 1979.
- [10]- Brinker, C.J., Sherer, G. W., *Sol-gel Science*, Academic Press, New York- 1990.
- [11]- Fujihara, S., Tada, M., Kimura, T., *Preparation and characterization of MgF₂ thin film by a trifluoroacetic acid method*, *Thin Solid Films*, v.304, n.1-2, p.252-255, 1997.

CAPÍTULO 2

ÍONS TERRAS RARAS

2.1- Introdução

A localização dos terras raras na tabela periódica aconteceu entre 1913 e 1914, quando o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raios X e o número atômico dos elementos [1]. Somente a partir da década de 50, foi possível consegui-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc [2]. O termo terra rara não é usado pelo fato de ser um material escasso, como o nome sugere, mas sim, pelo fato de ser difícil separá-los dos diversos minerais que os contém, pois a sua abundância na litosfera é relativamente alta. O elemento túlio, o menos abundante, é tão comum quanto o bismuto e mais comum que As, Cd, Hg e Se, elementos estes que não são considerados raros. Depósitos comercializáveis são encontrados nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália, entre outros [3, 4].

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [5] recomenda usar a expressão "metais terras raras" para os elementos Sc, Y e do La ao Lu, inclusive. O termo "série do lantânio" é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e o termo "lantanídeos" é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo apenas os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu). Os "lantanídeos" são então os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica [3].

Os terras raras (TR) neutros possuem uma configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^N6s^2$, com N assumindo valores de 3 a 7 e de 9 a 14. Alguns elementos fogem à regra de distribuição eletrônica anteriormente mencionada, sendo eles o escândio ($[\text{Ar}]3d^14s^2$), o ítrio ($[\text{Kr}]4d^15s^2$), o lantânio ($[\text{Xe}]5d^16s^2$), o cério ($[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$), o gadolínio ($[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$) e o lutécio ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$); [Ar], [Kr] e [Xe] são, respectivamente, as configurações eletrônicas dos elementos argônio, criptônio e xenônio.

Os números de oxidação assumidos pelos elementos pertencentes à série do lantânio são +2, +3 e +4. Na matéria condensada, a configuração trivalente é a mais estável e abundante, deixando a configuração desses íons com a forma $[Xe]4f^N$ ($N = 0$ a 14). É nessa configuração que os TR são empregados em dispositivos ópticos. No presente trabalho, serão tratados os casos do Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Vide Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Configurações eletrônicas dos elementos da série do lantânio, neutros (Ln) e triplamente ionizados (Ln^{3+}). A configuração eletrônica do xenônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ [6].

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica (Ln)	Configuração eletrônica (Ln^{3+})	Oxidação
Lantânio	La	57	$[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^0$	2,3
Cério	Ce	58	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^1$	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	$[Xe] 4f^3 6s^2$	$[Xe] 4f^2$	2,3,4
Neodímio	Nd	60	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe] 4f^3$	2,3
Promécio	Pm	61	$[Xe] 4f^5 6s^2$	$[Xe] 4f^4$	3
Samário	Sm	62	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^5$	2,3
Európio	Eu	63	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$	2,3
Gadolínio	Gd	64	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$	2,3
Térbio	Tb	65	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe] 4f^8$	2,3,4
Disprósio	Dy	66	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe] 4f^9$	2,3
Hólmio	Ho	67	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$	2,3
Érbio	Er	68	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$	2,3
Túlio	Tm	69	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$	2,3
Ítérbio	Yb	70	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$	2,3
Lutécio	Lu	71	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$	3

Três configurações entre os TR^{3+} da série do lantânio são especialmente estáveis. Sendo elas a do La^{3+} , que tem a configuração do xenônio, a do Gd^{3+} , que contém o orbital 4f semipreenchido ($4f^7$), e a do Lu^{3+} , que tem o orbital 4f completamente preenchido ($4f^{14}$) [3].

Os íons TR^{3+} que não apresentam elétrons 4f ou que apresentam a camada 4f completa (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam

induzir processos de excitação e de emissão de luminescência. Por outro lado, os íons TR^{3+} do Ce^{3+} ao Yb^{3+} possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e, assim, apresentam níveis de energia característicos de cada um deles, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, sendo muitos desses íons empregados como emissores em diversas aplicações [7].

O interesse pelos terras raras, nesse campo da ciência, teve início em 1906, quando o cientista francês J. Becquerel descobriu, em suas experiências com sais desses elementos, que as linhas de absorção dos íons terras raras ficam muito finas a baixas temperaturas, cerca de 85 K [8]. Essa observação chamou a atenção dos pesquisadores, porque linhas tão estreitas tinham sido vistas somente nos espectros de átomos e moléculas livres. O que levou os estudiosos a acreditarem que o espectro de cristais compostos de íons terras raras pudesse revelar muito sobre as propriedades desses sólidos. Mais tarde, com a descoberta do *laser*, até o final da década de 60, todas as características básicas dos espectros dos íons terras raras em sólidos transparentes haviam sido compreendidas [9].

Os íons lantanídeos triplamente ionizados têm importantes características que os distingue de outros íons opticamente ativos, eles apresentam alta solubilidade e uma série de linhas de absorção e emissão surpreendentemente estreitas desde o infravermelho até a região do ultravioleta. Além disso, as ressonâncias das transições eletrônicas na subcamada 4f desses íons em sólidos não variam significativamente de hospedeiro para hospedeiro e os tempos de vida de alguns estados são muito longos (da ordem de 10ms), dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia.

Esses íons são largamente empregados como dopantes em cristais e vidros, os quais são utilizados como meio ativos em *lasers* no infravermelho próximo e no visível, em amplificadores ópticos, na fabricação de sensores, além de aplicações em ciências médicas, dentre outras [10-14].

Os elétrons correspondentes à camada 4f não são os mais externos para os íons lantanídeos, conforme mostrado na Figura 2.1, a qual ilustra a distribuição dos elétrons do íon Gd^{3+} em função de um determinado raio iônico r [15]. Nota-se, perceptivelmente, que a probabilidade de encontrar elétrons da camada 4f além das camadas 5s e 5p é extremamente pequena, sendo esse argumento estendido para os demais íons lantanídeos.

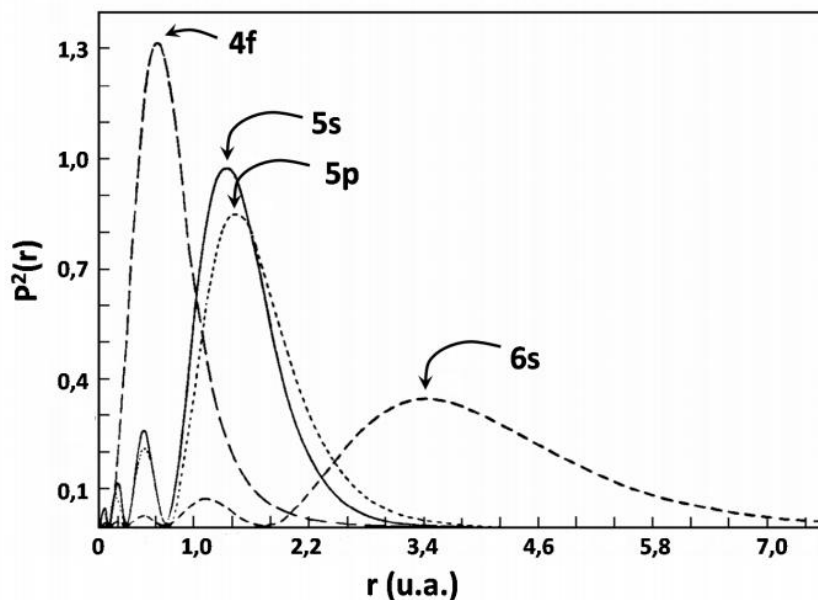


Figura 2.1- Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+} [15].

Quando estão sob a forma iônica trivalente, os lantanídeos possuem o orbital 4f, onde se encontram os elétrons opticamente ativos dos íons terras raras, blindado pelas camadas mais externas ($5s^2$ e $5p^6$), sendo as transições 4f-4f praticamente insensíveis à matriz hospedeira e também a pequenas variações de temperatura. Na Figura 2.2, tem-se a demonstração da eficiência desta blindagem [16, 17].

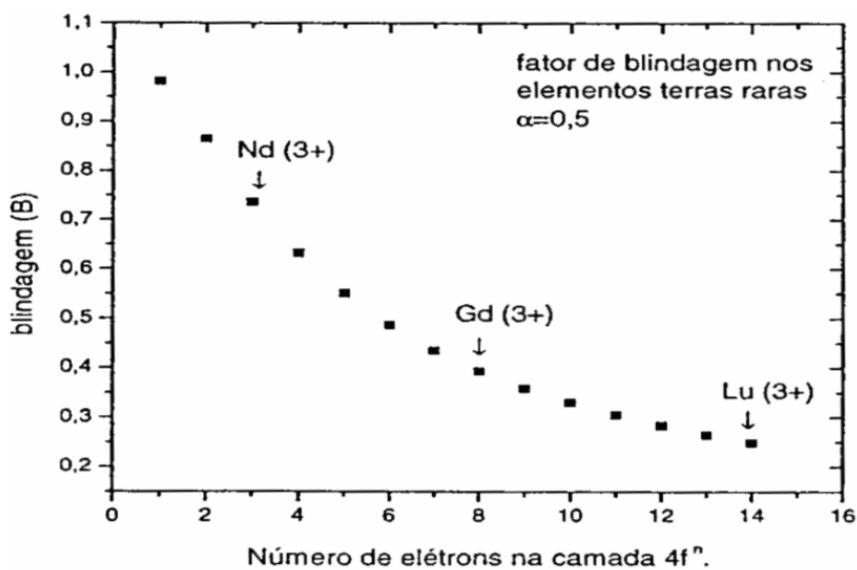


Figura 2.2- Fator de blindagem relativo (B) em função do número de elétrons na camada $4f^n$ [18].

A pouca influência do ambiente externo a esses íons sobre as transições ópticas dentro da camada 4f produz linhas espectrais resultantes com larguras de linhas

relativamente estreitas (~10nm). A largura de uma determinada transição é importante porque em aplicações, como amplificadores e *lasers*, o parâmetro de ganho nesses dispositivos é inversamente proporcional à largura de linha.

Como consequência, os estados eletrônicos associados à subcamada 4f são fracamente afetados pela rede cristalina (vibrações de rede, etc.), o que explica a propriedade dos lantanídeos de ter seu espectro de energia praticamente independente do hospedeiro. Além disso, a blindagem impõe uma localização espacial à função de onda eletrônica e, conseqüentemente, para as transições eletrônicas, o que o torna um isolante (dielétrico). Portanto, mesmo em materiais sólidos ou em líquidos, os íons lantanídeos, em princípio, comportam-se aproximadamente como íons livres e a estrutura discreta dos níveis de energia são afetados moderadamente pelos átomos vizinhos.

As camadas externas totalmente preenchidas tornam os lantanídeos quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas [19].

Os íons terras raras, se presentes numa matriz vítrea como dopantes, possuem vizinhanças distintas, quando comparados uns aos outros devido à estrutura irregular e aperiódica inerente a hospedeiros amorfos. Nesse caso, a perturbação varia de sítio a sítio da rede vítrea, acarretando o alargamento não homogêneo de suas linhas espectrais. Esse efeito é a grande diferença entre hospedeiros vítreos e cristalinos, os quais apresentam linhas mais estreitas (Figura 2.3).

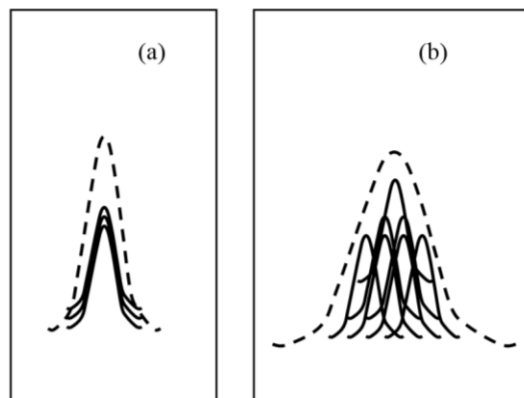


Figura 2.3- Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea e (b) largura de linha não-homogênea [6].

O alargamento é apenas devido à distribuição aleatória dos vizinhos nos vidros e nos líquidos (“alargamento não-homogêneo”). Cada íon individual de terra rara tem uma linha espectral estreita como num cristal [20].

2.2- Átomos Multieletrônicos

Na seção 2.2, é feita uma revisão teórica sobre átomos multieletrônicos, no entanto, quando comparados com sistemas monoelétrônicos, o tratamento teórico desses átomos multieletrônicos é bastante complicado, porém é possível tratá-los de forma razoável usando sucessivas aproximações.

2.2.1- Teoria de Hartree

Num átomo multieletrônico, o qual é constituído por um número Z de elétrons de carga $-e$ envolvendo um núcleo com carga $+Ze$, deve-se considerar a interação coulombiana entre cada um dos Z elétrons com o núcleo, assim como com todos os outros elétrons do átomo. No entanto, como não existe solução da equação de Schrödinger para esse sistema, cada elétron passa a ser tratado independentemente interagindo com um potencial efetivo $V(r)$ esfericamente simétrico, sendo r a coordenada radial do elétron relativa ao núcleo. Esse potencial é a soma do potencial coulombiano atrativo, esfericamente simétrico devido ao núcleo, com um potencial repulsivo, esfericamente simétrico, que representa o efeito médio das interações coulombianas repulsivas entre um elétron e os demais $Z-1$ elétrons. Próximo ao centro do átomo, o comportamento do potencial efetivo que age sobre o elétron é parecido com o potencial coulombiano do núcleo, $+Ze$, visto que nessa região as interações dos elétrons tendem a se cancelar, enquanto que muito afastado do centro, o comportamento do potencial efetivo é parecido com o potencial de Coulomb devido a uma carga resultante $+e$, que representa a carga nuclear $+Ze$ blindada pela carga $-(Z-1)e$ dos demais elétrons. A teoria de Hartree propõe resolver a equação de Schrödinger estacionária para um só elétron movendo-se independentemente dentro do potencial efetivo.

O potencial efetivo é a priori desconhecido, porém este potencial pode ser estimado a partir da Equação 2.1.

$$V(r) = \frac{-Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.1)$$

onde $Z(r) \rightarrow Z$ quando $r \rightarrow 0$ e $Z(r) \rightarrow 1$ quando $r \rightarrow \infty$, em acordo com as ideias propostas pela teoria de Hartree e lembrando o potencial de um átomo monoelétrônico, que é representado por um núcleo carregado positivamente e um elétron movendo-se sob a influência de um potencial de atração coulombiana mútua. As constantes e e ϵ_0 representam, respectivamente, a carga elementar e a permissividade elétrica do vácuo. O operador hamiltoniano H de um átomo monoelétrônico, desprezando-se os termos relativísticos, é:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (2.2)$$

e as autofunções associadas ao autovalor de energia são:

$$\Psi(r, \theta, \Phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\Phi) (m_s). \quad (2.3)$$

Para um átomo multieletrônico, pela teoria de Hartree, suas autofunções $\Psi(r, \theta, \Phi)$ estão rotuladas pelos mesmos números quânticos, n , l , m_l e m_s , que os de átomos monoelétrônicos. A autofunção de spin, (m_s) , é exatamente a mesma para átomos monoelétrônicos e multieletrônicos. Além disso, como o potencial efetivo é esfericamente simétrico, as funções que descrevem a dependência angular para um átomo multieletrônico, $\Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\Phi)$, são as mesmas que para um átomo monoelétrônico. Já as funções radiais, $R_{n,l}(r)$, são diferentes, porque a dependência radial dos dois tipos de átomos não é semelhante. A densidade de probabilidade radial $P(r)$, calculada pela teoria de Hartree, é aquela mostrada na Figura 2.1 para o íon Gd^{3+} .

Dos resultados da teoria de Hartree, temos que os elétrons de um átomo multieletrônico numa camada identificada por n podem ser tratados como se estivessem submetidos a um potencial Coulombiano, conforme Equação 2.4.

$$V(r) = \frac{-Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.4)$$

com $Z(r) = Z_n$, sendo Z_n o Z efetivo para cada camada.

No átomo de hidrogênio, os autovalores de energia são degenerados com respeito ao número quântico l , apresentando dependência somente com n . Num átomo multieletrônico isso não acontece, sofrendo dependência com l devido a dependência radial desses átomos ($Z(r)/r$). Consequentemente, é conveniente considerar cada camada como composta de subcamadas, uma para cada valor de l . As subcamadas são identificadas pela notação espectroscópica, onde os valores de $l = 0, 1, 2, 3, 4...$ são representados pelas letras s, p, d, f, g..., respectivamente [21-22].

2.2.2- Interações coulombiana residual e spin-órbita

Na aproximação de Hartree, existem vários níveis degenerados de energia associados a cada configuração. Muitas dessas degenerescências são removidas quando interações mais fracas, desprezadas pela aproximação de Hartree, são levadas em consideração. As interações mais fracas às quais os elétrons opticamente ativos estão submetidos, devem ser incluídas num tratamento de estados excitados com baixa energia de átomos típicos, podendo ser consideradas como correções de efeitos ignorados na aproximação de Hartree. As duas correções mais importantes são: a interação coulombiana residual (interação elétron-elétron), que é originada pela interação elétrica entre os elétrons opticamente ativos, isto é, da última camada, cujo potencial entre eles não pode ser considerado esférico, como feito na abordagem de Hartree, e a interação spin-órbita (acoplamento L - S), que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital, considerando a interação magnética que acopla o momento angular de spin de cada elétron opticamente ativo com seu próprio momento angular orbital [21, 22].

Há também correções relativísticas, que levam em conta as interações entre o spin de um elétron opticamente ativo e o spin de outro devido às interações magnéticas entre os momentos magnéticos associados, etc; essas associações são, no entanto, muito pequenas e podem ser normalmente desprezadas.

Na interação coulombiana residual, os momentos angulares de spin de cada elétron opticamente ativo, s_i , interagem entre si para formar o momento angular de spin total $S = \sum s_i$ e, separadamente, os momentos angulares orbitais, l_i , acoplam-se para formar o momento angular orbital total, $L = \sum l_i$.

A interação spin-órbita é originada a partir da interação entre o campo magnético interno do átomo, gerado pelo momento angular orbital total L , e o momento angular de

spin total S . Esse mecanismo acopla os dois momentos angulares de forma a gerar um momento angular total J , dado por $J = L + S$.

No acoplamento L - S , o estado de menor energia é aquele que tem os valores de S e L máximos. A disposição energética desses níveis obedece a regra de Hund, ou seja, se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo é dado pelo $J = J_{MAX} = S_{MAX} + L_{MAX}$ e caso contrário $J = J_{MIN} = |S_{MAX} - L_{MAX}|$ [21].

2.2.3- Efeito Stark

O efeito Stark corresponde ao deslocamento e divisão de linhas espectrais devido à atuação de um campo elétrico externo. Esse efeito é o correspondente elétrico do efeito Zeeman. O campo gerado pela distribuição de cargas dos sítios do cristal, também chamado de campo ligante, atua como uma perturbação, levantando parcialmente a degenerescência dos níveis J em um multipletto com no máximo $g = (2J + 1)$ subníveis Stark. O número de subníveis Stark depende da simetria do cristal e de J . A energia da interação do campo elétrico externo com o momento de dipolo é representada no hamiltoniano com o termo $H_e = e\vec{E} \cdot \vec{r}$. Essa energia é bem menor que a do íon isolado e, por isso, é possível determinar H_e como uma perturbação [23].

Como a variação entre os subníveis Stark é tipicamente da ordem do espectro de energia dos fônons da matriz cristalina, a temperatura ambiente a interação entre os íons e a rede provoca transições fonônicas muito rápidas dentro dos multipletos. Essa termalização quase imediata faz com que haja um equilíbrio térmico (local) entre a população do multipletto e da matriz. Esse acoplamento térmico entre os subníveis mantém sua população constante e nos permite descrever cada multipletto como sendo um único nível de energia.

2.2.4- Desdobramento dos níveis de energia

A Figura 2.4 ilustra os níveis de energia do Er^{3+} ($4f^{11}$) através da teoria de Hartree, considerando a interação coulombiana residual, a interação spin-órbita e o efeito Stark [9].

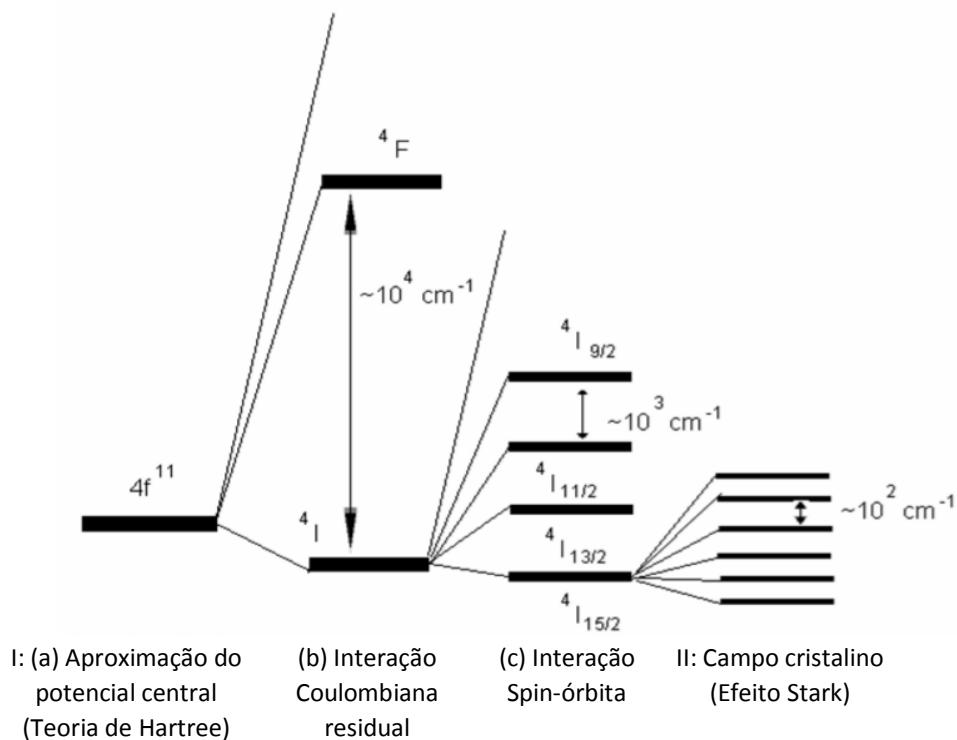


Figura 2.4- Níveis de energia do Er^{3+} . I: (a) A energia do estado $4f$ da teoria de Hartree é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana residual e (c) spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é $4I_{15/2}$. II: Efeito Stark [24].

A determinação dos níveis de energia dos íons de terras raras em diferentes matrizes hospedeiras tem sido objeto de inúmeras pesquisas. A Figura 2.5 representa os níveis de energia dos íons TR no cristal de LaCl_3 (Dieke e Crosswhite, 1963) [9]. A largura dos traços de cada nível corresponde à possível divisão dos níveis $^{2S+1}L_J$ em subníveis Stark.

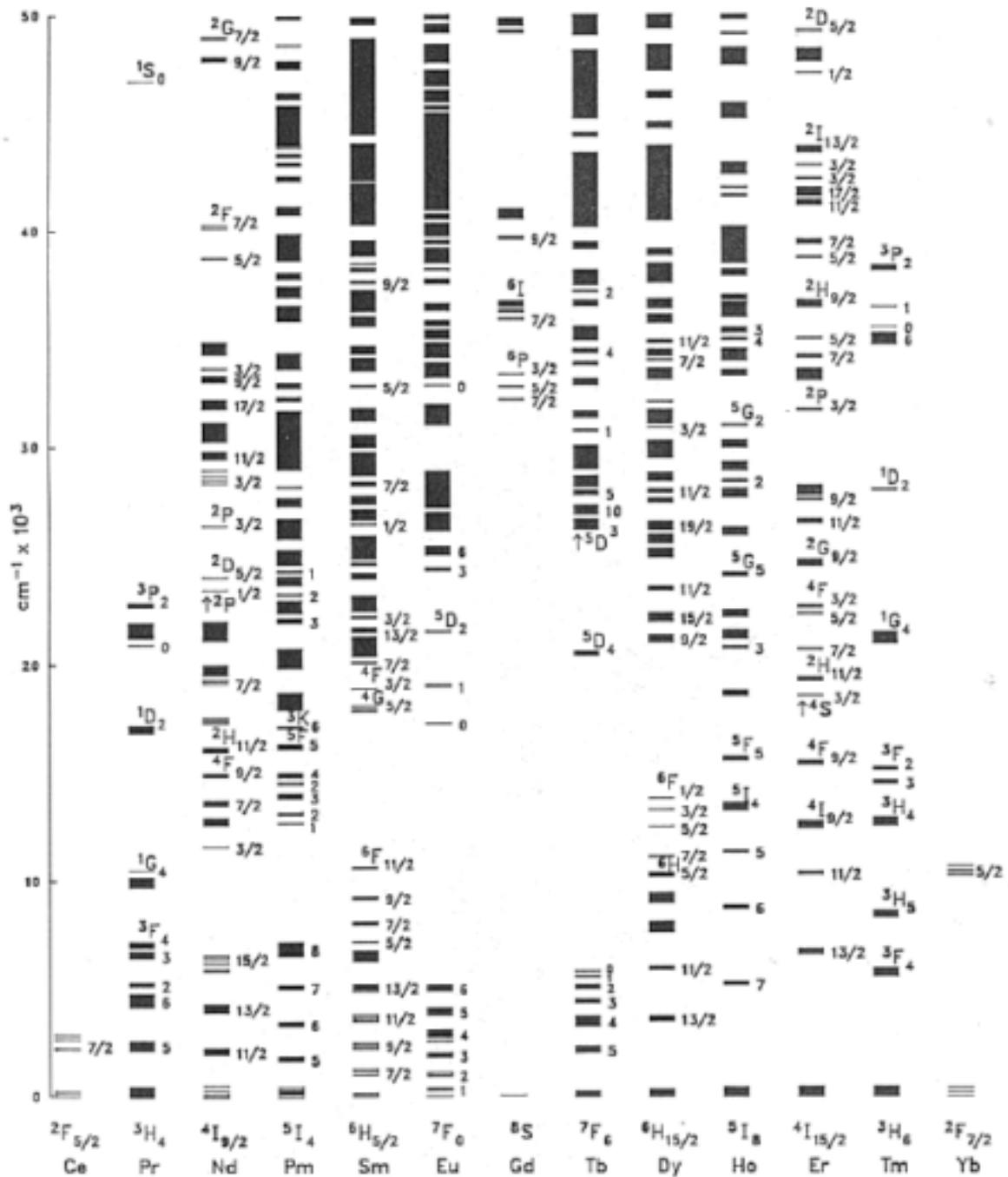


Figura 2.5- Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes em um cristal de LaCl_3 [9].

A partir da Figura 2.5, verifica-se que cada íon trivalente apresenta um estado fundamental muito abaixo do seu primeiro estado excitado, com exceção apenas do Samário (Sm^{3+}) e do Európio (Eu^{3+}), que possuem seus respectivos primeiro estado excitado suficientemente próximo do fundamental, podendo estar populados por elétrons à temperatura ambiente. Como a influência do campo cristalino é perturbativa, a estrutura

dos níveis de energia dos terras raras não se altera significativamente em redes hospedeiras distintas, podendo a Figura 2.5 ser referência nos valores dos níveis de energia dos terras raras.

2.3- Raio iônico dos íons lantanídeos

Uma característica muito importante dos íons terras raras é a contração dos lantanídeos. Essa contração, que é uma consequência do preenchimento incompleto da camada 4f, consiste na diminuição dos raios iônicos dos íons lantanídeos com o aumento do número atômico Z [19].

Pode-se observar a partir da Tabela 2.2, que ao contrário do que ocorre com outros elementos, à medida que o número atômico (Z) cresce, observa-se raios iônicos cada vez menores. Isso ocorre por causa dos elétrons adicionais que vão sendo incorporados aos elementos via subcamada interior não totalmente preenchida 4f. Com isso, a atração coulombiana entre o núcleo e esses elétrons é progressivamente maior, uma vez que aumentam as cargas da subcamada 4f, ocasionando assim a diminuição dos raios iônicos com o aumento de Z .

A notação espectroscópica ($^{2S+1}L_J$) foi usada na Tabela 2.2 para se nomear os níveis de energia permitidos para os elétrons da subcamada 4f dos íons lantanídeos no estado fundamental e será adotada ao longo desta dissertação. Como mencionado anteriormente, o momento angular de spin total (S) se combina com o momento angular orbital (L) para obter o momento angular total (J). Dessa forma, para os íons lantanídeos tem-se que do Ce^{3+} ao Eu^{3+} : $J = |S - L|$, quando o número de elétrons 4f for menor que 7 e do Tb^{3+} ao Yb^{3+} : $J = S + L$, quando o número de elétrons 4f for superior a 7.

Tabela 2.2- Raio iônico dos íons terras raras, momento angular de spin (S), momento angular orbital (L), momento angular total (J), configurações eletrônicas e níveis de energia $^{2S+1}L_J$ do estado fundamental [25].

Íon TR ³⁺	Raio iônico (Å)	Elétrons 4f	S	L	J	Conf. Eletrônica
			Σs	$\Sigma \ell$	$\Sigma(L+S)$	níveis $^{2S+1}L_J$
21 Sc ³⁺	0.68		0	0	0	[Ar]3d ⁰ (¹ S ₀)
39 Y ³⁺	0.89		0	0	0	[Kr]4d ⁰ (¹ S ₀)
57 La ³⁺	1.03		0	0	0	[Xe]4f ⁰ (¹ S ₀)
58 Ce ³⁺	1.03	↑	1/2	3	5/2	[Xe]4f ¹ (² F _{5/2})
59 Pr ³⁺	1.01	↑↑	1	5	4	[Xe]4f ² (³ H ₄)
60 Nd ³⁺	0.99	↑↑↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f ³ (⁴ I _{9/2})
61 Pm ³⁺	0.98	↑↑↑↑	2	6	4	[Xe]4f ⁴ (⁵ I ₄)
62 Sm ³⁺	0.96	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
63 Eu ³⁺	0.95	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶ (⁷ F ₀)
64 Gd ³⁺	0.94	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
65 Tb ³⁺	0.92	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸ (⁷ F ₆)
66 Dy ³⁺	0.91	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
67 Ho ³⁺	0.89	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
68 Er ³⁺	0.88	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
69 Tm ³⁺	0.87	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑	1	5	6	[Xe]4f ¹² (³ H ₆)
70 Yb ³⁺	0.86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f ¹³ (² F _{7/2})
71 Lu ³⁺	0.86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴ (¹ S ₀)

2.4- Eficiência quântica de fluorescência (η)

A eficiência quântica de fluorescência (η) é considerada uma das mais importantes propriedades ópticas de materiais fluorescentes. Por exemplo, em *lasers* de estado sólido, o meio ativo usualmente trata-se de um vidro ou de um cristal dopado com íons terras raras e para garantir um bom rendimento, estes *lasers* necessitam apresentar uma alta taxa de emissão de radiação, ou seja, η precisa ser máximo. Dessa forma, a determinação do valor da eficiência quântica de fluorescência para matérias luminescentes torna-se de grande importância [26, 27].

Geralmente, η é definida como sendo a razão entre a taxa de decaimento radiativo (W_R) e a taxa de decaimento total (W_T) de um dado nível, conforme Equação 2.5.

$$\eta = \frac{W_R}{W_T} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}, \quad 2.5$$

sendo τ_{exp} o tempo de vida que se obtém experimentalmente e τ_{rad} o tempo de vida radiativo que é calculado através da teoria de Judd-Ofelt [28, 29].

A taxa de decaimento total, $W_T = 1/\tau_{exp}$, pode ser expressa como a soma de várias contribuições ($W_T = W_R + W_{MF} + W_I + W_{TE} + \dots$), onde W_R representa a taxa de decaimento radiativo, W_{MF} representa o processo de decaimento via multifônons, W_I a transferência de energia para impurezas da matriz hospedeira e W_{TE} o processo de transferência de energia entre íons terras raras [30]. No caso do processo de transferência de energia entre íons terras raras, um exemplo típico é atribuído ao processo de relaxação cruzada [31].

2.5- Processos de decaimentos não radiativos

Quando se excita um determinado sistema do seu estado fundamental para um estado de maior energia, esse tende a retornar ao fundamental. Entretanto, uma vez no estado excitado os íons podem ser submetidos a alguns processos de decaimento não radiativo que podem levar a supressão de luminescência, reduzindo a eficiência quântica de fluorescência (η). Nesta seção serão discutidos alguns desses processos não radiativos.

2.5.1- Relaxação por multifônons

A taxa de relaxação por multifônons trata de um mecanismo de perda intrínseco do material hospedeiro, ou seja, resulta da interação de um íon isolado com os fônons da rede, sendo assim, um processo que independe da concentração dos íons dopantes [32].

A teoria geral para processos multifônons é muito complexa, porém, vários estudos têm mostrado que a taxa de decaimento por relaxação multifônons (W_{MF}) pode ser descrita pela lei do *gap* de energia, através da seguinte relação [32-34]:

$$W_{MF} = C[n(T) + 1]^q e^{-\alpha \Delta E}. \quad 2.6$$

Na equação 2.6, C e α são parâmetros que dependem apenas da matriz, ΔE é a diferença de energia entre os níveis envolvidos, $q = \Delta E/hv_f$ é o número de fônons exigidos no *gap* de energia, hv_f é a energia dos fônons envolvidos no processo e $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo, que é dependente da temperatura. Na prática, os parâmetros C , α e q são normalmente determinados empiricamente e dependem do material hospedeiro.

Na Tabela 2.3, estão apresentados valores de W_{MF} para alguns tipos de vidros, juntamente com seus respectivos parâmetros.

Tabela 2.3- Taxa de decaimento por relaxação multifônons W_{MF} em temperatura ambiente para vários vidros dopados com Nd^{3+} . Outros parâmetros também estão listados [32, 35].

Vidro	C (s^{-1})	α (10^{-3} cm)	$(hv_f)_{\text{máx}}$ (cm^{-1})	W_{MF} (300K) (s^{-1})
Borato	5×10^{12}	3,8	1400	6300
Fosfato	4×10^{12}	4,7	1200	150
Silicato	3×10^{12}	4,7	1100	20
Germanato	2×10^{11}	4,9	900	2
Fluorozirconato	4×10^{10}	5,19	500	<0,5

Na Figura 2.6, é apresentado W_{MF} em função do *gap* de energia, onde está também indicado o nível principal de íons usados em *lasers* e amplificadores.

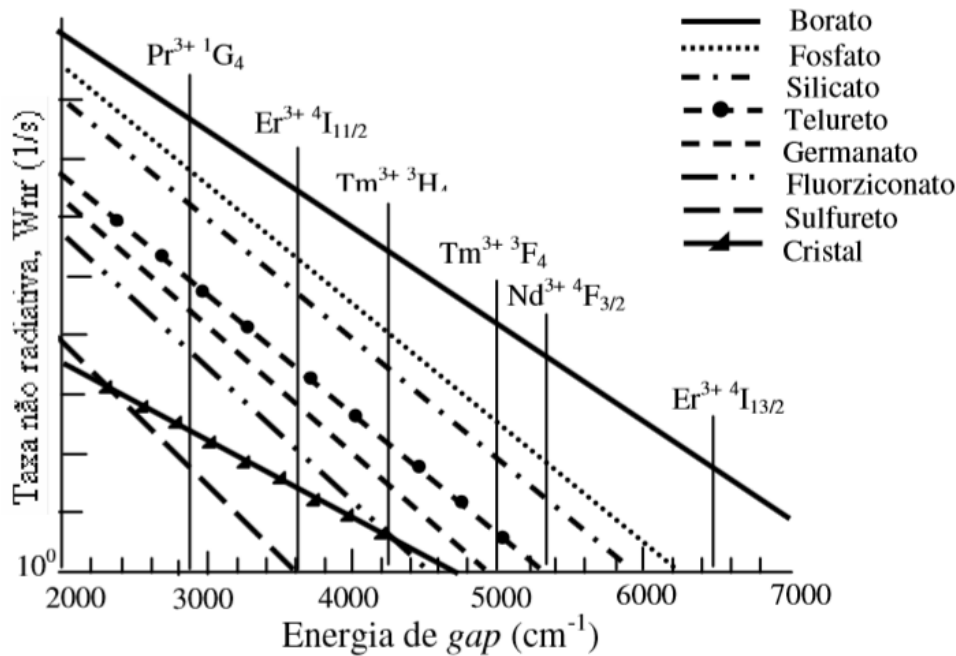


Figura 2.6- Taxa de decaimento por multifônons versus o gap de energia para vários sistemas vítreos [32].

Através da Tabela 2.3 e da Figura 2.6, pode-se observar que os vidros boratos e fosfatos apresentam maior energia de fônon que os demais.

2.5.2- Processo de Relaxação Cruzada (RC)

Outro processo não radiativo importante para a supressão da luminescência é a Relaxação Cruzada (RC), o qual se trata de um processo de transferência de energia entre íons que depende da distância dos mesmos, logo é dependente da concentração. A Figura 2.7 mostra o processo de relaxação cruzada [31]. Se um íon que é excitado até um nível metaestável interage com um íon vizinho que se encontra no estado fundamental (Figura 2.7 (a)), o primeiro íon transfere parte de sua energia para o segundo, dessa forma ambos passam para o nível intermediário (Figura 2.7 (b)), desde que a energia de gap nesse estado seja pequena. Então, ambos os íons decaem não radiativamente para o estado fundamental. O resultado desse processo é a transformação completa da energia de um fóton absorvido em calor.

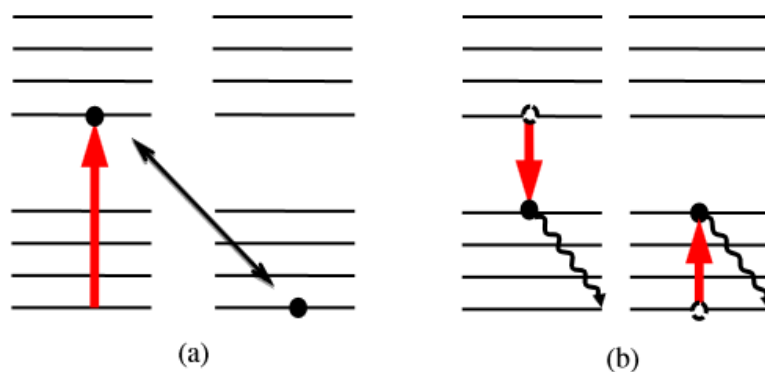


Figura 2.7- Ilustração do processo de relaxação cruzada. (a) O primeiro íon é excitado para um nível metaestável, enquanto o segundo íon se encontra no estado fundamental. (b) Ocorre a transferência de energia e um posterior decaimento não radiativo de ambos os íons, deste nível intermediário para o estado fundamental, gerando calor. As setas ondulas indicam processos não radiativos.

2.6- Conversão Ascendente de Energia (*upconversion*)

O termo conversão ascendente de energia (CAE), também conhecido como conversão ascendente de frequências ou emissão anti-Stokes [36], é utilizado para designar um processo físico no qual ocorre geração de radiação com frequência maior que a frequência da radiação que a gerou. Apesar da energia do fóton gerado ser maior que a energia do fóton de bombeamento, este processo não viola a lei da conservação da energia, pois dois ou mais fótons de excitação (de menor energia) são necessários para produzir cada fóton de emissão (de maior energia). A fluorescência gerada pode ter um espectro de frequências situado nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta.

A CAE está associada a transições eletrônicas dos elétrons da camada 4f dos íons lantanídeos (dopantes), que passam a ser permitidas através da interação desses íons com o campo cristalino do hospedeiro, podendo esse último ser utilizado no estado sólido, líquido ou gasoso, embora o estado físico mais utilizado seja o sólido e suas formas mais comuns são a vítrea e a cristalina.

Vale salientar que para geração de CAE eficiente alguns requisitos devem ser exigidos da matriz hospedeira, além dos requisitos atribuídos aos íons dopantes. O hospedeiro, por exemplo, deve possuir alta solubilidade, o que permite que grandes concentrações de íons terras raras sejam facilmente adicionados ao material, possibilitando a interação do campo com mais íons dopantes aumentando, assim, a produção de CAE; deve ter também o índice de refração relativamente alto, pois quanto

maior este parâmetro maior será a taxa com a qual fluorescência por CAE é gerada; e, além disso, é desejável que o material possua baixa energia máxima de fônon, que diminui as transições não fluorescentes e favorecem as transições fluorescentes entre os níveis dos íons terras raras. Ele deve possuir, ainda, alto limiar de dano óptico para permitir bombeamento com altas potências de excitação.

Diferentes processos de excitação não linear podem dar origem a fótons por CAE, sejam eles observados em íons isolados, como absorção sequencial de fótons por estados excitados ou absorção simultânea de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários, ou em agregados, como transferência de energia, sensibilização cooperativa ou luminescência cooperativa. Todos esses processos serão discutidos neste capítulo e podem ser ou não ressonantes. Quando não ressonante, é necessária a participação de fônons da rede para manter o processo de interação radiação-matéria energeticamente equilibrado (conservação de energia) [37].

2.6.1- Processos de CAE ressonantes envolvendo apenas um íon

2.6.1.1- CAE por absorção sequencial de fótons

A absorção sequencial de dois fótons ou a absorção de estados excitados (AEE) é um processo no qual um íon, inicialmente em seu estado fundamental $|0\rangle$, absorve um fóton e passa para o estado mais excitado $|1\rangle$. Em seguida, outro fóton, o qual pode ter um valor de energia diferente do primeiro, é absorvido e o íon passa do estado excitado $|1\rangle$ para o estado excitado $|2\rangle$. O fóton emitido do estado $|2\rangle$ para o estado fundamental $|0\rangle$ tem energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos (Figura 2.8).

Para a geração de CAE eficiente através desse processo, uma das exigências é que o nível intermediário possua um tempo de vida longo, isto é, seja metaestável.

O processo de geração de CAE por absorção sequencial de fótons foi demonstrado pela primeira vez por Bloembergen em 1959, com o objetivo de detectar, com seu contador quântico, radiação infravermelha [38].

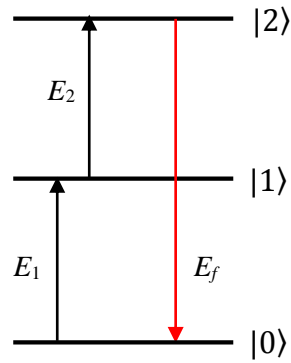


Figura 2.8- CAE por absorção sequencial de dois fótons.

2.6.1.2- CAE por absorção simultânea de dois fótons

A absorção simultânea de dois fótons sem a participação de estados intermediários, é um processo no qual um íon, inicialmente em seu estado fundamental $|0\rangle$, é excitado diretamente para o estado $|1\rangle$ absorvendo simultaneamente dois fótons, que podem ter energias iguais ou diferentes, e emite um fóton do nível excitado $|1\rangle$ para o nível fundamental $|0\rangle$ com energia igual à soma das energias dos fótons absorvidos (Figura 2.9).

Na CAE por absorção simultânea de dois fótons cada fóton individual não possui energia suficiente para completar a transição. Até que esta esteja completa, a ligação entre os estados, fundamental e excitado, é realizada por uma série de transições de um fóton via estados virtuais intermediários. A geração de CAE através da absorção simultânea de dois fótons não tem muitas aplicações devido à baixa eficiência do processo.

A primeira observação experimental da CAE por absorção simultânea de dois fótons foi realizada em 1961, por Kaiser e Garrett, como consequência da invenção do *laser* [39].

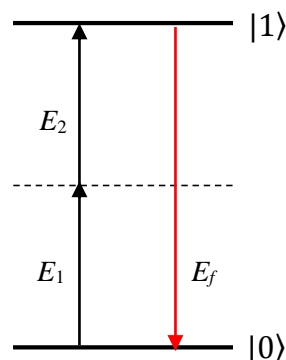


Figura 2.9- CAE por absorção simultânea de dois fótons.

2.6.2- Processos de CAE ressonantes envolvendo mais de um íon

2.6.2.1- CAE por transferência de energia (TE)

Nesse processo, participam dois ou mais íons. Um íon chamado de doador ou sensibilizador absorve fótons do bombeamento e, em seguida, transfere sua energia de excitação para outro íon próximo, chamado de aceitador ou ativador. A troca de energia no processo de transferência de energia pode ocorrer entre íons terras raras de mesma ou de diferentes espécies. Se o íon aceitador estiver no estado fundamental, ele pode ser elevado para um estado excitado, e se estiver em um estado excitado pode alcançar outro mais excitado ainda. Do nível mais excitado, o íon aceitador pode decair radiativamente para níveis mais baixos gerando fluorescência por CAE [40].

A Figura 2.10 mostra um dos mecanismos de transferência de energia, em que a CAE está sendo gerada por TE ressonante sequencial em dois passos, com o íon aceitador inicialmente no estado fundamental.

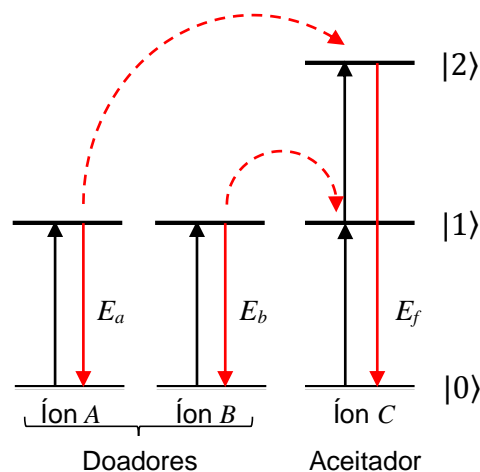


Figura 2.10- CAE por transferência de energia.

2.6.2.2- CAE por luminescência cooperativa

O processo de CAE por luminescência cooperativa consiste na emissão de um único fóton através de um único processo, resultante da interação Coulombiana entre dois íons excitados e sua eficiência depende da distância entre eles e, portanto, de suas concentrações. A Figura 2.11 ilustra o esquema desse processo, na qual são mostrados

apenas, por questão de simplicidade, dois níveis de cada íon. Nesse processo dois íons A e B , inicialmente nos estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, decaem simultaneamente para seus estados fundamentais e em um único processo geram luminescência cooperativa com energia maior que a energia da transição realizada por cada íon isolado [40]. Não há qualquer tipo de nível, real ou virtual, a partir do qual a fluorescência cooperativa é gerada, como observado na Figura 2.11. O processo CAE por luminescência cooperativa pode ocorrer entre íons de mesma espécie ou de espécies diferentes.

A conversão ascendente de energia por luminescência cooperativa foi observada pela primeira vez por Nakazawa e Shionoya entre dois íons de Yb^{3+} em cristais YbPO_4 [41].

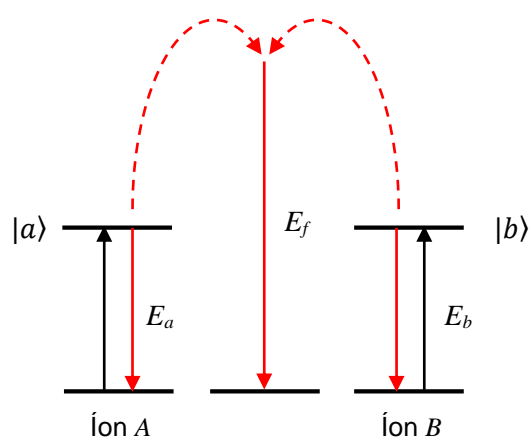


Figura 2.11- CAE por luminescência cooperativa.

2.6.2.3- CAE por sensibilização cooperativa

A sensibilização cooperativa está associada à transferência de energia simultânea de íons doadores A e B , que se encontram nos estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, podendo esses serem da mesma espécie ou não, para um terceiro íon C , promovendo-o para um estado excitado $|c\rangle$ com maior energia, de onde, posteriormente, pode relaxar até o estado fundamental [40]. A Figura 2.12 mostra um dos possíveis mecanismos de sensibilização cooperativa. A conservação da energia exige que o fóton emitido por C tenha energia igual à soma das energias dos dois fótons absorvidos por A e B . Esse mecanismo foi discutido por Miyakawa e Dexter [42].

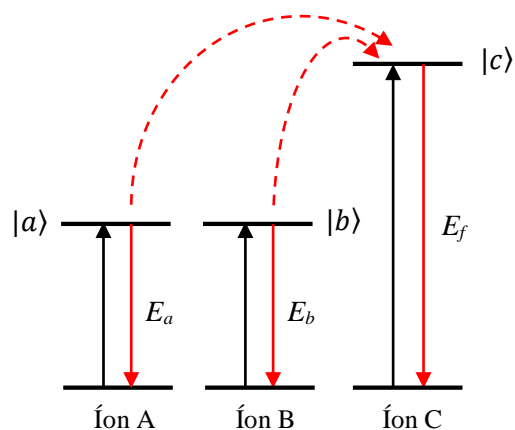


Figura 2.12- CAE por sensibilização cooperativa.

2.6.3- Processos de CAE não ressonantes

Embora tenhamos tratado apenas dos casos ressonantes, boa parte dos processos de CAE ocorre de modo não-ressonante [43]. Um dos responsáveis por isso, é o alargamento não-homogêneo que modifica os níveis de energia dos íons, fazendo com que cada um deles tenha uma estrutura energética particular. Nesses casos, a diferença de energia para a obtenção da condição de ressonância perfeita, é conseguida através da ajuda da rede, onde, dependendo da situação, há emissão ou absorção de fônons. Assim, tais mecanismos dependem bastante da população de fônons na amostra, sendo bastante atenuados a baixas temperaturas, principalmente aqueles que envolvem absorção fonônica. Na Figura 2.13, podemos visualizar nos diagramas (a) e (b) processos de absorção de um fóton assistido por fônons nos casos em que o fóton tem energia maior e menor que o “gap”, respectivamente; no diagrama (c) a absorção sequencial de dois fótons que só é possível com a emissão de dois fônons e nos diagramas (d), (e) e (f) são representados processos de transferência de energia assistida por fônons.

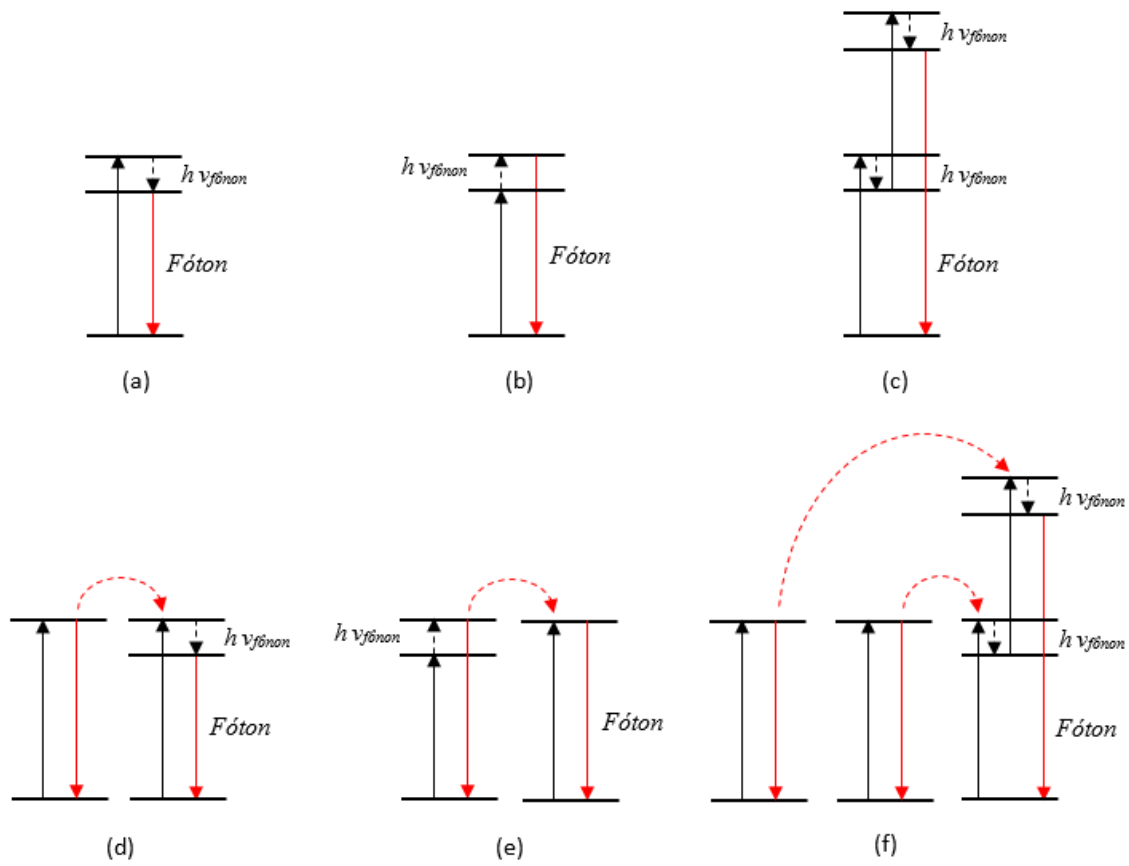


Figura 2.13- Processos de CAE não ressonantes.

Miyakawa e Dexter [44], em 1970, apresentaram um formalismo que possibilitava calcular a probabilidade de transferência de energia e o micro parâmetro de transferência de energia não ressonante. Em 1997, Tarelho *et al.* [45] modificaram a expressão proposta por esses.

2.7- Referências

- [1]- J. L. Heilbron, *The Work of H. G. J. Moseley*, Isis, vol. 57, nº 3 (Autumm, 1996), p. 336-364.
- [2]- Judd, B.R., Phys. Rev., 127, 750 (1962).
- [3]- Abrão, A., *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, 1994.
- [4]- U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, February 2014, p. 128.
- [5]- *Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry*, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 5523.
- [6]- Barreto, P. G., *Estudo da influência do itérbio na conversão ascendente de frequências do praseodímio em nanocristais com base em óxido de alumínio*, Dissertação de Mestrado (Universidade Federal Fluminense, 2009).
- [7]- Adachi, G., *In Rare Earths - Their Properties and Applications* 1, p. 173, 1980.
- [8]- J. Becquerel, Phys. Z. (1907).
- [9]- Dieke, G. H., H. M. Crosswhite; *Applied Optics* 2, 675 (1963).
- [10]- Gan, F., *Laser Materials*, World Sciences: Singapore, 1995.
- [11]- Kaminskii, A. A.; *Laser Crystals: Physical Properties*, 2nd ed., Springer- Verlag: Heidelberg, 1990.
- [12]- R., Scheps; *Progress in Quantum Electronics* 1996, 20, 271.
- [13]- Martins, T. S., Isolani, P. C., *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Quim. Nova, Vol. 28, nº. 1, 111-117, 2005.
- [14]- Vicentini, G., Zinner, L. B.; Carvalho, L. R. F.; Folheto - *Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.
- [15]- Hüfner, S., Academic Press, New York, 1978.
- [16]- Rakov, N., Maciel, G. S., *Chemical Physics Letters*; 400 (2004) 553.
- [17]- S, Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compound* - Academic Press, New York, 1978.
- [18]- Librantz, A. F. H., *Estudo Comparativo das Emissões do Nd³⁺ nas Configurações 4f²5d e 4f³ Induzidas pela Excitação Multifotônica em Cristais de YLF, GLF e LLF*, Dissertação de Mestrado – IPEN, São Paulo – 2000.

- [19]- Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry*; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
- [20]- Krivoglaz, M. A., *Theory of homogeneous broadening of zero-phonon lines in the impurity spectra of amorphous materials and solutions*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 88, 2171-2184 (June 1985).
- [21]- Eisberg R., Resnick R., *Física Quântica*, Ed. Campus, 1979.
- [22]- Ashcroft N. W., Mermin N. D., *Solid State Physics*, Cengage Learning, 1976.
- [23]- Paul S. Epstein, *The stark effect from the point of view of schroedinger's quantum theory*, 1926, Physical Review, vol.: 28.
- [24]- Mário A. R., *Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio - itérbio*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco - Curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, 2009.
- [25]- Avila, H. J. C., *Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras*, Dissertação de Mestrado (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).
- [26]- Lima, S. M., *Espectroscopia de lente térmica e de lente de população em sólidos dopados com íons terras-raras*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [27]- Baesso, M. L., Bento, A. C., Andrade, A. A., Sampaio, J. A., Pecoraro, E., Nunes, L. A. O., Catunda, T. and Gama, S., *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids*, Physical Review B, vol.: 57, p.: 10545-10549, 1998.
- [28]- Judd, B. R., *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Physical Review, vol.: 127, p.: 750, 1962.
- [29]- Ofelt, G. S. *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, Journal of Chemical Physics, vol. 37, p.: 511, 1962.
- [30]- Andrade, A. A. C., *Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-Scan ao estudo de sólidos dopados*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [31]- Lupei, V., *Laser processes and energy transfers*, Journal of luminescence, Journal of Luminescence, 1991, vol. 48 (157-165).
- [32]- Digonnet, M. J. F., *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, 2 ed., New York: Marcel Dekker, 2001.

- [33]- Riseberg, L. A., Gandrud, W. B. and Moos, H. W., *Multiphonon Relaxation of near-infrared excited states of $\text{LaCl}_3 - \text{Dy}^{3+}$* . Physical Review, vol.: 159, p.: 262, 1967.
- [34]- Weber, M. J., *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate*. Physical Review B, vol.: 8, p.: 54-64, 1973.
- [35]- Silva, C. J., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [36]- Auzel, F, *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*, Chem. Rev. 2004, 104, 139–173.
- [37]- Ta-Ryeong Park, Phonon-assisted energy up-conversion of Er^{3+} ions doped in KYF_4 crystal, Solid State Communications, vol. 150, Issues 29-30, August 2010, p. 1378-1381.
- [38]- Bloembergen, N., *Solid state infrared quantum counter*, Phys. Rev. Lett 2, 84, 1959.
- [39]- Kaiser, W. and Garrett, C. G. B., *Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$* , Phys. Rev. Lett. 7, 229, 1961.
- [40]- Auzel, F. E., *Material and devices using double-pumped phosphors with energy transfer*, Proc. IEEE 61, 758, 1973.
- [41]- Nakazawa and Shionoya, S, 1970, Phys. Rev. Lett. 25, 1710.
- [42]- T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Cooperative and stepwise excitation of luminescence: Trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} sensitized crystals*, Phys. Rev. B 1, 70, 1970.
- [43]- Chen, Xb, Non-resonant upconversion energy transfer of Crystal $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$, Acta Physica Sinica Overseas Edition, 1999, vol. 8(3), p. 216-222.
- [44]- Miyakawa, T; Dexter, D. L., *Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalente rare-earth ions in Yb^{3+} - sensitized crystals*, Physical Review B, v.1, n.1, p.70-80 (1970).
- [45]- Tarelho, L.; Gomes, L.; Ranieri, I.M., *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals*. Physical Review B, v.56, n.22, p.14.344-14.351 (1997).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa desenvolvida nesta dissertação visa a geração de radiação correspondentes as cores primárias (azul, verde e vermelho) e de luz branca pelo processo de conversão ascendente de energia, utilizando amostras preparadas via sol-gel em sistemas de SiO₂-PbF₂ (fluorosilicato de chumbo) dopados com Er³⁺, Er³⁺-Yb³⁺, Tb³⁺-Yb³⁺, Tm³⁺-Yb³⁺ e Er³⁺-Yb³⁺-Tm³⁺.

Para o desenvolvimento desse trabalho, optou-se pela metodologia sol-gel, uma vez que fornece as seguintes vantagens: maior homogeneidade e menor temperatura de processamento. O processo sol-gel trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000nm) estáveis num fluido e o termo gel corresponde a um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [1].

3.1- Propriedades dos íons Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺

3.1.1- Íon Tb³⁺

O elemento térbio (Tb) é um terra rara de número atômico 65 e de configuração eletrônica [Xe]4f⁹6s². A sua forma iônica mais estável é a trivalente (Tb³⁺), apresentando configuração eletrônica [Xe]4f⁸ e suas transições eletrônicas abrangem a região do infravermelho (IV) até o ultravioleta (UV) [2].

Na Figura 3.1, é mostrado o diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Tb³⁺ e suas possíveis transições no visível quando excitado a 980nm. Estas emissões no visível são devido as transições ⁵D₄ → ⁷F_j (j = 3, 4, 5 e 6), que é principalmente no verde (⁵D₄ → ⁷F₅).

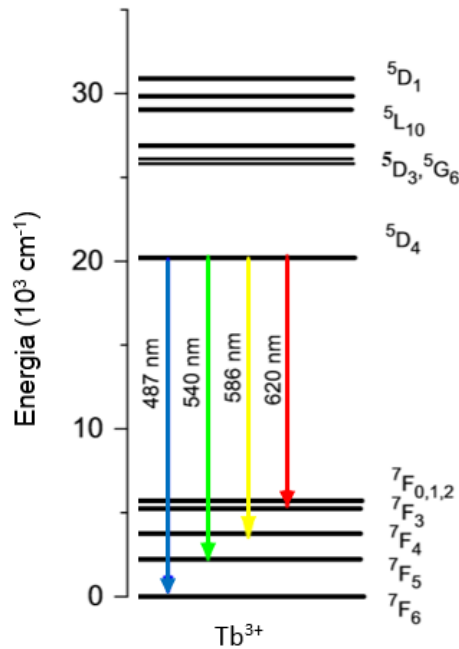


Figura 3.1- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Tb^{3+} e possíveis transições no visível sob excitação a 980nm [3].

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de *lasers* compactos que emitam na região do visível devido às suas possíveis aplicações, dentre as quais armazenamento de dados, leitores ópticos, etc. Sendo assim, o Tb^{3+} é um ótimo candidato, pois tem uma emissão muito forte no verde ($\approx 544\text{nm}$). Yamashita et. al. [4] têm reportado a ação *laser* em 544nm em fibra de fluoreto dopada com Tb^{3+} , sob excitação em 488nm. Outra aplicação do íon Tb^{3+} muito presente no nosso cotidiano são as lâmpadas fluorescentes e monitores, que apresentam emissão na região do verde devido ao óxido de ítrio dopado com Tb^{3+} ($Y_2O_3:Tb^{3+}$) presentes nos mesmos [5].

3.1.2- Íon Er^{3+}

O elemento érbio (Er) é um terra rara de número atômico 68 e de configuração eletrônica $[Xe]4f^{12}6s^2$. A sua forma iônica mais estável é a trivalente (Er^{3+}) apresentando configuração eletrônica $[Xe]4f^{11}$.

Na Figura 3.2, é mostrado o diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Er^{3+} e suas possíveis transições no visível quando excitado a 980nm. Estas emissões no visível são devido as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Nem sempre é possível observar todos estes processos de conversão

ascendente de frequências, eles dependem da matriz usada (janela de transmissão no visível) e da potência e do comprimento de onda do *laser* de bombeamento.

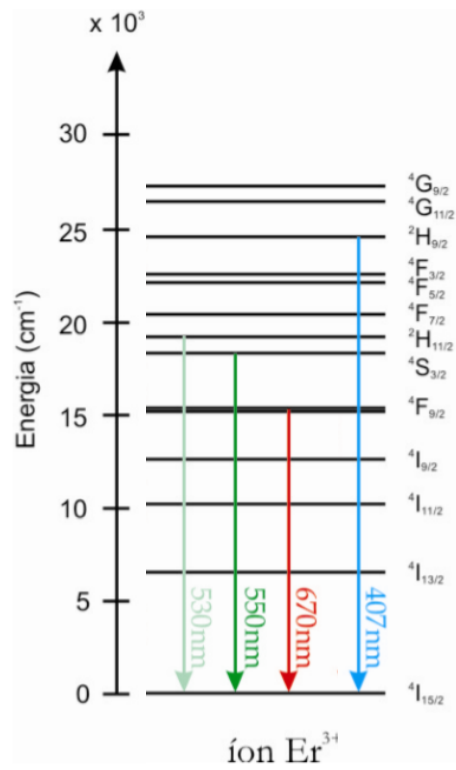


Figura 3.2- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Er^{3+} e possíveis transições no visível sob excitação a 980nm [6].

Dentre os íons terras raras, o íon Er^{3+} é o que apresenta maior eficiência na característica de emissão por conversão ascendente de energia, sendo largamente estudado no estado trivalente [7]. É citado como “rico no fenômeno de luminescência” [8]. Os níveis de energia de maior interesse do ponto de vista do desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados em conversão ascendente de energia são ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$, responsáveis por luminescências na região espectral do visível. Além da transição de grande interesse em telecomunicações em 1550nm relativa à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ [9, 10].

As emissões do Er^{3+} no visível decorrentes dos processos de conversão ascendente de frequências possuem diversas aplicações, dentre as quais estão a produção de leds, *lasers* planos para dispositivos de telecomunicações, displays tridimensionais, etc.

3.1.3- Íon Tm^{3+}

O elemento túlio (Tm) é um terra rara de número atômico 69 e de configuração eletrônica $[Xe]4f^{13}6s^2$. A sua forma iônica mais estável é a trivalente (Tm^{3+}) apresentando configuração eletrônica $[Xe]4f^{12}$.

Na Figura 3.3, é mostrado o diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Tm^{3+} e algumas das possíveis transições no visível quando excitado a 980nm. Estas emissões no visível são devido as transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, mas que dependem da matriz hospedeira devido à energia de fônon, da janela de transmissão, entre outras características do material. É apresentada também uma emissão no infravermelho em torno de 800nm.

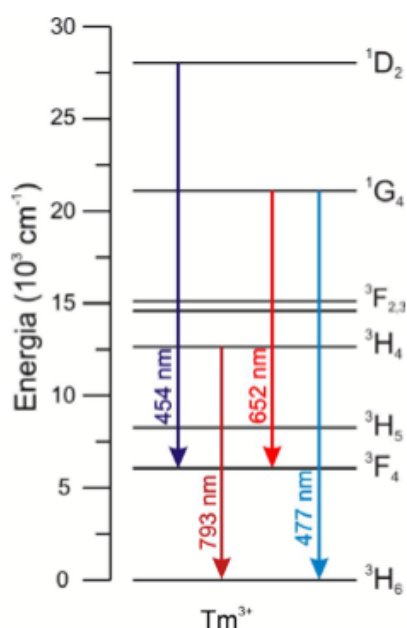


Figura 3.3- Diagrama simplificado de níveis de energia para os íons Tm^{3+} e possíveis transições no visível e no infravermelho sob excitação a 980nm [11].

Por ser uma das TRs menos abundante e mais difícil de obter, o Tm era considerado de baixo interesse e poucas eram as aplicações. As primeiras foram o dosímetro de radiação e os equipamentos de raios X portáteis para uso na medicina [12].

Com o avanço da ciência, novas aplicações para os íons de TRs foram surgindo à medida que os métodos de produção dos materiais, de obtenção dos reagentes e as técnicas de caracterização foram evoluindo. Da mesma forma, o túlio passou a ser mais empregado e investigado. O interesse surgiu quando foram observadas novas

possibilidades de aplicações, tais como, telecomunicações, sensoriamento químico, gravação ótica de dados, displays, *laser* de estado sólido no visível e fibras dopadas com Tm^{3+} que emitem em $2,3\mu\text{m}$ e que são aplicadas em procedimentos cirúrgicos [13-18].

3.1.4- Íon Yb^{3+}

O elemento itérbio (Yb) é um terra rara de número atômico 70 e de configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. A sua forma iônica mais estável é a trivalente (Yb^{3+}) apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{13}$. O esquema de níveis de energia do íon Yb^{3+} é muito simples, pois apresenta dois estados: o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$, separados por aproximadamente 10200cm^{-1} (980nm), como mostrado na Figura 3.4.

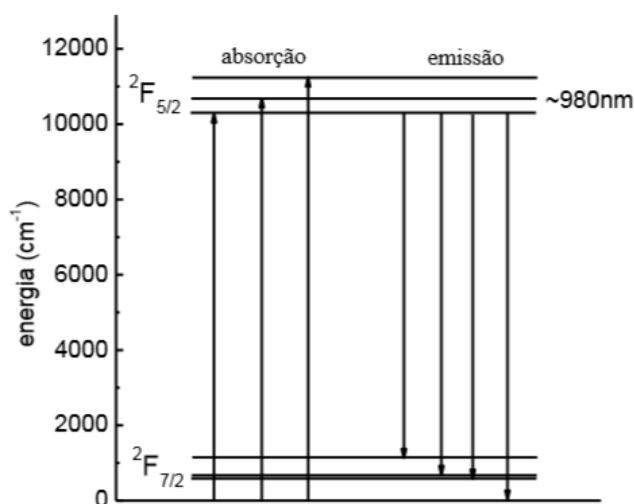


Figura 3.4- Diagrama de níveis de energia do íon Yb^{3+} mostrando o desdobramento dos níveis Stark [19].

Na Figura 3.4, observa-se o desdobramento dos níveis Stark do íon Yb^{3+} em consequência do campo ligante da matriz hospedeira. O desdobramento quebra parcial ou totalmente a degenerescência dos estados fundamental e excitado em função da simetria do sítio ocupado. Este desdobramento acarreta uma banda larga de absorção e emissão abrangendo o intervalo entre 800 e 1100nm , característica que facilita o bombeio e possibilita sintonizar comprimentos de onda *laser* em um intervalo de dezenas de nanômetros. A seção de choque de absorção do Yb^{3+} em torno de 980nm é alta, da ordem de 10^{-20}cm^2 , de modo que é um sistema fácil de excitar usando *lasers* de diodo comerciais, os quais são acessíveis e economicamente viáveis.

Outra característica importante do íon Yb^{3+} é o tempo de vida longo do nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$, entre 0,5 e 2,0 ms, que permite um armazenamento eficiente de energia [20].

O processo de conversão ascendente de energia no íon Yb^{3+} praticamente não é observado, pois é necessária a luminescência cooperativa de dois íons Yb^{3+} (mecanismo pouco eficiente). Desta forma, a simplicidade da estrutura de níveis do Yb^{3+} minimiza problemas referentes a decaimento multifônon, relaxação cruzada e conversão ascendente de energia, muito presentes em íons com níveis de energia mais complexos.

Devido às características mencionadas anteriormente, o íon Yb^{3+} é muito usado como íon doador em sistemas co-dopados com TRs, viabilizando os processos de transferência e de conversão de energia. É possível observar, por exemplo, a conversão ascendente de energia em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ [21], $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ [22], $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ [23], entre outros.

Atualmente, o íon Itérbio é considerado um dos principais dopantes para aplicações em sistemas *laser* de alta potência. Geralmente, essa espécie de *laser* possui uma eficiência quântica acima de 90% e baixa geração de calor. Devido a essas propriedades, o Yb^{3+} tem motivado pesquisas para várias aplicações, tais como, *lasers* de altas potências excitados por diodo, *lasers* de pulsos ultra-curtos, refrigeração óptica, *lasers* sintonizáveis, entre outras.

3.2- Vidros oxifluoretos

Vidros mistos envolvendo óxidos e fluoretos são conhecidos há muito tempo, mas seu estudo tem despertado um novo interesse nos últimos anos devido as novas e promissoras propriedades que estes materiais podem apresentar. É conhecido que vidros óxidos possuem uma alta resistência a ataques químicos e uma alta estabilidade frente à cristalização. Mas, devido às altas temperaturas de fusão de óxidos a preparação destes vidros fica limitada. Por outro lado, vidros fluoretos possuem baixa estabilidade frente a cristalização, o que implica numa dificuldade na preparação destes materiais. No entanto, quando dopados com íons ativos como os lantanídeos a eficiência de emissão, por exemplo, pode ser bem mais elevada em comparação aos vidros óxidos, devido principalmente a baixa energia de modos vibracionais. Uma outra peculiaridade de vidros contendo íons fluoretos é a condutividade iônica relacionada a estes íons.

Com isso, a introdução de íons fluoretos em vidros óxidos geram materiais cujas propriedades físico-químicas podem compreender àquelas encontradas em vidros fluoretos e óxidos separadamente. Isto é, vidros denominados oxifluoretos apresentam metodologia de preparação relativamente simples (semelhante aos óxidos) e podem apresentar características de emissão dos íons terras raras semelhantes a dos vidros fluoretos, condutividade iônica relativamente elevada dos íons fluoretos, além de apresentarem a possibilidade de controle na cristalização, apresentando assim uma tendência em gerar materiais compósitos transparentes denominados vitrocerâmicas.

Portanto, a estrutura e as propriedades de vidros oxifluoretos são muito interessantes de serem estudadas, apresentando diversas aplicações tecnológicas, tais como no desenvolvimento de fibras ópticas operando na região do infravermelho do espectro, de *lasers* e de amplificadores ópticos [24, 25].

3.3- Metodologia para a preparação das amostras

Com a finalidade de se preparar materiais que contenham cristais de fluoreto de metal pesado dopados com íons terras raras dispersos em uma matriz de sílica amorfa, foram sintetizadas amostras no sistema $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ dopadas com uma porcentagem em mol de TR^{3+} , utilizando a metodologia sol-gel já proposta na literatura por Fujihara e colaboradores [26], na qual a fonte de íons fluoreto é o ácido trifluoroacético (TFA).

Na preparação das soluções de trifluoroacetato de metal foram utilizados reagentes de alta pureza: Acetato de chumbo [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (Dinâmica) como fonte metálica, ácido trifluoroacético (TFA) (Sigma-Aldrich) como fonte de fluoretos e isopropanol (Química Moderna) como meio homogeneizante. No preparo destas soluções, o acetato de chumbo (0,005mol) foi dissolvido em 15mL de isopropanol e 2mL de TFA, sendo deixados em agitação por um período de 2h a temperatura ambiente. Após esse tempo, a solução foi tratada termicamente a 80°C por 24h com o objetivo de se eliminar o excesso de ácido TFA ($T_{\text{ebulição}} = 72,4^\circ\text{C}$) que não reagiu com o acetato de chumbo. O gel seco preparado foi dissolvido em 15ml de isopropanol e uma porcentagem em mol de íons TR^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo (ver Tabelas 3.1 - 3.4) foi então introduzida nas soluções na forma de nitrato $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ 1M, preparado pela dissolução do TR_2O_3 (Aldrich) em ácido nítrico (Fmaia). Na sequência, a solução de trifluoroacetato de chumbo dopado com íons terras raras, a qual foi armazenada em

recipiente de vidro e deixada em agitação, acrescentou-se 0,02mols de tetraetóxisilano/TEOS (Aldrich) utilizado como fonte de SiO₂ (sílica), de modo a obter na amostra a proporção em mol de 20% de PbF₂ e 80% SiO₂. A solução mista de sílica/trifluoroacetato de chumbo dopada com íons terras raras foi mantida em agitação magnética por aproximadamente 2h em temperatura ambiente até a formação do gel. Com o objetivo de se preparar géis secos, o material resultante foi mantido a 80°C por 24h. Esse gel seco foi tratado termicamente a 300, 400, 500 e 600°C por 2h com intuito de se obter pós de vitrocerâmicas contendo nanocristais de fluoretos dopados com íons terras raras opticamente ativos [24].

A Figura 3.5 apresenta o fluxograma das etapas seguidas na preparação da solução mista de SiO₂-PbF₂ dopada com íons TR³⁺, dos géis secos e das vitrocerâmicas (pós).

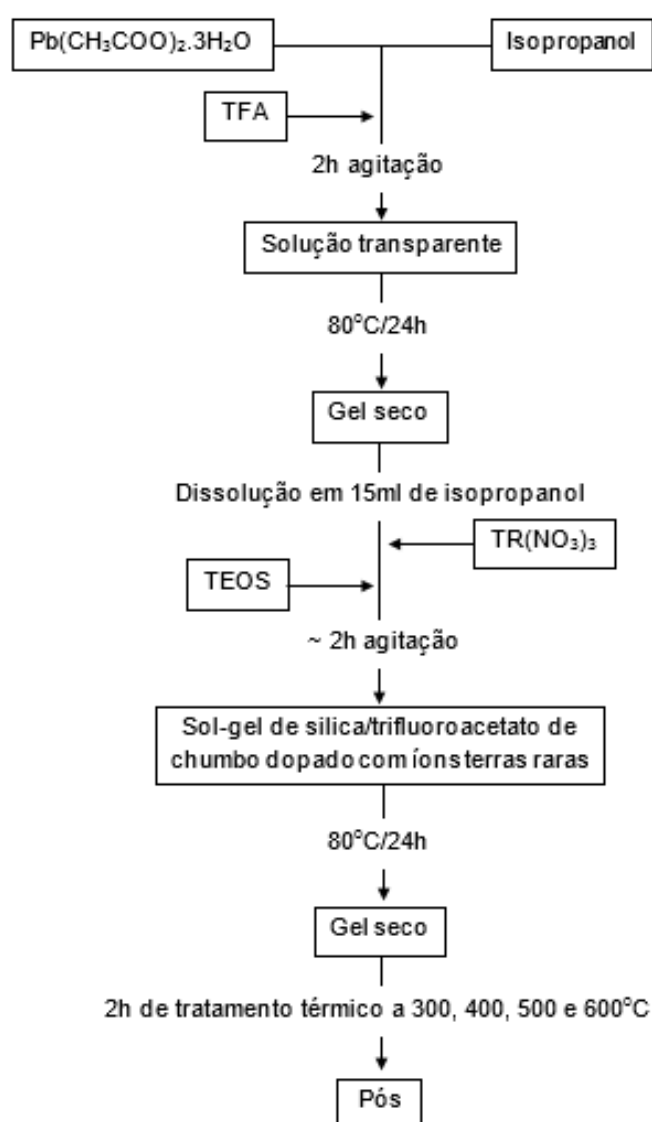


Figura 3.5- Fluxograma das etapas seguidas na preparação da solução mista de SiO₂-PbF₂ dopada com íons TR³⁺, dos géis secos e das vitrocerâmicas (pós).

Tabela 3.1- **Amostras co-dopadas com Tb³⁺-Yb³⁺**: é apresentada a percentagem em mol de íons Tb³⁺ e Yb³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.

Amostras	Tb³⁺	Yb³⁺
1	5%	5%
2	10%	5%
3	15%	5%
4	20%	5%

Tabela 3.2- **Amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺**: é apresentada a percentagem em mol de íons Er³⁺ e Yb³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.

Amostras	Er³⁺	Yb³⁺
1	5%	-
2	10%	-
3	15%	-
4	20%	-
5	5%	5%
6	10%	5%
7	15%	5%
8	20%	5%

Tabela 3.3- **Amostras co-dopadas com Tm³⁺-Yb³⁺**: é apresentada a percentagem em mol de íons Tm³⁺ e Yb³⁺ em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.

Amostras	Tm³⁺	Yb³⁺
1	0,5%	1%
2	0,5%	2,5%
3	0,5%	5%
4	1%	5%

Tabela 3.4- Amostras co-dopadas com Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} : é apresentada a percentagem em mol de íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nas amostras.

Amostras	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
1	1%	0,25%	2,5%
2	1%	0,5%	2,5%

3.4- Aparato experimental

O aparato experimental para o estudo da CAE em vitrocerâmicas de SiO_2 - PbF_2 dopadas com Er^{3+} , Er^{3+} - Yb^{3+} , Tb^{3+} - Yb^{3+} , Tm^{3+} - Yb^{3+} e Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} é ilustrado na Figura 3.6. Esse aparato possui uma fonte de bombeamento *laser* diodo semiconductor Micro Laser Systems, operando na faixa de radiação infravermelha (980nm) com uma potência máxima de 70mW. O feixe de bombeamento é focalizado com uma lente de distância focal de 10cm.

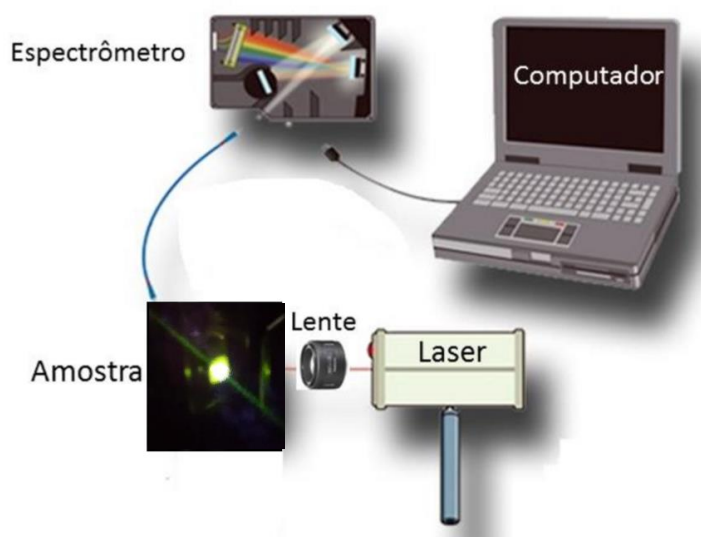


Figura 3.6- Esquema do sistema utilizado no estudo experimental da luminescência emitida pelas vitrocerâmicas dopadas com íons terras raras.

Depois de focalizado, o feixe incide na amostra gerando a CAE e a radiação emitida é captada através de um cabo de fibra óptica conectado ao espectrômetro Ocean Optics USB2000+, o qual está acoplado a um computador. A obtenção dos dados provenientes do espectrômetro e a sua análise são feitas pelo software Spectra Suite, que

nos mostra a intensidade da emissão da amostra em função do comprimento de onda. Em seguida, os espectros de emissão obtidos são tratados no software Origin. Seguindo este procedimento, foram detectadas as transições no visível dos níveis de energia da camada 4f dos íons TR^{3+} para as amostras preparadas.

3.5- Referências

- [1]- C.J. Brinker e G. W. Sherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, New York- 1990.
- [2]- Terra, I. A. A., *Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}* , Tese de Doutorado, Escola de engenharia de São Carlos, USP-São Carlos, (2013).
- [3]- Zhang, W. J. et al, *Cooperative energy transfer in Tb^{3+}/Yb^{3+} - and $Nd^{3+}/Yb^{3+}/Tb^{3+}$ -codoped oxyfluoride glasses*, *Physica B* 405 (2010) 1062-1066.
- [4]- Yamashita, T. e Ohishi, Y., *Amplification and lasing characteristics of Tb^{3+} doped fluoride fiber in the 0,54 μm band*, *Japanese Journal of Applied Physics*, v.46, n.41, p.991-993 (2007).
- [5]- Assirati, L., Terra, I. A. A. e Nunes, L. A. O., *Utilização do sensor linear de Luz ILX554 em espectroscopia óptica*, *Química Nova*, v.35, n.1, p.213-217 (2012).
- [6]- de Araújo, Cid B. et al, *Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Er^{3+} -doped fluorindade glasses*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68 (5), p.602-604, 1996.
- [7]- Tsuda, M. et al., *Upconversion mechanism in Er^{3+} - doped fluorozirconate glasses under 800nm excitation*. *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(1): p.29-37.
- [8]- Chen, X. B., et al., *The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between $ErYb$: oxyfluoride glass and vitroc ceramics*, *Optics Communications*, 2000. 184(1-4): p. 289-304.
- [9]- Yamada, M., H. Ono, and Y. Ohishi, *Low-noise, broadband Er^{3+} -doped silica fibre amplifiers*, *Electronics Letters*, 1998. 34(15): p. 1490-1491.
- [10]- Pedersen, B., et al., *The Design of Erbium-Doped Fiber Amplifiers*, *Journal of Lightwave Technology*, 1991. 9(9): p. 1105-1112.
- [11]- de Assumpção, T. A. A., *Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanatos dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos*, Dissertação e Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [12]- J. Emsley, *Nature's building blocks: na A-Z guide to the elements*, Oxford University Press, Nova York, 2001.
- [13]- J. R. Bonar et al., *Optics Communications*, 141 (1997) 137.
- [14]- S. Xu et al., *Solid State Communications*, 133 (2005) 89.
- [15]- A. Rapaport et al., *Optics Express*, 12 (2004) 89.

- [16]- M. Dulick *et al.*, *Journal of Luminescence*, 48 (1991) 517.
- [17]- T. Hebert *et al.*, *Applied Physics Letters*, 60 (1992) 2592.
- [18]- P. S. F. Matos, N. U. Wetter, *Investigação de Lasers de Fluoreto dopados com túlio e bombeados por diodo laser*, Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- [19]- Barboza, M. J., *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [20]- Quirino, W. G. et al., *Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb³⁺ doped glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.351, n.24-26, p.2042-2046 (2005).
- [21]- Borrero-González, L. J. et al, *The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses*, *Applied Physics B*, v.107, n.2, p.415-420 (2012).
- [22]- TERRA, I. A. A. et al., *Evaluation of the OH influence on visible and near-infrared quantum efficiencies of Tm³⁺ and Yb³⁺ codoped sodium aluminophosphate glasses*, *Journal of Applied Physics*, v.100, n.12, p.123103 (2006).
- [23]- Terra, I. A. A. et al, *Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses*, *Journal of Applied Physics*, v.110, n.8, p.083108 (2011).
- [24]- Bueno, L. A., *Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química de Araraquara, 2003.
- [25]- Luo, W. et al, *Crystallization Behavior of PbF₂-SiO₂ based bulk xerogels*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 347 (2004) 31-38.
- [26]- Fujihara, S., Tada, M. e Kimura, T., *Preparation and characterization of MgF₂ thin film by a trifluoroacetic acid method*, *Thin Solid Films*, v.304, n.1-2, p.252-255, 1997.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos a partir dos espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e excitadas com *laser* diodo no infravermelho (980nm), as quais foram preparadas pela metodologia sol-gel, com o objetivo de estudar a radiação visível emitida e os níveis de energia envolvidos nessas transições radiativas. O comprimento de onda e a intensidade relativa das luminescências obtidas foram analisadas em função da concentração dos íons terras raras presentes nas amostras e da temperatura de tratamento térmico, sendo obtidas radiações principalmente nas regiões do vermelho, verde e azul.

4.1- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+}

As amostras foram sintetizadas com uma percentagem em mol de 5%, 10%, 15% e 20% de Er^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nestas e foram submetidas a tratamentos térmicos a 300, 400, 500 e 600°C por 2h. Todas as amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por conversão ascendente de energia da região do infravermelho para a região do visível, no entanto, os espectros de emissão das amostras dopadas/tratadas a 5% $\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$ e 20% $\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$ não foram coletados, pois as mesmas não apresentaram luminescência em intensidade suficiente.

A partir dos espectros das amostras (Figuras 4.1 - 4.4), pode-se observar em todas estas emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 522, 546 e 660nm e as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente, conforme as transições eletrônicas indicadas na Figura 3.2. As amostras dopadas/tratadas a 10% $\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$, 15% $\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$ e 15% $\text{Er}^{3+}/400^\circ\text{C}$ apresentaram também emissões pouco intensas no azul (408nm), correspondendo a transição $^2\text{H}_{9/5} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. [1- 4].

Verificou-se ainda que nas amostras dopadas a 5%Er³⁺, 10%Er³⁺, 15%Er³⁺ e 20%Er³⁺ as bandas com emissões em maior intensidade foram obtidas, respectivamente, nas amostras tratadas a 500°C, 400°C, 600°C e 600°C, todas correspondendo a região do vermelho (660nm).

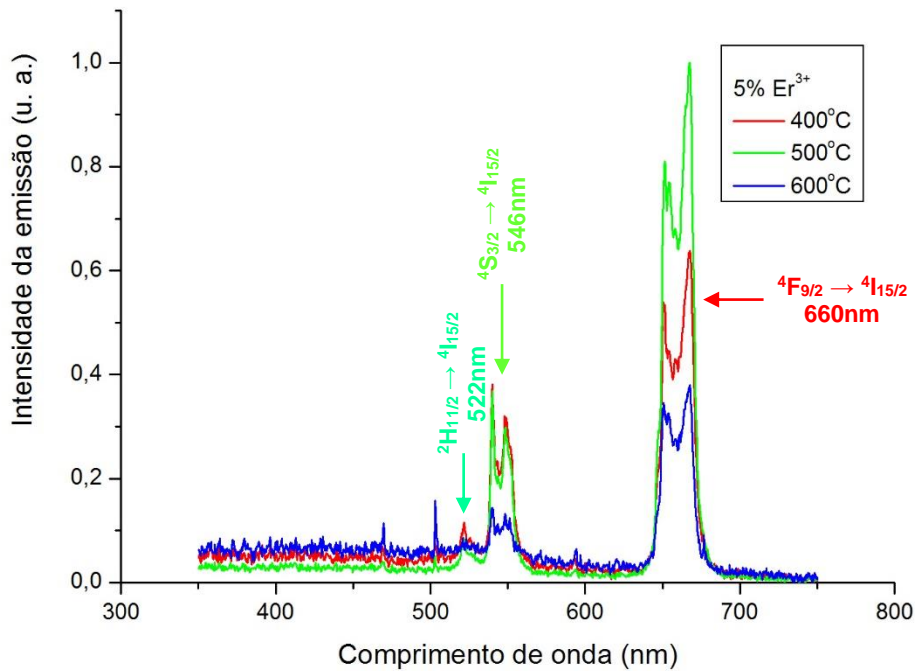


Figura 4.1- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 5%Er³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.

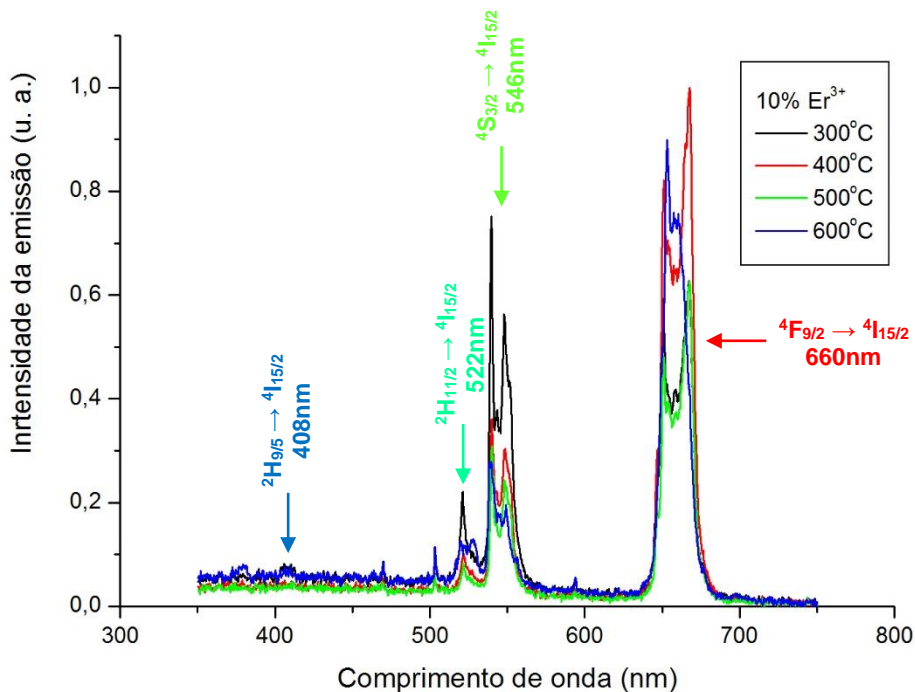


Figura 4.2- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 10%Er³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

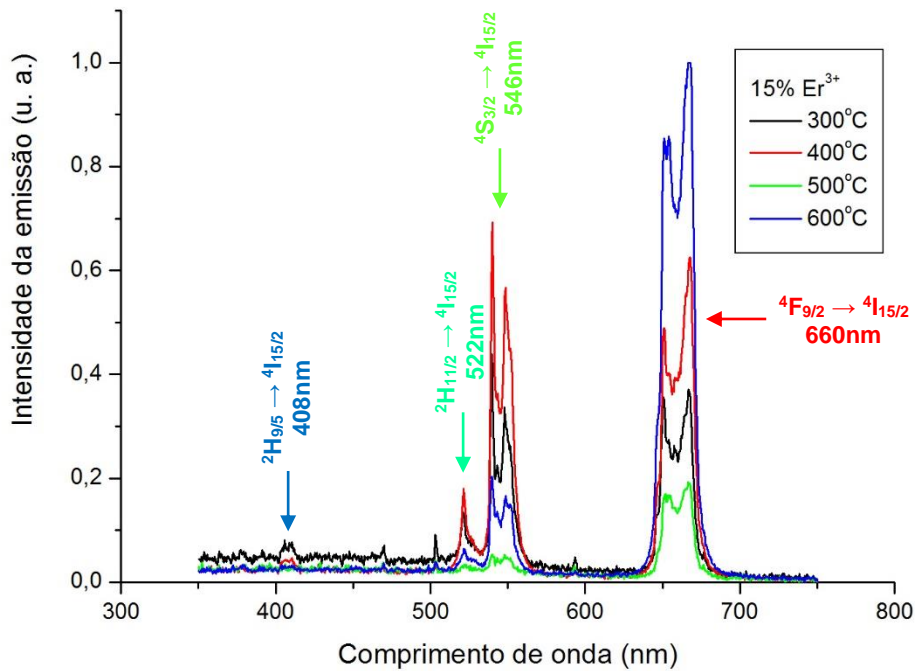


Figura 4.3- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 15%Er³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

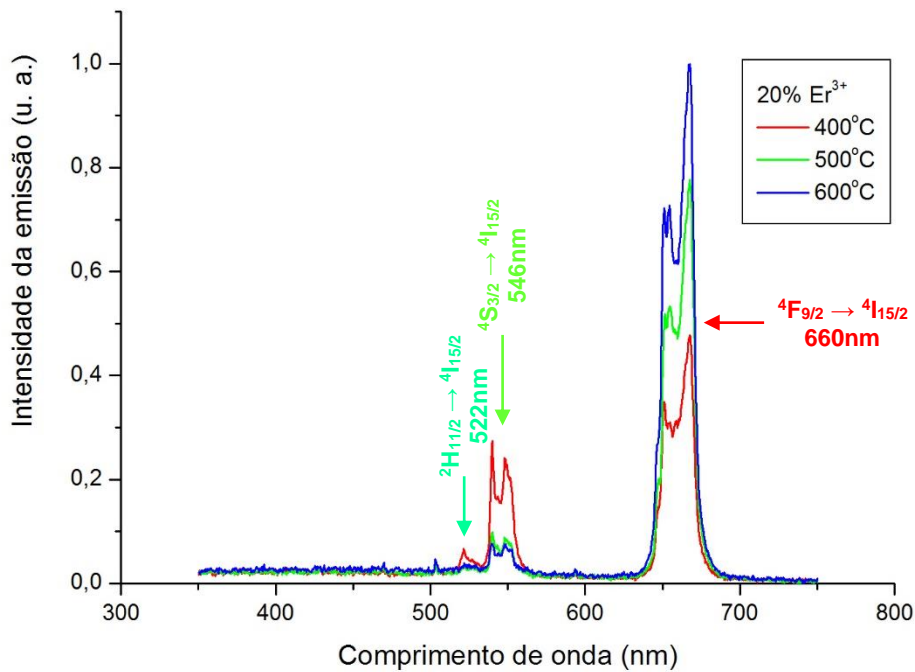


Figura 4.4- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas a 20%Er³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.

Nas Figuras 4.5 - 4.8, foram feitas comparações entre os espectros de emissão das amostras variando-se a concentração dos íons Er³⁺ e fixando-se a temperatura de tratamento térmico.

Nas amostras tratadas termicamente a 300°C (Figura 4.5) e 400°C (Figura 4.6), as bandas com emissões em maior intensidade foram obtidas, respectivamente, nas amostras dopadas a 10%Er³⁺ e 15%Er³⁺, ambas correspondendo a região do verde (546nm). Nas amostras tratadas termicamente a 500°C (Figura 4.7) e 600°C (Figura 4.8), as bandas com emissões em maior intensidade foram obtidas, respectivamente, nas amostras dopadas a 5%Er³⁺ e 15%Er³⁺, ambas correspondendo a região do vermelho (660nm).

As amostras dopadas/tratadas a 10%Er³⁺/300°C, 15%Er³⁺/300°C e 15%Er³⁺/400°C, que foram as mesmas que exibiram a transição ²H_{9/5} → ⁴I_{15/2}, apresentaram bandas de emissões no verde (546nm) com intensidade superior as bandas de emissões no vermelho (660nm). No entanto, todas as outras amostras, que são a maioria, apresentaram emissões no vermelho (660nm) com intensidade superior a emissão no verde (546nm).

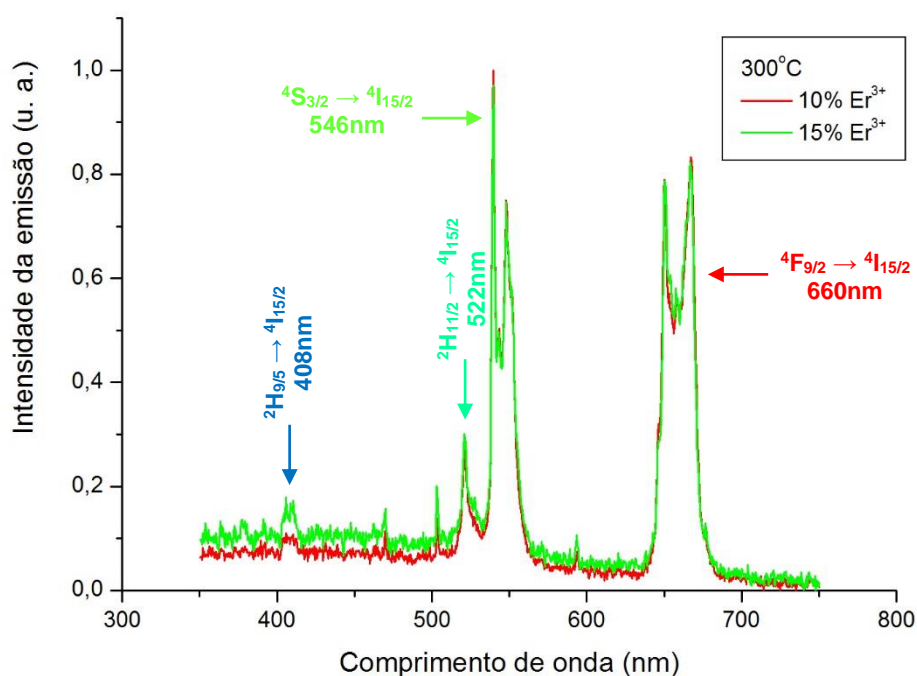


Figura 4.5- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 10 e 15% de Er³⁺ e tratadas termicamente a 300°C.

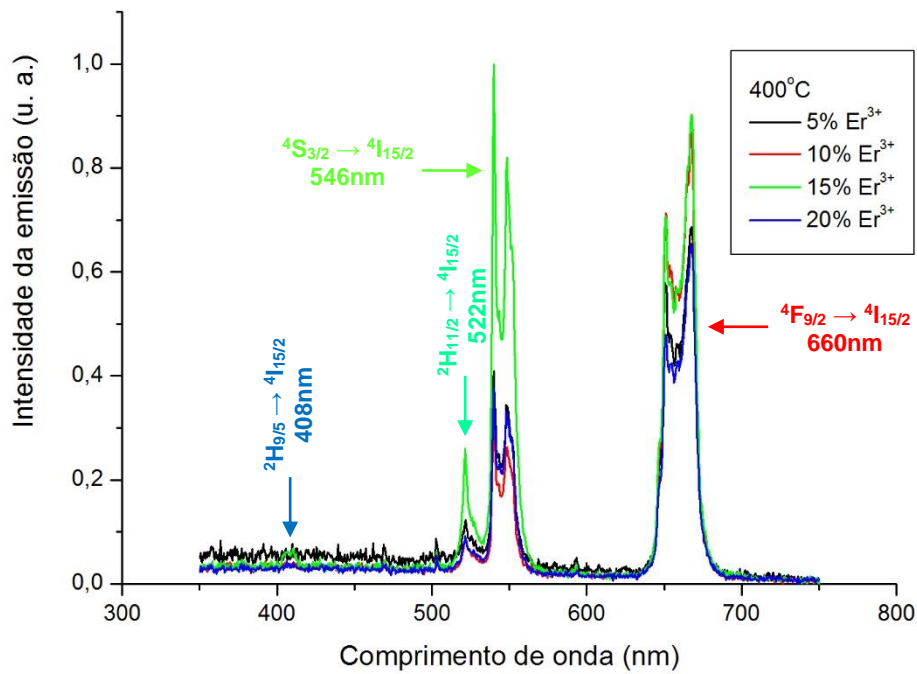


Figura 4.6- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Er³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.

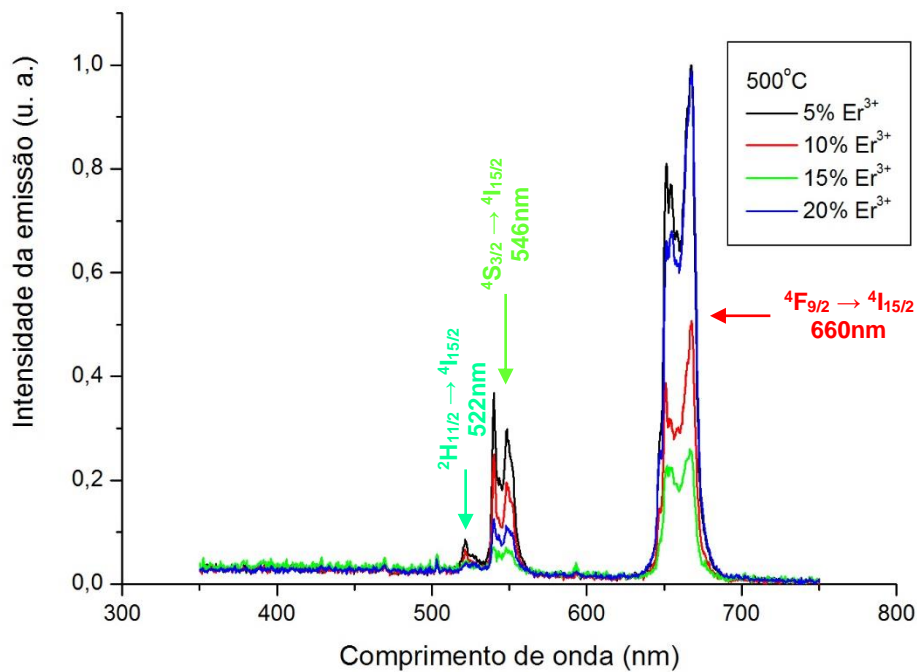


Figura 4.7- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Er³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.

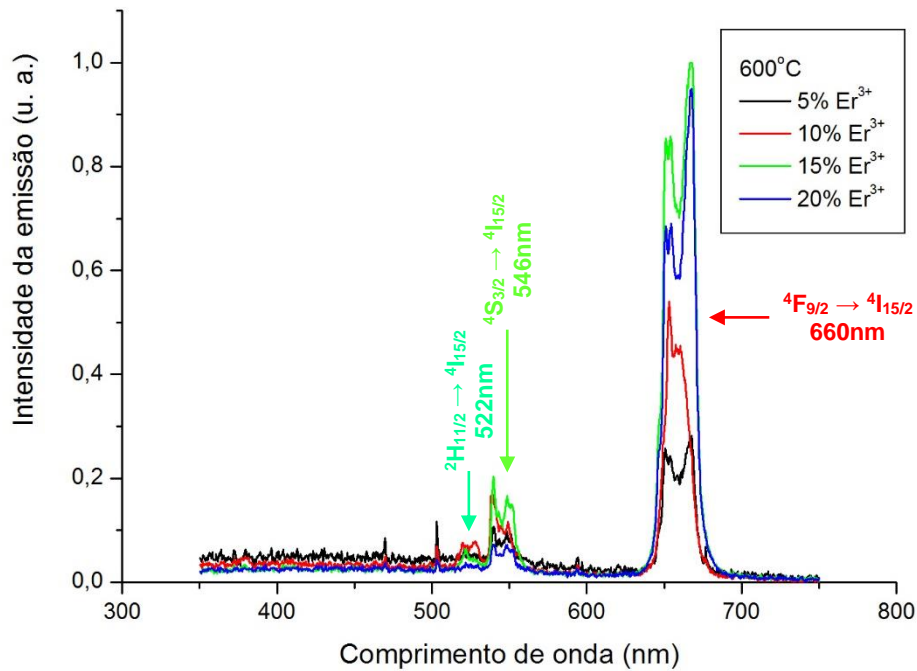


Figura 4.8- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Er^{3+} e tratadas termicamente a 600°C .

Na Figura 4.9, foi realizada uma comparação entre os espectros de emissão das quatro amostras que exibiram maior intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (446nm), sendo estas as amostras dopadas/tratadas a $5\%\text{Er}^{3+}/500^\circ\text{C}$, $15\%\text{Er}^{3+}/600^\circ\text{C}$, $20\%\text{Er}^{3+}/500^\circ\text{C}$ e $20\%\text{Er}^{3+}/600^\circ\text{C}$. Tais amostras foram as mesmas que, dentre todas aquelas que foram preparadas, apresentaram as emissões mais intensas. Dessas a que mostrou este efeito de forma mais acentuada foi a amostra dopada/tratada a $20\%\text{Er}/600^\circ\text{C}$, a qual obteve uma emissão no vermelho com intensidade cerca de 12,4 vezes superior a emissão no verde. Portanto, esta foi a que mais se aproximou de uma tonalidade correspondente a um vermelho puro (Figura 4.10).

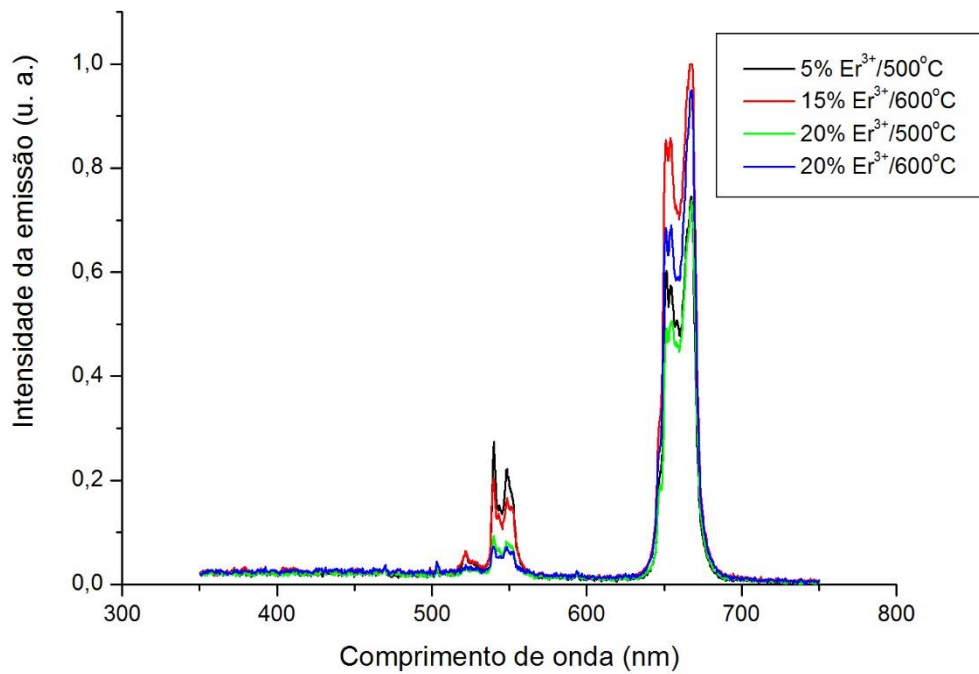


Figura 4.9- Espectros de emissão das quatro amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+} que exibiram maior intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (446nm).

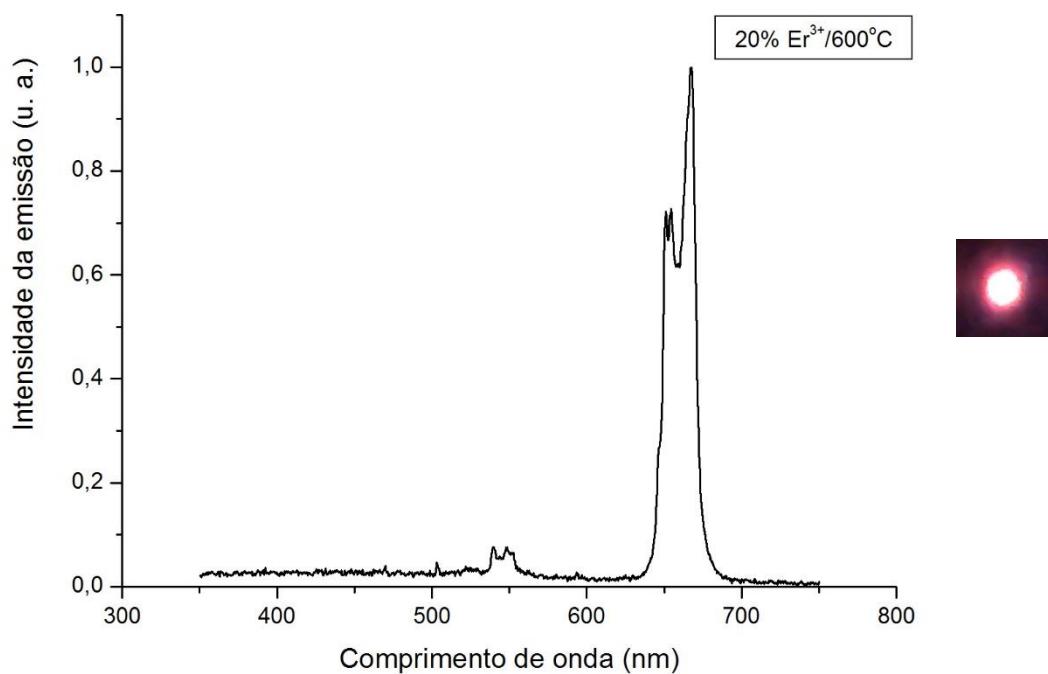


Figura 4.10- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo dopada a 20% Er^{3+} e tratada termicamente a 600 °C.

A partir dos resultados apresentados, constatou-se que a intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (546nm) apresentou uma

tendência de crescimento com o aumento simultâneo da concentração dos íons Er^{3+} nas amostras e da temperatura de tratamento térmico destas.

4.2- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}

As amostras foram sintetizadas com uma percentagem em mol de 5% Er^{3+} -5% Yb^{3+} , 10% Er^{3+} -5% Yb^{3+} , 15% Er^{3+} -5% Yb^{3+} e 20% Er^{3+} -5% Yb^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nestas e foram submetidas a tratamentos térmicos a 300, 400, 500 e 600°C por 2h. Todas as amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por conversão ascendente de energia da região do infravermelho para a região do visível, no entanto, o espectro de emissão da amostra co-dopada/tratada a 10% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /300°C não foi coletado, pois a mesma não apresentou luminescência em intensidade suficiente.

A partir dos espectros das amostras (Figuras 5.11 - 5.14), pode-se observar em todas estas emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 522, 546 e 660nm e as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente, conforme as transições eletrônicas indicadas na Figura 3.2. As amostras co-dopadas/tratadas a 5% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C, 5% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /500°C, 10% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C, 15% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C e 20% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /300°C apresentaram também emissões pouco intensas no azul (408nm), correspondendo a transição $^2\text{H}_{9/5} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [5-9].

Verificou-se ainda que nas amostras co-dopadas a 5% Er^{3+} -5% Yb^{3+} a banda com emissão em maior intensidade foi obtida na amostra tratada a 400°C, correspondendo a região do verde (546nm). Nas amostras co-dopadas a 10% Er^{3+} -5% Yb^{3+} , 15% Er^{3+} -5% Yb^{3+} e 20% Er^{3+} -5% Yb^{3+} as bandas com emissões em maior intensidade foram obtidas nas amostras tratadas a 600°C, todas correspondendo a região do vermelho (660nm).

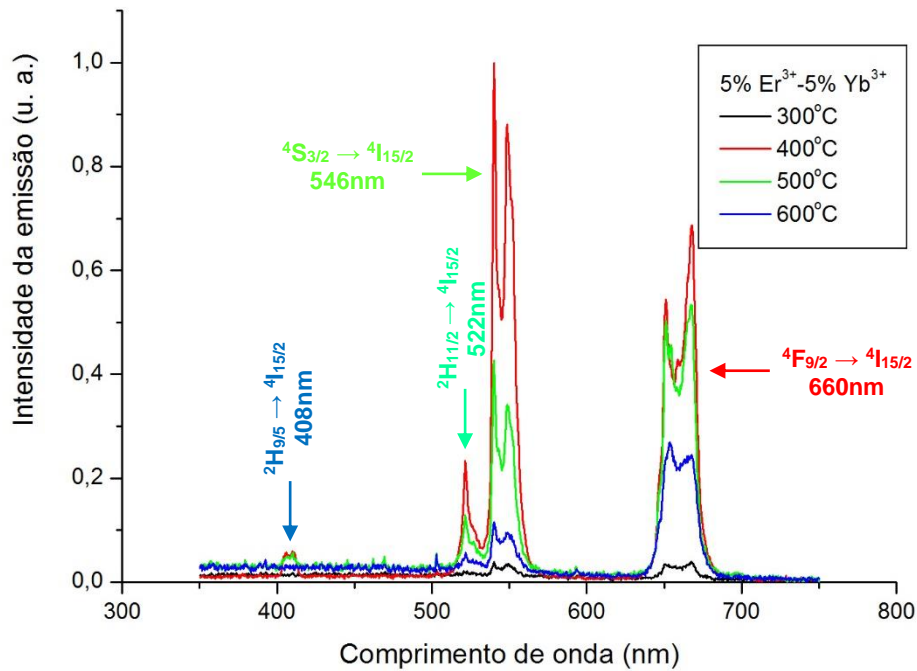


Figura 4.11- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

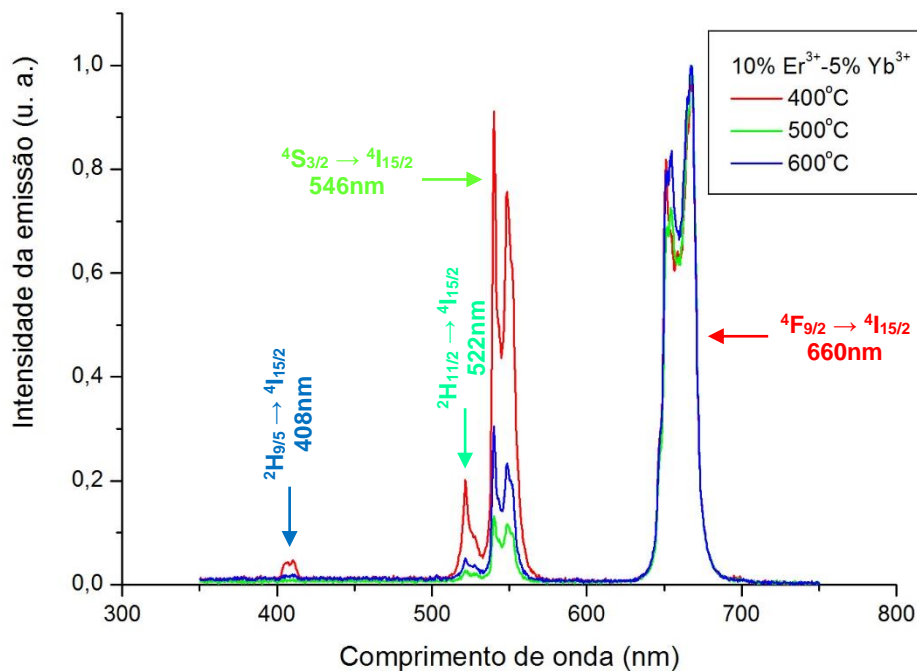


Figura 4.12- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 10%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.

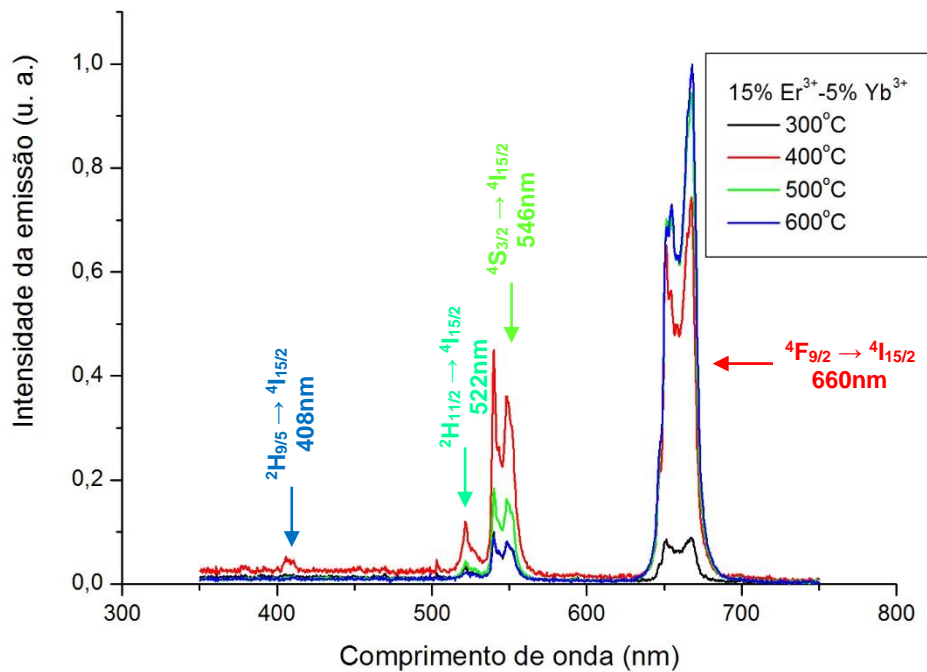


Figura 4.13- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 15%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

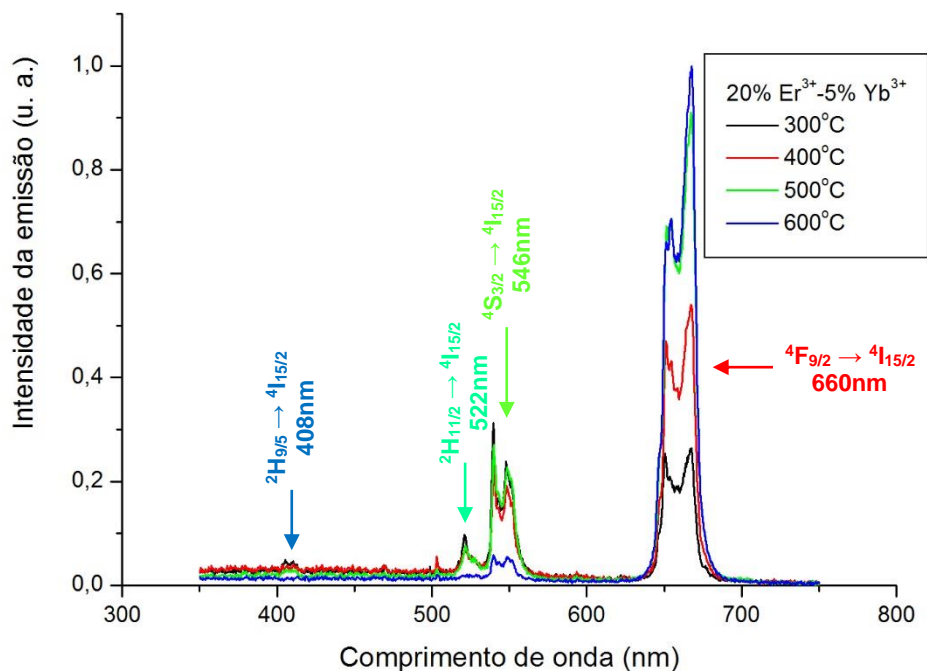


Figura 4.14- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 20%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

Nas Figuras 4.15 - 4.18, foram feitas comparações entre os espectros de emissão das amostras variando-se a concentração dos íons Er³⁺ e fixando-se a temperatura de tratamento térmico.

Nas amostras tratadas termicamente a 300°C (Figura 4.15) e 400°C (Figura 4.16), as bandas com emissões em maior intensidade foram obtidos, respectivamente, nas amostras co-dopadas a 20%Er³⁺-5%Yb³⁺ e 5%Er³⁺-5%Yb³⁺, ambas correspondendo a região do verde (546nm). Nas amostras tratadas termicamente a 500°C (Figura 4.17) e 600°C (Figura 4.18), as bandas com emissões em maior intensidade foram obtidos nas amostras co-dopadas a 15%Er³⁺-5%Yb³⁺, ambas correspondendo a região do vermelho (660nm).

Com exceção das amostras co-dopadas/tratadas a 20%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C e 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C, cuja intensidade da emissão no verde (546nm) foi superior a emissão no vermelho (660nm), como também as amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C e 15%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C, as quais exibiram emissões no verde (546nm) e vermelho (660nm) com intensidades aproximadamente iguais, todas as outras, que são a maioria, apresentaram emissões no vermelho (660nm) com intensidade superior as emissões no verde (546nm).

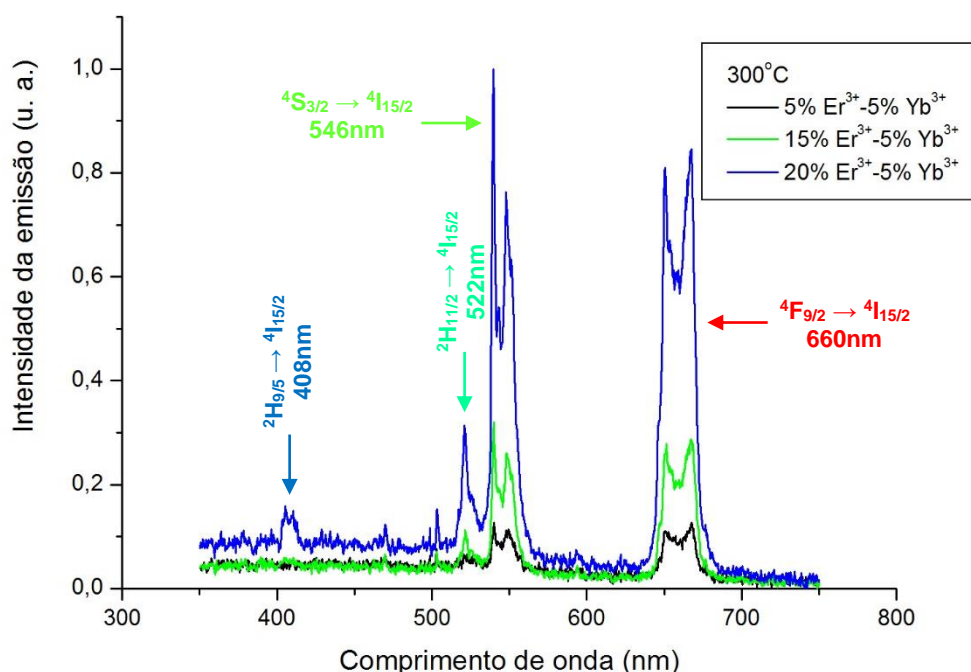


Figura 4.15- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺ e 20%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300°C.

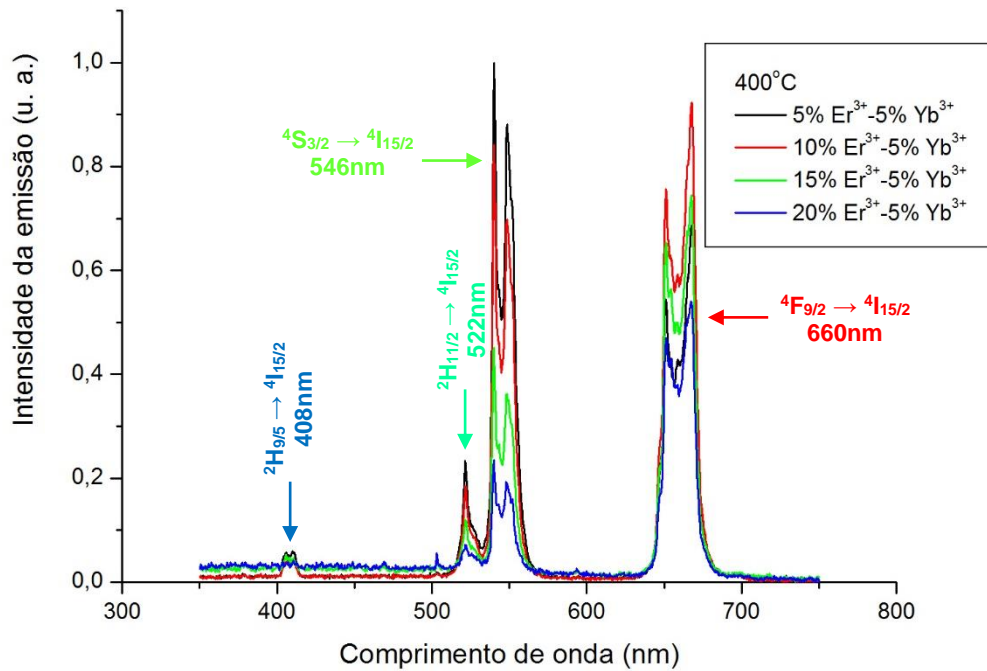


Figura 4.16- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺, 10%Er³⁺-5%Yb³⁺, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺ e 20%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 400°C.

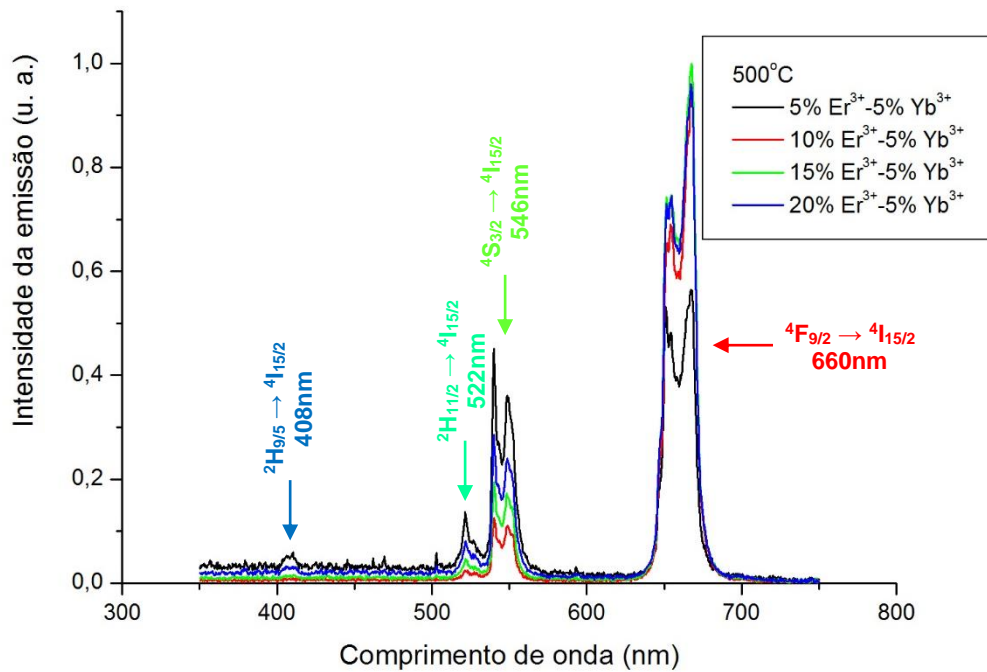


Figura 4.17- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺, 10%Er³⁺-5%Yb³⁺, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺ e 20%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 500°C.

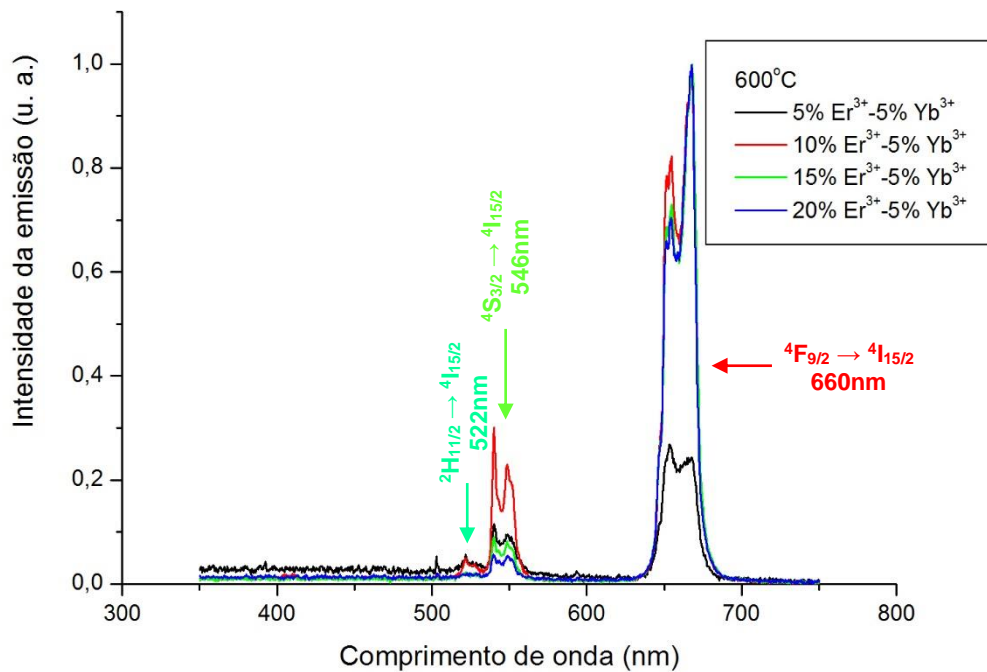


Figura 4.18- Espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺, 10%Er³⁺-5%Yb³⁺, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺ e 20%Er³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 600°C.

Na Figura 4.19 foi realizada uma comparação entre os espectros de emissão das quatro amostras que exibiram maior intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (446nm), sendo estas as amostras co-dopadas/tratadas a 10%Er³⁺-5%Yb³⁺/500°C, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺/500°C, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺/600°C e 20%Er³⁺-5%Yb³⁺/600°C. Tais amostras estão entre as oito que, dentre todas aquelas que foram preparadas, apresentaram as emissões mais intensas. Das amostras relacionadas acima, a que mostrou este efeito de forma mais acentuada foi a co-dopada/tratada a 20%Er³⁺-5%Yb³⁺/600°C, a qual obteve uma emissão no vermelho com intensidade cerca de 17,2 vezes superior a emissão no verde. Portanto, esta foi a que mais se aproximou de uma tonalidade correspondente a um vermelho puro (Figura 4.20).

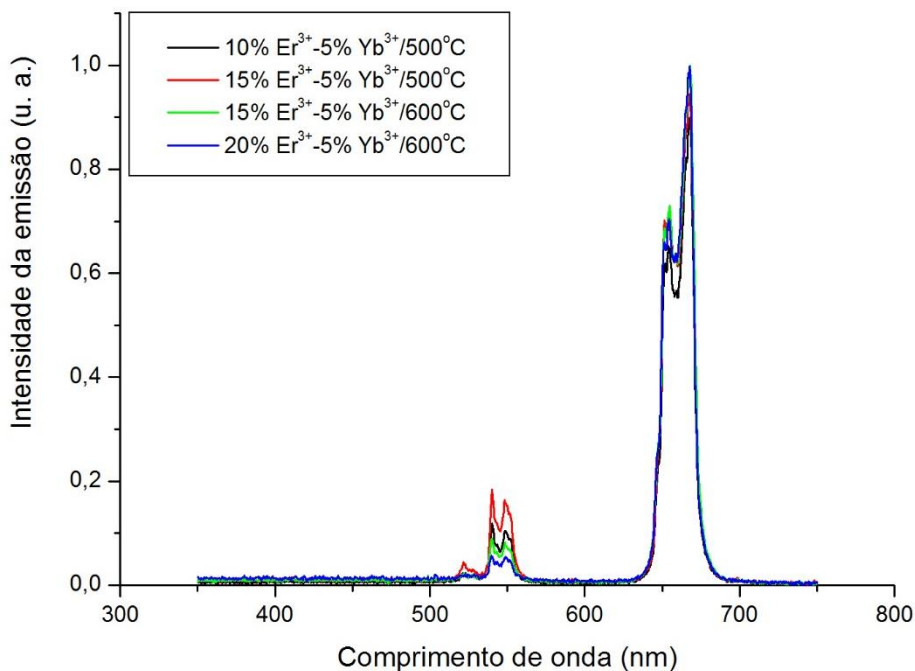


Figura 4.19- Espectros de emissão das quatro amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+} que exibiram maior intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (446nm).

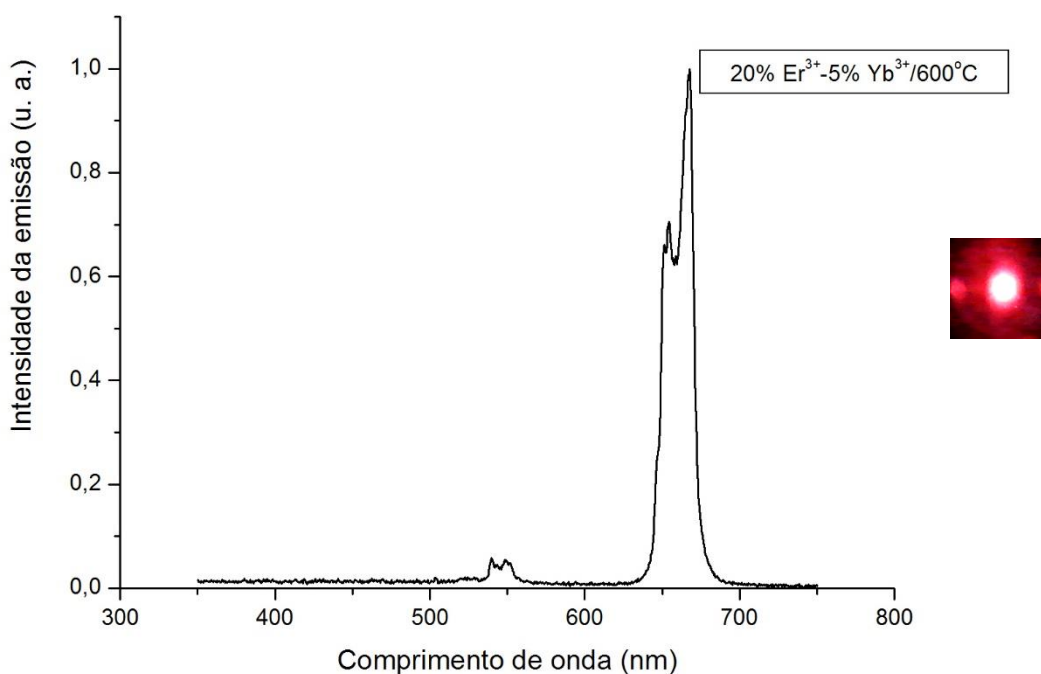


Figura 4.20- Espectro de emissão da amostra co-dopada a 20% Er^{3+} -5% Yb^{3+} e tratada termicamente a 600°C.

A partir dos resultados apresentados, constatou-se que a intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (546nm) apresentou uma

tendência de crescimento com o aumento simultâneo da concentração dos íons Er^{3+} nas amostras e da temperatura de tratamento térmico destas.

4.2.1- Possível mecanismo de CAE para as amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+}

Através de diversos experimentos relatados na literatura [10-16], verificou-se que nas amostras co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+} dois fótons participam do processo de conversão ascendente de energia para as emissões no verde (522 e 546nm) e vermelho (660nm), enquanto que a emissão no azul (408nm) envolve três fótons. Um mecanismo possível para a emissão por CAE é apresentado no diagrama simplificado de níveis de energia a seguir (Figura 4.21). A excitação dos íons Er^{3+} foi atribuída principalmente a TE dos íons Yb^{3+} excitados. As linhas tracejadas (1), (2), (3) e (4) na Figura 4.21 representam esse processo dominante. As emissões no verde e vermelho são principalmente originadas pelos seguintes processos: os íons Yb^{3+} são excitados do nível $^2\text{F}_{7/2}$ para o nível $^2\text{F}_{5/2}$ sob bombeamento a 980nm, então, estes íons transferem a energia armazenada para os íons Er^{3+} que são excitados do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o estado $^4\text{I}_{11/2}$. Depois, uma segunda TE promove os íons Er^{3+} do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. Finalmente, a relaxação não radioativa da população do nível $^4\text{F}_{7/2}$ para os próximos níveis mais abaixo ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$) originam as emissões no verde e vermelho relacionadas as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. É importante notar que além da alimentação do nível $^4\text{F}_{9/2}$ através da relaxação não radiativa do nível $^4\text{S}_{3/2}$, o evento TE representado por (3) na Figura 4.21 também pode ocorrer, promovendo os íons do nível $^4\text{I}_{13/2}$ para o nível $^4\text{F}_{9/2}$. Por outro lado, a emissão no azul (408nm) é devido à alimentação do nível $^4\text{F}_{9/2}$ através da relaxação não radiativa do nível $^4\text{F}_{7/2}$ seguido por um evento TE, representado pela linha pontilhada (4) na Figura 4.21, que promove os íons Er^{3+} para o nível $^2\text{H}_{9/2}$. Outro caminho TE eficiente que pode ser relacionado a emissão em 408nm é a alimentação do nível $^4\text{I}_{13/2}$ através da relaxação não radiativa $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ seguido por um evento TE que promove os íons Er^{3+} para o nível $^4\text{F}_{9/2}$. Na sequência, o evento TE representado por (4) na Figura 4.21, leva os íons Er^{3+} para o nível $^2\text{H}_{9/2}$. Finalmente a transição $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ origina a emissão em 408nm [17].

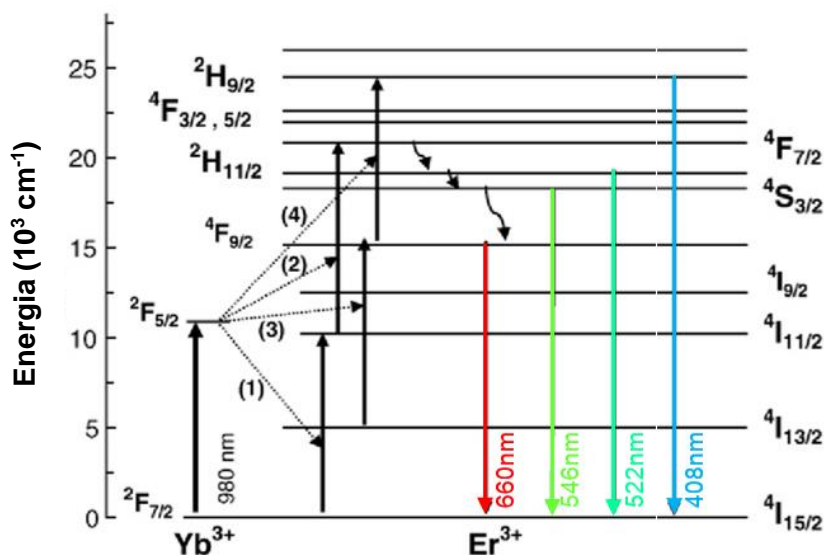


Figura 4.21- As setas sólidas ascendentes e descendentes indicam a excitação (por transferência de energia ou por absorção óptica) e as transições radiativas por CAE, respectivamente. As setas pontilhadas e as setas onduladas denotam a transferência de energia e o relaxamento não radiativo, respectivamente [17].

4.3- Comparativo entre as luminescências das amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺

Comparando-se as emissões das amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺, quando tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C (Figuras 4.22 - 4.24), verificou-se que a introdução dos íons Yb³⁺ (5% em mol) alterou o perfil espectral da maioria destas amostras em relação àquelas que não foram dopadas com estes íons, resultando em mudanças na tonalidade da cor emitida, como também em um aumento significativo na intensidade da emissão de boa parte destas. Constatou-se ainda o surgimento de uma emissão pouco intensa no azul (408nm, transição ²H_{9/5} → ⁴I_{15/2} do Er³⁺) nas amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C, 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/500°C e 10%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C em relação àquelas que não foram dopadas com íons Yb³⁺.

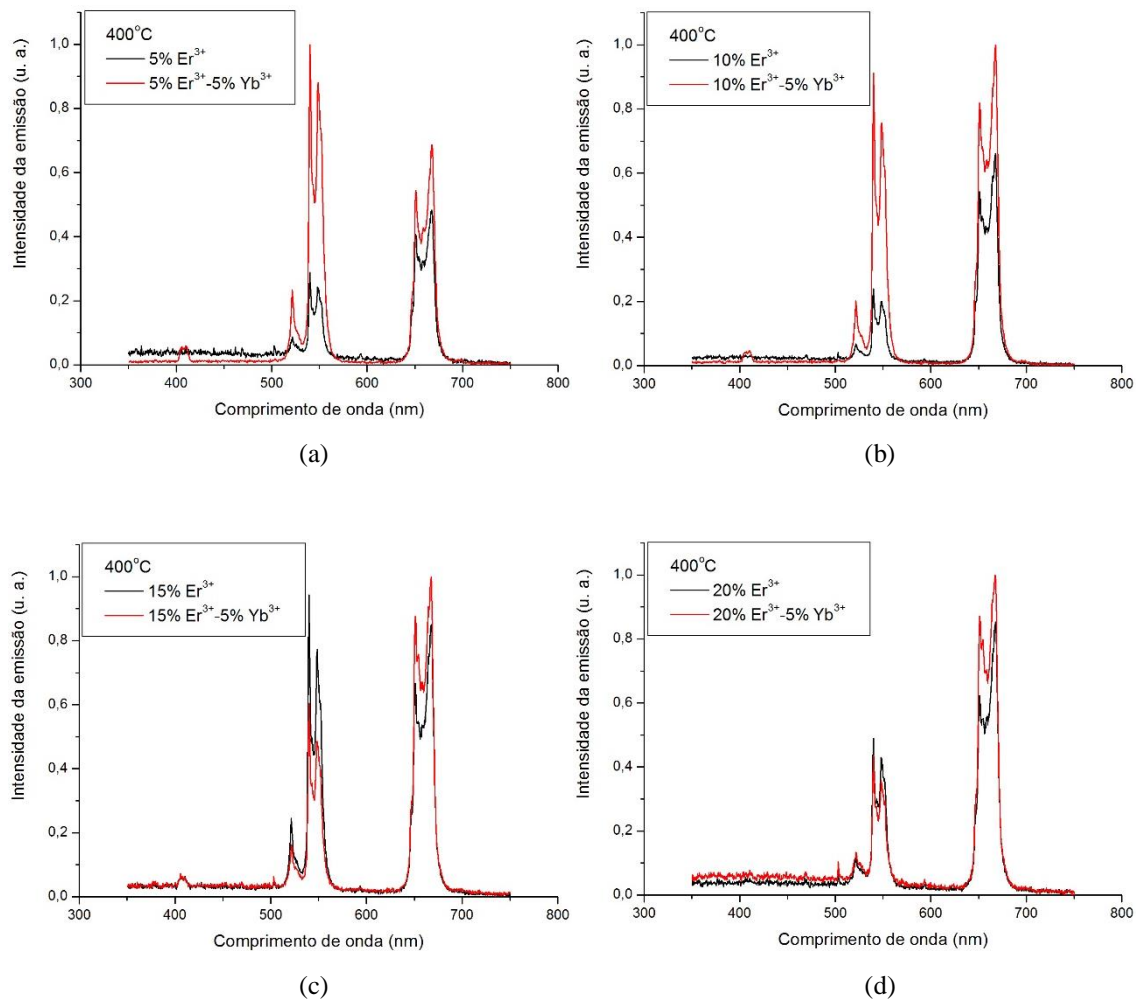
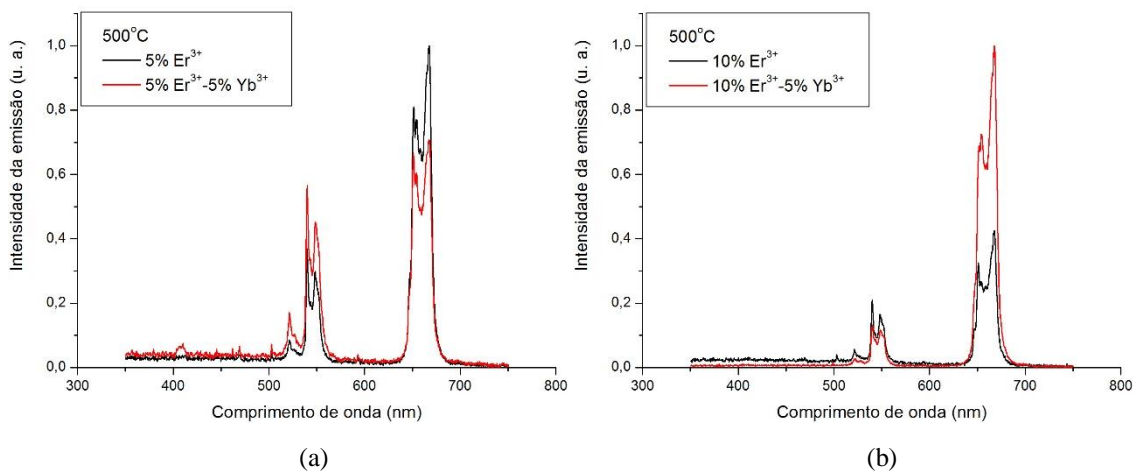


Figura 4.22- Comparativo entre os espectros de emissão das amostras dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} - Yb^{3+} quando tratadas termicamente a 400°C .



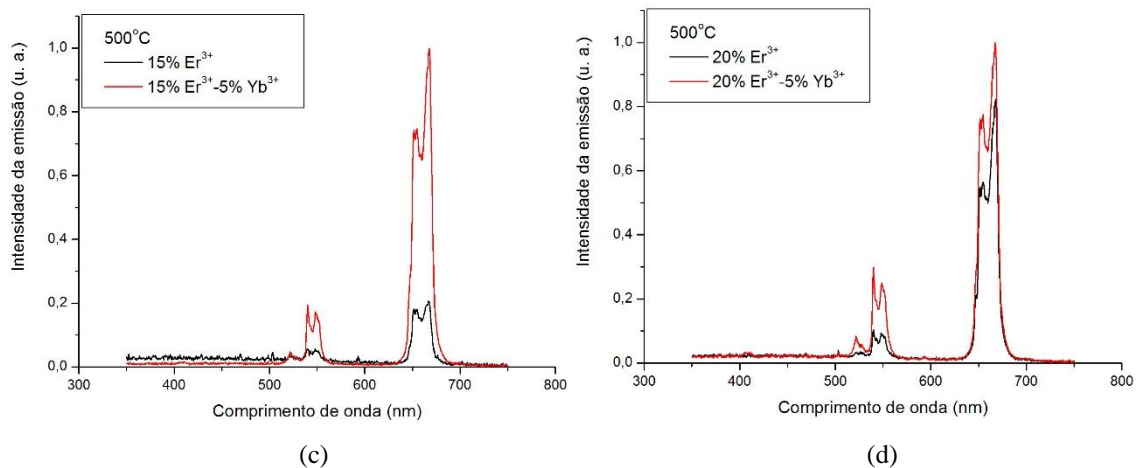


Figura 4.23- Comparativo entre os espectros de emissão das amostras dopadas com Er^{3+} e co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+} quando tratadas termicamente a 500°C .

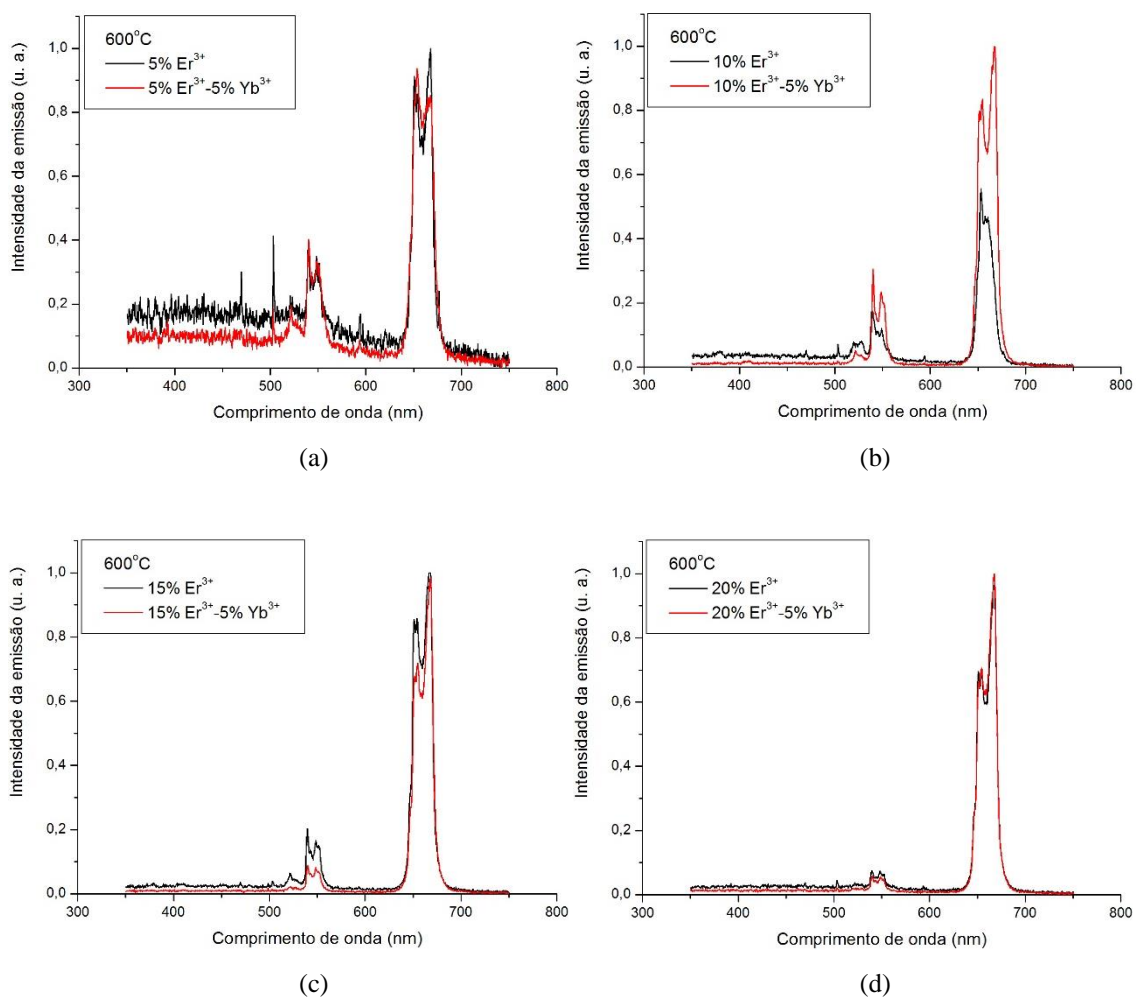


Figura 4.24- Comparativo entre os espectros de emissão das amostras dopadas com Er^{3+} e co-dopadas com Er^{3+} - Yb^{3+} quando tratadas termicamente a 600°C .

4.4- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+}

As amostras foram sintetizadas com uma percentagem em mol de 5% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 10% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nestas e foram submetidas a tratamentos térmicos a 300, 400, 500 e 600°C por 2h. Todas as amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por conversão ascendente de energia da região do infravermelho para a região do visível, no entanto, os espectros de emissão das amostras co-dopadas/tratadas a 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} /300°C e 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} /300°C não foram coletados, pois as mesmas não apresentaram luminescência em intensidade suficiente.

A partir dos espectros das amostras (Figuras 4.25 - 4.28), pode-se observar em todas estas emissões nas regiões do azul, verde, amarelo e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 489, 543, 585 e 620nm e as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ do Tb^{3+} , respectivamente, conforme as transições eletrônicas indicadas na Figura 3.1 [18-23].

Constatou-se ainda que a intensidade da emissão no verde (543nm) foi superior a intensidade das outras bandas de emissões em todas as amostras. Verificou-se também que nas amostras co-dopadas a 5% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.25) a emissão em maior intensidade foi obtida na amostra tratada a 400°C, ocorrendo o mesmo nas amostras co-dopadas a 10% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.26). Nas amostras co-dopadas a 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.27) a emissão em maior intensidade foi obtida na amostra tratada a 500°C, ocorrendo o mesmo nas amostras co-dopadas a 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.28).

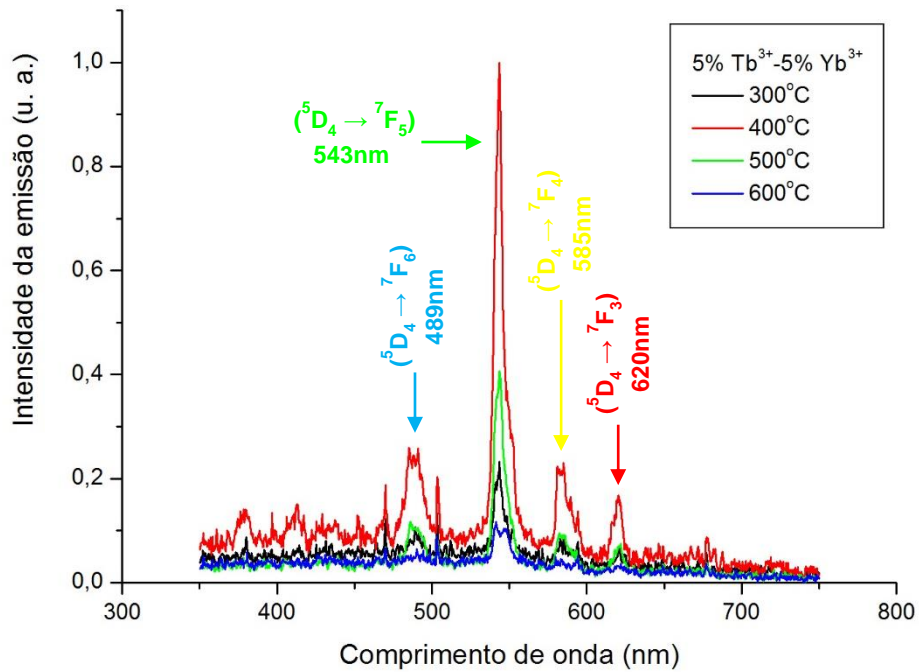


Figura 4.25- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5%Tb³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

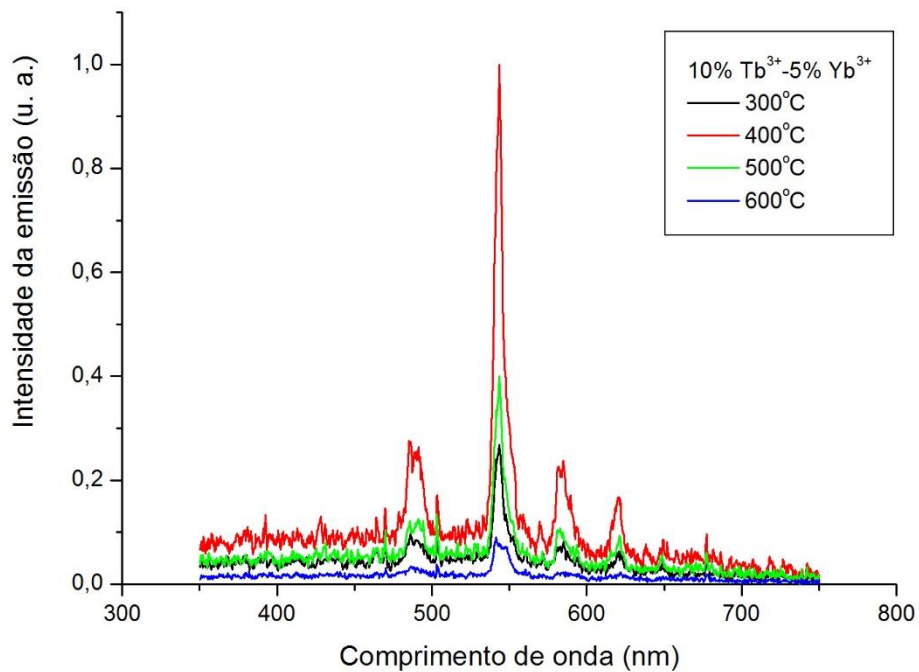


Figura 4.26- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 10%Tb³⁺-5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

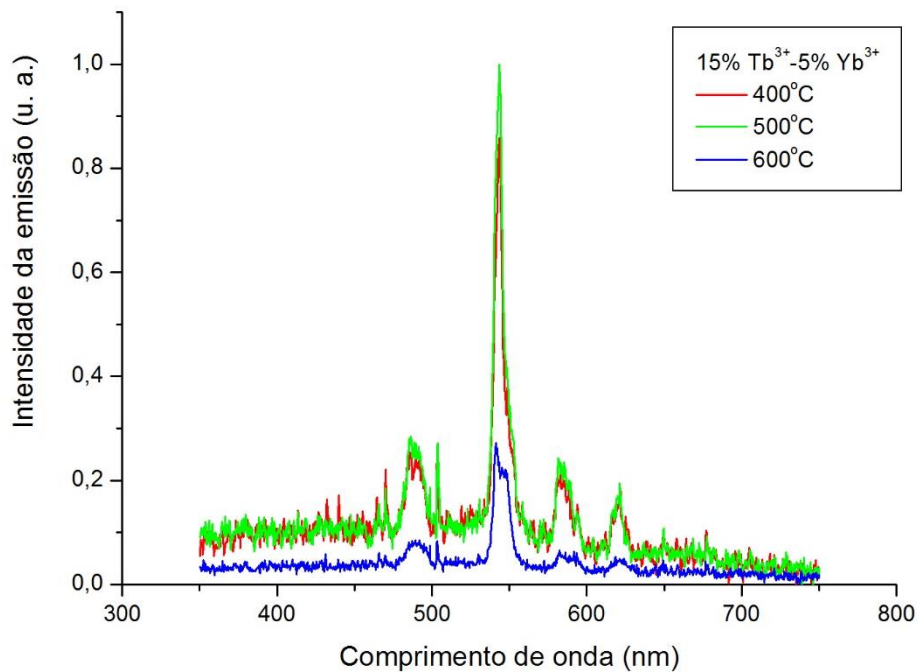


Figura 4.27- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.

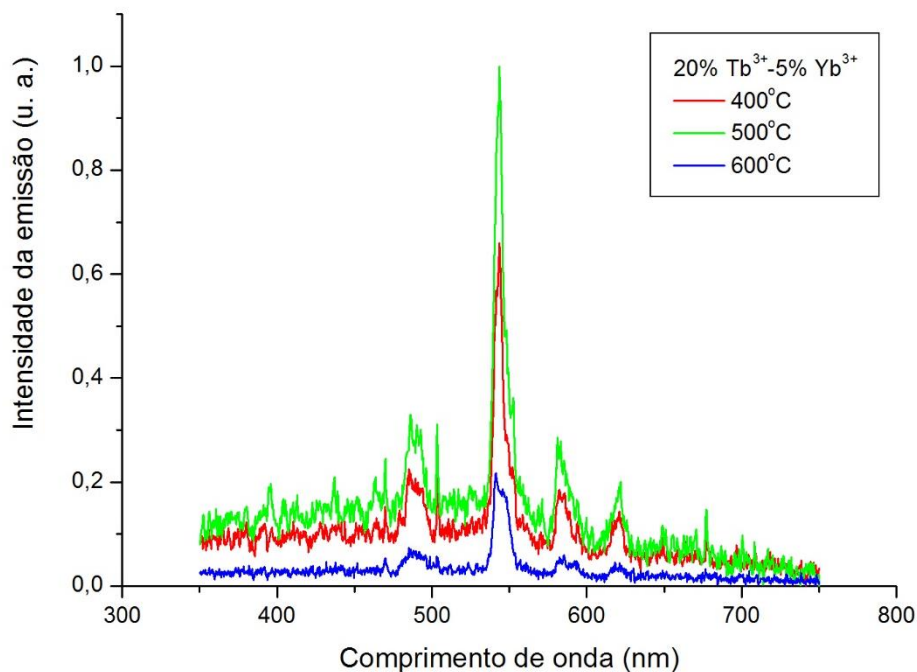


Figura 4.28- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.29 e 4.30 mostram os espectros de emissão das amostras co-dopadas a 5% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 10% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} quando tratadas termicamente a 400°C e 500°C. Observando

esses espectros, verificou-se que não houve mudanças significativas no perfil espectral das amostras variando-se tanto a concentração dos íons Tb^{3+} , como também a temperatura de tratamento térmico. Ou seja, não houve alterações expressivas na tonalidade da cor emitida por estas, a qual foi predominantemente verde. No entanto, comparando a intensidade das emissões para uma dada temperatura de tratamento térmico, observou-se que nas amostras tratadas a $400^{\circ}C$ a emissão em maior intensidade foi obtida na amostra co-dopada a $10\%Tb^{3+}-5\%Yb^{3+}$ (Figura 4.31) e para as amostras tratadas a $500^{\circ}C$ foi obtida na amostra co-dopada a $20\%Tb^{3+}-5\%Yb^{3+}$ (Figura 4.32).

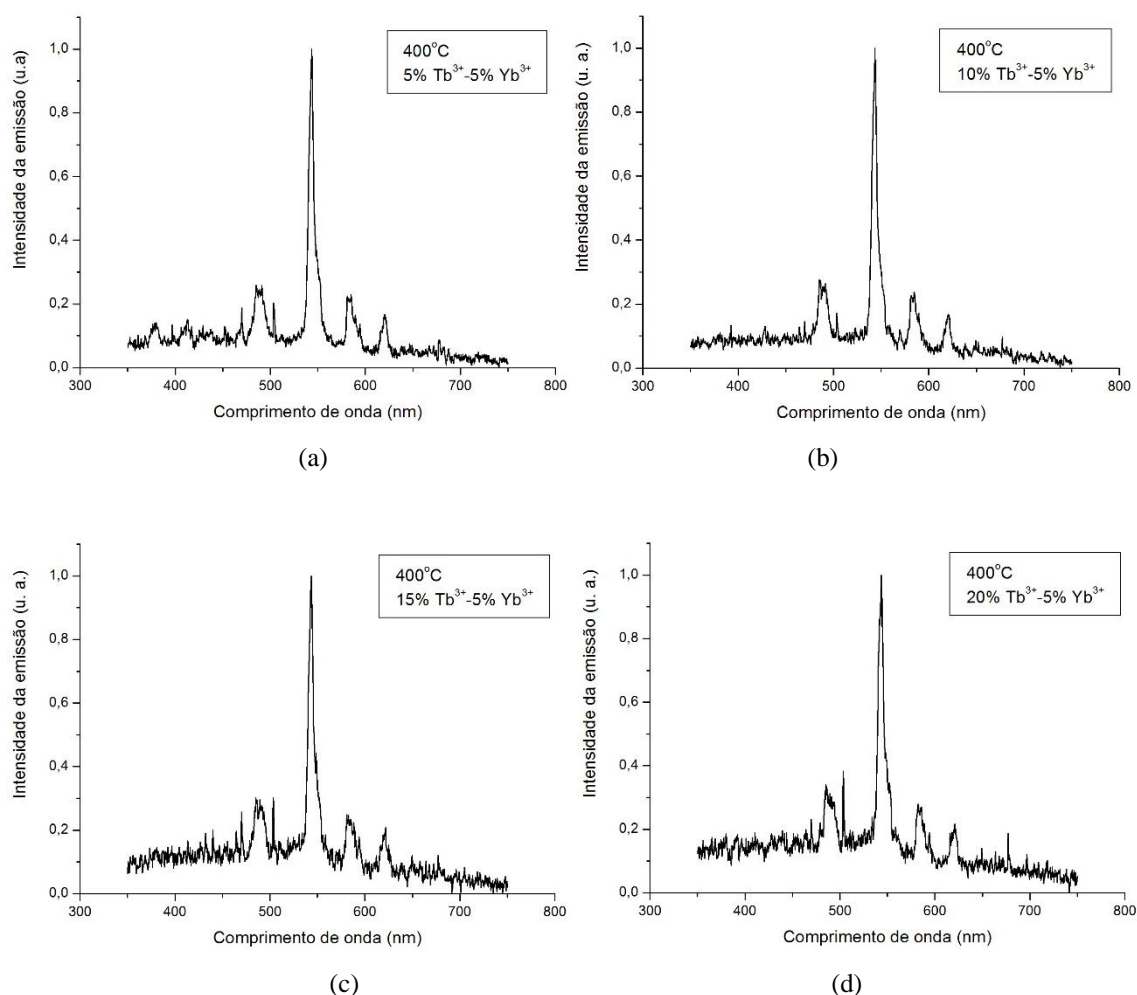


Figura 4.29- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a $5\%Tb^{3+}-5\%Yb^{3+}$, $10\%Tb^{3+}-5\%Yb^{3+}$, $15\%Tb^{3+}-5\%Yb^{3+}$ e $20\%Tb^{3+}-5\%Yb^{3+}$ e tratadas termicamente a $400^{\circ}C$.

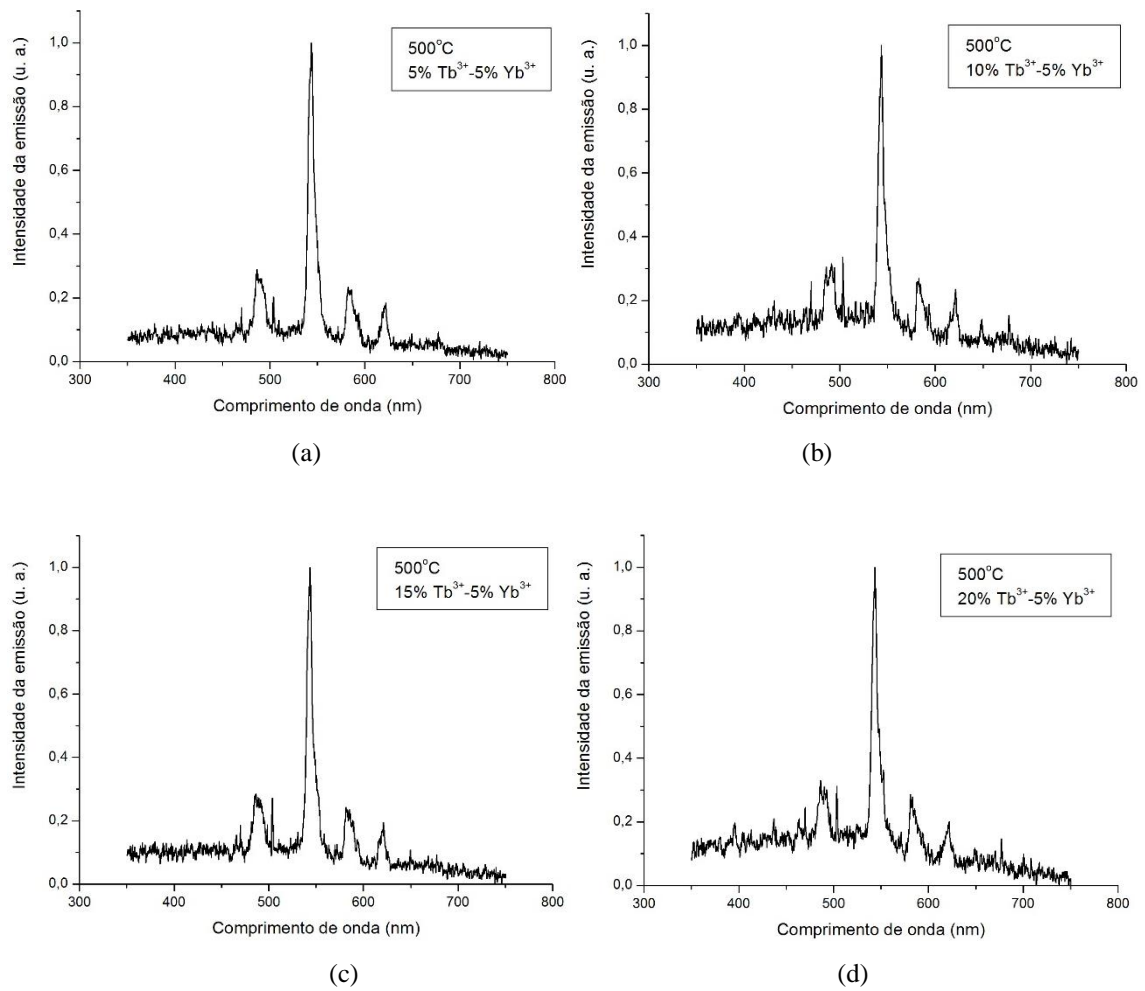


Figura 4.30- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a $5\%Tb^{3+}$ - $5\%Yb^{3+}$, $10\%Tb^{3+}$ - $5\%Yb^{3+}$, $15\%Tb^{3+}$ - $5\%Yb^{3+}$ e $20\%Tb^{3+}$ - $5\%Yb^{3+}$ e tratadas termicamente a $500^{\circ}C$.

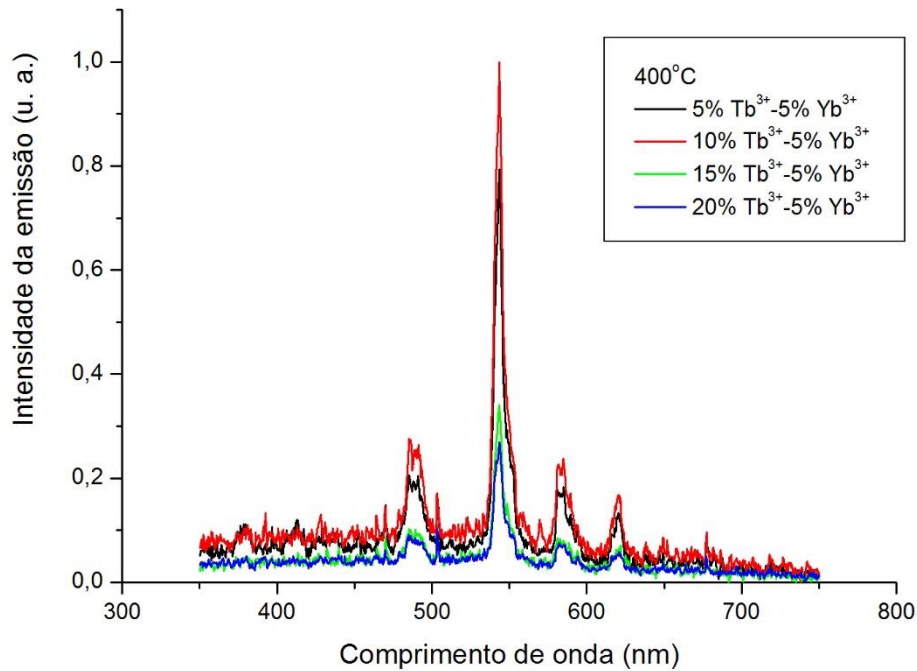


Figura 4.31- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 10% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 400°C.

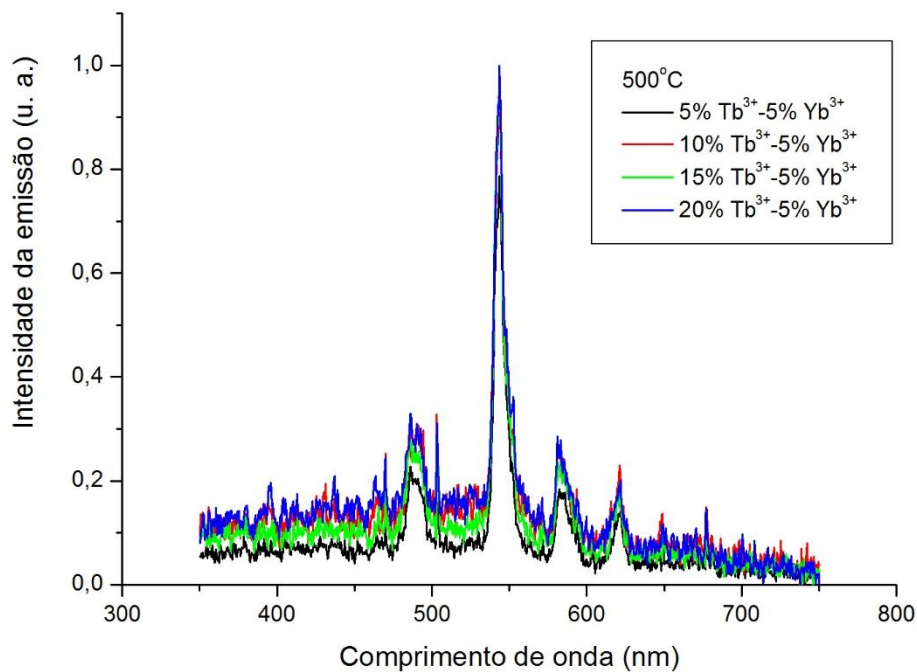


Figura 4.32- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 5% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 10% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} , 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 500°C.

Na Figura 4.33, foi realizada uma comparação entre os espectros de emissão das cinco amostras que, dentre todas aquelas que foram preparadas, apresentaram as emissões mais intensas, sendo estas as amostras co-dopadas/tratadas a 5% Tb³⁺-5% Yb³⁺/400°C, 10% Tb³⁺-5% Yb³⁺/400°C, 10% Tb³⁺-5% Yb³⁺/500°C, 15% Tb³⁺-5% Yb³⁺/500°C e 20% Tb³⁺-5% Yb³⁺/500°C. Destas a que exibiu maior intensidade de emissão foi a amostra co-dopada/tratada a 10%Er³⁺-5% Yb³⁺/400°C. Tal amostra obteve uma emissão no verde (543nm) com intensidade cerca de 3,6 vezes superior ao segundo pico mais intenso, o que lhe confere uma tonalidade verde (Figura 4.34).

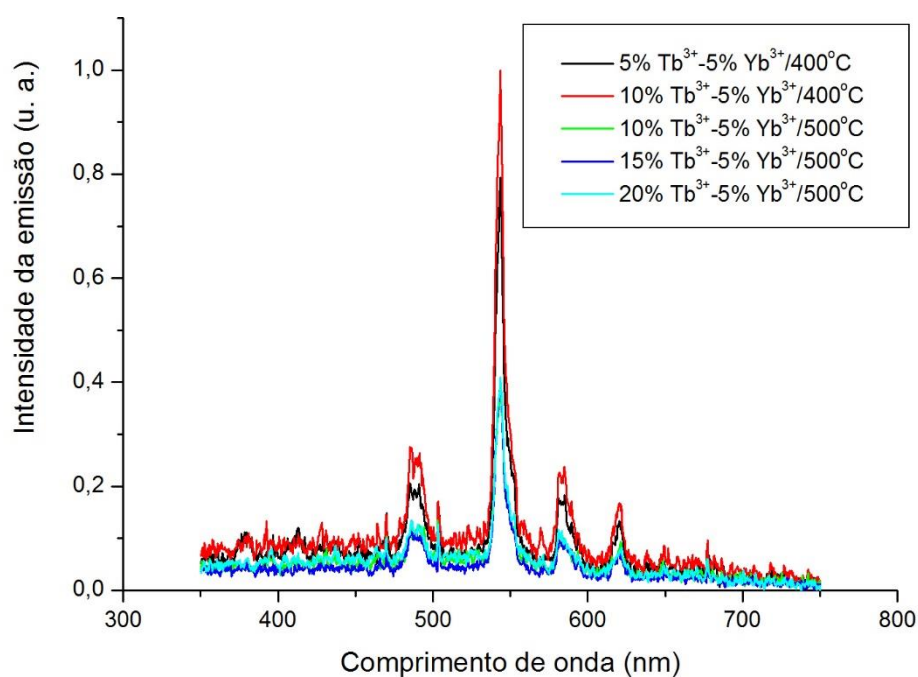


Figura 4.33- Espectros de emissão das cinco amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb³⁺-Yb³⁺ que apresentaram as emissões mais intensas.

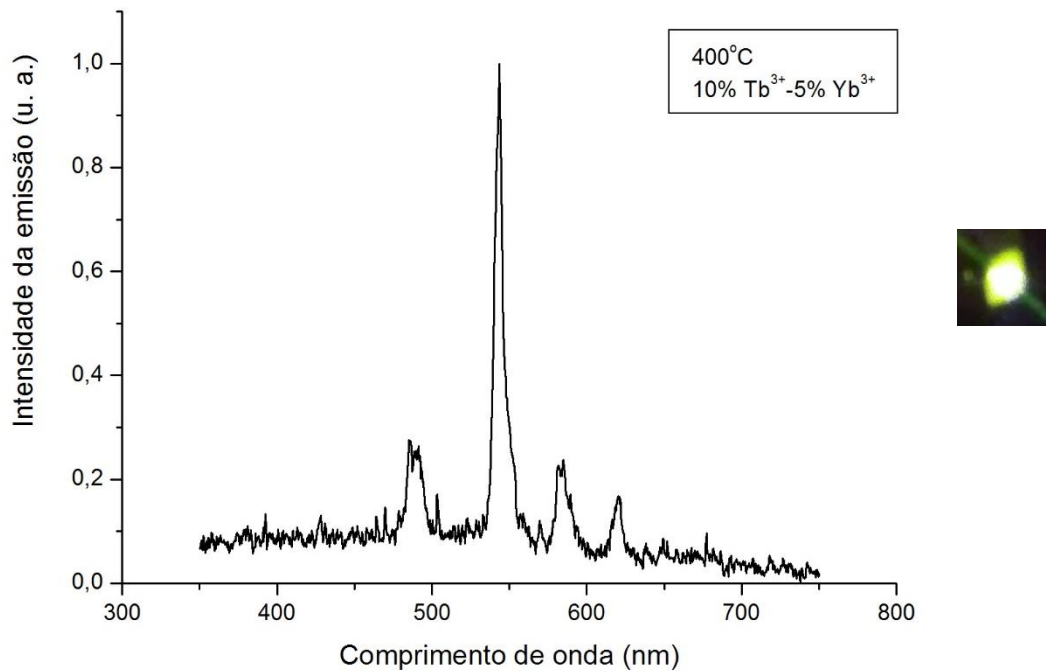


Figura 4.34- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo co-dopada a 10% Tb³⁺-5% Yb³⁺ e tratada termicamente a 400°C.

4.4.1- Possível mecanismo de CAE para as amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb³⁺-Yb³⁺

Os possíveis mecanismos envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia das amostras co-dopadas com Tb³⁺-Yb³⁺ e excitadas por radiação infravermelha (980nm) estão esquematicamente indicados no diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 4.35. Conforme referências [18-21], dois fótons do bombeamento *laser* são necessários para popular o nível emissor ⁵D₄ de um íon Tb³⁺. Inicialmente, os íons Yb³⁺ são excitados do estado fundamental ²F_{7/2} para o estado ²F_{5/2} pela absorção de um fóton incidente do bombeamento *laser* (980nm). Em seguida, um par de íons Yb³⁺ excitados no estado ²F_{5/2} transferem cooperativamente sua energia para um íon Tb³⁺ vizinho que se encontra no estado fundamental, promovendo-o para o nível ⁵D₄. Subsequentemente, os íons Tb³⁺ relaxam radiativamente do estado ⁵D₄ para os estados ⁷F_j (j = 6, 5, 4 e 3) menos energéticos, resultando em emissões na região do visível em torno de 489, 543, 585 e 620nm, respectivamente.

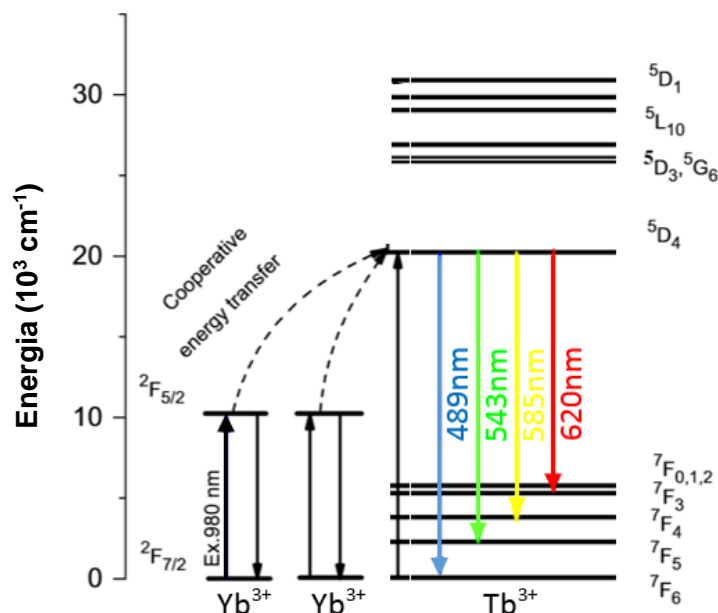


Figura 4.35- Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Tb^{3+} e possível mecanismo upconversion para as amostras co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+} sob excitação *laser* a 980nm [18].

4.5- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+}

As amostras foram sintetizadas com uma percentagem em mol de 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nessas e foram submetidas a tratamentos térmicos a 300, 400, 500 e 600°C por 2h. Todas as amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por conversão ascendente de energia da região do infravermelho para a região do visível, no entanto, o espectro de emissão das amostras co-dopadas/tratadas a 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} /300°C e 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} /600°C não foram coletados, pois as mesmas não apresentaram luminescência em intensidade suficiente.

A partir dos espectros das amostras (Figuras 4.36 - 4.39), pode-se observar emissões nas regiões do azul e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 451, 479, 649 e 658nm e as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} , respectivamente. A única exceção foi a amostra co-dopada/tratada a 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} /600°C, a qual não apresentou as emissões centradas em 451 e 658nm (Figura 3.4) [24-29].

Constatou-se também que a intensidade da emissão no azul (479nm) foi superior a intensidade das outras bandas de emissões em todas as amostras, conferindo a estas uma tonalidade predominantemente azul. Verificou-se ainda que nas amostras co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} (Figura 4.36) a emissão em maior intensidade foi obtida na amostra tratada a 500°C. Nas amostras co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} (Figura 4.37) a emissão em maior intensidade foi obtida na amostra tratada a 400°C, ocorrendo o mesmo nas amostras co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.38). Nas amostras co-dopadas a 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.39) a emissão em maior intensidade foi obtida na amostra tratada a 600°C.

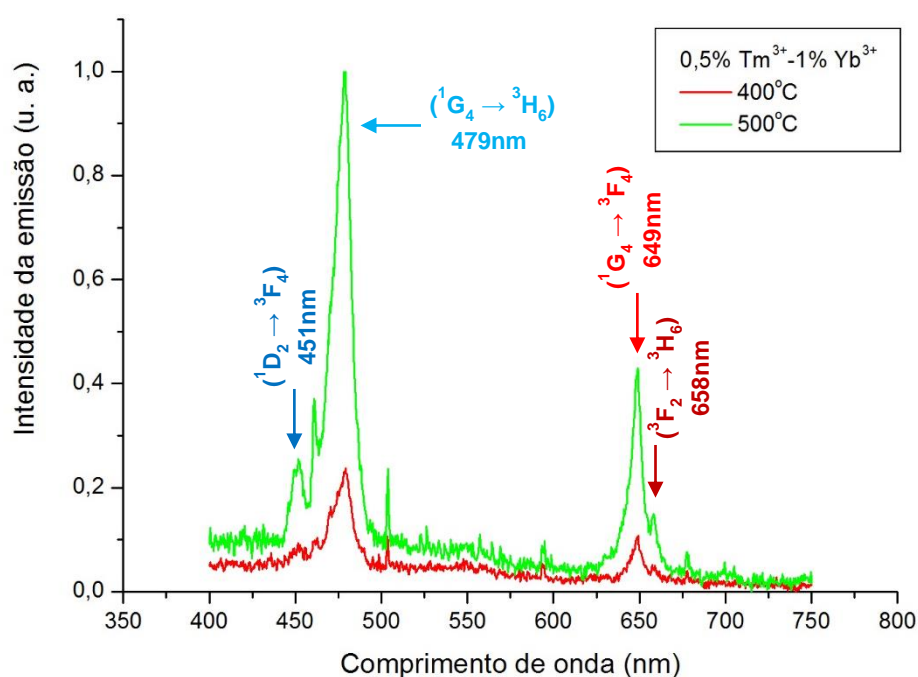


Figura 4.36- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 400 e 500°C.

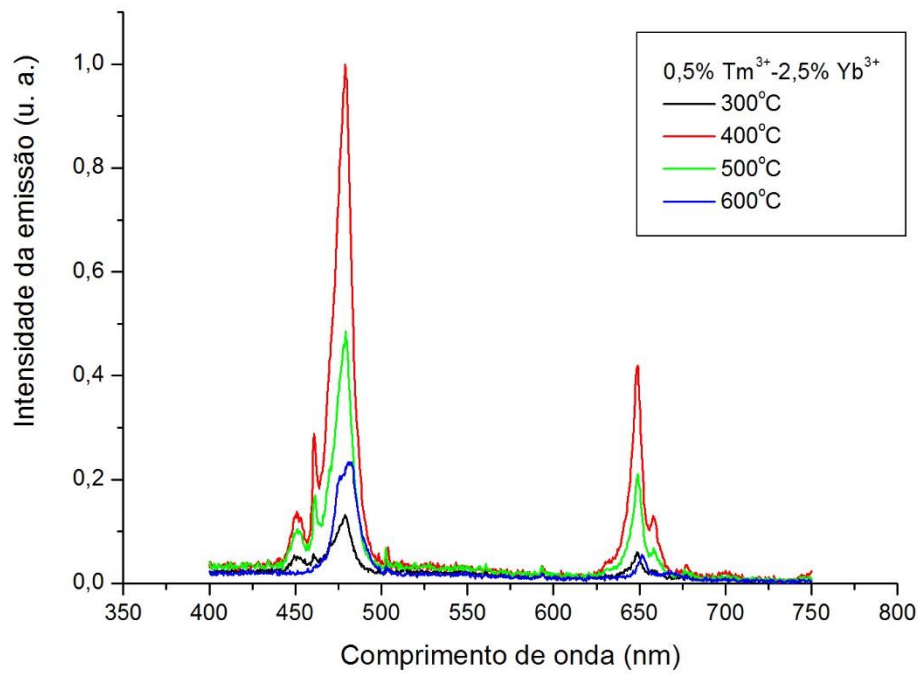


Figura 4.37- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 0,5% Tm³⁺-2,5% Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

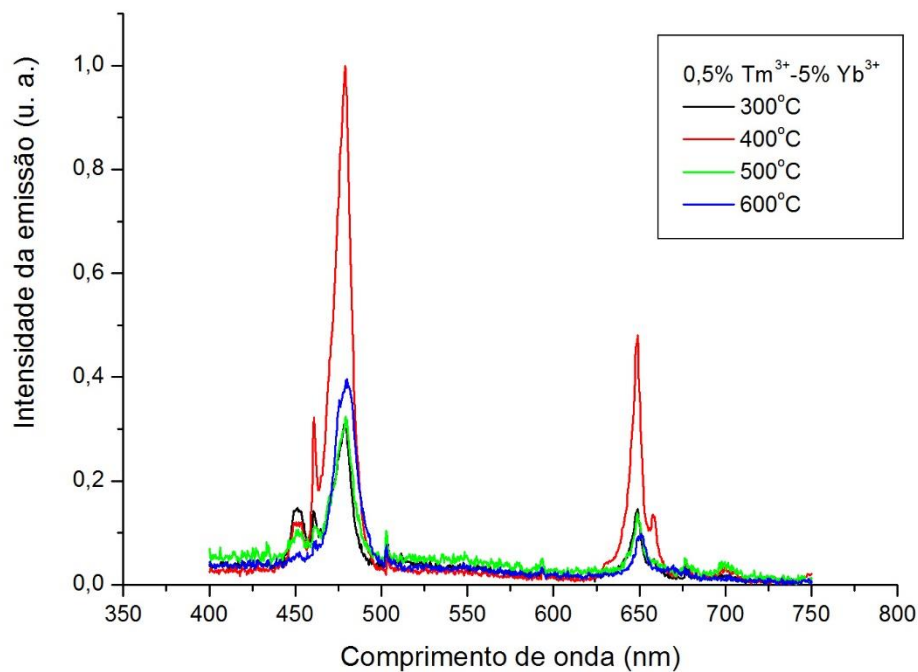


Figura 4.38- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 0,5% Tm³⁺-5% Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

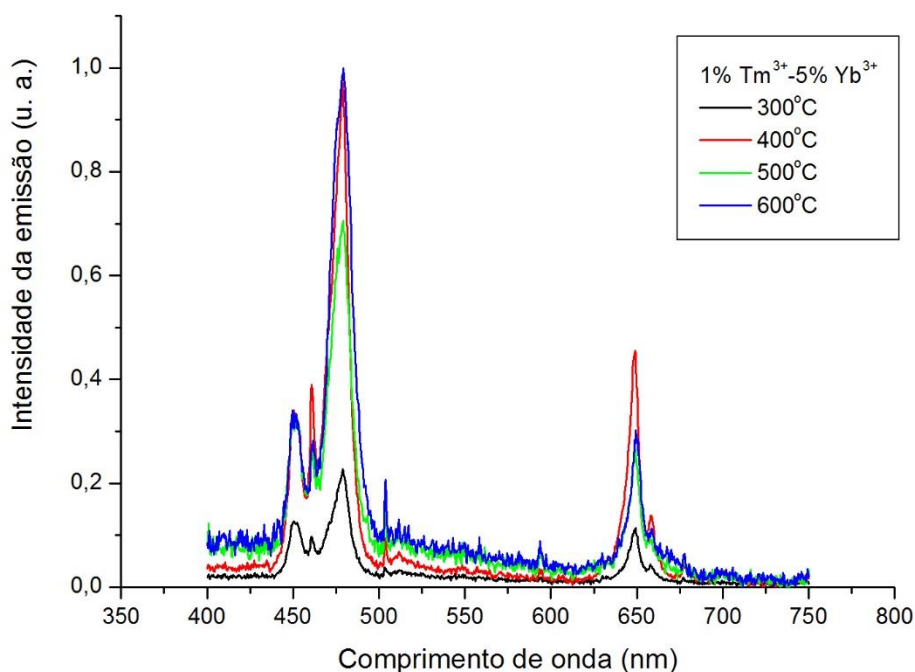


Figura 4.39- Espectro de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

Nas Figuras 4.40 - 4.43, foram feitas comparações entre os espectros de emissão das amostras variando-se a concentração dos íons Tm^{3+} e fixando-se a temperatura de tratamento térmico.

Nas amostras tratadas termicamente a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C, a emissão em maior intensidade foram obtidas, respectivamente, nas amostras co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.40), 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} (Figura 4.41), 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} (Figura 4.42) e 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} (Figura 4.43).

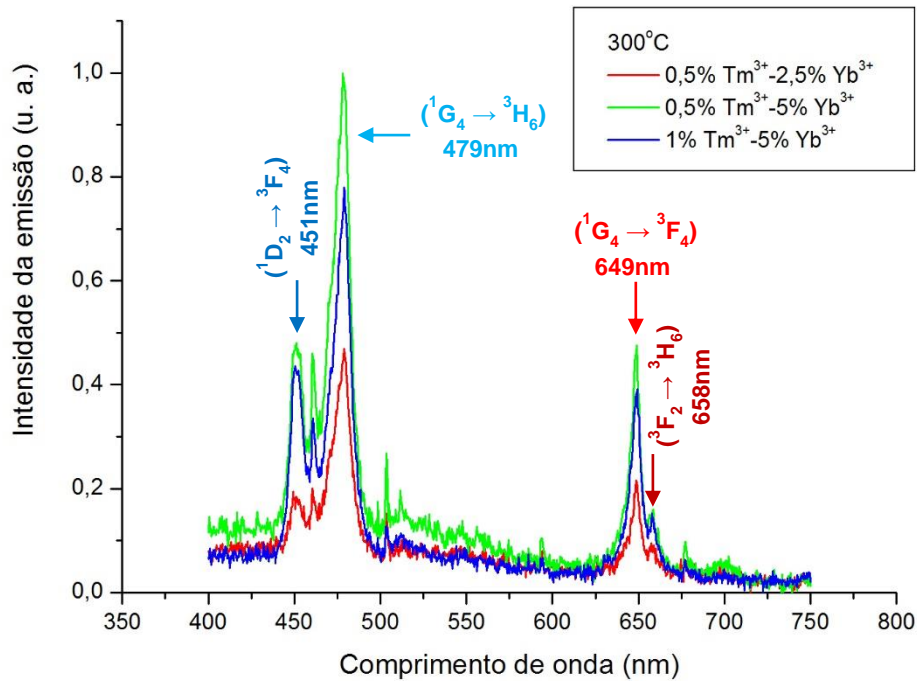


Figura 4.40- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e 1% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 300°C.

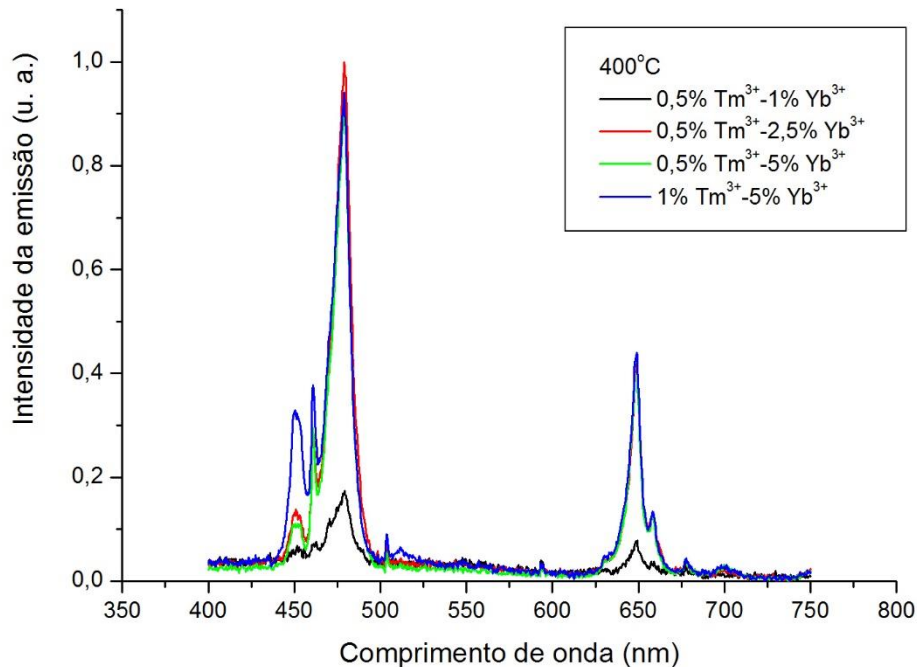


Figura 4.41- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e 1% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 400°C.

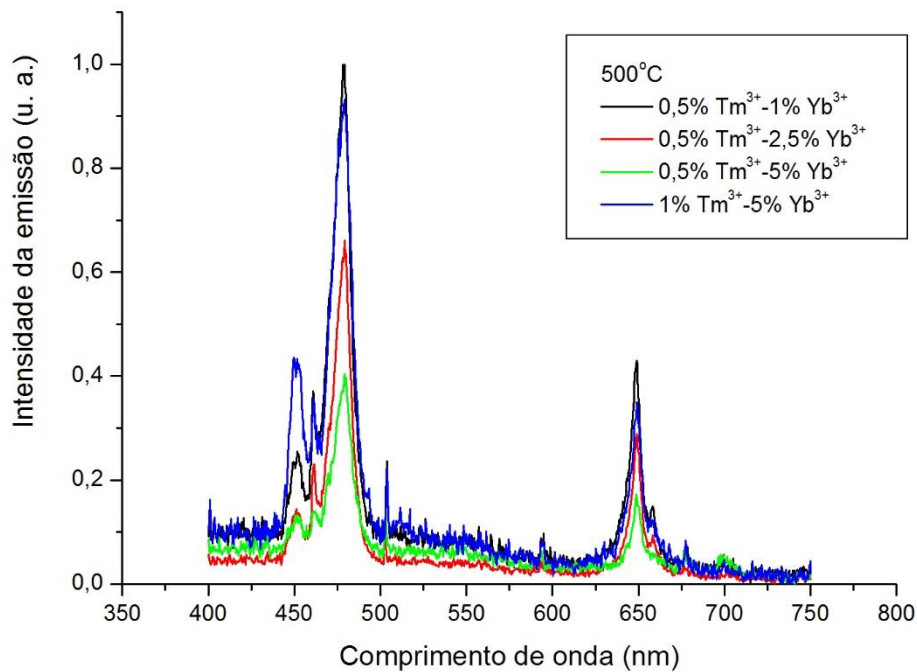


Figura 4.42- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e 1% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 500°C.

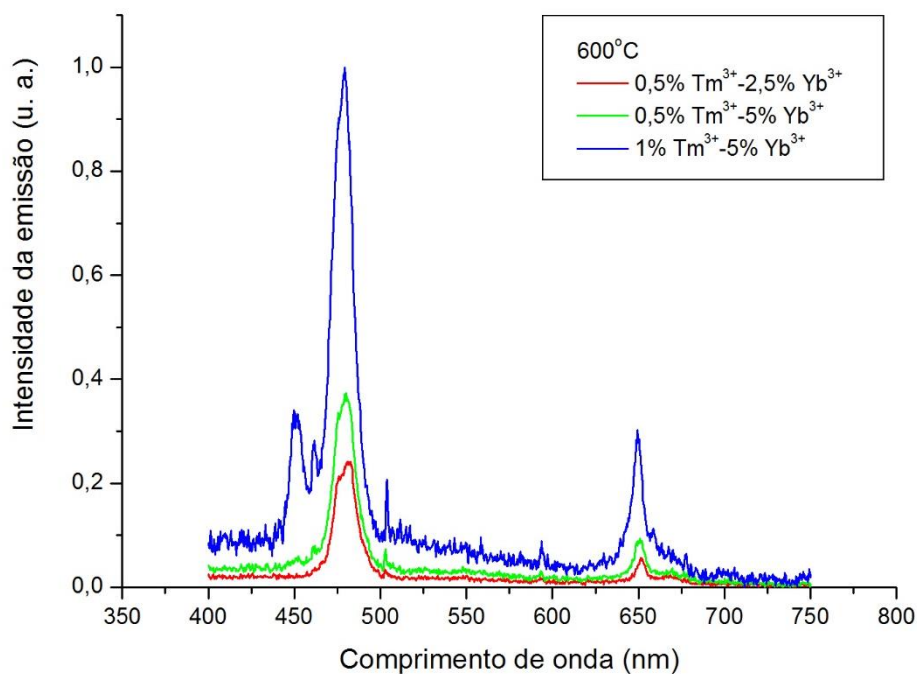


Figura 4.43- Comparativo entre as intensidades das emissões das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas a 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e 1% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} e tratadas termicamente a 600°C.

Na Figura 4.44 foi realizada uma comparação entre os espectros de emissão das cinco amostras que, dentre todas aquelas que foram preparadas, apresentaram as emissões mais intensas, sendo estas as amostras co-dopadas/tratadas a 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} /500°C, 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} /400°C, 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C, 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C e 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} /600°C. Destas a que exibiu maior intensidade relativa de emissão no azul (479nm) em relação a emissão no vermelho (649nm) foi a amostra co-dopada/tratada a 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} /600°C, a qual obteve uma emissão no azul com intensidade cerca de 3,3 vezes superior a emissão no vermelho. Portanto, esta foi a que mais se aproximou de uma tonalidade correspondente a um azul puro (Figura 4.45).

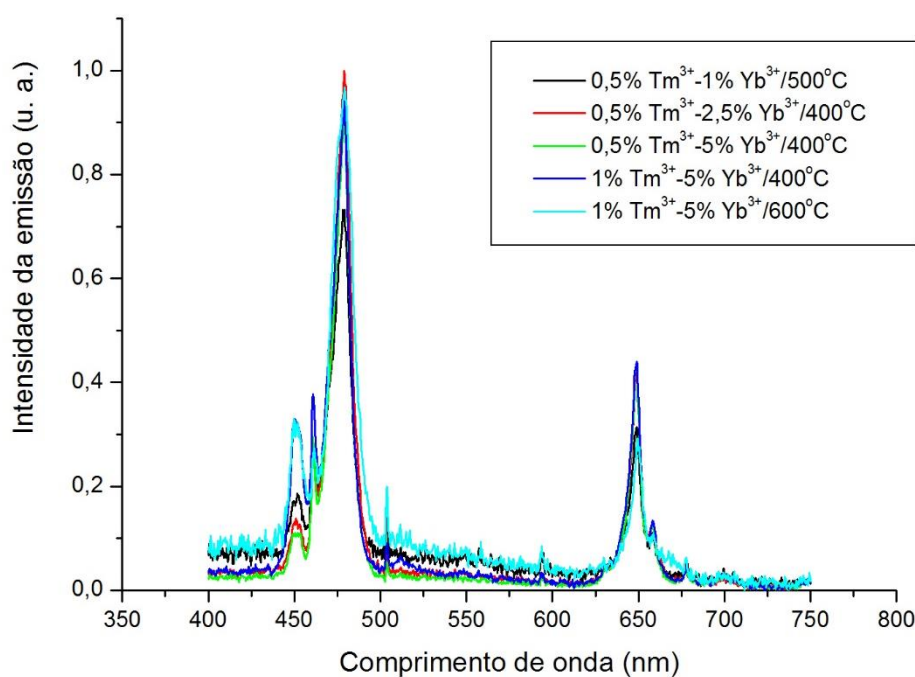


Figura 4.44- Espectros de emissão das cinco amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+} que apresentaram as emissões mais intensas.

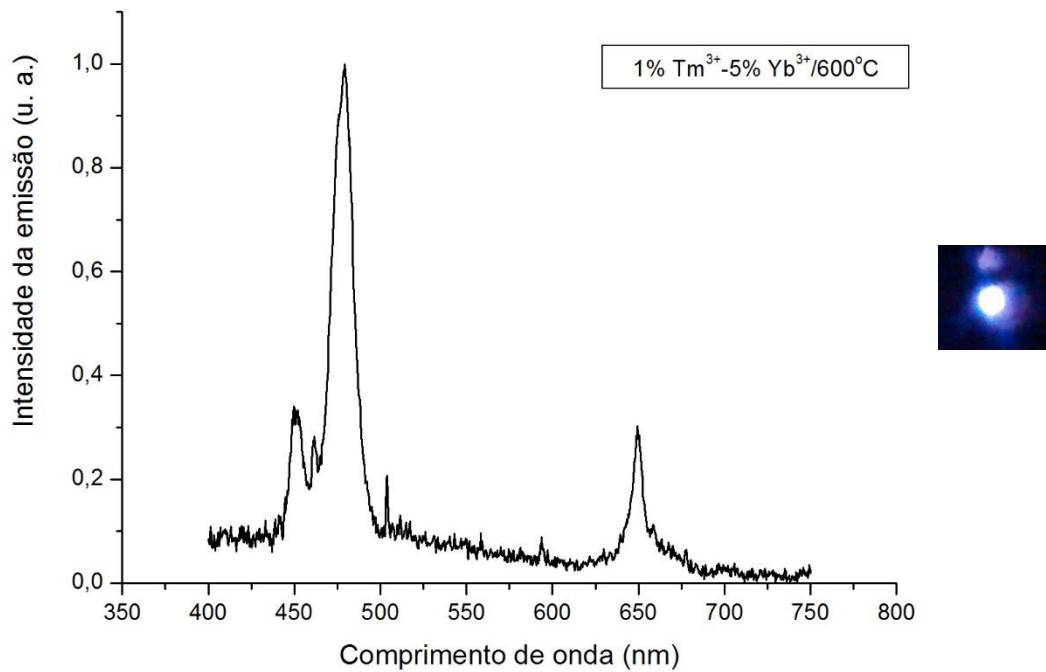


Figura 4.45- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo co-dopada a 1% Tm^{3+} -5% Yb^{3+} e tratada termicamente a 600°C.

4.5.1- Possível mecanismo de CAE para as amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+}

Os possíveis mecanismos envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia das amostras co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+} e excitadas por radiação infravermelha (980nm) estão esquematicamente indicados no diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 4.46. As referências [24-26] indicam a contribuição de aproximadamente quatro e três fótons do bombeamento *laser* (980nm) para popular, respectivamente, os níveis emissores $^1\text{D}_2$ e $^1\text{G}_4$. Neste sistema, os íons Yb^{3+} foram excitados do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o nível $^2\text{F}_{5/2}$ e em seguida a energia foi transferida para os íons Tm^{3+} . Para a emissão dos íons Tm^{3+} no azul ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 451nm e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 479nm) e no vermelho ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 649nm e $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 658nm), os mecanismos de CAE podem ser interpretadas como se segue: Inicialmente ocorre a transferência de energia não ressonante a partir do nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o nível $^3\text{H}_5$ dos íons Tm^{3+} , ocorrendo na sequência um decaimento não radiativo com emissão de fônons ($^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Subsequentemente, a energia transferida pelos íons Yb^{3+} excitados podem popular o nível mais energético $^3\text{F}_{2,3}$ dos íons Tm^{3+} a partir do nível $^3\text{F}_4$, ocorrendo na sequência uma relaxação não radioativa com emissão de fônons ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_4$), assim como uma

transição radiativa no vermelho (${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$). Posteriormente, alguns íons Tm^{3+} são excitados do nível 3H_4 para o nível mais energético 1G_4 por TE e AEE. Em seguida, a emissão no azul (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) e a emissão no vermelho (${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$) ocorrem. Além disso, a transferência de energia pelos íons Yb^{3+} excitados podem também preencher o estado excitado 1D_2 dos íons Tm^{3+} a partir do nível 1G_4 , dando origem a uma emissão no azul (451nm) gerada pela transição (${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$) [24-31].

Embora a transição ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ ocorra com baixa probabilidade, pois corresponde a quarta transferência de energia a partir dos íons Yb^{3+} excitados, surgindo em vários trabalhos na forma de um pico pouco intenso [32-35], em algumas de nossas amostras tal transição apresentou intensidade comparável a intensidade da emissão em 649nm.

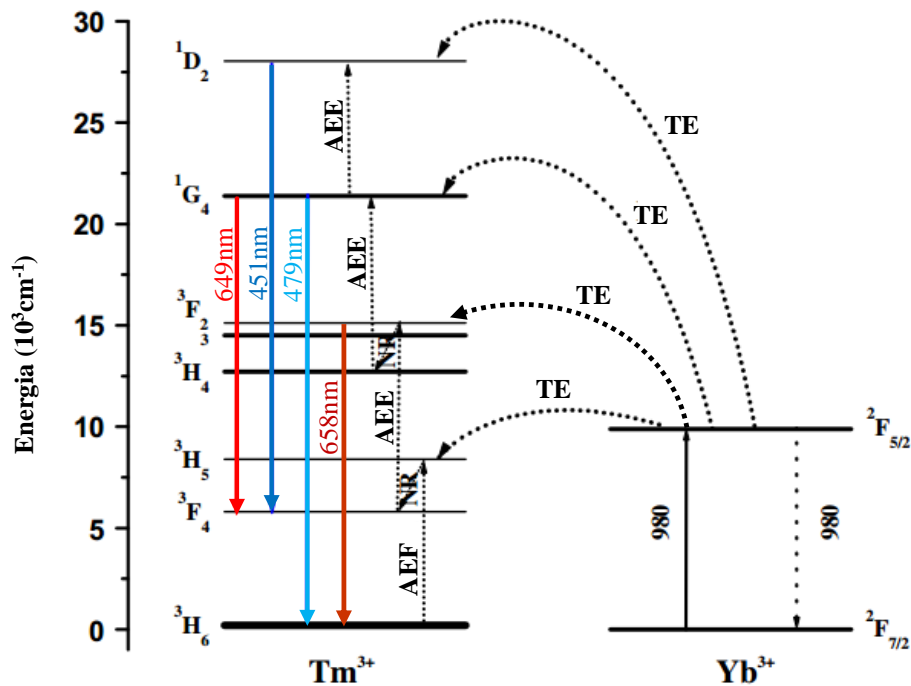


Figura 4.46- Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} envolvidos nos processos óticos (AEF: Absorção de estado fundamental, AEE: Absorção de estado excitado, TE: Transferência de energia e NR: não radioativo) [24].

4.6- Luminescência das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+}

As amostras foram sintetizadas com uma percentagem em mol de 1% Er^{3+} -0,25% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} e 1% Er^{3+} -0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} em relação à quantidade de íons de chumbo presentes nestas e foram submetidas a tratamentos térmicos a 300, 400, 500 e

600°C por 2h. Todas as amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por conversão ascendente de energia da região do infravermelho para a região do visível, no entanto, o espectro de emissão da amostra co-dopada/tratada a 1%Er³⁺-0,25%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/300°C não foi coletado, pois a mesma não apresentou luminescência em intensidade suficiente.

A partir dos espectros das amostras (Figuras 4.47 e 4.48), pode-se observar em todas estas, com exceção da amostra co-dopada/tratada a 1%Er³⁺-0,25%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/600°C, as emissões características do érbio no vermelho, (660nm, ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}), no verde, (546nm, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) e (522nm, ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), e em algumas no azul (408nm, ²H_{9/5} → ⁴I_{15/2}). Ver Figura 3.2.

Com relação as transições características do túlio no visível, (³F₂ → ³H₆, 658nm), (649nm, ¹G₄ → ³F₄), (479nm, ¹G₄ → ³H₆) e (451nm, ¹D₂ → ³F₄), ver Figura 3.3, não foi possível evidenciar a presença ou ausência das transições no vermelho (658 e 649nm) devido a sobreposição destas com a banda centrada em 660nm do érbio. A transição do túlio no azul (479nm) surgiu apenas de forma muito discreta em algumas das amostras e a outra transição no azul (451nm) não foi verificada em nenhuma destas. A amostra que apresentou a transição em 479nm de maneira mais acentuada foi a co-dopada/tratada a 1%Er³⁺-0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C (Figura 4.49), no entanto, a luz emitida pela mesma exibiu uma tonalidade muito distante da branca [36-41].

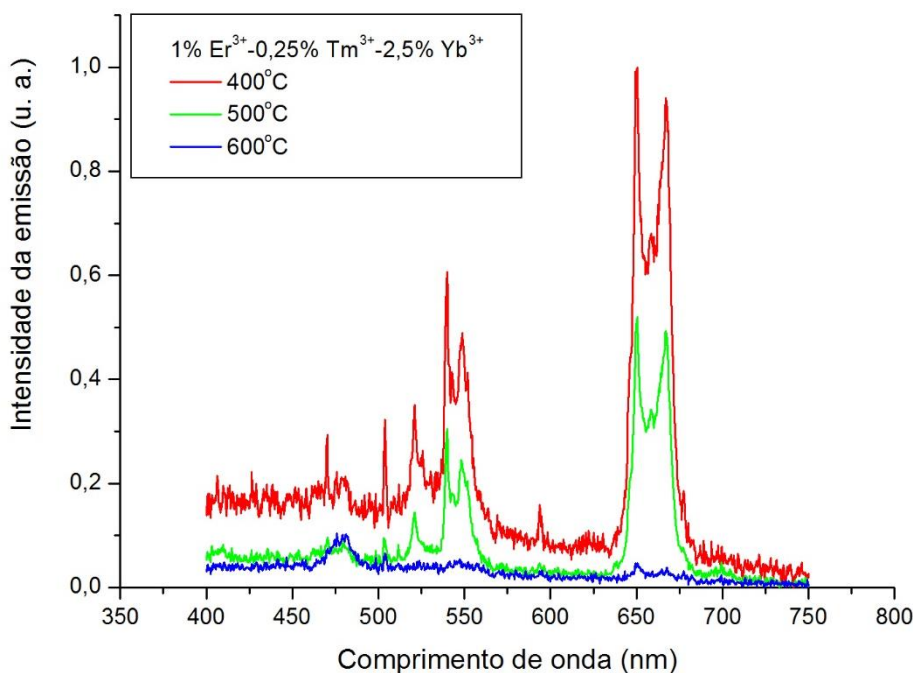


Figura 4.47- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 1%Er³⁺-0,25%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C.

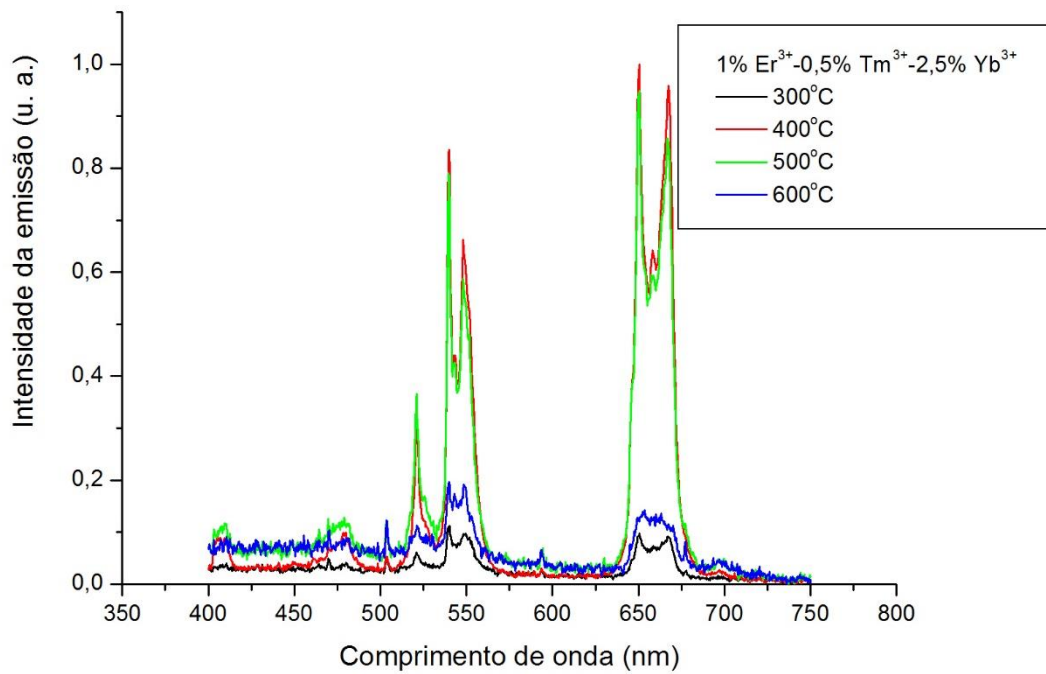


Figura 4.48- Espectros de emissão das amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com 1%Er³⁺-0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600°C.

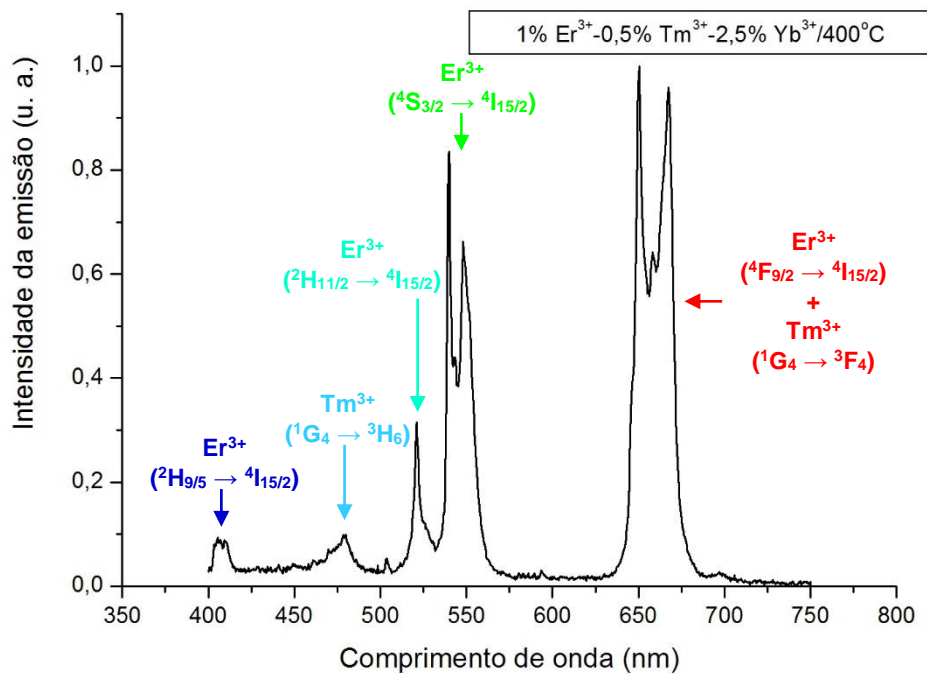


Figura 4.49- Espectro de emissão da amostra de fluorossilicato de chumbo co-dopada a 1%Er³⁺-0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺ e tratada termicamente a 400°C.

Em virtude dos resultados negativos obtidos seguindo a metodologia convencional, foram realizadas modificações no procedimento para a preparação das amostras triplamente dopadas objetivando-se a emissão de luz branca.

A metodologia alternativa consistia em realizar uma seleção entre as amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ apresentadas anteriormente, com base em seus espectros, de forma a obter, após misturá-las homogeneamente em proporções adequadas, a emissão de luz branca. As amostras selecionadas foram as co-dopadas/tratadas a $5\%\text{Er}^{3+}\text{-}5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e $0,5\%\text{Tm}^{3+}\text{-}2,5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$. Na Figura 4.50 é apresentado o espectro dessas duas amostras, como também o resultado obtido fazendo a sobreposição destes espectros.

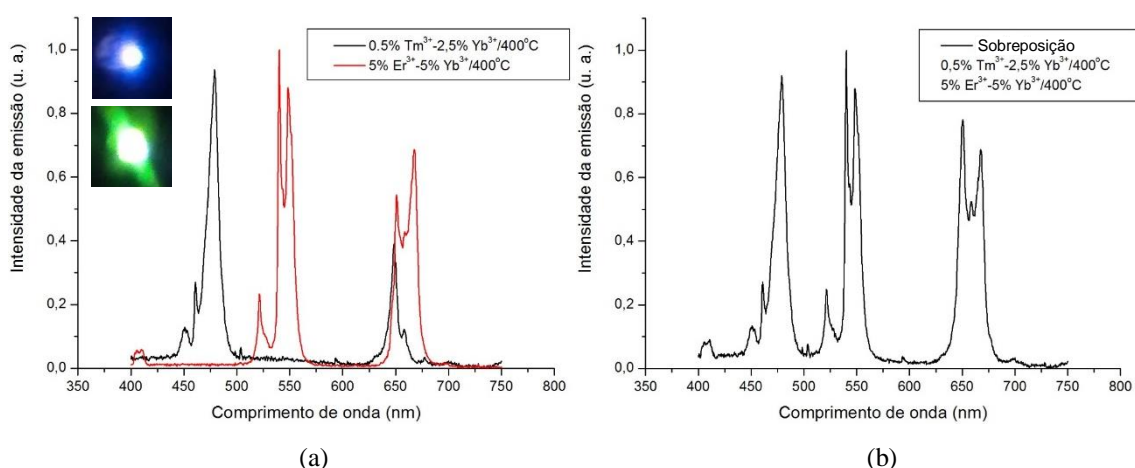


Figura 4.50- (a) Espectro de emissão das amostras co-dopadas/tratadas a $5\%\text{Er}^{3+}\text{-}5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e $0,5\%\text{Tm}^{3+}\text{-}2,5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e (b) sobreposição dos espectros dessas amostras.

Misturando-se homogeneamente os pós correspondentes as amostras co-dopadas/tratadas a $5\%\text{Er}^{3+}\text{-}5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e $0,5\%\text{Tm}^{3+}\text{-}2,5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ na proporção em massa de 13% e 87%, respectivamente, foi obtida uma amostra cujo espectro de emissão é apresentado na Figura 4.51. A luz emitida por esta apresentou uma tonalidade muito próxima a um branco perfeito. A proporção entre as massas das amostras foi determinada de forma empírica tomando-se como referência a eficiência da luminescência de cada uma destas.

O espectro medido para a amostra resultante dessa mistura homogênea (Figura 4.51) apresentou um perfil com ótima concordância com o resultado obtido fazendo a sobreposição dos espectros das amostras co-dopadas/tratadas a $5\%\text{Er}^{3+}\text{-}5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ e $0,5\%\text{Tm}^{3+}\text{-}2,5\%\text{Yb}^{3+}/400^\circ\text{C}$ (Figura 4.52).

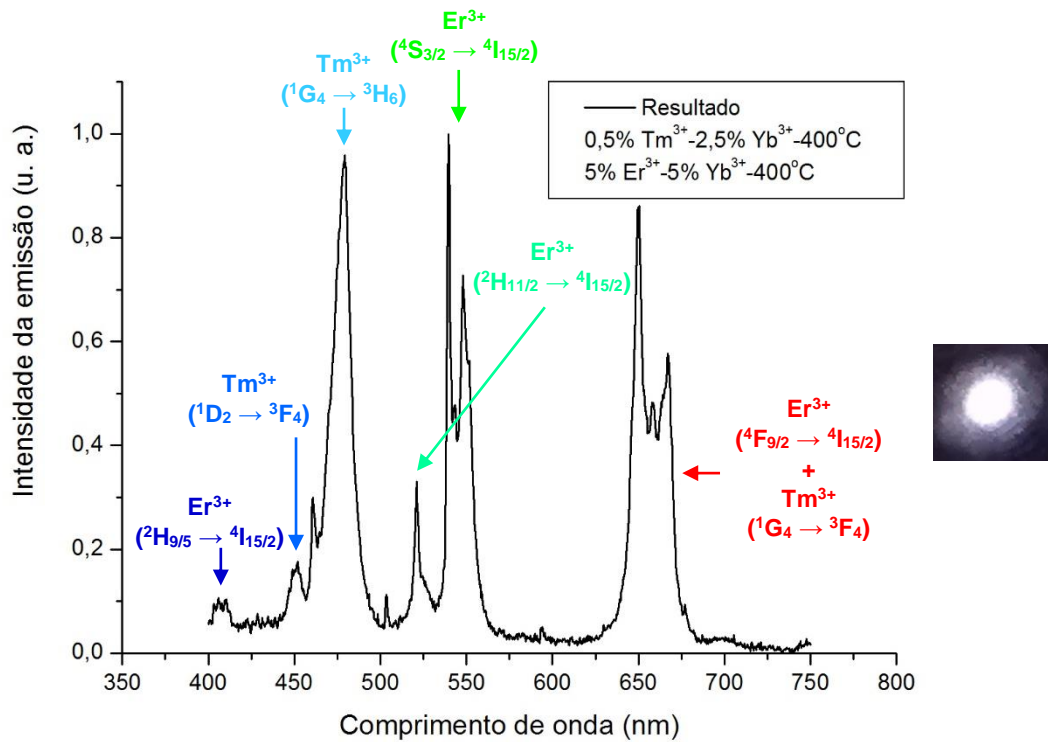


Figura 5.51- Espectro de emissão da amostra resultante da mistura homogênea das amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C e 0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C.

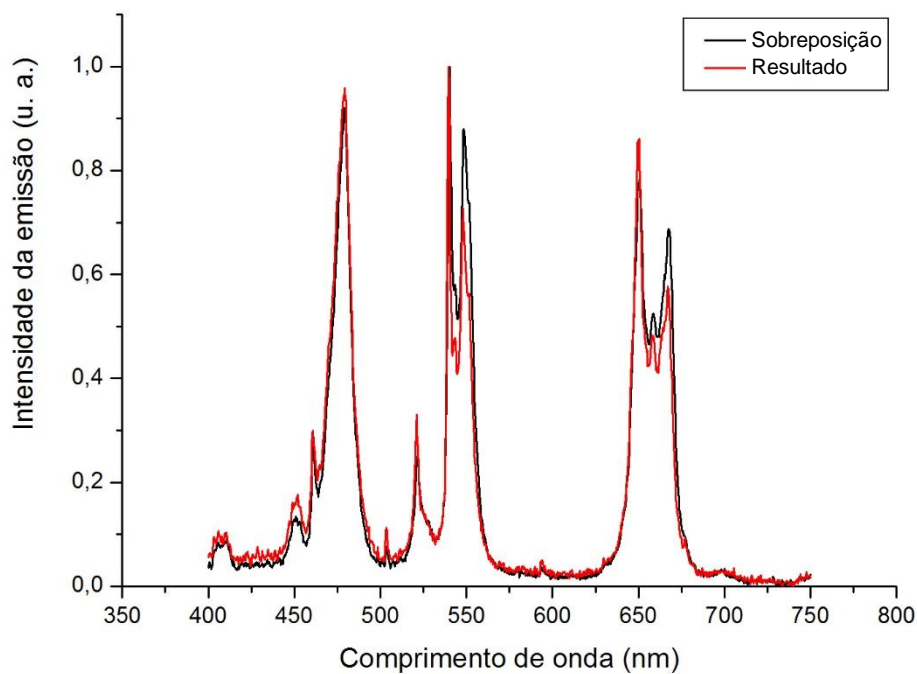


Figura 5.52- Comparativo do espectro de emissão da amostra resultante da mistura homogênea das amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C e 0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C (resultado) com o gráfico obtido fazendo a sobreposição dos espectros destas últimas (sobreposição).

Essa técnica mostrou-se muito promissora por apresentar a possibilidade de combinarmos amostras co-dopadas/tratadas em variadas concentrações e temperaturas objetivando-se a emissão de luz branca.

4.7- Referências

- [1]- de Araújo, Cid B. *et al*, *Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Er³⁺-doped fluoroindate glasses*, Appl. Phys. Lett., vol. 68 (5), p.602-604, 1996.
- [2]- Gouveia-Neto, A. S. *et al*, *1540 nm fiber laser excited upconversion luminescence in erbium-doped lead-fluoride nanocrystals*, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 488–491.
- [3]- Méndez-Ramos, J. *et al*, *Infrared tuneable up-conversion phosphor based on Er³⁺-doped nano-glass-ceramics*, Journal of Alloys and Compounds 440 (2007) 328-332.
- [4]- Lihua Zhou, *Transparent glass ceramic containing Er³⁺:CaF₂ nano-crystals prepared by sol-gel method*, Materials Letters 61 (2007) 3988-3990.
- [5]- Del-Castillo, J. *et al*, *Structure and up-conversion luminescence in sol-gel derived Er³⁺-Yb³⁺ co-doped SiO₂:PbF₂ nano-glass-ceramics*, Optical Materials 32 (2009) 104-107.
- [6]- Lemos, F. C. D. *et al*, *Green and Red Upconversion Emissions of Er³⁺/Yb³⁺-Codoped SrTiO₃ Powder Prepared by a Polymeric Precursor Method*, ISSN 0020-1685, Inorganic Materials, 2008, Vol. 44, No. 8, pp. 866–869.
- [7]- B. Dong, C. R. Li, M. K. Lei, *Green and red up-conversion emissions of Er³⁺-Yb³⁺-codoped Al₂O₃ powders prepared by the nanoaqueous sol-gel method*, Journal of Luminescence 126 (2007) 441-446.
- [8]- Singh, V. *et al*, *Visible upconversion and infrared luminescence investigations of Al₂O₃ powders doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Zn²⁺ ions*, Appl Phys B (2009) 97: 805-809.
- [9]- Georgescu, S. *et al*, *Ultraviolet and visible up-conversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped CaF₂ nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics*, Journal of Luminescence 143 (2013) 150-156.
- [10]- S.Q. Xu, J.J. Zhang, S.X. Dai, G.N. Wang, L.L. Hu, Z.H. Jiang, J. Alloys Compd. 376 (2004) L2.
- [11]- S.Q. Xu, G.N. Wang, J.J. Zhang, S.X. Dai, L.L. Hu, Z.H. Jiang, J. Non-Cryst. Solids 336 (2004) 232.
- [12]- T.Hirai, T. Orikoshi, J. Colloid Interf. Sci. 273 (2004) 474.
- [13]- D.Q. Chen, Y.S. Wang, Y.L. Yu, E. Ma, F. Bao, Z.J. Hu, Y. Cheng, Mater. Chem. Phys. 95 (2006) 268.

- [14]- H.T. Sun, S.Q. Xu, S.X. Dai, J.J. Zhang, L.L. Hu, Z.H. Jiang, J. Alloys Compd. 391 (2005) 200.
- [15]- Q.Y. Zhang, Z. M. Yang, Z.H. Jiang, J. Quant. Spectrosc. Ra. 98 (2006) 169.
- [16]- H.T. Sun, L.Y. Zhang, M.S. Liao, G. Zhou, C.L. Yu, J.J. Zhang, L.L. Hu, Z.H. Jiang, J. Lumin. 117 (2006) 183.
- [17]- Bomfim, F. A., *Infrared-to-visible upconversion in Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂ glass with silver nanoparticles*, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2598-2601.
- [18]- Zhang, W. J. et al, *Cooperative energy transfer in Tb³⁺/Yb³⁺ - and Nd³⁺/Yb³⁺/Tb³⁺ -codoped oxyfluoride glasses*, Physica B 405 (2010) 1062-1066.
- [19]- Wei, Y. et al, *Enhanced green upconversion in Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals*, Journal of Luminescence 137 (2013) 70-72.
- [20]- Feng, L. et al, *Cooperative energy transfer frequency upconversion in Tb³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glasses*, Spectrochimica Acta Part A 67 (2007) 886-889.
- [21]- Terra, I. A. A. et al, *Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses*, Journal of Applied Physics 110, 083108 (2011).
- [22]- Wei, Y. et al, *Intense upconversion in novel transparent NaLuF₄:Tb³⁺, Yb³⁺ glass-ceramics*, Journal of Alloys and Compounds 578 (2013) 385-388.
- [23]- Arai, Y. et al, *Upconversion properties of Tb³⁺-Yb³⁺ codoped fluorophosphate glasses*, Journal of Applied Physics 105, 083105 (2009).
- [24]- Tian, Q. et al, *Synthesis and Upconversion Luminescence of Uniform β -NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Hexagonal Nanoplates*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11,9576–9579, 2011.
- [25]- Sheng, T. et al, *Solvothermal synthesis of CeF₃: Tm³⁺, Yb³⁺ microcrystals with visible upconversion luminescence by 980 nm excitation*, Journal of Alloys and Compounds 549 (2013) 362-265.
- [26]- F.C. Guinhos, *Compositional dependence of up-conversion process in Tm –Yb codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics*, Journal of Alloys and Compounds 323–324 (2001) 358–361.
- [27]- Junjie Zhang et al, *Intense blue up-conversion luminescence in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass-ceramics containing β -PbF₂ nanocrystals*, Spectrochimica Acta Part A, 62 (2005) 831-834.

- [28]- Li Feng et al, *Optical transitions and up-conversion emission of Tm³⁺-singly doped and Tm³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glasses*, Journal of Alloys and Compounds 436 (2007) 272-277.
- [29]- Li Feng et al, *Optical transitions of Tm³⁺ in oxyfluoride glasses and compositional and thermal effect on upconversion luminescence of Tm³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glasses*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 118 (2014) 192-198.
- [30]- Etchart, I. et al, *Oxide phosphors for light upconversion; Yb³⁺ and Tm³⁺ co-doped Y₂BaZnO₅*, Journal of Applied Physics 109, 063104 (2011).
- [31]- Quintanilla, M. et al, *Energy transfer efficiency in YF₃ nanocrystals: Quantifying the Yb³⁺ to Tm³⁺ infrared dynamics*, Journal of Applied Physics 113, 174308 (2013).
- [32]- F. Vetrone, V. Mahalingam, J.A. Capobianco, Chem. Mater. 21 (2009) 1847–1851.
- [33]- J. Zhang, Y.H. Wang, L.N. Guo, F. Zhang, Y. Wen, B.T. Liu, Y. Huang, J. Solid State Chem. 184 (2011) 2178–2183.
- [34]- C.X. Li, S.Q. Xu, R.G. Ye, D.G. Deng, Y.J. Hua, S.L. Zhao, S.L. Zhuang, Phys. B 406 (2011) 1698–1701.
- [35]- C.M. Zhang, P.A. Ma, C.X. Li, G.G. Li, S.S. Huang, D.M. Yang, M.M. Shang, X.J. Kang, J. Lin, J. Mater. Chem. 21 (2011) 717–723.
- [36]- J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, V. D. Rodríguez, *Wide colour gamut generated in triply lanthanide doped sol-gel nano-glass-ceramics*, J Nanopart Res (2009) 11:879-884.
- [37]- Del-Castillo, J. et al, *Sol-gel preparation and White up-conversion luminescence in rare-earth doped PbF₂ nanocrystals dissolved in silica glass*, J Sol-Gel Sci Technol (2010) 53:509-514.
- [38]- Zhang, C. et al, *Controllable and white upconversion luminescence in BaYF₅:Ln³⁺ (Ln=Yb, Er, Tm) nanocrystals*, Journal of Materials Chemistry (2011), 21, 717-723.
- [39]- Yang, J. et al, *Controllable red, green, blue (RGB) and bright white upconversion luminescence of Lu₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ nanocrystals through single laser excitation at 980 nm*, Chem. Eur. J. 2009, 15, 4649-4655.
- [40]- Méndez-Ramos, J. et al, *Highly efficient up-conversion and white light in RE co-doped KYF₄ nanocrystals in sol-gel silica matrix*, Chemical Physics Letters 555 (2013) 196-201.
- [41]- Duan, Z. et al, *Multicolor upconversion of Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped oxyfluoride glass ceramics*, Materials Letters 61 (2007) 2200-2203.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Analisando os espectros das amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e excitadas com *laser* diodo no infravermelho (980nm), as quais foram preparadas pela metodologia sol-gel, chegamos as seguintes conclusões:

5.1- Amostras de fluorossilicato de chumbo dopadas com Er^{3+}

Com exceção das amostras dopadas/tratadas a $5\%\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$ e $20\%\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$, as quais não tiveram seus espectros coletados, pois não apresentaram luminescência em intensidade suficiente, pode-se observar em todas as outras emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondendo as bandas centradas em 522, 546 e 660nm e as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , respectivamente. As amostras dopadas/tratadas a $10\%\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$, $15\%\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$ e $15\%\text{Er}^{3+}/400^\circ\text{C}$ apresentaram ainda emissões pouco intensas no azul (408nm), correspondendo a transição $^2\text{H}_{9/5} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

As amostras dopadas/tratadas a $10\%\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$, $15\%\text{Er}^{3+}/300^\circ\text{C}$ e $15\%\text{Er}^{3+}/400^\circ\text{C}$, que foram as mesmas que exibiram a transição $^2\text{H}_{9/5} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, apresentaram bandas de emissões no verde (546nm) com intensidade superior as bandas de emissões no vermelho (660nm). No entanto, todas as outras amostras, que são a maioria, apresentaram emissões no vermelho (660nm) com intensidade superior a emissão no verde (546nm).

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que a intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (546nm) apresentou uma tendência de crescimento com o aumento simultâneo da concentração dos íons Er^{3+} e da temperatura de tratamento térmico. Dentre todas as amostras preparadas, a que mostrou este efeito de forma mais acentuada foi a amostra dopada/tratada a $20\%\text{Er}/600^\circ\text{C}$, a qual exibiu uma emissão no vermelho com intensidade cerca de 12,4 vezes superior a emissão no verde.

5.2- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺

Com exceção da amostra co-dopada/tratada a 10%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C, a qual não teve seu espectro coletado, pois não apresentou luminescência em intensidade suficiente, pode-se observar em todas as outras emissões nas regiões do verde e vermelho, correspondendo as bandas centradas em 522, 546 e 660nm e as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er³⁺, respectivamente. As amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C, 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/500°C, 10%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C, 15%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C e 20%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C apresentaram ainda emissões pouco intensas no azul (408nm), correspondendo a transição $^2H_{9/5} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

As amostras co-dopadas/tratadas a 20%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C e 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C apresentaram bandas de emissões no verde (546nm) com intensidade superior as bandas de emissões no vermelho (660nm), as amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C e 15%Er³⁺-5%Yb³⁺/300°C exibiram estas bandas de emissões com intensidades aproximadamente iguais e todas as outras amostras, que são a maioria, apresentaram bandas de emissões no vermelho (660nm) com intensidade superior as bandas de emissões no verde (546nm).

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que a intensidade relativa de emissão no vermelho (660nm) em relação a emissão no verde (546nm) apresentou uma tendência de crescimento com o aumento simultâneo da concentração dos íons Er³⁺ e da temperatura de tratamento térmico. Dentre todas as amostras preparadas, a que mostrou este efeito de forma mais acentuada foi a co-dopada/tratada a 20%Er³⁺-5%Yb³⁺/600°C, a qual exibiu uma emissão no vermelho com intensidade cerca de 17,2 vezes superior a emissão no verde.

5.3- Comparativo entre as luminescências das amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺

Comparando-se as emissões das amostras dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Er³⁺-Yb³⁺, quando tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C, verificou-se que a introdução dos íons Yb³⁺ (5% em mol) alterou o perfil espectral da maioria destas amostras em relação àquelas que não foram dopadas com estes íons, resultando em mudanças na tonalidade da cor emitida, como também em um aumento significativo na

intensidade da emissão de boa parte destas. Constatou-se ainda o surgimento de uma emissão pouco intensa no azul (408nm, transição $^2H_{9/5} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+}) nas amostras co-dopadas/tratadas a 5% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C, 5% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /500°C e 10% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C em relação àquelas que não foram dopadas com íons Yb^{3+} .

5.4- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tb^{3+} - Yb^{3+}

Com exceção das amostras co-dopadas/tratadas a 15% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} /300°C e 20% Tb^{3+} -5% Yb^{3+} /300°C, as quais não tiveram seus espectros coletados, pois não apresentaram luminescência em intensidade suficiente, pode-se observar em todas as outras emissões nas regiões do azul, verde, amarelo e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 489, 543, 585 e 620nm e as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ do Tb^{3+} , respectivamente.

Constatou-se ainda que a intensidade da emissão no verde (543nm) foi superior a intensidade das outras bandas de emissões em todas as amostras e que não houve mudanças significativas no perfil espectral destas variando-se tanto a concentração dos íons Tb^{3+} , como também a temperatura de tratamento térmico.

Dentre todas as amostras preparadas, a que exibiu maior intensidade de emissão foi a amostra co-dopada/tratada a 10% Er^{3+} -5% Yb^{3+} /400°C. Tal amostra obteve uma emissão no verde (543nm) com intensidade cerca de 3,6 vezes superior ao segundo pico mais intenso, o que lhe confere uma tonalidade verde.

5.5- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Tm^{3+} - Yb^{3+}

Com exceção das amostras co-dopadas/tratadas a 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} /300°C e 0,5% Tm^{3+} -1% Yb^{3+} /600°C, as quais não tiveram seus espectros coletados, pois não apresentaram luminescência em intensidade suficiente, pode-se observar em todas as outras emissões nas regiões do azul e vermelho, correspondendo as bandas de emissões centradas em 451, 479, 649 e 658nm e as transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} , respectivamente. A única exceção foi a amostra co-dopada/tratada a 0,5% Tm^{3+} -2,5% Yb^{3+} /600°C, a qual não apresentou as emissões centradas em 451 e 658nm.

Constatou-se também que a intensidade da emissão no azul (479nm) foi superior a intensidade das outras bandas de emissões em todas as amostras, conferindo a estas uma tonalidade predominantemente azul.

Dentre todas as amostras preparadas, a que exibiu maior intensidade relativa de emissão no azul (479nm) em relação a emissão no vermelho (649nm) foi a amostra co-dopada/tratada a 1%Tm³⁺-5%Yb³⁺/600°C, a qual obteve uma emissão no azul com intensidade cerca de 3,3 vezes superior a emissão no vermelho, tal amostra apresentou ainda a segunda maior intensidade de emissão global no azul (479nm).

5.6- Amostras de fluorossilicato de chumbo co-dopadas com Er³⁺-Tm³⁺-Yb³⁺

Com exceção da amostra co-dopada/tratada a 1%Er³⁺-0,25%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/300°C, a qual não teve seu espectro coletado, pois não apresentou luminescência em intensidade suficiente, pode-se observar em todas as outras as emissões características do érbio no vermelho, (660nm, ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}), no verde, (546nm, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) e (522nm, ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), e em algumas no azul (408nm, ²H_{9/5} → ⁴I_{15/2}). Com relação as transições características do túlio no visível, não foi possível evidenciar a presença ou ausência das transições no vermelho, (658nm, ³F₂ → ³H₆) e (649nm, ¹G₄ → ³F₄), devido a sobreposição destas com a banda centrada em 660nm do érbio, a transição no azul (479nm, ¹G₄ → ³H₆) surgiu apenas de forma muito discreta em algumas amostras e a outra transição no azul (451nm, ¹D₂ → ³F₄) não foi verificada em nenhuma destas. A amostra que apresentou a transição em 479nm de maneira mais acentuada foi a co-dopada/tratada a 1%Er³⁺-0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C, no entanto, a luz emitida pela mesma exibiu uma tonalidade muito distante da branca.

Objetivando a emissão de luz branca, preparou-se ainda uma amostra seguindo uma metodologia alternativa. Para isso misturou-se homogeneamente os pós correspondentes as amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C e 0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C na proporção em massa de 13% e 87%, respectivamente, sendo obtida a emissão de luz com uma tonalidade muito próxima a um branco perfeito.

O espectro medido para a amostra resultante dessa mistura homogênea apresentou um perfil com ótima concordância o resultado obtido fazendo a sobreposição dos

espectros das amostras co-dopadas/tratadas a 5%Er³⁺-5%Yb³⁺/400°C e 0,5%Tm³⁺-2,5%Yb³⁺/400°C.

Essa técnica mostrou-se muito promissora, podendo ser objeto de pesquisas mais aprofundadas em trabalhos futuros, por apresentar a possibilidade de combinarmos amostras co-dopadas/tratadas em variadas concentrações e temperaturas objetivando-se a emissão de luz branca.

