

**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós - Graduação em Física**

**Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons
de Neodímio em uma Matriz Vítreia à Base de Óxidos**

Uberlândia, 30 de Setembro de 2005

Elias Oliveira Serqueira

***Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons
de Neodímio em uma Matriz Vítreia à Base de Óxidos***

Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre em Física pelo Instituto de
Física da Universidade Federal de Uberlândia,
sob orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira
Dantas.

Uberlândia
30 de Setembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

S486c Serqueira, Elias Oliveira, 1979-
Caracterização e estudo das propriedades ópticas de íons de neodímio em uma matriz vítrea à base de óxidos / Elias Oliveira Serqueira. - 2006. 127f. : il.
Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

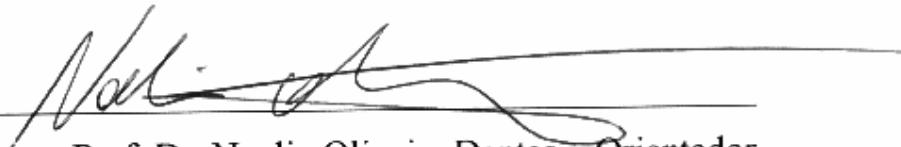
Elias Serqueira Oliveira

“Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em
Matriz Vítreia à Base de Óxidos ”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Física da Universidade Federal
de Uberlândia, como requisito parcial para
obtenção do título de mestre em Física.

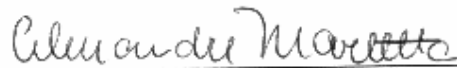
Uberlândia, 30 de Setembro de 2005.

Banca Examinadora:



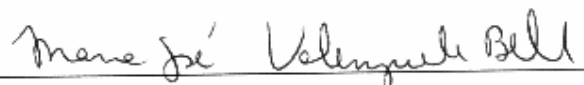
Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas – Orientador

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Alexandre Marletta

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dra. Maria José Valenzuela Bell

Departamento de Física– Universidade Federal de Juiz de Fora

Em especial, daqueles que nos ombros me apoiei e à Patrícia, minha mulher.

Aos meus pais, Dorgival Serqueira Mesquita e Elizabeth Oliveira Mesquita, pelo amor, pela paciência e dedicação em todos os momentos de minha vida.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado força e saúde, para a realização desse trabalho.

Ao meu pai, Dorgival Serqueira Mesquita, e a minha mãe, Elizabeth Oliveira Mesquita, por terem possibilitado e apoiado os meus estudos.

À minha Família

Ao Prof. Noelio pelo apoio, incentivo, dedicação, interesse, paciência e amizade com que me orientou ao longo deste trabalho.

Ao Prof: Paulo César Moraes (UnB), pela disponibilidade do equipamento de Microluminescência e de Espectroscopia Raman.

Ao Prof. Walter Elias Faria Ayta (IFUSP-USP), pela disponibilidade do equipamento de Absorção Óptica e paciência.

Ao Adamo (UnB), pela ajuda nas medidas na UnB.

Ao Prof. Marcio Nascimento (UFscar), pelas medidas de Índice de Refração.

Ao Fernando, pelas correções.

Aos pesquisadores em formação no LNMIS. Muitíssimo obrigado pelo companheirismo e a agradável convivência e mil desculpas por às vezes ser tão chato...

Ao Alex.

Ao Damaso.

Ao Djalma.

Ao Cássio.

Ao Hanna.

Ao Flávio (Catilau).

Ao Flávio Augusto.

Ao Frederico (Monstrão).

Ao Gineton.

Ao Jaime

A Priscila

Ao Ricardo.

A Thais

Ao Weiller

Se por acaso eu esqueci de alguém, minhas sinceras desculpas.

Ao Edmar, na ajuda com os problemas que surgia no laboratório.

Ao Rui, pela ajuda com os fornos e a eterna tentativa de controle.

Ao Agrenor, pelo apoio na parte técnica, pelos anos de convivência e churrascos.

A Jussara, sempre atendendo a gente com um sorriso.

A Lúcia, secretária da pós, muito obrigado por tudo.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

Resumo

O material hospedeiro, proposto nesta pesquisa, para os íons de Neodímio foi a matriz vítrea SNPZ ($40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 20\text{PbO} \cdot 10\text{ZnO}$ (mol%)) dopada com XNd_2O_3 (%wt), onde $X = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; 1,5; 1,7; 1,9$.

Os espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ dopada com íons Nd^{3+} apresentaram bandas de absorção óptica (AO) centradas em torno de 431, 474, 514, 530, 586, 630, 685, 739, 804, 876 e 1598 nm, obtidos à temperatura ambiente. Já os espectros de fotoluminescência (PL) apresentaram bandas centradas em torno de 811, 880, 1060, 1330 nm, obtidos, também, à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação de 514,5 nm (19436 cm^{-1}) de um laser de argônio, para bombeio de elétrons do estado $^4\text{I}_{9/2}$ para $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ, em que ocorreu um decaimento não radiativo até o estado $^4\text{F}_{3/2}$. A diferença de energia dos estados intermediários entre $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ e $^4\text{F}_{3/2}$ é da ordem da energia correspondente aos modos de vibração da matriz vítrea SNPZ, que são de 421, 515 e 851 cm^{-1} conforme os espectros Raman, obtidos à temperatura ambiente.

Para obter os parâmetros espectroscópicos utilizou-se os cálculos da Teoria de Judd-Ofelt, em que se apresentou uma máxima eficiência quântica de 97,8 % na matriz vítrea SNPZ dopada com 0,7 Nd_2O_3 (%wt), correspondente a $9,490 \times 10^{19}$ íons/ cm^3 e para essa dopagem verificou-se um tempo de vida experimental de 302 μs para o estado $^4\text{F}_{3/2}$. Diante disso, pode-se concluir que a matriz vítrea SNPZ possibilita ser um hospedeiro ideal para os íons de Neodímio em relação aos demais materiais.

Neste trabalho de pesquisa verificou-se que o comprimento de migração do fóton é máximo para a matriz vítrea SNPZ dopada com 1,1 Nd_2O_3 (%wt), correspondente a $1,22 \times 10^{20}$ íons/ cm^3 .

Enfim, pelo fato do íon de Nd^{3+} apresentar emissão e absorção em torno de 880 nm pode-se utilizar a matriz vítrea SNPZ dopada com íons de Nd^{3+} como amplificador óptico. Podendo concluir que existe uma distância crítica que favorece a difusão de fótons, uma vez que a concentração está relacionada com distância entre íons.

Palavras chave: espectroscopia óptica, novos materiais, estado vítreo, microluminescência.

Abstract

The material host, considered in this research, for ions of Neodymium was glass matrix SNPZ ($40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 20\text{PbO} \cdot 10\text{ZnO}$ (%mol)) doped with XNd_2O_3 (%wt), where $X = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9; 1.1; 1.3; 1.5; 1.7; 1.9$.

The specters of optic absorption of doped matrix glass SNPZ with ions Nd^{3+} had presented bands of optic absorption (OA) centered around 431, 474, 514, 530, 586, 630, 685, 739, 804, 876 and 1598 nm, gotten ambient temperature. Already the photoluminescence specters (PL) had presented bands centered around 811, 880, 1060, 1330 nm, gotten, also, to the ambient temperature, using the line of excitement of 514.5 nm (19436 cm^{-1}) of an argon laser, for pump of electrons of the $^4\text{I}_{9/2}$ state for $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ of ions of Neodymium inserted in glass matrix SNPZ, where $^4\text{F}_{3/2}$ occurred a nonradiative decline until the state. The difference of energy of the intermediate states between $^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ and $^4\text{F}_{3/2}$ is of the order of the corresponding energy to the ways of vibration of glass matrix SNPZ, that are of 421, 515 and 851 cm^{-1} in agreement the Raman specters, gotten to the ambient temperature.

To get the spectroscopic parameters one used the calculations of the Theory of Judd-Ofelt, where presented a maximum quantum efficiency of 97.8 % glass doped in matrix SNPZ with 0.7 Nd_2O_3 (%wt), correspondent the 9.490×10^{19} ions/ cm^3 and verified an experimental lifetime of 302 μs for the state $^4\text{F}_{3/2}$. Ahead of this, it can be concluded that glass matrix SNPZ makes possible to be an ideal host for ions of Neodymium in relation to the excessively material ones.

In this work of research it was verified that the length of migration of the photon is maximum for doped glass matrix SNPZ with 1.1 Nd_2O_3 (%wt), correspondent 1.22×10^{20} ions/ cm^3 .

At last, for the fact of the ion of Nd^{3+} to present emission and absorption around 880 nm can be used doped glass matrix SNPZ with ions of Nd^{3+} as amplifying optic. Being able to conclude that it exists a distance it criticizes that it favors the diffusion of photons, a time that the concentration is related with distance between ions.

Word key: optic spectroscopy, new materials, glass state, microluminescence.

Lista de Figuras

- Figura II.1 – Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZARZYCKI, 1991). 04
- Figura II.2 – Definição de temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico em função da temperatura (l líquido; l_s líquido superesfriado; c cristal; v vidro) (ZARZYCKI, 1991). 06
- Figura II.3 – Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ (ZARZYCKI, 1991). 08
- Figura II.4 – Diagrama simplificado de bandas para semicondutores, mostrando a banda de valência e a de condução (COLORADO, 2003). 09
- Figura II.5 – Gráfico logarítmico da função (2.87) para os valores de C e α obtidos com o melhor ajuste dos valores observados em uma amostra ZBLA dopada com Er^{+3} a uma temperatura de $T = 80$ K (SHINN, 1983). 32
- Figura II.6 – Esquemas de relaxação cruzada entre íons vizinhos. $E_{i \rightarrow j}$ é a diferença de energia entre o estado i e o estado j e S é a probabilidade por unidade de tempo de ocorrência do processo de RC (MINISCALCO, 1993). 33
- Figura III.1 – Esquema de funcionamento do DSC (DUARTE, 2000). 37
- Figura III.2 – Curva de DSC (a) esquemática e (b) para um vidro. 38
- Figura III.3 – Diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon qualquer contendo processos de excitação, transição radiativa de emissão espontânea (setas sólidas) e transições não radiativas através de fônons (setas pontilhadas) (NASCIMENTO, Cesar M., 2004.) 41
- Figura III.4 – Esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para aquisição de dados

espectrais, em que a fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio, operando em $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ (19436 cm^{-1}).	42
Figura III.5 – Diagrama esquemático da ML, (vista superior) (MONTE, 1997).	45
Figura III.6 – Detalhe da câmara da amostra (MONTE, 1997).	46
Figura III.7 – Curva do decaimento espacial da luminescência (MONTE, 1997).	47
Figura III.8 – Representação esquemática do estado de energia de uma molécula (FISICA. UFC).	49
Figura III.9 – Absorção de luz por uma molécula (FISICA. UFC).	49
Figura III.10 – Molécula em um nível após absorver um fóton (FISICA. UFC).	49
Figura III.11 – Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Stokes (FISICA. UFC).	50
Figura III.12 – Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Anti-Stokes (FISICA.UFC).	50
Figura III.13 – Efeito Raman: radiação eletromagnética com frequência ν_0 é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda anti-Stokes) (RODELLA, 2001).	51
Figura IV.1 – Termograma DSC da matriz vítrea SNPZ, aquecida à taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.	52
Figura IV.2 – Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ e dela dopada com $1,9\text{Nd}_2\text{O}_3$ (%wt), na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximos, obtidos à temperatura ambiente, em que mostra a banda d'água.	53
Figura IV.3 – Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ (pontilhada) e dopada com $1,9 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ (%wt) (sólida), obtidos à temperatura ambiente (300K) na faixa do UV ao IV próximos.	54

Figura IV.4 – Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ (pontilhada) e dopada com 1,9 Nd ₂ O ₃ (%wt) (sólida), obtidos à temperatura ambiente (300 K) no IV próximo.	55
Figura IV.5 – Diagrama de energia dos íons de Nd ³⁺ . Este diagrama pode ser confirmado, também, utilizando os cálculos realizados por W. T. Carnall, para este íon (CARNALL, 1968).	56
Figura IV.6 – Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ e dela dopada com concentrações crescentes de Nd ₂ O ₃ , obtidos à temperatura ambiente (300 K) na faixa do UV ao IV próximos.	58
Figura IV.7 – Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ e dela dopada com concentrações crescentes de Nd ₂ O ₃ , obtidos à temperatura ambiente (300 K) no IV próximo.	58
Figura IV.8 – Dependência da área das bandas de AO em função da concentração de Nd ₂ O ₃ na matriz vítrea SNPZ.	59
Figura IV.9 – Espectro de fotoluminescência da matriz vítrea dopada com 1,9 Nd ₂ O ₃ (%wt), obtido à temperatura ambiente (300 K), utilizando a linha de excitação 514,5 nm.	61
Figura IV.10 – Espectros de absorção óptica (linha sólida) e de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopadas com 1,9Nd ₂ O ₃ (%wt), obtidos á temperatura ambiente (300 K).	62
Figura IV.11 – Diagrama de energia do íon de Nd ³⁺ , utilizando a linha de excitação 514,5 nm.	63
Figura IV.12 – Espectro Raman da matriz vítrea SNPZ sem dopagem e dopada com concentrações crescentes de Nd ₂ O ₃ , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 514,5 nm.	64
Figura IV.13 – Diagrama de energia apresentando os decaimentos não radiativos, devido a energia de fônons, e os radiativos observados nos espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com íons de Neodímio.	65
Figura IV.14 – Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com 1,9Nd ₂ O ₃ (%wt), obtidos à 300 K (linha	

pontilhada) e 10 K (linha sólida), utilizando a linha de excitação 514,5 nm.	67
Figura IV.15 – Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando alinha de excitação 514,5 nm.	68
Figura IV.16 – Dependência da largura da meia altura das bandas de emissão PL, centradas em torno de 811, 880, 1060 e 1330 nm, em função da concentração Nd_2O_3 , obtida da Figura IV.15.	69
Figura IV.17 – Razão de Ramificação em função do Parâmetro de Qualidade (DEVI, 1995).	75
Figura IV.18 – Dependência da taxa de transição em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.	80
Figura IV.19 – Tempo de vida radiativo do estado $^4\text{F}_{3/2}$ em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ, em forma obtidos através da Teoria de Judd-Ofelt.	81
Figura IV.20 – Dados obtidos do resultado do cálculo da Razão de Ramificação dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNPZ.	82
Figura IV.21 – Dependência do Tempo de Vida Luminescente em função da concentração íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.	84
Figura IV.22 – Dependência da eficiência quântica em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.	86
Figura IV.23 – Curvas de microluminescência da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (emissão: 880 nm; 11364 cm^{-1}) dos íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.	87
Figura IV.24 – Dependência do comprimento de migração em função da concentração Nd_2O_3 (%wt).	89
Figura IV.25 – Curva de microluminescência da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons de Nd^{3+} nas amostras com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .	90

Figura IV.26 – Curva de microluminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ dos íons de Nd^{3+} nas amostras com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .	90
Figura IV.27 – Dependência do comprimento de migração em função da concentração Nd_2O_3 na matriz vítrea SNPZ.	92
Figura IV.28 – Dependência do comprimento de migração em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNPZ.	92
Figura IV.29 – Dependência do comprimento de migração em função da energia de transição dos íons de Nd^{3+} .	94
Figura IV.30 – Diagrama de energia de dois íons próximos, ocorrendo transferência de energia entre eles.	95
Figura IV.31 – Diagrama de energia, ocorrendo transferência de energia.	95

Lista de Tabelas

Tabela II.1 – Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 (ALVES, 2001).	05
Tabela II.2 – Polinômios de Legendre para $l = 0, 1, 2, 3$ e 4 (EISBERG, 1979).	15
Tabela II.3 – Funções associadas de Legendre de $l = 0$ a $l = 2$ (EISBERG, 1979).	16
Tabela III.1 – Composição química da matriz vítrea utilizada.	35
Tabela III.2 – Concentração de dopante para cada amostra dopada com Nd_2O_3 .	35
Tabela IV.1 – Transições, comprimentos de onda, energia calculada e experimental. (DM $\rightarrow$ transição via dipolo magnético, DE $\rightarrow$ transição via dipolo elétrico) (CARNALL, 1968).	57
Tabela IV.2 – Diferença de energia das supostas transições não radiativas.	65
Tabela IV.3 – Concentrações de íons de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$ na matriz vítrea SNPZ dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 (%wt).	70
Tabela IV.4 – Valores do índice de refração da matriz vítrea SNPZ sem dopagem e dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .	71
Tabela IV.5 – Valores das áreas sob as bandas do Coeficiente de Absorção óptica, dados em $10^{12} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$.	72
Tabela IV.6 – Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd^{3+} (CARNALL, 1968).	73
Tabela IV.7 – Parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt das amostras dopadas com íons de Nd^{3+} .	73
Tabela IV.8 – Parâmetros espectroscópicos de diferentes matrizes vítreas dopados com íons de Nd^{3+} .	74
Tabela IV.9 – Energia ou número de onda, parâmetros e a força de oscilador calculados para as transições via dipolo-magnético dos íons de Nd^{3+} . Número de onda (E_{cal}) e P' foram obtidos através da literatura (CARNALL, 1968).	76
Tabela IV.10 – Energia e a força de oscilador calculados para as transições via dipolo-elétrico dos íons de Nd^{3+} .	77

Tabela IV.11 – Valores de estados J', energia calculada e experimental e os elementos de matrizes para íons de Nd ³⁺ inseridos na matriz vítrea SNPZ. A energia calculada e o elemento de matriz foram obtidos através da literatura (CARNALL, 1968).	78
Tabela IV.12 – Probabilidade ou Taxa de Transição, A(3/2,J'), do estado excitado ⁴ F _{3/2} para os estados energeticamente mais baixo ⁴ I _{9/2, 11/2, 13/2, 15/2} , dos íons de Nd ³⁺ inseridos na matriz vítrea SNPZ.	79
Tabela IV.13 – Dependência do tempo de vida radiativo em função da concentração de íons de Nd ³⁺ inseridos na matriz vítrea SNPZ.	80
Tabela IV.14 – Dados obtidos do resultado do calculo da Razão de Ramificação dos íons de Nd ³⁺ na matriz vítrea SNPZ.	82
Tabela IV.15 – Tempo de Vida Luminescente do estado ⁴ F _{3/2} do íon de Nd ³⁺ na matriz vítrea SNPZ.	83
Tabela IV.16 – Tempos de vida teórico e experimental e eficiência quântica do estado ⁴ F _{3/2} do íon de Nd ³⁺ na matriz vítrea SNPZ.	85
Tabela IV.17 – Valores de comprimento de migração, dos tempos de vida do estado ⁴ F _{3/2} e dos coeficientes de difusão das matrizes vítreas SNPZ com concentrações crescentes de Nd ₂ O ₃ .	88
Tabela IV.18 – Valores do comprimento de migração ajustados para as transições ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} (emissão: 1060 nm; 9434 cm ⁻¹) e ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2} (emissão: 1330 nm; 7519 cm ⁻¹), os tempos de vida do estado ⁴ F _{3/2} e dos coeficientes de difusão na matriz vítrea SNPZ com concentrações crescentes de Nd ₂ O ₃ .	91
Tabela IV.19 – Dados experimentais da energia de transição e do comprimento de migração da matriz vítrea SNPZ dopada 1,1 Nd ₂ O ₃ (%wt).	93

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv

Capítulo I

I – Introdução	01
I.1 – Fibras Ópticas	01
I.2 – Lasers	02

Capítulo II

II – Fundamentos Teóricos	04
II.1 – Definição de Vidros	04
II.2 – Descrição dos Fenômenos	05
II.2.1 – Definição de Temperatura de Transição Vítreia (T_g).	05
II.2.2 – O Intervalo de Transição Vítreia	07
II.2.3 – Semicondutores ou Isolantes	08
II.3 – Condições para Vitrificação	09
II.4 – Difusão de Fótons	09
II.5 – Átomo com um Elétron	13
II.5.1 – Transições Espectroscópicas	19
II.5.2 – Regras de Seleção	19
II.6 – Teoria de Judd-Ofelt - Parâmetros de Intensidade Ω_λ	21
II.6.1 – Probabilidades de Transição	21
II.6.2 – Teoria de Judd-Ofelt	22
II.7 – Processos Não Radiativos	31
II.7.1 – Processos Multifônon	32
II.7.2 – Relaxação Cruzada	33

Capítulo III

III – Materiais e Métodos	34
III.1 – Método de Fusão	34
III.1.1 – Sintetização das Amostras	34
III.1.2 – Polimento Óptico	36
III.2 – Análise Térmica	36
III.2.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
III.3 – Espectroscopia de Absorção ou Absorção óptica (AO)	38
III.3.1 - Lei de Beer	39
III.4 – Espectroscopia de Emissão ou Fotoluminescência (PL)	40
III.4.1 – Fotoluminescência resolvida no tempo	43
III.5 – Microluminescência (ML)	43
III.6 – Espectroscopia Raman	48
III.6.1 – Interação da Luz com as Vibrações Moleculares	48

Capítulo IV

IV – Resultados e Discussões	52
IV.1 – Temperatura de Transição Vítrea (T_g)	52
IV.2 – Absorção Óptica	53
IV.3 – Fotoluminescência e Espectroscopia Raman	60
IV.4 – Teoria de Judd-Ofelt	70
IV.4.1 – Densidades de íons por cm^3	70
IV.4.2 – Índice de Refração	70
IV.4.3 – Intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ)	71
IV.4.4 – Força de Oscilador	75
IV.4.5 – Taxas de Transições Radiativas, Tempo de Vida Radiativo e Razão de Ramificação	78
IV.4.6 – Tempo de Vida Luminescente e Eficiência Quântica	83
IV.5 – Transferência Espacial de Energia	86
IV.5.1 – Migração de Energia	87
IV.5.2 – Relação Entre o Comprimento de Migração e a Energia.	93

Capítulo V

V – Conclusões	96
V.1 – Espectroscopia de Absorção ou Absorção Óptica (AO)	96
V.2 – Espectroscopia de Emissão ou Fotoluminescência (PL)	97
V.3 – Teoria de Judd-Ofelt (JO)	98
V.4 – Tempo de Vida	98
V.5 – Microluminescência (ML)	99
V.6 – Conclusão Geral	99
V.7 – Futuros Trabalhos	99
Referências Bibliográficas	100
Apêndice A – Tabelas	107
Apêndice B	110
Mean-free-path for photon migration in Nd^{3+} -doped glasses as a function of concentration	111
Apêndice C	123
Judd Ofelt calculations of quantum efficiencies and branching ratios of Nd^{3+} doped glasses	124
Apêndice D	125
Judd Ofelt calculations of quantum efficiencies and branching ratios of Nd^{3+} doped glasses	126
Apêndice E	127
Solução da equação II.13	127

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

Na literatura encontram-se diversos estudos sobre íons Terras Raras (TR), em particular o de Neodímio (Nd^{3+}), que é muito utilizado em dispositivos ópticos aplicados no campo da pesquisa científica, da indústria e da medicina (WEBER, 1990; MONCORGÉ, 1997; WEBER, 1980; WEBER, 1985; FERNÁNDEZ, 1994; GELSKEY, 1998).

Emprega-se o íon de Nd^{3+} em dispositivos ópticos devido as suas propriedades físicas, como faixa de comprimento de onda de trabalho, tanto na absorção óptica como na emissão, na região das janelas ópticas, fortes emissões, eficiência de bombeio e, principalmente, a facilidade de operação à temperatura ambiente (WEBER, 1990). Os íons de Neodímio, devido a algumas destas propriedades, podem ser utilizados como amplificadores ópticos em fibras ópticas e como elementos ativos para lasers de estado sólido.

I.1 – Fibras Ópticas

Desde 1977, a pesquisa por novos materiais tem crescido visando aplicá-los, por exemplo, na confecção de fibras ópticas mais eficientes, para aplicações em telecomunicações.

Apesar de existirem fibras de polímeros de menor custo e de fácil produção, as de sílica possuem características ópticas e mecânicas mais adequadas a sistemas ópticos. Para transmissão de sinais em fibras à base de SiO_2 são empregados lasers com emissões em torno de 850, 1300, 1380 e 1550 nm, em que elas apresentam atenuações diferentes para cada um desses comprimentos de onda. As fibras ópticas padrão para as comunicações operam em intervalos entre 850 a 1650 nm chamados de janelas ópticas. Essa faixa é utilizada na transmissão de sinais, por apresentar baixos coeficientes de atenuação, para os comprimentos de onda maiores que 850 nm. Já a dispersão cromática, que é outro fenômeno que provoca a perda de sinais ópticos, é diretamente proporcional ao comprimento de onda.

A transmissão de sinais ópticos a longas distâncias torna necessária a utilização de amplificadores. A maioria dos sistemas utiliza amplificação eletrônica,

em que ocorre perda na qualidade do sinal no processo de conversão óptico/eletrônico/óptico. Entretanto, um amplificador óptico simplesmente amplifica o sinal sem a necessidade da ocorrência de conversões, em que torna esse sistema mais simples, confiável e de baixo custo.

I.2 – Lasers

Em julho de 1960, Theodore H. Maiman (MAIMAN, 1960) anunciou a primeira operação satisfatória de um dispositivo denominado LASER. A partir dessa data, desenvolvam-se lasers de estados sólidos, líquidos e gasosos, permitindo o surgimento de técnicas espectroscópicas, em que puderam empregá-los como fonte de radiação, possibilitando ampliar os estudos das propriedades da matéria e contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais e compreensão de fenômenos até então desconhecidos.

Os íons de Nd^{3+} apresentam transições entre estados 4f, que são estudadas pela teoria semi-empírica criada por Judd-Ofelt (JO) (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Eles têm uma emissão em torno de 1060 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) a qual assume expressiva relevância na pesquisa científica, especialmente para lasers industriais, medicinais e odontológicos (MONCORGÉ, 1997; GELSKEY, 1998). Já as emissões em 850 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) e 1300 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) apresentam melhores aplicabilidades no setor de telecomunicações. Portanto, o Nd^{3+} sempre foi na História mais preferido e utilizado em dispositivos ópticos, por apresentar propriedades ópticas mais relevantes à construção dos mesmos. É sabido, também, que dentre os TR, o Neodímio é o que apresenta maior eficiência quântica, podendo atingir até 99% de eficiência, dependendo do material hospedeiro. Em decorrência disso, inúmeros trabalhos espectroscópicos surgiram, objetivando estudar suas características em diversas matrizes vítreas distintas (WEBER, 1980; WEBER, 1985; FERNÁNDEZ, 1994).

A Teoria de Judd-Ofelt vem sendo empregada no estudo do Nd^{3+} com o objetivo de obter os seguintes parâmetros espectroscópicos: Intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ); Probabilidade de Transição; Razão de Ramificação; Tempo de Vida Radiativo; Secção Eficaz de Emissão e Eficiência Quântica.

Diante da dependência das propriedades ópticas dos íons de Neodímio, quando inseridos em diferentes materiais, sugeriu-se uma nova matriz vítrea

hospedeira. Isto, objetivando-se o estudo das propriedades ópticas em função da concentração de íons de Neodímio, utilizando técnicas espectroscópicas, como Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Espalhamento Raman, Microluminescência (ML), e a Teoria de Judd-Ofelt. Em resumo, esta pesquisa possui os seguintes objetivos específicos: Obter conclusões sobre o emprego de um novo material que possibilite uma maior eficácia em suas aplicabilidade, quando dopado com íons de Neodímio; Determinar qual a melhor concentração de Nd^{3+} que deve ser inserida na nova matriz vítrea, sugerida nesta pesquisa, visando aplicar como amplificadores ópticos. Isto poderá ser determinado mediante observações experimentais e teóricas.

Esta dissertação divide-se em cinco partes: **Introdução**, a importância de se estudar o íon Neodímio; **Fundamentos Teóricos**, exposição de toda teoria empregada na análise dos dados; **Materiais e Métodos**, a procura de um novo material que viesse a ser utilizado como hospedeiro e os métodos experimentais utilizados na obtenção dos dados, **Resultados e Discussões**, expõe todos os resultados, procurando discuti-los de uma forma mais clara e objetiva e, finalmente, **Conclusões**, finalizando e otimizando todos os dados experimentais e resultados teóricos obtidos.

CAPÍTULO II

II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 – Definição de Vidros

Cientificamente, tem-se dificuldade em definir-se vidros. Em 1991, Zarzycki (ZARZYCKI, 1991) os definiu como: “um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização” ou estruturalmente: “um vidro é um sólido não-cristalino”. Pela definição operacional subentende-se vidros como produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido, porém, estruturalmente consideram os termos sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e vidros sinônimos. Apesar de que, todo vidro é um sólido não-cristalino, nem sempre os sólidos não-cristalinos são vidros, por exemplo, gel.

Os vidros “clássicos” são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente a um estado cada vez mais fluido à medida em que ocorra variação na temperatura. No decorrer desta mudança ocorre uma modificação de propriedades denominada transição vítrea. Na Figura II.1 pode-se visualizar uma representação esquemática das estruturas cristalina e vítrea para uma mesma composição.

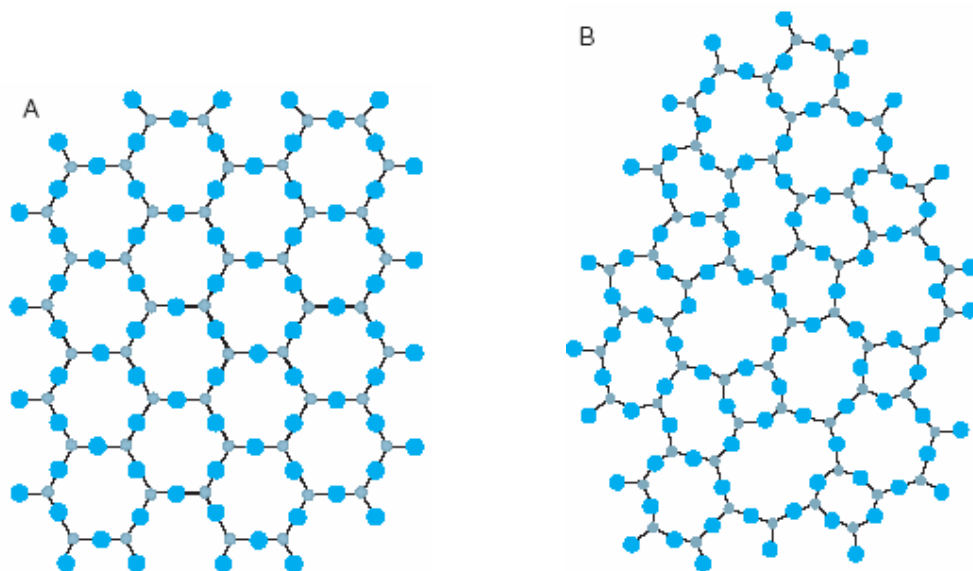


Figura II.1 – Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZARZYCKI, 1991).

Finalmente, adotou-se a seguinte definição: “*Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea*” (ZARZYCKI, 1991).

Diante disso, não importa a forma de obtenção do estado vítreo, porém, deve-se enfatizar a transição vítrea que é ausência de estabilidade interna do material não-cristalino. Segue abaixo a Tabela II.1 com as definições de vidros sugeridas por vários autores.

Tabela II.1 – Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 (ALVES, 2001).

Autor	[Ano]	Definição
Elliott	[1990]	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.”
]Zarzycki	[1991]	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	[1994]	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	[1994]	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	[1997]	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

II.2 – Descrição dos Fenômenos Vítreos

II.2.1 – Definição de Temperatura de Transição Vítrea (T_g).

A maneira tradicional de produzir o vidro consiste em esfriar um líquido superaquecido, suficientemente rápido, de modo que não haja tempo de ocorrer a cristalização. À medida em que a temperatura diminui, o aumento contínuo da

viscosidade resulta num congelamento progressivo do líquido até a sua solidificação final.

Para estudar esse processo com maior precisão fez-se necessário conhecer a evolução de uma variável termodinâmica, o volume específico v em função da temperatura T . A Figura II.2, apresentou como o volume específico v , de uma substância vitrificável, variou com a temperatura T . A partir de elevada temperatura com a substância no estado líquido, l , observou-se a diminuição de volume, v , com o resfriamento.

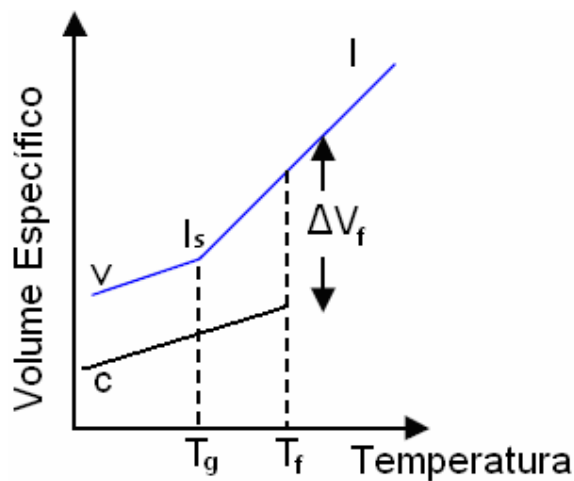


Figura II.2 – Definição de temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico em função da temperatura (l líquido; l_s líquido superesfriado; c cristal; v vidro) (ZARZYCKI, 1991).

Ao iniciar-se com um líquido a uma temperatura elevada, a sua diminuição causa primeiramente contração. Quando o ponto de solidificação (ou congelamento) T_f é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- i. o líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV_f surge;
- ii. o líquido passa a superesfriado e não ocorre a cristalização.

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida em que calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor que no estado líquido – cerca de $1/3$.

No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e prossegue para além do ponto T_f de forma linear, provocando a contração do líquido superesfriado. Ao continuar o resfriamento com T_g , definida como

temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, ocorre rápida solidificação e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou igualar-se ao do sólido cristalizado. Essa quebra na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado para o vidro.

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura a qual observa-se movimento molecular (MARMOLEJO, 1995). A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida em que a temperatura diminui e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} dPa s e em contraste com v , o coeficiente de expansão α mostra rápida mudança na passagem por T_g .

II.2.2 – O Intervalo de Transição Vítrea

Sob pressão constante, a posição de T_g não é mais fixa como é T_f , varia com a taxa de resfriamento devido o seu rápido resfriamento tem como efeito deslocar T_g para temperaturas maiores, porém, ao resfriar-se lentamente provoca o efeito contrário. Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea (T_g), onde os limites superior e inferior são determinados pelo rápido e lento resfriamento, conforme a Figura II.3. Contudo, em uma série de amostras vítreas pode-se variar o valor de T_g em função das várias taxas de resfriamentos submetidas a cada uma delas. Diante disso, deve-se mantê-las sempre sob as mesmas condições em um processo de resfriamento.

Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, ao passo que pode haver pequenas variações (NASCIMENTO, 2000). Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método utilizado e as condições de obtenção.

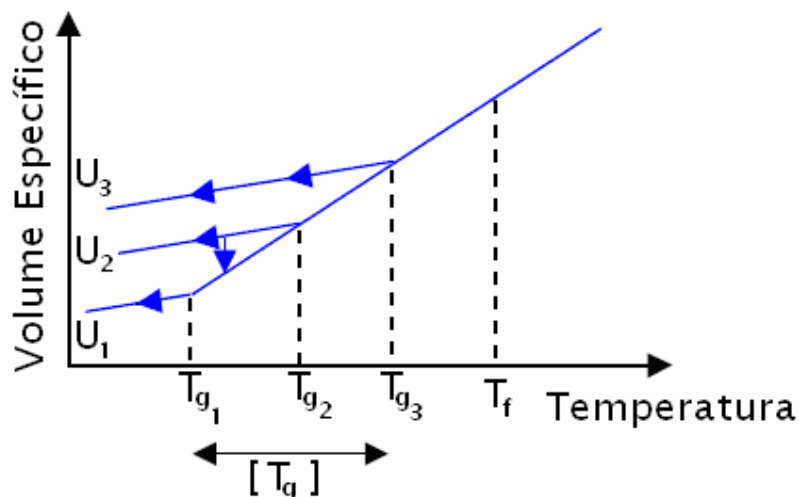


Figura II.3 – Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ (ZARZYCKI, 1991).

II.2.3 – Semicondutores ou Isolantes

Os materiais vítreos podem ser classificados como semicondutores ou isolantes, sendo a única diferença entre eles o valor da energia de “gap”, E_g , que caso seja menor ou até da ordem de 3 eV classifica-se como semicondutor, enquanto se for maior é classificado como isolante. Uma importante característica dos semicondutores é a sua banda de valência praticamente cheia e a sua banda de condução completamente vazia a $T = 0$ K (ALVES, 2002). O termo banda refere-se a uma região energeticamente permitida para portadores (elétrons e buracos).

Na banda de valência os elétrons estão ligados aos íons da rede cristalina. Já os elétrons livres sempre estão na banda de condução. Energeticamente a banda de valência é menor do que a banda de condução, e estas apresentam-se separadas por uma região proibida para elétrons (gap). Esse esquema de bandas de energia está ilustrado na Figura II.4.

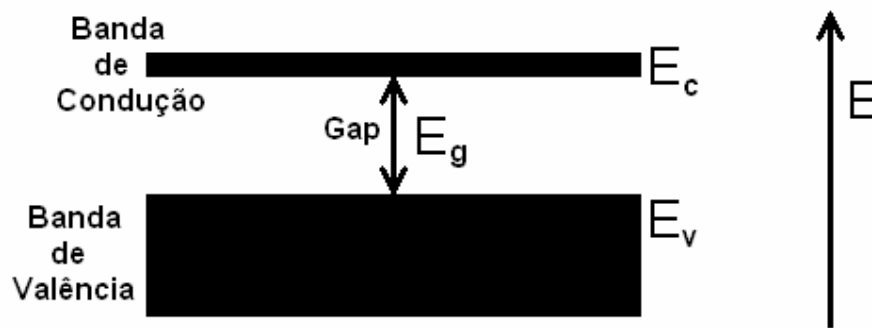


Figura II.4 – Diagrama simplificado de bandas para semicondutores, mostrando a banda de valência e a de condução (COLORADO, 2003).

Resultados experimentais mostram que a temperatura exerce pouca influência na condutividade. Como exemplo, pode-se citar o InP com gap de $E_g = 1,35 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$). Para saber-se o valor da temperatura necessária para o elétron vencer o gap entre essas duas bandas basta calcular $T = E_g / k_b$, em que k_b é a constante de Boltzmann. Com esses parâmetros, tem-se $T \approx 10^4 \text{ K}$, o que torna inviável excitá-los termicamente para a banda de condução.

II.3 – Condições para Vitrificação

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma baseada em considerações estruturais, isto é, referentes à geometria da estrutura vítrea, forças de ligações, entre outras demais interações, e às outras considerações gerais de cinética, que em primeiro plano renegam a estrutura (ZARZYCKI, 1991).

Historicamente, as primeiras aproximações desenvolvidas foram as estruturais, as quais originaram vários “critérios de vitrificação” (ZARZYCKI, 1991).

II.4 – Difusão de Fótons

Nesta pesquisa realiza-se um estudo do comportamento dos fótons, migração, em um meio vítreo em que se pode obter determinados parâmetros experimentais ao aplicar a teoria de difusão.

A difusão de algumas substâncias através de outras é um fenômeno físico muito importante (MACHADO, 2000). Por exemplo, a difusão de um soluto num solvente, de fumaça através do ar, dos nêutrons num reator nuclear, dos elétrons através de um condutor, do calor através de uma superfície, de fótons através da matéria. Todos esses processos envolvem difusão e, assim, torna-se relevante obter-se uma equação que os descrevam.

Fisicamente, ocorre difusão de uma substância através de outra, quando o sistema não está em equilíbrio. Por exemplo, ao se colocar algumas gotas de corante em água, inicialmente observa-se mudança de cor apenas numa região pequena, entretanto ao passar do tempo torna-se totalmente colorida e homogênea. Outro exemplo seria um perfume no frasco aberto num canto de uma sala. Após certo tempo, toda ela fica perfumada. Tanto o corante como o perfume difunde através de um meio e, quando esse meio fica homogêneo, a difusão cessa-se. Outro exemplo ocorre com a corrente elétrica, que circula até que seja alcançado um equilíbrio de cargas entre os condutores.

Outra verificação experimental, e mesmo intuitiva, é que a difusão deve ocorrer das regiões de maior para as de menor concentração. Os três casos acima ilustram perfeitamente esta afirmativa. Portanto, uma grandeza relevante do problema é a concentração, ou ainda a densidade, que devem ser medidas em “partículas” por unidade de volume, associadas à substância específica, que nos referidos exemplos, seriam a massa para o corante e o perfume e o número de elétrons para a corrente elétrica. Essa densidade pode ser representada por:

$$\rho = \rho(\vec{r}, t), \quad (II.1)$$

onde $\vec{r}$ reúne toda a parte espacial, t a parte temporal. Partindo da Equação (II.1) pode-se chegar à equação da continuidade dada por:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (II.2)$$

O fato de que a difusão ocorre das regiões de maior para menor densidade, ocasiona o surgimento de uma corrente de difusão que representa a passagem de uma “partícula” através do meio. O gradiente de uma função determina a direção e o

sentido da maior variação positiva da mesma. Assim, pode-se relacionar a corrente de difusão com o gradiente da densidade ρ , dada por:

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t), \quad (II.3)$$

onde D é o coeficiente de difusão. Esta lei, chamada de lei de Fick, é uma equação que descreve o fenômeno válido para uma grande classe de processos de difusão.

A equação da difusão é obtida substituindo a Equação (II.3) na Equação (II.2), que é dada por:

$$D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) = \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (II.4)$$

Ao realizar-se uma troca de variável da forma $\rho(\vec{r}, t) = n(\vec{r})T(t)$, obtém-se:

$$\frac{1}{T(t)} \frac{d[T(t)]}{dt} = -c \quad \text{e} \quad D \frac{1}{n(\vec{r})} \nabla^2 [n(\vec{r})] = -c. \quad (II.5)$$

A partir de então, inicialmente, resolve-se a parte temporal, obtendo-se:

$$T(t) = T_0 e^{-c t}. \quad (II.6)$$

Após o que, verifica-se ser o expoente adimensional e, desta forma, o seu coeficiente tem unidade $[c] = s^{-1}$. A partir de então, essa constante passa ser determinada como $c = \frac{1}{\tau}$.

Finalmente, a Equação (II.6) resulta em:

$$T(t) = T_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (II.7)$$

Ao reescrever da Equação (II.5), apenas a parte dependente de $\vec{r}$, obtém-se:

$$D \frac{1}{n(\vec{r})} \nabla^2 [n(\vec{r})] = -\frac{1}{\tau}, \quad (\text{II.8})$$

onde utiliza-se o operador laplaciano em coordenadas cilíndricas.

Em particular, ao realizar-se o estudo da difusão de fóton utiliza-se um feixe cilíndrico dos mesmos. Ao preocupar-se com o comportamento radial o laplaciano torna-se:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (\text{II.9})$$

Aplicando-se este operador na equação diferencial (II.8), obtém-se:

$$\tau D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n(r)}{\partial r} \right) = -n(r). \quad (\text{II.10})$$

Pode-se simplificar a Equação (II.10), através da seguinte igualdade:

$$L^2 = \tau D, \quad (\text{II.11})$$

onde L denomina-se comprimento de difusão ou migração. Assim, a equação diferencial independente do tempo, Equação (II.10), pode ser dada por:

$$L^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n(r)}{\partial r} \right) + n(r) = 0. \quad (\text{II.12})$$

A Equação (II.12) é utilizada em sistemas simples.

Em sistemas alimentados por agentes externos, a Equação (II.12) assume a seguinte forma (MONTE, 1997):

$$L^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n(r)}{\partial r} \right) + n(r) = G_0 \delta(r), \quad (\text{II.13})$$

onde G_0 é a potência do laser, $\delta(r)$ a função de Dirac. A Equação (II.13) segue um modelo de sistema forçado.

A Equação (II.13) é chamada de equação diferencial de difusão de fótons, cuja solução é dada por:

$$n(r) = A K_0\left(\frac{r}{L}\right) + B I_0\left(\frac{r}{L}\right), \quad (\text{II.14})$$

onde A e B são constantes a determinar.

Essa é a função que descreve o comportamento do fenômeno da difusão de fótons na matéria. Pode-se observar na Equação (II.14) que o comprimento de migração apresenta unidade de comprimento.

II.5 – Átomo com um Elétron

Verifica-se que pelas Leis da Mecânica Quântica, transições entre estados 4f são proibidas em que podem ser explicadas pelas Regras de Seleção. Diante disso realizou-se um estudo do átomo com um elétron.

O átomo com um elétron é um sistema tridimensional, contendo duas partículas, um núcleo e um elétron, que se movem sob influência de uma atração mútua de natureza coulombiana, que simultaneamente atrai os dois constituintes. Sejam m_1 , m_2 as massas do núcleo e do elétron e $(+Ze)$, $(-e)$ suas cargas, respectivamente.

A equação de Schrödinger, independentemente do tempo, para esse caso é dada por (EISBERG, 1979; GASIOROWICZ, 1979):

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 |\Psi\rangle + V |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (\text{II.15})$$

onde M a massa reduzida, $\hbar$ a constante de Dirac, V o potencial e E a energia do estado $|\Psi\rangle$.

Para estudar as transições nos orbitais de um átomo ou íon, pode-se considerá-los como um sistema de referência em que o centro de massa esteja em repouso, utiliza-se a equação de Schrödinger independentemente do tempo.

Por tratar-se de um problema de campo central, pode-se utilizar a técnica de separação de variáveis para a função de onda, da seguinte forma:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (\text{II.16})$$

Substituindo-se na Equação (II.15) e isolando-se a variável φ , obtém-se:

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi(\varphi). \quad (\text{II.17})$$

onde m um número quântico relacionado à ordenada φ .

Após as considerações de periodicidade, $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, a Equação (II.17) possui a seguinte solução:

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{II.18})$$

Isolando-se a variável θ , resulta em:

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) = \alpha \quad (\text{II.19})$$

e

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} [V(r) - E] r^2 = \alpha. \quad (\text{II.20})$$

onde α uma constante à determinar.

Ao retornar-se à Equação (II.19), utiliza-se uma mudança de variável, $x = \cos\theta$, obtendo-se:

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d\Theta(x)}{dx} \right\} + \left\{ \alpha - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right\} \Theta(x) = 0. \quad (\text{II.21})$$

Esta equação diferencial não é diretamente solúvel pelo método da série de potências, pois a relação de recorrência envolve mais de dois termos.

A fim de obter as soluções da Equação (II.21), pode-se escrevê-la como:

$$\Theta_{l,m}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} F_l(x), \quad (\text{II.22})$$

considerando

$$\alpha = l(l+1). \quad (\text{II.23})$$

As funções, $\Theta_{l,m}(x)$, são conhecidas na literatura matemática como funções associadas de Legendre.

A Tabela II.2 apresenta os polinômios de Legendre até $l = 4$ (para o caso particular de $m = 0$).

Tabela II.2 – Polinômios de Legendre para $l = 0, 1, 2, 3$ e 4 (EISBERG, 1979).

l	$P_l(x)$
0	1
1	x
2	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
4	$\frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

Para o caso geral de $m \neq 0$, obtém-se funções características nos pontos singulares $x = \pm 1$, cuja solução foi mostrada na Equação (II.22), em que fazendo as devidas substituições de operador e função, obtém-se:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m}, \quad 0 \leq m \leq l \quad (\text{II.24})$$

Para generalizar a Equação (II.24), utiliza-se, também, os valores negativos de m , em que obtém-se:

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m P_l^m(x). \quad (\text{II.25})$$

O fato das soluções da Equação (II.24) serem as funções associadas de Legendre, acarretará uma degenerescência em l , exceto para $l=0$, quando somente é possível a solução $P_0^0(\cos\theta)$. Assim, cada valor de l corresponde a $(2l+1)$ funções $P_l^m(\cos\theta)$, referentes aos $(2l+1)$ valores de m que assume no intervalo $-l \leq m \leq l$.

A Tabela II.3 apresenta as funções associadas de Legendre de $l=0$ a $l=2$.

Tabela II.3 – Funções associadas de Legendre de $l=0$ a $l=2$ (EISBERG, 1979).

l	m	$P_l^m(x)$
0	0	1
1	0	x
1	1	$(1-x^2)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}(3x^2-1)$
2	1	$3x(1-x^2)^{1/2}$
2	2	$3(1-x^2)$

Portanto, o produto das soluções angulares da função de onda, denominadas harmônicas esféricas, é dado por:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (\text{II.26})$$

onde $C_{l,m}$ é uma constante de normalização, resultando-se da forma:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.27})$$

As harmônicas esféricas constituem soluções angulares para todo problema de campo central.

Reformulando-se a Equação (II.20), torna-se:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \right\} R(r) = 0. \quad (\text{II.28})$$

Ao considerar $\rho = 2\beta r$, $\beta^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$ e $\gamma = \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 \beta}$ a Equação (II.28) torna-se:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR(\rho)}{d\rho} \right) + \left\{ -\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\gamma}{\rho} \right\} R(\rho) = 0. \quad (\text{II.29})$$

No comportamento da Equação (II.29) para $\rho \rightarrow \infty$, verifica-se que pode obter-se uma série de potências para a função $G(\rho)$, tornando-se:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l G(\rho). \quad (\text{II.30})$$

A fim de que $G(\rho)$ seja um polinômio, o que é necessário para que $R(\rho) \rightarrow \infty$ quando $\rho \rightarrow \infty$, o parâmetro γ , é definido como $\gamma = n$, em que n é um inteiro, é especificado por:

$$n = l+1, l+2, l+3, \dots \quad (\text{II.31})$$

As funções que constituem soluções aceitáveis à Equação (II.29), são dadas por:

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l G_n(\rho). \quad (\text{II.32})$$

Sabendo que, chega-se às soluções na forma de polinômios, denominados polinômios associados de Laguerre, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$, dados por:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^k \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k, \quad (\text{II.33})$$

onde

$$\rho = \frac{2r}{na_0}, \quad (\text{II.34})$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{II.35})$$

e

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}. \quad (\text{II.36})$$

A função de onda para o átomo de um elétron é dada por:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{II.37})$$

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = C_{nlm} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (\text{II.38})$$

onde C_{nlm} são constantes de normalização para os números quânticos n , l e m .

Toda a tríade de números quânticos é necessária para se identificar as autofunções, pois, a sua forma matemática depende do valor de cada tríade quântica.

Reunindo as condições, em que satisfazem os números quânticos, tem-se:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (\text{II.39})$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1. \quad (\text{II.40})$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l. \quad (\text{II.41})$$

II.5.1 – Transições Espectroscópicas

A energia do elétron no nível n em um átomo pode ser dada por (GASIOROWICZ, 1979; ATKINS, 1999):

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (\text{II.42})$$

Quando o elétron sofre uma transição, uma mudança de estado, passando de um orbital com os números quânticos n_1, l_1, m_1 , para outro orbital (de energia mais baixa) com os números quânticos n_2, l_2, m_2 , sofre uma variação de energia ΔE e o excesso da mesma aparece como um fóton de radiação eletromagnética com a frequência ν dada pela condição de Bohr, em que $\Delta E = h\nu$.

Porém, nem toda transição é permitida. Algumas são permitidas enquanto outras são proibidas, por exemplo, de um elétron num orbital d ($l = 2$) que não pode realizar uma transição para o orbital s ($l = 0$), pois o fóton não carrega consigo o momento angular em excesso. Analogamente, um elétron no orbital s não pode fazer uma transição para outro orbital s, pois não haveria mudança do momento angular, capaz de compensá-lo.

As regras de seleção de um elétron no átomo são:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m = 0 \quad (\text{II.43})$$

II.5.2 – Regras de Seleção

Pode-se obter a regra de seleção através do cálculo do valor esperado do momento de dipolo da transição, $\Delta E = h\nu$, entre os estados inicial e final, dado por:

$$\mu_{fi} = \langle f | \mu | i \rangle, \quad (\text{II.44})$$

onde μ é o operador do momento de dipolo elétrico. No caso de um átomo monoatômico, o momento de dipolo elétrico é descrito da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = -e \vec{r}. \quad (\text{II.45})$$

Se o valor esperado do momento de dipolo elétrico for nulo, $\mu_{fi} = 0$, a transição é proibida e se for diferente de zero, $\mu_{fi} \neq 0$, a transição é permitida e a sua intensidade proporcional ao quadrado do módulo do momento de dipolo da transição, por exemplo,

$$\mu_{z,fi} = -e \langle f | \mu_z | i \rangle = -e \int \Psi_f^* z \Psi_i d\tau; \quad (\text{II.46})$$

$$\mu_{z,fi} = -e \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{+\infty} R_{nf,lf}^* r R_{nf,lf} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{lf,mf}^* Y_{1,0} Y_{li,mi} \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (\text{II.47})$$

Pelas propriedades de harmônicos esféricos as integrais em $d\theta$ e $d\varphi$ são nulas a menos que:

$$l_f = l_i \pm 1; \quad (\text{II.48})$$

$$m_f = m_i \pm \delta. \quad (\text{II.49})$$

Ao considerar-se $\delta = 0$, as equações (II.48) e (II.49) podem ser reescritas:

$$\Delta l = \pm 1; \quad (\text{II.50})$$

$$\Delta m = 0. \quad (\text{II.51})$$

Por exemplo, num elétron no orbital 4f, tem-se $l = 3$. Neste caso, é permitida a transição para $l = 4$ e/ou $l = 2$ (orbital d), entretanto, é proibida para $l = 3$ (orbital f).

II.6 – Teoria de Judd-Ofelt - Parâmetros de Intensidade Ω_λ

Verifica-se que pelas Leis da Mecânica Quântica, transição via dipolo-elétrico entre estados 4f, dentro de uma mesma configuração são proibidas (Regra de Laporte). Essa proibição ocorre porque todos os níveis de uma mesma configuração possuem mesma paridade para suas funções de onda. Porém, pelas transições observadas experimentalmente, formulou-se um modelo teórico explicativo. Somente em 1962, os pesquisadores Bryan R. Judd e G. S. Ofelt, independentemente, chegaram a um modelo que reproduziu satisfatoriamente os resultados experimentais, utilizando-se, nos cálculos, funções de onda que continham as misturas de estados 4f. Este modelo ficou conhecido como a Teoria de Judd-Ofelt (JO).

Um dos objetivos deste trabalho de pesquisa é utilizar a Teoria de Judd-Ofelt, para interpretar os dados experimentais obtidos. Desta forma, será descrita a referida teoria que trata de transições eletrônicas em íons de Terras Raras (TR), elaborada por B. Judd e G. Ofelt em 1962.

II.6.1 – Probabilidades de Transição

Antes de 1962 as transições eletrônicas por dipolo elétrico nos íons TR não eram explicadas. Isto acontecia porque o operador de dipolo elétrico é ímpar e os estados da configuração $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$ têm a mesma paridade. As regras de seleção para os mesmos são (ZONETTI, 1999):

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad (\text{II.52})$$

exceto para as transições de $J = 0 \rightarrow J' = 0$, onde J e J' são, respectivamente, os números quânticos do momento angular total dos estados fundamental e excitado, S número quântico do spin e L número quântico do momento angular orbital total (GASIOROWICZ, 1979; ATKINS, 1999). Estas regras de seleção não funcionam para os íons TR, a exemplo das transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (Nd^{3+} ; $\Delta J = 4$) e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+} ; $\Delta J = 6$) que são proibidas, mas apresentam fortes emissões.

Em 1962, B. Judd e G. Ofelt, trabalhando separadamente, elaboraram um modelo no qual levaram em conta as contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino na função de onda da configuração $4f^N$. Tais termos misturam as funções de onda da configuração $4f^N$ com aquelas das configurações $4f^{N-1} 5d$. Desta forma, as funções ficam sem paridade definida, ou seja, não são nem pares nem ímpares e os elementos de matriz do operador de momento de dipolo da transição podem ser não nulos. O próximo item apresenta rapidamente o procedimento adotado por Judd e Ofelt, cujos detalhes dos cálculos podem ser encontrados na literatura (ZONETTI, 1999).

II.6.2 – Teoria de Judd-Ofelt

Íons inseridos em hospedeiros sólidos são submetidos às interações com as cargas elétricas encontradas no interior desses materiais. O campo gerado pelos átomos da rede origina-se o chamado potencial do campo cristalino V_{cc} , que pode ser escrito como uma série de harmônicos esféricos, da seguinte forma:

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i), \quad (II.53)$$

em que $A_{t,p}$ são parâmetros de intensidade das componentes do campo cristalino, r_i é a coordenada radial do i -ésimo elétron, $Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i)$ é o componente p do harmônico esférico de ordem t , θ_i e φ_i são coordenadas angulares do i -ésimo elétron.

A Equação (II.53) pode ser separada em termos com paridade par e ímpar da seguinte forma:

$$V_{cc} = \sum_{t,p,i}^{t=par} A_{t,p} r_i^t \left(\frac{4\pi}{4t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i) + \sum_{t,p,i}^{t=ímpar} A_{t,p} r_i^t \left(\frac{4\pi}{4t+1} \right)^{1/2} Y_{t,p}(\theta_i, \varphi_i); \quad (II.54)$$

$$V_c = V_{par} + V_{ímpar}. \quad (II.55)$$

Então, a hamiltoniana do sistema pode ser escrita como:

$$H = H_0 + V_{par} + V_{impar}, \quad (II.56)$$

em que H_0 é um operador de paridade par, no qual, estão incluídas as interações eletrostáticas e de spin-órbita do íon livre. Os termos ímpares, V_{impar} , misturam os estados enquanto os pares, V_{par} , geram a degenerescência dos níveis Stark. Como consequência, as transições via dipolo-elétrico agora seriam permitidas, corroborando com as observações experimentais.

Para obter nova expressão para a probabilidade de transição, faz-se necessário definir dois estados:

$$|\phi_a\rangle = \sum \eta(a; \psi JM) |f^N \psi JM\rangle \quad (II.57)$$

e

$$|\phi_b\rangle = \sum \eta(b; \psi' J' M') |f^N \psi' J' M'\rangle, \quad (II.58)$$

em que a e b são números quânticos do estado de cada valor de energia, os quais podem sofrer uma pequena mistura devido ao campo ligante, desta maneira obtendo-se um estado perturbado do tipo:

$$|\phi_\beta\rangle = \sum \eta(\beta; \psi'' J'' M'') |f^N \psi'' J'' M''\rangle. \quad (II.59)$$

A configuração $nl^{N-1}n'l'$ resulta em dois estados de paridade não definidas, dados por:

$$\langle A | = \langle \phi_a | + \sum_\beta \frac{\langle \phi_a | V_{cc} | \phi_\beta \rangle}{E_a - E_\beta} \langle \phi_\beta |; \quad (II.60)$$

$$|B\rangle = |\phi_b\rangle + \sum_\beta \frac{\langle \phi_\beta | V_{cc} | \phi_b \rangle}{E_b - E_\beta} |\phi_\beta\rangle, \quad (II.61)$$

onde E_a , E_b e E_β são as energias dos estados $|\phi_a\rangle$, $|\phi_b\rangle$ e $|\phi_\beta\rangle$, respectivamente, no qual o índice β se refere a todos os números quânticos da configuração excitada.

O operador de dipolo elétrico é dado por:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i (C_\rho^1)_i, \quad (\text{II.62})$$

onde e é a carga do elétron e C_ρ^1 são operadores tensoriais, cujo potencial do campo ligante pode ser escrito na forma:

$$V_{cc}^q = (i)^k A_k^q C_q^k + (i)^k B_k^q C_{-q}^k. \quad (\text{II.63})$$

O elemento de matriz para o operador dipolo elétrico, baseado nas referidas funções de onda, pode ser dado por:

$$\langle A|P|B \rangle = \sum_\beta \frac{\langle \phi_a | \vec{P} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | V_{cc} | \phi_a \rangle}{E_a - E_\beta} + \sum_\beta \frac{\langle \phi_b | V_{cc} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | \vec{P} | \phi_b \rangle}{E_b - E_\beta}, \quad (\text{II.64})$$

onde o somatório é feito sobre todos os estados.

Tanto dos valores de B_q^k quanto os estados de energia E_β das configurações excitadas bem como os elementos de matrizes da Equação (II.64) são difícil cálculo. Também é problemático obter-se boas funções de onda em R, e por essas razões a Equação (II.64) não pode ser calculada. Para solucionar esse problema, Judd e Ofelt, propuseram algumas aproximações:

- A troca de $C_q^k |\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta| C_\rho^1$ pelo operador tensorial $U_{p+q}^{(t)}$, em que (t) é par;
- As configurações excitadas de paridades opostas e a $4f^N$ são consideradas como degeneradas, com um valor médio de separação de energia, ou seja, a diferença de energia interconfiguracional é aproximadamente igual à diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^N - 4f^{N-1}5d$, ou seja $(E_a - E_\beta) = (E_b - E_\beta) = E_{med}$, o que é chamado de Método do Denominador de Energia Média;

- A aproximação considera que todos os estados M_j do estado fundamental são igualmente populados.

Após tais aproximações, a Equação (II.64) torna-se:

$$\langle A|P|B\rangle = \sum_{\lambda,q} Y(\lambda, q, \rho) \langle I^N \gamma S L J J_z \| U_{\rho+q}^{\lambda} \| I^N \gamma' S' L' J' J'_z \rangle; \quad (\text{II.65})$$

$$Y(\lambda, q, \rho) = -\frac{2}{E_{med}} \sum_k (-1)^{\rho+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} l & \lambda & k \\ \rho & -(\rho+q) & q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{Bmatrix} n \langle l|C^1|l'\rangle \langle l'|C^k|l\rangle B_q^k e \langle nl|r|n'l'\rangle$$

onde $U_{\rho+q}^{\lambda}$ é o operador tensorial que liga os estados J e J' , $\begin{pmatrix} l & \lambda & k \\ \rho & -(\rho+q) & q \end{pmatrix}$ o

símbolo $3J$ e $\begin{Bmatrix} l & l & \lambda \\ l & k & l' \end{Bmatrix}$ o $6J$.

Assim, obtém-se uma expressão considerada de fácil solução, pois os parâmetros do campo cristalino, as integrais radiais ($\langle nl|r|n'l'\rangle = \int R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) dr$, sabendo-se que a função radial é da forma $r^{-1}R_{nl}(r)$) e a energia média de separação estão todas incluídas nos parâmetros fenomenológicos $Y(\lambda, q, \rho)$.

Após as aproximações, as regras de seleção para os íons TR, decorrentes da teoria de Judd-Ofelt, podem ser obtidas a partir da triangulação da teoria convencional $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$, constituindo-se um dos fatos mais relevantes ao êxito para resultados experimentais (WEBER, 1967).

Assim, as novas regras de seleção para os íons TR podem ser dadas por:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta L \leq 2l, \Delta J \leq 2l; \quad (\text{II.66})$$

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \quad (\text{II.67})$$

onde as relações das Equações (II.66) e (II.67) são, respectivamente, correspondentes as transições via dipolos elétrico e magnético

A força de oscilador de dipolo elétrico definida por Judd é descrita da seguinte forma:

$$f_{DE}(J, J') = T_\gamma E \sum_{\lambda=par} \Omega_\lambda \left| \left\langle f^N \psi' J' \left| U^\lambda \right| f^N \psi J \right\rangle \right|^2 \quad (II.68)$$

com

$$T_\gamma = \frac{8\pi^2 m (2\lambda + 1)}{3h(2J + 1)} \chi_{DE} \sum_k (2\lambda + 1) B_k \Xi(k, \lambda), \quad (II.69)$$

onde E é o número de onda, $\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ o fator de correção de Lorentz para um meio dielétrico e $\Xi(k, \lambda)$ dado em termos dos símbolos 3- j e 6- j vista como:

$$\Xi(k, \lambda) = \frac{2}{E_{med}} \sum_{n', l'} (2l + 1)(2l' + 1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle nl | r | n'l' \rangle \langle nl | r^k | n'l' \rangle \quad (II.70)$$

onde $\langle nl | r | n'l' \rangle$ o valor esperado de r entre os estados $\langle nl |$ e $| n'l' \rangle$.

Substituindo (II.68) em (II.69) e fazendo as devidas aproximações, pode-se obter a força de oscilador de dipolo-elétrico

$$f_{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m c}{3h} \frac{E}{2J + 1} \chi_{DE} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle f^N \psi' J' \left| U^\lambda \right| f^N \psi J \right\rangle \right|^2, \quad (II.71)$$

em que h a constante de Planck, m a massa do elétron, c a velocidade da luz, E o número de onda, n o índice de refração e J o número quântico do momento angular total, Ω_λ o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt e U^λ operador tensorial unitário, calculados na aproximação do acoplamento intermediário com valores tabelados por W.T. Carnall e invariáveis significativamente de hospedeiro para hospedeiro (CARNALL, 1978). Da mesma forma, a partir de (II.65) pode ser encontrada a expressão da probabilidade de transição radiativa:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{(2J + 1)} \chi_{DE} S_{DE}, \quad (II.72)$$

em que a linha de força, S_{DE} , é dada por

$$S_{DE}(J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi' J' \middle| U^{\lambda} \middle| f^N \psi J \right\rangle \right|^2, \quad (\text{II.73})$$

obtendo-se a probabilidade de transição radiativa de dipolo elétrico:

$$A_{DE}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{2J+1} \frac{(n^2+2)^2}{9n} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \left\langle f^N \psi' J' \middle| U^{\lambda} \middle| f^N \psi J \right\rangle \right|^2 \quad (\text{II.74})$$

A força de oscilador para um dipolo-magnético é dada por:

$$f_{DM}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} \frac{E}{(2J+1)} n S_{DM} \quad (\text{II.75})$$

$$S_{DM} = \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \left| \langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle \right|^2$$

Considerada que a contribuição de dipolo magnético independe do hospedeiro, a força de oscilador total pode ser escrita como:

$$f_{cal} = f_{DE} + f_{DM} \quad (\text{II.76})$$

ou

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} \frac{E}{2J+1} \{ \chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM} \}, \quad (\text{II.77})$$

em que f_{cal} é chamada de força de oscilador calculada, em contraste com a força de oscilador experimental, como constará adiante, é extraída do espectro de absorção.

A probabilidade de transição radiativa total fica:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{2J+1} \{ \chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM} \} \quad (\text{II.78})$$

onde $\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$, $S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle \right|^2$, $\chi_{DM} = n$ e

$$S_{DM} = \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 \left| \langle f^N \psi' J' | L + 2S | f^N \psi J \rangle \right|^2.$$

A maioria das transições nos terras raras são proibidas via dipolo magnético. As que são permitidas por este meio, exibem intensidade 10 a 100 vezes menores que as de dipolo elétrico (ZONETTI, 1999).

Devido à blindagem da camada 4f pelas 6s e 5d, os elementos de matrizes, $\langle f^N \psi' J' | U^{\lambda} | f^N \psi J \rangle$, que aparecem nas expressões para a força de oscilador e para a probabilidade de transição radiativa, variam pouco de um hospedeiro para outro. Tais elementos foram calculados para todos os íons TR por W. T. Carnall e encontram-se tabelados (CARNALL, 1978). No entanto, os parâmetros de intensidade, Ω_{λ} , são os responsáveis pela mudança nos valores de $A(J, J')$ e f_{cal} .

Ainda menos sensíveis ao hospedeiro são as transições via dipolo magnético. Apesar disso, é observada que uma pequena contribuição devido à variação do índice de refração de um hospedeiro. Pelo devido motivo, f_{DM} , pode ser escrita como (ZONETTI, 1999):

$$f_{DM} = F' n, \quad (II.80)$$

em que F' é uma constante independente do hospedeiro que também encontra-se tabelada (CARNALL, 1978) e n o índice de refração do meio.

Para obter os parâmetros de intensidade Ω_{λ} , utiliza-se a força de oscilador experimental dada por:

$$f_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (II.81)$$

onde e e m são, respectivamente, a carga e a massa do elétron, N a concentração dada em número de íons por cm^3 e $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção para a frequência ν . Sua determinação ocorre a partir do espectro de absorção.

Igualando-se (II.71) e (II.81), obtém-se um sistema de equações, em que as incógnitas são os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Geralmente o número de equações, que depende do número de bandas de absorção do íon, é bem maior que a quantidade de incógnitas. Porém, quanto maior o número de equações, menor o erro nos valores dos parâmetros obtidos. O sistema de equações é resolvido por um programa de computador no qual os melhores valores são obtidos pelo Método dos Mínimos Quadrados.

O significado físico dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt é ainda controverso. Alguns autores os consideram como uma relação da interação do campo ligante com os estados eletrônicos, enquanto outros os afirmam como característicos de um determinado sistema, não podendo ser comparados e nem considerados com o mesmo significado. Apesar disso, a maioria dos autores atribuem as variações nos valores dos parâmetros às mudanças no meio ambiente químico ao redor do íon TR. Reisfeld e Jorgensen (REISFELD, 1984) consideram que Ω_2 indica tanto a covalência entre os íons TR^{3+} e a rede, bem como a simetria local. Quanto maior o valor do mesmo maior será a covalência da ligação e menor a simetria em torno do íon.

Uma vez obtidos os valores dos Ω 's, determina-se a probabilidade de transição radiativa $A(J, J')$. O próximo parâmetro espectroscópico a ser calculado consiste no tempo de vida radiativo de uma dada transição, para isso, faz-se necessário obter a probabilidade de transição do estado de interesse para todos os demais abaixo dele. A expressão que possibilita o cálculo dessa grandeza é dada por:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')} . \quad (\text{II.82})$$

Stokowski et al. estudaram os processos de transferência de energia entre íons Nd^{3+} e estabeleceram uma relação entre o tempo de vida do estado de interesse e a concentração (STOKOWSKI, 1993):

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^n} , \quad (\text{II.83})$$

onde τ_{exp} o tempo de vida experimental, τ_0 é o tempo de vida para um sistema diluído em que não há transferência de energia, Q a concentração de quenching que é a concentração de supressão - para a qual o tempo de vida experimental foi reduzido à metade de τ_0 - e, n um parâmetro que depende do íon TR ($n \cong 2$ para o Nd^{3+}).

Obtidos os valores do tempo de vida experimental (τ_{exp}) e do teórico (τ_{rad}), pode-se calcular a eficiência quântica da transição, à qual se referem esses tempos, dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}}. \quad (\text{II.84})$$

Já a razão de ramificação ou branching ratio é outro parâmetro que pode ser obtido a partir dos valores da probabilidade de transição, a qual, mesmo sendo relativa, é a mais considerada na literatura que o próprio valor da probabilidade $A(J, J')$ e dada pela seguinte expressão:

$$\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')}. \quad (\text{II.85})$$

Utilizando-se os valores obtidos das probabilidades de transição e o espectro de luminescência, pode-se calcular a secção eficaz de emissão de uma determinada transição. Este é um parâmetro fundamental de um hospedeiro contendo TR^{3+} , para ser empregado como meio ativo para um laser de estado sólido. Quanto maior a secção eficaz de emissão maior a eficiência do laser

A secção eficaz de emissão pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma(J, J') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{efe}}} A(J, J'), \quad (\text{II.86})$$

onde λ_p o comprimento de onda da banda de emissão, $\Delta\lambda_{efe}$ a razão entre a área da banda e sua intensidade. Nota-se que a mesma não se altera com a escala do eixo y.

A secção de choque de emissão é dada em cm^2 , portanto, λ_p e $\Delta\lambda_{efe}$ devem ser obtidos em cm . Desta forma, o eixo X do espectro de emissão deve ser convertido de nm para cm e c em $cm\ s^{-1}$.

É necessária uma avaliação para verificar quanto os valores obtidos dos Ω_λ são precisos e exatos. Isto é feito pela substituição dos valores dos Ω_λ no lado direito do sinal de igualdade nas equações da matriz. A diferença entre o resultado experimental e o calculado das forças de oscilador é dado por:

$$rms = \sqrt{\frac{\sum (f_{exp} - f_{cal})^2}{\sum (f_{cal})^2}} \quad (II.87)$$

onde rms é o acrônimo de *root mean square*. Portanto, o melhor conjunto será aquele que apresentar o menor valor para o *rms error*.

A Teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons terras-raras. No entanto, nenhum processo não radiativo como as relaxações do tipo multifônons e os processos de transferência de energia entre os íons são considerados em sua formulação. Desta forma, os resultados obtidos por esta teoria devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração, nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

II.7 – Processos Não Radiativos

Um sistema de qualquer mecanismo do seu estado fundamental para um excitado, tende a retornar ao fundamental. Uma das formas de relaxação deste sistema é a emissão de fótons, decaindo para estado de mais baixa energia que o anterior até atingir o estado fundamental. Como já mencionado, a probabilidade destas transições ocorrerem é dada pela Equação (II.74). Porém, existem outros processos que competem com as mesmas e que não necessariamente são

precedidos da emissão de fótons, ou seja, são de naturezas não radiativas. Esta seção é dedicada aos processos não radiativos que são considerados de forma direta e indireta neste trabalho.

II.7.1 – Processos Multifônon

A teoria geral para processos multifônons é muito complexa, porém, vários métodos para o cálculo das taxas de transição não radiativas são propostos na literatura (WEBER, 1968; PARTLOW, 1967; RISEBERG, 1967; SHINN, 1983). Desta feita, existe uma lei empírica que retrata de forma razoável as taxas de transição para qualquer íon lantanídeo:

$$W_{NR} = C e^{-\alpha \Delta E}, \quad (II.88)$$

onde C e α são constantes positivas características da matriz hospedeira e ΔE é a diferença de energia entre os estados envolvidos no processo.

A figura II.5 apresenta um gráfico da função (II.88) para os valores de $C = 1,88 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 5,77 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, obtidos com o melhor ajuste dos valores observados em uma amostra ZBLA dopada com Er^{+3} a uma temperatura de $T = 80 \text{ K}$.

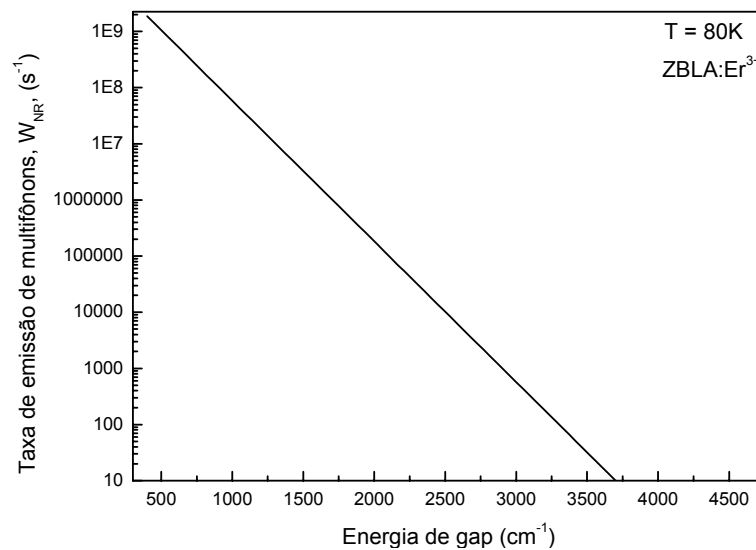


Figura II.5 – Gráfico logarítmico da função (II.87) para os valores de C e α obtidos com o melhor ajuste dos valores observados em uma amostra ZBLA dopada com Er^{+3} a uma temperatura de $T = 80 \text{ K}$ (SHINN, 1983).

II.7.2 – Relaxação Cruzada

Relaxação cruzada (RC) é um processo de transferência de energia entre íons, que depende da distância dos mesmos, logo ela é dependente da concentração. Existe uma teoria matemática para o tratamento da Relaxação Cruzada, que neste trabalho não apresenta grande relevância (MINISCALCO, 1993).

A Figura (II.6) representa três diagramas, nos quais poderiam ocorrer a transferência de energia entre íons. Na Figura (II.6-a), um íon em seu estado fundamental, a partir da interação com um íon vizinho no segundo estado excitado, transfere parte da sua energia para este, antes que o mesmo emita um fóton da sua fluorescência, migrando ambos para o primeiro estado excitado. A energia da configuração inicial (um íon no segundo estado excitado e outro no estado fundamental) e a energia da configuração final (dois íons no primeiro estado excitado) devem ser iguais, ou seja, a conservação da energia deve ser satisfeita no processo. Nas Figuras (II.6-b) e (II.6-c) ocorre o mesmo processo de interação entre os íons, porém, com estados finais diferentes do intermediário como mostra a Figura (II.6-a).

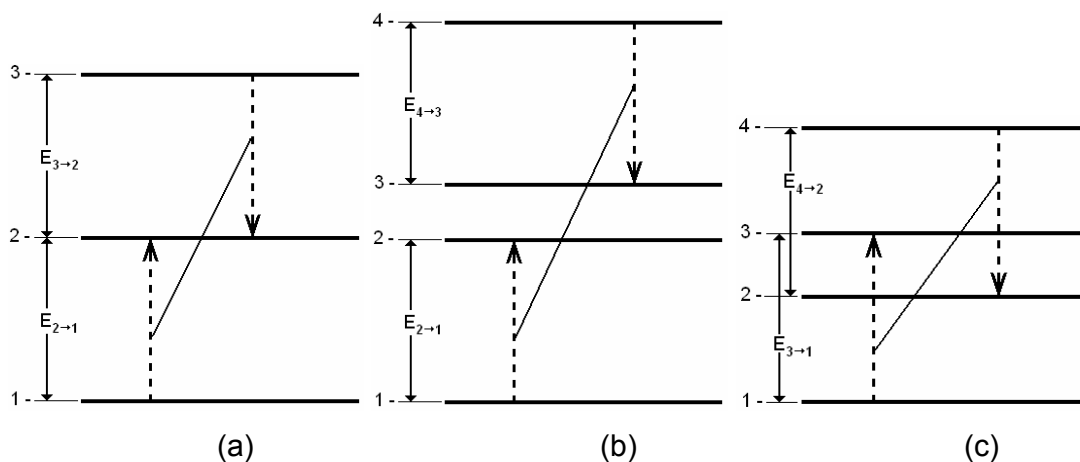


Figura II.6 – Esquemas de relaxação cruzada entre íons vizinhos. $E_{i \rightarrow j}$ é a diferença de energia entre o estado i e o estado j e S é a probabilidade por unidade de tempo de ocorrência do processo de RC (MINISCALCO, 1993).

CAPÍTULO III

III – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, trata-se da parte experimental da pesquisa, considerando-se os materiais e técnicas utilizadas.

III.1 – Método de Fusão

O Método de Fusão consiste na transformação de sólidos para líquidos de determinada composição química em forno de alta temperatura, utilizando-se cadinhos de platina, alumina ou porcelana, a qual pode-se efetuar em diferentes condições atmosféricas. Pode-se, por exemplo, fundir a composição química sem dopantes intencionais (matriz vítrea) no ar (ambiente rico em oxigênio), utilizando-se fornos de altas temperaturas que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carvão de silício. Após a obtenção do “melt” (mistura superaquecida, ou seja, líquida), entorna-o sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente, previamente aquecida ou resfriada, para atingir taxas de resfriamentos apropriadas à sua solidificação, pela qual torna-se vidro, sólido não cristalino com propriedade de transição vítrea. A dopagem pode partir-se da composição química da matriz acrescentando-se o(s) dopante(s) à sua composição básica e fundindo-a em seguida. A metodologia adotada na síntetização de materiais vítreos dependeu basicamente dos objetivos da pesquisa, obtendo-se vidros dopados com íons de TR.

Na realização desta pesquisa sintetizou-se uma composição química pelo método de fusão a ser discutida no item posterior, em que objetiva-se obter uma matriz vítrea adequada para ser dopada por íons de TR.

III.1.1 – Síntetização das Amostras

As amostras vítreas foram sintetizadas a 1000°C em um forno elétrico, utilizando-se um cadinho de porcelana, no ar atmosférico.

A Tabela III.1 mostra os compostos químicos da composição da matriz vítrea, que doravante será denominada de SNPZ. Já a Tabela III.2 mostram as

quantidades de Nd_2O_3 que serão adicionadas a matriz vítrea SNPZ. No apêndice A, Tabela A.1 mostra as composições na forma em mol%.

Tabela III.1 – Composição química da matriz vítrea utilizada.

Componentes (mol%)	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Massa Molar (g)	Composição (mol%)	Massa Inicial (g)	9,2% x massa inicial (g)
SiO_2	1710	60,09	40	24,036	2,213
Na_2CO_3	851	105,99	30	31,797	2,928
PbO	886	223,19	20	44,638	4,110
ZnO	1975	81,37	10	8,137	0,749
Massa da Matriz			100	108,608	10,000

Tabela III.2 – Concentração de dopante para cada amostra dopada com Nd_2O_3 .

Nome	Concentração de dopante (%wt)	Massa de dopante (g)
SNPZ01Nd	SNPZ + 0,1 Nd_2O_3	0,01
SNPZ03Nd	SNPZ + 0,3 Nd_2O_3	0,03
SNPZ05Nd	SNPZ + 0,5 Nd_2O_3	0,05
SNPZ07Nd	SNPZ + 0,7 Nd_2O_3	0,07
SNPZ09Nd	SNPZ + 0,9 Nd_2O_3	0,09
SNPZ11Nd	SNPZ + 1,1 Nd_2O_3	0,11
SNPZ13Nd	SNPZ + 1,3 Nd_2O_3	0,13
SNPZ15Nd	SNPZ + 1,5 Nd_2O_3	0,15
SNPZ17Nd	SNPZ + 1,7 Nd_2O_3	0,17
SNPZ19Nd	SNPZ + 1,9 Nd_2O_3	0,19

Esses materiais foram pesados com auxílio de uma balança eletrônica de 0,001g de precisão.

Observou-se que, para a sintetização da matriz vítrea SNPZ, um dos parâmetros determinantes é a taxa de resfriamento do melt resultante da composição química da Tabela III.1. Este fato foi averiguado ao prensar o melt a 1000°C entre duas chapas de latão à temperatura ambiente, em que parte do material sólido resultante nucleou sendo, desta forma, inadequado como matriz vítrea e/ou hospedeiro. Isto, impossibilitando o estudo de suas propriedades ópticas.

Esse problema foi contornado, submetendo o melt a uma taxa de resfriamento, relativamente, mais rápida ao prensar o material entre as mesmas placas de latão a uma temperatura em torno de 5°C, vitrificando por completo, possibilitando um resfriamento homogêneo. Resultando-se em lâminas de vidro de espessuras em torno de 1mm.

Observou-se também que a matriz vítrea obtida não apresentou propriedades higroscópicas.

Doravante, a matriz vítrea SNPZ será utilizada como hospedeira de crescentes concentrações de íons de Nd^{3+} , como: $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 20\text{PbO} \cdot 10\text{ZnO}$ (mol%) + XNd_2O_3 (%wt), onde $\text{X} = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; 1,5; 1,7; 1,9$.

Após a síntese de cada uma das amostras vítreas, elas foram submetidas a 350°C por 2 horas para eliminar, parcialmente, tensões internas.

III.1.2 – Polimento Óptico

As lâminas de vidros obtidas passaram por um processo de polimento óptico, tornando-as de faces paralelas e adequadas a aquisições de espectros de absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL), micro-luminescência (ML) e de Espalhamento Raman.

III.2 – Análise Térmica

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado à medida que a temperatura vai mudando (SAMPALHO, 1997).

III.2.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Um material quando passa de um estado para outro, por exemplo, do sólido para o líquido, é necessário que absorva energia (este processo é chamado de endotérmico) (DUARTE, 2000). Ao contrário, para a cristalização de um líquido é

necessário que o material libere energia (sendo este um processo exotérmico). Nas medidas de DSC (differential scanning calorimetry) por fluxo de calor, obtém-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase.

É interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento de DSC por fluxo de calor, para uma melhor compreensão da técnica. O DSC emprega um forno (por exemplo, Figura III.1) para o aquecimento da amostra a ser investigada (que será chamada, simplesmente de *amostra*) e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta chamada de *referência*), ambas colocadas em cadinhos (a uma quantidade de 5 a 10 mg) e inseridas no interior do forno.

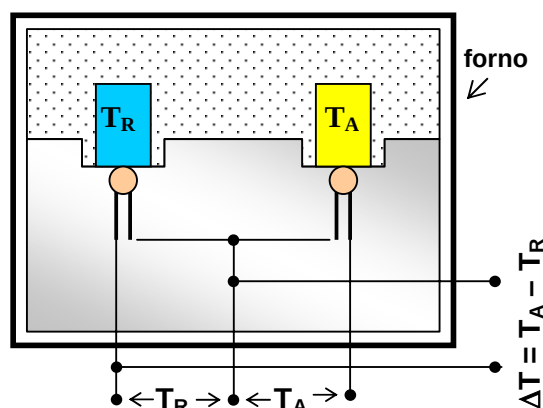


Figura III.1 – Esquema de funcionamento do DSC (DUARTE, 2000).

A variação da temperatura é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas por meio de sensores localizados abaixo de cada cadinho (Figura. III.1.(b)), crescendo de forma linear no ciclo de aquecimento e comparadas ($\Delta T = T_A - T_R$), com ΔT constante (a não ser que ocorra uma transição de fase).

Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado, ocorre um aumento de ΔT registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é

reassumido e ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP .

Na Figura III.2.(a) visualiza-se uma curva de DSC de forma esquemática, onde se verifica a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m). Já na Figura III.2 (b) a curva real de DSC para um sistema vítreo onde se observam as temperaturas T_g , T_c e T_m .

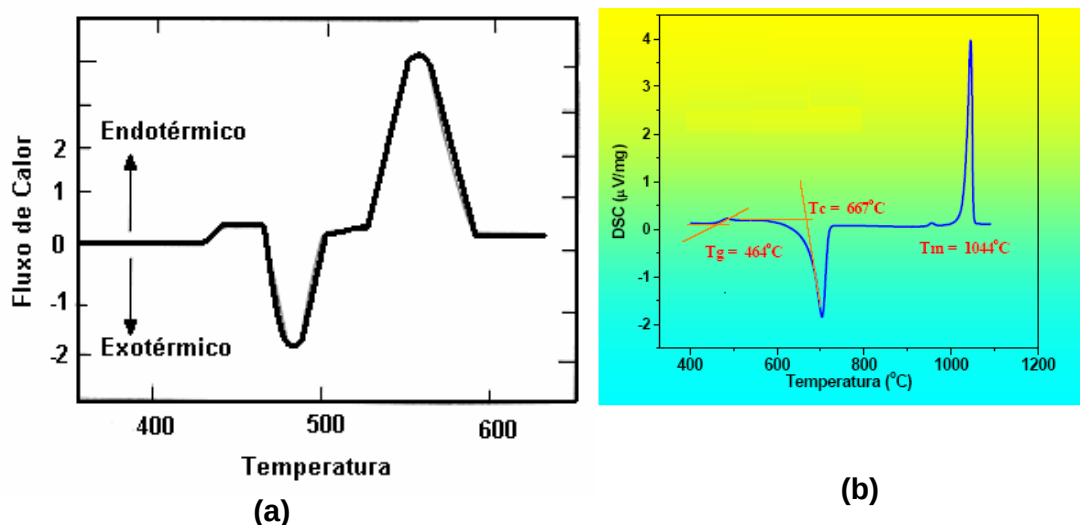


Figura III.2 – Curva de DSC (a) esquemática e (b) para um vidro.

III.3 – Espectroscopia de Absorção ou Absorção Óptica (AO)

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como: dopantes e/ou íons modificadores e, também no caso de cristais, imperfeições na rede cristalina (DANTAS, 1993). Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos.

O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões de infravermelho (IV), visível (VIS) e ultravioleta (UV), pode ser utilizado para identificar os agentes modificadores, dopantes e/ou íons modificadores, impurezas e, no caso de sólidos, imperfeições, da matéria responsável pelas bandas de absorção, uma vez detectadas, como também responsáveis pela coloração ou descoloração da matéria.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que, em laboratório, podem ser introduzidos nos sólidos. A absorção da radiação UV, VIS ou IV, pode ser observada com ou sem irradiação da amostra com raios-X, raios gama, partículas nucleares e às vezes com luz UV.

O espectro de absorção óptica na região da luz infravermelha é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar a presença da molécula H-O-H (água) e sua quantidade. Já na região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas, como também, as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectados através de espectros de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica foram obtidos usando o ar como referência, tanto na região do infravermelho como na região do visível e ultravioleta, utilizando para isso, um espectrofotômetro Cary 500 Scan do Laboratório de Cristais Iônicos, Vidros Especiais e Datação Arqueológica (LACIVID) na Universidade de São Paulo (USP). Estes espectros são utilizados na identificação das transições eletrônicas em íons de Nd^{3+} , assim como, também, na determinação da força de oscilador experimental para os cálculos de Judd-Ofelt.

III.3.1 – Lei de Beer

Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do comprimento de onda dos fótons incidentes na amostra.

A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria (LARENA, 1995).

Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por (LARENA, 1995):

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I, \quad (\text{III.1})$$

onde I é a intensidade da luz incidente.

Então,

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx; \quad I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (\text{III.2})$$

onde α é definido com sendo o coeficiente de absorção óptica que tem a dimensão [comprimento]⁻¹.

A absorbância AO (ou densidade óptica) tem como definição:

$$AO = \log \frac{I_0}{I}, \quad (\text{III.3})$$

Consequentemente, sua relação com o coeficiente de absorção óptica, é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{1}{x \log(e)} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} AO \quad (\text{III.4})$$

III.4 – Espectroscopia de Emissão ou Fotoluminescência (PL)

O processo de luminescência está relacionado com transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton, a qual pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado e qualquer outro, desde que a transição não seja proibida, de menor energia, sendo a mesma liberada pelo sistema, através de fóton da forma $E_{i-f} = h\nu$, onde $E_{i-f} = E_i - E_f$, conforme ilustrado na Figura (III.3).

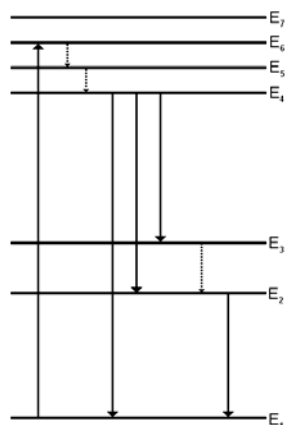


Figura III.3 – Diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon qualquer contendo processos de excitação, transição radiativa de emissão espontânea (setas sólidas) e transições não radiativas através de fônons (setas pontilhadas) (NASCIMENTO, Cesar M., 2004).

Através do mecanismo de excitação, o elétron no estado fundamental de energia E_1 , absorve um fóton e passa ao estado excitado de energia E_6 - seta ascendente contínua na Figura III.3. O mesmo elétron pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos: ocupar o estado de energia E_4 por emissão de fótons, pelos seguintes processos de transições $E_{6 \rightarrow 5} = h\nu_1$ e $E_{5 \rightarrow 4} = h\nu_2$ respectivamente, ou pela emissão de um único fóton de energia $E_{6 \rightarrow 4} = h\nu_3$, pelos processos não radiativos (setas pontilhadas da Figura III.3), em que podem ocorrer interações com fônons da rede vítrea ou cristalina e provocar o aumento da temperatura do material, dependendo do meio (hospedeiro), das interações ocorridas entre os íons e pelos orbitais. Verificando-se a função de probabilidade de transição radiativa (Equação II.74), percebe-se que as mesmas são proporcionais às diferenças de energias envolvidas no processo.

Uma vez que o elétron esteja no estado de energia E_4 , poderá decair para os estados E_3 , E_2 ou E_1 de forma radiativa, cujo aparato experimental utilizado para obter o respectivo espectro de fotoluminescência está esquematizado na Figura III.4.

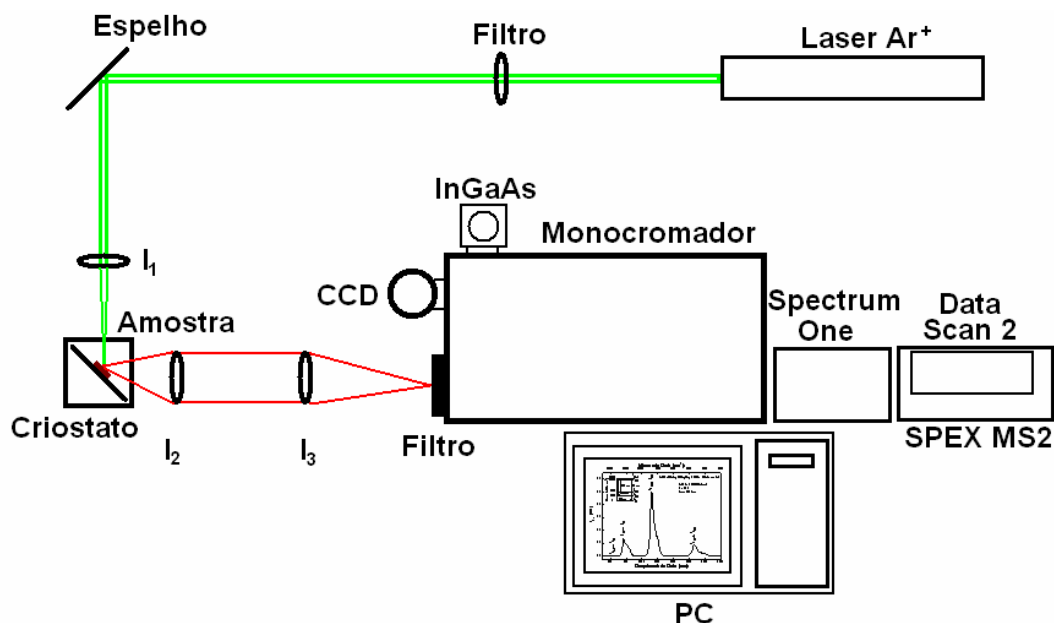


Figura III.4 – Esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para aquisição de dados espectrais, em que a fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio, operando em $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ (19436 cm^{-1}).

A Figura III.4 mostra o esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para aquisição de dados espectrais, em que a fonte de bombeio utilizada foi um laser de argônio, operando em $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ (19436 cm^{-1}). As lentes I_1 , I_2 e I_3 apresentam distância focal de 252,7; 65,0 e 176,5 mm respectivamente, sendo utilizadas para focalizar o feixe de laser sobre a amostra no interior de um criostato e, também, o sinal da luminescência, até a fenda do monocromador Spex 750M. Um detector de InGaAs (apropriado para a região do infravermelho) recebe o sinal que emerge do monocromador e gera um sinal elétrico que é enviado ao microcomputador. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes de Semicondutores (LNMIS) no Instituto de Física (INFIS) na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) sob orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas (IFUSP/USP).

III.4.1 – Fotoluminescência resolvida no tempo

O funcionamento da técnica utilizada, a TCSPC, consiste em um aparelho chamado TAC (Time to Amplitude Converter) cuja função é gerar uma tensão de saída ao intervalo de tempo entre a chegada de um pulso chamado start e outro stop. No caso de uma medida de tempo de vida, o pulso de excitação laser é dividido em duas partes, uma que gera o pulso de start e ativa diretamente o TAC e outra que incide na amostra e produz um fóton de luminescência, que por sua vez é responsável pelo stop.

Como o experimento funciona no regime de contagem de fótons, a diferença de tempo entre os pulsos, segue uma distribuição estatística que, em um grande número de eventos, produz um histograma do decaimento da fotoluminescência.

As medidas utilizam uma fonte de excitação pulsada de 250 fs, um TAC e sistema de detecção composto por um detector do tipo MCP acoplado a um monocromador simples.

A curva de decaimento pode ser ajustada por uma exponencial, em que o coeficiente do expoente é o inverso do tempo de vida.

III.5 – Microluminescência (ML)

O espalhamento da luz tem atraído muita atenção, particularmente devido à larga escala de aplicações em que são envolvidas (ISHIMARU, 1989; PROFIO, 1989; SCHOTLAND, 1997; WILSON, 1986; MONTE, 1997). Do ponto de vista teórico duas aproximações diferentes têm sido usadas, atualmente, para explicar os dados observados: teoria do transporte e teoria analítica.

Do ponto de vista prático, foi focalizada a difusão de fótons como agentes de sondagem da estrutura e da dinâmica de meios turbidos dos materiais de sistemas tão diferentes quanto meios cristalinos e meios biológicos. A difusão de fótons em meios biológicos é estudada tradicionalmente com a técnica de imagem latente da absorção óptica ou da imagem latente da distribuição da fonte de fluorescência (PROFIO, 1989). Neste trabalho, entretanto, são apresentados dados da difusão de fótons usando-se técnica experimental de microluminescência (ML) em meio vítreo.

A fim de sondar a absorção óptica ou a distribuição da fonte de fluorescência em meio altamente dispersivo, emprega-se geralmente, a luz difusa (SCHOTLAND, 1997). Dentro da teoria de transporte, a luz espalhada pode ser descrita através de

um livre caminho médio de transporte (L) que também determina a distância média que o fóton viaja durante todo o sistema, antes que seja absorvido ou perdido. A informação que pode ser extraída desta aproximação, obviamente depende da exatidão com que modela-se a difusão do fóton, por meio de múltiplo espalhamento. Cujas maneiras mais simples é escrevendo a equação de difusão (POLISHCHUK, 1997). As limitações de tal aproximação são bem sabidas e a descrição é exata, somente a uma grande distância da fonte, numa escala de tempo mais longa e com absorção relativamente fraca.

Uma representação esquemática da experiência é mostrada na Figura III.5, na qual, um feixe de laser de excitação é focalizado em um micro ponto na superfície plana altamente polida da amostra vítrea, em que o feixe de laser incide-se com ângulo reto e excita elétrons aos estados de energia dos átomos ou moléculas da região iluminada. Depois que excedem os tempos de vida característicos, os elétrons podem retornar ao estado fundamental, emitindo, assim fótons. Que se difundem para fora da pequena região do spot do laser e criam grande área luminescente da amostra, que é coletada com a mesma objetiva do microscópio usado e dirigindo-se ao detector. Um prisma é usado para refletir a luz que retorna da câmara da amostra para o dispositivo de exploração, incluindo a luz refletida do laser de excitação e da luminescência. A luz do laser e a luminescência permanecem juntas até que o laser seja obstruído pelo filtro ótico. A Figura III.6 mostra em detalhe a câmara da amostra onde se utiliza uma objetiva de microscópio para focalizar o feixe de laser e também coletar toda a luminescência, enviando-os para trás do dispositivo de exploração, que consiste em um pinhole, uma pequena objetiva e um espelho unidos a uma plataforma xyz dirigida por motores de passo. A imagem da área luminescente ampliada é da ordem do valor do plano focal da objetiva do dispositivo de exploração, que se movem diante do diâmetro da imagem projetada.

A técnica de detecção consiste na associação do Lock-in convencional e do detector de Germânio (Ge) refrigerado em nitrogênio líquido (N_2), utilizados para medirem a intensidade da luminescência, cuja intensidade integrada é consequência da sua medição numa trajetória linear transversal ao diâmetro da imagem projetada da área luminescente. Os valores típicos do diâmetro do spot do laser, da área luminescente e do pinhole, são respectivamente, 10, 300, e 30 μm . O pinhole realiza

uma varredura na imagem projetada da área luminescente que, conseqüentemente, é da ordem de 3 mm.

O perfil da intensidade da área luminescente é obtido pela técnica de ML. Estas medidas foram realizadas no Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras e Magnéticas do Departamento da Física da Universidade de Brasília (UnB) sob coordenação do Prof. Dr. Paulo César de Moraes.

Ao interessar-se pela luminescência da amostra, utiliza-se um filtro frente ao detector, a fim obstruir o laser.

A descrição matemática da difusão de fótons desta dissertação baseia-se na teoria de transporte, que utilizada extensivamente explicita grande número de problemas práticos de evidências experimentais (WILSON, 1986).

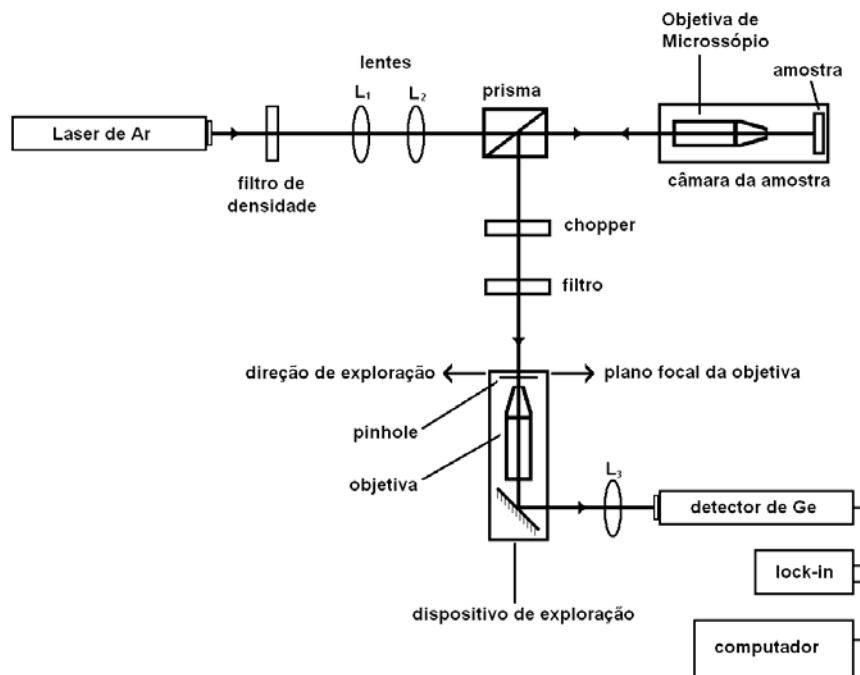


Figura III.5 – Diagrama esquemático da ML, (vista superior) (MONTE, 1997).

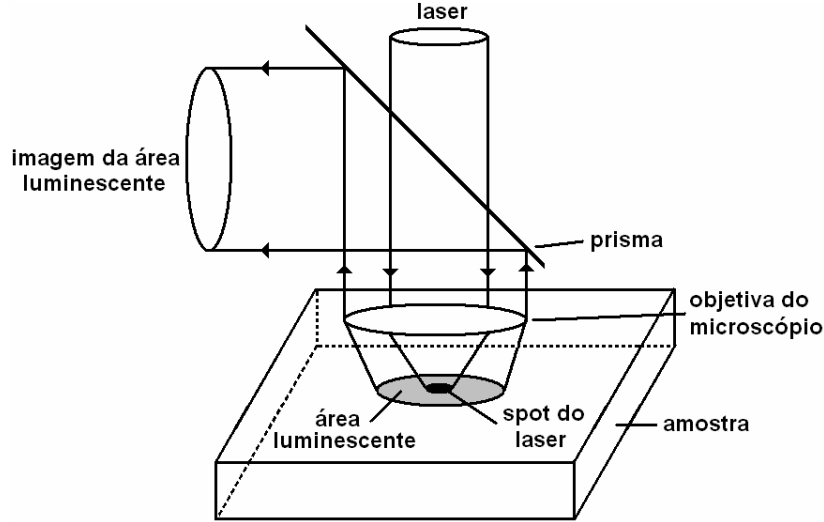


Figura III.6 – Detalhe da câmara da amostra (MONTE, 1997).

A função densidade de fótons, $n(r)$, é supostamente a equação de difusão do estado constante. A simetria radial da função da densidade dos fótons deve indicar que, o forte bombeio óptico pode fazer com que o comprimento de absorção seja menor que o de difusão e assim pode-se utilizar a equação de coordenada polar, dada por (MONTE, 1997; MONTE, 2000; SALES, 2004):

$$L^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn(r)}{dr} \right) - n(r) = -G_0 \delta(r), \quad (\text{III.4})$$

onde G_0 é uma constante relacionada à intensidade da excitação do laser, $L = \sqrt{D \tau}$ é o comprimento de difusão ou de migração do fóton, D a constante de difusão e τ o tempo de vida. O meio é caracterizado pelo comprimento de migração (L), que é a distância média que o fóton viaja antes de espalhar-se. Quando o comprimento de migração é muito maior que o diâmetro do spot, utiliza-se uma função delta para descrevê-lo, localizado em $r = 0$. A solução analítica para a Equação (III.4) é dada por:

$$n(r) = a K_0 \left(\frac{r}{L} \right), \quad (\text{III.5})$$

onde a é uma constante e $K_0(r/L)$ é a função de Bessel Modificada de ordem zero. A Figura III.7 mostra uma curva de microluminescência, em que se verifica que a curva de ML é a medida da intensidade da luminescência em vários pontos, ou seja, a curva da densidade da luminescência, passível de relacionar-se com a densidade local de fótons. A Equação (III.5) pode ser utilizada para ajustar a inclinação da curva de ML, sendo os fótons migrantes mostrados na referida solução da equação.

Pode-se obter uma função mais simplificada que a mostrada na equação (III.5). Através de aproximações ao fazer $r \rightarrow \infty$ e/ou $r \gg L$ resume-se em

$$n(r) = n_0 \frac{1}{\sqrt{\frac{r}{L}}} e^{-\frac{r}{L}}, \text{ em que esta função ajusta-se perfeitamente em um dos lados da}$$

figura (III.5).

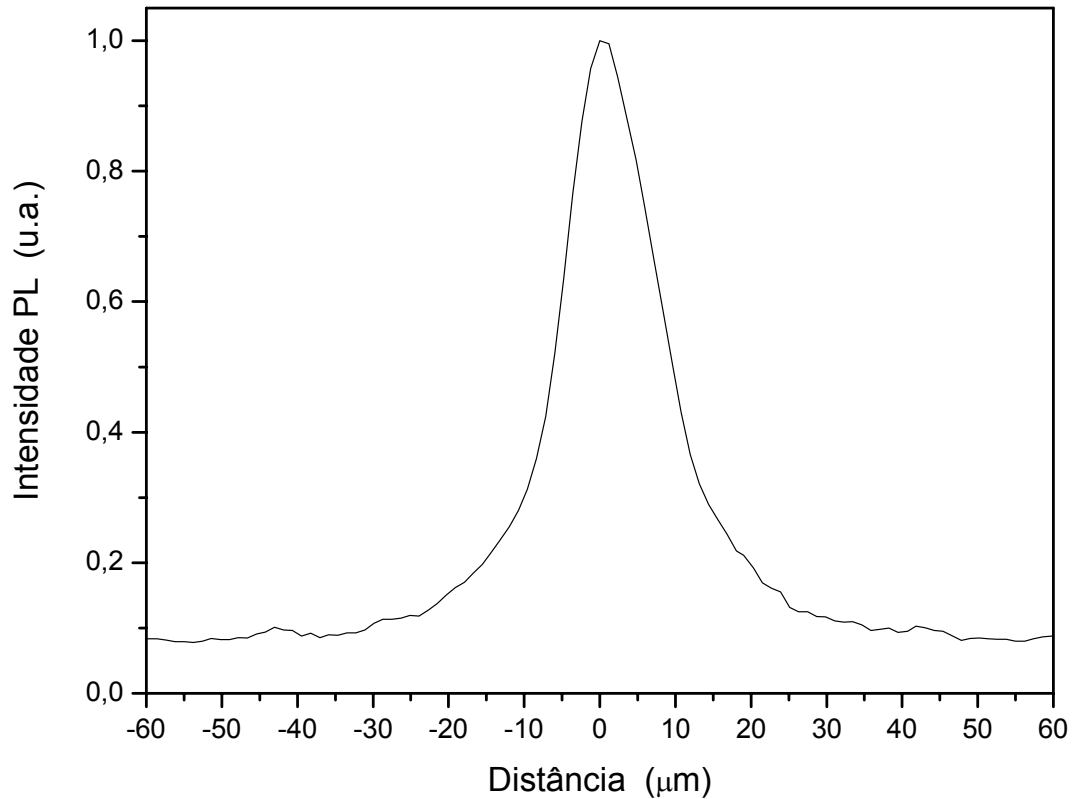


Figura III.7 – Curva do decaimento espacial da luminescência (MONTE, 1997).

III.6 – Espectroscopia Raman

O chamado "Espalhamento Raman" é um fenômeno descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman e descrito no artigo por ele publicado na revista Nature, em 1928, com co-autoria de K. S. Krishnan (BATISTA, 1993; FÍSICA.UFC).

Quando um gás, um líquido ou um sólido é iluminado por uma fonte de luz de frequência, ω_0 , suficientemente potente (laser, por exemplo), observa-se no espectro da luz um espalhamento, não apenas verificado por linhas da frequência, ω_0 , da própria fonte, mas também de frequências maiores ou menores que ω_0 .

Pode-se considerar dois tipos de espalhamento. Se a molécula, no choque, se comporta como uma esfera rígida, sem movimentos internos, o fóton espalhado conserva praticamente toda a energia inicial, o que é chamado de "espalhamento elástico" e mais comum quando fótons incidem sobre moléculas.

Ao contrário, alguns fótons, ao se chocarem com uma molécula, podem dar início a algum movimento dos átomos da mesma, excitando-a por ceder-lhe parte de sua energia inicial, que diminui-se após ao espalhamento, por ceder parte dela à excitação, constituindo-se o "espalhamento inelástico", em que ocorre troca de energia entre o fóton e a molécula.

Os fótons incidentes, em sua grande maioria, são espalhados elasticamente por espalhamento Rayleigh.

Alguns fótons, porém, podem excitar um modo de vibração da molécula (ou vários modos), perdendo energia no processo. Após o espalhamento inelástico, a molécula passa a vibrar e o fóton emitido muda de frequência do fóton incidente, sendo chamado espalhamento Raman (ou efeito Raman), não possível a todo modo de vibração de molécula, restringindo-se aos modos ativos.

III.6.1 – Interação da Luz com as Vibrações Moleculares

Supondo-se que cada modo normal de vibração haja somente dois estados de energias possíveis, o mais baixo corresponde a uma molécula parada, não vibrante, com energia $E_0 = 0$, denominado estado fundamental de vibração molecular, ao passo que no estado corresponde à energia E_1 a molécula vibra-se em um de seus modos normais, o estado excitado, conforme visto na Figura III.8.

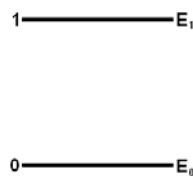


Figura III.8 – Representação esquemática do estado de energia de uma molécula (FISICA. UFC).

Incidindo um fóton sobre a molécula e fazendo com que o mesmo tenha energia E_1 , este será absorvido, como mostra Figura III.9.

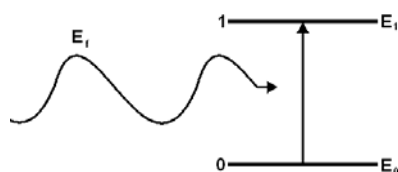


Figura III.9 – Absorção de luz por uma molécula (FISICA. UFC).

No espalhamento Raman, o fóton incidente tem uma energia E_f muito maior que a energia E_1 , pois pode excitar a molécula do estado E_0 a um estado cuja energia E_v seja muito maior que E_1 , através do modo de vibração, conforme a Figura III.10.

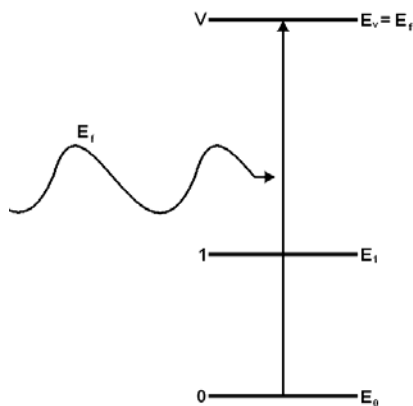


Figura III.10 – Molécula em um nível após absorver um fóton (FISICA. UFC).

É permitido à molécula retornar-se ao estado fundamental (0) emitindo um fóton com a mesma energia do incidente, pelo mesmo ter sido simplesmente espalhado, sem perder energia inicial (espalhamento Rayleigh), como também pode decair-se ao estado vibracional (1) de energia E_1 , nesse caso, havendo diminuição de energia para $E_f - E_1$, como indica a Figura III.11, tipicamente de espalhamento Raman.

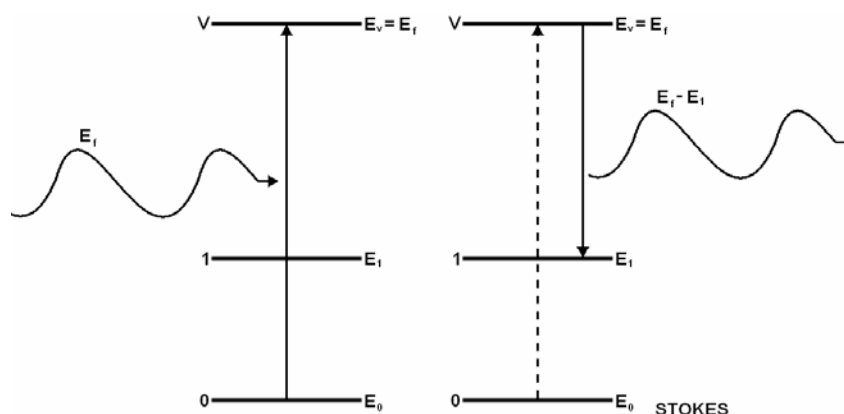


Figura III.11 – Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Stokes (FISICA. UFC).

Outra possibilidade é a molécula vibrar-se com energia E_1 e, ao absorver um fóton ganhar energia passando-se para $E_{V'}$, de onde pode-se decair para o estado fundamental (0), ao emitir um fóton de energia conservando-se assim as energias envolvidas, $E_f + E_1$, conforme a Figura III.12.

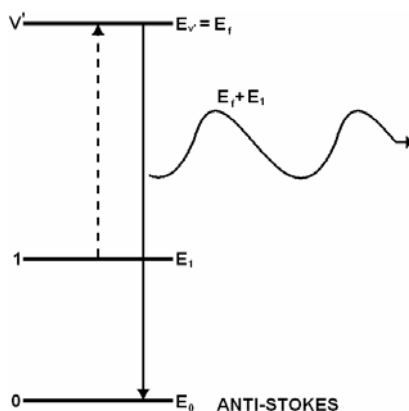


Figura III.12 – Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Anti-Stokes (FISICA.UFC).

Portanto, o processo Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a do incidente. Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é denominado de Stokes. Do contrário, quando a molécula absorve energia de vibração, o processo denomina-se Anti-Stokes.

O processo Stokes ocorre com probabilidade maior que o Anti-Stokes, à temperatura ambiente, porque o número de moléculas no estado fundamental é muito maior que às excitadas termicamente. A Figura III.13 representa os espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

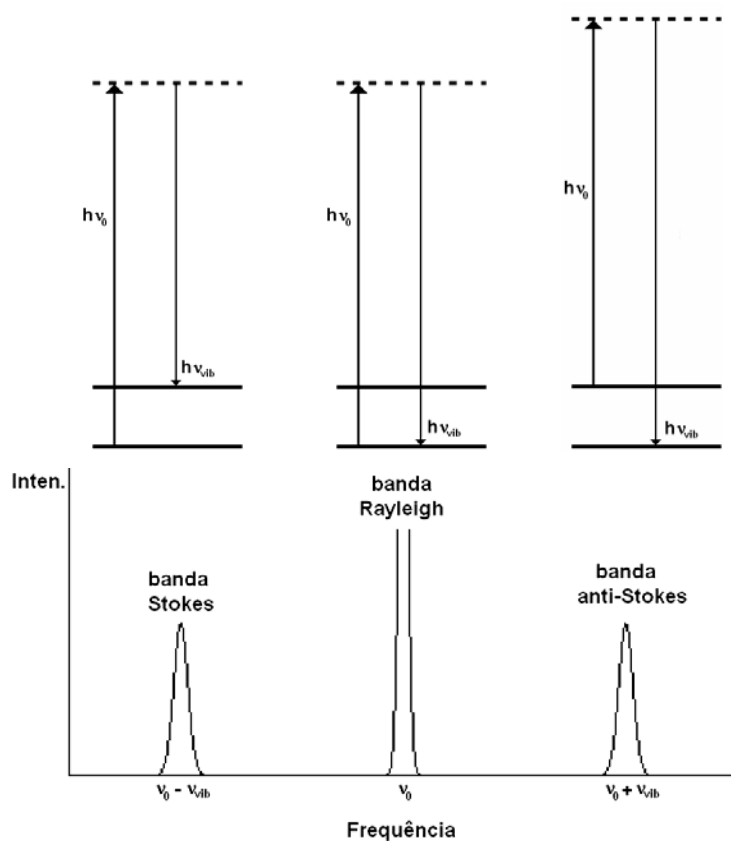


Figura III.13 – Efeito Raman: radiação eletromagnética com frequência ν_0 é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda anti-Stokes) (RODELLA, 2001).

CAPÍTULO IV

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados experimentais da caracterização óptica como, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Espectroscopia Raman, Microluminescência e teóricos como cálculos realizados da Teoria de Judd-Ofelt para as amostras com concentrações crescentes de íons de Nd^{3+} .

IV.1 – Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

A Figura IV.1 mostra a curva de DSC para a matriz vítrea SNPZ, em que obteve-se o valor da temperatura de transição vítrea em torno de $T_g = 480^\circ\text{C}$. Diante deste resultado, pode-se concluir que as propriedades estruturais da matriz vítrea SNPZ são estáveis à temperatura ambiente. Esta conclusão garante que não haverá migração dos íons de Neodímio na matriz vítrea à temperatura ambiente já que sua temperatura de transição vítrea é relativamente muito maior.

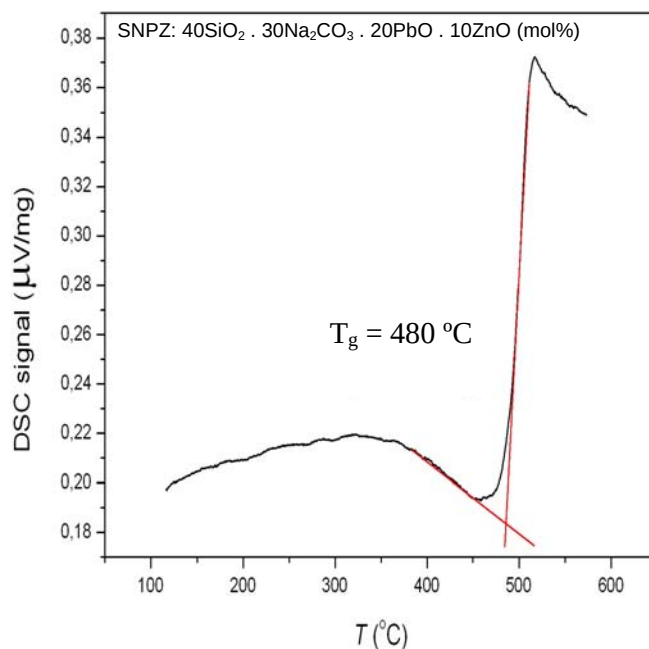


Figura IV.1 – Termograma DSC da matriz vítrea SNPZ, aquecida à taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

IV.2 – Absorção Óptica

Uma das formas da verificação de estados de energia é a realização de estudos das transições dos íons de TR através da obtenção dos espectros de absorção óptica, em que cada banda nele representa um estado e/ou uma possível transição.

A Figura IV.2 mostra os espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ sem dopagem que quando dopada com 1,9Nd₂O₃ (%wt), na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximos, em que se visualiza a banda d'água, ou seja da hidroxila: OH⁻ (DANTAS, 1993) centrada em torno de 2900 nm (3448 cm⁻¹). Pode-se observar que ao adicionar 1,9Nd₂O₃ (wt%) na matriz vítrea SNPZ a banda d'água mantém-se inalterada, onde se conclui que os íons de Neodímio não altera a concentração de hidroxilas no referido material. Pode-se concluir, também, que os íons de Neodímio não se ligam a hidrogênios.

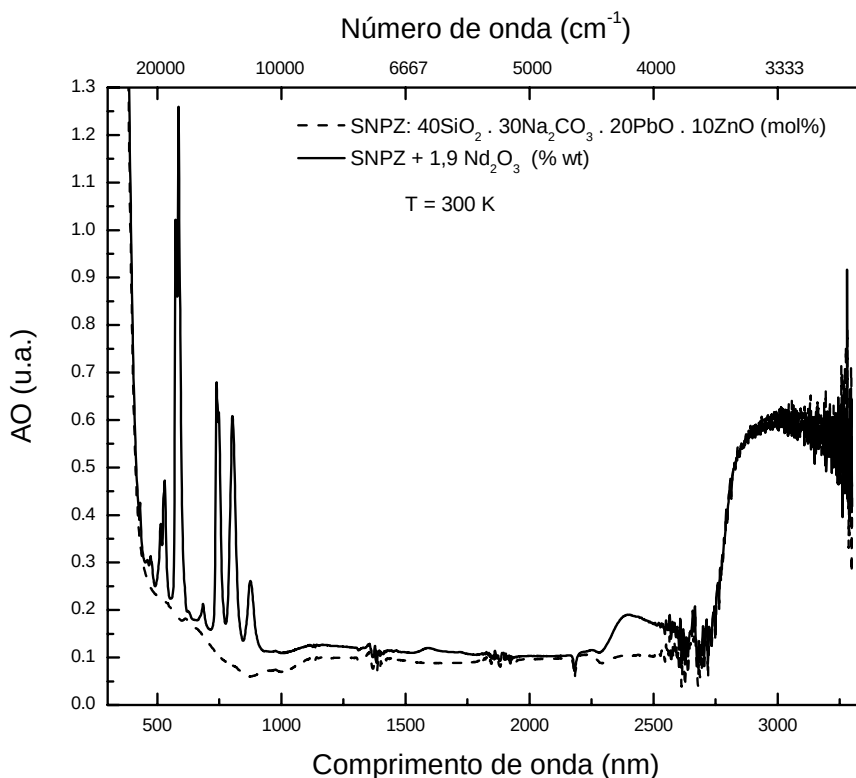


Figura IV.2 – Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNPZ e dela dopada com 1,9Nd₂O₃ (%wt), na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximos, obtidos à temperatura ambiente, em que mostra a banda d'água.

As Figuras IV.3 e IV.4 mostram espectros de absorção óptica (AO) da matriz vítrea ZNPZ dopadas com 1,9 Nd₂O₃ (%wt), obtidos à temperatura ambiente (300 K), em que cada banda de absorção corresponde a transições eletrônicas entre o estado fundamental e os mais elevados energeticamente dos íons de Neodímio (Nd³⁺).

Inicialmente, com base em dados da literatura (CARNALL, 1968), identificou-se todas as bandas de absorção óptica, verificadas nas Figuras IV.3 e IV.4, atribuindo suas transições correspondentes. Em seguida, construiu-se um diagrama de energia com base nos referidos dados de absorção óptica obtidos, como mostra a Figura IV.5, em que nem todas as transições permitidas, segundo a Teoria de Judd-Ofelt, foram observadas. Isto, devido a vários fatores, como limitações do equipamento, quanto à faixa de trabalho, matriz vítrea hospedeira dos íons de Neodímio e pequena taxa de transição, A(J,J').

Observa-se na Figura IV.3 que ao inserir 1,9Nd₂O₃ (%wt) na matriz vítrea SNPZ ela muda seu gap óptico de um valor em torno de 354 para 388 nm. Diante deste fato, pode-se concluir que esses íons mudam a estrutura da matriz vítrea SNPZ.

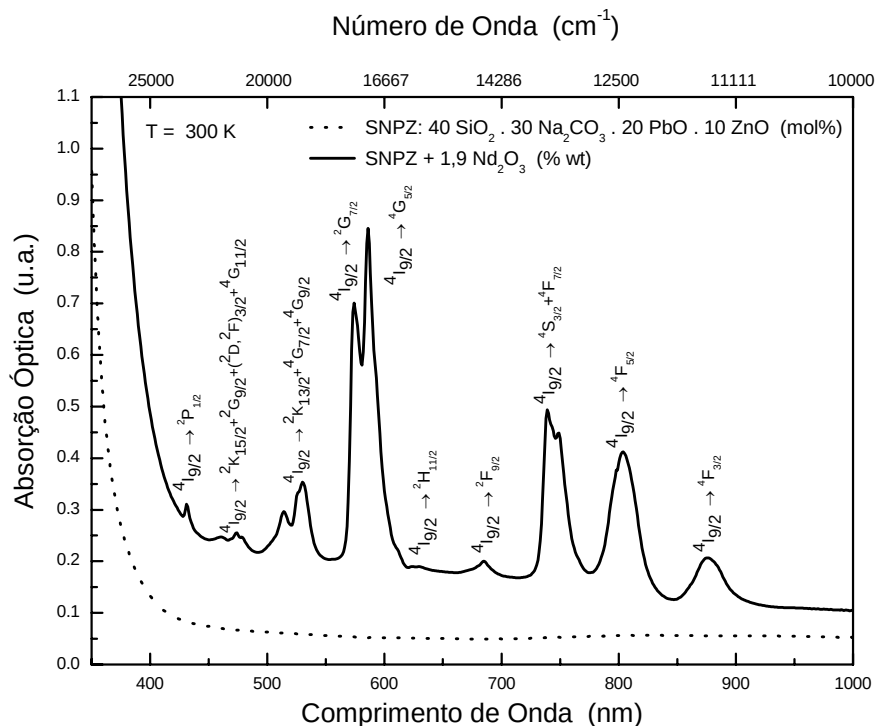


Figura IV.3 – Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNPZ (pontilhada) e dopada com 1,9 Nd₂O₃ (%wt) (sólida), obtidos à temperatura ambiente (300K) na faixa do UV ao IV próximos.

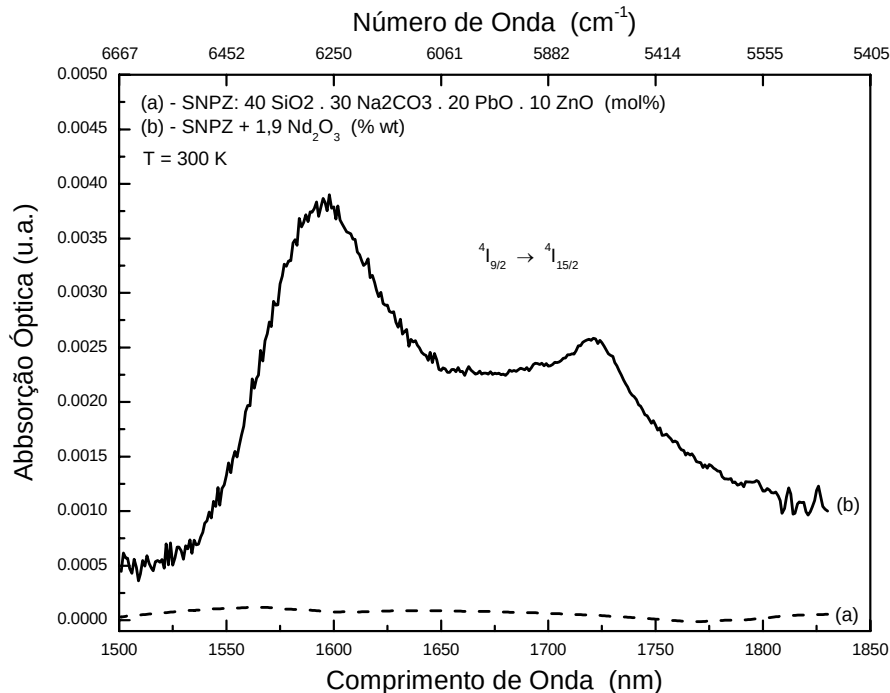


Figura IV.4 – Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNPZ (pontilhada) e dopada com 1,9 Nd_2O_3 (%wt) (sólida), obtidos à temperatura ambiente (300 K) no IV próximo.

Observa-se, que a banda de AO na Figura IV.4 e que foi atribuída à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ possui uma intensidade, relativamente, duas ordens de grandeza mais baixa quando comparada com as bandas observadas na Figura IV.3. Segundo a Teoria de Judd-Ofelt, pode-se determinar as transições permitidas e identificá-las se via dipolo elétrico (DE) e/ou dipolo magnético (DM). Quando a transição eletrônica ocorre via dipolo magnético a intensidade da banda de absorção óptica é, relativamente, mais baixa. Portanto, a banda de AO observada na Figura IV.4 vem a confirmar essa teoria, em que transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é via dipolo magnético não só devido às regras de seleção mas também devido a sua intensidade ser muito mais baixa que as outras bandas de AO observadas na Figura IV.3, obtidas na mesma amostra.

Observa-se, também, na Figura IV.3 que a banda de AO centrada em torno de 431 nm (23202 cm^{-1}) corresponde ao estado $^2P_{1/2}$ e quanto aos estados mais elevados, energeticamente, não foi possível visualizá-los. Isto devido a matriz vítrea SNPZ conter ZnO em sua composição, que apresenta um gap óptico em torno de 375 nm ($E_{\text{gap}} = 3,3 \text{ eV}$) (Yang, 2005).

É sabido que metais pesados como ZnO, PbO, CdO, dentre outros, são capazes de diminuir a frequência de rede (POULAIN, 1933). Por esta razão, foram utilizados o ZnO e PbO, como parte da composição da matriz vítrea SNPZ.

Ao realizar uma análise dos espectros de AO das Figuras IV.3 e IV.4, construiu-se um diagrama de energia dos íons de Nd^{3+} , como pode ser observado na Figura IV.5.

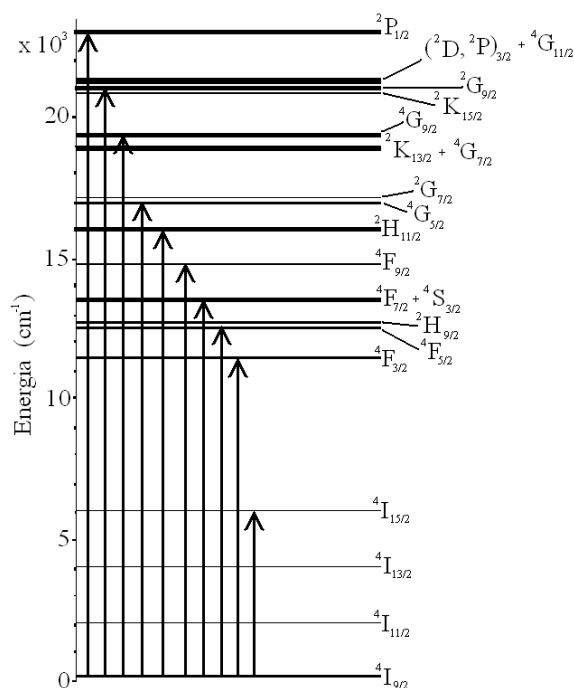


Figura IV.5 – Diagrama de energia dos íons de Nd^{3+} . Este diagrama pode ser confirmado, também, utilizando os cálculos realizados por W. T. Carnall, para este íon (CARNALL, 1968).

Neste diagrama de energia, o estado $^4\text{I}_{9/2}$ é indicado como o primeiro e representa o estado fundamental por possuir energia 0 cm^{-1} em relação à radiação incidente. As setas representam as transições eletrônicas, a partir do estado fundamental ($^4\text{I}_{9/2}$), observadas nos espectros de absorção óptica (AO) da amostra vítrea SNPZ dopada com $1,9\text{Nd}_2\text{O}_3$.

Observa-se, através da Tabela IV.1, que tanto os valores de energia calculados por W. T. Carnall (CARNALL, 1968) como os determinados através dos espectros de AO, observados nas Figuras IV.3 e IV.4, apresentam pequenas diferenças entre cada um deles. Isto pode ser atribuído ao material hospedeiro dos

íons de Neodímio, uma vez que os cálculos teóricos consideram íons de Nd^{3+} inseridos em um cristal de LaCl_3 .

Tabela IV.1 – Transições, comprimentos de onda, energia calculada e experimental. (DM → transição via dipolo magnético, DE → transição via dipolo elétrico) (CARNALL, 1968).

Transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	λ (nm)	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
		Exp.	Cal.		
$^4\text{I}_{15/2}$	1598	6257,8	6092	165,8	DM
$^4\text{F}_{3/2}$	876	11415,5	11475	-59,5	DE
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	804	12437,8	12517	-79,2	DE/DM
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	739	13531,8	13504	27,8	DE
$^4\text{F}_{9/2}$	685	14598,5	14793	-194,5	DM
$^4\text{H}_{11/2}$	630	15873,0	16001	-128,0	DE
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	586	17064,8	16999	65,8	DE/DM
$^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	530	18867,9	18965	-97,1	DE
$^4\text{G}_{9/2}$	514	19455,3	19369	86,3	DE
$^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{9/2} + (^2\text{D}, ^2\text{P})_{3/2}$	474	21097,0	21060	37,0	DE
$^2\text{P}_{1/2}$	431	23201,9	23050	151,9	DE

As Figuras IV.6 e IV.7 mostram os espectros de AO, tanto da matriz vítrea SNPZ como dela dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 . Observa-se que todas as bandas de AO apresentam o mesmo comportamento em função da concentração de Nd_2O_3 , quanto as suas posições. Este fato dá indícios de que os íons vizinhos não provocaram uma perturbação significativa nos estados dos íons de Nd^{3+} que pudesse ser observada através das posições das bandas de absorção óptica. Já a estrutura da matriz vítrea SNPZ é modificada em função da concentração de íons de Neodímio, já que o seu gap óptico muda significativamente, deslocando-se para maiores comprimentos de ondas (menores energias).

Observa-se, também, através da Figura IV.6, que a banda de AO centrada em torno de 800 nm apresenta uma intensidade relativamente menor do que a em 739 nm. Já na literatura, a banda em centrada em torno de 800 nm destaca-se com relação a as bandas centradas em torno de 739 nm e 876 nm (QIU, 2001; KUMAR, 2003). Este fato, observado experimentalmente, pode relacionar a atribuição da matriz vítrea SNPZ sobre os íons de Nd^{3+} , conseqüentemente desfavorecendo a transição eletrônica correspondente à banda centrada em torno de 800 nm.

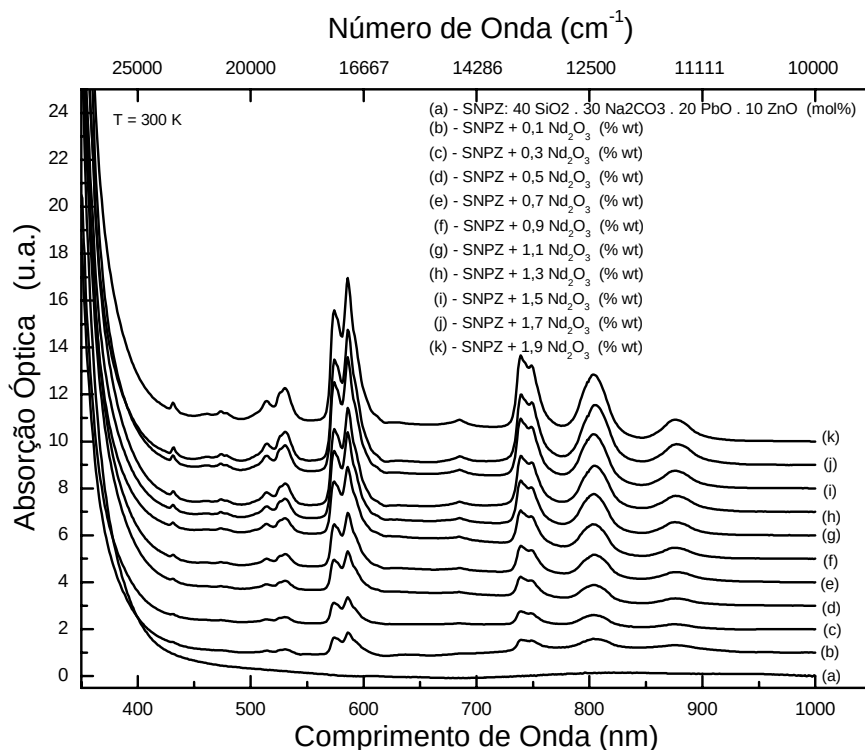


Figura IV.6 – Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNPZ e dela dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente (300 K) na faixa do UV ao IV próximos.

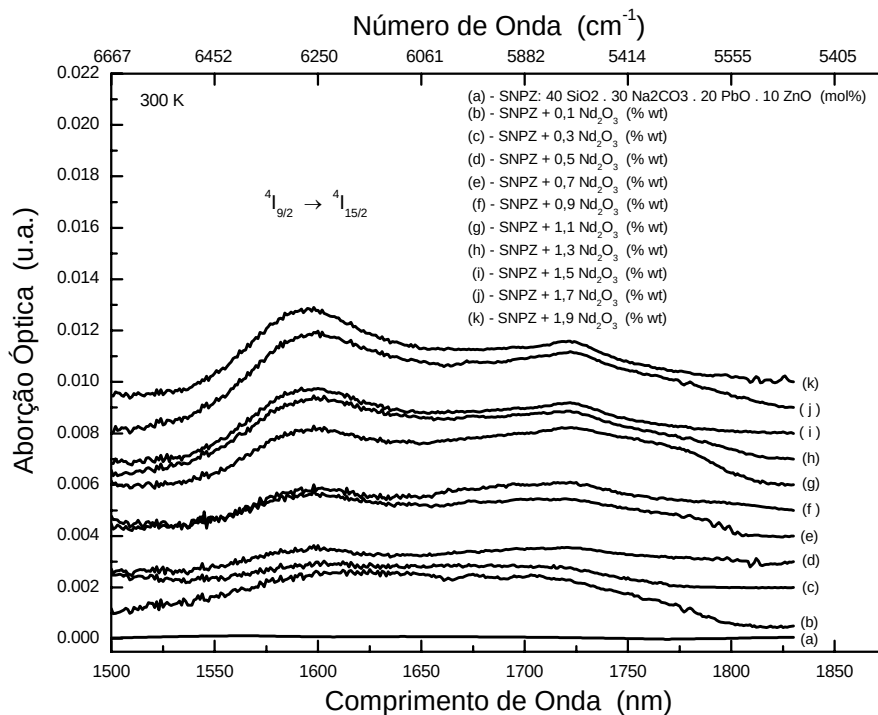


Figura IV.7 – Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNPZ e dela dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente (300 K) no IV próximo.

Observa-se, através da Figura IV.8, a dependência das áreas de cada uma das bandas de absorção em função da concentração crescente de Nd_2O_3 , apresentando um comportamento linear e crescente.

Observa-se, também, que quanto maior a concentração de Nd_2O_3 inserido na matriz vítrea SNPZ maior é a sua absorção, onde determinadas bandas apresentam maiores inclinações no gráfico da área sob a banda de AO em função da concentração de Nd_2O_3 . Este fato pode estar relacionado com a taxa de probabilidade de transição entre o estado fundamental e o associado à banda de AO.

Verifique que a banda de AO centrada em torno de 586 nm apresenta a maior inclinação dentre as demais, ocorrendo, desta forma, maior probabilidade de transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$.

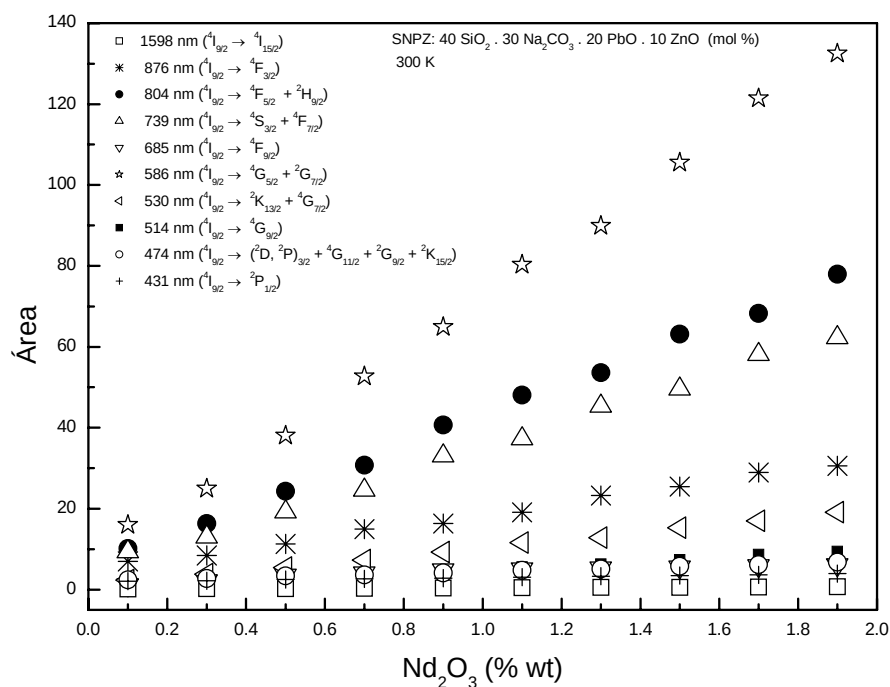


Figura IV.8 – Dependência da área das bandas de AO em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNPZ.

Inicialmente, os estados de energia dos íons de Nd^{3+} foram estudados pelo bombeio dos elétrons do estado fundamental para os energeticamente mais elevados, conseqüentemente fez-se necessário o estudo do retorno desses elétrons

para o estado fundamental, em que foi observado através da técnica de fotoluminescência, como segue.

IV.3 – Fotoluminescência e Espectroscopia Raman

A Figura IV.9 mostra o espectro de emissão PL da matriz vítrea SNPZ dopada com 1,9 Nd₂O₃ (%wt), obtido à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 514,5 nm (19436,3 cm⁻¹) de um laser de Ar⁺, correspondente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$.

Observa-se, através da Figura IV.9, que o espectro emissão PL apresenta quatro bandas centradas em torno de 811 nm (12330 cm⁻¹; $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 880 nm (11364 cm⁻¹; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) 1060 nm (9434 cm⁻¹; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e 1330 nm (7519 cm⁻¹; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). Observa-se, também, que a linha de excitação 514,5 nm corresponde à transição de elétrons do estado $^4I_{9/2}$ para os $^4G_{9/2} + ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$, que em seguida ocorre um decaimento não radiativo até o estado $^4F_{3/2}$. A partir deste estado, observa-se decaimentos radiativos, resultando em emissões PL centradas em torno de 880, 1060 e 1330 nm. Pode-se verificar que a razão entre a intensidade da banda centrada em torno de 1060 nm é três vezes maior que a de 880 nm, quando íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ. Já quando esses íons são inseridos em um cristal Nd³⁺:YAG essa relação é da ordem de dez vezes maior (KRUPKE, 1971).

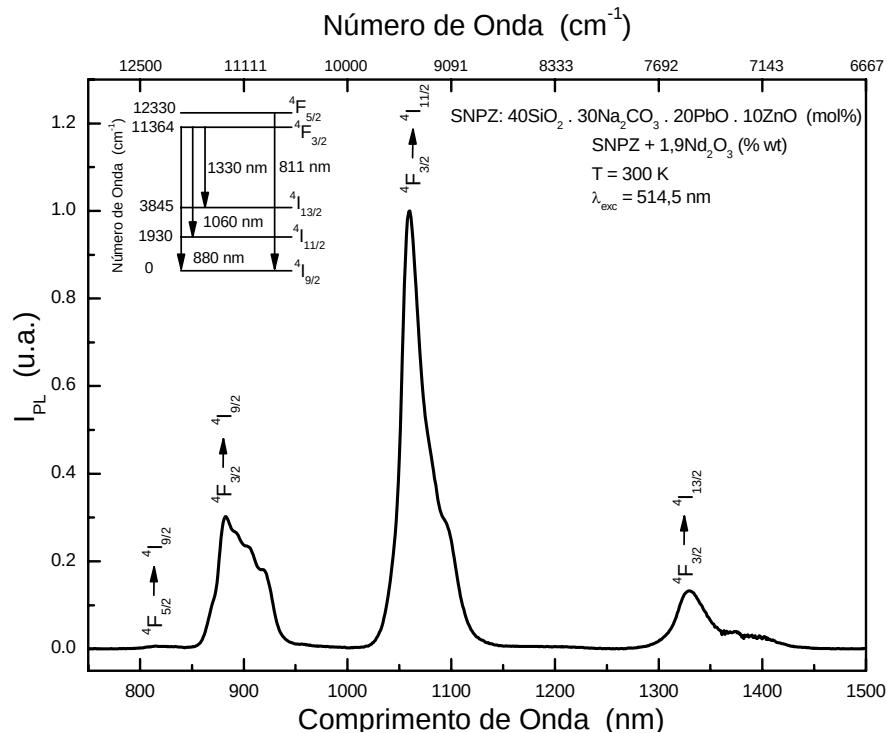


Figura IV.9 – Espectro de fotoluminescência da matriz vítrea dopada com 1,9 Nd_2O_3 (%wt), obtido à temperatura ambiente (300 K), utilizando a linha de excitação 514,5 nm.

Pode-se verificar, através da Figura IV.9, que a intensidade da emissão PL, correspondente a transição $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, é muito menor em comparação com as demais. O estado $^4\text{F}_{5/2}$ é instável por apresentar um tempo de vida relativamente curto entre a excitação e a emissão, ocorrendo à transição $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Diante disso, realizou-se estudos do estado $^4\text{F}_{3/2}$ por apresentar tempo de vida relativamente maior e da ordem de centenas de micro-segundos, originando as seguintes transições observadas na Figura IV.9: $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$; $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Este resultado já era conhecido na literatura (BUISSON, 1984).

A Figura IV.10 mostra a correspondência entre os espectros de AO e de PL da matriz vítrea SNPZ dopadas com 1,9 Nd_2O_3 (%wt), obtidos à temperatura ambiente. O Espectro de emissão PL foi obtido, utilizando-se a linha de excitação 514,5 nm. Pode-se observar, através do diagrama de energia da Figura IV.10, que ocorrem três transições radiativas do estado $^4\text{F}_{3/2}$ para os estados $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, correspondendo, respectivamente, às bandas de emissão centradas em torno de 880, 1060 e 1330 nm. Este deslocamento entre os espectros de AO e de emissão

PL pode ser atribuído à perda energética para a matriz vítrea SNPZ através de processos multi-fônons.

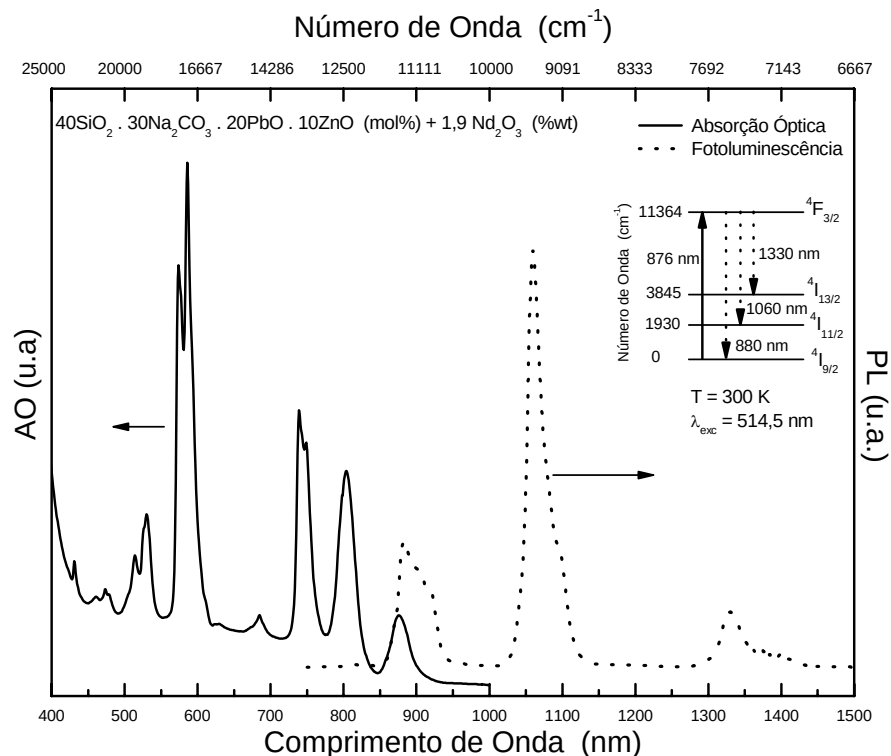


Figura IV.10 – Espectros de absorção óptica (linha sólida) e de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopadas com 1,9Nd₂O₃ (%wt), obtidos à temperatura ambiente (300 K).

A Figura IV.11 mostra o diagrama de energia do íon de Neodímio, contendo todos os estados permitidos para os seus elétrons. Pode-se observar, também, que a linha de excitação 514,5 nm pode popular os estados $^4G_{9/2} + ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$.



A Figura IV.12 mostra os espectros Raman da matriz vítrea SNPZ sem dopagem e dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha 514,5 nm como fonte de excitação.

Observa-se, também, que a matriz vítrea SNPZ sem dopagem e dopada com íons de Nd^{3+} apresentam bandas, que correspondem aos modos vibracionais, centradas em torno de 515, 667 e 952 cm^{-1} . A banda em 952 cm^{-1} é muito larga,

apresentando uma largura à meia altura de 181 cm^{-1} , em que pode ser a responsável pelo decaimento não radiativo dos estados entre $^4G_{7/2}$ e $^4F_{3/2}$, como mostra a Figura IV.13. Isto devido à banda Raman centrada em torno de 952 cm^{-1} apresentar a mesma ordem de grandeza que as diferenças energéticas dos estados entre o $^4G_{7/2}$ e o $^4F_{3/2}$. Essa diferença de energia entre os referidos estados, para os elétrons dos íons de Neodímio, pode ser observada, também, na Tabela IV.2.

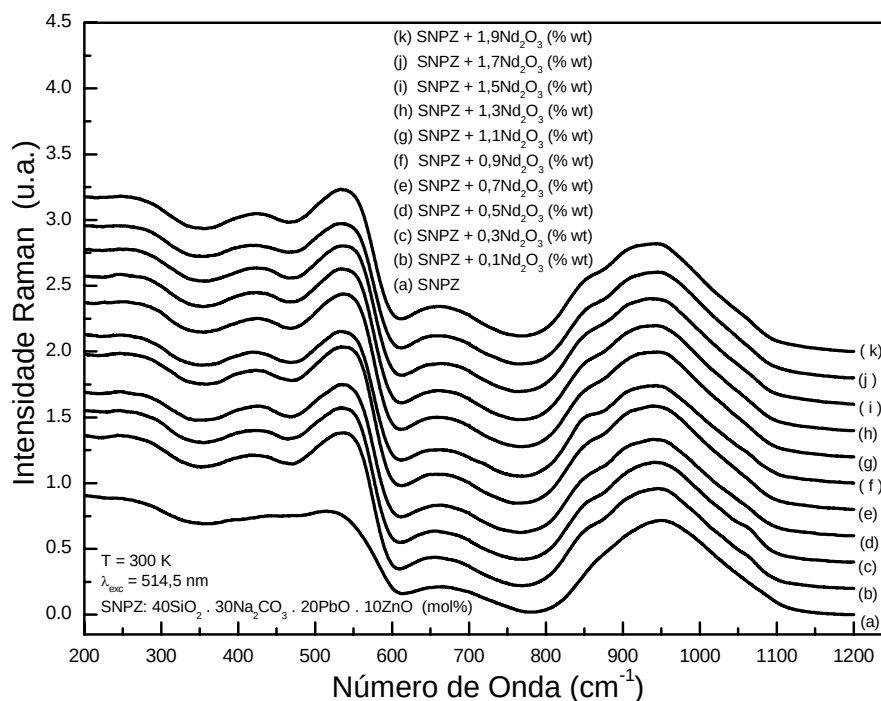


Figura IV.12 – Espectro Raman da matriz vítrea SNPZ sem dopagem e dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando a linha de excitação 514,5 nm.

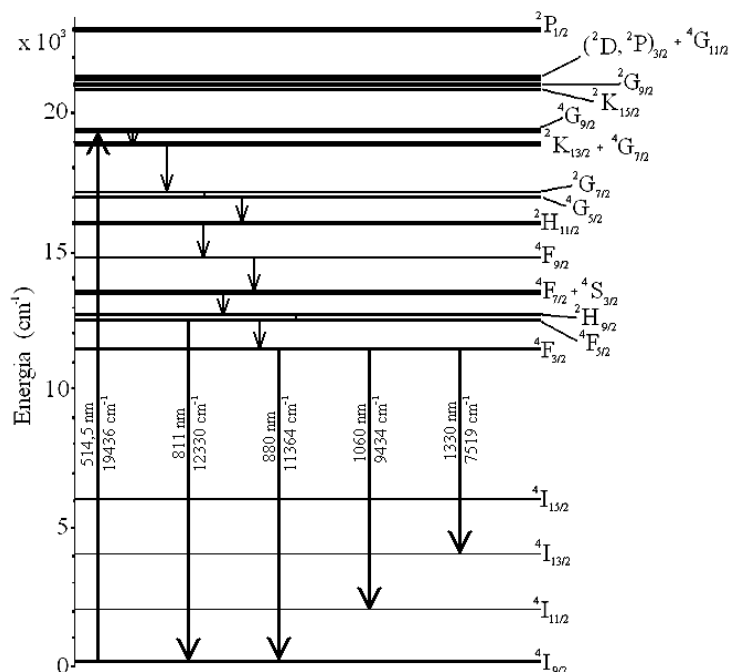


Figura IV.13 – Diagrama de energia apresentando os decaimentos não radiativos, devido a energia de fônons, e os radiativos observados nos espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com íons de Neodímio.

Tabela IV.2 – Diferença de energia das supostas transições não radiativas.

Transição	Energia (x 10³ cm⁻¹)
${}^2P_{1/2} \rightarrow ({}^2D, {}^2P)_{3/2} + {}^4G_{11/2}$	1,510
$({}^2D, {}^2P)_{3/2} + {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$	0,550
${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$	0,221
${}^2K_{15/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$	1,465
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2}$	0,623
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	1,410
${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$	0,357
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	1,192
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	1,175
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	1,066
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	0,181
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	0,913
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	1,023

As transições não radiativas ou decaimento não radiativo ocorrem entre estados de energia, em que a diferença de energia é na forma de fônons (BUISSON, 1984). Geralmente, o tempo de vida do estado de maior energia é, relativamente, muito pequeno, da ordem de nano-segundos (1 ns), sendo, desta forma, muito

instável (BUISSON, 1984). Segundo a literatura, esse processo pode ser realizado através de um ou mais fônons chamado de Multi-fônons (LI, 2001; CHOI, 2003; XIA, 2002).

É importante ressaltar que a Regra de Seleção determinada pela Teoria de Judd-Ofelt é válida somente para as transições radiativas assim como ocorre, por exemplo, em $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Já para as transições não radiativas a referida teoria não pode ser aplicada, como por exemplo, as supostas transições mostradas na Tabela IV.2.

A Figura IV.14 mostra a dependência do espectro de fotoluminescência com a temperatura da matriz vítrea SNPZ dopada com 1,9 Nd₂O₃ (%wt). Verifica-se que as posições das bandas de emissão PL permanecem constantes, modificando, apenas, as suas formas em função da temperatura de aquisições das amostras. Observa-se, também, que o espectro PL obtido a 10 K possui maior resolução e maior intensidade do que o obtido a 300 K. Este fato deve-se a minimização da perda de energia via fônons, para a matriz vítrea SNPZ, devido a diminuição da vibração de rede quando o material foi resfriado a 10 K.

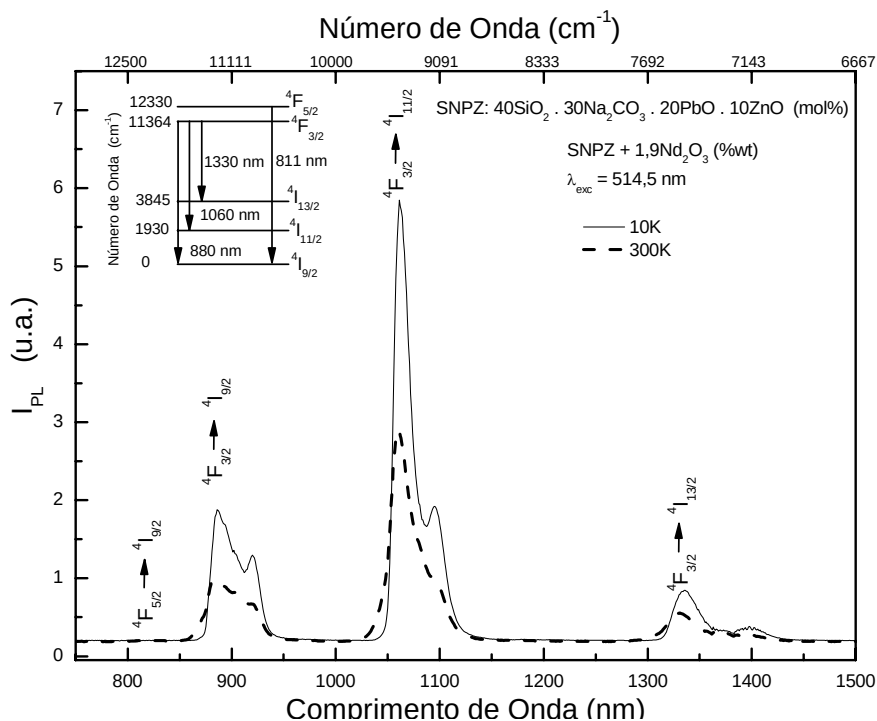


Figura IV.14 – Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com 1,9Nd₂O₃ (%wt), obtidos à 300 K (linha pontilhada) e 10 K (linha sólida), utilizando a linha de excitação 514,5 nm.

Observa-se, na Figura IV.14, que cada uma das bandas de emissão PL, quando obtidas a 10 K, apresentam, estruturas bem definidas, indicando o desdobramento dos estados $^4F_{3/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$. Estes estados Stark são gerados pelo desdobramento dos estados de energia - $^{2S+1}L_J$ (ATKINS, 1999).

A Figura IV.15 mostra os espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com concentrações crescentes de Nd₂O₃, obtidos á temperatura ambiente (300 K), utilizando como a linha de excitação 514,5 nm. Pode-se verificar que as posições das bandas de emissão PL permanecem constantes, alterando, ligeiramente, a forma da banda centrada em torno de 880 nm, em função da concentração de íons de Neodímio.

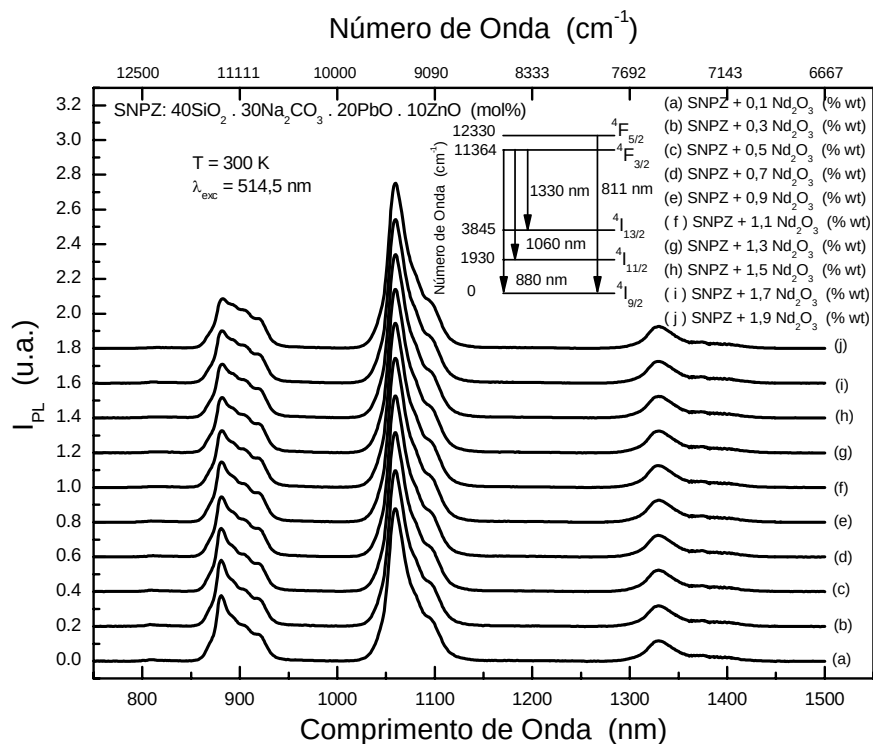


Figura IV.15 – Espectros de fotoluminescência da matriz vítrea SNPZ dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 , obtidos à temperatura ambiente, utilizando alinha de excitação 514,5 nm.

Observa-se, também, que o fato de inserir íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNPZ modificou o formato da banda de PL centrada em torno de 880 nm, pode-se concluir que a variação de concentração de íons é capaz de modificar as taxas de transição para os níveis Stark do estado $^4I_{9/2}$. Entretanto, este fato não foi observado nas bandas centradas em torno de 1060 e 1330 nm, apresentando-se um comportamento de forma constante.

A Figura IV.16 mostra a dependência da largura da meia altura das bandas de emissões PL, centradas em torno de 811, 880, 1060 e 1330 nm, da matriz vítrea SNPZ, em função da concentração de Nd_2O_3 . Observa-se que a largura da meia altura das bandas de emissão PL, centradas em torno de 1060 e 1330 nm, apresenta um comportamento constante em função da concentração de íons de Neodímio. Já as bandas de emissão PL centradas em torno de 811 e 880 nm, quanto à largura da meia altura, apresentam uma dependência com a concentração, com um valor máximo em de 45 nm, para a concentração de 1,9 Nd_2O_3 (%wt). Essa

dependência com a concentração, aparentemente, tende a saturar a partir de 1,9 Nd_2O_3 (%wt). Este fato, pode ser explicado considerando que a concentração pode alterar as taxas de transições para os níveis Stark nos estados $^4\text{F}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$.

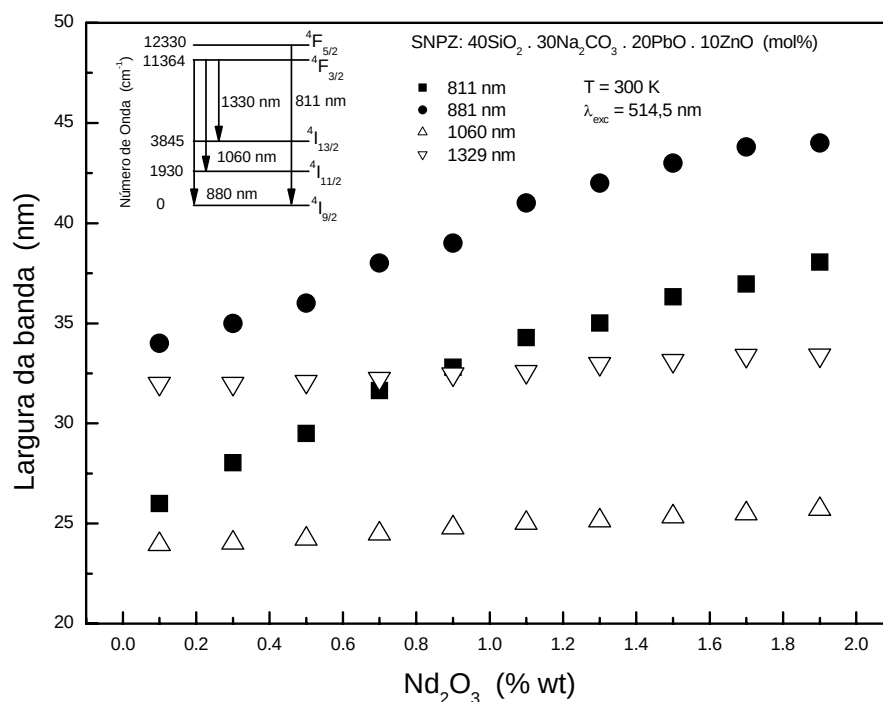


Figura IV.16 – Dependência da largura da meia altura das bandas de emissão PL, centradas em torno de 811, 880, 1060 e 1330 nm, em função da concentração Nd_2O_3 , obtida da Figura IV.15.

Diante desses resultados, observa-se que a matriz vítrea SNPZ é uma excelente hospedeira, para concentrações relativamente grandes de íons de Neodímio, visando utilizá-la em dispositivos ópticos por apresentar absorção e emissão em torno de 880 nm.

Para estudar as taxas de transições dos estados do íon de Nd^{3+} utilizou-se a Teoria de Judd-Ofelt, em que pode-se também, calcular as probabilidades de transições podendo entender os espectros de fotoluminescência, e verificar qual a concentração que apresenta a maior eficiência quântica.

IV.4 – Teoria de Judd-Ofelt (JO)

IV.4.1 – Densidades de íons por cm^3

O conhecimento da concentração de íons por centímetro cúbico ($\text{íons}/\text{cm}^3$) imersos em determinado material é de fundamental importância, para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt. Através do Método de Arquimedes (FLORES, 2001; BADU, 2000) pode-se calcular as densidades das amostras dopadas, estimando-se, desta forma, com boa precisão as correspondentes concentrações de dopantes.

Obteve-se, como mostra a Tabela IV.3 (veja, também, apêndice A Tabela A.2), os valores das concentrações de íons de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$ imersos na matriz vítrea SNPZ.

Tabela IV.3 – Concentrações de íons de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$ na matriz vítrea SNPZ dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 (%wt).

Nome	N ($\times 10^{19}$ íons/ cm^3)
SNPZ01Nd	1,353
SNPZ03Nd	4,061
SNPZ05Nd	6,774
SNPZ07Nd	9,490
SNPZ09Nd	12,210
SNPZ11Nd	14,933
SNPZ13Nd	17,661
SNPZ15Nd	20,392
SNPZ17Nd	23,127
SNPZ19Nd	25,866

IV.4.2 – Índice de Refração

O índice de refração é outro dado importante, a ser fornecido, quando aplica-se a Teoria de Judd-Ofelt. Diante disto, obteve-se os índices de refração da matriz SNPZ sem dopagem e dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 (%wt), empregando a linha do sódio $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ (FLORES, 2001; BADU, 2000), como mostra a Tabela IV.4.

Os índices de refração das matrizes vítreas SNPZ dopadas e não dopada com íons de Nd^{3+} foram medidos através de um equipamento chamado de ABBE no Instituto de Física de São Carlos na USP pelo Prof. Dr. Marcio Nascimento.

Tabela IV.4 – Valores do índice de refração da matriz vítrea SNPZ sem dopagem e dopada com contrações crescentes de Nd_2O_3 .

Nome	N
SNPZ (Matriz Vítrea)	1,4750
SNPZ01Nd	1,4789
SNPZ03Nd	1,4908
SNPZ05Nd	1,4948
SNPZ07Nd	1,5008
SNPZ09Nd	1,5074
SNPZ11Nd	1,5115
SNPZ13Nd	1,5125
SNPZ15Nd	1,5150
SNPZ17Nd	1,5161
SNPZ19Nd	1,5162

IV.4.3 – Intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ)

Para os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ dos íons de Neodímio, faz-se necessário o uso dos seus espectros de absorção óptica e as correspondentes transições, índice de refração e concentrações de íons/ cm^3 de cada amostra.

Os valores das áreas sob cada banda do Coeficiente de Absorção Óptica foram determinados e estão apresentados na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 – Valores das áreas sob as bandas do Coeficiente de Absorção Óptica, dados em $10^{12} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Nome	1598 (nm)	876 (nm)	804 (nm)	739 (nm)	685 (nm)	586 (nm)	530 (nm)	514 (nm)	474 (nm)	431 (nm)
SNPZ01Nd	0,16	2,66	4,84	3,79	2,17	13,20	2,03	0,47	3,26	2,27
SNPZ03Nd	0,18	3,28	7,58	6,18	2,27	21,95	4,00	1,62	3,95	2,55
SNPZ05Nd	0,24	4,36	11,32	10,38	2,51	33,45	5,81	2,56	4,64	3,08
SNPZ07Nd	0,32	5,84	14,27	13,25	2,66	46,25	7,74	3,69	5,16	3,46
SNPZ09Nd	0,37	6,39	19,39	17,75	2,86	57,07	9,86	4,81	5,80	3,77
SNPZ11Nd	0,44	7,50	22,79	20,11	3,02	70,51	12,29	6,25	6,68	4,28
SNPZ13Nd	0,54	8,97	24,47	24,35	3,12	78,89	13,73	7,24	7,17	4,67
SNPZ15Nd	0,59	9,74	29,57	26,80	3,28	92,64	16,24	8,47	8,04	5,11
SNPZ17Nd	0,67	11,14	31,32	31,35	3,45	105,47	18,09	9,68	8,54	5,40
SNPZ19Nd	0,70	11,79	36,33	33,55	3,69	116,30	20,46	10,78	9,37	5,89

Com base nos dados das Tabelas IV.3, IV.4 e IV.5 e utilizando a Equação (II.71), da força de oscilador experimental, pode-se obter os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, considerando $m = 9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$ (massa do elétron), $c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ (velocidade da luz), $e = 4.8063 \times 10^{-10} \text{ stc}$ (carga do elétron). Onde $\text{stc}^2 = \text{g cm}^3/\text{s}^2$, N é a concentração na forma de íons $\text{Ln}^{3+}/\text{cm}^3$ e a integral é dada pela área sob a banda de absorção (Tabela IV.5), em que α é o coeficiente de absorção.

O sistema de unidade utilizado na obtenção dos cálculos é o CGS. Diante disto, os espectros de absorção óptica, que antes eram dados em Absorbância ou Densidade Óptica (AO) por Comprimento de Onda (nm), foram convertidos para Coeficiente de Absorção Óptica (cm^{-1}) por Frequência (Hz ou s^{-1}). Deste modo, a área sob a banda apresenta dimensão de $\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que proporciona a obtenção da força de oscilador adimensional e conseqüentemente obtém-se a força de oscilador calculada, para cada uma das transições consideradas. Para tal, faz-se necessário, também, o número quântico J do estado fundamental do íon, nas Equações (II.71) e (II.81), para os cálculos das forças de oscilador calculada e experimental, respectivamente, onde $h = 6,62 \times 10^{-27} \text{ erg s}$ (constante de Planck) e Ω_λ e U^λ são, respectivamente, os parâmetros de intensidade a ser calculados e os elementos de matriz reduzidos da Tabela IV.6.

Tabela IV.6 – Elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd^{3+} (CARNALL, 1968).

Transição	U^2	U^4	U^6
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	0,0000	0,2293	0,0548
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^4H_{9/2}$	0,0102	0,2451	0,5126
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	0,0020	0,0845	0,8491
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	0,0009	0,0092	0,0417
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	0,9736	0,5941	0,0673
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	0,0550	0,1571	0,0553
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	0,0114	0,0611	0,0718
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2}$	0,0010	0,0441	0,0364
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	0,0000	0,0367	0,0000
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$	0,0000	0,0567	0,0275
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{5/2}$	0,0000	0,0036	0,0080

Finalmente, os referidos parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt calculados podem ser confirmados na Tabela IV.7.

Tabela IV.7 – Parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt das amostras dopadas com íons de Nd^{3+} .

Nome	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	rms ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)
SNPZ01Nd	3,573	1,876	4,781	11,960
SNPZ03Nd	3,053	8,566	2,811	4,168
SNPZ05Nd	3,442	6,639	2,975	2,874
SNPZ07Nd	3,661	6,096	2,664	2,055
SNPZ09Nd	3,578	5,661	2,918	2,395
SNPZ11Nd	3,700	5,593	2,684	2,343
SNPZ13Nd	3,621	5,071	2,698	1,454
SNPZ15Nd	3,644	5,249	2,624	2,047
SNPZ17Nd	3,914	4,877	2,679	1,367
SNPZ19Nd	3,747	5,044	2,614	1,911

Para baixas concentrações de íons de Nd^{3+} verifica-se a ocorrência de erros significativos devido à aquisição de dados na curva de absorção óptica, em que quanto menor a concentração menor a banda de AO, conseqüentemente maior erro na determinação de sua área.

Uma vez obtidos os valores dos parâmetros de JO, realizou-se a média dos mesmos a partir da concentração $6,722 \times 10^{19}$ íons/ cm^3 por apresentar menor rms,

obtendo-se, assim, $\Omega_2 = (3,7 \pm 0,1) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = (5,5 \pm 0,6) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Verificou-se que para os íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ obteve-se $\Omega_2 = 3,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, em que pode ser comparado com outros valores quando são inseridos em outras matrizes vítreas e em cristais, como mostra a Tabela IV.8. Observa-se, também, através dos dados da Tabela IV.8, uma menor colavência da ligação dos íons de Neodímio e menor simetria em suas adjacências quando inseridos na matriz vítrea SNPZ.

Tabela IV.8 – Parâmetros espectroscópicos de diferentes matrizes vítreas dopados com íons de Nd^{3+} .

Matrizes	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	τ_{exp} (μs)	η_{cal}
CANB (CARNALL, 1968)	4,40	5,20	2,70	277	0,80
CANS (CARNALL, 1968)	3,70	5,00	2,90	260	0,75
CASM (NUNES, 2000)	3,30	4,40	2,00	242	0,78
Cristal $\text{CaZn}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (SARDAR, 1994)	0,98	3,20	3,63	285	--
YAG: Nd^{3+} (KRUPKE, 1971)	0,20	2,70	5,00	240	0,91 - 0,99
ED-2(CARNALL, 1968)	3,30	4,68	5,18	310	0,83

Em 1995, DEVI define como parâmetro de qualidade espectroscópica X a razão entre os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_4 e Ω_6 (CAVALLI, 1999; JACOBS, 1976; KAMINSKII, 1981; SUBRAMANYAM, 1990). Existe uma relação entre esse parâmetro de qualidade espectroscópica e a razão de ramificação, que pode ser observada na Figura IV.17. Pode-se observar que se $X \gg 1$, o espectro de emissão apresentará uma forte emissão, correspondendo à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Já para $X \ll 1$, a forte emissão corresponde à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Para $1,0 < X < 1,2$ pode-se considerar como faixa crítica, em que ocorre interseção das curvas. Obteve-se $X = (2,0 \pm 0,2)$ ou $\log X = 0,3$, para íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ, dando indícios de que a emissão que corresponde à transição em $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ prevalecerá sobre a que corresponde à $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Verifica-se, ainda, que, a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ apresentará uma leve emissão. Estes resultados estão de acordo com os observados nos espectros de emissão PL da Figura IV.9.

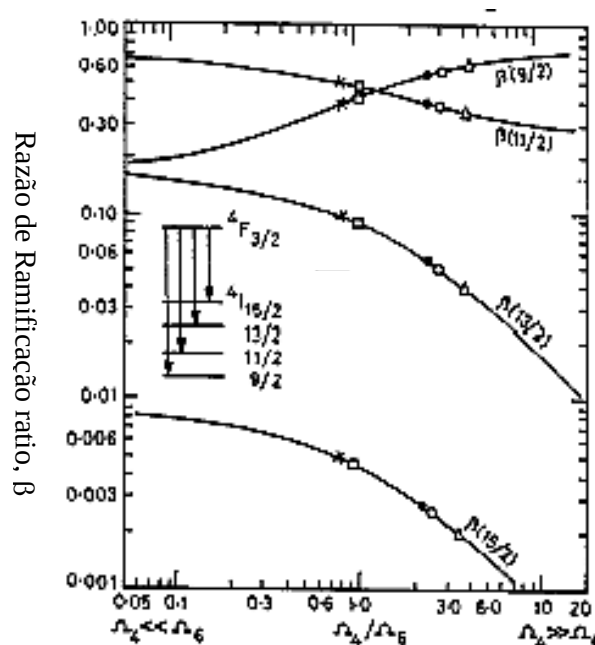


Figura IV.17 – Razão de Ramificação em função do Parâmetro de Qualidade (DEVI, 1995).

Uma vez calculados os parâmetros de intensidade de JO, pode-se obter os valores das forças de osciladores, as taxas de transições radiativas, as ramificações, os tempos de vida radiativos e, finalmente, a eficiência quântica. Para o cálculo da eficiência quântica é necessário saber o valor do tempo de vida experimental.

IV.4.4 – Força de Oscilador.

As transições via dipolo-elétrico são bem definidas, e suas intensidades podem ser calculadas utilizando a Equação (II.74). Já as transições via dipolo-magnético são muito fracas. Neste caso, suas contribuições podem ser calculadas, utilizando a Equação (II.80), onde F' é um parâmetro tabelado para cada estado de energia, calculado para íons lantanídeos em solução aquosa.

A Tabela IV.9 mostra as transições via dipolo-magnético do Nd^{3+} e os correspondentes parâmetros F' . Pode-se verificar que o valor da força de oscilador via dipolo-magnético é muito fraca, como já foi mencionado no capítulo II, apresentando uma ordem de grandeza menor que o da força de oscilador via dipolo-

elétrico, como mostra a Tabela IV.10, onde se pode observar pela proximidade dos valores a confirmação da qualidade do parâmetro de intensidade de JO.

Tabela IV.9 – Energia ou número de onda, parâmetros e a força de oscilador calculados para as transições via dipolo- magnético dos íons de Nd^{3+} . Número de onda (E_{cal}) e P' foram obtidos através da literatura (CARNALL, 1968).

Transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	Energia (cm^{-1})		P' ($\times 10^{-8}$)	$f_{\text{mag-cal}}$ ($\times 10^{-8}$)
	cal	exp		
$^4\text{I}_{11/2}$	2007	----	14,11	22,93
$^2\text{H}_{9/2}$	12738	12437,8	1,12	1,82
$^4\text{F}_{9/2}$	14854	14598,5	0,2	0,33
$^2\text{G}_{7/2}$	17333	18867,9	0,02	0,03
$^2\text{I}_{11/2}$	28624	----	0,05	0,08

Tabela IV.10 – Energia e a força de oscilador calculados para as transições via dipolo-elétrico dos íons de Nd³⁺.

Transição $^4I_{9/2} \rightarrow$	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)		SNPZ01Nd		SNPZ03Nd		SNPZ05Nd		SNPZ07Nd		SNPZ09Nd	
		Exp	cal	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}
$^4I_{15/2}$	1598	6257,8	6092										
$^4F_{3/2}$	876	11415,5	11475	7,457	7,387	3,486	3,036	2,791	2,420	2,568	2,314	2,343	1,971
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	804	12437,8	12517	12,610	13,470	6,405	7,023	5,751	6,287	5,251	5,659	5,310	5,977
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	739	13531,8	13504	10,950	10,550	6,081	5,723	6,073	5,764	5,491	5,256	5,862	5,471
$^4F_{9/2}$	685	14598,5	14793										
$^4H_{11/2}$	630	15873,0	16001										
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	586	17064,8	16999	36,510	36,700	20,300	20,340	18,560	18,580	18,320	18,340	17,570	17,590
$^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$	530	18867,9	18965	9,204	5,652	4,541	3,710	3,823	3,229	3,592	3,070	3,442	3,039
$^4G_{9/2}$	514	19455,3	19369	4,261	1,316	2,132	1,501	1,858	1,422	1,717	1,462	1,696	1,482
$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + (^2D, ^2P)_{3/2} + ^4G_{11/2}$	474	21097,0	21060	3,035	9,065	1,470	3,656	1,238	2,577	1,136	2,046	1,109	1,789
$^2P_{1/2}$	431	23201,9	23050	2,287	6,305	1,052	2,365	0,820	1,711	0,757	1,374	0,705	1,162

Transição $^4I_{9/2} \rightarrow$	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)		SNPZ11Nd		SNPZ13Nd		SNPZ15Nd		SNPZ17Nd		SNPZ19Nd	
		Exp	cal	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}	f _{cal}	f _{exp}
$^4I_{15/2}$	1598	6257,8	6092										
$^4F_{3/2}$	876	11415,5	11475	2,391	1,890	2,192	1,912	2,251	1,797	2,108	1,813	2,157	1,716
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	804	12437,8	12517	5,073	5,743	4,853	5,213	4,858	5,456	4,736	5,097	4,727	5,285
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	739	13531,8	13504	5,469	5,069	5,406	5,188	5,306	4,946	5,323	5,101	5,219	4,880
$^4F_{9/2}$	685	14598,5	14793										
$^4H_{11/2}$	630	15873,0	16001										
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	586	17064,8	16999	17,760	17,770	16,800	16,810	17,090	17,100	17,160	17,160	16,920	16,920
$^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$	530	18867,9	18965	3,401	3,097	3,165	2,925	3,232	2,996	3,111	2,944	3,135	1,976
$^4G_{9/2}$	514	19455,3	19369	1,643	1,575	1,553	1,542	1,568	1,563	1,519	1,575	1,523	1,568
$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + (^2D, ^2P)_{3/2} + ^4G_{11/2}$	474	21097,0	21060	1,076	1,683	1,006	1,528	1,210	1,483	0,975	1,389	0,986	1,364
$^2P_{1/2}$	431	23201,9	23050	0,698	1,078	6,327	0,995	0,654	0,943	0,606	0,879	0,624	0,858

IV.4.5 – Taxas de Transições Radiativas, Tempo de Vida Radiativo e Razão de Ramificação.

A taxa de transição radiativa é determinada, utilizando-se a Equação (II.74), onde J é o número quântico do estado emissor, E número de onda da transição (em cm^{-1}) e U^λ os elementos de matriz reduzidos das transições envolvidas, como mostra a Tabela IV.11 (CARNAL, 1968).

A transição radiativa $A(J,J')$ pode ser calculada, utilizando-se dados das Tabelas IV.4 e IV.11 e a Equação IV.7, obtendo-se os valores mostrados na Tabela IV.12.

A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (emissão: 1784 nm; 5605 cm^{-1}) não foi possível ser visualizada nos espectros de emissão PL, devido a limitações do detector. O referido valor no número de onda foi estimado através do espectro de absorção óptica.

Tabela IV.11 – Valores de estados J' , energia calculada e experimental e os elementos de matrizes para íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ. A energia calculada e o elemento de matriz foram obtidos através da literatura (CARNALL, 1968).

Transição	Energia (cm^{-1})		U^2	U^4	U^6
	Cal	exp			
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	11297	11351	0	0,2293	0,0548
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	9432	9434	0,0194	0,1073	1,1652
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	7446	7519	0,0001	0,0136	0,4557
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	5383	5605	0,0000	0,0001	0,0452
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1042	12346	0,001	0,2371	0,397

Tabela IV.12 – Probabilidade ou Taxa de Transição, $A(3/2, J')$, do estado excitado $^4F_{3/2}$ para os estados energeticamente mais baixo $^4I_{9/2, 11/2, 13/2, 15/2}$, dos íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.

Nome	A (3/2,9/2) (s ⁻¹) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 880 nm	A (3/2,11/2) (s ⁻¹) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 1060 nm	A (3/2,13/2) (s ⁻¹) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 1330 nm	A (3/2,15/2) (s ⁻¹) $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 1784 nm
SNPZ01Nd	1084,986	1690,901	293,789	11,432
SNPZ03Nd	1106,319	1724,147	299,566	11,657
SNPZ05Nd	1123,121	1750,332	304,115	11,834
SNPZ07Nd	1136,309	1770,885	307,686	11,973
SNPZ09Nd	1146,632	1786,973	310,481	12,081
SNPZ11Nd	1154,696	1799,540	312,665	12,166
SNPZ13Nd	1160,986	1809,343	314,368	12,233
SNPZ15Nd	1165,886	1816,978	315,695	12,284
SNPZ17Nd	1169,698	1822,920	316,727	12,324
SNPZ19Nd	1172,663	1827,541	317,530	12,356

Pode-se verificar que os dados apresentados na Tabela IV.12 tornam-se mais visíveis quando dispostos no gráfico da Figura IV.18, em mostra de a dependência da taxa de transição radiativa em função da concentração de íons de Neodímio na matriz vítrea SNPZ. Observa-se que ocorre um leve crescimento dessa dependência com a concentração, em que a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (emissão: 1060 nm; 9434 cm⁻¹) apresenta-se em destaque. Verifica-se que a variação da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ não favorece a variação da taxa de concentração, teoricamente.

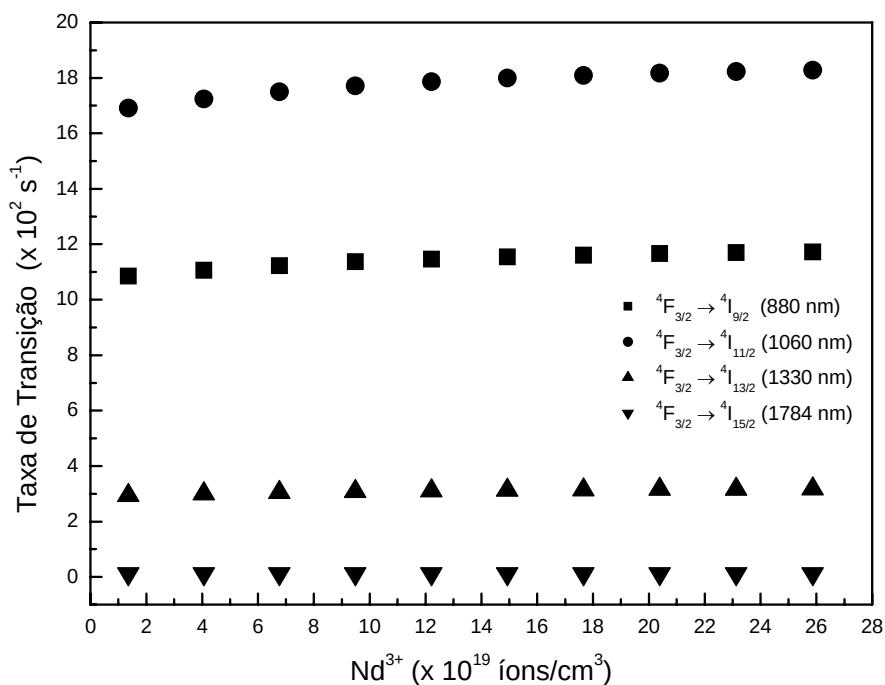


Figura IV.18 – Dependência da taxa de transição em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.

O tempo de vida radiativo pode ser calculado, uma vez obtidas as taxas de transições radiativas, utilizando a Equação (II.82), obtendo-se os dados da Tabela IV.13. Esses dados mostram o decaimento do tempo de vida radiativo com aumento da concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ.

Tabela IV.13 – Dependência do tempo de vida radiativo em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.

Nome	Tempo de vida radiativo (μs)
SNPZ01Nd	324,559
SNPZ03Nd	318,300
SNPZ05Nd	313,538
SNPZ07Nd	309,899
SNPZ09Nd	307,110
SNPZ11Nd	304,965
SNPZ13Nd	303,312
SNPZ15Nd	302,038
SNPZ17Nd	301,053
SNPZ19Nd	300,292

O decaimento radiativo em função da concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ podem ser melhor analisados quando são dispostos na forma de gráfico assim como mostra a Figura IV.19. Pode-se observar que, o estado $^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} inserido na matriz vítrea SNPZ apresenta o tempo de vida radiativo maior para baixas concentrações, em que pode ser atribuído a processos de interações íon-íon (BALDA, 2002).

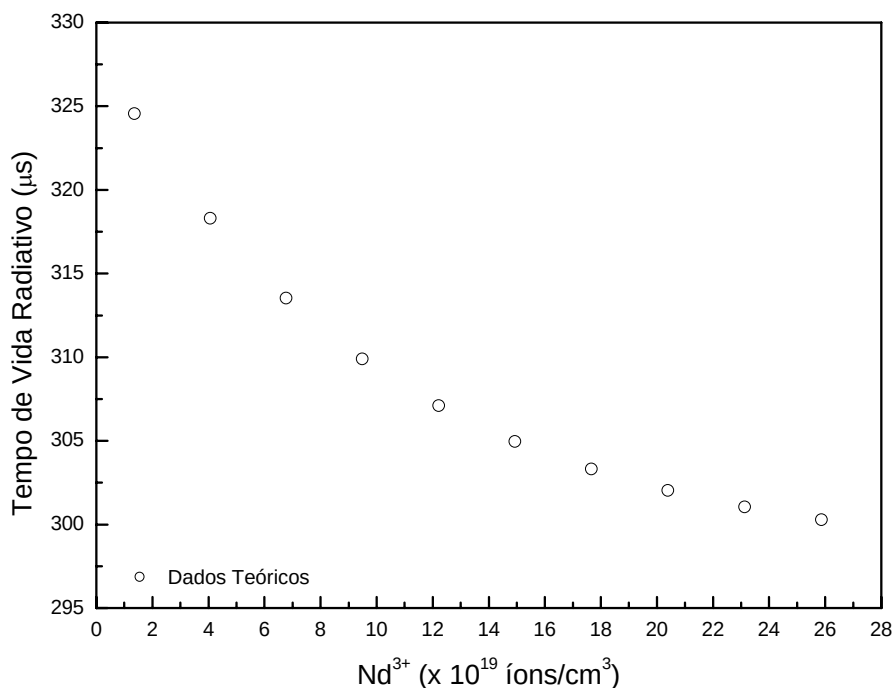


Figura IV.19 – Tempo de vida radiativo do estado $^4F_{3/2}$ em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ, em forma obtidos através da Teoria de Judd-Ofelt.

A Razão de Ramificação é uma probabilidade relativa e muito citada na literatura, em que se pode determinar as transições em percentuais, utilizando-se a Equação (II.85), em que valores obtidos estão na Tabela IV.14 e representados graficamente na Figura IV.17.

Observa-se que a razão de ramificação em função da concentração de íons de Nd^{3+} mantém-se constante. Neste caso, basta realizar cálculos para uma dada concentração.

Observa-se, também, que, as taxas de transições não variam com a concentração crescente de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ. Entretanto,

apresentam uma variação significativa com o comprimento de onda, em que a intensidade de diminui obedecendo a seguinte ordem: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Tabela IV.14 – Dados obtidos do resultado do calculo da Razão de Ramificação dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNPZ.

Nome	$\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{9/2})$ 880 nm (%)	$\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{11/2})$ 1060 nm (%)	$\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{13/2})$ 1330 nm (%)	$\beta(^4F_{3/2}, ^4I_{15/2})$ 1784 nm (%)
SNPZ01Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ03Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ05Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ07Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ09Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ11Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ13Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ15Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ17Nd	35,214	54,880	9,535	0,371
SNPZ19Nd	35,214	54,880	9,535	0,371

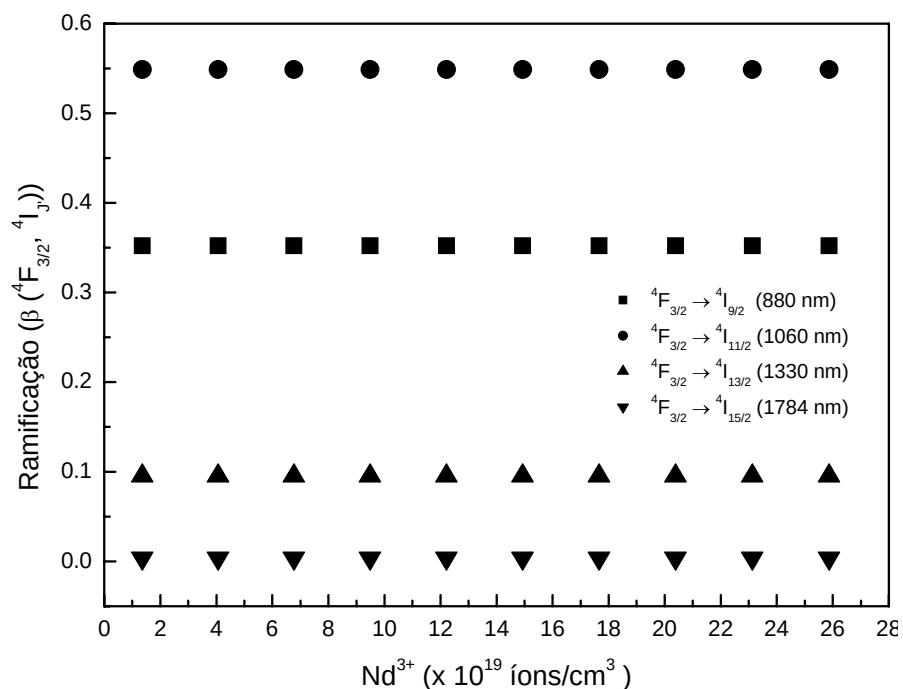


Figura IV.20 – Dados obtidos do resultado do cálculo da Razão de Ramificação dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNPZ.

IV.4.6 – Tempo de Vida da Luminescência e Eficiência Quântica

A Tabela IV.15 mostra os tempos de vida de luminescência experimental do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ. Observa-se que o tempo de vida decresce com o aumento da concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ.

É sabido que a concentração é inversamente proporcional à distância entre íons, quando inseridos dentro de um determinado volume material. Portanto, pode-se afirmar que quanto maior a concentração de íons em determinada quantidade de material, menor será a distância entre eles. Essa diminuição da distância entre os íons aumenta a probabilidade de interação entre eles. Essas possíveis interações podem ser do tipo relaxação cruzada, em que geram e aumentam as taxa de transições não radiativas diminuindo assim as radiativas, passando-se de um estado estável para um instável. Este comportamento pode ser observado na Tabela IV.15, em que o tempo de vida decresce bruscamente com o aumento da concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ.

Tabela IV.15 – Tempo de Vida Luminescente do estado $^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} na matriz vítrea SNPZ.

Nome	Tempo de Vida Luminescente (μs)
SNPZ01Nd	310
SNPZ03Nd	309
SNPZ05Nd	305
SNPZ07Nd	302
SNPZ09Nd	301
SNPZ11Nd	295
SNPZ13Nd	289
SNPZ15Nd	287
SNPZ17Nd	281
SNPZ19Nd	274

Os dados da Tabela IV.15 estão representados graficamente na Figura IV.21, para melhor visualização da dependência do tempo de vida em função íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ, em que foram ajustados, linha pontilhada, utilizando-se a Equação II.83. Desta forma, obteve-se $n = 1,701$, próximo do esperado para íons de Nd^{3+} e $Q = 6,404 Nd_2O_3$ (%wt) correspondendo a

$8,771 \times 10^{20}$ íons/cm³. O parâmetro Q indica a eficiência do material, ou seja, é a concentração em que o tempo de vida decai para a metade do seu valor quando a concentração tende a zero. Então, quanto maior for o valor de Q melhor será a eficiência quântica, para obter-se um melhor sistema óptico, a exemplo dos vidros CASM (PECORARO, 2000) com $Q = 5,25 \times 10^{20}$ íons/cm³.

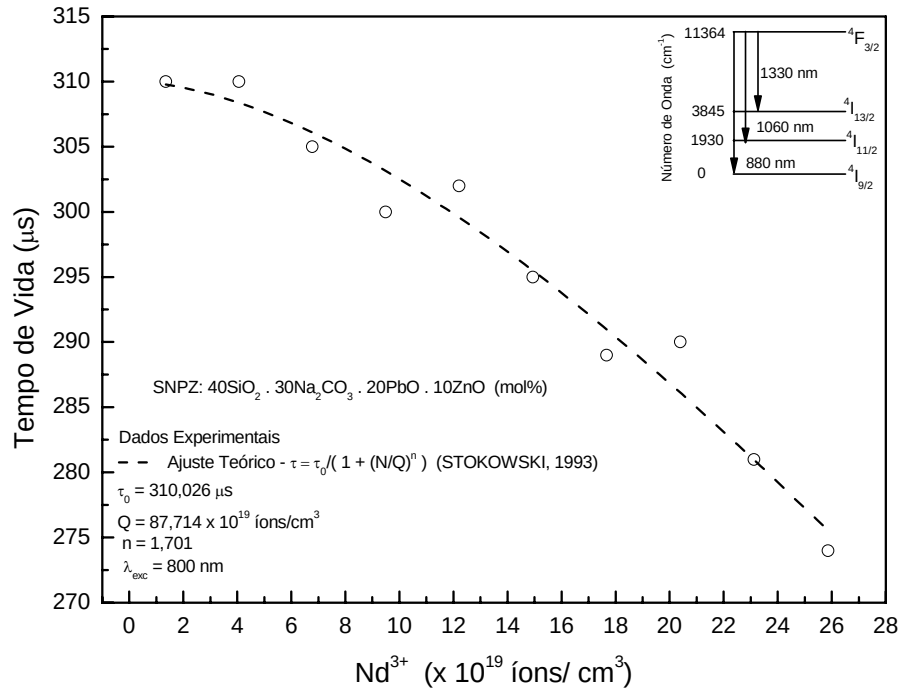


Figura IV.21 – Dependência do Tempo de Vida Luminescente em função da concentração íons de Nd³⁺ inseridos na matriz vítrea SNPZ.

A Eficiência Quântica está relacionada com a absorção face à emissão, em que ela pode ser calculada utilizando-se a Equação II.84 ou a relação $\eta(J) = \frac{\tau_{exp}(J)}{\tau_{rad}(J)}$, onde $\tau_{rad}(J)$ e $\tau_{exp}(J)$ são, respectivamente os tempos de vida radiativo e luminescente ou experimental do estado J.

O cristal YAG:Nd³⁺ é um dos materiais mais utilizados, tanto na indústria como na medicina, por apresentar alta estabilidade em correspondência à alta eficiência quântica, que pode atingir até 99% (veja a Tabela IV.8) (KRUPKE, 1971).

A Tabela IV.16 mostra a dependência da eficiência quântica em função da concentração de íons de Nd³⁺ inseridos na matriz vítrea SNPZ, que se apresenta

crecente até uma dada concentração e em seguida decresce linearmente. Esse comportamento pode ser observado, de forma mais clara, ao representar os dados da Tabela IV.16 no gráfico da Figura IV.23, em pode-se observar e confirmar que a concentração de 0,7 Nd₂O₃ (%wt), correspondente a $9,490 \times 10^{19}$ íons/cm³, apresenta uma maior eficiência quântica. Isto indica que determinada distância entre os íons que corresponde a referida concentração é favorável às transições eletrônicas.

Tabela IV.16 – Tempos de vida teórico e experimental e eficiência quântica do estado ⁴F_{3/2} do íon de Nd³⁺ na matriz vítrea SNPZ.

Nome	Tempo de vida radiativo (teórico) (μs)	Tempo de vida luminescente (exp.) (μs)	Eficiência Quântica. (%)
SNPZ01Nd	324,559	309,788	95,449
SNPZ03Nd	318,300	308,333	96,869
SNPZ05Nd	313,538	306,034	97,606
SNPZ07Nd	309,899	303,067	97,795
SNPZ09Nd	307,110	299,543	97,536
SNPZ11Nd	304,965	295,551	96,913
SNPZ13Nd	303,312	291,161	95,994
SNPZ15Nd	302,038	286,440	94,836
SNPZ17Nd	301,053	281,443	93,486
SNPZ19Nd	300,292	276,223	91,985

Normalmente espera-se que a eficiência quântica seja favorecida ao aumentar a concentração de íons em um hospedeiro, pelo fato de aumentar o agente absorvedor/emissor provocando, desta forma uma forte emissão na transição radiativa. Já a transição não radiativa ou decaimento não radiativo é atribuída às interações entre íons muito próximos, como, por exemplo, as relaxações cruzadas, que inibe as transições radiativas. Por esse motivo, neste trabalho de pesquisa, verificou-se que a partir da concentração de 0,7 Nd₂O₃ (%wt), correspondente a $9,490 \times 10^{19}$ íons/cm³, tendem a prevalecer as relaxações diminuindo a eficiência quântica dos íons de Nd³⁺ na matriz vítrea SNPZ mostrada na Figura IV.22.

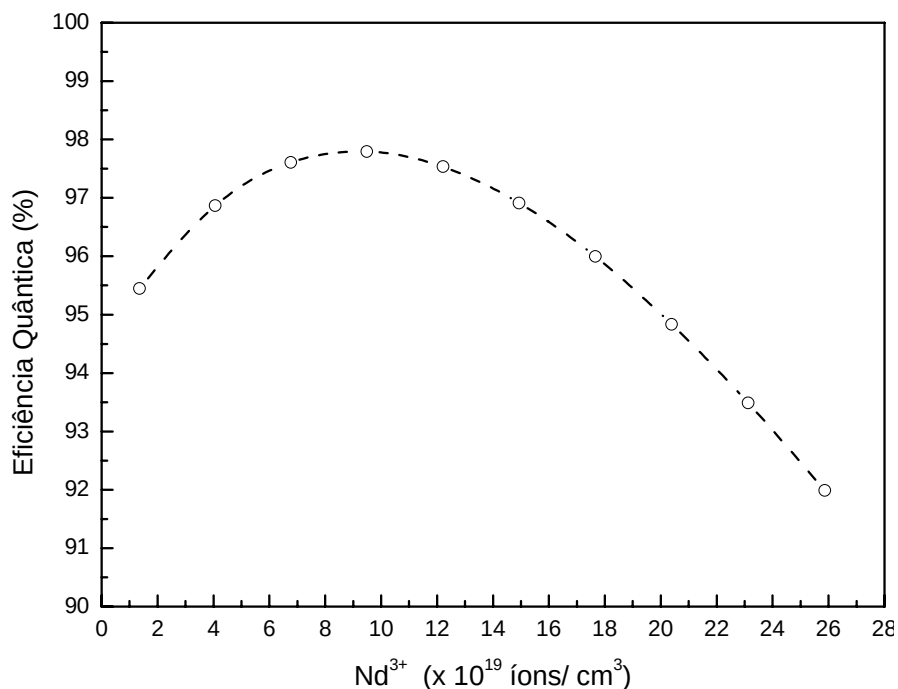


Figura IV.22 – Dependência da eficiência quântica em função da concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.

IV.5 – Transferência Espacial de Energia

Como seria o comportamento do fóton em um meio transparente, por exemplo, na propagação em fibras ópticas? Esta é uma preocupação, tanto de quem trabalha na indústria como no meio científico, para os dispositivos dessa natureza.

Pode-se observar, novamente na Figura IV.10, que os espectros de absorção ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$) e de emissão ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$), dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNPZ, sobrepõem-se em torno de 880 nm. Este comportamento dos íons de Neodímio, quanto às bandas de absorção óptica e emissão PL, é promissor para aplicações em telecomunicações, por exemplo, como amplificador em fibras ópticas. Isto devido os íons de Neodímio absorverem e emitirem, praticamente, em torno de 880nm, em que ocorre transferência de fótons de um íon para o outro ao longo, por exemplo, de uma fibra óptica. Portanto, diante deste fato, cabe responder questões do tipo:

- Como ocorre essa transferência de fótons entre íons de Neodímio?

- Qual concentração de íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ é mais eficiente na transferência de fótons? Para as demais bandas de emissão do Neodímio teria o mesmo comportamento?

Para o estudo desse fenômeno de transferência de energia ou de fótons em função da concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ, fez-se uso da técnica experimental de microluminescência (ML).

Obteve-se, inicialmente, o comprimento de migração (L), ajustando os espectros de ML com auxílio da Equação (III.5), o qual é de fundamental importância ao estudo de transferência de energia.

Em seguida, obteve-se o coeficiente de difusão (D), com base no tempo de vida radiativa, utilizando-se a Equação (II.11).

IV.5.1 – Migração de Energia

A Figura IV.24 mostra as curvas de microluminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (emissão: 880 nm; 11364 cm^{-1}) dos íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ com concentrações crescentes, em que pode-se observar uma maior difusão para uma concentração de $1,1\text{Nd}_2\text{O}_3$ (%wt), como mostra a curva f.

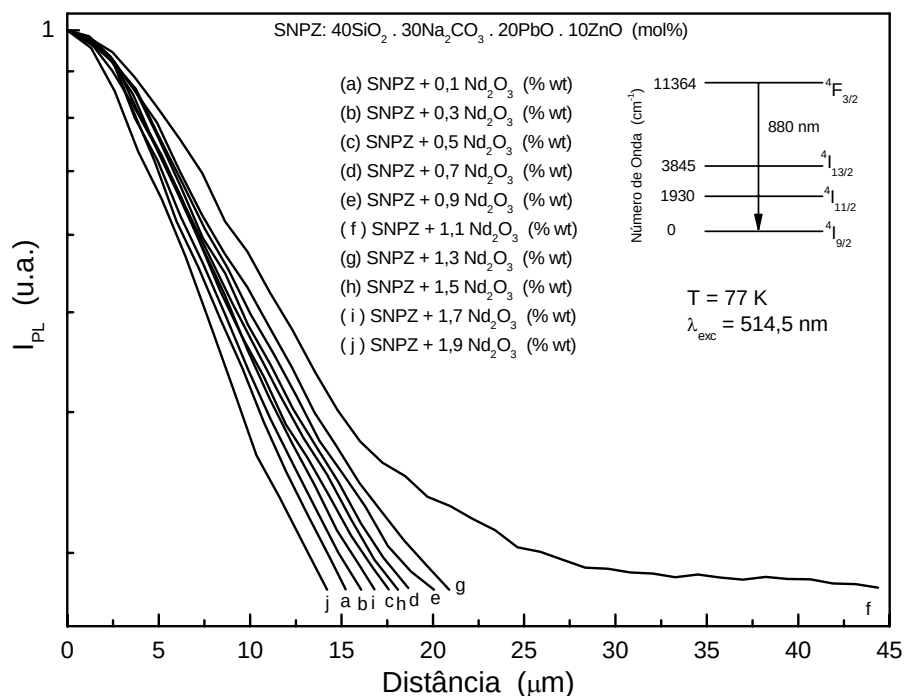


Figura IV.23 – Curvas de microluminescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (emissão: 880 nm; 11364 cm^{-1}) dos íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ.

Obteve-se os valores dos comprimentos de migração (L), ajustando-se as curvas da Figura IV.23, utilizando-se a Equação (III.5). Na Tabela IV.17 estão apresentados os valores dos comprimentos de migração (L), dos tempos de vida radiativos do estado $^4F_{3/2}$ e dos coeficientes de migração das amostras com concentrações crescentes de Nd_2O_3 . A dependência do coeficiente de migração em função da concentração de Nd_2O_3 (%wt) pode ser melhor observado na Figura IV.24, em que L é máximo em torno de 1,1 Nd_2O_3 (%wt). Ao ajustar-se a função gaussiana nos pontos do gráfico da referida figura, obtém-se um valor máximo do comprimento de migração (L) em função da concentração de Nd_2O_3 em torno de $L_{\text{máx}} = 1,101 Nd_2O_3$ (%wt).

Tabela IV.17 – Valores de comprimento de migração, dos tempos de vida do estado $^4F_{3/2}$ e dos coeficientes de difusão das matrizes vítreas SNPZ com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .

Nome	L (μm)	tempo de vida (μs)	D ($\times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$)
SNPZ01Nd	19,179	309,788	1,187
SNPZ03Nd	19,270	308,333	1,204
SNPZ05Nd	20,812	306,034	1,415
SNPZ07Nd	20,874	303,067	1,438
SNPZ09Nd	23,641	299,543	1,866
SNPZ11Nd	35,739	295,551	4,322
SNPZ13Nd	23,777	291,161	1,942
SNPZ15Nd	20,269	286,440	1,434
SNPZ17Nd	15,654	281,443	0,871
SNPZ19Nd	14,922	276,223	0,806

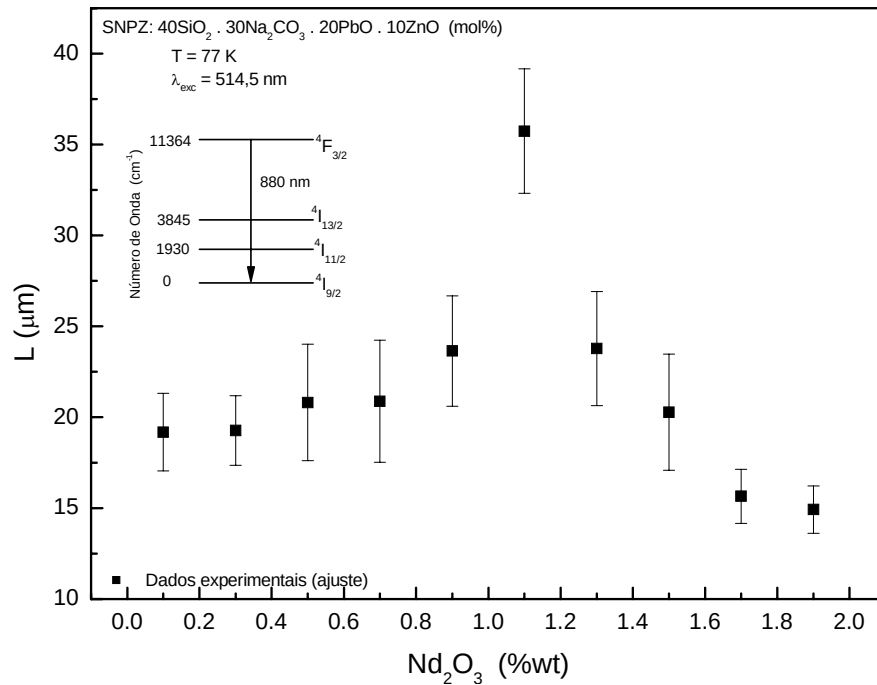


Figura IV.24 – Dependência do comprimento de migração em função da concentração Nd₂O₃ (%wt).

Observa-se que ocorre um crescimento da migração de energia (fótons) com aumento da concentração de íons de Neodímio até em torno de 1,1Nd₂O₃ (%wt) na matriz vítrea SNPZ. Observa-se, também, que a partir dessa concentração a migração começa a decrescer, em que este fenômeno poderá está associado às possíveis interações íon-íon do tipo relaxação cruzada.

O comportamento de L , observado na Figura IV.24, pode ser explicado, considerando que quanto íons estão muito afastados (baixa concentração) os fótons sofrem espalhamento antes mesmo de alcançar o íon vizinho, gerando um comprimento de migração mais curto, ou menor. Já para íons próximos (alta concentração) ocorrem fortes interações íon-íon do tipo relaxação cruzada, inibindo as transições radiativas, gerando do mesmo modo, comprimento de migração, também, mais curto.

Este comportamento foi verificado, também, para as demais transições e é mostrado nas Figuras IV.25 e IV.26, em que a difusão de fótons ocorre nas amostras com concentrações crescentes de Nd₂O₃, para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (emissão: 1060 nm; 9434 cm⁻¹) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (emissão: 1330 nm; 7519 cm⁻¹), respectivamente, apresentando uma difusão mais longa (curva f).

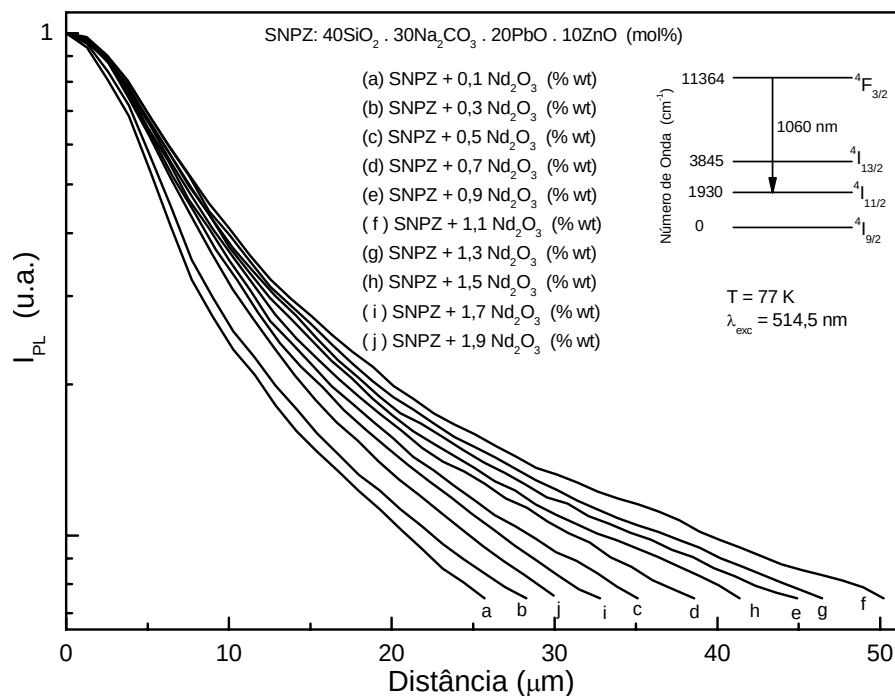


Figura IV.25 – Curva de microluminescência da transição $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ dos íons de Nd³⁺ nas amostras com concentrações crescentes de Nd₂O₃.

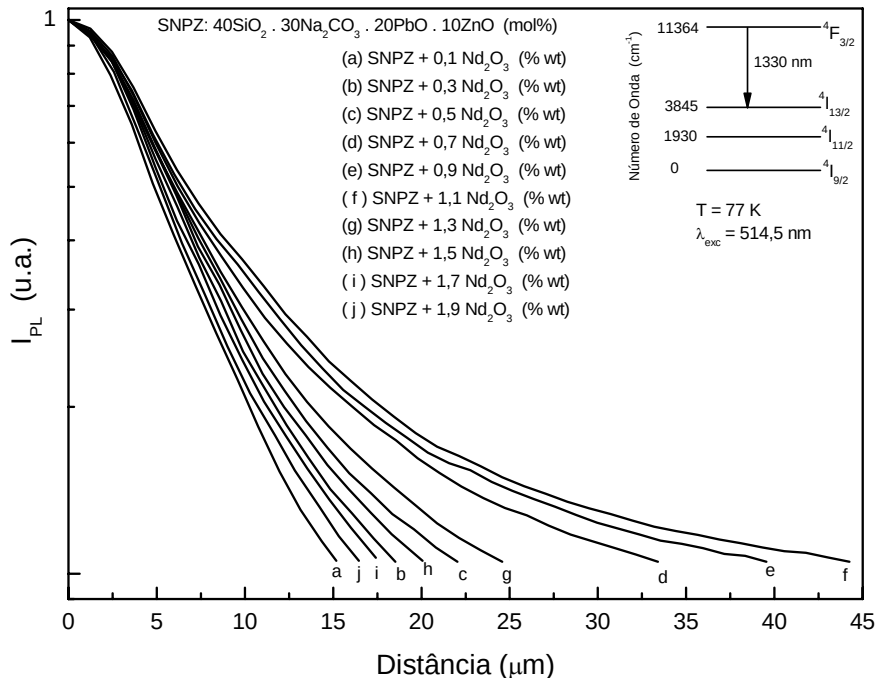


Figura IV.26 – Curva de microluminescência da transição $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ dos íons de Nd³⁺ nas amostras com concentrações crescentes de Nd₂O₃.

A Tabela IV.18 apresenta o melhor ajuste das curvas de microluminescência mostradas na Figura IV.26, obtendo-se os valores de comprimento de migração para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (emissão: 1060 nm; 9434 cm^{-1}) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (emissão: 1330 nm; 7519 cm^{-1}), os tempos de vida do estado $^4F_{3/2}$ e dos coeficientes de difusão na matriz vítrea SNPZ com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .

Tabela IV.18 – Valores do comprimento de migração ajustados para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (emissão: 1060 nm; 9434 cm^{-1}) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (emissão: 1330 nm; 7519 cm^{-1}), os tempos de vida do estado $^4F_{3/2}$ e dos coeficientes de difusão na matriz vítrea SNPZ com concentrações crescentes de Nd_2O_3 .

Nome	L (1060)	L (1330)	Tempo de vida	D (1060)	D (1330)
	(μm)	(μm)	(μs)	($\times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$)	($\times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$)
SNPZ01Nd	13,143	5,1157	309,788	0,558	0,084
SNPZ03Nd	13,481	5,58901	308,333	0,589	0,101
SNPZ05Nd	16,395	5,7741	306,034	0,878	0,109
SNPZ07Nd	21,579	6,68142	303,067	1,536	0,147
SNPZ09Nd	23,806	6,84253	299,543	1,892	0,156
SNPZ11Nd	29,466	6,86044	295,551	2,938	0,159
SNPZ13Nd	28,967	6,08548	291,161	2,882	0,127
SNPZ15Nd	27,492	5,52880	286,440	2,639	0,107
SNPZ17Nd	19,246	5,29533	281,443	1,316	0,100
SNPZ19Nd	14,579	5,08586	276,223	0,769	0,094

As Figuras IV.27 e IV.28 mostram a dependência do comprimento de migração da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (emissão: 1060 nm; 9434 cm^{-1}) em função de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNPZ, em que se pode observar o mesmo comportamento que o da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (880 nm). Observa-se, também, que a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (emissão: 1060 nm; 9434 cm^{-1}) apresentou um máximo L para 1,172 Nd_2O_3 (%wt). Já a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (emissão: 1330 nm; 7519 cm^{-1}) apresentou um máximo L para 0,935 Nd_2O_3 (%wt). Estes valores de L foram determinados, utilizando ajustes gaussianos.

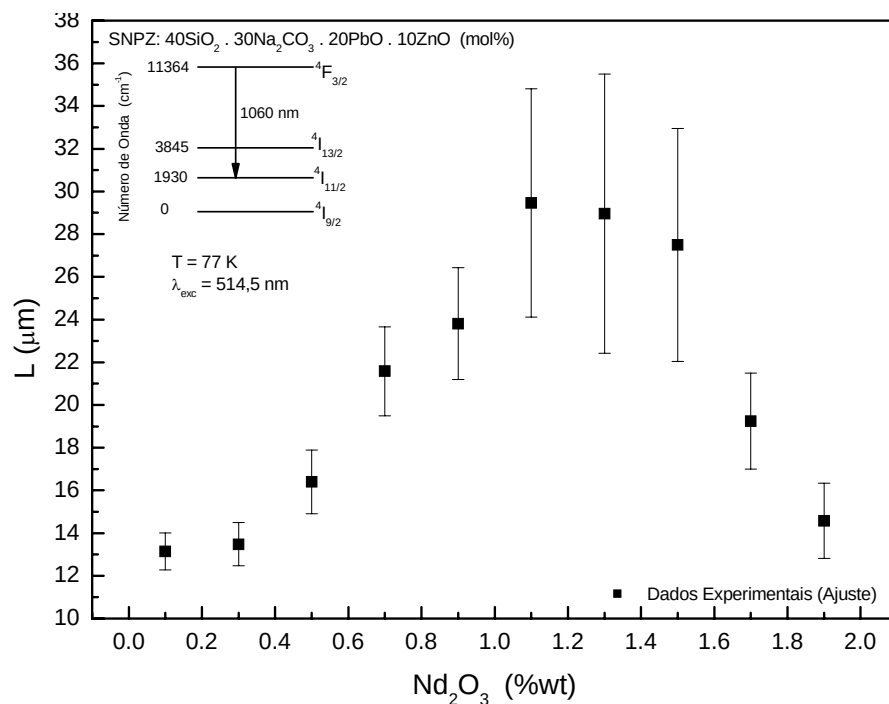


Figura IV.27 – Dependência do comprimento de migração em função da concentração Nd₂O₃ na matriz vítrea SNPZ.

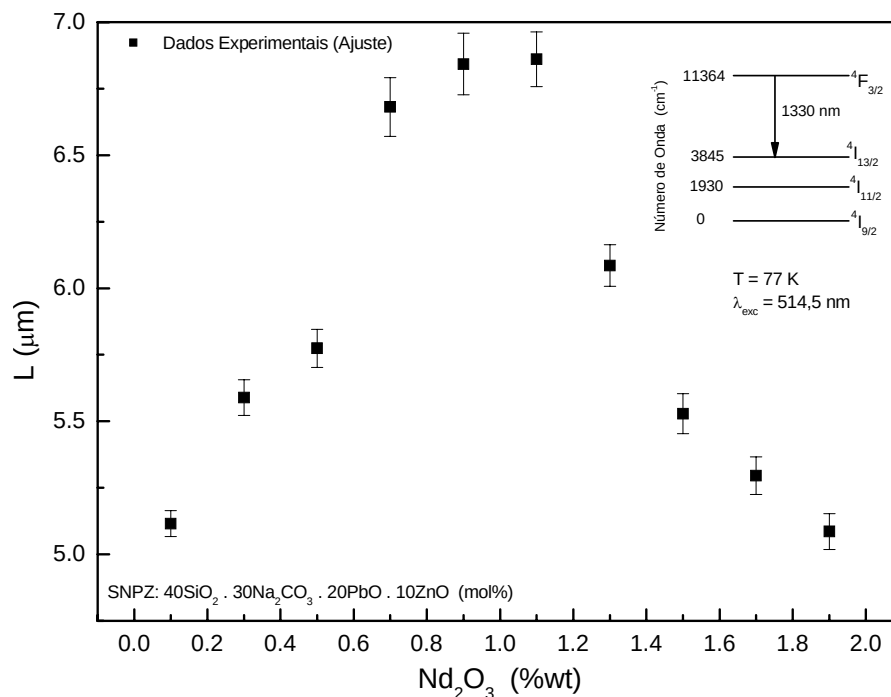


Figura IV.28 – Dependência do comprimento de migração em função da concentração de Nd₂O₃ na matriz vítrea SNPZ.

IV.5.2 – Relação Entre o Comprimento de Migração e a Energia

Realizou-se o estudo do comportamento do comprimento de migração em relação à energia de transição dos íons de Nd^{3+} utilizando-se os resultados obtidos da matriz vítrea SNPZ com concentração de 1,1 Nd_2O_3 (%wt) por apresentar o maior valor do comprimento de migração. Esses resultados são mostrados na Tabela IV.19, observe que o valor do comprimento de migração tende a diminuir quando o valor da energia de transição, também, diminui.

Tabela IV.19 – Dados experimentais da energia de transição e do comprimento de migração da matriz vítrea SNPZ dopada 1,1 Nd_2O_3 (%wt).

Energia (cm^{-1})	L (μm)
11363,636	35,739
9433,962	29,466
7518,797	6,860

A Figura IV.29 mostra um gráfico que relaciona o comprimento de migração (L) com a energia de transição (E) dos íons de Nd^{3+} inseridos na matriz vítrea SNPZ. Verifique que existe uma dependência de L em função da energia E dos íons de Nd^{3+} . Essa dependência é crescente com a energia E . Este comportamento pode estar relacionado com a reabsorção de energia e podendo ser explicado através de um diagrama de energia.

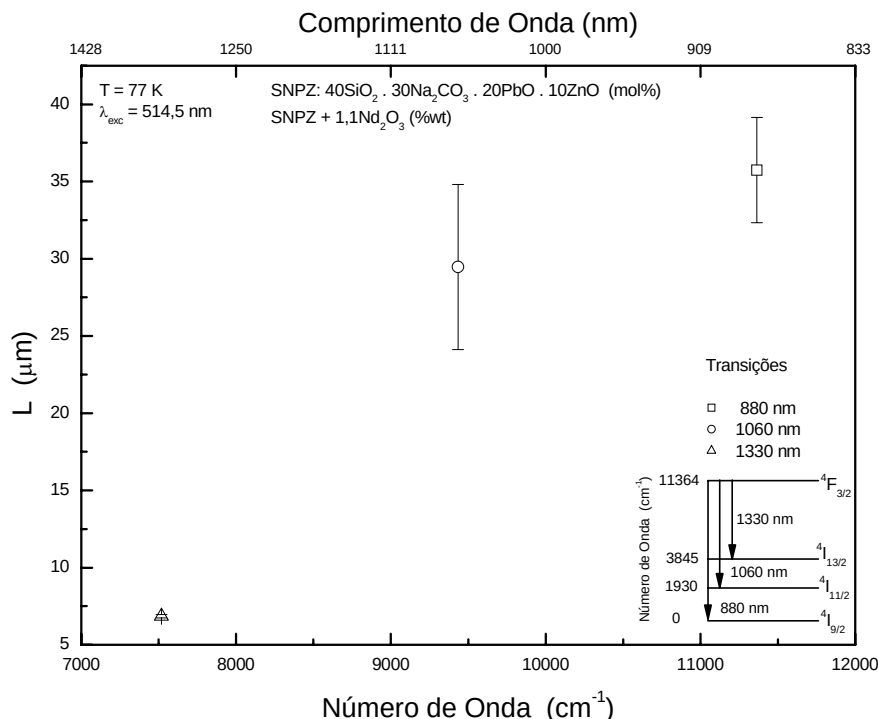


Figura IV.29 – Dependência do comprimento de migração em função da energia de transição dos íons de Nd^{3+} .

A Figura IV.30 mostra o diagrama de energia de dois íons de Neodímio próximos, em que ocorre transferência de energia. A transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (880 nm; 11364 cm^{-1}) pode transferir energia para ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ ocorrendo uma reabsorção e reemitindo um fóton de mesma energia propagando-o pela matriz vítrea SNPZ, assim possibilitando um comprimento de migração em torno de $L = 35,74 \mu\text{m}$.

A Figura IV.31 mostra o diagrama de energia de íon Neodímio, em que ocorre transferência de energia. A transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (1330 nm; 7519 cm^{-1}) e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1060 nm; 9434 cm^{-1}) tanto como pode transferir energia para ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{13/2} + {}^4\text{G}_{7/2}$ e para ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{15/2} + {}^2\text{G}_{9/2} + ({}^2\text{D}, {}^2\text{P})_{3/2} + {}^4\text{G}_{11/2}$ (COURROL, 2004), respectivamente, como não ocorrer nenhum processo de transferência de energia possibilitando um comprimento de migração mais curto, em torno de $L = 6,86 \mu\text{m}$ e $L = 29,47 \mu\text{m}$, respectivamente. A reabsorção do fóton de menor energia é favorecida por estar populando os estados energeticamente mais baixos, ocasionado um comprimento de migração menor. É sabido que a transferência de energia é inibida para os estados mais elevados (ATKINS, 1999). Desta forma a

reabsorção ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2}$ mostrado na Figura IV.31, é desfavorecida possibilitando também o longo comprimento de migração do fóton.

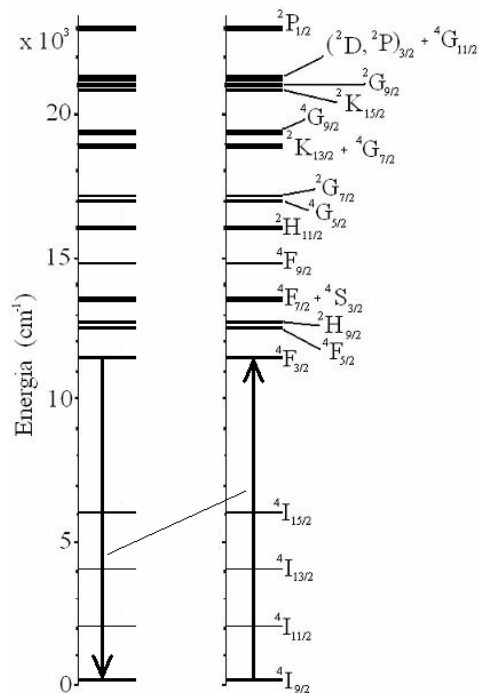


Figura IV.30 – Diagrama de energia de dois íons próximos, ocorrendo transferência de energia entre eles.

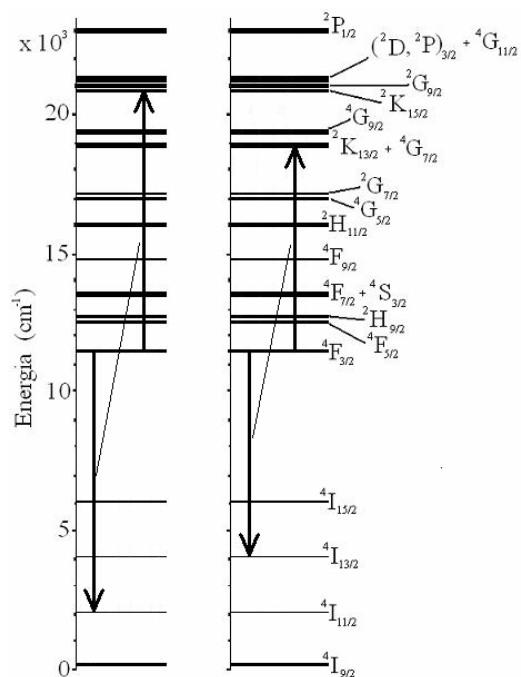


Figura IV.31 – Diagrama de energia, ocorrendo transferência de energia.

CAPÍTULO V

V – CONCLUSÃO

Determinadas concentrações de Íons de Neodímio, quando inseridos na matriz vítrea SNPZ, apresentaram propriedades ópticas, relativamente, relevantes. Portanto, essa matriz hospedeira de Nd^{3+} favoreceu determinados parâmetros espectroscópicos desses íons, como, por exemplo, eficiência quântica.

As propriedades ópticas desses íons foram estudadas, tanto utilizando técnicas experimentais de absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL), Raman e microluminescência (ML) como a Teoria de Judd-Ofelt e de Difusão de Fótons, respectivamente, para análise dos espectros de AO e PL e das curvas de ML.

V.1 – Espectroscopia de Absorção ou Absorção Óptica (AO)

O espectro de AO da matriz vítrea SNPZ na apresentou bandas na faixa do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV), próximos. Diante deste fato, pode-se concluir que a matriz SNPZ, do ponto de vista óptico, é uma boa hospedeira de íons de Neodímio por apresentar bandas de absorção e emissão na referida faixa.

As posições das bandas de AO apresentam um comportamento, praticamente, constante em função da concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz SNPZ, onde se pode concluir que não houve uma mudança significativa nos orbitais dos íons de Nd^{3+} devido à interação íon-íon. Já as áreas sob as bandas de AO apresentam um comportamento linear em função da concentração de Nd_2O_3 (%wt), onde se pode, também, concluir que não houve a formação de aglomerações desses íons na matriz vítrea SNPZ. Já a estrutura da matriz vítrea SNPZ foi alterada em função da concentração de íons de Neodímio, mudando, significativamente, seu gap óptico.

A matriz vítrea SNPZ favoreceu a ocorrência de taxas de absorções distintas dos elétrons dos íons de Nd^{3+} . Esta conclusão fundamenta-se pelo fato de que a banda de AO centrada em torno de 749 nm ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$) destaca-se em relação centrada em torno de 804 nm ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$), onde esse resultado não se verifica na literatura.

V.2 – Espectroscopia de Emissão ou Fotoluminescência (PL)

Íons de Neodímio, quando inseridos na matriz vítrea SNPZ, apresentam as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (880 nm; 11364 cm⁻¹) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1330 nm; 7519 cm⁻¹) que são muito utilizadas em telecomunicações e/ou emissões lasers, por estarem na faixa das janelas ópticas.

Pode-se concluir que taxa de transição da emissão PL em torno de 1330 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) não muda significativamente com a concentração de íons de Neodímio. Isto com base nos espectros PL e com os cálculos da Teoria de Judd-Ofelt. Observou-se, também, que a largura da meia altura dessa banda de emissão apresentou-se constante. Este é um dado relevante observado nesta pesquisa, para as emissões lasers, em que se pode obter uma forte emissão com largura de banda constante quando baixa concentração de íons de Neodímio é inserida na matriz vítrea SNPZ.

A taxa de transição da emissão em torno de 880 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) apresentou um comportamento, praticamente, constante em função da concentração de íons de Nd³⁺. Já a largura da meia altura dessa banda de emissão PL cresce em função da concentração desses íons inseridos na matriz vítrea SNPZ. Este resultado observado nesta pesquisa pode ser considerado relevante, onde se pode ter uma considerável largura da meia altura dessa banda de emissão, com altas concentrações de íons de Neodímio, possibilitando maior número de canais de transmissão de sinais nessa banda.

A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1060 nm; 9434 cm⁻¹), dentre as três principais para os elétrons dos íons de Neodímio, foi a que apresentou maior emissão. Portanto, pode-se concluir que essa emissão corresponde a grande taxa de transição eletrônica dos íons de Neodímio. Este fato foi confirmado não somente através dos espectros de fotoluminescência, mas, também, através da Teoria de Judd-Ofelt, para esses íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ. Pode-se concluir, também, que a emissão correspondente a essa transição, por ser relativamente forte, poderá ser utilizada como laser de alta potência.

V.3 – Teoria de Judd-Ofelt (JO)

Nesta dissertação foi proposto um modelo de emissão que explicou as transições radiativas do estado ${}^4F_{3/2}$ para os ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{15/2}$ dos íons de Neodímio na matriz vítrea SNPZ. Este modelo foi confirmado aplicando os cálculos da Teoria de Judd-Ofelt (JO) nos parâmetros experimentais obtidos através dos espectros de AO e de PL de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ, em que se obtiveram os parâmetros $\Omega_2 = 3,663 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e uma variação $\Delta\Omega_2 = 0,136 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Pode-se concluir que, tanto a matriz vítrea SNPZ como os íons inseridos nela têm uma distribuição homogênea, sabendo que o parâmetro Ω_2 envolve os coeficientes das funções do campo cristalino e é o mais sensível às mudanças locais nas vizinhanças dos íons. Já a sua variação, $0,003 \leq \Omega_2 \leq 0,25$, indica a homogeneidade do hospedeiro (PEACOCK, 1975). Além do referido modelo proposto, obteve-se outros parâmetros espectroscópicos, como, por exemplo, taxa de transição, razão de ramificação, tempo de vida radiativa e eficiência quântica. Dentre estes parâmetros, o mais relevante deles foi a eficiência quântica de 97,8% para 0,7Nd₂O₃ (%wt) na matriz vítrea SNPZ, que corresponde a $9,490 \times 10^{19}$ íons/cm³. Portanto, diante desses resultados pode-se concluir que este modelo é válido para os íons Neodímio na matriz vítrea SNPZ e a referida concentração tem alta eficácia para ser utilizada em dispositivos lasers.

V.4 – Tempo de Vida

Tempo de vida é um parâmetro experimental, que permite avaliar a qualidade do hospedeiro dopado com íons e a eficiência de emissão.

Obteve-se um tempo de vida do estado ${}^4F_{3/2}$ de 295 μs sendo a emissão mais forte em torno de 1060 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), para uma concentração $N = 1,49 \times 10^{20}$ íons/cm³ de Neodímio na matriz vítrea SNPZ. Já no YAG:Nd³⁺, a concentração de Nd³⁺ em cristais usados em lasers é de $N = 1,38 \times 10^{20}$ íons/cm³, o tempo de vida é de 260 μs , com forte emissão em 1064 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$)(CATUNDA, 2004). Conclui-se que a matriz vítrea SNPZ pode ser utilizada como um eficiente hospedeiro e oferece uma maior estabilidade nos íons de Nd³⁺.

A concentração de supressão (para a qual o tempo de vida experimental foi reduzido à metade de τ_0) apresentou-se em torno de $Q = 6,4 \text{ Nd}_2\text{O}_3 \text{ (%wt)}$,

correspondendo a $Q = 8,771 \times 10^{20}$ íons/cm³. Este valor apresentou-se acima de alguns valores de Q mostrados na Tabela IV.8. Diante disso pode-se inserir, relativamente, um grande número de íons de Neodímio na matriz vítrea SNPZ.

V.5 – Microluminescência (ML)

Pode-se concluir, com base nas curvas de microluminescência, que o máximo comprimento de migração de fótons ocorreu quando inseriu em torno de 1,1Nd₂O₃ (%wt) na matriz vítrea SNPZ. Então, essa concentração de íons de Neodímio é a mais adequada para que haja maior migração de fótons entre eles, funcionando, como, por exemplo, amplificadores ópticos.

V.6 – Conclusão Geral

Diante da análise dos dados experimentais e teóricos, pode-se concluir que a matriz vítrea SNPZ possibilita obter eficácia nos sistemas ópticos, assim constituindo-se um material potencial a ser utilizado em dispositivos ópticos, como, por exemplo, lasers e amplificadores ópticos, entre outros.

V.7 – Futuros Trabalhos

Futuros trabalhos a serem realizados na matriz vítrea SNPZ com concentrações crescentes de Nd₂O₃:

- Obter parâmetros térmicos, através da técnica de DSC, que estão relacionados com as propriedades de estabilidade vítrea, para possível aplicação na confecção de fibras ópticas;
- Obter maiores informações sobre a estrutura de ligação da matriz vítrea SNPZ dopada com Nd₂O₃ ao realizar um estudo mais aprofundado dos espectros Raman;
- Utilizar uma linha ressonante à energia do estado $^4F_{5/2}$, correspondente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, para a realização do estudo de conversão ascendente de energia nos íons de Nd³⁺.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O.: *Vidros*. Química Nova na Escola, Edição Especial, Fevereiro, 2001, p. 9 - 20.
- ALVES, F. M.: *Autoenergias e Transições Ópticas em Ilhas Quânticas Semicondutoras*. 2002. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2002.
- ATKINS, P. W.: Físico-Química, vol 2, 6º ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1999, p-382.
- BADU, P. JAYASANKAR, R. K.: *Optical spectroscopy of Er^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses*, Physica B 279, 2000, 262-281.
- BAGNALL, D. M., CHEN, Y. F., ZHU, Z., YAO, T., SHEN, M. Y., GOTO, T.: *High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers*, Applied Physics Letters 73, 1998, 1038-1040.
- BALDA, Rolindes, LACHA, Luis Maria, ARRIANDIAGA, Maria Angeles, FERNÁNDEZ, Joaquin, ADAM, Jean-Luc: *Spectral migration of excitation energy among Nd^{3+} ions in fluoroarsenate glasses*, C. R. Chimie 5, 2002, 725–729.
- BATISTA, G. M.C.: *Síntese e Crescimento de Cristais de Iodato de Lítio e Caracterização por Espalhamento Ramam*. 1993. 60f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 1993.
- BROWN, D. C.: *High-peak-power Nd:glass laser systems*, Springer series in optical Sciences, Ed springer-Verlag, 25, 1981, p23.
- BUISSON, R., Liu, J. Q., J. Physique 45, 1984, 1523.
- CARNALL, W.T., FIELDS, P. R., RAJNAK, K.: *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution I*. J. Chem. Phys. 42, 1965, 3797.
- CARNALL, W. T., FIELDS, P. R., RAJNAK, K.: *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+}* , Journal of Chemical Physics, 49, 1968, 4412.

- CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.
- CARNALL, W.T., FIELDS, P. R., RAJNAK, K.: *Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions I* in J. Chem. Phys., 49, 10 (1968), p-4424
- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H. and CROSSWHITE, H. M.: *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. Argonne National Laboratory, 1979.
- CATUNDA, Tomaz: *Espectroscopia de índice de refração não-linear em sólidos dopados*, Notas apresentadas na Escola de Verão Jorge André Swieca em Belo Horizonte, 2004, p-18.
- CAVALLI, Enrico et al: *Optical spectroscopy of Nd³⁺ in KLa(MoO₄)₂ crystals*, J. Opt. Soc. Am. B 16(11), 1999, 1958-1965.
- CHOI, K. Y. et al: *Raman scattering study of Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.3, 0.5)*, Journal Physics: Condens. Matter 15, 2003, 3333-3342.
- COURROL, Lilia C., LIMA, Bruno Luis S. de, KASSAB, Luciana Reyes P., CACHO, Vanessa D. Del, TATUMI, Sônia H., GOMES, Laércio, WETTER, Niklaus U.: *Up-conversion losses in Nd³⁺ doped lead fluoroborate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 348, 2004, 98–102.
- DANTAS, Noelio Oliveira: *Propriedades ópticas e termoluminescentes do CaF₂ natural sob irradiação intensa*, tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1993.
- DANTAS, N.O., FANYAO Qu: *Energy transfer in Cr³⁺/Nd³⁺ -codoped lead silicate glasses*; Physica B 327, 79-87, (2003).
- DEVI, A. Renuka, JAYASANKAR, C. K.: *Optical properties of Nd³⁺ ions in lithium borate glasses*, Materials Chemistry and Physics 42, 1995, 106 – 119.
- DEXTER, D. L., SCHULMAN, J. H., J. Chem. Phys. 22, 1954, 1063.
- DUARTE, E. L. *Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raio X*. 2000. 100f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo São Paulo, 2000.

EISBERG, Robert M.: *Fundamentos da Física Moderna*, Ed Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p-643.

FERNÁNDEZ, J., BALDA, R., ARRIANDIAGA, M.A.: *Opt. Mater.* 4, 1994, 91.

FLORES, A. MARTINEZ, J. F., FLÓRES, M, PORCHER, P.: *Optical transition probabilities and compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Nd³⁺ ions in fluoroindate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 284, 2001, 261-267.

GASIOROWICZ, Stephen: *Física Quântica*, Ed Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p-480.

GELSKEY, S. C, WHITE, J. M., GELSKEY, D. E., KREMERS, W.: Vapor emissions resulting from Nd:YAG laser interaction with tooth structure, Dent Mater 14, 1998, 453–457.

ISHIMARU, A.: *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (Academic, New York, 1978); Appl. Opt. 28, 2210 (1989).

ISHIMARU, A.; J. Opt. Soc. Am. 68, 1045 (1978).

JUDD, B. R.: *Optical absorption intensities of Rare-Earth Ions*, Physical Review, 127, 1962, 750-761.

JACOBS, R. R., WEBER, M. J., IEEE J. Quantum Electron QE-12, 1976, 102.

KAMINSKII, A. A., Laser crystals, springer, New York, 1981.

KRUPKE, W. F., IEEE J. Quantum Eletron 7, 1971, 153.

KUMAR, G. A.: *Enhancement of optical properties of Nd³⁺ doped fluorophosphate glasses by alkaline earth metal co-doping*, Optical Materials 22, 2003, 201-213.

LARENA, Alicia, PINTO, Gabriel, MILLÁN, Felipe: *Using the Lambert-Beer law for thickness evaluation of photoconductor coatings for recording holograms*, Applied Surface Science 84 (1995) 407-411.

- LI, H. SU, Y. SUNDARAM, S. K.: *Raman spectroscopic study of Nd-doped 10Na₂O–90TeO₂ glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 293 -295, 2001, 402-409.
- MAIMAN, T. H.: *Optical and microwave-optical experiments in ruby*, Physical Review Letters 4 (11), 1960, 564 - 566
- MACHADO, Kleber D.: *Equações diferenciais aplicadas à Física*, 2ed, Ponta Grossa, UEPG, 2000, p-600.
- MARMOLEJO, E. M.: *Síntese e Caracterização do Sistema Vítreo 0,3La₂S₃ – 0,7Ga₂S₃*. 1995. 67f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- MARMOLEJO, Edgar M.: *Síntese e caracterização de sistemas vítreos à base de sulfeto de Gálio para dispositivos ópticos*, tese apresentada ao Instituto de Física GLEB WATAGHIN da universidade Estadual de Campinas, 2000.
- MONCORGÉ, R., CHAMBON, B., RIVOIRE, J. Y., GARNIER, N., DESCROIX, E., LAPORTE, P., GUILLET, H., ROY, S., MARESCHAL, J., PELENE, D., DOURY J., FARGE, P.: Opt. Mater. 12, 1997, 109.
- MONTE, A. F. G., CRUZ, J. M. R., MORAIS, P. C.: *An experimental design for microluminescence*, Ver. Sci. Instrum., vol 68, No 10, 1997.
- MONTE, A. F. G., CRUZ, J. M. R., MORAIS, P. C.; Rev. Sci. Instrum. 68, 3890 (1997).
- MONTE, A. F. G., SILVA, S. W., CRUZ, J. M. R., MORAIS, P. C., CHAVES, A. S.: *Phonon-wind-based transport in InGaAs-InP quantum well under intense optical excitation*, Physical Review B, 62, 2000.
- MINISCALCO, W. J.: *Optical and Electronic properties of rare earth ions in glasses* – in: *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, Digonet, M. J. F., Ed Marcel Dekker, 1993, p. 44.
- NASCIMENTO, Cesar Moura: *Absorção saturável reversa em íons Terras-Raras*, dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2004.

- NASCIMENTO, M. L. F.: *Condutividade Elétrica de Vidros Boratos, Silicatos e Silício – Sulfatos com Íons Alcalinos*. 2000. 196f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo São Paulo, 2000.
- NUNES, Luiz Antonio de O., CAMARGO, Andrea S. S. de, SANTOS, Ivais A., GARCIA, Ducinei, EIRAS, José Antonio: *Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+}) doped transparent lead lanthanum zirconate titane ceramics*, Journal of Applied Physics, 95(4), 2004, 2135-2140.
- OFELT, G. S.: *Intensities of crystal spectra of Rare-Earth Ions*, Journal of Chemical Physics, 37, 1962, 511-520.
- PARTLOW, W. D., MOOS, H. W.: *Multiphonon Relaxation in $LaCl_3: Nd^{3+}$* , Journal Physical Review, 157, 1967, 252.
- PECORARO, Édson, NUNES, Luis Antonio de Oliveira, SAMPAIO, Juraci A., GAMA, Sérgio, BAESSO, Mauro L.: *Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Contendo Nd^{3+}* in Química Nova, 23(2), 2000, 161-166.
- PECORARO E, SAMPAIO, J. A., NUNES, L. A. O., GAMA, S., BAESSO, M. L.: *Spectroscopic properties of water free Nd_2O_3 -doped low silica calcium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 277, 2000, 73 – 81.
- PEACOCK, R. D., Struct. Bonding (Berling) 22, 1975, 83.
- POLISHCHUK, A. Ya., GUTMAN, S., LAX, M., ALFANO, R. R.; J. Opt. Soc. Am. A 14, 230 (1997).
- POULAIN, M.; POLAIN, M.; BRUN, P.; LUCAS, J.: Mat. Res. Bull., 10, 243, (1933).
- PROFIO, A. E.; Appl. Opt. 28, 2216 (1989).
- QIU, J., KAWAMOTO, Y.: *Highly efficient up conversion of Tm^{3+} in Nd^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} co-doped ZrF_4 -based fluoride glass*, Journal of Fluorine Chemistry 110, 2001, 175-180.
- REISFELD, R. JORGENSEN, C. K., in: Handbook on the *Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed K. A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1984.

- RISEBERG, L. A., GRANDRUD, W. B., MOOS, H. W.: *Multiphonon Relaxation of Near-Infrared Excited States of $\text{LaCl}_3:\text{Dy}^{3+}$* , Physical Review, 159, 1967, 262.
- RODELLA, C. B.: *Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2* . 2001. 155f. Tese (Doutorado em Física) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo - Campus de São Carlos, São Carlos, 2001.
- SADAR, D. H., VIZCARRA, S., ISLAM, M. A., ALLIK, H. T., SHARP, E. J., PINTO, A.A., Optical Mat. 3, 1994, 257.
- SALES, F. V., SILVA, S. W., CRUZ, J. M. R., MONTE, A. F. G., SOLER, M.A. G., MORAIS, P. C., SILVA, M. J., QUIVY, A. A.: *Indication of amplified spontaneous emission in the energy transfer between InAs self-assembled quantum dots*, Physical Review B 70, 2004, 235318.
- SCHOTLAND, J. C.; J. Opt. Soc. Am. 14, 275 (1997).
- SHINN, M. D., SIBLEY, W. A., DREXHAGE, M. G., BROWN, R. N.: *Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass*, Journal Physical Review B, 27, 1983, 6635.
- STOKOWSKI, S. E.: SAROYAN. R. A. and WEBER, M. J.: *Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties*. Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev.2. November, 1981, in: *Rare earth doped fiber laser and amplifiers*. Edited by Michel J. F. Digonnet, Ed. Marcel Dekker, Inc., 1993
- SUBRAMANYAM, Y, MOORTHY, L. R., LAKSHMAN, S. V. J.: *Radiative properties of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ transition in Nd-doped ternary sulphate glasses, Mg-K-Zn, Ca-K-Zn and Ba-K-Zn*, J. Phys Chem Solids 51, 1990, 1231.
- WEBER, M.J.: *Science and technology of laser glass*, J. Non-Crystalline Solids, 123, 1990, 208.
- WEBER, M.J.: *Glass for neodymium fusion lasers*, J. Non-Crystalline Solids 42, 1980, 189.
- WEBER, M.J.: *Optical properties of Nd^{3+} in lead phosphate glasses*, J. Non-Crystalline Solids 74, 1985, 167.
- WEBER, M.J.: *Ab initio calculations of the optical properties of ions in glass*, J. Non-Crystalline Solids 73, 1985, 351.

WEBER, M. J.: *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3* , Physical Review 157, 1967, 262-272.

WEBER, M.: *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y_2O_3* , Journal Physical Review 171, 1968, 283.

WILSON, B. C., PATTERSON, M. S.; Phys. Med. Biol. 31, 327 (1986).

XIA, H. R. et al: *Raman measurement and optical properties of $Nd:GdCa_4O(BO_3)_3$ crystals*, Journal of Applied Physics 92, 2002, 5060-5067.

YANG, Richard D., TRIPATHY, S., LI, Yuntao, SUE, Hung-Jue: *Photoluminescence and micro-Raman scattering in ZnO nanoparticles: The influence of acetate adsorption*, Chemical Physics Letters 411, 2005, 150–154

ZARZYCKI, Jerry: *Vidros e o Estado Vítreo*; Tradução: WATANABE, Shigueo, NASCIMENTO, Márcio, PAIÃO, José Roberto; Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1991.

ZARZYCKI, J. Glasses and The Vitreous State. New York: Cambridge University Press, 1991. 505p.

ZONETTI, L. F. C.: *Espectroscopia óptica de vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}* , Tese de mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos, 1999.

<http://www.fisica.ufc.br/raman/raman3.htm> ; Acesso em 11 de novembro de 2003.

Apendice A

Apêndice A

Tabela A.1 – Composição das matrizes SNPz dopada com íons de Neodímio em mol%

Composição (mol%)	massa medida (g)	Mol% SNPZ	Mol% SNPZ01Nd	Mol% SNPZ03Nd	Mol% SNPZ05Nd	Mol% SNPZ07Nd
SiO ₂	2,213	40	39.986	39.960	39.934	39.909
Na ₂ CO ₃	2,928	30	29.994	29.974	29.956	29.936
PbO	4,110	20	19.994	19.981	19.968	19.955
ZnO	0,749	10	9.994	9.988	9.981	9.975
Nd ₂ O ₃	x	0	0.032	0.097	0.161	0.225
	10,000	100	100	100	100	100

Composição (mol%)	massa medida (g)	Mol% SNPZ09Nd	Mol% SNPZ11Nd	Mol% SNPZ13Nd	Mol% SNPZ15Nd	Mol% SNPZ17Nd	Mol% SNPZ19Nd
SiO ₂	2,213	39.883	39.857	39.832	39.806	39.780	39.755
Na ₂ CO ₃	2,928	29.917	29.898	29.878	29.859	29.840	29.821
PbO	4,110	19.942	19.929	19.917	19.904	19.891	19.878
ZnO	0,749	9.968	9.962	9.955	9.949	9.943	9.936
Nd ₂ O ₃	x	0.290	0.354	0.418	0.482	0.546	0.610
	10,000	100	100	100	100	100	100

Tabela A.2 – Concentração de íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNPZ e a distância estimada entre os íons.

Nome	N ($\times 10^{19}$ íons/cm ³)	Distância (Å)
SNPZ01Nd	1.353	104.14
SNPZ03Nd	4.061	72.19
SNPZ05Nd	6.774	60.872
SNPZ07Nd	9.490	54.402
SNPZ09Nd	12.210	50.018
SNPZ11Nd	14.933	46.772
SNPZ13Nd	17.661	44.228
SNPZ15Nd	20.392	42.158
SNPZ17Nd	23.127	40.426
SNPZ19Nd	25.866	38.946

Apêndice B

Artigo submetido ao Journal of Applied Physics (Communications)

Mean-free-path for photon migration in Nd^{3+} -doped glasses as a function of concentration

E.O. Serqueira,¹ A.F.G. Monte,¹ P.C. Morais,² N.O. Dantas¹

¹Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Faculdade de Física,
Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil

²Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-DF,
Brazil

Abstract

The energy transfer process and the related photon migration mechanism, important in the optical dynamics of Nd-doped glasses, were investigated. In order to study the migration mechanism and transfer process, oxide glasses were produced and doped with Nd_2O_3 , the doping concentration (N) ranging from 0.1 to 1.9wt%. Microluminescence was used to measure the spatial distribution of the emitting light away from the center of the laser excitation spot as a function of Nd^{3+} -ion concentration. Efficient long-range photon migration was observed at 1.1wt% of Nd_2O_3 . The critical distance between Nd^{3+} ions, estimated from the observed photon migration length, shows that dipole-dipole interaction is not the dominant mechanism for energy transfer. The mean-free-path for photons in the investigated material, assisted by absorption and scattering by defects or phonons, is the most probable mechanism for energy transfer.

PACS: 82.20.Rp, 33.50.-j, 33.70.Ca, 31.90.+s, 78.66.Jg

Keywords: Neodymium, microluminescence, photon migration, energy transfer, glasses

I – Introduction

The optical properties of rare-earth doped dielectric solids have been extensively investigated.¹⁻⁴ In particular, the use of rare-earth ions emitting in the optical fiber spectral region has attracted considerable interest as a new field of luminescent materials.^{5,6} Due to their potential applications for efficient lasing and frequency up-conversion processes the investigation of optimized doped-glasses requires a substantial effort.^{1,6}

Photon migration has been used to study many material systems, such as polymers,⁷ dielectric crystals,⁸ semiconductor heterostructures,⁹ biological material,¹⁰ and other random media.¹¹ In order to probe the luminescence source distribution in a diffusive medium, one usually makes use of diffusive light.^{12, 13} Within the transport theory propagation of light in a material medium can be described through a mean-free-path (L) that determines the average distance the photon travels throughout the system before it is quenched. The extent to which information can be extracted from this approach obviously depends upon the accuracy with which one can model the photon migration by means of multiple scattering. Complete characterization of the optical properties of a particular material is important not only for technological reasons but also for obtaining a better understanding of the energy transfer process involved.

In this study, we have carried out an experimental investigation of Nd^{3+} -doped glasses to evaluate the photon migration mechanism and the strength of the coupling between Nd^{3+} ions by analyzing the spatially-resolved microluminescence on the sample surface.⁸ In order to perform this study Nd_2O_3 -doped oxide glasses were synthesized with Nd_2O_3 concentration (N) ranging from 0.1 to 1.9wt%. The photon effective diffusion length (L_{ef}) as a function of Nd_2O_3 concentration was obtained and used to determine the strength of the interaction between Nd^{3+} ions. By measuring the photon effective diffusion length, we investigated the energy transfer process that characterizes each sample. The spatial distribution of the luminescence was studied and the energy transfer processes among Nd^{3+} ions were discussed.

Using the microluminescence data we can also understand the quenching mechanism observed at the higher end of the Nd^{3+} -ion concentration in the analyzed materials.

We conclude this study by proposing an energy transfer process involving ions randomly distributed throughout the glass media and acting as sinks and emitters through which the energy is spatially transferred.

II – Experimental

The oxide glass matrix $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 20\text{PbO} \cdot 10\text{ZnO}$ (mol%) used in this study was synthesized using SiO_2 as glass former, Na_2CO_3 to reduce the melting point, PbO to increase the refraction index, and ZnO as intermediate oxide. The host template was doped with Nd_2O_3 , the concentration ranging from 0.1 to 1.9wt% in steps of 0.2wt%. The mixture was melted in porcelain crucible at 1000°C for 30min. Then, the samples were cooled down to room temperature and later on annealed at 350°C for 3h in order to release thermal stress. Samples of about 2mm thick were polished for optical characterization purpose.

A variable temperature cryostat, coupled to the microluminescence setup, was loaded with samples for low-temperature measurements. For the photoluminescence (PL) measurements the sample emitted light was dispersed in a 0.5m spectrometer whereas the PL signal was synchronously detected using a nitrogen-cooled germanium detector. The samples were excited by an Ar^+ -ion laser (514.5nm line) using normal incidence through a tightly focused laser beam (spot diameter $\sim 3\mu\text{m}$) of a microscope objective. Due to photon migration throughout the sample the luminescent region is much wider than the excitation spot. The PL emission was collected from the sample surface back to the microscope objective. In the microluminescence setup the magnified image is scanned by a pinhole attached to micro-movers that collects the light into the monochromator slit and to the detection system.⁸ The optical absorption (OA) spectra were obtained using a Varian Cary 500 Scan spectrophotometer operating in the range of 175-3300nm.

III – Results e Discussion

Figure 1 shows the PL and the OA spectra of a typical Nd_2O_3 -doped glass (1.9%wt). The OA spectrum shows transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ and $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^2G_{7/2} + ^4G_{9/2}$, at about 514 and 876nm,¹⁴ respectively, the former line corresponding the excitation line from the Ar^+ -ion laser. The PL spectrum shows three broad emissions centered at 1330, 1060, and 880nm, corresponding to $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ transitions, respectively. Since absorption and emission occurs in the optical window of 800–950nm we have investigated photon diffusion inside this window by setting the spectrometer at 880nm. This wavelength falls within the range of interest for both optical amplifiers and optical fiber communications.

The optical pumping takes electrons from the Nd^{3+} ground state ($^4I_{9/2}$) to a relatively large band ($^2K_{13/2} + ^2G_{7/2} + ^4G_{9/2}$). In a short time, on the order of few picoseconds,¹⁵ electrons decay to a lower excited state ($^4F_{3/2}$ metastable). The time decay of the direct transition from the metastable level to the ground state is much longer (on the order of microseconds) and is detected at 880nm.

The luminescent region detected on the sample surface is much wider than the spot area excited by the laser beam. This behavior is regarded as a photon-assisted energy transfer process in which the photon generated inside the laser spot migrates outwards and stimulates ions outside the laser excited area to the excited states. Therefore, an energy transfer process through photon absorption/emission may account for the large luminescent region described in Fig. 2.

We quantified the photon transport problem in terms of a measurable macroscopic quantity, such as the local photon density (n) inside the sample. This is accomplished by formulating the problem through the diffusion equation. We may adopt the diffusion

approximation as the starting point of our analysis.^{11, 12} The incident light excites Nd^{3+} -ions in a small area at the sample surface and the energy can migrate outwards from this illuminated area using neighbors Nd^{3+} sites. According to the standard diffusion theory, after a time equals to the intrinsic lifetime of the ion excited state, the excitation energy will be distributed over the surface according to the following equation:

$$L_{ef}^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) - n = -G_o \delta(r), \quad (1)$$

where G_o is a constant related to the laser excitation intensity, $L_{ef} = \sqrt{D/\mu_a}$ is the effective diffusion length, D is the diffusion constant, and μ_a is the absorption coefficient.

Within the transport theory approximation scattered light can be described through a diffusion mean-free-path (L_{ef}) that determines the average distance the photon travels throughout the system before it is quenched. Since the diffusion length is much larger than the spot diameter, we may use a delta function to describe the laser excitation spot, located at $r = 0$. Thus, the analytical solution of Eq. 1 reads

$$n(r) = a K_0 \left(\frac{r}{L_{ef}} \right), \quad (2)$$

where a is a constant and $K_0(r/L_{ef})$ is the zeroth-order modified Bessel function. The observed luminescence intensity (I_{PL}) is proportional to the concentration of excited ions. Since photon density is proportional to the ion concentration, consequently the local photon density (n) can be read directly from the luminescence spatial profile curve as shown in Fig. 2. Thus, the photon migration inside the sample can be shown to follow the diffusion equation solution and Eq. 2 may be used to fit the slope of the luminescence spatial profile curves.

Figure 3 shows the values of $L_{ef} \times \text{wt}\%$ obtained from fitting the data shown in Fig. 2, using L_{ef} as the fitting parameter in Eq. 2. From the analysis of the data shown in Fig. 3, we can determine the maximum value of L_{ef} that provides the most efficient spatial energy transfer. The largest diffusion length according to Fig. 3 is obtained at 1.1wt% Nd_2O_3 .

At low concentration values ($N < 0.7\text{wt}\%$) the photon diffusion length may be limited by the distance between Nd^{3+} ions, meaning that energy transfer decreases as the mean distance between ions increases. At low Nd^{3+} ion concentration the absorption of photons is minimized and the probability to loose these photons by scattering is higher. Actually, the absorption coefficient is an increasing function of the Nd^{3+} -ion concentration. Nevertheless, as the Nd^{3+} ion concentration increases ($0.7 < N < 1.3\text{wt}\%$) the diffusion length increases and saturates at approximately 1.1wt%. This means that the diffusion constant (D) might increases as the Nd^{3+} ion concentration increases. On the other hand, as the Nd^{3+} ion concentration increases further ($N > 1.3\text{wt}\%$) other possibilities of relaxation, such as nonradiative decay and cross relaxation, are more effective than the spatial energy transfer. Possible excitation scattering mechanisms include defects, optical phonons, and acoustic phonons. Effects of surface-quenching have been observed in other types of materials with high absorption coefficients such as $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_{14}$ crystals.¹⁷

One possible explanation for the photon diffusion originates from the microscopic nature of the interaction of an ion excited state undergoing a random walk due to electric dipole-dipole interaction. If we try to use the dipole-dipole interaction,^{18,19} using the values of L_{ef} displayed in Fig. 2, it is easy to show that the estimated distance between ions would be in the range of 50 – 70nm, which is quite large in comparison with the values established for Förster mechanism.^{18,19} For this reason we should analyze the energy transfer in terms of both the absorption coefficient and the mean-free-path for photons. Therefore, the energy transfer process is regarded as a long-mean-free-path random walk in which the migrating photons are scattered by defects or phonons.

IV – Conclusion

In conclusion, we have used a simple approach to measure photon diffusion length and spatial energy transfer in Nd³⁺-doped glasses. Since the largest diffusion length was observed for the 1.1wt% Nd₂O₃ concentration, we argue that this is the best concentration for optical devices that needs high energy transfer such as optical amplifiers.

Acknowledgement - The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq, FAPEMIG, and CAPES. AFGM also acknowledges a fellowship from FAPEMIG. Special acknowledgement goes to S. Watanabe and W.E.F. Ayta for the AO measurements.

References

- ¹ V.A. Jerez, C.B. de Araújo, Y. Messaddeq, J. Appl. Phys. **96**, 2530 (2004).
- ² *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, edited by M. J. Digonnet (Marcel Dekker, New York, 1993).
- ³ N.O. Dantas and Fanyao Qu, Physica B **327**, 79 (2003).
- ⁴ T. Hayakawa and M. Nogam, J. Appl. Phys. **90**, 2200 (2001).
- ⁵ B. Peng, X.M. Qiu, L. Jiang, Z.C. Fan, W. Huang, Appl. Phys. Lett. **85**, 1910 (2004).
- ⁶ S.X. Dai, J.J. Zhang, S.G. Li, J.H. Yang, S.Q. Xu, G.N. Wang, L.L. Hu, J. Mat. Sc. & Tech. **20**, 668 (2004).
- ⁷ M. Canpolat and O. Pekcan, Polymer **38**, 2595 (1997).
- ⁸ A.F.G. Monte, J.M.R. Cruz, and P.C. Morais, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3890 (1997).
- ⁹ A.F.G. Monte, S.W. Silva, J.M.R. Cruz, P.C. Morais, H.M. Cox, J. Appl. Phys. **85**, 2866 (1999).
- ¹⁰ Wilson and M.S. Patterson, Phys. Med. Biol. **31**, 327 (1986).
- ¹¹ A. Ishimaru, Appl. Opt. **28**, 2210 (1989).
- ¹² J.C. Schotland, J. Opt. Soc. Am. **14**, 275 (1997).
- ¹³ A.Ya. Polishchuk, S. Gutman, M. Lax, and R.R. Alfano, J. Opt. Soc. Am. A **14**, 230 (1997).
- ¹⁴ W.T. Carnall, P.R. Fields, and B.G. Wybourne, J. Chem. Phys. **42**, 3797 (1965).
- ¹⁵ S.A. Payne and C. Bibeau, J. Luminesc. **79**, 143 (1998).
- ¹⁶ N. Kodama and Y. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **84**, 4141 (2004).
- ¹⁷ J.M. Flaherty and R.C. Powell, Phys. Rev. B **19**, 32 (1979).
- ¹⁸ V.A. French, R.R. Petrin, R.C. Powell, M. Kokta, Phys. Rev. B **46**, 8018 (1992).
- ¹⁹ T. Förster, Ann. Phys. (N.Y.) **2**, 55 (1948).

Figure captions

FIG. 1. Optical absorption (dotted line) and photoluminescence (solid line) spectra of 1.9wt% Nd₂O₃-doped glass.

FIG. 2. Luminescence radial decay for increasing Nd³⁺ ion concentration (from 0.1 to 1.9wt%) measured from the center of the luminescence region on the sample surface.

FIG. 3. The photon effective diffusion length as a function of Nd³⁺ ion concentration measured at 880nm. The dotted line is only to guide the eyes.

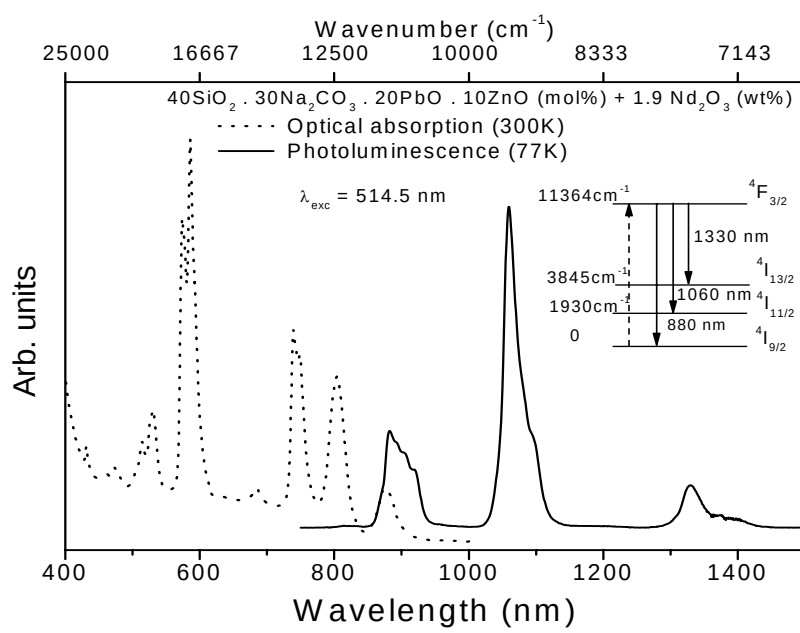


FIG. 1

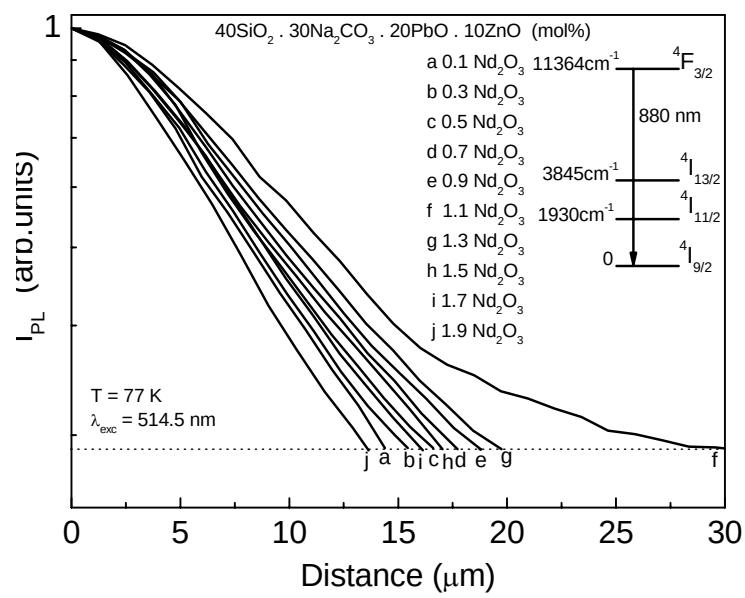


FIG. 2

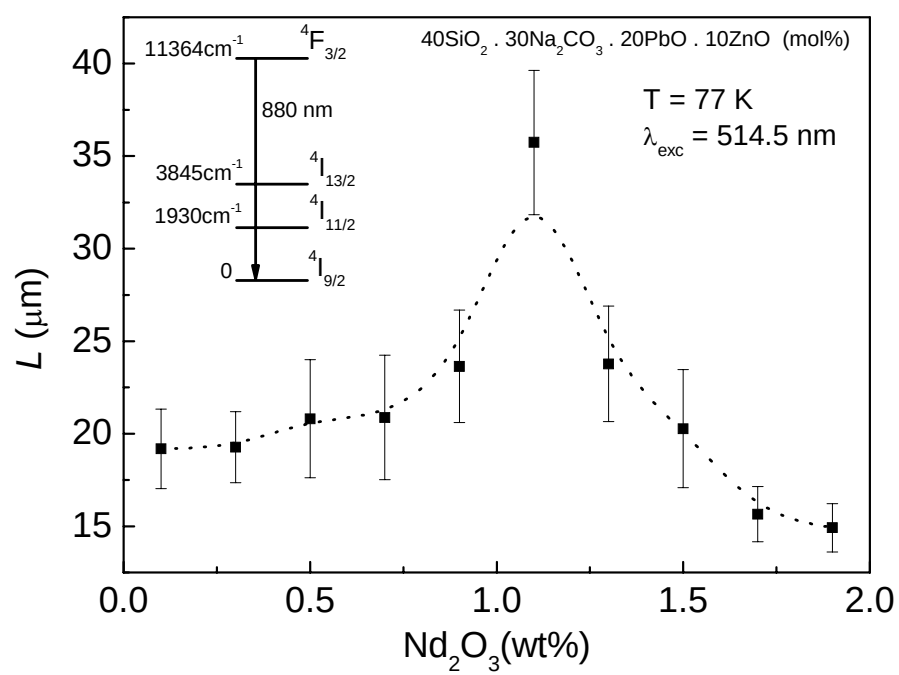


FIG. 3

Apêndice B

We are pleased to inform you that your paper,

JUDD OFELT CALCULATIONS OF QUANTUM EFFICIENCIES AND BRANCHING RATIOS OF Nd^{3+} DOPED GLASSES

E.O. SERQUEIRA,¹ N.O. DANTAS,¹ A.F.G. MONTE¹, AND M.J.V. BELL²,

has been accepted for Poster presentation at Glass Properties Topic, in the 3rd International Symposium on non-crystalline solids and the 7th Brazilian Symposium on glass and related material, to be held in Maringá, PR, Brazil, at [Bristol Metropole Hotel](#), 13-16, November, 2005

JUDD OFELT CALCULATIONS OF QUANTUM EFFICIENCIES AND BRANCHING RATIOS OF Nd³⁺ DOPED GLASSES

E.O. Serqueira,¹ N.O. Dantas,¹ A.F.G. Monte¹, and M.J.V. Bell²

¹Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS),
Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-
902, Uberlândia-MG, Brasil.

²Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330,
Juiz de Fora-MG, Brasil

Rare Earth ions are well known to present several radiative transitions ranging from the visible to the infrared. In particular, Nd³⁺-doped glasses have deserved special attention due to their potential application in telecommunication and biomedical areas. In this work, we have used optical absorption (OA), photoluminescence (PL), and lifetime measurements to characterize Nd³⁺-doped oxide glasses. Besides this, in order to understand the experimental results, Judd Ofelt calculations were performed [1,2]. The glassy host is based on SiO₂-Na₂CO₃-PbO-ZnO and shows interesting properties such as refractive index varying in the range 1.475 - 1.516, transmittance up to 3 μm, low energy phonons, and density about 4.116 g/cm³. The calculated Judd Ofelt parameters are $\Omega_2 = 3.663 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 5.529 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.732 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The emission spectrum exhibits four bands centered at 881 nm, 1060 nm, and 1330 nm, ascribed to the following transitions: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectively. The calculated branching ratios for the $^4F_{3/2}$ level are: $\beta(9/2) = 35.2 \%$, $\beta(11/2) = 54.9 \%$, $\beta(13/2) = 9.5 \%$, and $\beta(15/2) = 0.4 \%$. The lifetime of the $^4F_{3/2}$ level was measured from 310 μs to 276 μs as the Nd³⁺ concentration increased from 0.1 to 1.9 %wt. The glasses present quantum efficiencies from 97.8 to 92.0 %. As a conclusion, these glasses are potential materials for laser emission.

[1] – Judd, B.R.; Phys. Rev. 127, 750 (1962).

[2] – Ofelt, G.S.; J. Chem. Phys. 37(3), 511 (1962).

Acknowledgements:

The authors acknowledge the financial support of Brazilian agencies CAPES, FAPEMIG e CNPq.

Apêndice D

We are pleased to inform you that your paper,

SPATIAL ENERGY TRANSFER IN Nd^{3+} -DOPED GLASSES AS A FUNCTION OF CONCENTRATION

E.O. SERQUEIRA,¹ N.O. DANTAS,¹ A.F.G. MONTE,² P.C. MORAIS,

has been accepted for Poster presentation at Glass Properties Topic, in the 3rd International Symposium on non-crystalline solids and the 7th Brazilian Symposium on glass and related material, to be held in Maringá, PR, Brazil, at [Bristol Metropole Hotel](#), 13-16, November, 2005.

**SPATIAL ENERGY TRANSFER IN Nd^{3+} -DOPED GLASSES AS A
FUNCTION OF CONCENTRATION**

Apêndice D – Solução da equação II.13

Neste apêndice demonstra a solução da equação (II.13) através do programa Maple 7.0 dada por:

```
> restart;
> F1 := L^2*(1/r)*Diff(r*Diff(n(r),r),r)+n(r)= G0*delta(r);
```

$$F1 := \frac{L^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} r \left(\frac{\partial}{\partial r} n(r) \right) \right)}{r} + n(r) = G0 \delta(r)$$

```
> F1 := L^2*(1/r)*diff(r*diff(n(r),r),r)+n(r)= G0*delta(r):
> dsolve(F1);
```

$$n(r) = \text{BesselJ}\left(0, \frac{r}{L}\right)_{-C2} + \text{BesselY}\left(0, \frac{r}{L}\right)_{-C1} + \frac{1}{2} G0 \pi \left(-\text{BesselJ}\left(0, \frac{r}{L}\right) \int \text{BesselY}\left(0, \frac{r}{L}\right) \delta(r) r dr + \text{BesselY}\left(0, \frac{r}{L}\right) \int \text{BesselJ}\left(0, \frac{r}{L}\right) \delta(r) r dr \right) / L^2$$

```
> F2 := L^2*(1/r)*Diff(r*Diff(n(r),r),r)+n(r)= 0;
```

$$F2 := \frac{L^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} r \left(\frac{\partial}{\partial r} n(r) \right) \right)}{r} + n(r) = 0$$

```
> F2 := L^2*(1/r)*diff(r*diff(n(r),r),r)+n(r)= 0:
> dsolve(F2);
```

$$n(r) = _C1 \text{BesselJ}\left(0, \frac{r}{L}\right) + _C2 \text{BesselY}\left(0, \frac{r}{L}\right)$$