

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

NEUDES FERREIRA PEREIRA

**ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDRO
FLUOROGERMANATO CODOPADO COM Tb³⁺E Sm³⁺**

Maceió

2019

NEUDES FERREIRA PEREIRA

**ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDRO
FLUOROGERMANATO CODOPADO COM Tb³⁺E Sm³⁺**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho.

Maceió
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

- P436a Pereira, Neudes Ferreira.
Análise de transferência de energia em vidro fluorogermanato codopado com Tb³⁺ e Sm³⁺ / Neudes Ferreira Pereira. – 2019.
85 f. : il. color.
- Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação em Física. Maceió, 2019.
- Bibliografia: f. 78-85.
1. Espectroscopia. 2. Íons terras raras. 3. Fluorescência. 4. Diagrama de níveis de energia. 5. Diagrama de cromaticidade. I. Título.

CDU: 538.9



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Análise de transferência de energia em vidro
fluorogermanato codopado com Tb³⁺ e Sm³⁺”***

por

Neudes Ferreira Pereira

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinicius Dias Vermelho (presidente da banca e orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Artur da Silva Gouveia Neto, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Emerson de Lima, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas consideram o candidato aprovado com grau “B”.

Maceió, 10 de maio de 2019


Prof. Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho


Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto


Prof. Dr. Emerson de Lima

Aos meus pais:
Marilene Ferreira Pereira
Francisco Pereira

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço aos meus pais Francisco e Marilene, que mesmo com todas as dificuldades, sempre se dedicaram ao máximo nos estudos dos seus quatro filhos, que através do trabalho duro e da rígida educação nos mostraram que podemos ser o que queremos desde que tenhamos dedicação e foco em nossos objetivos, fazendo de mim e de meus irmãos pessoas preparadas para o mundo. Graças as suas dedicações, hoje tenho a oportunidade de obter o título de mestre em física da matéria condensada pela Universidade Federal de Alagoas.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida, pois todos eles contribuíram direta ou indiretamente para que conseguisse chegar até aqui e sempre será um exemplo para mim. Em especial, agradeço aos professores: Dinha (ensino fundamental), Erivan (ensino médio), Emerson de Lima (graduação) e aos professores Iran, Fidelis e Thiago (Pós-Graduação).

Ao professor Marcos Vinícius dias Vermelho, pela orientação desse trabalho. Por toda dedicação, paciência e pelas orientações acadêmicas e humanas.

Aos amigos e irmãos que conheci ao longo dessa jornada: Leandro Melo, Henrique Lopes, Alberto Morais, Rafael, Ricardo, Wesley, Djair, Flávia, Janielma, Lendel, Anderson, Pedro Victor e todos que frequentaram a Batcaverna no período que lá estive. Pela amizade e ajuda com dúvidas que tive ao longo dessa jornada. Em especial ao meu amigo e irmão Tasso de Oliveira Sales que atuou como coorientador deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que não constam aqui, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

RESUMO

Atualmente existem várias pesquisas com grande interesse no estudo das propriedades ópticas e espectrais (emissão e excitação) de materiais ópticos codopados com íons de terras raras (TRs) para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes. Em especial, o processo de transferência de energia adquiriu grande importância na tecnologia nos campos da óptico-eletrônica e da fotônica devido ao seu ponto de vista de aplicação tecnológica na produção de lasers, guias de onda, amplificadores de fibra óptica, diodos emissores de luz branca e visível no estado sólido, etc. Neste trabalho, analisamos o processo de transferência de energia entre os íons de Tb^{3+} e Sm^{3+} , codopados no vidro flourogermanato, quando variamos suas concentrações. De forma qualitativa, utilizamos o diagrama de níveis de energia dos íons em questão, como ferramenta inicial para otimizar a análise do processo de transferência de energia entre os íons, quando excitado em 376 e 483nm. Além disso, investigamos de forma quantitativa a transferência de energia a partir da sobreposição do espectro de absorção do Sm^{3+} com o espectro de emissão do Tb^{3+} de acordo com o modelo de Dexter, e pelas taxas dos perfis de decaimento da luminescência não exponencial ajustadas pelos parâmetros do modelo Inokuti-Hirayama. Os resultados obtidos, com os estudos da variação da concentração dos íons TR e do comprimento de onda de excitação, confirmam a existência de transferência de energia entre estes íons Tb^{3+} e Sm^{3+} e o mecanismo que a descreve essa transferência.

Palavras chave: 1. Espectroscopia. 2. Íons Terras Raras. 3. Fluorescência. 4. Diagrama de níveis de energia. 5. Diagrama de Cromaticidade.

ABSTRACT

Recently, many works have been devoted to the study of the optical and spectral (emission and excitation) properties of optical materials codoped with rare earth ions, for the development of luminescent devices. In particular, the energy transfer process has attained a major role in optical electronics and photonics due to its vast applications in lasers, waveguides, optical fiber amplifiers, solid-state light emitting diodes etc. In this work, we investigate the energy transfer process between Tb^{3+} and Sm^{3+} ions, codoped in fluorogermanate glasses, as their concentration is varied. In a qualitative way, we use the energy level diagram as an initial tool to optimize the analysis of the energy transfer process between the ions, when excited at 376 and 483 nm. Further, we investigate in a quantitative way the energy transfer from the superposition of Sm^{3+} absorption and Tb^{3+} emission spectra according to the Dexter model and the non-exponential luminescence decay profile adjusted by the parameters of the Inokuti-Hirayama model. The obtained results varying rare earth ion concentrations and excitation wavelength confirm the existence of energy transfer between Tb^{3+} and Sm^{3+} and describe the mechanisms behind such process.

Key Words: 1. Spectroscopy. 2. Rare earth ions. 3. Fluorescence. 4. Energy level diagram. 5. Chromaticity diagram.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CURVAS DE TRANSMISSÃO ÓPTICA REPRESENTANDO OS VIDROS DE ÓXIDOS, HALOGENETOS E CALCOGENETOS. (A) VIDRO DE SÍLICA; (B) VIDRO DE 57HfF ₄ -36BAF ₂ -3LAF ₂ -4ALF ₃ (MOL%); (C) VIDRO DE 19BAF ₂ -27ZNF ₂ -27LUF ₃ -27THF ₄ (MOL%); (D) VIDRO DE AS ₂ SE ₃ ; (E) VIDRO DE 10GE-50AS-4.....	18
FIGURA 2 - QUADRADO DAS FUNÇÕES DE ONDA RADIAL PARA OS NÍVEIS DE ENERGIA 4F, 5s, 5P E 6S DE HARTREE-FOCK. FOI UM CÁLCULO PARA CE ³⁺ POR FREEMAN E WATSON (1962). INSERÇÃO DE IMAGEM MOSTRA ESQUEMATICAMENTE QUE O ORBITAL 4F ESTÁ DENTRO DOS NÍVEIS 6S, 5P E 5S.....	20
FIGURA 3 - DIAGRAMA DE ENERGIA OBTIDO POR DIEXE E CROSSWHITE PARA ALGUNS ÍONS TR EM SUA FORMA TRIVALENTE EM UM CRISTAL DE LACL ₃	22
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA E ORDEM DE MAGNITUDE DOS EFEITOS DAS INTERAÇÕES INTRA-ATÔMICAS E DE CAMPO DO LIGANDO ATUANDO EM UMA CONFIGURAÇÃO 4F ^N [40].....	23
FIGURA 5 - DIAGRAMA PARCIAL DE NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON SM ³⁺ INDICANDO ALGUMAS POSSÍVEIS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO E EMISSÃO.....	24
FIGURA 6 - DIAGRAMA PARCIAL DE NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON TB ³⁺ INDICANDO ALGUMAS POSSÍVEIS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO E EMISSÃO.....	25
FIGURA 7 - NÍVEL DE DIAGRAMA DE ENERGIA SIMPLIFICADO PARA A TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVA RESSONANTE	27
FIGURA 8 - NÍVEL DE DIAGRAMA DE ENERGIA SIMPLIFICADO PARA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RESSONANTE E NÃO RADIATIVA.....	28
FIGURA 9 - SOBREPOSIÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO SENSIBILIZADOR COM O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ATIVADOR.....	29
FIGURA 10 - CURVAS DAS CORES PADRÕES CIE PARA X, Y E Z.....	32
FIGURA 11 - O CONTORNO DO DIAGRAMA DE CROMATICIDADE REPRESENTA OS COMPRIMENTOS DE ONDA DO ESPECTRO VISÍVEL E NO SEU INTERIOR SÃO ENCONTRADAS AS CORES OBTIDAS PELA COMBINAÇÃO DESTAS FREQUÊNCIAS.....	33
FIGURA 12 - (A) BALANÇA DIGITAL SHIMADZU AUW220D CALIBRADA, (B) BALANÇA CONTENDO O RECIPIENTE COM O LÍQUIDO DE MEDIÇÃO E O SUPORTE PARA A AMOSTRA (C) REALIZAÇÃO DA MEDIÇÃO DA AMOSTRA IMERSA NO LÍQUIDO.	36
FIGURA 13 - ESPECTROFOTÔMETRO PERKINELMER - LAMBDA 950 UV-Vis-NIR.	38
FIGURA 14 - ESPECTROFOTÔMETRO SHIMAZU-UV-3600 UV-Vis-NIR.	38

FIGURA 15 - APARATO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA	40
FIGURA 16 - VALORES MÉDIO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE 1MOL% Sm^{3+} /XMOL% Tb^{3+} OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE ARQUIMEDE, IMERSAS EM TRÊS FLUIDOS COM DENSIDADES DISTINTAS.....	43
FIGURA 17 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA DE FLUOROGERMANATO CODOPADA COM 1MOL% Sm^{3+} /XMOL% Tb^{3+} ILUSTRANDO A JANELA ÓPTICA DE ATUAÇÃO DOS ÍONS TERRAS RARAS.	45
FIGURA 18 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA DE FLUOROGERMANATO DOPADO COM 1MOL% Sm^{3+} , SOB UM BOMBEAMENTO DE 300 A 1800NM. (B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO PARA A BANDA DE EMISSÃO 598NM DO 1MOL% Sm^{3+} , BOMBEADA NO INTERVALO DE 300NM A 550NM.	46
FIGURA 19 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA DE FLUOROGERMANATO DOPADO COM 1MOL% Tb^{3+} . (B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO PARA A BANDA 544NM DO 1MOL% Tb^{3+} , BOMBEADA NO INTERVALO DE 300NM A 510NM.	48
FIGURA 20 - SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DOS ÍONS DE SAMÁRIO E TÉRPIO DESTACANDO OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO UTILIZADOS.....	50
FIGURA 21 - ESPECTRO DE EMISSÃO DO 1MOL% Sm^{3+} DOPADO NO VIDRO FLUOROGERMANATO EXCITADO COM 376, 402 E 483NM.	51
FIGURA 22 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DO Sm^{3+} , COM SUAS RESPECTIVAS TRANSIÇÕES QUANDO EXCITADO E 376, 402 E 483NM.	52
FIGURA 23 - ESPECTRO DE EMISSÃO 1MOL% Tb^{3+} DOPADO EM VIDRO DE FLUOROGERMANATO EXCITADO COM COMPRIMENTO DE ONDA EM 376 E 483NM.....	53
FIGURA 24 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DO Tb^{3+} , COM SUAS RESPECTIVAS TRANSIÇÕES RADIATIVAS.....	54
FIGURA 25 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA, ILUSTRANDO O PROCESSO DE RELAXAÇÃO CRUZADA ENTRE ÍONS DE TÉRPIO.....	55
FIGURA 26 - ESPECTRO DE EMISSÃO NORMALIZADO EM 544NM DO VIDRO DE FLUOROGERMANATO CODOPADO COM 1.5MOL% Tb^{3+} /X Sm^{3+} EXCITADO EM 376NM.	56
FIGURA 27 - (A) INTENSIDADE DE EMISSÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO Sm^{3+} . (B) RAZÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO ENTRE AS BANDAS 414NM (Tb^{3+}) E 707NM (Sm^{3+}) PARA O SISTEMA 1.5MOL% Tb^{3+} /X Sm^{3+} EXCITADO EM 376NM.....	57
FIGURA 28 - (A) INTENSIDADE DE EMISSÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO Sm^{3+} (B) RAZÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO ENTRE AS BANDAS 489NM (Tb^{3+}) E 598NM (Sm^{3+}) PARA O SISTEMA 1.5MOL% Tb^{3+} /X Sm^{3+} EXCITADO EM 376NM.....	57

FIGURA 29 - ESPECTRO DE EMISSÃO NORMALIZADO EM 707NM DO VIDRO DE FLUOROGERMANATO CODOPADO COM $x\text{Tb}^{3+}/1\text{MOL}\% \text{Sm}^{3+}$ EXCITADO EM 376NM.....	58
FIGURA 30 - (A) INTENSIDADE DE EMISSÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO. (B) RAZÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO ENTRE AS BANDAS 436NM Tb^{3+} E 645NM Sm^{3+} PARA O SISTEMA $1\text{MOL}\% \text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ EXCITADO EM 376NM.	59
FIGURA 31 - (A) INTENSIDADE DE EMISSÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO. (B) RAZÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO ENTRE AS BANDAS 544NM Tb^{3+} E 598NM Sm^{3+} PARA O SISTEMA $1\text{MOL}\% \text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ EXCITADO EM 376NM.....	59
FIGURA 32 - EXTINÇÃO DE INTENSIDADE DE EMISSÃO EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO Tb^{3+} ENTRE OS ESTADOS $^5\text{D}_3$ E $^5\text{D}_4$ PARA O SISTEMA $1\text{MOL}\% \text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ EXCITADO EM 376NM.	60
FIGURA 33 - ESPECTRO DE EMISSÃO NORMALIZADO EM 583NM DO VIDRO DE FLUOROGERMANATO CODOPADO $1.5\text{MOL}\% \text{Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ EXCITADO EM 483NM.	60
FIGURA 34 - (A) INTENSIDADE DE EMISSÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO. (B) RAZÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO ENTRE AS BANDAS 544NM Tb^{3+} E 598NM Sm^{3+} PARA O SISTEMA $1.5\text{MOL}\% \text{Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ EXCITADO EM 483NM.....	61
FIGURA 35 - ESPECTRO DE EMISSÃO DO VIDRO DE FLUOROGERMANATO CODOPADO $1\text{MOL}\% \text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$	62
FIGURA 36 - (A) INTENSIDADE DE EMISSÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO. (B) RAZÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO ENTRE AS BANDAS 544NM Tb^{3+} E 598NM Sm^{3+} PARA O SISTEMA $1\text{MOL}\% \text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ EXCITADO EM 483NM.	63
FIGURA 37 - POSSÍVEIS ROTAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS DE TÉRBIO E SAMÁRIO.....	64
FIGURA 38 - ESQUEMA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RESSONANTE DO TÉRBIO PARA O SAMÁRIO.	64
FIGURA 39 - SOBREPOSIÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO Tb^{3+} COM O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO Sm^{3+} , COM AS SETE POSSÍVEIS ROTAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	66
FIGURA 40 - (A) SOBREPOSIÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA BANDA 414NM COM A EMISSÃO DA BANDA 415NM E (B) RESULTADA SOBREPOSIÇÃO DA TRANSIÇÃO $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ COM A TRANSIÇÃO $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	66
FIGURA 41 - (A) SOBREPOSIÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA BANDA 489NM COM A EMISSÃO DA BANDA 498NM E (B) RESULTADO DA SOBREPOSIÇÃO DA TRANSIÇÃO $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ COM A TRANSIÇÃO $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$	67

FIGURA 42 - TEMPO DE DECAIMENTO DO SENSIBILIZADOR DA BANDA 414NM COM EXCITAÇÃO EM 376NM DA AMOSTRA DOPADA 1MOL% Tb^{3+}	68
FIGURA 43 - (A) CURVA DE DECAIMENTO (B) TEMPO DE VIDA DA LUMINESCÊNCIA ANALISADO PELO MÉTODO DE IH PARA O VIDRO 1.5MOL% Tb^{3+}/xSm^{3+}	69
FIGURA 44 - (A) CURVA DE DECAIMENTO (B) TEMPO DE VIDA DA LUMINESCÊNCIA ANALISADO PELO MÉTODO DE IH PARA O VIDRO 1.5MOL% Tb^{3+}/xSm^{3+}	70
FIGURA 45 - (A) CURVA DE DECAIMENTO (B) TEMPO DE VIDA DA LUMINESCÊNCIA ANALISADO PELO MÉTODO DE IH PARA A CONFIGURAÇÃO 1MOL% Sm^{3+}/xTb^{3+}	71
FIGURA 46 - (A) CURVA DE DECAIMENTO (B) TEMPO DE VIDA DA LUMINESCÊNCIA ANALISADO PELO MÉTODO DE IH PARA A CONFIGURAÇÃO 1MOL% Sm^{3+}/xTb^{3+}	72
FIGURA 47 - (A) CURVA DE DECAIMENTO (B) TEMPO DE VIDA MÉDIO DA LUMINESCÊNCIA PARA A CONFIGURAÇÃO 1.5MOL% Tb^{3+}/xSm^{3+} EXCITADO EM 376NM PARA BANDA DE 414NM.	73
FIGURA 48 - (A) CURVA DE DECAIMENTO (B) TEMPO DE VIDA MÉDIO DA LUMINESCÊNCIA PARA A CONFIGURAÇÃO 1MOL% Sm^{3+}/xTb^{3+} EXCITADO EM 376NM PARA BANDA DE 414NM.....	74
FIGURA 49 - DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE (A) DO Tb^{3+} E (B) DO Sm^{3+} DOPADO NO VIDRO DE FLUOROGERMANATO EXCITADOS NO UV (376NM).	76
FIGURA 50 - DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE (A) DO Tb^{3+} E (B) DO Sm^{3+} DOPADO NO VIDRO DE FLUOROGERMANATO EXCITADOS NO VIS (483NM).	77
FIGURA 51 - DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE DO VIDRO DE FLUOROGERMANATO EXCITADOS EM 483NM CODIFICADOS COM (A) 1.5MOL% Tb^{3+}/xSm^{3+} E (B) 1MOL% Sm^{3+}/xTb^{3+}	77
FIGURA 52 - DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE DO VIDRO DE FLUOROGERMANATO CODIFICADO COM XMOL% $Tb^{3+}/1MOL% Sm^{3+}$ (A) EXCITADO EM 376NM E (B) EXCITADOS EM 483NM.	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ENERGIA DE FÔNON DE DIFERENTES MATRIZES VÍTREAS.	18
TABELA 2 - CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DOS LANTANÍDEOS.....	20
TABELA 3 - VALORES DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DOS ÍONS TR^{3+} PARA AS AMOSTRAS PRODUZIDAS E UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	34
TABELA 4 - VALOR MÉDIO DE DENSIDADE, PESO E CONCENTRAÇÃO MOLAR.....	44
TABELA 5 - TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DE ABSORÇÃO PARA OS ÍONS DE SM^{3+} COM SUAS RESPECTIVAS ENERGIAS E COMPRIMENTOS DE ONDA.	47
TABELA 6 - TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DE ABSORÇÃO PARA OS ÍONS DE TB^{3+} COM SUAS RESPECTIVAS ENERGIAS E COMPRIMENTOS DE ONDA.	49
TABELA 7 - DISTÂNCIA ENTRE O SENSIBILIZADO E ATIVADOR (R_{SA}), TEMPO DE AJUSTE DE CURSO DE DECAIMENTO (T_S) E PROBABILIDADE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE TÉRPIO PARA O SAMÁRIO.	67
TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO DO VIDRO $1.5MOL\% TB^{3+}/XS^{3+}$ EXCITADO EM 376NM, CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ÍONS(N_T), DISTÂNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA CRÍTICA (R_0), DISTÂNCIA MÉDIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR(R_{SA}), PARÂMETRO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (γ), TEMPO DE DECAIMENTO (T_{SA}) E PARÂMETRO MICROSCÓPICO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR (C_{SA}).....	69
TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO DO VIDRO $1.5MOL\% TB^{3+}/XS^{3+}$, PARÂMETRO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (γ), TEMPO DE DECAIMENTO (T_{SA}) E PARÂMETRO MICROSCÓPICO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR (C_{SA}).....	70
TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DO VIDRO $1MOL\% SM^{3+}/XTB^{3+}$ EXCITADO EM 376NM, CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ÍONS(N_T), DISTÂNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA CRÍTICA (R_0), DISTÂNCIA MÉDIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR(R_{SA}), PARÂMETRO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (γ), TEMPO DE DECAIMENTO (T_{SA}) E PARÂMETRO MICROSCÓPICO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR (C_{SA}).....	71
TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DO VIDRO $1MOL\% SM^{3+}/XTB^{3+}$ EXCITADO EM 483NM, CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ÍONS(N_T), DISTÂNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA CRÍTICA (R_0), DISTÂNCIA MÉDIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR(R_{SA}), PARÂMETRO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (γ), TEMPO DE DECAIMENTO (T_{SA}) E PARÂMETRO MICROSCÓPICO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O SENSIBILIZADOR E ATIVADOR (C_{SA}).....	72

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT...	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
1. INTRODUÇÃO	16
1.1. VIDRO	17
1.2. ÍONS DE TERRAS RARAS (TR).....	19
1.2.1. Níveis de energia dos íons terras raras.....	21
1.2.2. Íons de Samário (Sm^{3+}).....	23
1.2.3. Íons de Térbio (Tb^{3+}).....	25
1.3. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM MATRIZES VÍTREAS DOPADAS COM ÍONS DE TERRAS RARAS.....	26
1.4. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	27
1.4.1. Transferência de energia ressonante (modelo de Dexter)	28
1.4.2. Transferência de energia pelo mecanismo de intercâmbio da luminescência do doador (modelo de Mitio Inokuti e Fumio Hirayama)30	
1.5. MEDIDA DE COR	31
2. MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1. INTRODUÇÃO	34
2.2. AMOSTRAS DE FLUOROGERMANATO	34
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
2.3.1 Densidade	35
2.3.2. Espectroscopia de absorção, excitação e emissão das amostras vitreas.	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
3.1. INTRODUÇÃO	42
3.2. DENSIDADE.....	43
3.3. JANELA ÓPTICA DO VIDRO FLUOROGERMANATO.	44
3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E EXCITAÇÃO PARA O VIDRO FLUOROGERMANATO DOPADO COM Sm^{3+} OU Tb^{3+} EM 1MOL%.....	45

3.5. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA PARA O VIDRO FLUOROGERMANATO DOPADA COM 1MOL% DE Sm^{3+} OU Tb^{3+}	50
3.6. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA EM VIDRO FLUOROGERMANATO CODOPADA COM Sm^{3+} E Tb^{3+}	55
3.7. ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RESSONANTE ENTRE OS ÍONS DE Tb^{3+} E Sm^{3+} VIA MODELO DE DEXTER.	65
3.8. ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS DE Tb^{3+} E Sm^{3+} VIA MODELO DE INOKUTI E HIRAYAMA.	68
3.9. ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS DE Tb^{3+} E Sm^{3+} VIA DIAGRAMA DE CROMATICIDADE.	74
4. CONCLUSÃO	80
BIBLIOGRAFIA	81

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o processo de transferência de energia adquiriu grande importância tecnológica nos campos da óptico-eletrônica e da fotônica devido ao seu ponto de vista de aplicação tecnológica [1] [2], isto porque o mesmo é utilizado para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes como lasers [3] [4] [5], amplificadores de fibra óptica [6], guias de onda [7], LED [8], WLED [9] e emissores de luz [10] [11] [12].

O processo de transferência de energia ocorre entre um íon sensibilizador/doador e um íon ativador/aceitador, se a diferença de energia entre o estado excitado do sensibilizador e o estado fundamental do ativador está em ressonância [13]. Entretanto, é comum que os níveis de energia não coincidirem e o processo de transferência ocorrer como não ressonante [14]. Nesta situação, a emissão de um ou mais fônons é necessária para coincidir com a diferença de energia. Geralmente, isto é observado numa matriz hospedeira contendo dois íons terras raras luminescentes dissimilares. A migração de energia entre íons luminescentes melhora a intensidade de emissão, tempo de vida e eficiências quânticas [13] [15], tendo a matriz hospedeira desempenhando um papel central neste processo.

Neste contexto, foi utilizada uma matriz vítrea fluorogermanato à base de fluoreto, germânio e chumbo, apresentando vantagens tanto dos óxidos como dos fluoretos. Os óxidos de germânio (GeO_2) e chumbo (PbO), aumentam: a resistência mecânica, a estabilidade térmica, a solubilidade, a durabilidade química dos vidros, a transparência na região do infravermelho, o índice de refração e a extensão do tempo de luminescência dos íons terra raras, enquanto que os fluoreto de chumbo (PbF_2) e o fluoreto de cádmio (CdF_2) diminuem a energia de fônons e as perdas de decaimento não radiativas devido a relaxações multifônicas e aumentam a eficiência quântica e a duração da luminescência dos íons de terras raras. Fluoretos também possuem maior capacidade de transmissão de UV para IR, além de diminuir o teor de OH quando flúor reage com OH grupo para formar HF [12] [16].

Entre os íons trivalentes, os íons de samário (Sm^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) foram escolhidos para serem usados como íons dopantes na matriz fluorogermanato. Isso pela razão de que o Sm^{3+} quando codopado com outros íons terras raras pode atuar como sensibilizador ou ativador [17] [18] [19]. Além disso, exibe forte emissão no laranja-avermelhado, devido a transição radiativa $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$. Por causa das propriedades de luminescência dos íons de samário na região visível existem vários trabalhos na literatura em diferentes sistemas de vidro à base de teluretos [20] [21] [22], fluoreto [23] [24] [25] entre outros. Os íons de Tb^{3+} também atuam como um eficiente sensibilizador em matrizes hospedeiras cristalinas e vítreas quando

codopadas com íons de Sm^{3+} [16], Ce^{3+} [26], Eu^{3+} [27], Dy^{3+} [28] e Gd^{3+} [29]. Além disso, são conhecidos devido a sua capacidade de emitir radiação em vários comprimentos de onda do espectro visível, isso se deve as emissões dos níveis 5D_3 (emissão roxo e azul) e 5D_4 (emissão verde, laranja e vermelho). Devido às suas propriedades espectroscópicas muito interessantes, particularmente a emissão verde intensa que é atraente para várias aplicações, como diodos emissores de luz, cintiladores e lasers [5] [30].

Para o nosso trabalho propomos a utilização do diagrama de cromaticidade juntamente com o diagrama de níveis de energia como uma ferramenta inicial no estudo do espectro de emissão com o intuito de investigar a ocorrência de transferência de energia entre os íons de térbio e samário codopados no vidro fluorogermanato de forma qualitativa. Isso pelo motivo de que obter resultados quantitativos requer técnicas e equipamentos sofisticados que muitas vezes num momento inicial não é possível. Além do mais este estudo otimiza uma investigação futura mais profunda de forma quantitativa, a partir do uso da teoria de Dexter [13] e Inokuti Hirayama [31].

Antes de apresentar os resultados das investigações, este capítulo irá descrever as informações básicas que as sustentam. Ele começará com uma breve visão geral sobre matriz de vidro e íons de terras raras e a interação ion-ion em uma matriz vítrea que é relevante para a compreensão de futuros capítulos. Esta revisão não pretende ser um levantamento abrangente dos resultados teóricos e experimentais em vidros, mas sim refletir apenas algumas propriedades aplicáveis.

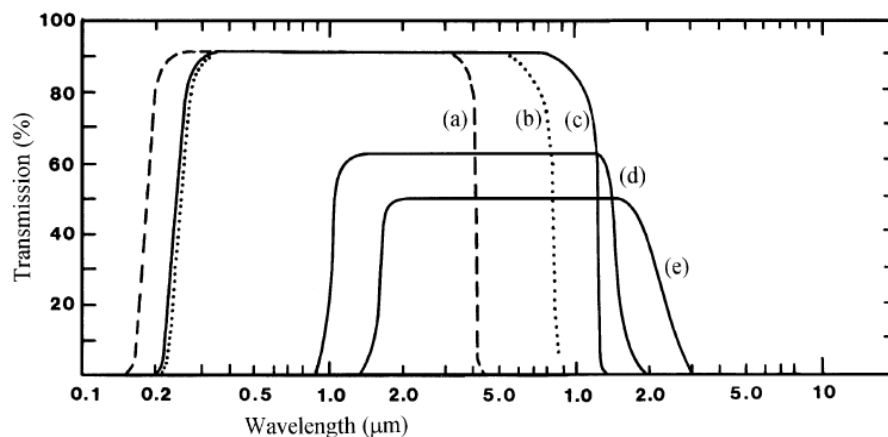
1.1. Vidro

Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido dedicada à busca de novos materiais para serem usados como hospedeiros de íons de terra rara (TR) para adequar as propriedades espectroscópicas. Entre estes o vidro e o cristal se destacam. Porém, os vidros oferecem vantagens quando usados como meios ativos na produção de lasers, amplificadores e fibras ópticas, quando comparados a materiais cristalinos. Estas vantagens incluem sua versatilidade, pode ser facilmente preparado por diferentes técnicas, tais como: fusão e resfriamento, deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros [32], com uma variedade de formas e tamanhos, permitindo altas concentrações de íons emissores, com excelente homogeneidade e uma alta pureza, não há exigência de estequiometria entre os constituintes desde que seja mantida a neutralidade elétrica em toda a estrutura do vidro. Além disso, as propriedades macroscópicas do vidro, como a transmissão e

absorção óptica, a refração da luz, a expansão térmica, etc. são observadas sempre igualmente em todas as direções, desde que o vidro esteja livre de tensão, por ser um material isotrópico, enquanto que os materiais cristalinos são geralmente anisotrópicos [32] [6].

A composição química do vidro é o parâmetro mais fundamental que determina suas propriedades estruturais, térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas. Além disso, as propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas com a adição ou remoção dos componentes químicos, para formar matrizes transparentes ou translúcidas (Fig.1), com maior ou menor energia de fônon (Tab. 1), duras ou macias, densas ou porosas, com a capacidade de interagir com amplo espectro da radiação eletromagnética, desde as micro-ondas até raios gama.

Figura 1 - Curvas de transmissão óptica representando os vidros de óxidos, halogenetos e calcogenetos. (a) Vidro de Sílica; (b) Vidro de 57HfF₄-36BaF₂-3LaF₂-4AlF₃ (mol%); (c) Vidro de 19BaF₂-27ZnF₂-27LuF₃-27ThF₄ (mol%); (d) Vidro de As₂Se₃; (e) Vidro de 10Ge-50As-4.



Fonte - retirado da referência [32].

Tabela 1 - Energia de fônon de diferentes matrizes vítreas.

Família	Vidros	Energia de fônon (cm ⁻¹)
Óxidos	Borato	1350 - 1480
	Fostato	1100 - 1350
	Silicato	1000 - 1100
	Germanato	700 - 900
	Telureto	600 - 850
Haletos	Fluoretos	500 - 600
Calcogenetos	Calcogenetos	200-300

Fonte - retirado da referência [17].

Ao longo das últimas décadas os vidros evoluíram nos campos da fotônica e da ciência de energia, principalmente de silicatos para boratos, fosfatos, germanetos e teluritos, além de vidros não óxidos, como vidro fluoreto, vidros halogenetos, vidros calcogenetos e até mesmo

vidro metálico. Assim aumentando o leque de materiais ópticos para a aplicação dos íons de terras raras trivalentes (TR^{3+}) [32].

Particularmente, vidros dopados com vários íons TR são muito úteis porque surgiram para serem usados como dispositivos fotônicos funcionais, como amplificadores ópticos de banda larga, lasers de fibra, dispositivos de conversão de comprimento de onda, dispositivos de exibição visíveis, guias planar e lasers compactos de microchip [32].

1.2. Íons de terras raras (TR)

Os elementos terras raras (TR) ou metais de terras raras, é constituído pelo Escândio (Sc, $Z=21$) e Ítrio (Y, $Z=39$) do grupo IIIB e pelos lantanídeos entre o Lantânio (La; $Z=57$) e o Lutécio (Lu; $Z=71$) contidos na tabela periódica. Suas propriedades químicas são muito semelhantes, devido suas configurações eletrônicas. As diferenças estão nas propriedades físicas e dentre estas as propriedades ópticas. Sabe-se que no estado neutro, os lantanídeos tem sua distribuição eletrônica de acordo com o diagrama de Pauling: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$, onde n varia de 1 a 14, apresentando assim a camada $4f$ incompleta, característica responsável pela complexibilidade do espectro eletromagnético dos TR. Na natureza, na forma de íons em sólidos, o estado mais estável e comum para os lantanídeos é o trivalente ($3+$). A maioria dos dispositivos ópticos utilizam íons trivalentes [33]. Entretanto podemos encontrar também alguns íons no estado bivalente ($2+$) e tetravalente ($4+$) [34].

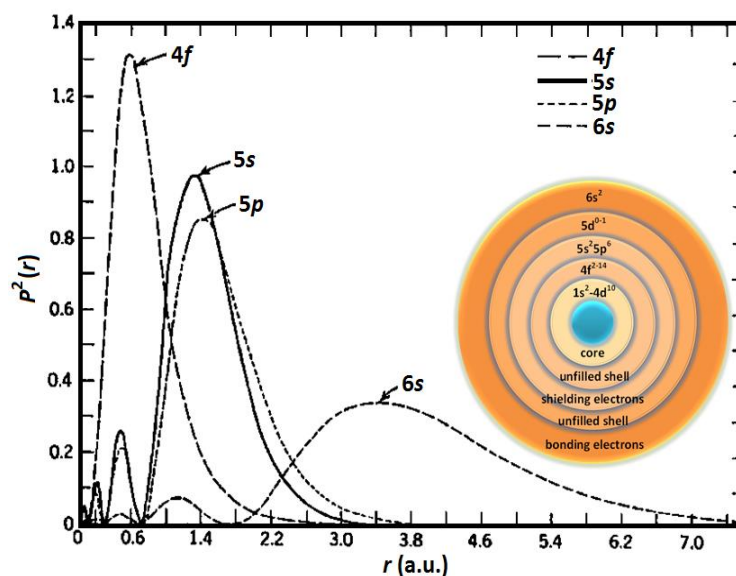
Todos os TR possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2$, $5p^6$ e $6s^2$, que são camadas preenchidas. Em sua forma trivalente (TR^{3+}), a ionização remove preferencialmente os elétrons $6s$ e $5d$. A configuração eletrônica para estes íons TR^{3+} tem como base o gás nobre de Xenônio ($[\text{Xe}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), embora alguns TR^{3+} não sigam essa regra, como é o caso do Lantânio ($[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$), Cério ($[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$), Gadolínio ($[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$) e Lutécio ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$). A Tabela 1 mostra as configurações eletrônicas da série dos Lantanídeos no estado de oxidação neutro e no trivalente ($3+$), além do raio iônico obtido por Hufner em 1978 [35]. Vale aqui ressaltar o decréscimo no raio iônico quando aumenta o número atômico (Z), tornando cada vez mais forte a ligação dos elétrons da camada $4f$ com o núcleo, isto pelo fato das interações do tipo Coulombiana aumentar (núcleo-elétron, elétron-elétron). Esse efeito é conhecido como a contração lantanídea. Do ponto de vista das propriedades ópticas e eletrônicas, a característica mais importante das terras raras é a contração lantanídea.

Tabela 2 - Configurações eletrônicas dos Lantanídeos.

Elemento	Símbolo	Número Atômico (Z)	Configuração Neutra (Ln)	Configuração Trivalente (Ln ³⁺)	Raio Iônico (Å)
Lantânio	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	1,15
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1,02
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	1,00
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	0,99
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0,98
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0,97
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0,97
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0,97
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	1,00
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0,99
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0,97
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0,96
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0,95
Itérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,94
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,93

Fonte - adaptação da referência [36]

Figura 2 - Quadrado das funções de onda radial para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s de Hartree-Fock. Foi um cálculo para Ce³⁺ por Freeman e Watson (1962). Inserção de imagem mostra esquematicamente que o orbital 4f está dentro dos níveis 6s, 5p e 5s.



Fonte - retirado da referência [37]

A Figura 2 ilustra as partes radiais das funções de onda 5s, 5p e 4f para o íon de Cério Ce^{3+} é ilustra a extensão em que as funções de onda 4f se encontram dentro da camada de xenônio $5s^2 5p^6$ fechada como um resultado da contração dos lantanídeos. Este efeito é ainda mais forte para os outros íons de terras raras e tem implicações importantes na matéria condensada e em complexos moleculares [6].

1.2.1. Níveis de energia dos íons terras raras

Devido à contração lantanídea e a camada 4f não ser a mais externa dos átomos de TR, mas sim a 5s, 5p e 6s, em que as ligações químicas entre os íons TR^{3+} e os átomos da matriz hospedeira ocorre efetivamente com a camada de valência 5d e 6s dos TR^{3+} e com a camada de valência dos átomos hospedeiro, isto resulta em pequenas influências do campo cristalino sobre a camada 4f, isso pelo fato das camadas mais externas blindarem os elétrons 4f, fazendo com que o espectro de absorção e emissão dos íons terra não sofra grandes variações no níveis de energia, quando acrescentado em uma matriz vítrea ou cristalina por exemplo.

Em 1963 Dieke e Crosswhite realizam um estudo sobre a influência do campo cristalino sobre os níveis de energia dos íons TR^{3+} em um cristal de Cloreto de Lantânio ($LaCl_3$) [38]. Este trabalho resultou em um diagrama de níveis de energia para os íons de lantanídeos na forma de oxidação trivalente, o diagrama permite a identificação rápida dos níveis de energia em novos hospedeiros, e tem sido uma ferramenta crucial na concepção de materiais adequados para fósforos ou lasers. Trabalhos posteriores foram realizados com matrizes distintas, obtendo pequenas flutuações nos níveis de energia devido à composição do campo cristalino de cada hospedeiro [39]. A Figura 3 ilustra o diagrama obtido por Dieke e Crosswhite.

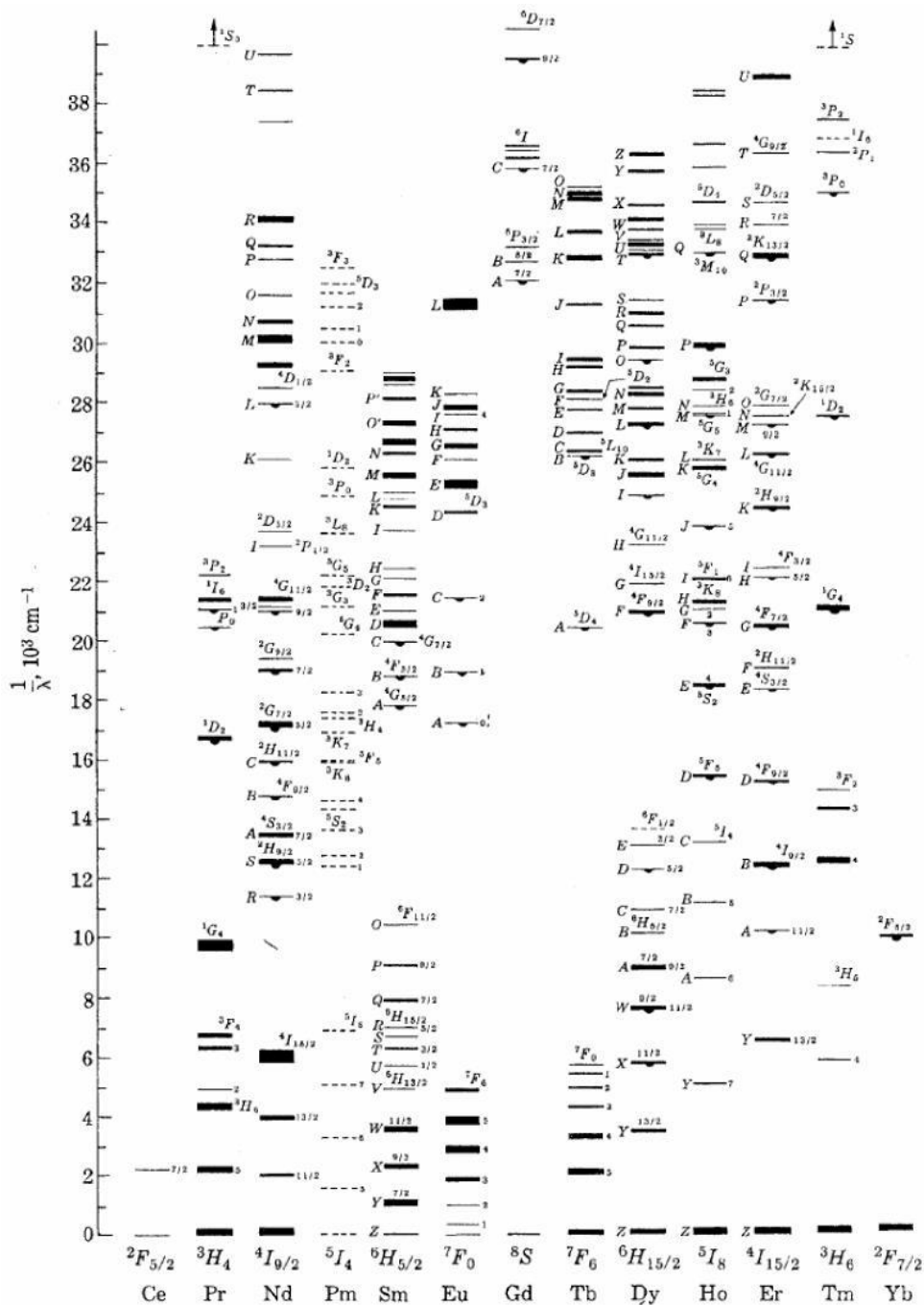
O diagrama de níveis de energia dos íons livre de TR^{3+} ligados a uma matriz hospedeira, do tipo vítrea ou cristal, tem a dinâmica descrita aproximadamente pela hamiltoniana (H), que é composto por uma parte devido ao campo central H_o , e por várias outras interações, que são tratadas geralmente como perturbação H_c, H_{so}, H_{cc} .

$$H = H_o + H_c + H_{so} + H_{cc} \quad (1.4.1)$$

onde H_o representa a energia cinética dos elétrons da camada 4f que orbita sobre o núcleo a uma distância (r_i) sobre um potencial médio $U(r_i)$, tendo a dinâmica semelhante a de um átomo de hidrogênio. H_c representa as interações coulombianas do tipo atrativa e repulsivas dos elétrons, sendo responsável pelos termos ^{2S+1}L , onde L o momento angular orbital total, S o momento angular de spin total. Dessa forma, o momento angular devido a todos os elétrons $4f^n$ do íon é $J=S+L$. H_{so} que está relacionado com o acoplamento do campo magnético sentido pelo

elétron com o momento de dipolo magnético de spin. A interação spin-órbita (acoplamento Russell-Saunders) é responsável pelos níveis $^{2S+1}L_J$, que são obtidos combinando os estados com diferentes números quânticos L e S, de modo que as degenerescências do momento angular total são desdobradas em J níveis dados por $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. Por fim o termo H_{cc} , que descreve a interação do campo cristalino produzido pela rede do hospedeiro com os íons de terras raras e é responsável pelas características espectroscópicas mais interessantes de íons de TR^{3+} [40].

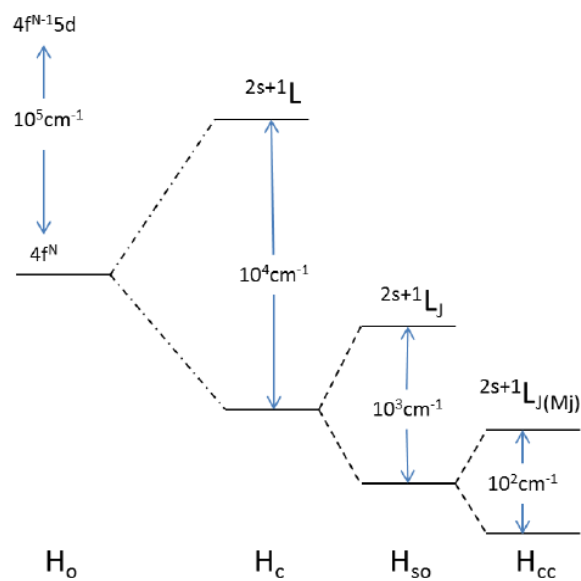
Figura 3 - Diagrama de energia obtido por Diex e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de $LaCl_3$.



Fonte - retirado da referência [36]

A interação entre o campo cristalino e elétrons divide cada nível J em $2J+1$ subníveis, conhecidos como subníveis de Stark, geralmente separados por $10-100 \text{ cm}^{-1}$. A separação dos subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema. A consequência disso resulta em transições estreitas, bandas fracas ou linhas afiadas e emissão que pode ser altamente eficiente. Figura 4 ilustra os termos da hamiltoniana, em uma representação esquematizada para cada interação.

Figura 4 - Representação esquemática e ordem de magnitude dos efeitos das interações intra-atômicas e de campo do ligando atuando em uma configuração $4f^N$ [40].



Fonte - retirado da referência [40].

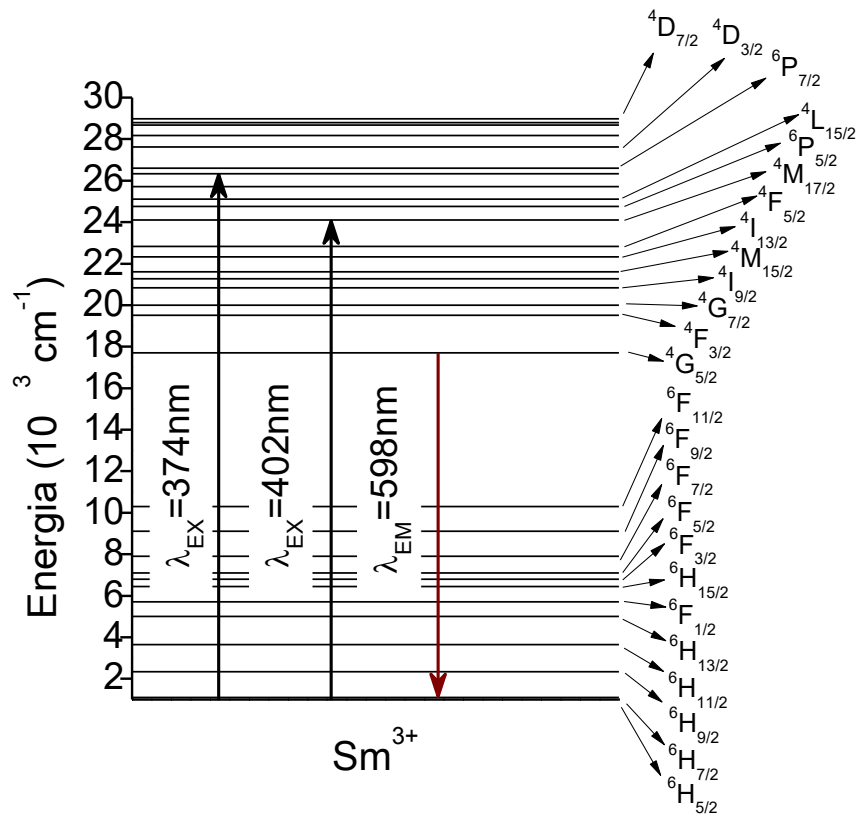
1.2.2. Íons de Samário (Sm^{3+})

O Samário é um elemento químico de símbolo Sm e número atômico igual a 62, com massa atômica 150,36u e com raio iônico de $0,97\text{Å}$. Faz parte do grupo das terras raras, com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$ em seu estado neutro. O estado eletrônico em que ele é frequentemente encontrado na natureza é o trivalente (Sm^{3+}) e bivalente (Sm^{2+}), onde Sm^{3+} é bastante estável em comparação com Sm^{2+} . Os íons Sm^{3+} podem atuar tanto como sensibilizador, bem como ativador [22] [30]. Quando Sm^{3+} é utilizado como sensibilizador, a transferência de energia ocorre através de dipolo-dipolo ou dipolo-quadrupolo, o mecanismo dependendo das matrizes hospedeiras [22].

Uma das características do íon de Sm^{3+} são os seus vários níveis de absorção, que vão desde o ultravioleta até o infravermelho do espectro eletromagnético, com maior ênfase nas transições ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ (em 374nm), ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ (em 402nm), ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$ (em 467nm) do

ponto de vista tecnológico. O mesmo tem $^4G_{5/2}$ como estado característico de emissão com uma forte emissão no laranja. A figura 5 ilustra o diagrama de níveis de energia para o íon de Sm^{3+} , com algumas possíveis absorções e emissão.

Figura 5 - Diagrama parcial de níveis de energia do íon Sm^{3+} indicando algumas possíveis transições de absorção e emissão.



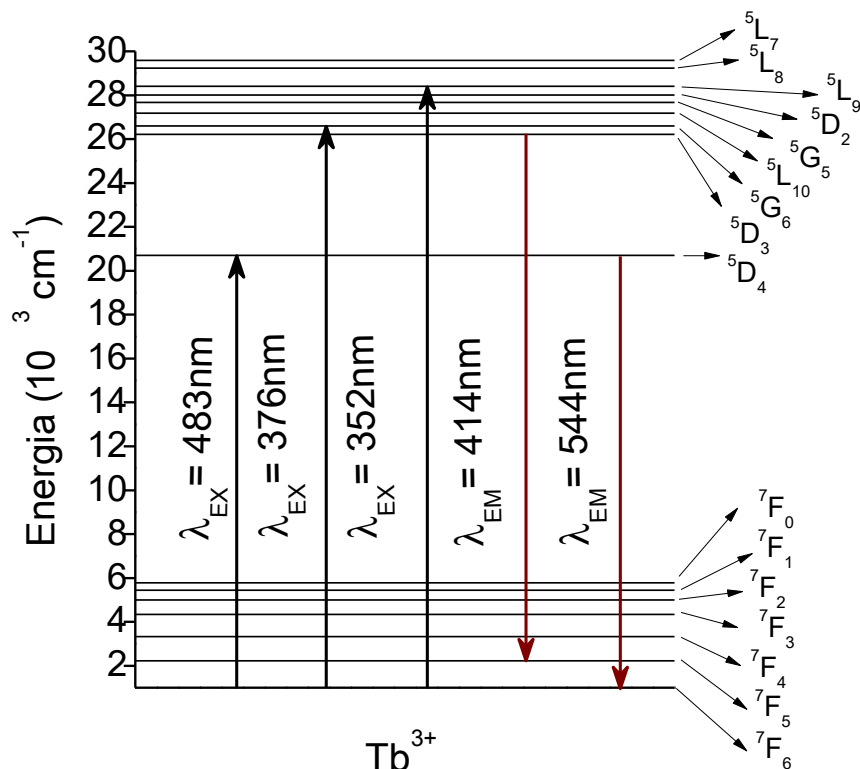
Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Devido suas propriedades físicas e químicas, os íons de Samário são aplicados na iluminação de estado sólido como LEDs [5], WLEDs [26], em lâmpadas de eletrodos de carbono na indústria cinematográfica (juntamente com outros metais das terras raras) [41], no desenvolvimento de lasers ajustáveis no visível [16] e usado em vidro óptico para absorver a luz infravermelha [27], para dopar cristais de CaF_2 para uso em máscaras óticas ou lasers. Pode ser usado como absorvedor de nêutrons em reatores nucleares, em liga de samário-cobalto, SmCo_5 é usado para a produção de ímãs permanentes com resistência á desmagnetização elevada, maior do que qualquer outro material magnético. O óxido de samário é usado como catalisador para a desidratação e desidrogenação do etanol. Além disso, os compostos de samário atuam como sensibilizadores para os fósforos expostos ao infravermelho.

1.2.3. Íons de Térbio (Tb^{3+})

O Térbio é um elemento químico de símbolo Tb e de número atômico igual a 65, com massa atômica 158,9u e com raio iônico de 1,00Å. Faz parte do grupo dos terras raras, com configuração eletrônica $[Xe] 4f^9 6s^2$ no seu estado neutro. Na forma trivalente sua configuração é $[Xe] 4f^8$. O estado eletrônico em que ele é frequentemente encontrado na natureza é o trivalente (Tb^{3+}) e tetravalente (Tb^{4+}). Uma característica do Térbio como também no Samário são os vários níveis de energia possíveis para bandas de absorção, que vão desde o ultravioleta até o infravermelho do espectro eletromagnético, com maior ênfase nas transições $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ (em 368nm), $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (em 376nm), $^7F_6 \rightarrow ^5G_4$ (em 483nm), do ponto de vista tecnológico. As linhas de emissão do íon Tb^{3+} sob o comprimento de onda de excitação em três regiões, a primeira centrada em baixa energia em torno de 621nm (vermelho), a segunda em 544nm (verde) com a maior eficiência de luminescência e a terceira em torno de 489nm (azul). A Figura 6 apresenta o diagrama de níveis de energia para o íon de Tb^{3+} , com alguns dos comprimentos de onda possíveis de absorção e emissão.

Figura 6 - Diagrama parcial de níveis de energia do íon Tb^{3+} indicando algumas possíveis transições de absorção e emissão.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Os íons Tb^{3+} atuam como um eficiente sensibilizador em matrizes hospedeiras cristalinas e vítreas quando codopadas com íons Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} ou Er^{3+} . Ele também fornece uma plataforma conveniente para o estudo das interações íon-íon em diferentes matrizes. Devido suas características luminescentes os íons de Térbio são aplicados em pigmento verde em tubos de raios catódicos [12], desenvolvimento de lasers ajustáveis no visível (verde) [28]. Junto de outros íons de terra raras codopados em matriz hospedeiras é possível a aplicação em diodo emissores de luz branca [29], guias de ondas, dispositivos de exibição de emissão de campo, em matrizes cristalina de $GdMgB_5O_{11}$ é utilizado como fósforo de lâmpada emissora no verde e outros hospedeiros como $GaTaO_4$, Gd_2SiO_5 e $Gd_3Ga_5O_{12}$ dopados com íons Tb^{3+} são utilizados como fósforos de armazenamento de raios X [6] [42]. Tb^{3+} é amplamente utilizado como uma sonda fluorescente no estudo de sistemas biológicos. Por exemplo, em substratos biológicos tais como tRNA de levedura, os íons de magnésio são efetivamente substituídos por íons Tb^{3+} como evidenciado pela intensidade de emissão da transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ do Tb^{3+} .

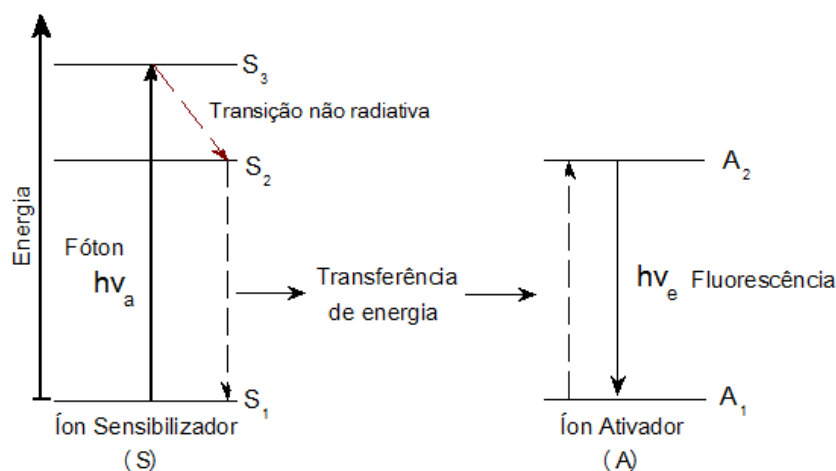
1.3. Interação da radiação eletromagnética em matrizes vítreas dopadas com íons de terras raras

Os dispositivos fotônicos utilizam materiais sólidos dopados com íons de terras raras devido a sua capacidade de absorver e emitir radiação eletromagnética na região do espectro óptica. Esta capacidade está relacionada as transições eletrônicas dos elétrons da camada 4f que passam a ser permitidas através da interação dos íons de terras raras com o campo cristalino do hospedeiro. Tais transições são de caráter predominante por interação dipolo elétrico, mas também podem ocorrer via mecanismo de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, porém com intensidades muito menores (no mínimo uma ordem de magnitude). Quando estas transições ocorrem somente envolvendo luz, estamos nos referindo a transições radiativas, ou emitindo fluorescência/luminescência. Contudo, se o processo é realizado por modos de vibração da rede hospedeira, ou seja, por fônons, sem envolver a emissão ou absorção de luz, chamamos esta transição de não radiativa, através de uma relaxação por multifônons. Também pode haver transições eletrônicas devido à interação entre dois ou mais íons sem que haja a participação de fótons ou fônons no processo, chamados de relaxação cruzada e transferência de energia. Do ponto de vista dos dispositivos luminescentes, a transferência ou compartilhamento de energia entre íons é a manifestação mais importante dessa interação.

1.4. Transferência de energia

Para um melhor entendimento, suponha que existam duas espécies de íons codopados em uma matriz, denominados de sensibilizador (S) e ativador (A). Considere que o íon (S) seja excitado por um fóton de energia $h\nu_a$, capaz de promover o íon (S) do seu estado fundamental S1 para um estado de maior energia S3. Através de uma transição não radiativa o íon excitado relaxa para o estado S2, tendo neste momento uma relação de ressonância, ou seja, estados de energia equivalentes, com a outra espécie de íon presente na matriz, conforme ilustrado no diagrama do nível de energia simplificado na Figura 7. Assim o sistema de íons (S) retorna do estado excitado S2 para o estado fundamental S1 libertando a sua energia para trazer o sistema de íons (A) do estado fundamental A1 para o estado excitado A2. A transferência de energia entre o (S) e o sistema (A) é puramente não radioativa, isto é, nenhum fóton aparecerá no sistema durante a transferência. A transição radiativa está presente quando o ativador excitado, relaxa para o estado fundamental por uma emissão de um fóton ($h\nu_e$). Este processo é considerado transferência ressonante quando as posições dos níveis de energia do sensibilizador e sistemas ativados tem uma superposição acentuada.

Figura 7 - Nível de diagrama de energia simplificado para a transferência de energia não radiativa ressonante



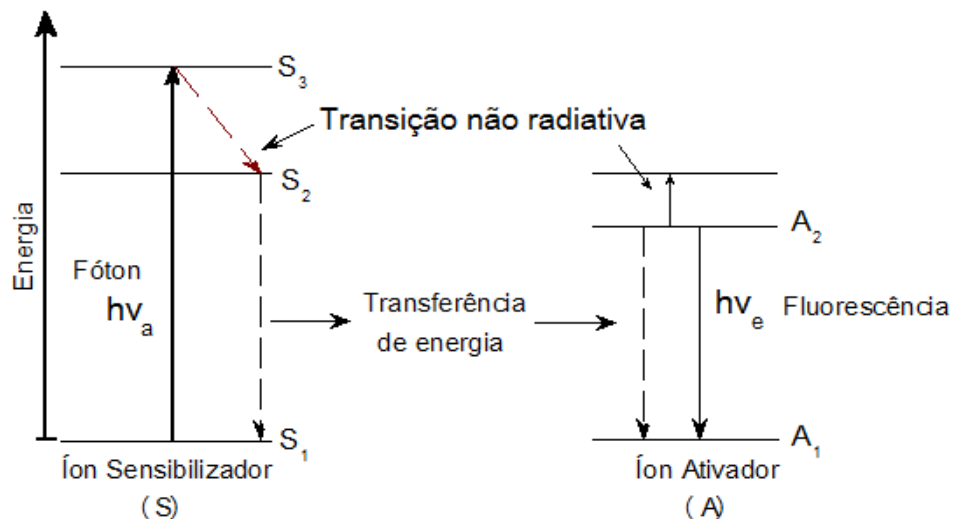
Fonte - adaptado da fonte [14].

A energia também pode ser transferida como um processo não ressonante. Este é provavelmente o mais comum a ocorrer, porque geralmente os níveis de energia que as transferências de energia ocorrem não coincidem. Nesta situação, a emissão de um ou mais fônons é necessária para coincidir com a diferença de energia, como mostrado na Figura 8.

Além disso, o descompasso de energia é importante na condução do processo em uma direção particular, uma vez que a energia raramente pode ser conservada pela transição eletrônica sozinha. Finalmente, os processos envolvendo a emissão de fônons são muito mais rápidos do que as transições que requerem a absorção de fótons [15].

O processo de transferência de energia adquiriu grande importância tecnológica nos campos da optoeletrônica e da fotônica devido ao seu ponto de vista de aplicação tecnológica. Com isso, várias teorias foram desenvolvidas para explicar a probabilidade dessa transferência. Entre estes, duas teorias se destacam: a de D. L. Dexter em 1953 [13] e a de M. Inokuti e F. Hirayama em 1965 [31]. Estas teorias serão agora descritas.

Figura 8 - Nível de diagrama de energia simplificado para transferência de energia não ressonante e não radiativa.



Fonte - adaptado da fonte [14].

1.4.1. Transferência de energia ressonante (modelo de Dexter)

A teoria de transferência de energia ressonante de Dexter, tem como objetivo examinar o mecanismo do processo pelo qual a energia de excitação é transferida de um sensibilizador (S) para um ativador (A), e qual a eficiência em função da temperatura e das concentrações do ativador e sensibilizador [13].

Sabe-se que a teoria de ressonância sobre a transferência de energia não é nova. Outros autores conseguiram demonstrar o mecanismo em gases, líquidos (Franck e Caio) e moléculas orgânicas por exemplo. Entretanto os trabalhos anteriores a Dexter, por exemplo, Forster em sistemas orgânicos comuns, se preocupou com a ressonância entre duas transições permitidas (dipolo elétrico). O que Dexter faz em sua teoria da luminescência sensibilizada em sólidos

inorgânicos, é ampliar a teoria para transferência por meio de transições proibidas que seja responsável pela transferência em todos os sistemas inorgânicos ainda investigados. Segundo Dexter, a transferência ressonante pode ser obtida entre uma transição permitida no sensibilizador e uma transição proibida no ativador, ou seja, os mecanismos de transferência de importância são, por ordem de força decrescente, a sobreposição dos campos de dipolo elétrico do sensibilizador e do ativador, a sobreposição do campo dipolo do sensibilizador com o campo quadrupolo do ativador e os efeitos de troca, como está detalhado na referência [13].

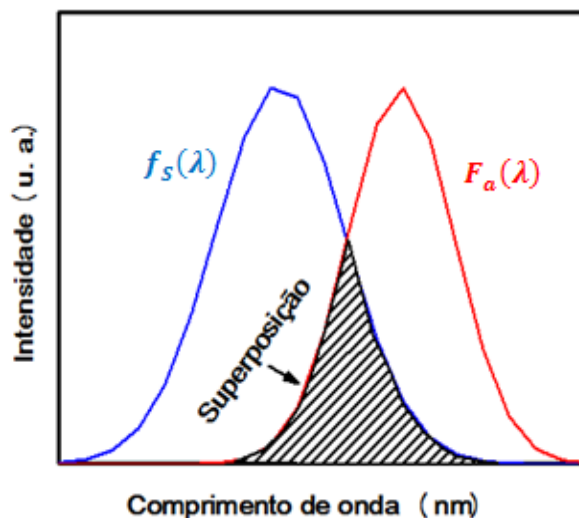
A expressão para a probabilidade de transferência de energia dipolo-dipolo elétrica entre doadores e aceptores é dada pelo modelo de Foster-Dexter [49]:

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \frac{3hc}{4\pi n^4} \left(\frac{1}{R_{SA}} \right)^6 \sigma_S \int f_S(\lambda) F_A(\lambda) \lambda^2 d\lambda \quad (1.4.1)$$

onde τ_S é o tempo de vida radiativa do sensibilizador, n é o índice de refração do hospedeiro, σ_S é a secção transversal de absorção do sensibilizador, R_{SA} é a separação espacial sensibilizador-aceitador, $f_S(\lambda)$ e $F_A(\lambda)$ são as funções de forma de linha normalizada para a emissão sensibilizador e absorção do ativador, h , c e λ são a constante de Planck, a velocidade da luz e o comprimento de onda, respectivamente.

Com essa expressão se resume toda a teoria de transferência de energia ressonante. Ela indica que a probabilidade de ocorrer a transferência entre um sensibilizador e um ativador é proporcional à superposição dos espectros de emissão $f_S(\lambda)$ do sensibilizador e de absorção do ativador $F_A(\lambda)$ normalizados $\int_0^\infty f_S(\lambda) d\lambda = \int_0^\infty F_A(\lambda) d\lambda = 1$, como ilustra a figura 9.

Figura 9 - Sobreposição do espectro de emissão do sensibilizador com o espectro de absorção do ativador.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A equação acima pode ser simplificada definindo uma distância de interação crítica R_0 :

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left(\frac{R_0}{R_{SA}} \right)^6 \quad (1.4.2)$$

onde R_0 incorpora todos os parâmetros restantes, exceto τ_S e R_{SA} . Isto implica que dois íons a uma distância R_0 transferirão as energias de excitação a uma taxa de um por segundo. Este raio corresponde ao caso quando $P_{SA} \cdot \tau_S = 1$, isto é, a taxa da probabilidade de transição é comparável à transição radiativa do nível. Neste caso o raio crítico é definido como $R_{SA} = R_0$.

Para o modelo atual, um caso simples da interação entre vizinhos mais próximos foi usado, ou seja, apenas os sensibilizadores excitados que tinham um ativador como seu vizinho foram considerados. Portanto, somente a fração $N_A/(N_A + N_S)$ de todos os sensibilizadores está na situação. Na expressão, N_A e N_S são as concentrações do ativador e sensibilizador, respectivamente [14].

Uma determinação precisa da distância vizinha mais próxima R_{SA} em um corpo é difícil. No entanto, Quimby et al. [43] mostraram usando argumentos estatísticos elementares que a fração p de íons tendo um íon vizinho dentro de uma distância R é dada por:

$$p = 1 - e^{-N_t(4\pi/3)R_{SA}^3} \quad (1.4.3)$$

onde N_t é a soma das concentrações do íon sensibilizador e do ativador. Assim, o raio R foi escolhido como a distância dentro da qual existe uma probabilidade $(1 - 1/e)$ de encontrar um vizinho. Para uma distribuição aleatória, a distância dos íons sensibilizadores e dos ativadores pode ser estimada por:

$$R_{SA} \cong \frac{0.62}{\sqrt[3]{N_A + N_S}} \quad (1.4.4)$$

1.4.2. Transferência de energia pelo mecanismo de intercâmbio da luminescência do doador (modelo de Mitio Inokuti e Fumio Hirayama)

O modelo Inokuti-Hirayama (IH) é aplicado para demonstrar o comportamento não exponencial dos perfis de decaimento da luminescência do sensibilizador como funções da concentração do ativador, para transferência de energia pelo mecanismo de troca e também para explicar a interação íon-íon. Espera-se que o resultado forneça uma base sólida e quantitativa para a análise de dados experimentais para este tipo de transferência de energia, tal como a fórmula de Forster [15] faz há muito tempo para a transferência dipolo-dipolo.

Para os autores, os resultados indicam, em particular, que a medição cuidadosa do tempo de decaimento é de vital importância para a obtenção de um conhecimento completo da

transferência de energia pelo mecanismo de troca. De acordo com este modelo, a intensidade de fluorescência $I(t)$ é dada por:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_S} - \gamma \left(\frac{t}{\tau_S} \right)^{3/S} \right] \quad (1.4.2.1)$$

onde t é o tempo após a excitação, I_0 é a intensidade inicial normalizado, τ_S é o tempo de vida útil de Tb^{3+} na amostra dopada, S é o parâmetro de interação multipolar, que tem os seguintes valores: $S = 6$ para interação elétrica dipolo-dipolo (EDD), $S = 8$ para interação elétrica dipolo-quadrupolo (EDQ) e $S = 10$ para interação elétrica quadrupolo-quadrupolo (EQQ) e γ é o parâmetro de transferência de energia. A distância de transferência crítica R_0 pode ser calculada a partir do parâmetro de ajuste γ pela seguinte equação:

$$\gamma = \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) N_A R_0^3 \quad (1.4.2.2)$$

onde N_A é a concentração do ativador Sm^{3+} , Γ é a função gama de Euler (com base no tipo de interação, os valores Γ são dados como 1.77 para o tipo EDD, 1.43 para o tipo EDQ e 1.30 para o tipo EQQ. Se a concentração for dada em moles por litro é usado, então $R_0 = 7.346 C_0^{-1/3}$. Onde C_0 é um parâmetro chamado de concentração crítica de transferência.

O parâmetro microscópico de transferência de energia Tb^{3+}/Sm^{3+} , C_{SA} , está relacionado à distância crítica de interação para transferência de energia, R_0 , como [14]:

$$C_{SA} = \frac{(R_0)^S}{\tau_{SA}} \quad (1.4.2.3)$$

1.5. Medida de Cor

O olho humano é entendido como um detector natural de radiação eletromagnética limitado no intervalo de 380 a 700nm. A compreensão das cores pelo sistema visual humano é formada por estímulos eletromagnéticos, que chega a retina através de emissões ou reflexões de corpos, que são captadas através de células sensíveis a intensidade e a frequências do espectro visível, denominadas de cones. Estes cones são compostos por três tipos, onde cada um possui uma sensibilidade predominante aos comprimentos de onda na região de 670nm, 536nm e 430nm relacionados à região do vermelho, verde e azul respectivamente. Essas três cores (*Red*, *Green* e *Blue*) podem ser combinadas formando várias cores perceptíveis pelo sistema humano [8].

Em 1931, a partir de vários experimentos, a CIE (*Commission Internationale l'Éclairage*) criou o diagrama de cromaticidade CIE, com base na percepção de cores do olho humano, ilustrada na figura 11. Com este diagrama é possível reproduzir as cores do espectro

visível, porém não é possível reproduzir todas as cores visíveis pelo olho humano utilizando a combinação do padrão RGB, assim a CIE desenvolveu um novo padrão a partir da combinação criteriosa de um conjunto de funções (x, y e z) chamadas de funções de cores correspondentes. As funções x, y e z são definidas como:

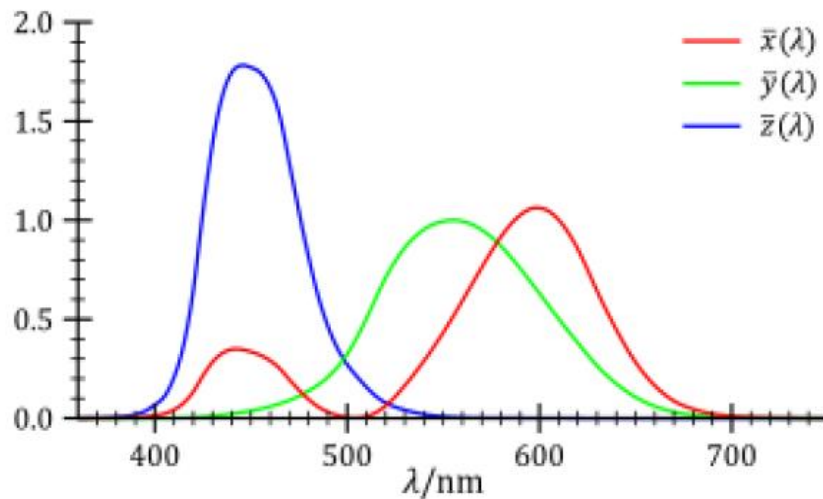
$$x = \int \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1.5.1)$$

$$y = \int \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.5.2)$$

$$z = \int \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1.5.3)$$

onde $\phi(\lambda)$ corresponde á curva de emissão normalizada da fonte de luz que chega aos olhos e que \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} correspondem ás distribuições espectrais apresentadas na figura 10.

Figura 10 - Curvas das cores padrões CIE para \bar{x} , \bar{y} e \bar{z}



Fonte - retirado da referência [44].

Para obter qualquer cor espectral desejada basta apenas duas coordenadas, na maioria dos trabalhos definidas por X e Y. Essa relação pode ser escrita pela equação:

$$X + Y + Z = 1 \quad (1.5.4)$$

onde as grandezas X, Y e Z são denominadas coeficientes tricromáticos.

As coordenadas X, Y e Z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

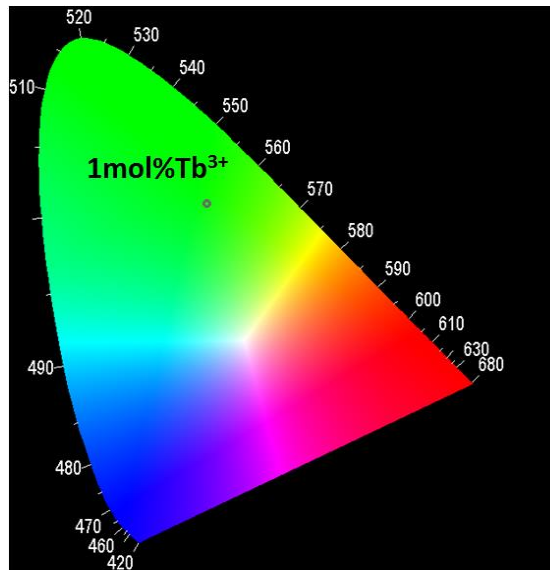
$$X = \frac{x}{x+y+z} \quad (1.5.5)$$

$$Y = \frac{y}{x+y+z} \quad (1.5.6)$$

$$Z = \frac{z}{x+y+z} \quad (1.5.7)$$

onde XY determina a cromaticidade da cor e Z representa o seu brilho.

Figura 11 - O contorno do diagrama de cromaticidade representa os comprimentos de onda do espectro visível e no seu interior são encontradas as cores obtidas pela combinação destas frequências.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os materiais utilizados em nossos experimentos, e o método de preparação das amostras, bem como uma breve discussão sobre as técnicas de caracterização destes materiais.

2.2. Amostras de Fluorogermanato

As amostras utilizadas nesse trabalho foram produzidas no laboratório de Química e Física do departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Em sua preparação, foram utilizados os reagentes de Fluoreto de Chumbo (PbF_2), Fluoreto de Cádmiu (CdF_2), ambos com alta pureza, produzido pela Aldrich, e vidrados Metagermanato de chumbo (PbGeO_3), formado pelo óxido de chumbo (PbO) e óxido de Germânio (GeO_2). Reagentes de partida foram misturados num almofariz de ágata utilizando n-heptano como meio de homogeneização. Após fusão num cadinho de Au/Pt aberto a 800°C durante 30 minutos em ar, o líquido foi derramado em moldes de grafite à temperatura ambiente. Alguns tratamentos de 30 minutos de recozimento com temperaturas por volta da transição de vidro foram realizados. As amostras vítreas foram preparadas na porção $80\%\text{PbGeO}_3:10\%\text{PbF}_2:10\%\text{CdF}_2$. Íons de terras raras foram introduzidos na matriz hospedeira sob a forma de óxidos. Nesse caso foram utilizados óxidos de Samário (Sm_2O_3) e óxidos de Térbio (Tb_4O_7) individualmente (dopante) e combinados (codopante) em concentrações distintas. O material hospedeiro apresenta uma boa qualidade óptica, que é estável contra a umidade atmosférica, e que exibe uma baixa atenuação óptica de $0,4\mu\text{m}$ - $5,0\mu\text{m}$, na região espectral. O material também exibe uma elevada solubilidade que permite maior incorporação de concentrações dos lantanídeos mantendo uma alta estabilidade térmica contra cristalização. O processo de produção do vidro Fluorogermanato pode ser encontrado na dissertação do L. A. Bueno [45]. Já a produção das amostras, pode ser vista com mais detalhes nas referências [46] [8].

Tabela 3 - Valores da concentração molar dos íons TR^{3+} para as amostras produzidas e utilizadas neste trabalho.

Sm^{3+} (mol%)	Tb^{3+} (mol%)	Sm^{3+} (mol%)	Tb^{3+} (mol%)
1,00	0,00	0,00	1,50
1,00	0,25	0,20	1,50
1,00	0,50	1,00	1,50

1,00	0,75	0,00	1,00
1,00	1,00	--	--
1,00	1,25	--	--
1,00	1,50	--	--

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

2.3. Técnicas de Caracterização

2.3.1 Densidade

No processo de caracterização de materiais ópticos não cristalinos codopados com óxidos de íons de terras raras, a densidade é considerado uma propriedade importante, pois a incorporação de óxidos intermediário na estrutura do vidro aumenta a quebra de ligação química entre os átomos da rede devido o princípio de eletrostática de repulsão entre os íons de terras raras que se encontram mais próximos, isso em média acarreta na diminuição da densidade, conseqüentemente afetando as propriedades ópticas do vidro, tais como, índice de refração, absorção e a seção de choque de absorção e emissão, todos dependentes da densidade dos centros absorvedores dos íons terras raras [47].

Com a finalidade de investigar a incorporação de óxidos de Térbio (Tb_4O_7) e Samário (Sm_2O_3) no vidro fluorogermanato, utilizamos o método de Arquimedes. Tal princípio estabelece que: quando um corpo está total ou parcialmente submerso em um fluido uma força de empuxo \vec{F}_E exercida pelo fluido age sobre o corpo. A força é dirigida para cima e tem um módulo igual ao peso $m_L g$ do fluido deslocado pelo corpo [48].

$$F_E = P_E = m_L \cdot g \quad (2.3.1.1)$$

onde m_L é a massa do fluido ou líquido deslocado pelo corpo, e g é aceleração gravitacional. A densidade absoluta de uma substância por definição é a quantidade de massa em uma unidade de volume:

$$densidade = \frac{massa}{volume} \quad (2.3.1.2)$$

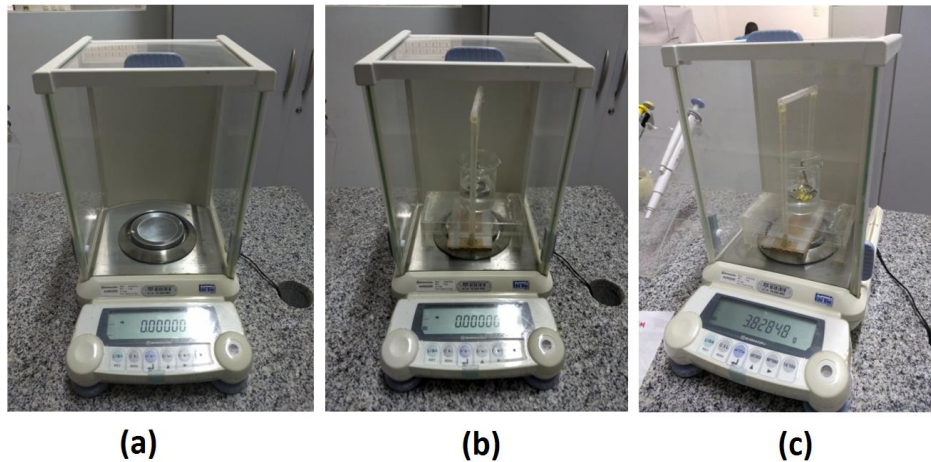
O princípio de Arquimedes está baseado no cálculo do peso aparente (P_{AP}) [48]. O peso aparente de um corpo está relacionado ao peso real (P_R) e á força de empuxo (F_E) através da equação:

$$P_{AP} = P_R - F_E \quad (2.3.1.3)$$

Para obter o peso real das amostras utilizamos uma balança digital *Shimadzu A UW220D*, como ilustra a figura 12(a), e para obter o peso aparente utilizamos três líquidos distintos como meio para a imersão: glicerol, água destilada e acetona, com respectivamente valores de

densidade: $d_G = 1,2613\text{g/cm}^3$, $d_D = 0,9982\text{g/cm}^3$ e $d_A = 0,7910\text{g/cm}^3$, de acordo com a literatura [49] (fig.12(b)). Com o aumento da densidade, maior a resistência da penetração das amostras no líquido, consequentemente valores distintos para a força de empuxo (fig.12(c)).

Figura 12 - (a) balança digital *Shimadzu A UW220D* calibrada, (b) balança contendo o recipiente com o líquido de medição e o suporte para a amostra (c) realização da medição da amostra imersa no líquido.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

O procedimento experimental utilizado para obter os valores da densidade, está detalhado na referência [50]. Para calcular a densidade de todas as amostras utilizamos a relação:

$$d_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{ap}} \right) \cdot d_L \quad (2.3.1.4)$$

onde d_C é a densidade do corpo ou amostra, d_L é a densidade do líquido, m_C , m_L e m_{ap} é a massa: do corpo, do líquido e aparente, respectivamente. Primeiramente, medimos as massas das amostras, e em seguida medimos as amostras imersas em um líquido, para assim calcular a densidade de todas as amostras.

A concentração molar também foi obtida para o sistema 80%PbGeO₃-10%PbF₂-10%CdF₂: x%Sm₂O₃/x%Tb₄O₇ pela relação entre concentrações, expressa pela equação:

$$\rho \cdot T \cdot 1000 = m \cdot MM \quad (2.3.1.5)$$

onde ρ é a densidade obtidas em g/cm³, T é o título (%/100), 1000 é para transformar cm³ em litros, m é a concentração molar dado em mol/l e MM é a massa molecular dado em g/mol. Também determinamos a concentração de íons terras raras em vidros dado pela equação:

$$N_T = \frac{(p/p)}{100\%} (2) \rho \left(\frac{N_A}{P_M} \right) \quad (2.3.1.6)$$

onde N_T é a concentração total de íons terras raras no vidro em íons/cm³, (p/p)/100% relação de concentração percentual, o fator (2) só é introduzido para considerar que são dois íons de terras raras em cada molécula de TR₂O₃. N_A é o número de avogrado e P_M é o peso molecular (= massa molecular total da substância). Os valores medidos e calculados são demonstrados e discutidos na seção 3.1.2 do capítulo 3.

2.3.2. Espectroscopia de absorção, excitação e emissão das amostras vítreas.

Em sistemas de materiais ópticos dopados com íons de terras raras, as propriedades espectroscópicas, como as transições eletrônicas de absorção e emissão assim como o tempo de vida dos estados eletrônicos excitadas, podem ser bem investigadas por espectroscopia de luminescência [47].

Com o propósito de estudar as possíveis transições eletrônicas de absorção dos íons de Sm³⁺ e Tb³⁺ dopados na matriz de fluorogermanato, foram obtidas as medidas de transmitância e convertidos para o coeficiente de absorção, através da lei de Lambert - Beer [47]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)L] \quad (2.3.2.1)$$

onde $I(\lambda)$ é a intensidade medida da luz transmitida após percorrer um comprimento L e $I_0(\lambda)$ é a intensidade de luz incidente na amostra. Como L tem a dimensão de um comprimento (L), o coeficiente de absorção α tem a dimensão L⁻¹ e é usualmente medido em cm⁻¹. O coeficiente de absorção está relacionado com a parte imaginária do índice de refração $n_i(\lambda)$ por

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} n_i(\lambda). \quad (2.3.2.2)$$

As medidas de absorção, excitação, luminescência e tempo de vida foram realizados no laboratório de espectroscopia do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos (GFFC) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Para as medidas de absorção deste trabalho foram utilizados dois espectrofotômetros. Um PerkinElmer - LAMBDA 1050 UV-Vis-NIR, composto por uma lâmpada de deutério capaz de excitar de 340nm até 800nm e uma de Tungstênio capaz de excitar de 340nm até 3000nm, e um Shimadzu-UV-3600 UV-Vis-NIR, composto com uma lâmpada de deutério e uma de Halogênio capaz de excitar de 185nm até 3300nm. O primeiro espectrofotômetro é configurado com detectores InGaAs capaz de detectar de 700nm a 1000nm em intervalos de 0.1nm, um PM capaz de detectar de 165nm até 1000nm em intervalos de 0.1nm e um Pbs capaz de detectar de 1600nm até 3300nm. Já o segundo espectrofotômetro apenas com InGaAs e o PM. Ambos os espectrofotômetros utilizando um computador com um software característico para o processamento e interpretação dos dados obtidos.

Para esta dissertação, as medidas de absorção foram realizadas em duas partes. Na primeira parte, medimos as amostras de vidro fluorogermanato dopadas como Sm_2O_3 ou Tb_4O_7 em 1mol% a temperatura ambiente no intervalo de 300nm a 1800nm utilizando o espectrofotômetro Shimazu-UV-3600. Para a segunda parte utilizou-se amostras de vidro fluorogermanato codopados com 1mol% de Sm_2O_3 mais xmol% de Tb_4O_7 com $x= 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ e 1.50 com o espectrofotômetro PerkinElmer - LAMBDA 1050 no intervalo de 300nm a 3000nm. A figura 13 e 14 ilustra os dois equipamentos utilizados na pesquisa.

Figura 13 - Espectrofotômetro PerkinElmer - LAMBDA 950 UV-Vis-NIR.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 14 - Espectrofotômetro Shimazu-UV-3600 UV-Vis-NIR.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Sabe-se que quando a radiação eletromagnética é incidida nas amostras, parte dessa radiação é absorvida pelos íons de Sm^{3+} e Tb^{3+} que compõem as amostras, exibindo várias bandas de absorção não homogeneamente ampliadas devido às transições f-f dos seus estados fundamentais $^6H_{5/2}$ e 7F_6 , para os vários estados excitados. O processo de bombeamento inicia-se do maior comprimento de onda para o menor comprimento de onda, ou de menor energia para maior energia, isso para que a leitura dos níveis de energia seja medida gradualmente.

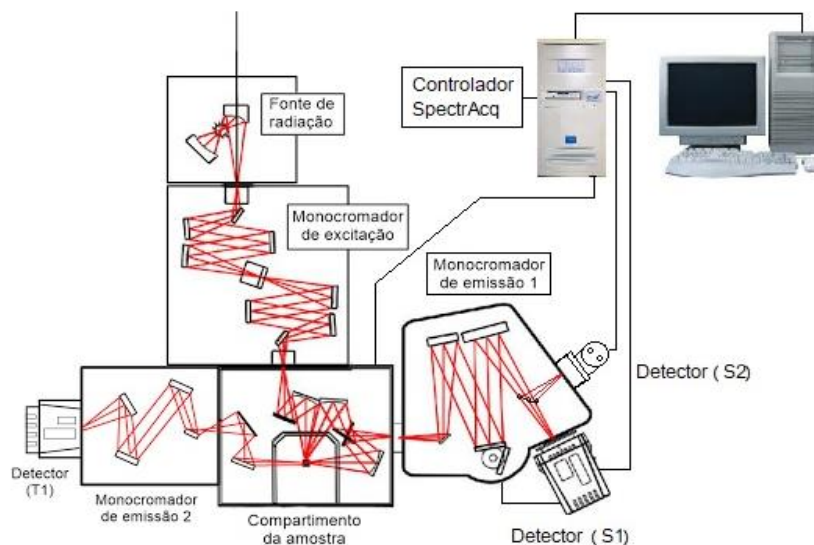
A maioria dos trabalhos publicados utilizando o Sm^{3+} ou Tb^{3+} como dopante excita com alta energia já que os íons têm características a emissão forte no laranja-avermelhado e verde decorrente da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (598nm) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544nm), respectivamente. Para obter as bandas capazes de excitar o Sm^{3+} e Tb^{3+} no ultravioleta e visível com maior nitidez em relação ao espectro de absorção, obtivemos o espectro de excitação monitorando a emissão da banda 598nm associada ao Sm^{3+} e 544nm associada ao Tb^{3+} para assim selecionar o comprimento de onda de excitação apropriado para registrar os espectros de luminescência dos vidros fluorogermanatos.

Diferente do processo de absorção que excita os elétrons com energia correspondente a diferença de energia do estado fundamental para o estado excitado, no processo de excitação faz necessário excitar os elétrons com uma energia acima do estado ${}^4G_{5/2}$ e 5D_4 , para que os elétrons excitados decaiam dos estados de maior energia para o estado de emissão ${}^4G_{5/2}$ e 5D_4 podendo obter a emissão 598nm e 544nm, respectivamente. As medidas de excitação foram realizadas usando as amostras dopadas com 1mol% bombeando de 300 a 550nm em temperatura ambiente com um espectrofluorímetro Horiba do modelo Nanolog.

Para esta dissertação, as medidas de luminescência foram realizadas em duas partes, todas registradas em temperatura ambiente na região de 400 a 730nm, utilizando uma matriz fluorogermanato dopado ou codopado com Sm^{3+} e Tb^{3+} . Na primeira parte utilizamos dois conjuntos de amostras dopadas, uma com 1mol% de Sm_2O_3 excitado em 376, 402 e 483nm, e outra com 1mol% de Tb_4O_7 excitado em 376 e 483nm. Para a segunda parte utilizamos dois conjuntos de amostras codopadas, um conjunto de amostra codificado com 1.5mol% Tb_4O_7 /xmol% Sm_2O_3 , com $x=0.0, 0.2$ e 1.0 , e outro codificado com 1mol% Sm_2O_3 /xmol% Tb_4O_7 com $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$, e 1.50 , ambas excitados em 376 e 483nm.

O aparato experimental utilizado em nossas medidas foi um espectrofluorímetro Horiba do modelo Nanolog. O Nanolog do laboratório possui três detectores, o primeiro Hamamatsu R5509-73 possuindo uma banda de detecção entre 300 e 1700nm, o segundo Hamamatsu R928-P com detecção entre 185 a 900nm e o terceiro Tholabs Silício PDA 10A com detecção entre 200 e 1000nm. O Nanolog também conta com três ordens de grade: Grade 1: 1200 ranhuras/mm com range de 200 a 1700nm, Grade 2: 600 ranhuras/mm com range de 600 a 1100nm e Grade 3: 600 ranhuras/mm com range de 1000 a 2000nm. Dois monocromadores, um de excitação e o outro de emissão com três grades. Possui também uma lâmpada de Xênon com potencial de 450W, capaz de produzir fótons com range de 160 a 1050nm de comprimento de onda. Os filtros longpass, KV370, KV399, KV450 e KV500 foram utilizados para eliminar possíveis emissões da lâmpada.

Figura 15 - Aparato experimental das medidas de luminescência



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Os dados obtidos são enviados para o controlador *SpectrAcq* que é responsável por processar as informações obtidas, por sua vez, transfere as informações para um computador que detém o Software que opera toda o sistema, como ilustra a figura 15. Para tratar os resultados foi utilizado o programa *OriginPro 8.0*. Com os espectros de emissão normalizados e convertidos em documento de texto com formato (.txt). Com esses resultados também foram possíveis obter as coordenadas de cores CIE a partir da utilização do software *Spectra Lux*.

O tempo de decaimento de vida da fluorescência das amostras foi obtido utilizando o espectrofluorímetro Nanolog, com a mesma configuração para obtenção do espectro de excitação. Porém a lâmpada utilizada para a excitação é pulsada. As curvas de decaimento de fluorescência das amostras codopadas foram ajustadas de duas formas. A primeira, para as bandas 414 e 436nm do Tb^{3+} excitadas em 376 e 483nm, possuindo curvas de decaimento exponenciais ajustadas a partir do cálculo do tempo de vida médio, conforme a equação:

$$\tau_{med} = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)} \quad (2.3.2.3)$$

onde $I(t)$ representa a intensidade luminosa dos centros luminescentes Tb^{3+} no tempo t .

A segunda medição para a banda 544nm do Tb^{3+} excitadas em 376 e 483nm, possuindo curvas de decaimento não exponenciais ajustadas a partir dos parâmetros de Inokuti-Hirayama, conforme a equação:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_{SA}} - \gamma \left(\frac{t}{\tau_{SA}} \right)^{3/5} \right] \quad (2.3.2.4)$$

Os valores medidos e calculados para o tempo de vida dos centros luminescentes são listados e discutidos no capítulo 3.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Introdução

Ao longo do tempo vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando íons de Sm^{3+} e Tb^{3+} em matrizes distintas, explorando as características luminescentes desses íons. Recentemente I. Jlassi et al. [10] estudou o espectro de absorção e emissão pelos métodos de Judd-Ofelt, McCumber, Inokuti-Hirayama e coordenadas de cores CIE do vidro de fluoreto de fosfato de sódio dopados com diferentes concentrações de íons de Sm^{3+} excitados em 402nm. Os resultados revelam que o processo de transferência de energia é de natureza dipolo-dipolo e que em altas concentrações ocorre um declínio de emissão devido vários processos de relaxação cruzada.

Em 2015 C. R. Kesavulu et al. [51] estudou o espectro de absorção e emissão pelos métodos de Judd-Ofelt, Inokuti-Hirayama e diagrama de cromaticidade CIE para matriz de fosfato de zinco dopada com íon de Tb^{3+} excitado em 376nm. Os autores observaram que a intensidade de emissão do estado 5D_3 diminui com o aumento da concentração dos íons de Tb^{3+} , enquanto a intensidade da emissão verde do nível 5D_4 mostrou um aumento linear, e isto ocorre devido o processo de transferência de energia por relaxação cruzada entre os íons de Tb^{3+} do tipo dipolo-dipolo.

G. Laskshminaryana [11] demonstrou o ajuste de emissão do laranja-avermelhado para verde variando a concentração do íon de Sm^{3+} e a composição da matriz vítrea de aluminossilicato de oxifluoreto codopado com $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ excitado em 378nm. Entretanto, a análise de transferência de energia foi apenas utilizando tempo médio de decaimento da intensidade de emissão. Já U. Caldiño et al. [7] demonstrou o processo de transferência do térbio para o samário pelo análise de decaimento das curvas de emissão, a partir dos ajuste dos parâmetros de Inokuti-Hirayama demonstrando que a transferência de energia ocorre entre aglomerados de Tb^{3+} e Sm^{3+} através de um mecanismo de interação de curto alcance, de modo que uma interação dipolo-dipolo elétrica parece ser o mecanismo de transferência mais provável. Entretanto o mesmo utilizou uma matriz de alta energia de fônon, vidro de zinco aluminossilicato de sódio excitado com alta energia (318nm).

Estes trabalhos servem como referência para o que vamos apresentar neste capítulo 3. Porém, diferentemente deles, utilizamos uma matriz vítrea de baixa energia de fônon (fluorogermanato) excitada no ultravioleta (376nm) e no visível (483nm), com o objetivo de analisar o efeito causado na cromaticidade, pelos comprimentos de ondas de excitação, pela concentração molar dos íons terras raras e pelo processo de transferência de energia que ocorre

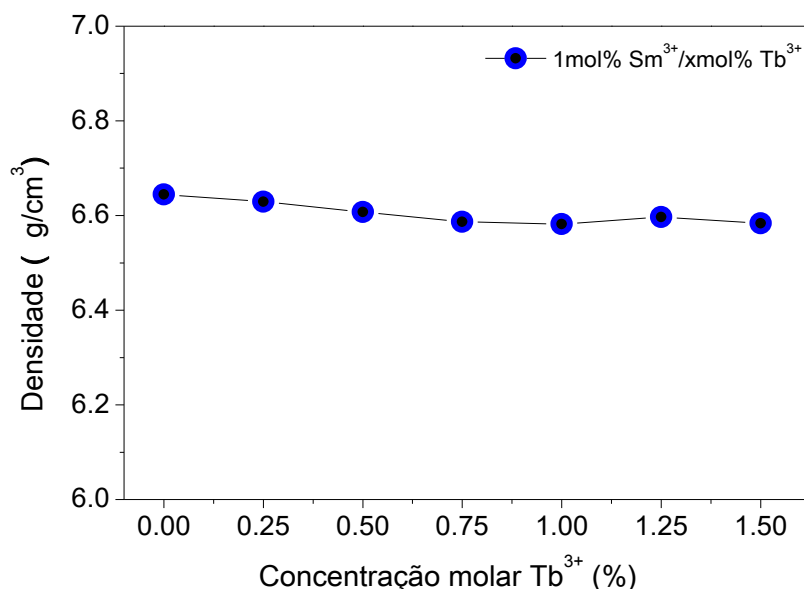
entre os íons de Sm^{3+} e Tb^{3+} . Para isto, utilizaremos o diagrama de níveis de energia como uma ferramenta de análise inicial para descrever as rotas possíveis no processo de transferência de energia e o diagrama de craticidade para ilustrar o efeito causado na cor predominante.

Inicialmente iremos demonstrar os resultados e as discussões de caracterização das amostras dopadas a partir de resultados da densidade, janela óptica, espectros de absorção, excitação e emissão. Depois iremos discutir o processo de transferência de energia para as amostras codopadas.

3.2. Densidade

Tendo a finalidade de investigar a incorporação de óxidos de Térbio (Tb_4O_7) e Samário (Sm_2O_3) no vidro fluorogermanato, utilizamos o método de Arquimedes para determinar a densidade das amostras ao variar a concentração dos íons dopantes. A figura 16 apresenta os resultados obtidos para a densidade das amostras codopadas em $1\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}/x\text{mol}\%\text{Tb}^{3+}$ de acordo com a seção 2.2.1.

Figura 16 - Valores médio de densidade das amostras de $1\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}/x\text{mol}\%\text{Tb}^{3+}$ obtidos a partir do método de Arquimede, imersas em três fluidos com densidades distintas.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Com os resultados obtidos, percebemos que não houve grande variação em função do aumento da concentração do térbio. Por tanto, a estrutura da rede cristalina não sofre grandes quebras, permitindo uma maior incorporação da concentração dos TR^{3+} na matriz hospedeira de fluorogermanato. Também podemos notar que as amostras possuem uma densidade elevada

devido aos componentes químicos que compõe a sua rede estrutural ($\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$), principalmente pelo elemento de chumbo (Pb) que compõe os metais pesados na tabela periódica. Isso indica que a amostra provavelmente possui um alto índice de refração, propriedade importante no processo de interação da radiação com a matéria. Os valores medidos e calculados das amostras dopadas e codopadas encontram-se listados na tabela 4.

Tabela 4 - Valor médio de densidade, peso e concentração molar.

Concentração $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$	Peso (g)	Densidade	Concentração molar (mol/l)	$N_T(\times 10^{21}\text{ions/cm}^3)$
0.0/1.0	3,9986	6.644314	6.24838	3.76
1.0/0.0	1,7661	6.649107	4.56223	2.74
0.25/1.0	1,9108	6.628966	3.68377	4.44
0.50/1.0	2,6589	6.607167	3.68072	4.43
0.75/1.0	1,9247	6.520904	3.64161	4.36
1.0/1.0	1,3410	6.582185	3.68487	4.44
1.25/1.0	1,0513	6.596796	3.7021	4.46
1.50/1.0	1,4971	6.583327	3.70357	4.46
2.3/0.2	2,2393	6,758392		

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A variação do peso está relacionado aos diferentes tamanhos das amostras, com valores de massa distintos. Já os valores da concentração molar por litro e a concentração do número de íons por centímetro cúbico são diretamente proporcional a densidade para o sistema dopado e codopado $80\% \text{PbGeO}_3\text{-}10\% \text{PbF}_2\text{-}10\% \text{CdF}_2$: $x\% \text{Sm}_2\text{O}_3/x\% \text{Tb}_4\text{O}_7$, como ilustra a tabela.

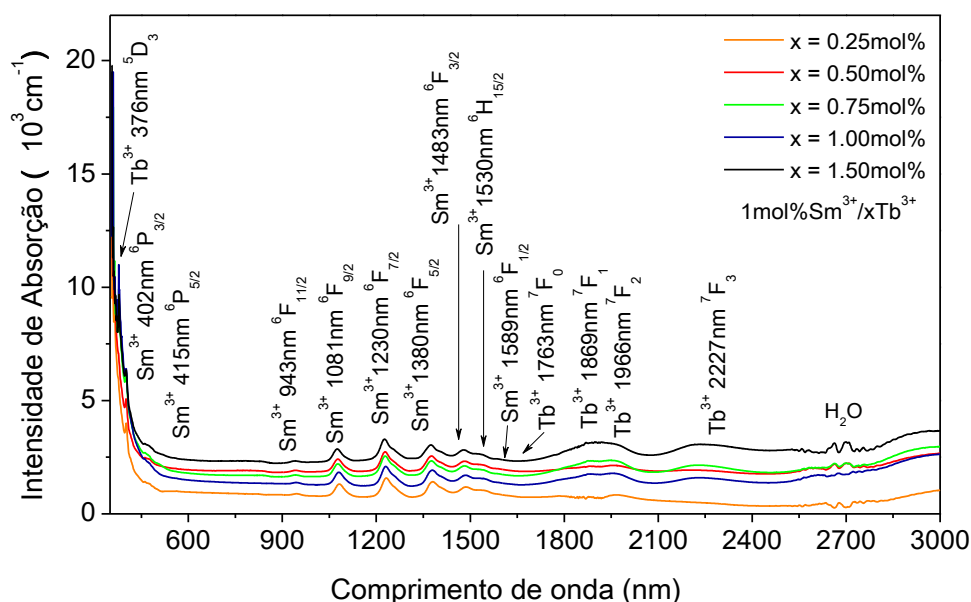
3.3. Janela óptica do vidro fluorogermanato.

Os materiais ópticos têm como finalidade atuar como hospedeiros de íons terras raras, isso devido as suas propriedades ópticas, em especial, a transparência, que certos materiais possuem em certas regiões do espectro eletromagnético. Cada vez mais se busca materiais estáveis quimicamente com uma maior transparência no espectro eletromagnético, para aumentar a aplicação de atuação dos íons TR^{3+} .

A figura 17 mostra os espectros de absorção óptica, obtidos de acordo com a seção 2.2.2. A partir dos resultados obtidos confirma-se que o sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$, tem como característica uma extensa transparência no infravermelho. Nota-se que de 360 a 3000nm a matriz é transparente para a radiação, sendo este intervalo chamado de janela óptica da matriz, assim nessa região a radiação interage apenas com os íons de terras raras, onde as bandas de absorção obtidas estão associadas aos íons de samário e térbio, e a variação da intensidade das

bandas está associada à variação da concentração molar do térbio. Esse resultado mostra que a nossa matriz é indicada para aplicações no visível e no infravermelho. Já abaixo de 360nm na região do ultravioleta, a matriz absorve a radiação eletromagnética, tornando essa região imprópria para atuação dos TR^{3+} .

Figura 17 - Espectro de absorção da amostra de Fluorogermanato codopada com $1\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}/x\text{mol}\%\text{Tb}^{3+}$ ilustrando a janela óptica de atuação dos íons terras raras.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

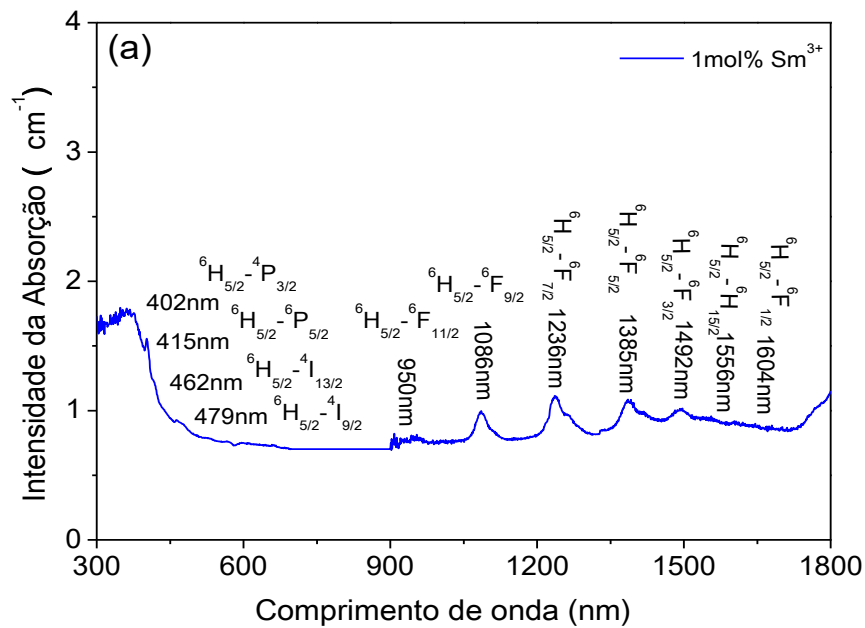
3.4. Espectroscopia de absorção e excitação para o vidro fluorogermanato dopado com Sm^{3+} ou Tb^{3+} em 1mol%.

Um comprimento de onda de excitação adequado desempenha um papel vital na extração das propriedades eficientes de luminescência e no reconhecimento dos níveis de energia dos íons de TR dopantes. Com o propósito de obter tais informações, obtivemos os espectros de absorção e excitação de acordo com a seção 2.2.2. dos íons de Sm^{3+} e Tb^{3+} com concentração molar de 1mol% dopado na matriz vítrea de fluorogermanato.

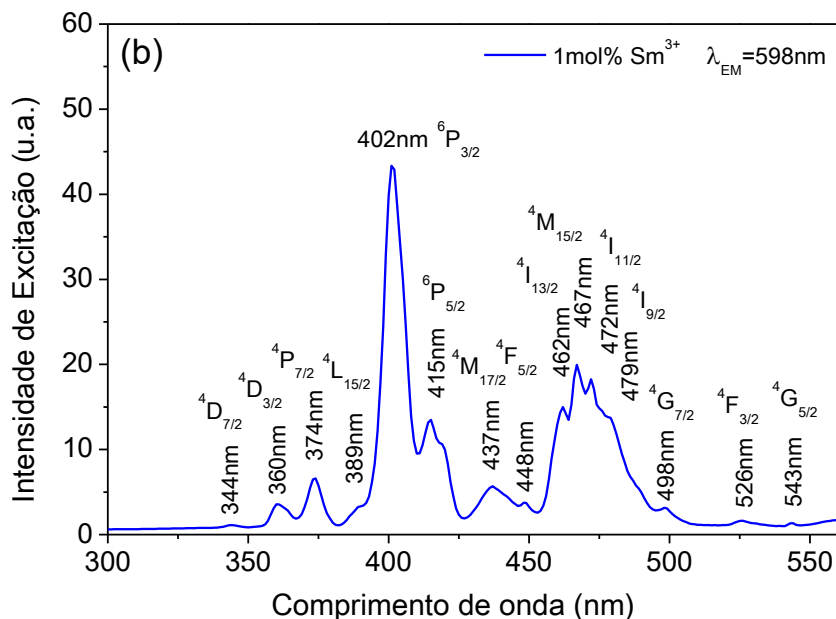
A figura 18(a) mostra o espectro de absorção do Sm^{3+} , que consiste em onze bandas com diferentes posições e intensidades variáveis, que estão centradas nas bandas: 402nm, 415nm, 462nm, 479nm, 950nm, 1086nm, 1236nm, 1385nm, 1492nm, 1556nm e 1604nm, que são atribuídas as transições eletrônicas $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{3/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ e $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{1/2}$, respectivamente. Já figura 18(b) ilustra o espectro de excitação, tendo as bandas atribuídas às transições $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{7/2}$ a 344nm, $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$ a 360nm, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ a 374nm,

${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{15/2}$ a 389nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ a 402nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ a 415nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{17/2}$ a 437nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ a 448nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ a 462nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$ a 467nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 472nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a 479nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ a 498nm, ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ a 526nm e ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ a 543nm. O espectro de excitação assemelha-se ao espectro de absorção óptica. Os resultados obtidos são equivalentes para outras matrizes encontradas na literatura [7] [10] [16].

Figura 18 - (a) Espectro de absorção da amostra de Fluorogermanato dopado com 1mol%Sm³⁺, sob um bombeamento de 300 a 1800nm. (b) Espectro de Excitação para a banda de emissão 598nm do 1mol%Sm³⁺, bombeada no intervalo de 300nm a 550nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Tabela 5 - Transições eletrônicas de absorção para os íons de Sm^{3+} com suas respectivas energias e comprimentos de onda.

Grupo	Transição	Energia (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
1	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$	29069,77	344
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$	27777,78	360
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$	26737,97	374
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{15/2}$	25706,94	389
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	24875,62	402
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$	24096,39	415
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{17/2}$	22883,30	437
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	22321,43	448
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	21645,02	462
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$	21413,28	467
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	21186,44	472
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	20876,83	479
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$	20080,32	498
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	19011,41	526
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$	18416,21	543
2	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	10604,45	943
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	9250,69	1081
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	8130,08	1230
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	7246,38	1380
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	6743,09	1483
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	6535,95	1530
	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$	6293,27	1589

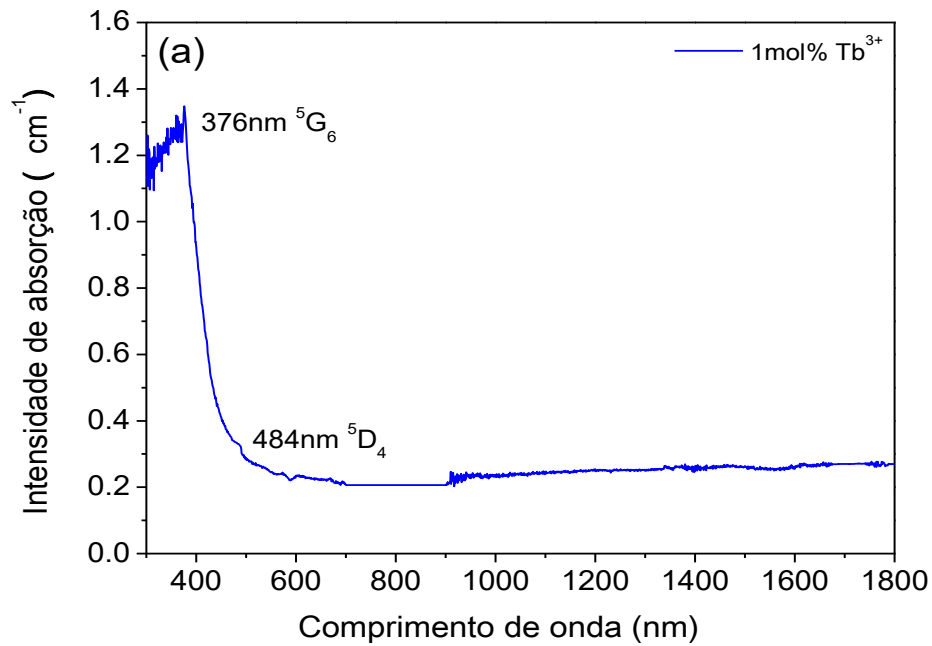
Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A figura 19(a) mostra o espectro de absorção do Tb^{3+} que consiste em duas bandas, que estão centradas nas bandas 376nm e 483nm, que são atribuídas as transições eletrônicas ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, respectivamente. De acordo com a figura 17 da seção 3.1.3, o térbio também absorve em 1763nm, 1869nm, 1966nm e 2227nm decorrente das transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$, respectivamente. Já figura 19(b) ilustra o espectro de excitação, tendo as bandas atribuídas às transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_7$ a 338nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_8$ a 341nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$ a 352nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$ a 357nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ a 368nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ a 375nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ a 376nm e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ a 483nm. Os resultados obtidos são equivalentes para outras matrizes encontradas na literatura [3] [4] [51].

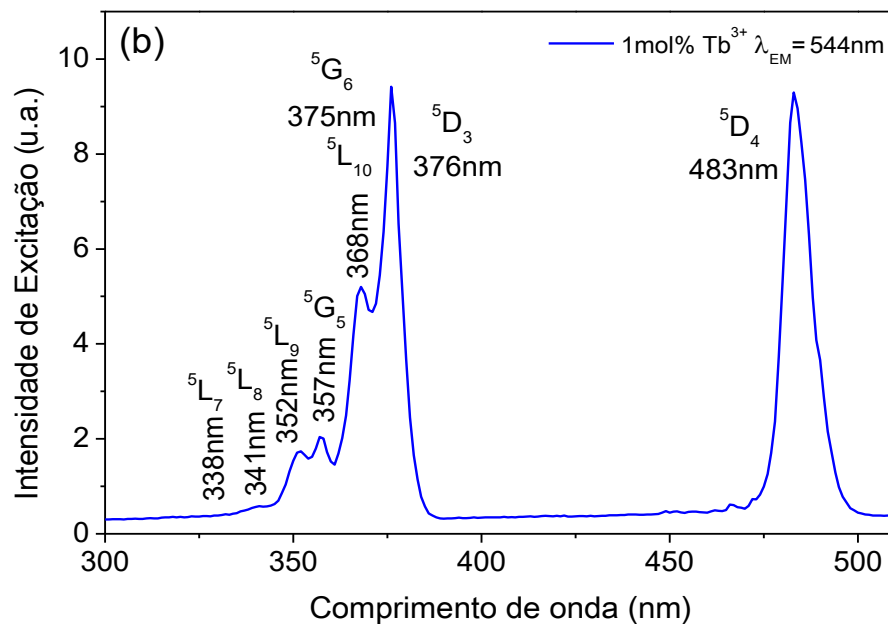
As transições eletrônicas de absorção dos íons de Sm^{3+} e Tb^{3+} podem ser classificadas em dois grupos, como ilustra as tabelas 5 e 6. O grupo 1 de alta energia que situa-se entre 300 e 600nm na região do ultravioleta próximo e visível (UV-Vis), e o grupo 2 de baixa energia, que situa-se entre 900 a 3000nm na região do infravermelho próximo (NIR). A maioria dos

trabalhos publicados que utilizam os íons de Sm^{3+} e/ou Tb^{3+} como dopante em matrizes vítreas, excita com alta energia, já que seus estados $^4G_{5/2}$ para o Sm^{3+} , 5D_3 e 5D_4 para Tb^{3+} compõem o grupo 1 que são os responsáveis pela luminescência e pelos possíveis processos de transferência de energia.

Figura 19 - (a) Espectro de absorção da amostra de Fluorogermanato dopado com 1 mol% Tb^{3+} . (b) Espectro de Excitação para a banda 544nm do 1mol% Tb^{3+} , bombeada no intervalo de 300nm a 510nm.



Fonte: autor desta dissertação, 2019.



Fonte: autor desta dissertação, 2019.

Tabela 6 - Transições eletrônicas de absorção para os íons de Tb^{3+} com suas respectivas energias e comprimentos de onda.

Grupo	Transição	Energia (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
1	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_7$	29585,80	338
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_8$	29325,51	341
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$	28409,09	352
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$	28011,20	357
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$	27173,91	368
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$	26666,67	375
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$	26595,74	376
	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	20703,93	483
2	${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$	5672,15	1763
	${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_1$	5350,45	1869
	${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_2$	5086,47	1966
	${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$	4490,35	2227

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

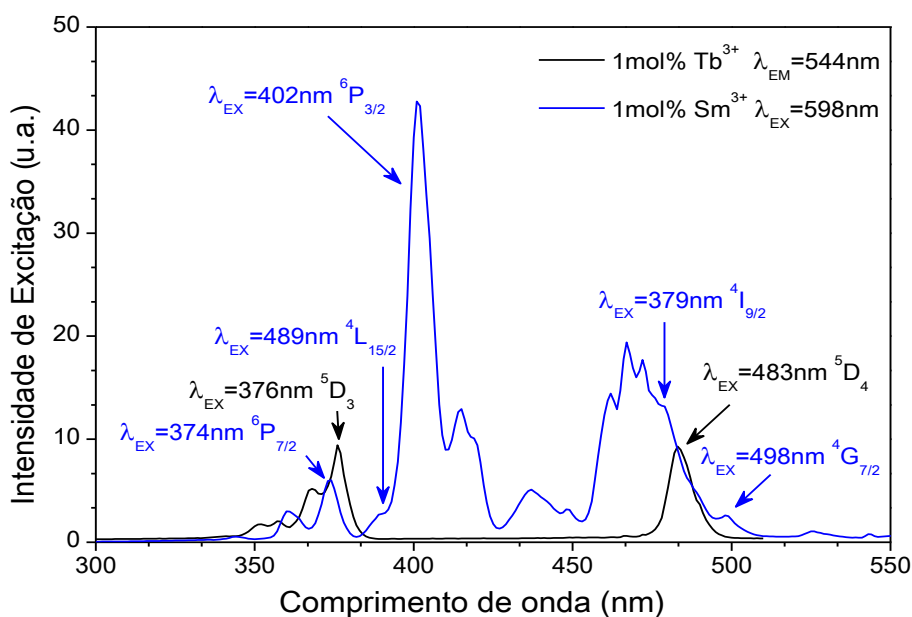
De acordo com a figura 18(b) é possível excitar o Sm^{3+} com praticamente todos os comprimentos de ondas do grupo 1 (340-540nm), com maior eficiência nas bandas 402, 462, 472, 479 e 415nm. O mesmo não acontece com o Tb^{3+} , já que no intervalo de 390 a 470nm não possui níveis de transições eletrônicas, como ilustra a figura 19(b). Entretanto o Tb^{3+} tem suas maiores intensidades de emissão em 375, 376 e 483nm. Também notamos nos espectros de absorção que as bandas do grupo 1 são menos intensas dificultando suas identificações, o que não acontece com as bandas do grupo 2, que são mais intensas e de fácil identificação. De acordo com Jorgensen e Judd, o ambiente dos íons de terras raras fornece faixas de transição sensíveis, e certas posições dessas transições são mais intensas do que outras, obedecendo às regras de seleção [52]. Já a dificuldade de identificação dos níveis das bandas é devido à sobreposição de diferentes níveis ${}^{2S+1}L_J$ que o Sm^{3+} e Tb^{3+} possuem.

Entre as bandas de excitação, a banda 402nm, correspondente a transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$, tem a maior ressonância para a banda de emissão 598nm em relação as demais bandas de excitação do Sm^{3+} . Para o Tb^{3+} , a banda 376nm e 483nm com as transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, respectivamente, possuem as maiores ressonâncias para a banda de emissão 544nm em relação as demais bandas do Tb^{3+} . Por tal motivo, tais comprimentos de onda de excitação foram escolhidos para excitar as amostras dopadas com 1 mol% Tb^{3+} e 1 mol% Sm^{3+} e assim obter uma maior eficiência de luminescência.

Quando o Sm e Tb são codopados em uma mesma matriz é possível ocorrer o processo de transferência de energia do Tb para o Sm. Neste caso, o Tb atua como um sensibilizador e o Sm como um ativador. Segundo Dexter, a probabilidade de transferência ocorre quando á

uma sobreposição do espectro de emissão do sensibilizador com o espectro de absorção do ativador. Sabendo que o Tb emite dos estados metaestáveis 5D_3 e 5D_4 de onde se obtém os registros dos espectros de emissão, por tal motivos, escolhemos os comprimento de onda 376 e 483nm ressonante aos estados 5D_3 e 5D_4 , respectivamente, como ilustra a figura 20. Além disso, os mesmos possuem a maior intensidade de excitação, assim podendo obter uma maior eficiência no processo de transferência de energia.

Figura 20 - Sobreposição dos espectros de excitação dos íons de Samário e Térbio destacando os comprimentos de onda de excitação utilizados.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Todos os comprimentos de onda registrados no espectro de excitação do Tb^{3+} tem valores equivalentes para o Sm^{3+} . Dessa forma quando excitamos as amostras codopadas com 376 e 483nm, excitamos ambos os íons. Ao analisarmos a figura 20, a banda 376nm se sobrepõem a transição $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ (374nm) e a banda 483nm se sobrepõem a transição $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (479nm) do Sm^{3+} .

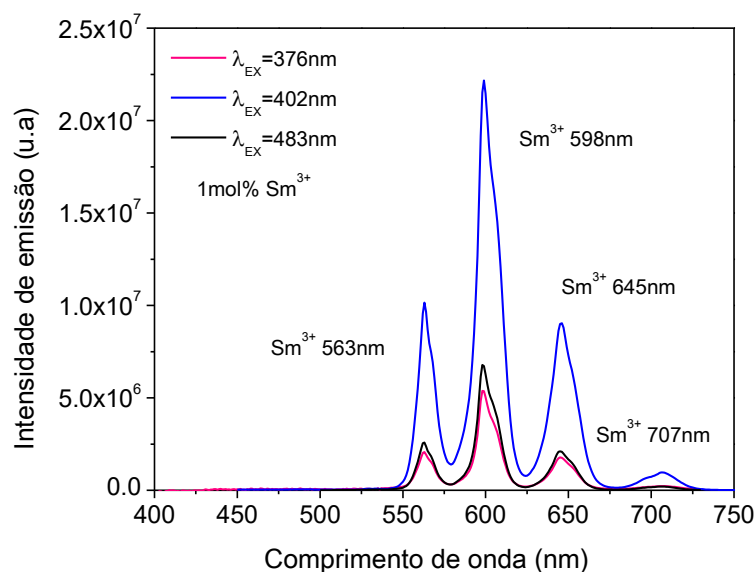
O passo seguinte é excitar as amostras dopadas com os respectivos comprimentos de onda selecionando acima, para assim obter os espectros de emissão correspondente ao térbio e ao samário com suas respectivas transições eletrônicas.

3.5. Espectroscopia de emissão óptica para o vidro fluorogermanato dopada com 1mol% de Sm^{3+} ou Tb^{3+} .

Com o intuito de estudar as transições de emissão dos íons de Sm^{3+} e Tb^{3+} dopados na matriz de fluorogermanato, foram obtidos os espectros de emissão de acordo com a seção 2.2.2. A figura 21 mostra os espectros de emissão obtidos para a amostra dopada com 1mol% Sm^{3+} excitado em 376, 402 e 483nm. Assim foram registradas quatro bandas de emissão atribuídos as transições provenientes do estado $^4G_{5/2}$ para os multipletos 6H_j do Sm^{3+} . Quando a amostra é excitada em 402nm notamos uma maior eficiência de luminescência em relação às excitações 376 e 483nm. Este resultado é compreensível quando analisamos a figura 20, pois 402nm tem maior intensidade de excitação, seguido por 483 e 376nm.

A partir do diagrama de níveis de energia do samário é possível entender o processo de transição eletrônica para cada banda obtida. Os elétrons que estão inicialmente no estado fundamental $^6H_{5/2}$, ao ser excitados em 376, 402 ou 483nm, são elevados para estados de maior energia em $^6P_{7/2}$, $^6P_{3/2}$ e $^4I_{9/2}$ correspondente as energias de excitações, respectivamente. Entre os níveis excitados e o $^4G_{5/2}$ existem vários níveis intermediários com pequenas diferenças de energia entre si, que estimulam os elétrons excitados a relaxarem não radiativamente de um nível para outro, através do processo de relaxação por multifônons, cedendo energia para a matriz em forma de calor até o estado $^4G_{5/2}$. O estado mais próximo do $^4G_{5/2}$ é o estado $^6F_{11/2}$ com uma diferença de energia $\sim 8000\text{cm}^{-1}$, o que torna o relaxação multifônica desprezível. Assim, as bandas registradas pelos elétrons que decaem do estado $^4G_{5/2}$ através de transições radiativas, foram as bandas 563nm, 598nm, 645nm e 707nm com as transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ respectivamente, como ilustra a figura 22.

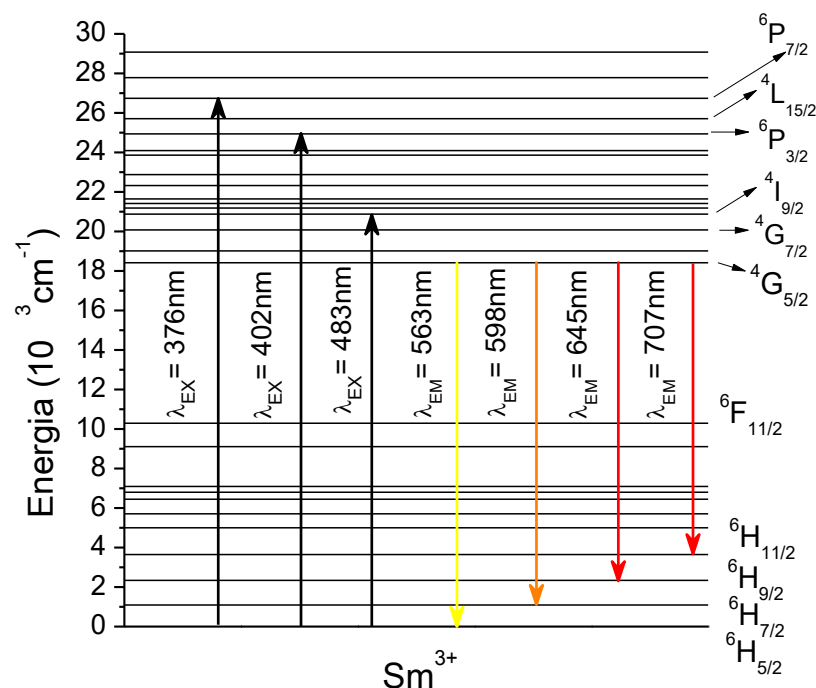
Figura 21 - Espectro de emissão do 1mol% Sm^{3+} dopado no vidro fluorogermanato excitado com 376, 402 e 483nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Entre as quatro bandas de emissão do Sm^{3+} , nota-se que a banda 598nm possui a maior intensidade de fluorescência na região do laranja-avermelhado, seguida pela banda 563nm emitindo no amarelo e 645nm e 707nm emitindo no vermelho. De acordo com as regras de seleção de paridade, a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (563nm) é uma transição proibida, pois tem os mesmos valores $J(\Delta J = 0)$, porém entendida como uma transição puramente de dipolo magnético na natureza. A transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (598nm) tem a contribuição de dipolo elétrico e magnético ($\Delta J = \pm 1$). Já a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (645nm) é puramente dipolo elétrica com a regra de seleção $\Delta J = 4$ que é altamente sensível ao ambiente de campo local de acordo com a literatura [10] [53]. Por fim a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (707nm) é uma transição proibida com $\Delta J = 6$ com intensidade fraca, porém entendida como uma transição de dipolo elétrico. Tais registros de emissão são encontrados na literatura para diferentes matrizes hospedeira [10].

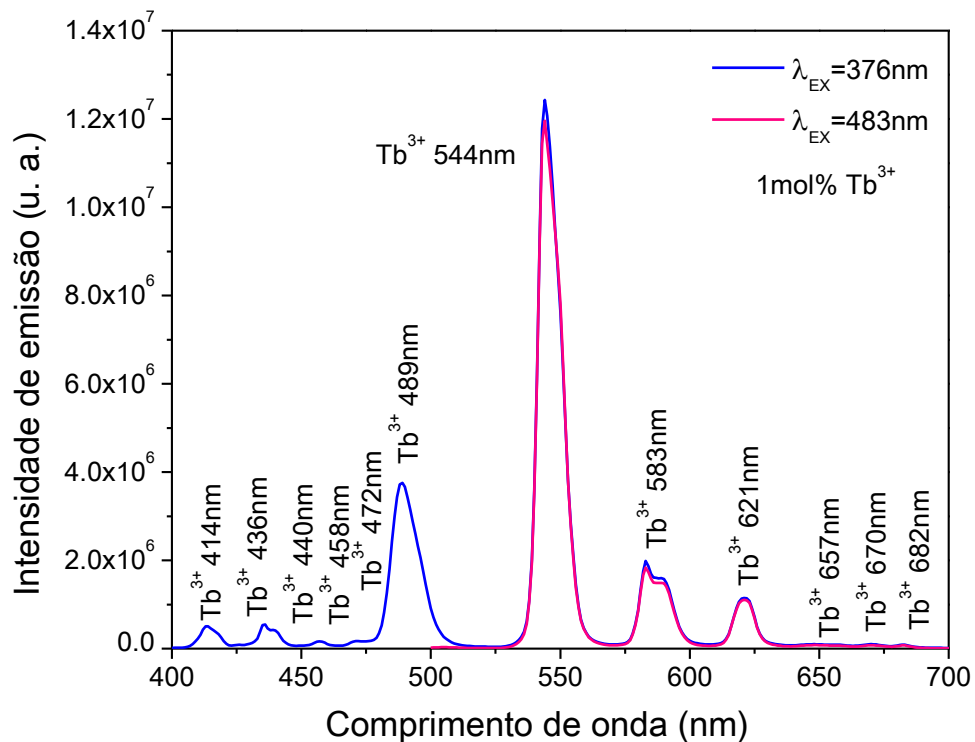
Figura 22 - Diagrama de níveis de energia do Sm^{3+} , com suas respectivas transições quando excitado e 376, 402 e 483nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A figura 23 mostra o espectro de emissão obtido para a amostra 1mol% Tb^{3+} excitado em 376 e 483nm, com intensidade de emissão equivalente. Com isso, obtivermos doze bandas, que são atribuídos as transições provenientes do estado 5D_3 para os multipletos 7F_j (emissão roxa e azul) e do estado 5D_4 para os multipletos 7F_j (emissão verde, laranja e vermelho).

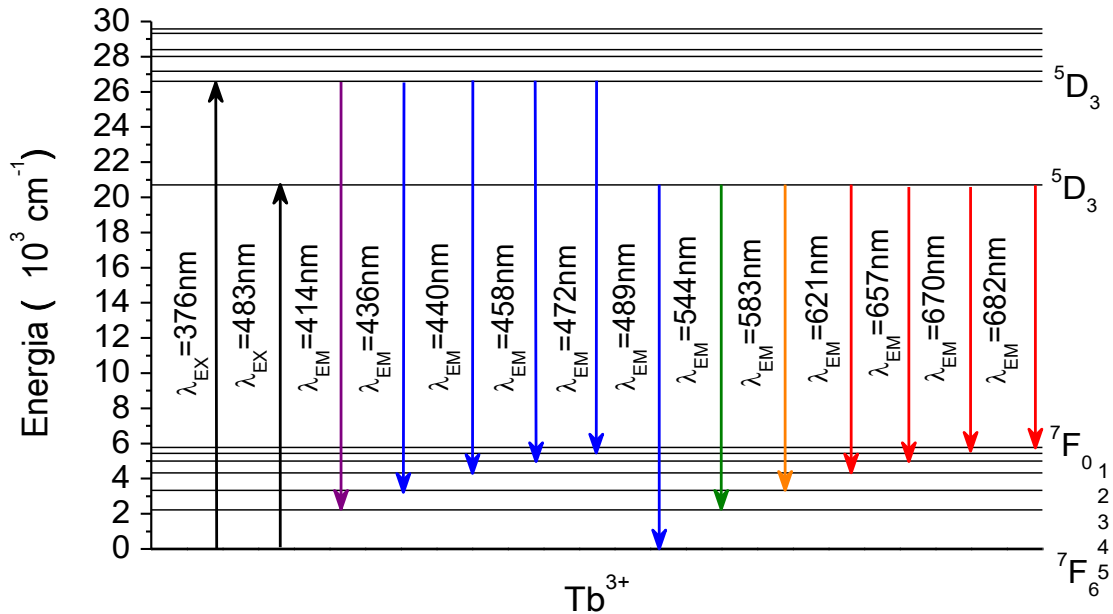
Figura 23 - Espectro de emissão 1mol% Tb³⁺ dopado em vidro de Fluorogermanato excitado com comprimento de onda em 376 e 483nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Através do diagrama de níveis de energia do térbio é possível atribuir e entender o processo de transição eletrônica correspondente a cada linha de fluorescência obtida. Assim quando os íons de Tb³⁺ são excitados em 376 e 483nm, seus elétrons que inicialmente estão no estado fundamental 7F_6 passam a popular os estados 5D_3 e 5D_4 , respectivamente. Após um curto tempo, por um processo de transição radiativa, os elétrons decaem do estado metaestável 5D_3 para os estados fundamentais obtendo as bandas de emissão 414nm, 436nm, 440nm, 458nm, 472nm com as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ respectivamente. Já quando os elétrons populam o estado metaestável 5D_4 eles decaírem por transição radiativa para os estados de menor energia, obtendo as bandas de emissão 489nm, 544nm, 583nm, 621nm, 657nm, 670nm e 682nm com as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$.

Figura 24 - Diagrama de níveis de energia do Tb^{3+} , com suas respectivas transições radiativas.

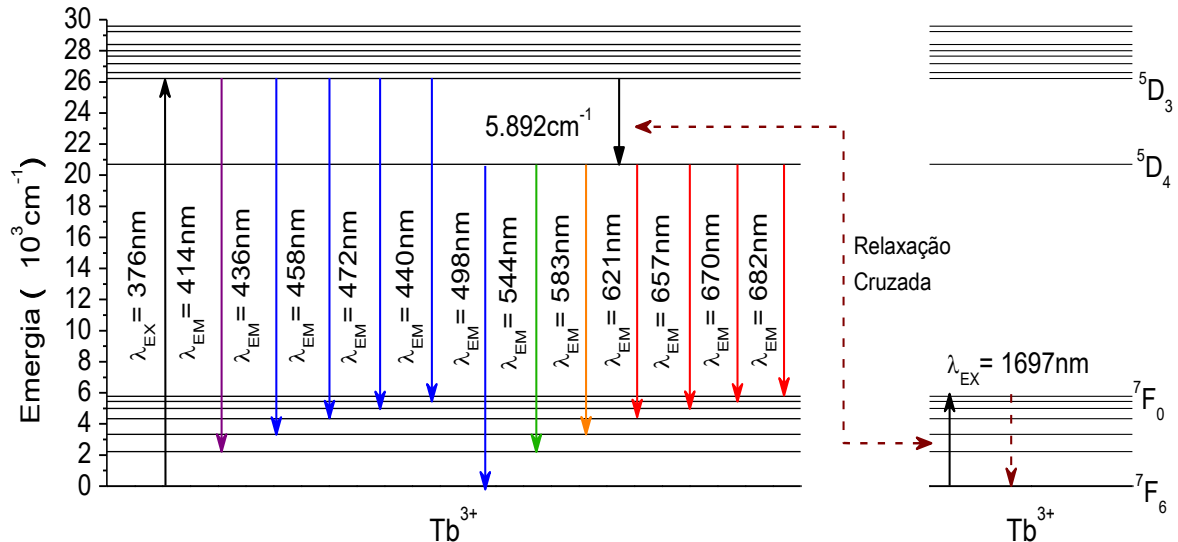


Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Os elétrons que inicialmente populam o estado 5D_3 decaem para o estado metaestável 5D_4 através de uma transição radiativa ou não radiativa. A transição radiativa ou não radiativa depende do valor da energia de fônon da matriz hospedeira e da diferença de energia equivalente entre os estados da transição. Quanto menor a energia de fônon da matriz e maior a energia entre os estados, maior a probabilidade de transição radiativa. Já quanto maior a energia de fônon e menor a energia entre os estados, maior a probabilidade de transição não radiativa. A diferença de energia entre os estados 5D_3 e 5D_4 , equivale a 5892 cm^{-1} , que é considerada grande para uma matriz de fluorogermanato com energia de fônon pequena (500 a 900 cm^{-1}). Neste caso provavelmente não ocorrerá por relaxação multifônica, pois pelo menos de seis a onze fônons seriam necessários para preencher o intervalo de energia, uma probabilidade alta da transição ser radiativa. Limitações experimentais impossibilitaram a detecção deste sinal na região do infravermelho próximo da transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$, que está próximo de 1697 nm . Entretanto a transição não radiativa pelo processo de relaxação cruzada, é bem documentado na literatura envolvendo dois íons de Tb^{3+} [3] [4] [51] [16] [54] [51] [55]. O processo acontece quando os íons excitados no estado metaestável decaem não radiativamente transferindo sua energia para os íons não excitados próximos no estado fundamental. Este processo é observado quando os níveis de energia de transição de ambos os íons estão em ressonância. No caso do Tb^{3+} é justamente isso que acontece, pois a transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ tem energia ressonante com a transição $^7F_0 \rightarrow ^7F_6$, como está demonstrado na figura 25. A taxa de transferência de energia de relaxamento cruzado depende fortemente da distância entre os íons. Hayakawa et al. investigou

a natureza dessa interação entre os íons Tb^{3+} em um vidro binário Na/Si, e mostrou que o termo de interação é proporcional a r^{-8} , portanto, dipolo-quadrupolo na natureza [56]. Mais comumente, o termo dipolo-dipolo domina as taxas de relaxação cruzada em íons terras raras [57].

Figura 25 - Diagrama de níveis de energia, ilustrando o processo de relaxação cruzada entre íons de térbio.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

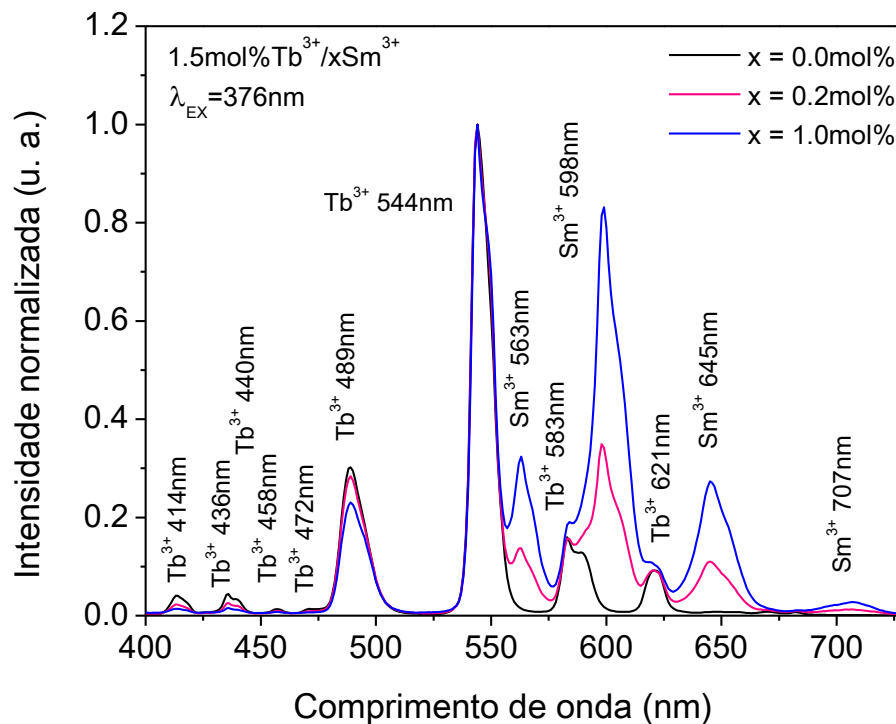
Agora, conhecendo o espectro de absorção do sensibilizador e o espectro de emissão do ativador, e assim os comprimentos de onda correspondente a cada transição eletrônica, informações importante para a probabilidade de transferência de energia via Dexter. O passo seguinte é excitar as amostras codopadas para analisar o efeito causado na cromaticidade quer pelo comprimento de onda de excitação, que pela variação da concentração ou quer pelo processo de transferência de energia.

3.6. Análise de espectroscopia de emissão óptica em vidro Fluorogermanato codopada com Sm^{3+} e Tb^{3+} .

Com o propósito de estudar a influência na luminescência com a codopagem de Sm^{3+} e Tb^{3+} na matriz de fluorogermanato, analisamos a dependência da fluorescência com a variação da concentração, excitando em 376 e 483nm, utilizando dois conjuntos de amostras, 1.5mol% Tb^{3+} /xmol% Sm^{3+} e 1mol% Sm^{3+} /xmol% Tb^{3+} . As atribuições de bandas para as várias transições de emissão são compreendidas de acordo com a seção 3.1.5.

A figura 26 mostra o espectro de emissão normalizado em relação á intensidade de emissão da banda 544nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) sob excitação de 376nm para as amostras codopadas em 1.5mol% $Tb^{3+}/xmol\%Sm^{3+}$, obtidos de acordo com a seção 2.2.2. Com os resultados obtidos notamos um aumento na intensidade de emissão do Sm^{3+} e uma diminuição de intensidade de emissão do Tb^{3+} decorrente do aumento de concentração do Sm^{3+} . A variação da luminescência pode ocorrer devido a transferência de energia do térbio para o samário e também devido à concentração de supressão entre esses íons.

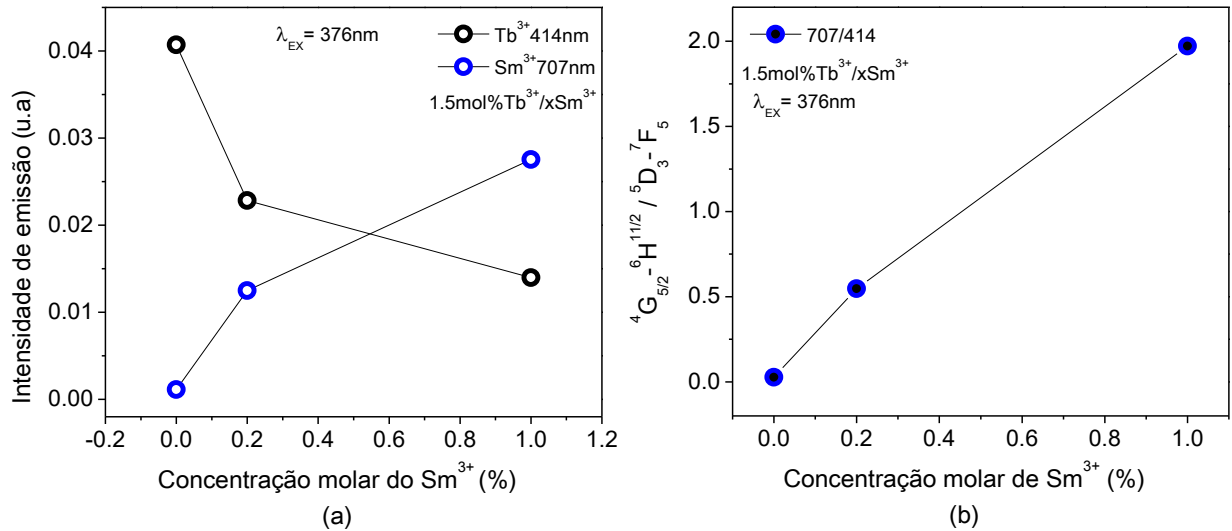
Figura 26 - Espectro de emissão normalizado em 544nm do vidro de fluorogermanato codopado com 1.5mol% Tb^{3+}/xSm^{3+} excitado em 376nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

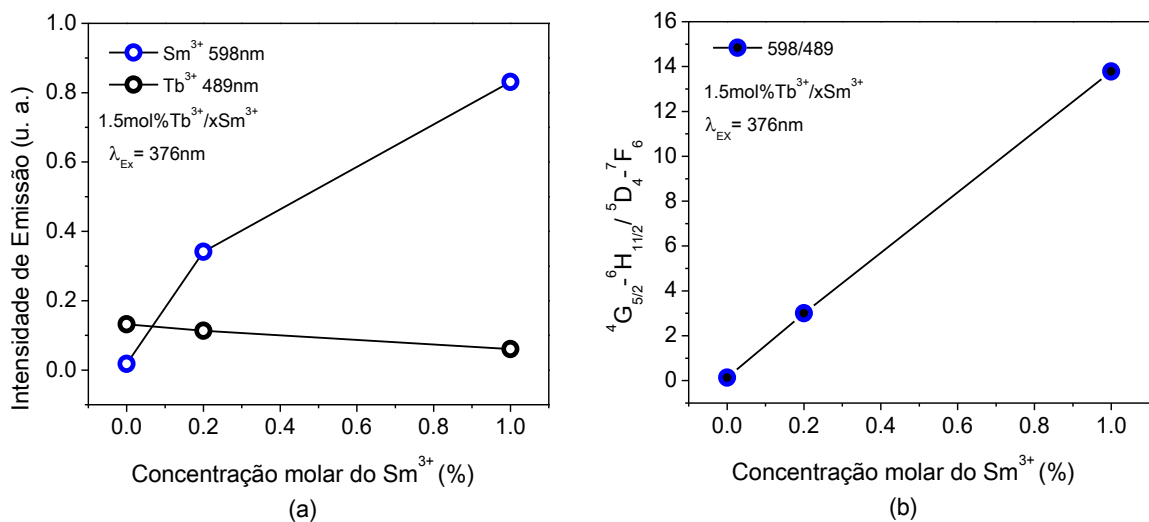
Para análise, integramos a área abaixo da curva das bandas 414 e 489nm, associada aos estados 5D_3 e 5D_4 do térbio, respectivamente, 598 e 707nm ambas associadas ao estado $^4G_{5/2}$ do samário. Os resultados da figura 27(a) e 28(a) confirma o aumento da intensidade de fluorescência do samário dependente do aumento de sua concentração e do declínio da fluorescência do térbio. Já na figura 27(b) e 28(b) mostra que a luminescência varia linearmente com o aumento da concentração. Este resultado confirma a ocorrência do processo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} , descartando o efeito conhecido como "quenching", que consiste na supressão da luminescência com o aumento da concentração.

Figura 27 - (a) Intensidade de emissão com o aumento da concentração do Sm^{3+} . (b) Razão da intensidade de emissão entre as bandas 414nm (Tb^{3+}) e 707nm (Sm^{3+}) para o sistema $1.5\text{mol}\%\text{Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ excitado em 376nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 28 - (a) Intensidade de emissão com o aumento da concentração do Sm^{3+} (b) Razão da intensidade de emissão entre as bandas 489nm (Tb^{3+}) e 598nm (Sm^{3+}) para o sistema $1.5\text{mol}\%\text{Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ excitado em 376nm.

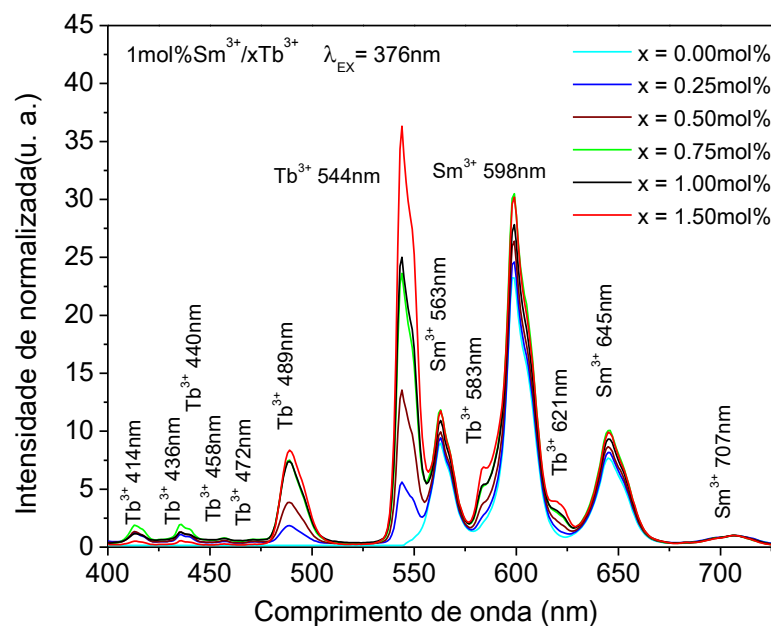


Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A figura 29 mostra o espectro de emissão normalizado em relação à intensidade de emissão da banda 707nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) sob excitação de 376nm para as amostras codopadas em $1\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}/x\text{mol}\%\text{Tb}^{3+}$, obtidos de acordo com a seção 2.2.2. Com os resultados obtidos notamos um aumento na intensidade de emissão do Tb^{3+} e Sm^{3+} decorrente do aumento de concentração do Tb^{3+} .

Para analisar a variação da intensidade de fluorescência da figura 29, investigamos as bandas 436 e 544nm do Tb^{3+} associado ao nível 5D_3 e 5D_4 , respectivamente. Para o Sm^{3+} usamos as bandas 598 e 645nm associada ao nível $^4G_{5/2}$. A partir das figuras 30(a), notamos que a banda 436nm tem sua intensidade aumentada até 0.75mol%, com o aumento proporcional para as bandas 544, 598 e 645nm. Isso significa que mesmo que o térbio transfira energia do estado 5D_3 para os estados 5D_4 e $^4G_{5/2}$ sua intensidade não é afetada com o aumento da concentração.

Figura 29 - Espectro de emissão normalizado em 707nm do vidro de fluorogermanato codopado com $xTb^{3+}/1mol\% Sm^{3+}$ excitado em 376nm.



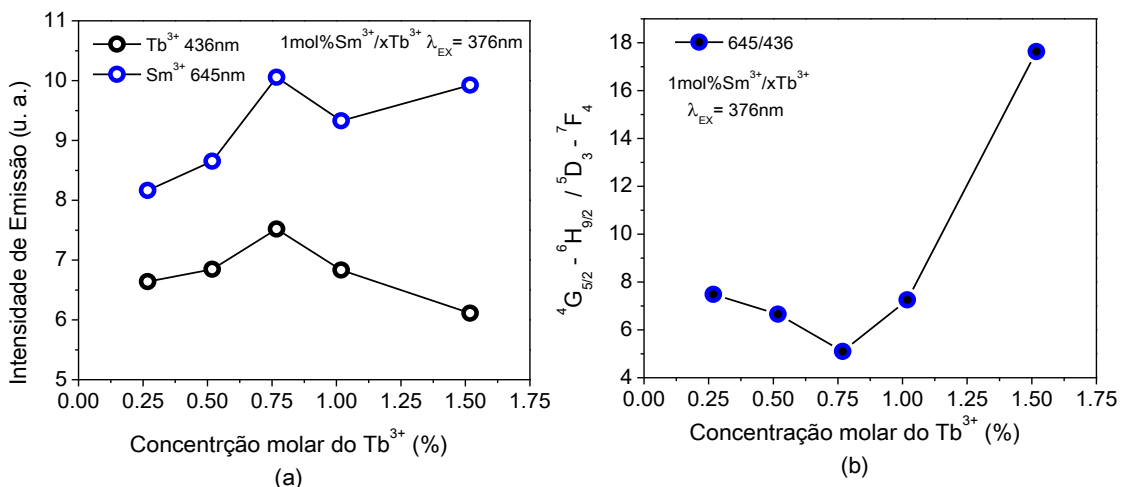
Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A partir 0.75mol% ocorre um declínio na intensidade de fluorescência da banda 436nm, como ilustra a figura 30(a). Isso pode ser entendido pelo fato de que quando aumentamos a concentração do térbio aumentamos a aproximação entre térbios vizinhos assim aumentando o processo de transferência de energia por relaxação cruzada, de acordo com a figura 25. Assim esta energia é canalizada para os estados 5D_4 e $^4G_{5/2}$, porém ocorre uma predominância para 5D_4 em relação a transferência de energia para o estado $^4G_{5/2}$. Veja que o aumento das emissões é maior para 544nm em relação a 598 e 645nm, como ilustra a figura 30(a) e 31(a).

A intensidade relativa à razão da emissão do estado 5D_3 ($^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ a 414nm, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ a 434nm) com o estado 5D_4 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ a 489nm e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 544nm), em função da concentração de íons Tb^{3+} , como ilustra a figura 32, diminui com o aumento da concentração dos íons de Tb^{3+} e este parâmetro indica o grau de extinção. Esta tendência implica que a intensidade das transições de emissão do 5D_3 é comparável ao do nível 5D_4 com uma

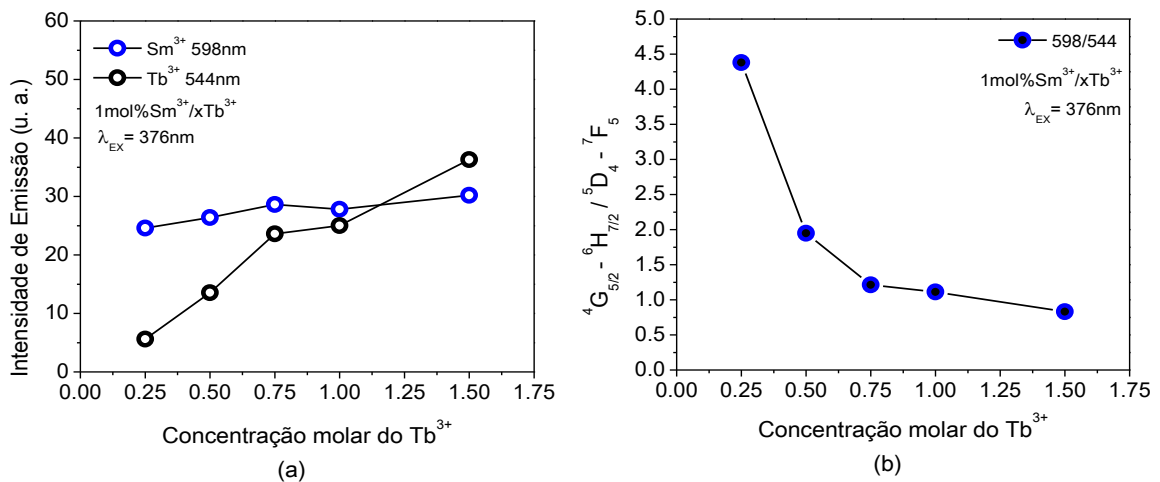
concentração mais baixa de Tb^{3+} que é acompanhada por uma diminuição da intensidade de emissão 5D_3 com um aumento da concentração de íons Tb^{3+} . Isso deve ser devido à saturação da concentração da emissão 5D_3 , o que é mais proeminente para maior concentração de íons Tb^{3+} devido à redução nas distâncias interiônicas. O último mecanismo foi claramente descrito no diagrama de nível de energia parcial com processo de relaxação cruzada (Fig. 25).

Figura 30 - (a) Intensidade de emissão com o aumento da concentração. (b) Razão da intensidade de emissão entre as bandas 436nm Tb^{3+} e 645nm Sm^{3+} para o sistema $1mol\%Sm^{3+}/xTb^{3+}$ excitado em 376nm.



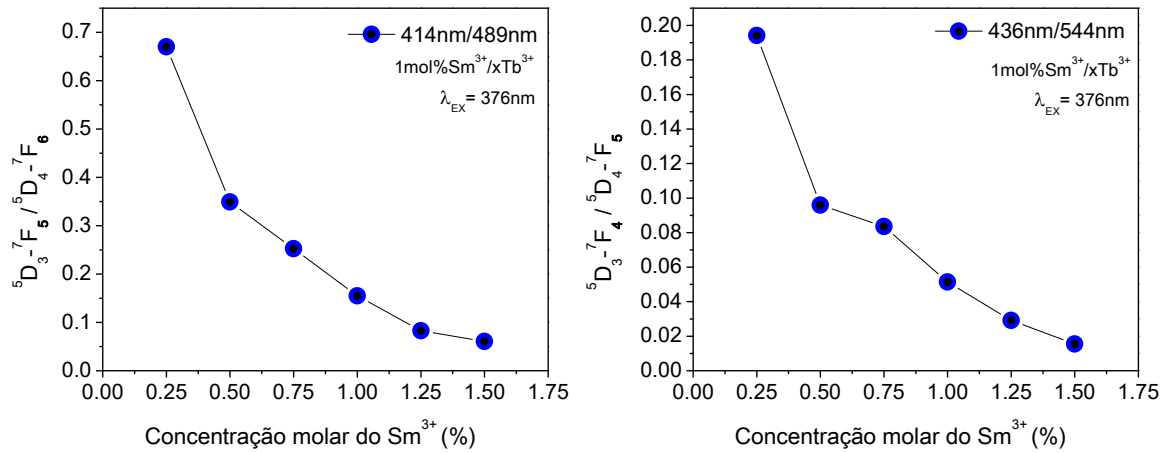
Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 31 - (a) Intensidade de emissão com o aumento da concentração. (b) Razão da intensidade de emissão entre as bandas 544nm Tb^{3+} e 598nm Sm^{3+} para o sistema $1mol\%Sm^{3+}/xTb^{3+}$ excitado em 376nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

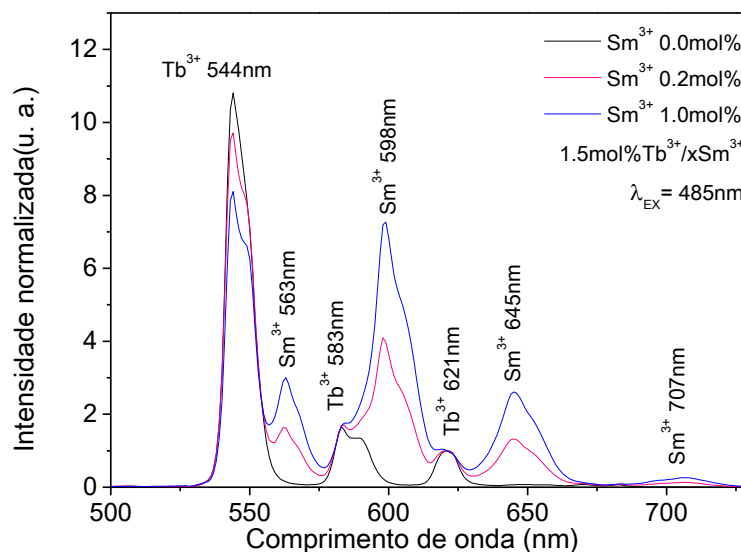
Figura 32 - Extinção de intensidade de emissão em função do aumento da concentração do Tb^{3+} entre os estados 5D_3 e 5D_4 para o sistema $1\text{mol}\%Sm^{3+}/xTb^{3+}$ excitado em 376nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Para investigarmos a influência do estado 5D_3 no processo de transferência de energia realizamos novamente as medidas de emissão com comprimento de onda abaixo da energia do estado 5D_3 . Assim excitamos as amostras em 483nm que equivale a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ do térbio e a transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do samário. A figura 33 mostra o espectro de emissão normalizado em 583nm sob excitação de 483nm para as amostras codopadas em $1.5\text{mol}\%Tb^{3+}/x\text{mol}\%Sm^{3+}$, com as transições radiativas provenientes do estado ${}^4G_{5/2}$ para os multipletos 6H_j do Sm^{3+} e do estado 5D_4 para os multipletos 7F_j do Tb^{3+} , de acordo com a seção 2.2.2.

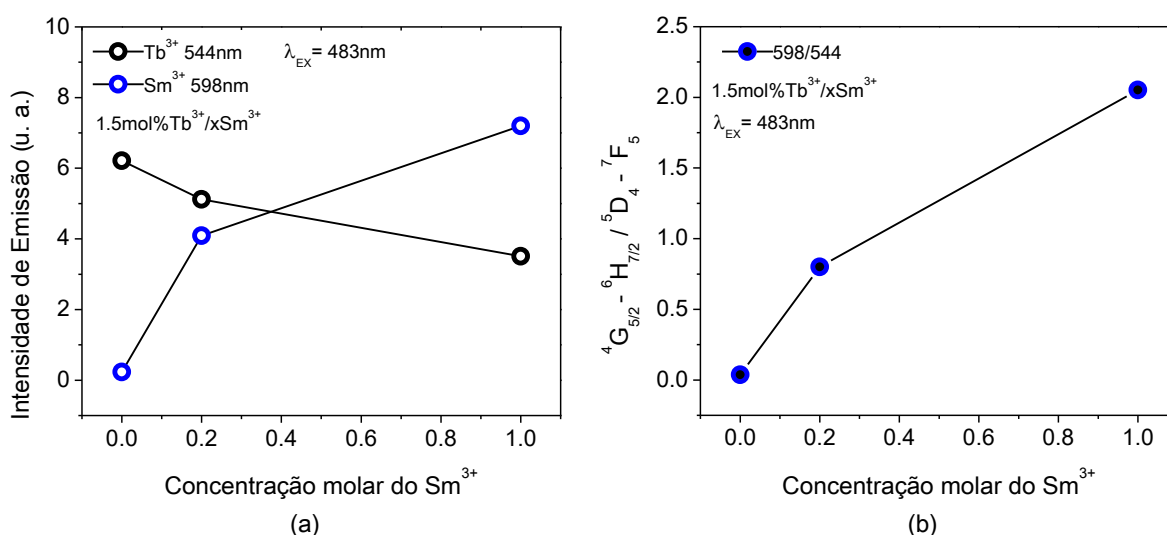
Figura 33 - Espectro de emissão normalizado em 583nm do vidro de fluorogermanato codopado $1.5\text{mol}\%Tb^{3+}/xSm^{3+}$ excitado em 483nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Para análise os resultados obtidos na figura 33, integramos a área abaixo da curva das bandas 544nm, associada aos estados 5D_4 do térbio e 598nm associadas ao estado $^4G_{5/2}$ do samário. O resultado da figura 34(a) confirma o aumento da intensidade de fluorescência do samário dependente do aumento de sua concentração e do declínio da fluorescência do térbio. Já na figura 34(b) mostra que a luminescência varia linearmente com o aumento da concentração. Isto indica que o nível 5D_4 também pode estar transferindo energia para as bandas do samário $^4G_{5/2}$. Analisando os valores de energia para tais transições vimos que o estado 5D_4 tem uma diferença de energia de 2287cm^{-1} em relação ao estado $^4G_{5/2}$, e que esta diferença equivale a emissão de três fônons para a matriz, assim podendo ocorrer a transferência de energia por um processo não ressonante e assim descartando o efeito quenching.

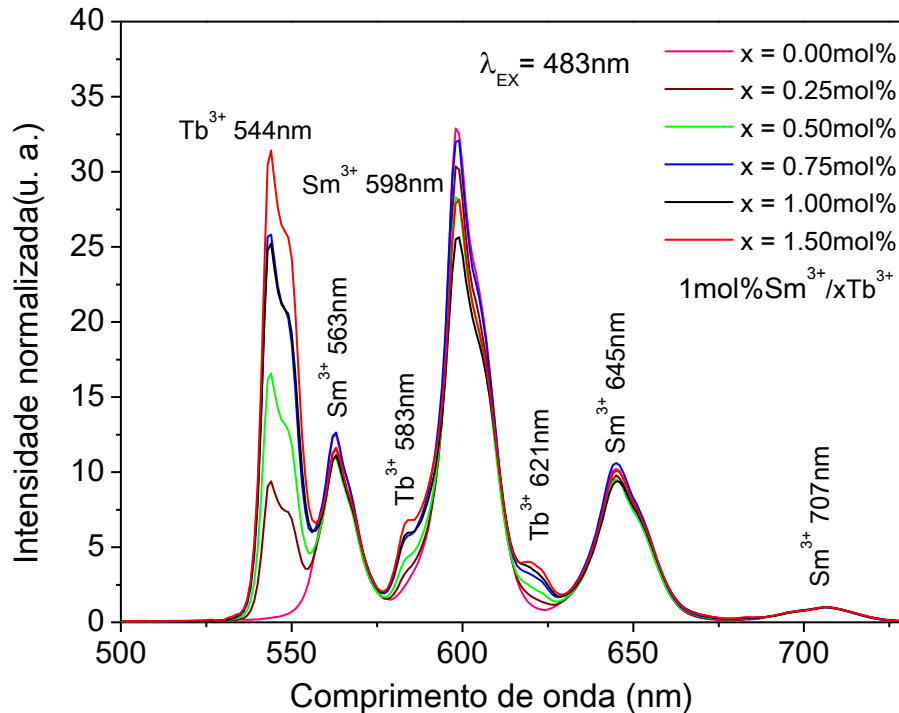
Figura 34 - (a) Intensidade de emissão com o aumento da concentração. (b) Razão da intensidade de emissão entre as bandas 544nm Tb^{3+} e 598nm Sm^{3+} para o sistema $1.50\text{mol}\% \text{Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ excitado em 483nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

A figura 35 mostra o espectro de emissão normalizado em 707nm sob excitação de 483nm para as amostras codopadas em $1\text{mol}\% \text{Sm}^{3+}/x\text{mol}\% \text{Tb}^{3+}$, com as transições radiativas provenientes do estado $^4G_{5/2}$ para os multipletos 6H_j do Sm^{3+} e do estado 5D_4 para os multipletos 7F_j do Tb^{3+} , de acordo com a seção 2.2.2. Os resultados mostram um aumento na intensidade de emissão das bandas do Tb^{3+} em função do aumento da sua concentração e uma pequena variação na intensidade de emissão do samário, como ilustra a figura 36. Isto indica que ocorre uma predominância na emissão do nível 5D_4 em relação a transferência de energia para o estado $^4G_{5/2}$.

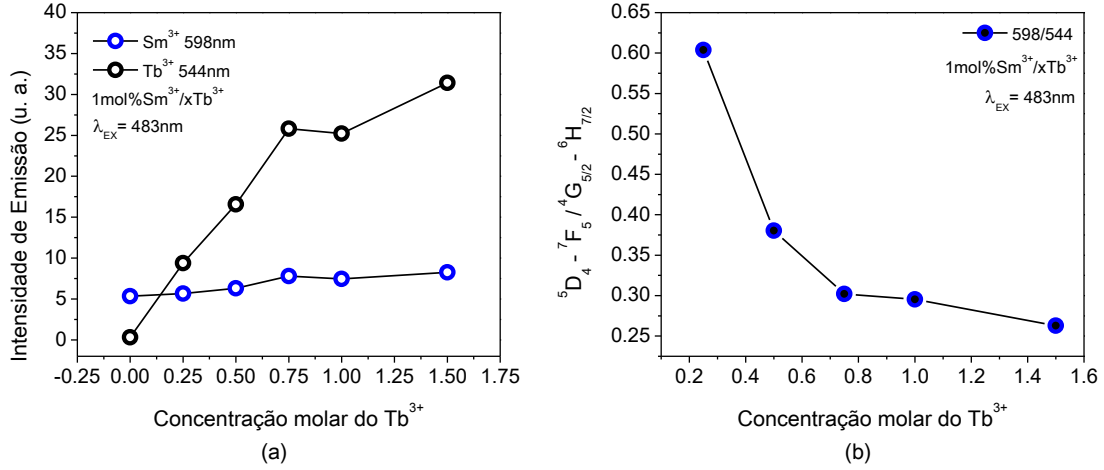
Figura 35 - Espectro de emissão do vidro de fluorogermanato codopado 1mol%Sm³⁺/xTb³⁺.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

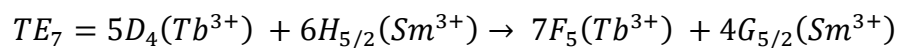
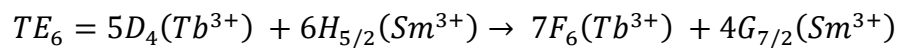
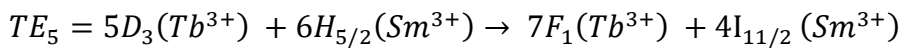
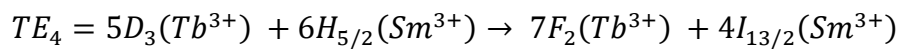
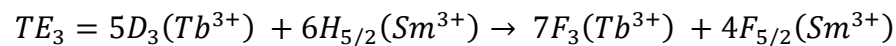
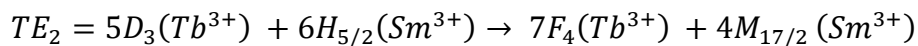
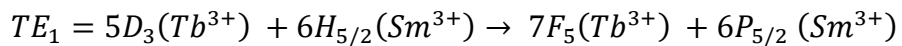
Com estes resultados, chegamos à conclusão de que as bandas de emissão do Sm³⁺ tem um aumento em sua intensidade devido não só ao aumento da sua concentração, mas também ao possível processo de transferência de energia dos dois níveis excitados do Tb³⁺ ⁵D₃ e ⁵D₄, que em baixa concentração os dois emitem eficientemente, mas que em alta concentração a emissão do ⁵D₃ entra em declínio e isso se deve ao processo de relaxação cruzada que ocorre entre íons de térbio envolvendo: Tb₁[⁵D₃] + Tb₂[⁷F₆] → Tb₁[⁵D₄] + Tb₂[⁷F₀]. Partindo desse pressuposto, analisaremos os espectros de absorção do samário e os espectros de emissão do térbio, de acordo com transferência de energia de sobreposição, tendo o térbio como sensibilizador e o samário como ativado para estimar as rotas possíveis da transferência de energia. Para isso analisaremos a partir do diagrama de níveis de energia tais rotas, como ilustra a figura 37.

Figura 36 - (a) Intensidade de emissão com o aumento da concentração. (b) Razão da intensidade de emissão entre as bandas 544nm Tb^{3+} e 598nm Sm^{3+} para o sistema 1mol% Sm^{3+}/xTb^{3+} excitado em 483nm.



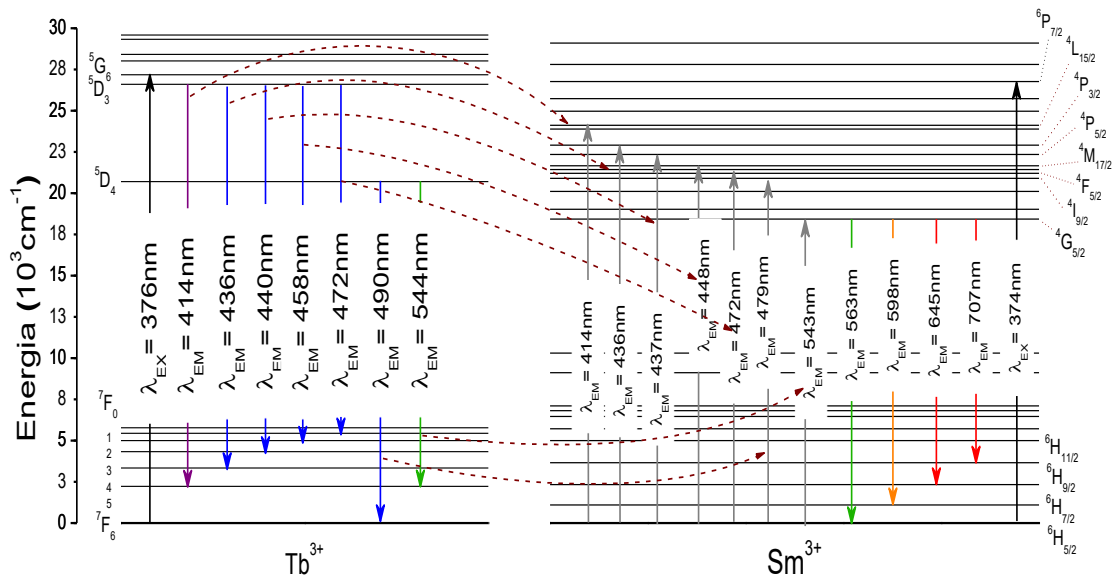
Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Analisando as transições do térbio e samário, notamos que: a banda de emissão 414nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ do Sm^{3+} , a banda de emissão 436nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{17/2}$ do Sm^{3+} , a banda de emissão 440nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ do Sm^{3+} , a banda de emissão 458nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Sm^{3+} , a banda de emissão 472nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Sm^{3+} , a banda de emissão 489nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ do Sm^{3+} e a banda de emissão 544nm do Tb^{3+} com a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ tem energia equivalente com a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} , totalizando sete rotas possíveis.



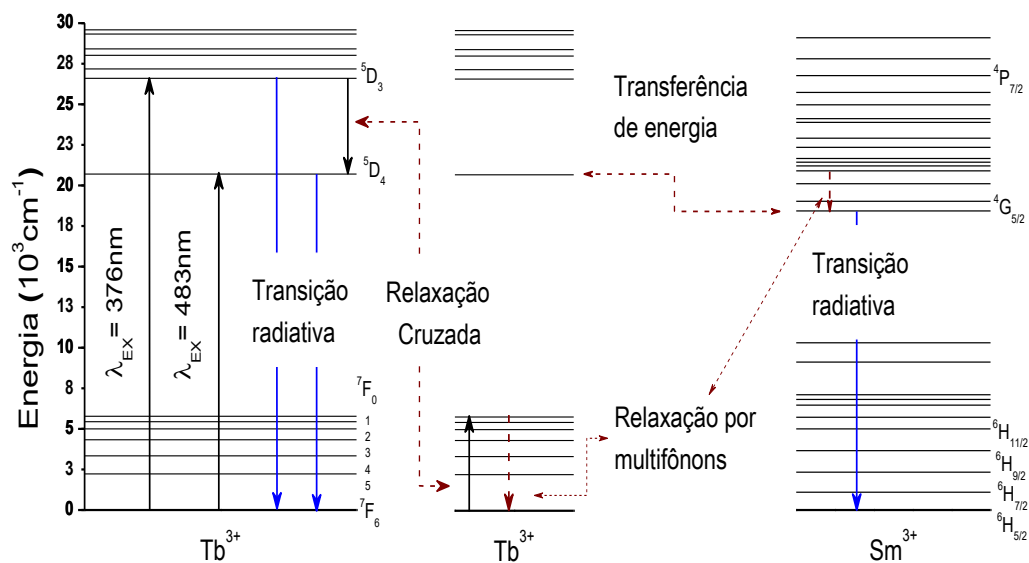
Com estes resultados, podemos inferir que o processo de transferência de energia pode ocorrer devido a ressonância entre as bandas de emissão dos níveis 5D_3 e 5D_4 do térbio com as bandas de absorção do samário por relaxações cruzadas, de acordo com a figura 37. O processo também pode ocorrer a partir da transferência de energia do estado 5D_3 para o estado 5D_4 a partir de uma relação cruzada entre os estados fundamentais juntamente com uma transferência não ressonante do estado 5D_4 para o estado $^6G_{5/2}$ do samário, de acordo com a figura 38.

Figura 37 - Possíveis rotas de transferência de energia entre os íons de Térbio e Samário.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 38 - Esquema de transferência de energia não ressonante do térbio para o samário.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Até o momento, a análise realizada sobre o processo de transferência de energia entre os íons de térbio e samário foi puramente especulativo a partir dos espectros de emissão e do diagrama de níveis de energia. Na seção 3.1.7 e 3.1.8 iremos analisar numericamente tal processo através do modelo de transferência de energia ressonante proposto por Forster-Dexter e Inokuti e Hirayama de acordo com as possíveis rotas de transferência.

3.7. Análise de transferência de energia ressonante entre os íons de Tb^{3+} e Sm^{3+} via modelo de Dexter.

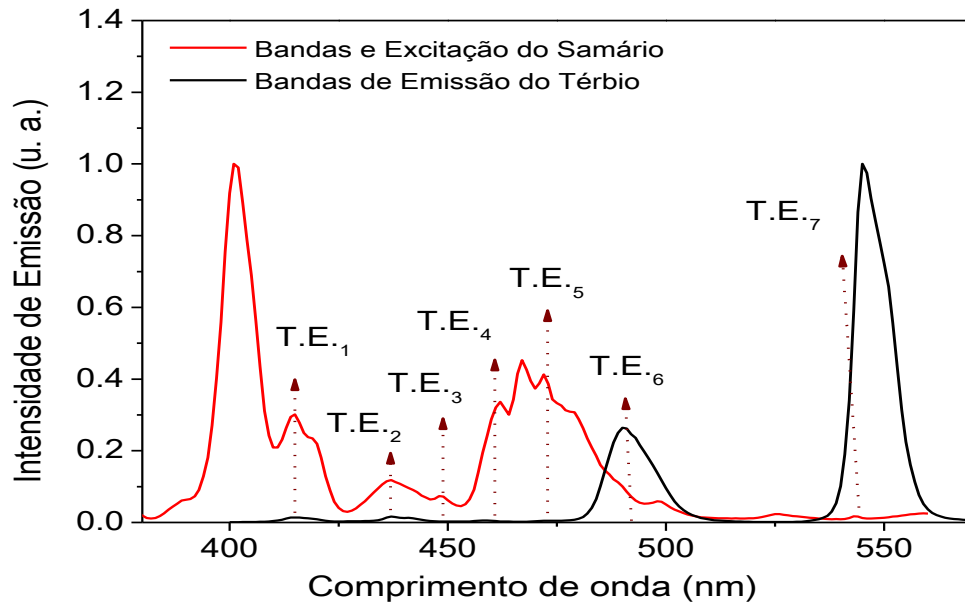
O processo de obtenção dos termos da equação de taxa (1.9.1) de Foster-Dexter não é simples, já que para isso são necessários técnicas e equipamento distintos, associado a cada termo. Com base na figura 37, iniciamos o cálculo da equação da taxa a partir da sobreposição do espectro de emissão do sensibilizador com o espectro de absorção do ativador. De acordo com a seção 2.2.2 obtivemos o espectro de emissão normalizado do Tb^{3+} da amostra dopada com 1mol% excitada em 376nm. Já o espectro de absorção normalizado do Sm^{3+} foi obtido bombeando a amostra dopada com 1mol% com luz branca de 300 a 560nm. A figura 39 demonstra a sobreposição dos espectros obtidos, para as rotas de transferência propostas na seção anterior.

Para determinar a integral de sobreposição avaliamos as funções de forma de linha do espectro de absorção do ativador $F_A(\lambda)$ é o espectro de emissão do sensibilizador $f_S(\lambda)$, que é o termo fundamental no processo de transferência de energia de Forster-Dexter. Para isso, analisaremos a taxa de transferência de energia medindo apenas as rotas $T.E_{.1}$ e $T.E_{.6}$ que está associado aos dois estados 5D_3 e 5D_4 do térbio com as possíveis transferência. Assim, avaliamos o espectro de emissão da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ com o espectro de absorção da transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ e obtivemos uma excelente sobreposição, como ilustra a figura 40(a). Também analisamos o espectro de emissão da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ com o espectro de absorção da transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ e também obtivemos uma excelente sobreposição, como mostra a figura 41(a). Isso pressupõe uma confirmação primária que a transferência de energia pode ocorrer do Tb^{3+} para o Sm^{3+} codopados na matriz.

No processo de sobreposição é necessário identificar as possíveis gaussianas que compõem as bandas, já que para um dado par, a transferência de energia não ocorrerá acima da distância crítica entre sensibilizador e ativador, ou seja, as gaussianas que não se sobrepõem não contribuem para o cálculo. Com isso obtivermos o produto $F_A(\lambda) \cdot f_S(\lambda)\lambda^2$ de acordo com a figura 40(b) e 41(b), para respectivas bandas. Assim calculamos a integral abaixo da curva da

gaussiana $\int F_A(\lambda)f_S(\lambda)\lambda^2d\lambda$ para TE₁ e TE₆ e obtivemos os valores da área 4504,69nm² e 59435,83nm² respectivamente.

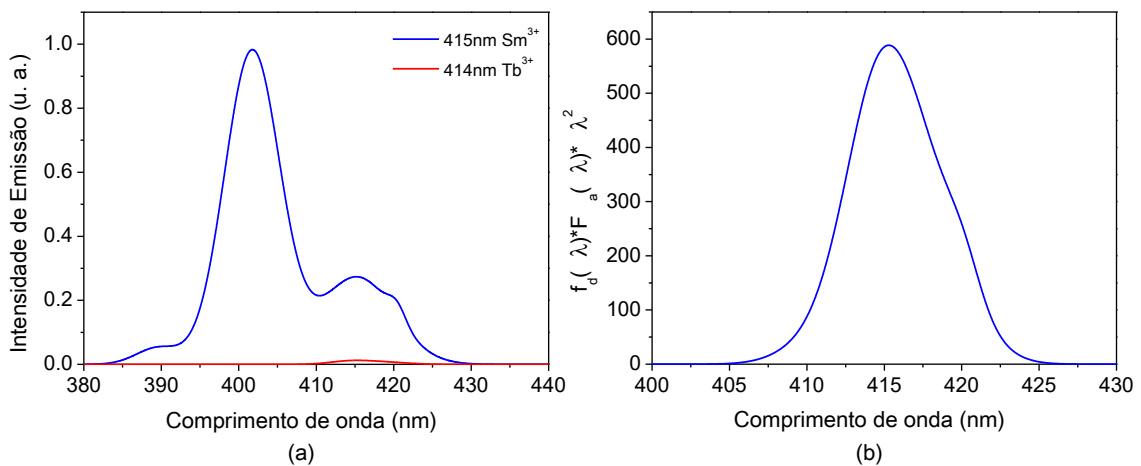
Figura 39 - Sobreposição do espectro de emissão Tb³⁺ com o espectro de absorção do Sm³⁺, com as sete possíveis rotas de transferência de energia.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

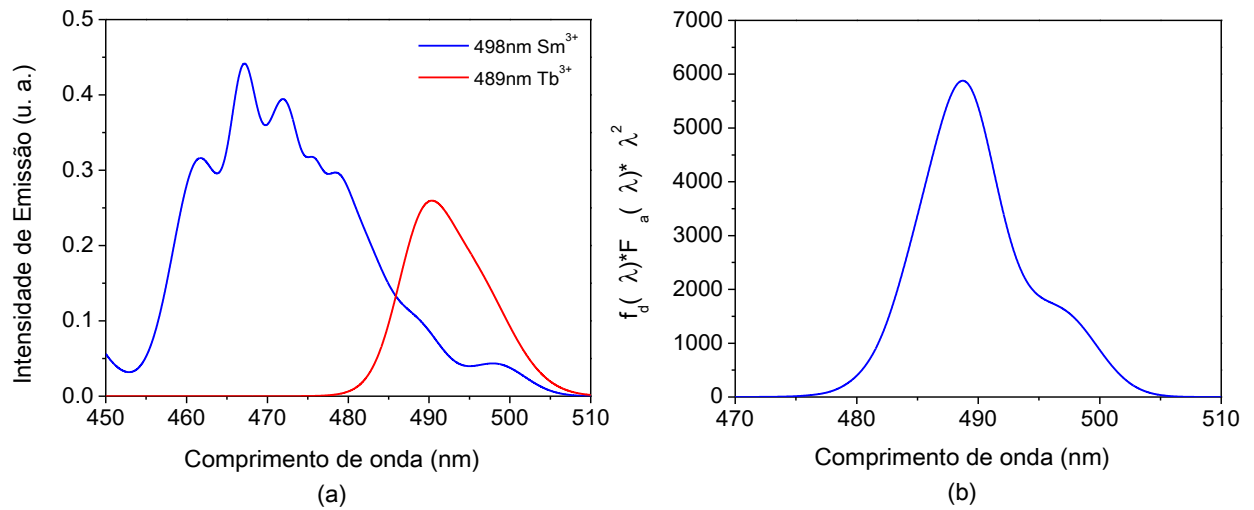
O próximo passo no cálculo da taxa de transferência de energia é determinar a distância entre o sensibilizador e o ativador como função da concentração de terras raras. O valor obtido para R_{SA} foi 3.32Å com $N_A=3.76 \times 10^{21}$ íons/cm³ e $N_S=2.74 \times 10^{21}$ íons/cm³. Estes valores são compatíveis com a literatura [58].

Figura 40 - (a) Sobreposição do espectro de absorção da banda 414nm com a emissão da banda 415nm e (b) resultada sobreposição da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ com a transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 41 - (a) Sobreposição do espectro de absorção da banda 489nm com a emissão da banda 498nm e (b) resultado da sobreposição da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ com a transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

O passo seguinte foi obter os valores do tempo de vida do sensibilizador τ_S correspondente aos perfis de decaimento da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (414nm) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (489nm). Os valores foram obtidos de acordo com a seção 2.2.2. A figura 42 mostra as curvas de decaimento do vidro fluorogermanato dopado com 1mol% Tb³⁺. O perfil de decaimento da banda 414nm é exponencial com um tempo de decaimento de 1.62ms, já para a banda 489nm decai não exponencialmente com um tempo de decaimento de 2.12ms, mantendo os íons por um maior tempo excitados. Assim concluindo que a probabilidade é maior quanto menor for o tempo de decaimento, de acordo com a equação 1.9.1/2.

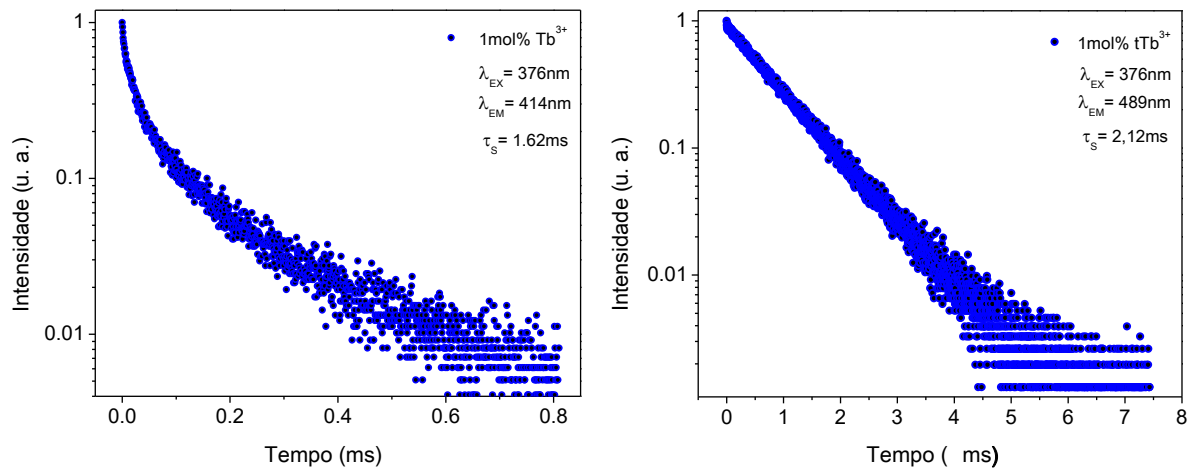
Os valores obtidos são demonstrados na tabela 7, nela notamos que a probabilidade de transferência de energia ocorre para as duas bandas, porém a probabilidade é maior para banda 414nm, já que a mesma possui o menor tempo em relação à banda 489nm.

Tabela 7 - Distância entre o sensibilizado e ativador (R_{SA}), tempo de ajuste de curso de decaimento (τ_S) e probabilidade de transferência de energia entre térbio para o samário.

Banda (nm)	Nível (S)	Nível (A)	R_{SA} (Å)	τ_S (ms)	P_{SA}
414	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$	3.32	1.62	$9.85 \cdot 10^{19} \cdot \sigma_S/n^4$
489	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$	3.32	2,12	$7.53 \cdot 10^{19} \cdot \sigma_S/n^4$

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 42 - Tempo de decaimento do sensibilizador da banda 414nm com excitação em 376nm da amostra dopada 1mol% Tb³⁺.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

3.8. Análise de transferência de energia entre os íons de Tb³⁺ e Sm³⁺ via modelo de Inokuti e Hirayama.

O modelo de Inokuti e Hirayama (IH) é aplicado para demonstrar o comportamento não exponencial dos perfis de decaimento que ocorre nas amostras de vidro codopadas e também para explicar o mecanismo dominante no processo de transferência de energia de modo que a transferência de energia do sensibilizador (Tb³⁺) para o ativador (Sm³⁺) é muito mais rápida do que a difusão de energia entre os sensibilizadores.

A figura 43 mostra as curvas de decaimento não exponenciais do conjunto de amostras codopado em 1.5mol% Tb³⁺/xmol% Sm³⁺ obtido para a banda 544nm do Tb³⁺ excitado em 376nm. Os parâmetros da equação 2.2.2.4 foram obtidos com melhor ajuste para S=6. Portanto, pode-se concluir que o mecanismo dominante na transferência de energia Tb³⁺/Sm³⁺ é do tipo dipolo-dipolo elétrico. Com os resultados, verificamos a diminuição no tempo de vida τ_{TS} e um aumento no parâmetro de transferência γ com o aumento da concentração do ativador Sm₂O₃, confirmando a ocorrência de transferência de energia do Tb³⁺ para o Sm³⁺ conforme descrito nas rotas TE_6 e TE_7 , já que ambas estão associados ao estado ⁵D₄ do térbio.

Os valores dos parâmetros τ_{SA} , γ , C_{SA} e R_0 são apresentados na tabela 8, juntamente com N_T e R_{SA} . Observa-se a partir da tabela que a magnitude de γ e C_{SA} são fortemente dependentes da concentração de íons Sm³⁺ e que aumentam com o aumento do conteúdo de Sm₂O₃. Também nota-se que a distância média é maior do que a distância de transferência

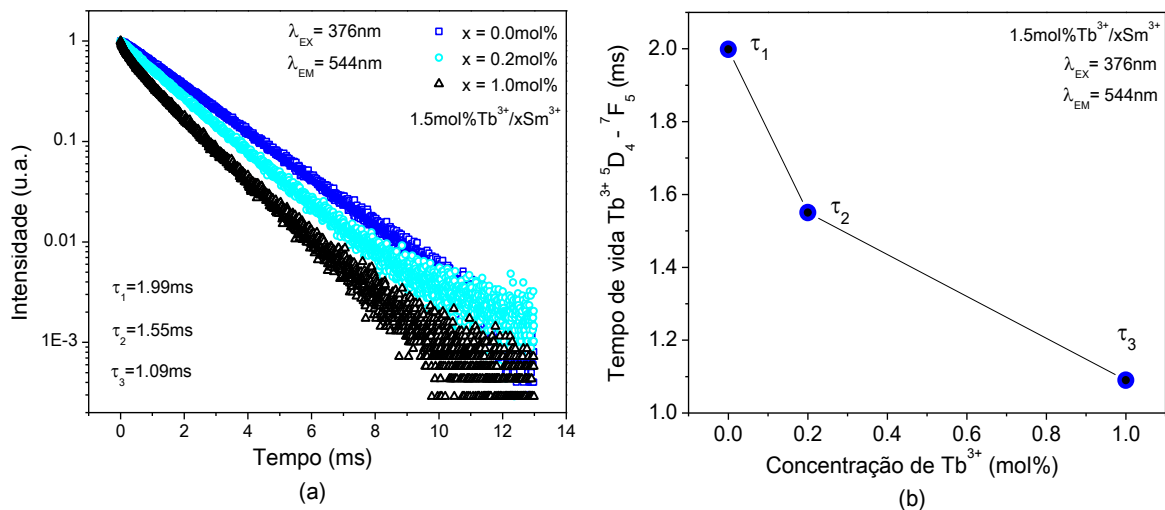
crítica, o que sugere que a transferência de energia Tb^{3+} para o Sm^{3+} parece ocorrer em agrupamentos Tb^{3+}/Sm^{3+} , em vez dos íons distribuídos aleatoriamente.

Tabela 8 - Concentração do vidro $1.5mol\%Tb^{3+}/xSm^{3+}$ excitado em 376nm, Concentração total de íons (N_T), distância de transferência de energia crítica (R_0), distância média entre o sensibilizador e ativador (R_{SA}), parâmetro de transferência de energia (γ), tempo de decaimento (τ_{SA}) e parâmetro microscópico de transferência de energia entre o sensibilizador e ativador (C_{SA}).

Tb^{3+}/Sm^{3+} (mol%)	N_T ($\times 10^{21}$ íons/cm ³)	R_0 (Å)	R_{SA} (Å)	γ	τ_{SA} (ms)	C_{SA} ($\times 10^{-47}$ cm ⁶ /s)
1.5/0.0	4.11	0.99	3.87	0.03	1.99	-
1.5/0.2	4.24	0.68	3.83	0.01	1.55	6.55
1.50/1.0	4.46	0.85	3.77	0.02	1.09	34,6

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 43 - (a) Curva de decaimento (b) tempo de vida da luminescência analisado pelo método de IH para o vidro $1.5mol\%Tb^{3+}/xSm^{3+}$.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

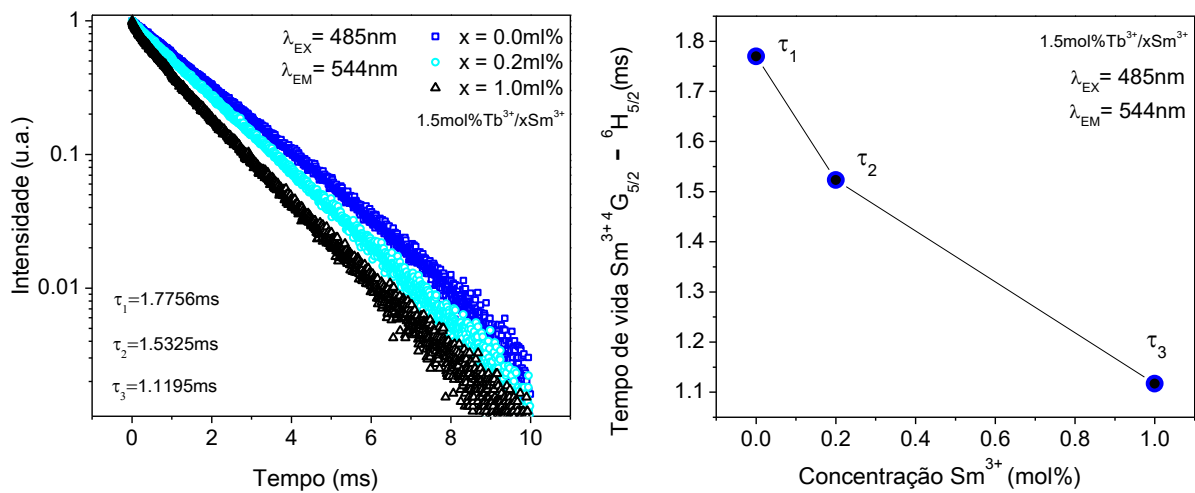
A diminuição dos valores de tempo de vida τ_{SA} também ocorre quando o conjunto de amostra codopado em $1.5mol\%Tb^{3+}/xmol\%Sm^{3+}$ é excitado em 483nm, como ilustra a figura 44. Aumentando os valores de R_0 e diminuindo os valores de τ_{SA} aumenta-se o parâmetro microscópico de transferência de energia entre o sensibilizador e ativador, e com o aumento do parâmetro γ potencializa a ocorrência de transferência de energia entre os íons de samário e térbio confirmando de forma quantitativa as rotas TE_6 e TE_7 .

Tabela 9 - Concentração do vidro 1.5mol%Tb³⁺/xSm³⁺, parâmetro de transferência de energia (γ), tempo de decaimento (τ_{SA}) e parâmetro microscópico de transferência de energia entre o sensibilizador e ativador (C_{SA}).

Tb ³⁺ /Sm ³⁺ (mol%)	N_T (x10 ²¹ ions/cm ³)	R_0 (Å)	γ	τ_{SA} (ms)	C_{SA} (x10 ⁻⁴⁷ cm ⁶ /s)
1.5/0.0	4.11	-	0.00184	1.78	-
1.5/0.2	4.24	0.6	0.00644	1.52	3.07
1.50/1.0	4.46	0.66	0.00959	1.12	7.38

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 44 - (a) Curva de decaimento (b) tempo de vida da luminescência analisado pelo método de IH para o vidro 1.5mol%Tb³⁺/xSm³⁺.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Com estes resultados obtidos, verificamos a ocorrência da transferência de energia da banda 544nm do Tb³⁺ com a transição de emissão ⁵D₄ → ⁷F₄ para a banda 543nm do Sm³⁺ com a transição de absorção ⁶H_{5/2} → ⁴G_{5/2} devido a ressonância entre essas bandas, de acordo com a rota TE₆ demonstrada na figura 37. Este caso, também pode estar ocorrendo por transferência de energia não ressonante do estado ⁵D₄ do Tb³⁺ para o estado ⁴G_{5/2} do Sm³⁺, de acordo com a rota proposta na figura 38, isto quando o conjunto de amostras 1.5mol%Tb³⁺/xmol%Sm³⁺ é excitado em 376nm ou 483nm.

A figura 45 ilustra as curvas de decaimento não exponenciais do conjunto de amostra codopado em 1mol%Sm³⁺/xmol%Tb³⁺ obtidas para a banda 544nm do térbio, quando excitado em 376nm. Os parâmetros da equação 2.2.2.4 também foram obtidos com melhor ajuste para S=6. Portanto, pode-se concluir que a interação elétrica é do tipo dipolo-dipolo para a transferência de energia Tb³⁺ para o Sm³⁺. Também notamos a diminuição dos valores de tempo

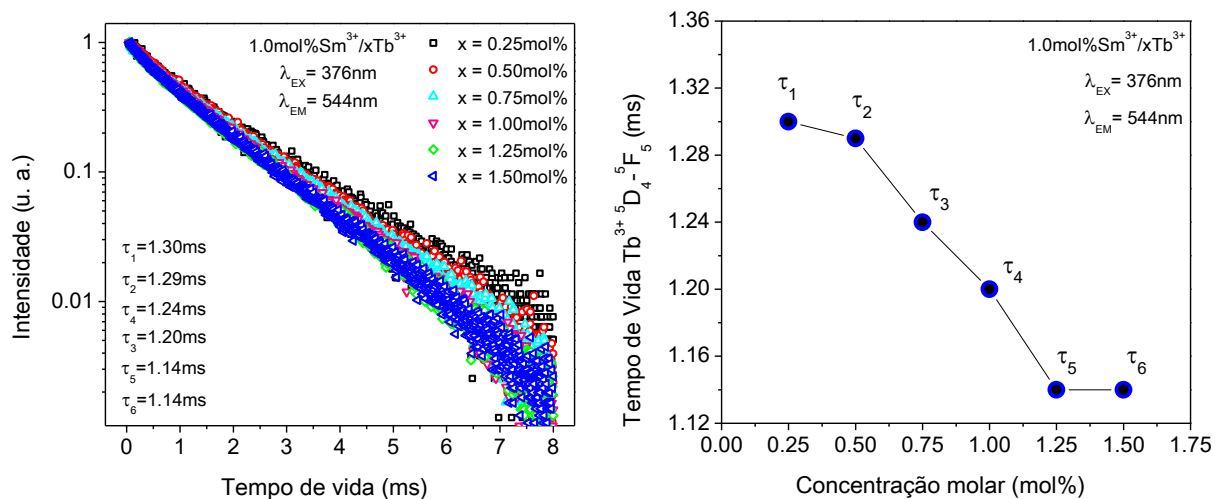
de vida, porém com uma variação menor em relação ao conjunto de amostra 1.5mol%Tb³⁺/xSm³⁺ excitados ambos em 376nm. Isso indica que ocorre a transferência do estado ⁵D₄ para o estado ⁴G_{5/2}, porém com uma predominância na emissão do estado ⁵D₄ em relação a transferência, motivo este que explica a pequena variação na intensidade de emissão nas bandas do samário e uma maior intensidade na emissão das bandas de térbio.

Tabela 10 - Concentração do vidro 1mol%Sm³⁺/xTb³⁺ excitado em 376nm, Concentração total de íons(N_T), distância de transferência de energia crítica (R₀), distância média entre o sensibilizador e ativador(R_{SA}), parâmetro de transferência de energia (γ), tempo de decaimento (τ_{SA}) e parâmetro microscópico de transferência de energia entre o sensibilizador e ativador (C_{SA}).

Tb ³⁺ /Sm ³⁺ (mol%)	N _T (x10 ²¹ íons/cm ³)	R ₀ (Å)	R _{SA} (Å)	γ	τ_{SA} (ms)	C _{SA} (x10 ⁻⁴⁷ cm ^{6/s})
0.25/1.0	4.44	0.33	3.77	0.001 2	1.30	1.03
0.50/1.0	4.43	0.34	3.78	0.001 3	1.29	1.20
0.75/1.0	4.36	0.35	3.80	0.001 4	1.24	1.48
1.0/1.0	4.44	0.36	3.77	0.001 6	1.20	1.81
1.20/1.0	4.46	0.37	3.76	0.001 7	1.14	2.25
1.50/1.0	4.46	0.37	3.76	0.001 7	1.14	2.25

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 45 - (a) Curva de decaimento (b) tempo de vida da luminescência analisado pelo método de IH para a configuração 1mol%Sm³⁺/xTb³⁺.

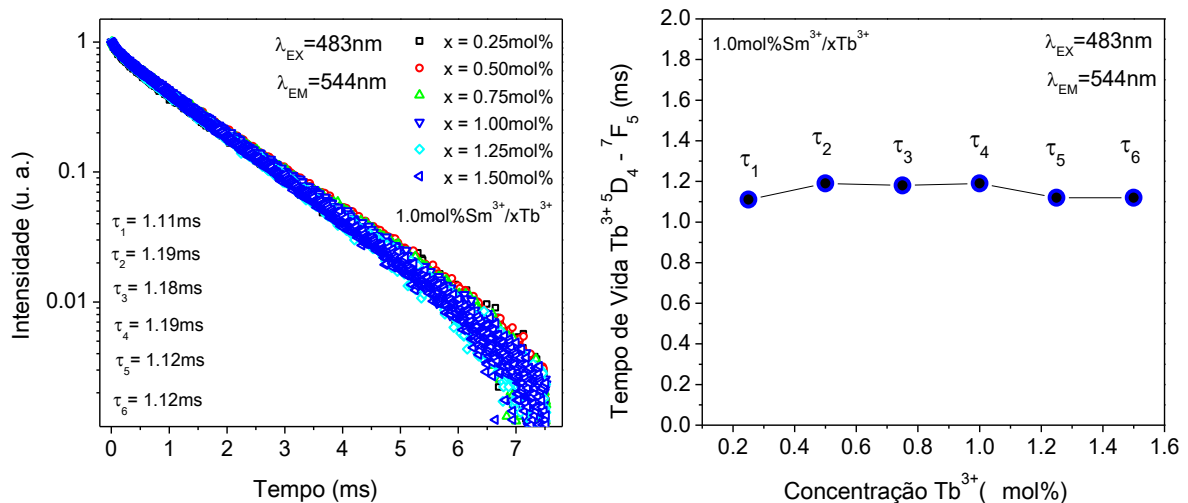


Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Quando o conjunto de amostras $1\text{mol\%Sm}^{3+}/x\text{mol\%Tb}^{3+}$ é excitado em 483nm em relação a banda de emissão 544nm do Tb^{3+} , os valores do tempo de vida é constante em 1.1ms com o aumento da concentração do Tb_4O_7 . Neste caso notamos uma prevalência na transição radiativa de emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ em relação a transferência de energia para a banda de absorção ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} , como mostras os resultados obtidos na figura 46 e na tabela 11.

Com estes resultados obtidos, verificamos que a ocorrência da transferência de energia da banda de emissão 544nm do Tb^{3+} para a banda de absorção 543nm do Sm^{3+} ou do estado 5D_4 do Tb^{3+} para o estado ${}^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} só ocorre quando o conjunto de amostras $1\text{mol\%Sm}^{3+}/x\text{mol\%Tb}^{3+}$ é excitado em 376nm, isto pode estar relacionado ao processo de relação cruzada que ocorre entre os estados ${}^5D_3 + {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0 + {}^7F_6$, responsável por popular o estado 5D_4 do Tb^{3+} e assim transferir a energia para o estado ${}^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} .

Figura 46 - (a) Curva de decaimento (b) tempo de vida da luminescência analisado pelo método de IH para a configuração $1\text{mol\%Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Tabela 11 - Concentração do vidro $1\text{mol\%Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ excitado em 483nm, Concentração total de íons(N_T), distância de transferência de energia crítica (R_0), distância média entre o sensibilizador e ativador(R_{SA}), parâmetro de transferência de energia (γ), tempo de decaimento (τ_{SA}) e parâmetro microscópico de transferência de energia entre o sensibilizador e ativador (C_{SA}).

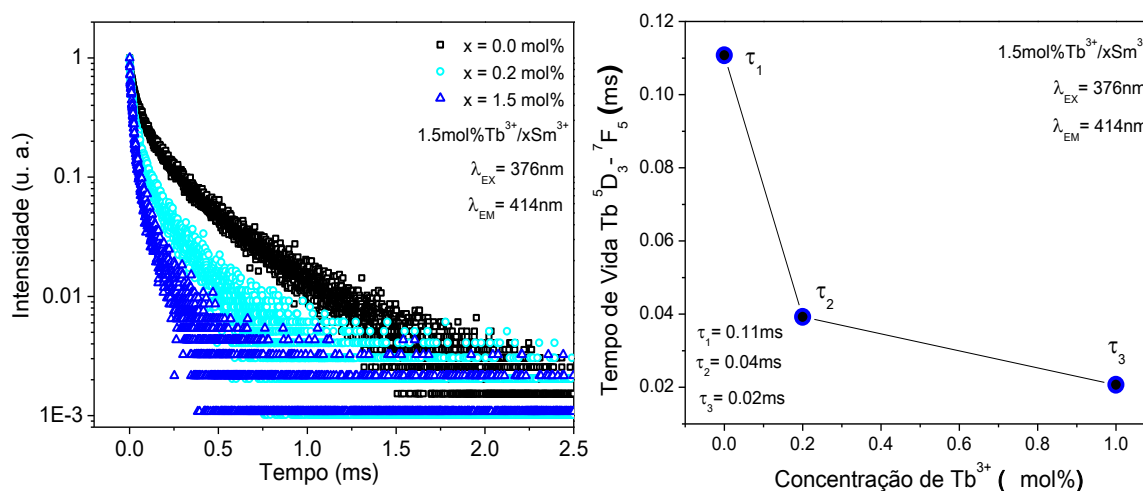
$\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ (mol%)	N_T ($\times 10^{21}$ ions/cm ³)	R_0 (Å)	R_{SA} (Å)	γ	τ_{SA} (ms)	C_{SA} ($\times 10^{-48}$ cm ⁶ /s)
0.25/1.0	4.44	0.33	3.77	0.0011	1.11	1.16
0.50/1.0	4.43	0.36	3.78	0.0014	1.19	1.83
0.75/1.0	4.36	0.35	3.80	0.0013	1.18	1.55
1.0/1.0	4.44	0.36	3.77	0.0014	1.19	1.83

1.20/1.0	4.46	0.34	3.76	0.0013	1.12	1.38
1.50/1.0	4.46	0.34	3.76	0.0013	1.12	1.38

Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Para as bandas de emissão do térbio associadas ao estado 5D_3 , o perfil das curvas de decaimento das amostras são exponenciais. Com isso, os valores de ajuste do tempo de vida foram obtidos utilizando o cálculo do tempo médio. A figura 47 e a figura 48 ilustram as curvas de decaimento exponencial para intensidade de luminescência em um tempo t para os conjuntos de amostras $1.5\text{mol\% Tb}^{3+}/x\text{molSm}^{3+}$ e $1\text{mol\% Sm}^{3+}/x\text{molTb}^{3+}$ para a banda de emissão 414nm do térbio quando excitada em 376nm . Com os resultados, notamos que o tempo de vida τ_{SA} diminui com o aumento da concentração do samário Sm_2O_3 . Isto pode estar ocorrendo devido o processo de transferência de energia da banda de emissão 414nm do Tb^{3+} com a transição de emissão $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ para a banda 414nm do Sm^{3+} com a transição de absorção $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ devido a ressonância entre essas bandas, de acordo com a rota TE_1 demonstrada na figura 37. Este caso, também pode estar ocorrendo devido o processo de relação cruzada que ocorre entre os estados $^5D_3 + ^5D_4 \rightarrow ^7F_0 + ^7F_6$ entre térbios vizinhos com alta concentração, como ilustra a figura 38. Os resultados e análogo para as rotas TE_2 , TE_3 , TE_4 e TE_5 , devido os mesmo transferir ou emitir do estado 5D_3 .

Figura 47 - (a) Curva de decaimento (b) tempo de vida médio da luminescência para a configuração $1.5\text{mol\% Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ excitado em 376nm para banda de 414nm .

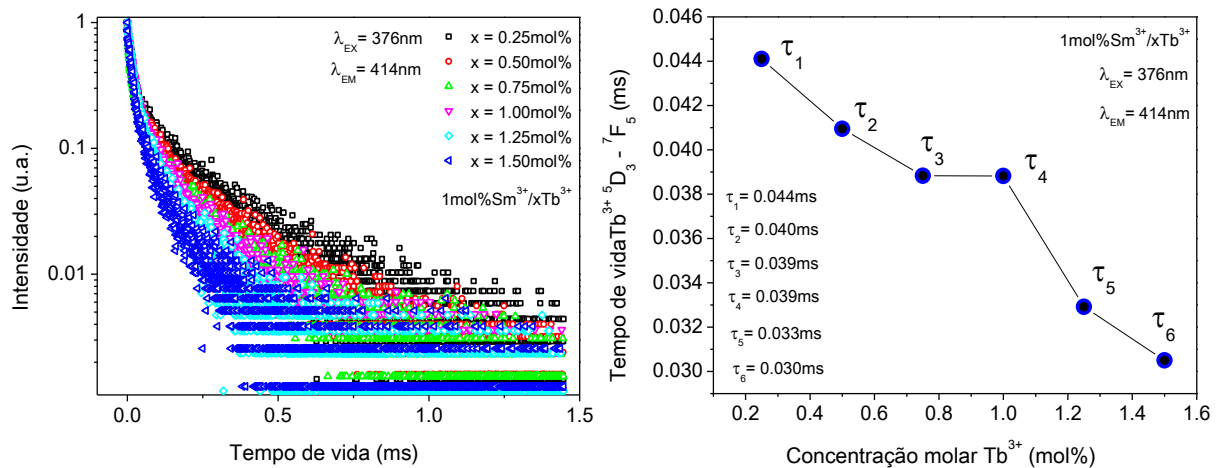


Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Com estes resultados obtidos, verificamos a ocorrência da transferência de energia de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} de forma quantitativa, além de confirma o uso do diagrama de níveis de energia como análise inicial no processo de transferência de energia entre os íons

terras raras em questão, verificando assim as sete rotas proposta na figura 37, pelo processo de transferência de energia ressonante e das rotas proposta na figura 38, pelo processo de transferência de energia não ressonante. O passo seguinte é visualizar o efeito caudado na cromaticidade devido ao processo de transferência de energia, da variação da concentração e do comprimento de onda de excitação escolhido

Figura 48 - (a) Curva de decaimento (b) tempo de vida médio da luminescência para a configuração $1\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$ excitado em 376nm para banda de 414nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

3.9. Análise de transferência de energia entre os íons de Tb^{3+} e Sm^{3+} via diagrama de cromaticidade.

A utilização de íons luminescentes em vidros fotônicos se destaca devida suas aplicações tecnológicas. Mudando os elementos químicos que compõem a matriz, muda-se a estrutura da rede, alterando suas propriedades ópticas e elétricas, em especial a energia de fônons, que propicia um aumento na transição radiativa ou um aumento da transição não radiativa, com isto, é possível afetar a cromaticidade do sistema matriz íon, ou seja, alterar a cor global emitida pelo sistema, e assim direcionando o sistema á uma aplicação específica, do tipo laser, amplificador, fibra óptica, diodos emissores de luz, em fim. Os parâmetros da cromaticidade também podem ser ajustados mudando o íons dopantes ou a sua concentração. Além disso, é possível codopar a matriz com mais de um tipo de íons terras raras, e variando a concentração do ativador é possível ajustar a luminescência do sistema. Outro parâmetro que pode afetar a cromaticidade é o comprimento de onda utilizado para excitar os íons luminescentes. No nosso caso específico, o que temos é uma matriz de fluorgermanato, classificado entre as matrizes com baixa energia de fônons, dopado e codopado com íons de

Samário e Térbio. Variando a concentração dos íons alteramos a intensidade de emissão do mesmo, e esta alteração propicia o processo de transferência de energia entre o íon sensibilizador (Tb) e o ativador (Sm). Tal processo foi confirmando através dos modelos de Dexter e Inokuti-Hirayama.

Em 1931, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) estabeleceu um modelo quantitativo universal no espaço de cores, o mesmo é empregado em um software, inicialmente simples, no âmbito de operação e processamento. O software consiste num diagrama de cromaticidade CIE. O mesmo é muito utilizado no estudo de materiais ópticos aplicados na iluminação. Em resumo, é utilizada para analisar a influência da composição da matriz e/ou a concentração do íon(s) dopante, para que as características de emissão desejadas do material coincidam com as do diagrama de cromaticidade CIE [46] [11].

Para o nosso trabalho propomos a utilização do diagrama de cromaticidade juntamente com o diagrama de níveis de energia como uma ferramenta inicial no estudo do espectro de emissão com o intuito de investigar o processo de transferência de energia entre os íons de térbio e samário codopados no vidro fluorogermanato de forma qualitativa. Isso pelo motivo de que obter resultados quantitativos requer técnicas e equipamentos sofisticados que muitas vezes num momento inicial não é possível. Além do mais este estudo otimiza uma investigação futura mais profunda de forma quantitativa.

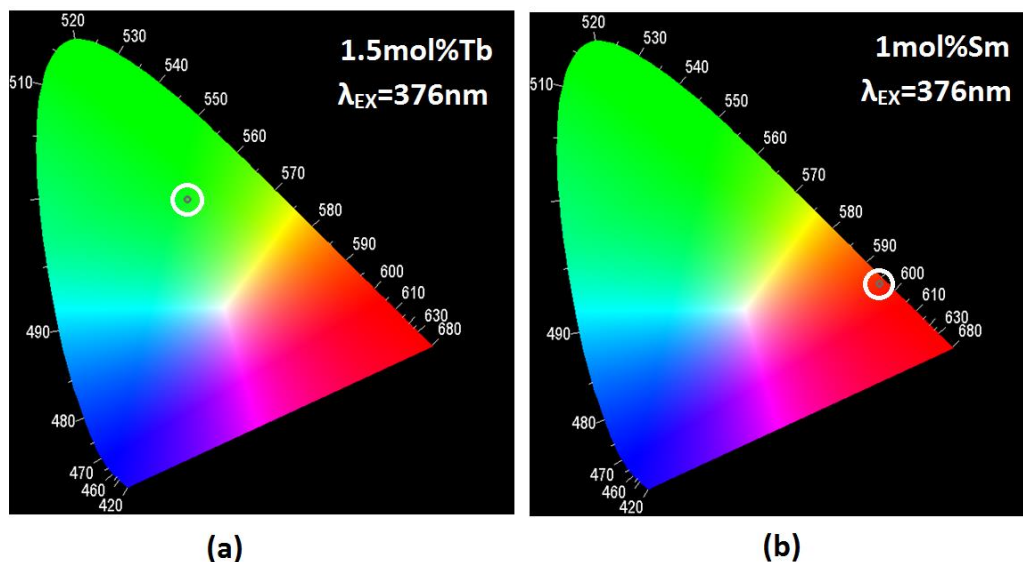
Inicialmente obtivemos as coordenadas de cores a partir dos espectros de emissão das amostras dopados com 1mol% Tb³⁺ e 1mol% Sm³⁺, usando o software CIE para nortear a investigação dos conjuntos de amostras codopadas.

As coordenadas de cores CIE obtidas para a amostra dopado com Tb³⁺ encontra-se na região verde, isto se deve a forte emissão da banda 544nm. Quando excitada em 376nm a coordenada de cor tende para parte interna do diagrama, com um verde menos intenso, como ilustra a figura 49(a), isso está atribuído as emissões no azul proveniente das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ e das emissões no azul, verde e vermelho proveniente das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ com maior intensidade em 544nm, como discutida na seção 3.1.5. Já quando excitado em 483nm a coordenada de cor se localiza na borda do diagrama, com um verde intensa, isto se explica devido o mesmo emitir apenas no verde e vermelho, prevalecendo a forte emissão da banda 544nm, como mostra a figura 50(a).

As coordenadas de cores CIE obtidas para a amostra dopado com Sm³⁺ encontra-se na região laranja-avermelhado, devido à forte emissão da banda 598nm. Quando excitada em 376nm ou 483nm, ilustrado nas figuras 49(b) e 50(b), as coordenadas não mudam, isto porque o Sm³⁺ emitir do mesmo estado metaestável $^4G_{5/2}$, com emissão no amarelo-esverdeado em

563nm, no vermelho em 645 e 707nm e uma forte emissão no laranja em 598nm, como apresentado na seção 3.1.5.

Figura 49 - Diagrama de cromaticidade CIE (a) do Tb^{3+} e (b) do Sm^{3+} dopado no vidro de fluorogermanato excitados no UV (376nm).



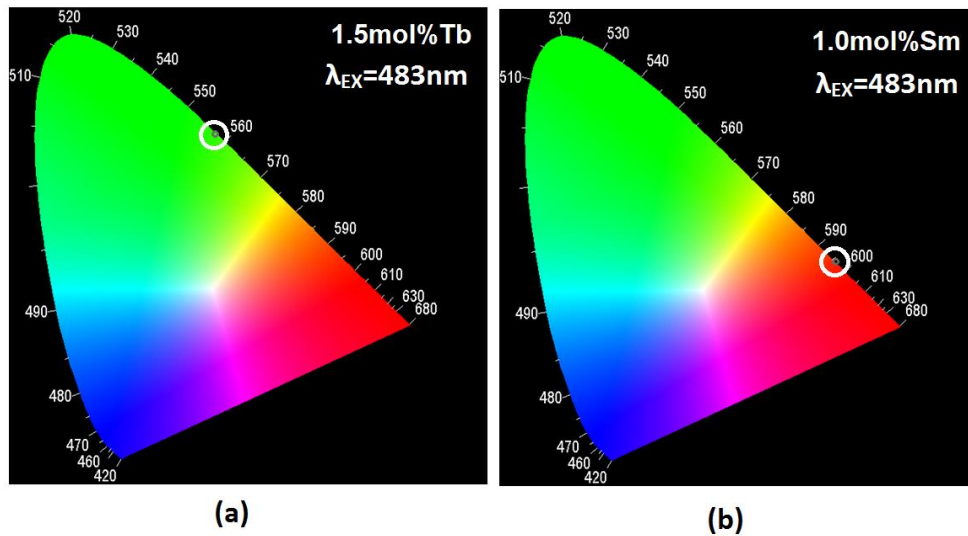
Fonte - autor desta dissertação, 2019.

As coordenadas de cores das amostras codopadas em $1.5mol\%Tb^{3+}/xSm^{3+}$ e $1mol\%Sm^{3+}/xTb^{3+}$ foram obtidas a partir dos espectros de emissão apresentados na seção 3.1.6, usando o software CIE. Para o conjunto de amostra com térbio fixo em 1.5mol% ocorre a sintonização do verde para o laranja-avermelhado. O inverso também ocorre para o conjunto de amostra com Sm^{3+} fixo em 1mol%, como ilustra a figura 51. Quando o conjunto de amostra é excitado em 376nm, às coordenadas de cores é formada a partir das emissões do azul atribuído as bandas 436, 440, 458, 472 e 489nm do Tb^{3+} , do verde atribuído a banda 544nm do Tb^{3+} , do laranja atribuído a banda 598nm do Sm^{3+} e do vermelho atribuído as bandas 621nm do Tb^{3+} com a 645 e 707nm do Sm^{3+} .

A sintonização do verde para o laranja avermelhado inicialmente pode ser entendido devido ao aumento da concentração do Sm^{3+} que emite no laranja-avermelhado, como obtido para a amostrada dopada com Sm^{3+} . Toda via, analisando a variação do espaçamento (ou fluorescência) das coordenadas de cores da figura 51, em relação a variação da concentração do Sm^{3+} e do Tb^{3+} , notamos que o mesmo não é proporcional. As variações de espaçamento são maiores nas variações de concentração do samário do que nas variações do térbio, por exemplo, em 0.0mol%Sm para 0.2mol%Sm e 0.0mol%Tb para 0.25mol%Tb. Além do mais as coordenadas se afastam do azul. Assim este *up* na intensidade de fluorescência do laranja-

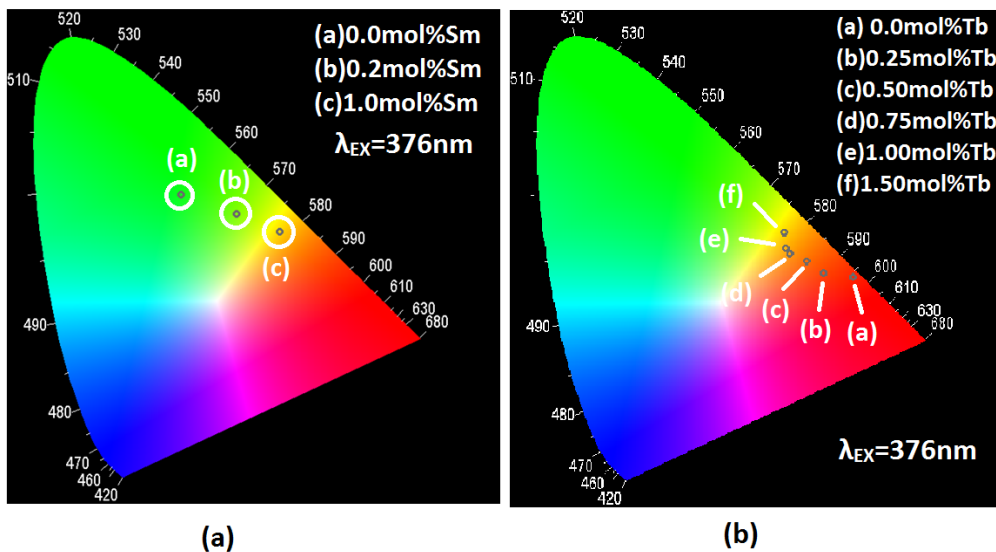
avermelhado é devido ao aumento da concentração do Sm^{3+} mais também da interação do Tb^{3+} com o Sm^{3+} , transferindo energia das bandas do Tb^{3+} associada ao azul (5D_3) para as bandas associadas ao laranja e vermelho (5D_4 e $^4G_{5/2}$). Com o análise do diagrama de níveis de energia foi possível obter cinco rotas de transferência para este caso, TE_1 , TE_2 , TE_3 , TE_4 e TE_5 , assim potencializando a possível transferência de energia do 5D_3 para os estados 5D_4 e $^4G_{5/2}$.

Figura 50 - Diagrama de cromaticidade CIE (a) do Tb^{3+} e (b) do Sm^{3+} dopado no vidro de fluorgermanato excitados no Vis (483nm).



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Figura 51 - Diagrama de cromaticidade CIE do vidro de fluorgermanato excitados em 483nm codificados com (a) 1.5mol% $\text{Tb}^{3+}/x\text{Sm}^{3+}$ e (b) 1mol% $\text{Sm}^{3+}/x\text{Tb}^{3+}$.

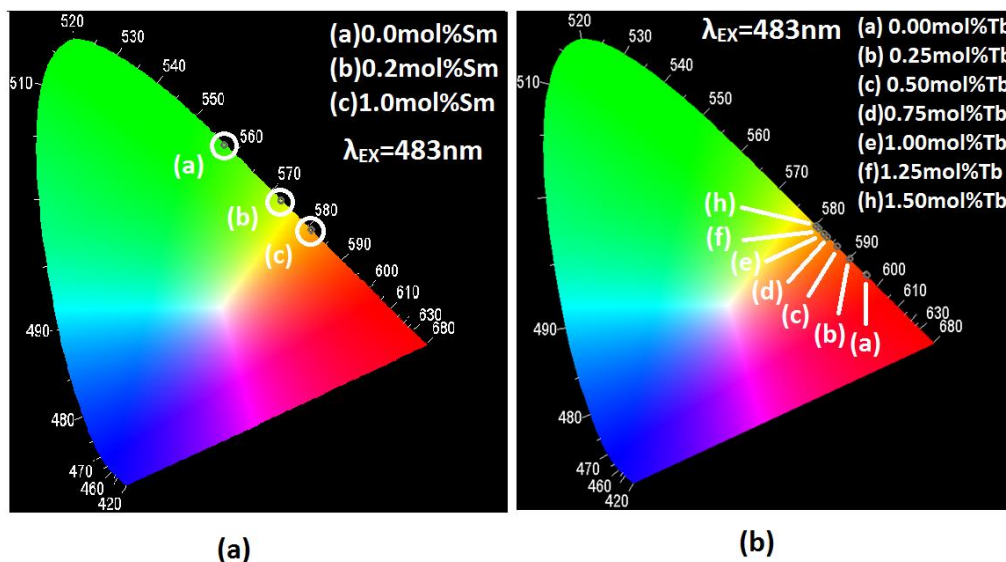


Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Com a variação da concentração do Tb^{3+} ocorre uma contração na intensidade de emissão, como ilustra a figura 51(b). Nota-se que até 0.75mol% a intensidade de emissão tende do laranja-avermelhado para o verde, como de se esperar já que estamos aumentando a concentração do Tb^{3+} . Acima de 0.75mol% o espaçamento entre as coordenadas diminui e se afasta do azul e tende para o amarelo-esverdeado formando um arco no mapa das coordenadas de cores. Esta diminuição do azul pode ser explicado pelo aumento do processo da relaxação cruzada entre os estados $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ para os estados $^7F_0 \rightarrow ^7F_6$, canalizando a energia do estado 5D_3 para o estado 5D_4 e que este também transfere uma parte de sua energia para o samário aumentando a emissão do nível $^4G_{5/2}$, que na seção 3.1.6 foi associado as transferências TE_6 e TE_7 , assim potencializando a possível transferência de energia.

Para os conjuntos de amostras excitadas em 483nm, nota-se que as coordenadas de cores localizam-se nas bordas do diagrama, isto é entendido pelo fato de que em 483nm não são emitidas as bandas associadas ao nível 5D_3 do Tb^{3+} . Neste caso as coordenadas são compostas apenas pela cor verde da banda 544nm do Tb^{3+} , do laranja atribuído banda 598nm do Sm^{3+} e do vermelho atribuído as bandas 621nm do Tb^{3+} e das bandas 645 e 707nm do Sm^{3+} . Também notamos a sintonização do verde para o laranja-avermelhado com o aumento da concentração do Sm^{3+} e do laranja-avermelhado para o verde com o aumento da concentração do Tb^{3+} .

Figura 52 - Diagrama de cromaticidade CIE do vidro de fluorogermanato codificado com $xmol\% Tb^{3+}/1mol\% Sm^{3+}$ (a) excitado em 376nm e (b) excitados em 483nm.



Fonte - autor desta dissertação, 2019.

Com o aumento da concentração do Sm^{3+} e a fixação do Tb^{3+} excitado em 483nm notamos uma eficiência maior na sintonização do verde para o laranja-avermelhado em relação

a excitado 376nm. Isto pode ser visto pela diferença entre os espaçamentos da figura 51(a) menor do que da figura 52(a). Isto indica que o processo de transferência de energia é mais eficiente quando excitado em 483nm, e que esta transferência ocorre do estado 5D_4 para o estado $^4G_{5/2}$. Analisando o diagrama de níveis de energia esta transferência é explicada a partir da TE₇. Porém, quando variamos a concentração do Tb³⁺ e fixamos a concentração do Sm³⁺, ocorre a prevalência da transição radiativa do estado 5D_4 em relação à transferência de energia para o estado $^4G_{5/2}$ fazendo com que a sintonização do laranja-avermelhado para o verde seja decorrente apenas do aumento da concentração do Tb³⁺.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho de dissertação, investigamos a influência da concentração na intensidade da luminescência entre os íons de Tb^{3+} e Sm^{3+} codopados no vidro fluorogermanato. Dos resultados, verificamos um efeito na cromaticidade devido a ocorrência do processo de transferência de energia entre os íons de Tb^{3+} e Sm^{3+} , da variação da concentração dos dopantes e do comprimento de onda de excitação utilizado. De forma qualitativa, utilizamos o diagrama de níveis de energia dos íons em questão, como ferramenta inicial para inferir o processo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} traçando sete rotas possíveis. Além disso, a utilização do diagrama de cromaticidade CIE como ferramenta na análise do efeito da cromaticidade. Estes resultados foram comprovados de forma quantitativa a partir da taxa de probabilidade, com a sobreposição espectral da absorção do Sm^{3+} e da emissão do Tb^{3+} de acordo com Dexter. Além disso, as curvas de decaimento de luminescência dos vidros codopados, exibiram encurtamento quando excitado em $\lambda_{EX}= 376nm$ para as bandas $\lambda_{EM}= 414nm$ e $\lambda_{EM}= 544nm$ do Tb^{3+} e quando excitado em $\lambda_{EX}= 483nm$ para $\lambda_{EM}=544nm$, com aumento na concentração de Sm^{3+} de acordo com Inokuti-Hirayama. Verificou-se, que estas curvas de decaimento, têm o melhor ajuste quando os parâmetros do mecanismo de transferência de energia é governado por meio da interação dipolo-dipolo. Os parâmetros de ajuste de transferência de energia foram calculados e assim confirmando a transferência de energia do Tb^{3+} para o Sm^{3+} . Os resultados sugerem que o material óptico codopado com Tb^{3+} e Sm^{3+} possui um grande potencial na aplicação de dispositivos emissores multicolores. Além disso, a utilização do diagrama de níveis de energia como uma ferramenta inicial no estudo do processo de transferência de energia entre os íons de térbio e samário.

BIBLIOGRAFIA

1. LASSE, G.; GRABMAIER, B. C. How Does a Luminescent material Absorb Its excitation Energy? **Luminescent Materials-Springer-Verlag**, Berlin, p. 19, 1994.
2. YU, K.; SOBOL, V. A. A. Exchange mechanism of nonradiative energy transfer between rare-earth ions in crystals. **Soviet Physics JETP** , v. 42, p. 525, 1976. ISSN 1976JETP.42.525V.
3. M., R. D.; RAJA, J. A. Spectroscopic properties of Tb³⁺-doped lead zinc phosphate glass for green solid state laser. **Journal of Non-Crystalline Solids: Elsevier**, São Carlos, v. 420, p. 21-25, April 2015.
4. DILLIP, G. R. et al. Green fluorescence of terbium ions in lithium fluoroborate glasses for fibre lasers and display devices. **Indian Academy of Sciences**, Gyeongsan, v. 39, n. 3, p. 711-717, June 2016.
5. DOUSTI, M. R.; AMJAD, R. J. Spectroscopic properties of Tb³⁺-doped lead zinc phosphate glass for green solid state laser. **Journal of Non-Crystalline Solids: Elsevier**, v. 420, p. 21-25, July 2015. ISSN 0022-3093.
6. DIGONNET, M. J. F. **Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers**. 2. ed. New York City: Marcel Dekker, Inc, 2001. ISBN 0-8247-0458-4.
7. CALDIÑO, U. et al. Optical spectroscopy and waveguide fabrication in Sm³⁺/Tb³⁺-doped zinc–sodium–aluminosilicate glasses. **Optical Materials:Elsevier**, México, v. 34, p. 1067–1071, January 2012.
8. JÚNIOR, C. M. D. S. **Preparação e espectroscopia de fósforos vitreos dopados com Sm³⁺/Tb³⁺ e Sm³⁺/Er³⁺ para aplicação em LED branco**. Universidade Federal Rural de Pernambuco:Departamento de Física. Recife, p. 1-81. 2014.
9. VIJAYAKUMAR, M.; MARIMUTHU, K. Effect of Tb³⁺ concentration on Sm³⁺-doped leadfluoro-borophosphate glasses for WLED applications. **Journal of Non-Crystalline Solids:Elsevier**, Gandhigram, v. 447, p. 45-54, May 2016. ISSN 0022-3093.
10. JLASSI, I.; MNASRI, S.; ELHOUCHE, H. Concentration dependent spectroscopic behavior of Sm³⁺-doped sodium fluoro-phosphates glasses for orange and reddish-orange light emitting applications. **Journal of Luminescence: Elsevier**, Tunis, v. 199, p. 516-527, March 2018. ISSN 0022-2313.

11. LAKSHMINARAYANA, G. et al. White light emission from Sm³⁺/Tb³⁺ codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation. **IOPscience**, Hangzhou, v. 42, p. 0-12, December 2008. ISSN 10.1088/0022-3727/42/1/015414.
12. LIANG, X. et al. Luminescence properties of Tb³⁺–Sm³⁺ codoped glasses for white light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, Australia, v. 91, n. 9, p. 091104, August 2007. ISSN 0003-6951.
13. DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics: AIP**, v. 21, n. 5, p. 836-850, MAY 1953. ISSN 0021-9606.
14. VERMELHO, M. V. D. **A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition**. University of Glasgow. [S.l.], p. 1-208. September 1999.
15. FORSTER, T. Intermolecular energy migration and fluorescence. **Ann. Phys.**, v. 2, p. 55, 1948.
16. REDDY, C. P. et al. Energy transfer based emission analysis of (Tb³⁺, Sm³⁺): Lithium zinc phosphate glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscop: Elsevier**, Tirupati, v. 144, p. 68-75, June 2015. ISSN 1386-1425.
17. HERRERA CARRILLO, A. **Propriedades espectroscópicas e estruturais de vidros de óxido de metais pesados dopados com íons sm³⁺ e pr³⁺: efeito de altas pressões e da incorporação de nanopartículas de ouro**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.
18. ALAJERAMI, Y. S. M. et al. Optical properties of lithium magnesium borate glasses doped with Dy³⁺ and Sm³⁺ ions. **Physica B-Elsevier**, v. 407, p. 2398–2403, March 2012.
19. NACHIMUTHU, P. et al. Absorption and emission spectral studies of Sm³⁺ and Dy³⁺ ions in PbO-PbF₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids-Elsevier**, Hyderabad, v. 217, p. 215-223, March 1997.
20. NAWAZ, F. et al. Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Sm³⁺ doped sodium tellurite glasses co-doped with Yb³⁺. **Journal of Luminescence: Elsevier**, v. 147, p. 90-96, March 2014. ISSN 0022-2313.

21. VAN DO, P. et al. Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of Sm³⁺-doped telluroborate glasses. **Optical Materials: Elsevier**, Hanoi, v. 55, p. 62-67, May 2016. ISSN 0925-3467.
22. HERRERA, A. et al. Visible–NIR emission and structural properties of Sm³⁺ doped heavy-metal oxide glass with composition B₂O₃–PbO–Bi₂O₃–GeO₂. **Journal of Luminescence: Elsevier**, v. 171, p. 106-111, March 2016. ISSN 0022-2313.
23. JAYASANKAR, C. K.; BABU, P. Optical properties of Sm³⁺ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses. **Journal of alloys and compounds: Elsevier**, Tirupati, v. 307, n. 1-2, p. 82-95, July 2000. ISSN 0925-8388.
24. JLASSI, I.; MNASRI, S.; ELHOUICHET, H. Concentration dependent spectroscopic behavior of Sm³⁺-doped sodium fluoro-phosphates glasses for orange and reddish-orange light emitting applications. **Journal of Luminescence-Elsevier**, ElManar, v. 199, p. 516–527, 2018.
25. MAHATO, K. K.; RAI, D. K.; RAI, S. B. Optical studies of Sm³⁺ doped oxyfluoroborate glass. **Solid state communications: Elsevier**, Varanasi, v. 108, n. 9, p. 671-676, November 1998. ISSN 0038-1098.
26. WANG, F. et al. Luminescence properties of Ce³⁺ and Tb³⁺ ions codoped strontium borate phosphate phosphors. **Journal of luminescence: Elsevier**, Changchun, v. 128, n. 12, p. 2013-2018, December 2008. ISSN 0022-2313.
27. JOSHI, B. C. Enhanced Eu³⁺ emission by non-radiative energy transfer from Tb³⁺ in zinc phosphate glass. **Journal of non-crystalline solids: Elsevier**, Almora, v. 180, n. 2-3, p. 217-220, January 1995. ISSN 0022-3093.
28. SUN, X.-Y. et al. Enhancement of Tb³⁺ emission by non-radiative energy transfer from Dy³⁺ in silicate glass. **Physica B: Condensed Matter: Elsevier**, v. 404, n. 1, p. 111-114, January 2009. ISSN 0921-4526.
29. SUN, X.-Y. et al. Enhanced Tb³⁺ luminescence by non-radiative energy transfer from Gd³⁺ in silicate glass. **Physica B: Condensed Matter: Elsevier**, v. 405, n. 2, p. 569-572, January 2010. ISSN 0921-4526.
30. DILLIP, G. R. et al. Green fluorescence of terbium ions in lithium fluoroborate glasses for fibre lasers and display devices. **Bulletin of Materials Science: Springer**, v. 39, n. 3, p. 711–717, June 2016. ISSN 0250-4707.

31. INOKUTI, M.; HIRAYAMA, F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. **The journal of chemical physics: AIP**, v. 43, n. 6, p. 1978-1989, SEPTEMBER 1965. ISSN 0021-9606.
32. YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glasses for photonics**. New York: Combridge University press, 2000.
33. K., P. **Glass lasers**. [S.l.]: The Chemical Rubber Co., 1970.
34. ROMÃO, R. M. **Termometria óptica baseada em vidros fosfatos**. Universidade federal de alagoas. Maceió, p. 14-97. 2011.
35. VLECK, J. H. V. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **Journal of physical chemistry: ACS Publications**, Cambridge, v. 41, n. 1, p. 67-80, October 1937. ISSN 0092-7325.
36. SALES, T. D. O. **Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF3 co-dopados com Yb3+/Er3+**. Universidade federal de alagoas. Maceió, p. 1-97. 2015.
37. RIVERA, V. A. G.; FERRI, F. A.; MAREGA JR., E. Localized surface plasmon resonances: noble metal nanoparticle interaction with rare-earth ions. **Plasmonics-Principles and Applications: InTech**, 2012.
38. DIEKE, G. H. **Applied Optics**, v. 2, p. 675-685, 1963.
39. PEIJZEL, P. S.; AL, E. A complete 4fn energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. **Journal of solid state chemistry**, v. 178, n. 2, p. 448-453, 2005.
40. MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, p. 889-895, 2003.
41. ZAMANI, H. A.; GANJALI, M. R.; ADIB, M. Fabrication of a new samarium (III) ion-selective electrode based on 3-
42. JIANG, Z.-H.; ZHANG, Q.-Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. **Progress in Materials Science: Elsevier**, v. 61, p. 144-215, April 2014. ISSN 0079-6425.
43. QUIMBY, R. S.; MINISCALCO, W. J.; THOMPSON, B. Clustering in erbiumdoped silica glass fibres analysed using 980 nm excited-state absorption. **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 4472-4478, 1994.

44. **Konica Minolta**, 2018. Disponível em:
<sensing.konicaminolta.com.br/2016/09/quando-escolher-entre-um-medidor-espectral-e-um-dedidor-tristimulus/>. Acesso em: 24 fevereiro 2019.
45. BUENO, L. A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. Universidade Estadual Paulista (UNESP). Araraquara-SP, p. 1-148. 1999.
46. DA SILVA, C. M.; BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S. Er³⁺/Sm³⁺-and Tb³⁺/Sm³⁺-doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diode. **Journal of Non-Crystalline Solids: Elsevier**, Recife, v. 410, p. 151-154, February 2015. ISSN 0022-3093.
47. RIGHINI, G. C.; FERRARI, M. Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. **Rivista del Nuovo Cimento:Citeseer**, Firenze, v. 28, n. 12, p. 1-53, Marzo 2005. ISSN 0393-697X.
48. HALLIDAY, D. **Fundamentos de física: gravitação, ondas e termodinâmica**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos Editora Ltda- LTC e Grupo Editorial Nacional-GEN, v. 2, 2011.
49. WIKILIVROS. **Wikilivros**, 2011. Disponível em:
<https://pt.wikibooks.org/w/index.php?title=Mecânica_dos_fluidos/Tabela:_densidade_de_de_algumas_substâncias&oldid=223865>. Acesso em: 23 fevereiro 2019.
50. MAZALI, I. O. **Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes**. Unicanp. Campinas-SP, p. 1-11.
51. KESAVULU, C. R. et al. Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb³⁺ ions in zinc phosphate glasses. **Journal of Luminescence: Elsevier**, SãoCarlos, v. 165, p. 77-84, April 2015. ISSN 0022-2313.
52. JORGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281-290, Jan 1964. ISSN 0026-8976.
53. RAVI, O. et al. Structural and optical studies of Sm³⁺ ions doped niobium borotellurite glasses. **Journal of Molecular Structure: ELSEVIER**, Tirupati, v. 1029, p. 53–59, August 2012.
54. SILVERSMITH, A. J. et al. 5D₃→ 7F_J emission in terbium-doped sol–gel glasses. **Journal of luminescence: Elsevier**, New York, v. 121, n. 1, p. 14–20, 2006. ISSN 0022-2313.

55. DOS SANTOS, J. F. M. et al. Mechanisms of optical losses in the 5D4 and 5D3 levels in Tb³⁺ doped low silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Applied Physics: AIP Publishing**, São Carlos, v. 117, n. 5, p. 053102, February 2015. ISSN 0021-8979.
56. NETO, M. C. et al. Optical properties of oxide glasses with semiconductor nanoparticles co-doped with rare earth ions. **Chemical Physics Letters: Elsevier**, Coari, v. 588, p. 188-192, November 2013. ISSN 0009-2614.
57. DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M.; CROSSWHITE, H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystal. **Interscience**, New York, 1968.
58. YAO, L.-Q. et al. Optical properties and energy transfer in Tb³⁺/Sm³⁺ co-doped Na₂O-CaO-P₂O₅-B₂O₃-ZrO₂ glasses. **Journal of Alloys and Compounds-Elsevier**, Guilin, v. 692, p. 346e350, 2017.
59. MAHESHVARAN, K.; LINGANNA, K.; MARIMUTHU, K. Composition dependent structural and optical properties of Sm³⁺ doped boro-tellurite glasses. **Journal of Luminescence: Elsevier**, India, v. 131, n. 12, p. 2746-2753, December 2011. ISSN 0022-2313.
60. LAKSHMINARAYANA, G. et al. White light emission from Sm³⁺/Tb³⁺ codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 015414, December 2008. ISSN 0022-3727.
61. JAMALIAH, B. C.; KUMAR, M. V. V.; GOPAL, K. R. Fluorescence properties and energy transfer mechanism of Sm³⁺ ion in lead telluroborate glasses. **Optical Materials: Elsevier**, v. 33, n. 11, p. 1643-1647, September 2011. ISSN 0925-3467.
62. SUTHANTHIRAKUMAR, P.; ARUNKUMAR, S.; MARIMUTHU, K. Spectroscopic properties and Excited state dynamics of Sm³⁺ ions in Zinc tellurofluoroborate glasses. **Journal of Luminescence: Elsevier**, Gandhigram, v. 202, p. 289-300, October 2018. ISSN 0022-2313.
63. PAL, I. et al. Investigation of spectroscopic properties, structure and luminescence spectra of Sm³⁺ doped zinc bismuth silicate glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy: Elsevier**, Haryana, v. 101, p. 74-81, January 2013. ISSN 1386-1425.

64. RAO, C. S.; JAYASANKAR, C. K. Spectroscopic and radiative properties of Sm³⁺-doped K–Mg–Al phosphate glasses. **Optics Communications: Elsevier**, Tirupati , v. 286, p. 204-210, January 2013. ISSN 0030-4018.
65. SELVI, S.; MARIMUTHU, K.; MURALIDHARAN, G. Effect of PbO on the B₂O₃–TeO₂–P₂O₅–BaO–CdO–Sm₂O₃ glasses-Structural and optical investigations. **Journal of Non-Crystalline Solids: Elsevier**, Gandhigram, v. 461, p. 35-46, April 2017. ISSN 0022-3093.
66. AGARWAL, A. et al. Judd–Ofelt parameters and radiative properties of Sm³⁺ ions doped zinc bismuth borate glasses. **Optical Materials: Elsevier**, Haryana, v. 32, n. 2, p. 339-344, December 2009. ISSN 0925-3467.
67. ALVEZ, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos. **Química Nova na Escola**, Maio 2001. 13-24.
68. RAO, K. J. **Structural chemistry of glasses**. [S.l.]: Elsevier Science & Technology Books, 2002. ISBN 0080439586.
69. ROCIO, M. A. R. et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v. 35, p. 369-420, Março 2012. ISSN 1414-9230.
70. BRAGA, G. B. **A química das terras raras e suas potencialidades**. Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei, p. 1-30. 2014.
71. OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics: AIP**, Baltimore, v. 37, n. 3, p. 511-520, AUGUST 1962. ISSN 0021-9606.
72. JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical review: APS**, Berkeley, v. 127, n. 3, p. 750, January 1962.
73. SESHADRI, M. et al. Spectroscopic and laser properties of Sm³⁺ doped different phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds: Elsevier**, Tirupati , v. 476, n. 1-2, p. 263-270, May 2009. ISSN 0925-8388.
74. REDDY, C. M. et al. Absorption and fluorescence studies of Sm³⁺ ions in lead containing sodium fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence: Elsevier**, Tirupati , v. 131, n. 7, p. 1368-1375, July 2011. ISSN 0022-2313.
75. YONG, I. J.; L., K. B.; JAE, S. Y. White-light emission of Ca₂La₈(GeO₄)₆O₂: Tb³⁺/Sm³⁺ nanocrystalline phosphors for solid-state lighting applications. **Journal of Luminescence: Elsevier**, Gyeonggi, v. 166, p. 93–100, May 2015.

76. LI, X. et al. Glass forming region structure and properties of zinc iron phosphate glasses. **J. Non-Cryst**, v. 379, p. 208, 2013.
77. REDDY, C. P. et al. Energy transfer based emission analysis of (Tb³⁺, Sm³⁺): Lithium zinc phosphate glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy-Elsevier**, Tirupati, v. 144, p. 68–75, February 2015.

